

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

*REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS FOTO-
INDUZIDAS EM COMPLEXOS BINUCLEARES: EM DIREÇÃO
A FOTOSÍNTESE ARTIFICIAL*

Inara de Aguiar*

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

Orientadora: Profa. Dra. Rose Maria Carlos

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2013**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

A282rt Aguiar, Inara de.
Reações de transferência de elétrons fotoinduzidas em complexos binucleares : em direção a fotossíntese artificial / Inara de Aguiar. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
159 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Transferência de elétrons. 2. Complexos de rutênio. 3. Complexos de manganês. 4. Fotossíntese artificial. 5. Fotoquímica. 6. Células solares. I. Título.

CDD: 546 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado da candidata Inara de Aguiar, realizada em 01 de fevereiro de 2013:

Rose Maria Carlos

Profa. Dra. Rose Maria Carlos

Yassuko Yamamoto

Profa. Dra. Yassuko Yamamoto

Luiz Alberto Colnago

Dr. Luiz Alberto Colnago

A. E. Mauro

Prof. Dr. Antonio Eduardo Mauro

Tiago Venâncio

Prof. Dr. Tiago Venâncio

DEDICATÓRIA

*A minha família, em especial ao meu avô querido,
José Batista Mira,
dedico esta tese .*

EPÍGRAFE

“For a long time it had seemed to me that life was about to begin – real life. But there was always some obstacle in the way, something to be gotten through first, some unfinished business, time still to be served, a debt to be paid. Then life would begin. At last it dawned on me that these obstacles were my life.”

Fr. Alfred D’Souza

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Profa. Dra. Rose Maria Carlos pela orientação responsável, amizade e dedicação durante todos esses anos.

Aos meus pais Gilson e Irani, que juntamente com meu irmão Guilherme e minha avó Iracema, sempre me incentivaram e me apoiaram durante minha vida.

Ao Eduardo Sanches agradeço por toda cumplicidade, sabedoria, apoio e contribuição científica.

Aos meus grandes amigos da época da graduação, Alexandre, Allan, Beatriz, Bruno, Céia, Fernando, Fernando, Juliana, Luis Fernando e Simone, gostaria de agradecer todos os momentos de risadas, amizade, compreensão, companheirismo demonstrados ao longo dos anos.

A todos os amigos do LaFIB e do DQ agradeço pela amizade e apoio nas horas difíceis.

A amiga Edjane que sempre esteve ao meu lado, agradeço pela amizade, bondade, honestidade e companheirismo durante toda essa jornada.

Aos amigos do Instituto de Química de São Carlos agradeço pela amizade e momentos de descontração.

A amiga Estefania Bafunno agradeço por toda amizade, cumplicidade e apoio durante minha estadia em Toronto.

Aos amigos da York University, Anna Badaj, Christopher Dares, Daria Kalinina, Diana Guecha, Edwin Alvarado, Elaine Dodsworth-Lever, Julia Krainova e Maria Kapovisky agradeço a amizade, dedicação, discussões científicas e momentos de diversão durante 2011.

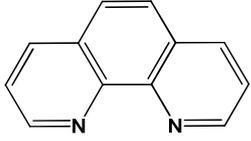
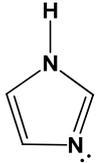
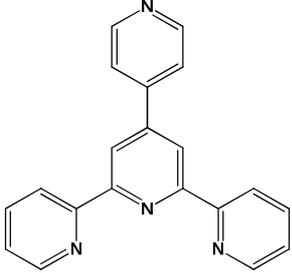
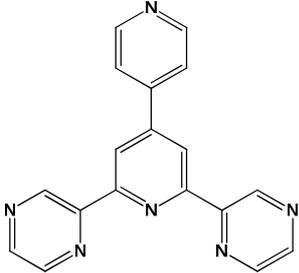
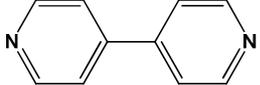
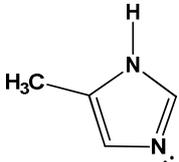
Ao professor Alfred Barry Lever, York University, agradeço pela receptividade, dedicação, orientação, confiabilidade e carinho durante 2011.

Aos professores Amando Suiti Ito, USP-RP, Antônio Cláudio Tedesco, USP-RP, Antônio Gilberto Ferreira, Benedito dos Santos Lima-Neto, USP-SC, Bruce R. McGarvey, University of Windsor, Douglas Wagner Franco, USP-SC, que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

A todos os professores e funcionários do DQ-UFSCAR que de alguma forma colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro concedido.

LISTA DE ABREVIATURAS DOS LIGANTES

Abreviatura	Ligante	Estrutura
phen	1,10-fenantrolina	
im	Imidazol	
pyterpy	4'-(4-piridil)-2,2': 6',2''-terpiridina	
pydpp	4'-(4-piridil)-2,6-di(2-pirazinil)piridina	
pz	Pirazina	
4,4'-bpy	4,4'-bipiridina	
4-meim	4-metil-imidazol	

LISTA DE ABREVIATURAS DOS COMPLEXOS

Complexos	Abreviaturas
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (pz) ₂ (Br)]	<i>fac</i>-pz
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (phen)(4-meim)] ⁺	<i>fac</i>-4meim
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (4,4'-bpy)(im)] ⁺	<i>fac</i>-4,4'bpy
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (phen)(pyterpy)] ⁺	<i>fac</i>-pyterpy
<i>cis</i> -[Ru(phen) ₂ (pz) ₂] ²⁺	Ru-pz
<i>cis</i> -[Ru(phen) ₂ (4,4'-bpy) ₂] ²⁺	Ru-4,4'bpy
<i>cis, fac</i> -[Ru(phen) ₂ (pz) ₂ -Mn(CO) ₃ Br] ⁴⁺	Ru-pz-Mn
<i>cis, fac</i> -[Ru(phen) ₂ (4,4'-bpy) ₂ -Mn(CO) ₃ Br] ⁴⁺	Ru-4,4'bpy-Br
<i>cis, fac</i> -[Ru(phen) ₂ (4,4'-bpy) ₂ -Mn(CO) ₃ (im)] ⁶⁺	Ru-4,4'bpy-Mn
[Ru(pyterpy) ₂] ²⁺	Ru-pyterpy
[Ru(pydpp) ₂] ²⁺	Ru-pydpp
[Ru(pyterpy) ₂ Mn(CO) ₃ (phen)] ³⁺	Ru-pyterpy-Mn
[Ru(pydpp) ₂ Mn(CO) ₃ (phen)] ³⁺	Ru-pydpp-Mn

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Atribuições dos hidrogênios dos isômeros A e R do complexo <i>fac</i> -4meim, em CD ₂ Cl ₂ e CD ₃ CN.....	32
Tabela 2. Atribuições para o complexo <i>fac</i> -4meim em D ₂ O, Figura 5.....	33
Tabela 3. Atribuições dos espectros de RMN bidimensionais feitas para o complexo <i>fac</i> -4meim após o equilíbrio, Figura 5 (B).	35
Tabela 4. Valores para os estiramento obtidos por espectroscopia de infravermelho para os complexos de Mn(I), em solução de CH ₂ Cl ₂	42
Tabela 5. Valores para os máximos de absorção UV-vis para a série de complexos de Mn(I) em CH ₃ CN.....	43
Tabela 6. Comprimento e ângulos de ligação teóricos para o complexo <i>fac</i> -4meim, isômeros A e R.	46
Tabela 7. Valores de energia (nm), força de oscilador (<i>f</i>), transições dominantes (percentual de contribuição) e atribuições para o complexo R.....	49
Tabela 8. Valores de energia (nm), força de oscilador (<i>f</i>), transições dominantes (percentual de contribuição) e atribuições para o complexo A.....	50
Tabela 9. CHN para os complexos de Ru(II) e Mn(I) com os ligantes pyterpy e pydpp.....	74
Tabela 10. Comprimentos de ligação (Å) para os complexos Ru-pyterpy/pydpp e Ru-pyterpy/pydpp-Mn.....	76
Tabela 11. NBO no estado fundamental para os complexos Ru-pyterpy e Ru-pyterpy-Mn e Ru-pydpp e Ru-pydpp-Mn, em CH ₃ CN.....	81
Tabela 12. Valores de deslocamentos químicos (ppm) encontrados para os complexos Ru-pyterpy, Ru-pyterpy-Mn e <i>fac</i> -pyterpy em CD ₃ CN	83
Tabela 13. Valores de deslocamentos químicos (ppm) encontrados para os complexos Ru-pydpp e Ru-pydpp-Mn em CD ₃ CN.	85

Tabela 14. Frequências vibracionais observadas para os ligantes pyterpy e pydpp e para os complexos Ru-pyterpy, Ru-pyterpy-Mn, Ru-pydpp e Ru-pydpp-Mn, medidas realizadas no estado sólido.	86
Tabela 15. Energia da transição eletrônica, força de oscilador (f), transição eletrônica dominante e atribuição da transição para o complexo Ru-pyterpy-Mn.	91
Tabela 16. Energia da transição eletrônica, força de oscilador (f), transição eletrônica dominante e atribuição da transição para o complexo Ru-pydpp-Mn	93
Tabela 17. Propriedades fotofísicas dos complexos Ru-pyterpy e Ru-pyterpy-Mn.....	95
Tabela 18. CHN para os complexos de Ru(II) e Mn(I) com os ligantes 4,4'-bpy e pz.	108
Tabela 19. Parâmetros estruturais selecionados obtidos das geometrias otimizadas para o complexo binuclear e tetranuclear usando DFT-B3LYP, (número dos átomos descritos na Figura 61)	110
Tabela 20. NBO no estado fundamental para os complexos Ru-4,4'bpy e Ru-4,4'bpy-Mn, em CH ₃ CN.....	112
Tabela 21. Valores dos deslocamentos químicos atribuídos para os complexos Ru-pz e Ru-pz-Mn em solução de CD ₃ CN.	115
Tabela 22. Valores de deslocamentos químicos para os complexos Ru-4,4'bpy e Ru-4,4'bpy-Mn, em solução de CD ₃ CN.....	116
Tabela 23. Estiramento das carbonilas para a série de complexos mono e tetranucleares de Ru(II) e Mn(I).....	118
Tabela 24. Valores de λ_{\max} e de ϵ para a série de complexos de Ru(II) e Mn(I), em CH ₃ CN.....	119
Tabela 25. Energia da transição eletrônica, força de oscilador (f), transição eletrônica dominante e atribuição da transição para o complexo Ru-4,4'bpy-Mn.	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de massas do complexo <i>fac</i> -4meim, em CH ₃ CN.....	29
Figura 2. Estruturas representativas do complexo <i>fac</i> -4meim para os isômeros adjacente e remoto respectivamente.....	29
Figura 3. Espectro de RMN de ¹ H para o complexo <i>fac</i> -4meim, em (A) CD ₃ CN e (B) CD ₂ Cl ₂	31
Figura 4. Estrutura ilustrativa utilizada para atribuição dos espectros de RMN de ¹ H.....	32
Figura 5. Espectro de RMN de ¹ H para o complexo <i>fac</i> -4meim, em D ₂ O imediatamente após a adição do complexo (A) e após o equilíbrio (B).....	34
Figura 6. Espectro de RMN de COSY (¹ H ¹ H) em D ₂ O do complexo Mn(CO) ₃ (phen)(4meim) ⁺	34
Figura 7. Espectros de RMN de ¹ H em D ₂ O do complexo <i>fac</i> -4meim, em meio ácido (pH = 2). (A) imediatamente após a adição de DCl e (B) após 12h de equilíbrio.	36
Figura 8. Espectros de RMN de ¹ H em D ₂ O do complexo <i>fac</i> -4meim, em meio básico (pH = 10). (A) imediatamente após a adição de NaOD e (B) após 12h de equilíbrio.	37
Figura 9. Espectro de RMN de ¹ H para o <i>fac</i> -Mn(CO) ₃ (phen)(SO ₃ CF ₃) em C ₃ D ₆ O (A) antes e, (B) após a adição de água (10 µL).	38
Figura 10. Espectros de massa do complexo <i>fac</i> -4meim [10 ⁻⁶ M] em 50% CH ₃ CN e 50% H ₂ O (A), 100% CH ₃ CN (B), 100% H ₂ O (C).....	39
Figura 11. Espectros de infravermelho dos complexos: — (Mn(CO) ₅ Br), — <i>fac</i> -Mn(phen)(CO) ₃ Br, — <i>fac</i> -Mn(phen)(CO) ₃ (SO ₃ CF ₃) e — <i>fac</i> -4meim em solução de CH ₃ CN e CH ₂ Cl ₂	41
Figura 12. Espectros de absorção eletrônica para os complexos: (A) Mn(CO) ₅ Br, (B) <i>fac</i> -Mn(CO) ₃ (phen)Br, (C) <i>fac</i> -Mn(CO) ₃ (phen)(SO ₃ CF ₃) e (D) <i>fac</i> -4meim em solução de CH ₃ CN.....	43

Figura 13. Estruturas otimizadas para os isômeros A e R (acima) e numeração utilizada Tabela 6 (abaixo).....	45
Figura 14. Espectro de infravermelho teórico para o complexo <i>fac</i> -4meim, isômeros A e R.	46
Figura 15. Composição dos orbitais para os isômeros adjacente e remoto do complexo <i>fac</i> -4meim, em CH ₃ CN.	47
Figura 16. Espectro de UV-vis calculado para os isômeros A e R do complexo <i>fac</i> -4meim.....	48
Figura 17. Fotólise contínua do <i>fac</i> -4meim com irradiação a 350 nm em solução de CH ₂ Cl ₂ (<i>[fac</i> -4meim] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , I ₀ = 1 x 10 ⁻⁹ einstein s ⁻¹) durante 1 min (medidas de 10 em 10 segundos) acompanhada por: A) UV-vis, B) IV.	51
Figura 18. RMN de ¹ H obtidos durante fotólise continua do complexo <i>fac</i> -4meim com luz de 350 nm em CD ₂ Cl ₂ , I ₀ = 1 x 10 ⁻⁹ einstein.s ⁻¹	52
Figura 19. Espectro da diferença de absorção do complexo <i>fac</i> -4meim (10 μmol.L ⁻¹), em CH ₂ Cl ₂ , medidos 10 ns após excitação com laser a 355 nm.	54
Figura 20. RPE do complexo <i>fac</i> -4meim em CH ₂ Cl ₂ durante fotólise, irradiação em 350 nm.....	55
Figura 21. Fotólise contínua do <i>fac</i> -4meim com irradiação a 350 nm (<i>[fac</i> -4meim] = 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , I ₀ = 1 x 10 ⁻⁹ einsteins ⁻¹) durante 1 min (medidas de 10 em 10 segundos) acompanhada por: A) UV-vis e B) IV em solução pura de CH ₃ CN e C) UV-vis e D) IV em solução de CH ₃ CN na presença de PF ₆ TBA.	56
Figura 22. Espectro da diferença de absorção do complexo <i>fac</i> -4meim (10 μmol.L ⁻¹), em CH ₃ CN, medidos 10 ns após excitação com laser a 355nm.	57
Figura 23. Espectros de RMN de ¹ H do complexo <i>fac</i> -4meim em solução de CD ₃ CN, antes e após irradiação de 90 s em 350 nm.....	58
Figura 24. Espectros de RPE obtido durante a fotólise do complexo <i>fac</i> -4meim em (A) CH ₃ CN e (B) CH ₃ CN e PTBA.	59

Figura 25. Espectros de UV-vis obtidos durante fotólise em 350 nm do complexo <i>fac</i> -4meim em soluções de CH ₃ CN/H ₂ O nas proporções (%): A) 100/0, B) 50/50, C) 25/75 e D) 0/100.	60
Figura 26. Fotólise contínua do <i>fac</i> -4meim em 350 nm ($t_{\text{total de irradiação}} = 350$ s, $I_0 = 1 \times 10^{-9}$ einstein s ⁻¹) acompanhada por UV-vis em: A) H ₂ O e C) D ₂ O e mudanças de pH da solução em função do tempo de irradiação em: B) H ₂ O e D) D ₂ O.	62
Figura 27. Fotólise contínua do <i>fac</i> -4meim em 350 nm ($t_{\text{total de irradiação}} = 350$ s, $I_0 = 1 \times 10^{-9}$ einstein s ⁻¹) acompanhada por UV-vis em água na presença de: A) CH ₃ COONa e C) KH ₂ PO ₄ ; mudanças de pH em função do tempo de irradiação da solução aquosa do complexo na presença de: B) CH ₃ COONa e D) KH ₂ PO ₄	63
Figura 28. Espectros de RMN de ¹ H do complexo <i>fac</i> -4meim em solução de D ₂ O, antes e após irradiação de 90 s em 350 nm.	64
Figura 29. Espectros de RPE obtidos durante fotólise (0, 30, 80, 240 e 330 s de irradiação em 350 nm) do complexo <i>fac</i> -4meim em água.	65
Figura 30. Mudanças espectrais que acompanham a formação de metilviologênio reduzido (MV ^{•+}) a partir da reação térmica de soluções aquosas contendo a mistura <i>fac</i> -4meim/MV ²⁺ , após 10 s de irradiação a 350 nm: A) H ₂ O, B) H ₂ O/CH ₃ COONa, C) H ₂ O/KH ₂ PO ₄ (neste caso é observado o consumo do máximo de absorção do MV ^{•+}) e D) D ₂ O.	67
Figura 31. RPE do MV ⁻ formado após irradiação do <i>fac</i> -4meim, em H ₂ O.	68
Figura 32. Alterações espectrais que acompanham a formação de pirogalol oxidado ($\lambda_{\text{máx}} = 450$ nm) (a) antes da fotólise (t = 0) (b) 10 s após irradiar, (c) 10 min e (d) 20 min do término da fotólise (oxigênio molecular em contato com a solução do pirogalol oxidando-o).	69
Figura 33. Medidas de evolução de oxigênio (oxigênio dissolvido = O. D.) em função do tempo de irradiação contínua de soluções aquosas do <i>fac</i> -4meim: A) água, B) D ₂ O, C) água com acetato e D) água com fosfato.	70

Figura 34. Mecanismo proposto para a clivagem da molécula de água pelo complexo <i>fac</i> -4meim.....	71
Figura 35. Espectro de massas, em CH ₃ CN, para o complexo Ru-pyterpy, inserido perfil isotópico do Ru (A), Ru-pydpp (B), Ru-pyterpy-Mn (C) e Ru-pydpp-Mn (D).....	74
Figura 36. Estrutura ilustrativa do Ru(pyterpy) ₂ utilizada na atribuição dos ângulos de ligação para os complexos Ru-pyterpy e Ru-pyterpy-Mn.....	75
Figura 37. Estrutura otimizada do complexo Ru-pyterpy-Mn.....	76
Figura 38. Composição orbital para os complexos Ru-pyterpy e Ru-pyterpy-Mn.	77
Figura 39. Composição orbital para os complexos Ru-pyterpy e Ru-pydpp-Mn.	78
Figura 40. Análise de CDA, utilizando como fragmentos a unidade de Ru(pyterpy) ₂ e Mn(CO) ₃ (phen).....	79
Figura 41. Análise de CDA, utilizando como fragmentos a unidade de Ru(pydpp) ₂ e Mn(CO) ₃ (phen).	80
Figura 42. RMN de ¹ H em solução de CD ₃ CN para os complexos: Ru-pyterpy (linha verde), <i>fac</i> -pyterpy (linha vermelha) e Ru-pyterpy-Mn (linha preta).	82
Figura 43. Estrutura numerada ilustrativa referente aos hidrogênios do complexo Ru-pyterpy-Mn, atribuídos na Tabela 12.....	82
Figura 44. Espectro de RMN de ¹³ C para o complexo Ru-pyterpy-Mn em CD ₃ CN.....	84
Figura 45. Estrutura numerada ilustrativa referente aos hidrogênios do complexo Ru-pydpp-Mn atribuídos na Tabela 13.	84
Figura 46. RMN de ¹ H em solução de CD ₃ CN para os complexos (A) Ru-pydpp e (B) Ru-pydpp-Mn.....	85
Figura 47. Espectros no estado sólido para o ligante pyterpy (A) e os complexos Ru-pyterpy (B), Ru-pyterpy-Mn (C) e <i>fac</i> -pyterpy (D).....	87

Figura 48. Espectro de UV-vis do ligante pyterpy em CH ₂ Cl ₂ (A) e dos complexos Ru-pyterpy-Mn (linha vermelha), Ru-pyterpy (linha preta) e <i>fac</i> -pyterpy (linha verde) em CH ₃ CN (B).	88
Figura 49. Espectro de UV-vis do ligante pydpp (A) e dos complexos Ru-pydpp-Mn (linha vermelha) e Ru-pydpp (linha preta) em CH ₃ CN (B).	88
Figura 50. A) UV-vis teórico e experimental para o complexo Ru-pyterpy-Mn, (linha verde) calculado, (linha vermelha) experimental e (linha azul) força de oscilador. B) representação das superfícies de contorno para as principais MLCT encontradas.....	90
Figura 51. A) UV-vis teórico e experimental para o complexo Ru-pydpp-Mn, (linha verde) calculado, (linha vermelha) experimental e (linha azul) força de oscilador. B) representação das superfícies de contorno para as principais MLCT encontradas.....	92
Figura 52. Espectro de emissão e de absorção para os complexos Ru-pyterpy e Ru-pyterpy-Mn, em CH ₃ CN, 1,10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , λ _{em} 490 nm.	94
Figura 53. Tempo de vida de decaimento de emissão para o complexo Ru-pyterpy-Mn em CH ₃ CN (A) 25°C (---) e 15°C (---). (B) CH ₃ CN (---), C ₃ H ₆ O (-- -) e H ₂ O (---).....	95
Figura 54. Voltamogramas cíclicos (100 mV s ⁻¹) e de pulso diferencial (20 mV s ⁻¹), em CH ₃ CN e PF ₆ TBA (0,1 M) dos complexos (A,B) <i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (phen)(pyterpy)] ⁺ , (C,D) [Ru(pyterpy) ₂] ²⁺ and (E,F) [Ru(pyterpy) ₂ Mn(CO) ₃ (phen)(pyterpy)] ³⁺	97
Figura 55. Voltamogramas cíclicos (100 mV s ⁻¹) e de pulso diferencial (20 mV s ⁻¹), em CH ₃ CN e PF ₆ TBA (0,1 M) dos complexos (A,B) [Ru(pydpp) ₂] ²⁺ e (C,D) [Ru(pydpp) ₂ Mn(CO) ₃ (phen)(pydpp)] ³⁺	98
Figura 56. Espectros de UV-vis para os complexos III (A) e I (B) durante espectroeletrólise, em CH ₃ CN na presença de PF ₆ TBA.....	99
Figura 57. Mudanças espectrais observadas para os complexos (A) Ru-pyterpy-Mn e (B) Ru-pydpp-Mn, durante fotólise contínua, 420 nm, em CH ₃ CN.....	100

Figura 58. Fotólise contínua do complexo Ru-pyterpy-Mn (A) e Ru-pydpp-Mn (B), em CH ₃ CN.	101
Figura 59. RMN de ¹ H durante a fotólise do complexo Ru-terpy-Mn em CD ₃ CN, irradiação em 420 nm.	102
Figura 60. RMN de ¹ H durante a fotólise do complexo Ru-pydpp-Mn em CD ₃ CN, irradiação em 420 nm.	103
Figura 61. Mudança espectral acompanhando o consumo de (MV ^{•+}), formado após reação do MV ²⁺ [10 ⁻² mol L ⁻¹] e do complexo (A) Ru-pyterpy-Mn e (B) Ru-pydpp-Mn [10 ⁻⁴ mol L ⁻¹] com 10 min de irradiação em 420 nm, em H ₂ O (linha preta) antes da irradiação.	105
Figura 62. Estrutura otimizada usando o programa G09 (DFT) para o complexo Ru-4,4'bpy-Mn (A) tetranuclear e (B) binuclear.....	109
Figura 63. Composição dos orbitais para os complexos Ru-4,4'bpy e Ru-4,4'bpy-Mn.....	111
Figura 64. Orbitais HOMO e LUMO calculados usando programa G09. As estruturas foram otimizadas pelo método DFT com aproximação no nível B3LYP/LanL2DZ e usando a implementação do método PCM para avaliar o solvente CH ₃ CN, a superfície vermelha é o lado negativo da função de onda, e a superfície verde é o lado positivo.....	112
Figure 65. Espectro de RMN de ¹ H para os complexos Ru-pz (A) e Ru-pz-Mn (B) em CD ₃ CN.	114
Figura 66. Estrutura numerada dos complexos Ru-pz e Ru-pz-Mn utilizadas nas atribuições de RMN de ¹ H.....	114
Figura 67. RMN de ¹ H para os complexos Ru-4,4'bpy (A) e Ru-4,4'bpy-Mn (B) em CD ₃ CN.....	115
Figura 68. Estruturas numeradas dos complexos Ru-4,4'bpy e Ru-4,4'bpy-Mn para atribuição do RMN de ¹ H.....	116

Figura 69. Espectro de IV dos complexos (---) <i>fac</i> -pz e (---) Ru-pz-Mn (A) e para os complexos (---) <i>fac</i> -4,4'bpy e (---)Ru-4,4'bpy-Mn (B) em solução de CH ₂ Cl ₂	117
Figura 70. Espectro de absorção dos complexos (A) <i>fac</i> -pz, Ru-pz e Ru-pz-Mn, e (B) <i>fac</i> -4,4'bpy, Ru-4,4'bpy e Ru-4,4'bpy-Mn em CH ₃ CN.	119
Figura 71. (A) comparação dos espectros eletrônicos de UV-vis teórico (obtido por TD-DFT) para os complexos Ru-4,4'bpy e Ru-4,4'bpy-Mn, em CH ₃ CN; (B) comparação dos espectros de IV experimental e teórico para o complexo Ru-4,4'bpy-Mn e (C) comparação dos espectros de UV-vis teórico e experimental para o complexo Ru-4,4'bpy-Mn, em CH ₃ CN.	120
Figure 72. Espectro de emissão do complexo Ru-4,4'bpy (A) e do complexo Ru-4,4'bpy-Mn (B), em CH ₃ CN, irradiado no comprimento de onda de 450 nm. .	122
Figura 73. Voltamograma cíclico dos complexos <i>fac</i> -pz (I) e <i>fac</i> -4,4bpy (II) (0.1 mol L ⁻¹), PF ₆ TBA (0.1 mol L ⁻¹) vs. Ag/AgCl, velocidade 100 mV/s, 25° C, in CH ₃ CN.....	124
Figura 74. Voltamogramas cíclicos dos complexos [Ru(phen) ₂ (pz) ₂] ²⁺ (A) e [Ru(phen) ₂ (pz) ₂ Mn(CO) ₃ Br] ²⁺ (B) [Ru(phen) ₂ (4,4'-bpy) ₂] ²⁺ (C) e [Ru(phen) ₂ (4,4'-bpy) ₂ Mn(CO) ₃ (Im)] ³⁺ (D) em solução desaerada de CH ₃ CN. [Ru] = 1 mmol L ⁻¹ , e 0,1 mol L ⁻¹ de PF ₆ TBA.	124
Figura 75. Espectroeletróquímica UV-vis para os complexos Ru-pz (A) e Ru-pz-Mn (B) , 5 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ em CH ₃ CN; 0.1 mol L ⁻¹ PF ₆ TBA; E _{aplicado} = 1.5V vs Ag/AgCl.	125
Figura 76. Espectros de UV-vis para os complexos Ru-pz (A), <i>fac</i> -pz (B) e Ru-pz-Mn (C) durante espectroeletróquímica, em CH ₃ CN na presença de PF ₆ TBA (0,1 mol L ⁻¹), E _{aplicado} = 1.5V vs Ag/AgCl.	126
Figura 77. Tempo de vida de emissão para os complexos Ru-4,4'bpy (a) e Ru-4,4'bpy-Mn (b) a 295 K em CH ₃ CN (linha vermelha) e CH ₂ Cl ₂ (linha preta). λ _{exc} = 420 nm.....	127

Figura 78. Espectros de UV-vis resolvido no tempo para os complexos Ru-4,4'bpy (a) e Ru-4,4'bpy-Mn (b) em solução de CH ₃ CN com excitação a 355 nm.	128
Figura 79. Mudanças espectrais obtidas durante fotólise do complexo Ru-pz (1,5 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ em CH ₃ CN, λ _{irr} = 420 nm) (A), complexo <i>fac</i> -pz (0,95x10 ⁻³ mol L ⁻¹ in CH ₃ CN, λ _{irr} = 350 nm) (B) e complexo Ru-pz-Mn (1,5 x10 ⁻³ mol L ⁻¹ in CH ₃ CN, λ _{irr} = 420 nm) (C).....	130
Figura 80. Mudanças espectrais durante a fotólise em 420 nm, dos complexos Ru-pz (a) e Ru-pz-Mn (b) e c) <i>fac</i> -pz, em CH ₃ CN.	131
Figura 81. RMN de ¹ H NMR durante fotólise do complexo Ru-4'4bpy (A) e Ru-4'4bpy-Mn (B) em CD ₃ CN, com irradiação em 420 nm.....	132
Figura 82. Curva de absorção de transiente da solução do complexo Ru-4,4'bpy-Mn (7.0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) em CH ₃ CN na presença de MV ²⁺ (1.0× 10 ⁻² mol L ⁻¹) à temperatura ambiente, o pulso de laser foi de 15 ns, λ _{ex} = 355 nm. O aparecimento da absorção do complexo de Ru(II) monitorado em 420 nm (a) e (b) decaimento do MV ^{+•} para MV ²⁺ como medida do decréscimo na absorção em 610 nm.	133
Figura 83. Mudança espectral acompanhando o consume do (MV ^{+•}), formado após reação do MV ²⁺ [10 ⁻² mol L ⁻¹] para o complexo Ru-4,4'bpy-Mn, em solução aquosa e na presença de TEOA.	134
Figure 84. Mudanças espectrais da reação térmica da volta do MV ^{+•} para MV ²⁺ , formado após irradiação de 10s em 420 nm, em solução aquosa para o complexo <i>fac</i> -pz.	135
Figura 85. Espectro de absorção da solução de pirogalol, depois de irradiar o complexo Ru-4,4'bpy-Mn, no comprimento de onda de 420 nm.	136
Figura 86. Cinética de decaimento para a reação de volta do MV ^{-•} para MV ²⁺ para os complexos Ru-4,4'bpy-Mn (preto) e Ru-pyterpy-Mn (vermelho), após irradiação de 30 segundos.	137

RESUMO

REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS FOTO-INDUZIDAS EM COMPLEXOS BINUCLEARES: EM DIREÇÃO A FOTOSÍNTESE ARTIFICIAL

A fim de simular as reações de transferência de elétrons fotoinduzidas, que ocorrem no fotossistema II (FSII), foram sintetizados os complexos mononucleares $fac-[Mn(CO)_3(phen)(L)]^+$ onde L= imidazol e imidazóis substituídos, para mimetizar a etapa fotoquímica da fotossíntese natural (cluster de Mn(II)) e os complexos binucleares $[Ru(BL)_2Mn(CO)_3(phen)]^{3+}$, BL2 = ligante ponte (4'-(4-piridil)-2,2':6',2''-terpiridina e 4'-(4-pyridil)-2,6-di(2-pirazinil)piridina) e polinucleares $cis, fac-[(phen)_2Ru(BL)_2Mn(CO)_3(L)]_2^{6+}$, BL = ligante ponte (4,4'-bipiridina e pirazina) para mimetizarem a etapa doadora da fotossíntese natural (Clorofila P₆₈₀ - cluster de Mn(II)). Os novos complexos sintetizados foram caracterizados por análise elementar, técnicas espectroscópicas (RPE, UV-vis, IV, RMN, luminescência) e eletroquímicas (voltametria cíclica e espectroeletroquímica). O complexo $fac-[Mn(CO)_3(phen)(4meim)]^+$ (**fac-4meim**) em solução aquosa e na ausência de agentes oxidantes é capaz de clivar a molécula de água produzindo oxigênio molecular. O processo fotoredox envolve 4 elétrons/4H⁺ de maneira similar a etapa química do FSII. As propriedades fotocatalíticas do complexo **fac-4meim** foram confirmadas frente ao receptor de elétrons MV²⁺ e nos experimentos utilizando microeletrodos seletivos de oxigênio, do tipo Clark. Os espectros de absorção dos complexos tetranucleares exibiram intensa absorção na região do visível e apresentaram uma larga emissão em 590 nm apresentando cinética de decaimento luminescente biexponencial coerente com a população dos estados excitados emissivos de ILCT e MLCT. As propriedades luminescentes dos

complexos mononucleares de Ru(II) foram intensificadas nos complexos bi- e tetranucleares, provavelmente devido ao aumento de simetria e rigidez do sistema, a única excessão é observada para o complexo com o ligante pirazina. As reações de transferência de elétrons fotoinduzidas (**TE**) dos complexos bi- e polinucleares na presença do receptor de elétrons MV^{2+} foram possíveis apenas na presença do doador de elétrons TEOA. Outro problema encontrado para os sistemas bi- e polinucleares foi a fotodissociação e interação com o solvente durante a fotólise. A produção de oxigênio molecular em soluções aquosas durante a fotólise foram comprovadas para os complexos **Ru-4,4'bpy-Mn** e **Ru-pyterpy-Mn**. As propriedades fotocatalíticas observadas para estes compostos são interessantes na busca de compostos que mimetizem a fotossíntese natural.

ABSTRACT

PHOTOINDUCED ELECTRON TRANSFER REACTION OF BINUCLEAR COMPLEXES: TOWARDS ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS.

In order to simulate the photoinduced electron-transfer steps in the photosystem II (PSII), the mononuclear complexes $fac-[Mn(CO)_3(phen)(L)]^+$, L= imidazole and substituted imidazoles were synthesized to mimic the photochemical step of the natural photosynthesis (manganese cluster). Also the binuclear complexes $[Ru(BL)_2Mn(CO)_3(phen)]^{3+}$, BL2 = bridge ligand (4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine e 4'-(4-pyridyl)-2,6-di(2-pirazynil)pyridine) and polynuclear complexes $cis, fac-[(phen)_2Ru(BL)_2Mn(CO)_3(L)]_2^{6+}$, BL = bridge ligand (4,4'-bipyridine e pyrazine) were synthesized to mimic the donor step (Chlorophylla P₆₈₀ - manganese cluster) in natural photosynthesis. The new complexes were characterized by elemental analysis, spectroscopic (EPR, UV-vis, FTIR, NMR) and electrochemical (cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry) techniques. The complex $fac-[Mn(CO)_3(phen)(4meim)]^+$ (**fac-4meim**) in aqueous solution and in the absence of oxidizing agents is able to split water molecules producing molecular oxygen. The photo-redox process involves 4-electron/4H⁺ mechanism in a similar way of the Mn cluster in the PSII. The photoinduced electron donor properties of **fac-4meim** were evaluated using methylviologen (MV²⁺) as an electron acceptor molecule and through the experiments using oxygen evolution sensor, Clark-type microelectrodes. The absorption spectra of the tetranuclear complexes exhibit intense absorptions in the visible region and a broad emission at 590 nm, showing a biexponential luminescent decay kinetic in according to the population of the excited emissive state ILCT and MLCT. The luminescent properties of the Ru(II) mononuclear complex were intensified in the bi- and tetranuclear complexes, probably due to a high symmetry and rigidity of the

system, the complex using pirazine ligand showed different behavior. The photoinduced electron transfer reactions (ET) in the bi- and polinuclear complexes in presence of the acceptor MV^{2+} were possible only using TEOA as electron donor. Another problem found to the bi- and polinuclear complexes was the photodissociation and solvent interaction during photolysis. The molecular oxygen production of the complexes **Ru-4,4'bpy-Mn** e **Ru-pyterpy-Mn**, in aqueous solution during photolysis was certified. The photocatalytic properties of the complexes are interesting to the search of new compounds to be used in the artificial photosynthesis.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS DOS LIGANTES.....	I
LISTA DE ABREVIATURAS DOS COMPLEXOS	II
LISTA DE TABELAS	III
LISTA DE FIGURAS	V
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XV
1. Introdução.....	2
1.1. Demanda de energia mundial e fotossíntese	3
1.2. Etapa química doadora envolvida no processo de fotossíntese	6
1.3. Fotossensibilizadores naturais e artificiais.....	8
1.4. Sistemas moleculares aplicados em fotossíntese artificial.....	10
2. Objetivos.....	14
2.1. Objetivos Gerais	14
2.2. Objetivos específicos.....	14
3. Parte Experimental	17
3.1. Materiais e equipamentos	17
3.2. Sínteses	20
4. Resultados e discussões.....	28
4.1. Complexo de Mn(I)	28
4.1.1. Propriedades estruturais e eletrônicas	28
4.1.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)	40
4.1.3. Espectroscopia de absorção eletrônica UV-Vis	42
4.1.4. Cálculos teóricos para o complexo <i>fac</i> -4meim	44
4.1.5. Estudos fotoquímicos (espectroscópicos, eletroquímicos e resolvidos no tempo).....	50
4.1.6. Reações de transferência de elétrons intermoleculares.....	65
4.1.7. Oxidação da água e evolução de oxigênio	68

4.2. Compostos binucleares de Mn(I) e Ru(II) com os ligantes pyterpy e pydpp	72
4.2.1. Cálculos teóricos	75
4.2.2. Ressonância magnética nuclear.....	81
4.2.3. Propriedades espectroscópicas	86
4.2.4. Propriedades eletroquímicas.....	96
4.2.5. Propriedades fotoquímicas.	99
4.2.6. Reações de transferência de elétrons intermoleculares.....	103
4.3. Complexos polinucleares de Mn(I) e Ru(II) com os ligantes pontes pirazina (pz) e 4,4'-bipiridina (4,4'bpy).....	105
4.3.1. Cálculos teóricos para os complexos tetranucleares, utilizando pz e 4,4'bpy como ligante ponte.....	108
4.3.2. Ressonância magnética nuclear.....	113
4.3.3. Propriedades espectroscópicas	117
4.3.4. Comportamento eletroquímico.....	122
4.3.5. Espectros de absorção resolvidos no tempo.....	126
4.3.6. Comportamento fotoquímico	129
4.3.7. Reações de transferência de elétrons intermoleculares.....	133
4.3.8. Clivagem da molécula de água.....	135
5. Conclusões.....	140
6. Referências Bibliográficas.....	141

Introdução

1. Introdução

Fotoquímica é um fenômeno natural tão antigo quanto a existência de vida vegetal no mundo. No entanto tratando-se de ciência, fotoquímica pode ser considerada uma ciência moderna. Nos processos fotoquímicos as reações químicas são iniciadas pela luz e seus estudos, envolvendo a interação de átomos ou moléculas com a luz, são muito amplos; abrangendo desde o entendimento de processos naturais como a fotossíntese, onde a conversão de dióxido de carbono em carboidratos nas plantas necessita de luz para ser iniciado, até processos industriais como aqueles utilizados por exemplo nas fotocopiadoras Xerox® e nas câmeras Polaróide®^{1,2}.

Nas últimas décadas, a fotoquímica tem se destacado devido ao nível elevado dos estudos experimentais e a eficácia das teorias envolvendo seus conceitos^{3,4}. O avanço no desenvolvimento tecnológico, envolvendo a fabricação de laser e equipamentos mais sofisticados, concomitante com o progresso no entendimento teórico permitiram um crescimento exponencial na área.

Na fotoquímica inorgânica ocorreram descobertas importantes que auxiliaram em seu desenvolvimento. Em 1956, a teoria de Marcus possibilitou uma maior compreensão das reações de transferência de elétrons ocorridas na fotossíntese e por isso Marcus foi laureado em 1992 com o prêmio Nobel de Química^{5,6,7,8}.

Em 1972 Adamson e colaboradores reportaram as primeiras investigações fotoquímicas de metais de transição. Os autores descreveram que o complexo Ru(bpy)₃ após absorção de um fóton de luz poderia reduzir [Co(NH₃)₅Br]²⁺ para Co²⁺, indicando a participação de fótons de luz em reações bimoleculares^{9,10}.

Durante a década de 70, Balzani e colaboradores reportaram o comportamento de muitos compostos contendo os ligantes 2,2'-bipiridina e 1'10-fenantrolina coordenados a centros metálicos de Ru, Cr, Ir e Os,

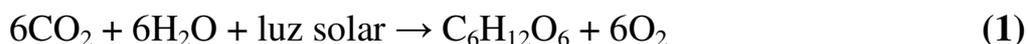
permitindo um maior entendimento sobre as reações de transferência de elétrons bimoleculares¹¹. Para o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ a natureza do estado excitado provém da população dos estados excitados de transferência de carga do metal para o ligante (MLCT, $\{\text{Ru}^{3+}(\text{bpy})_3^{\bullet-}\}^*$). Desde então as propriedades espectroscópicas, fotoquímicas e as reações de transferência de elétrons intermoleculares fotoinduzidas entre o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ e outros complexos metálicos inorgânicos receptores de elétrons tem sido investigadas exaustivamente¹². O sucesso com o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ acelerou os estudos fotoquímicos de complexos semelhantes, com diferentes ligantes polipiridínicos ($[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$). A alteração dos ligantes polipiridínicos permite ajustar as propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos metálicos, propriedades como tempo de vida de emissão e rendimento quântico, o que permite o ajuste nas habilidades doadoras/receptoras de elétrons nestes compostos.

1.1. Demanda de energia mundial e fotossíntese

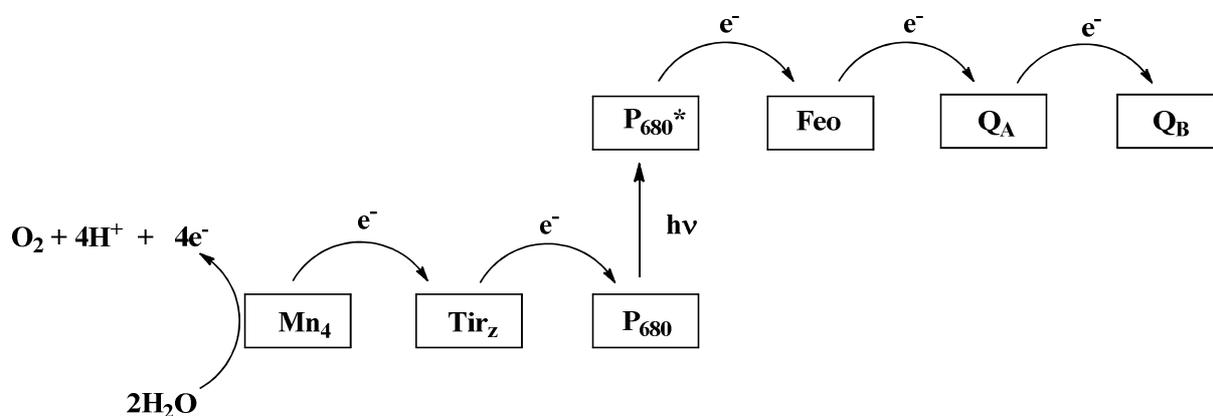
O produção mundial de energia provém de fontes como petróleo, carvão natural e gás natural, basicamente. Sabe-se que essas fontes são poluentes e não renováveis e apesar de haver controvérsias, o tempo de duração delas é limitado¹³. Com o esgotamento dos combustíveis fósseis e a crescente demanda de consumo de energia mundial, bem como a crise do aquecimento global, a obtenção de uma nova fonte de energia que não cause danos ambientais, que seja sustentável e de baixo custo tem sido um dos maiores desafios que a humanidade enfrenta atualmente.

Neste contexto, a conversão de energia solar em combustível e eletricidade pode contribuir para solucionar a necessidade mundial de energia de maneira auto-sustentável e também contribuir na redução de gases tóxicos na atmosfera.

Para sobreviver e prosperar na natureza, as plantas absorvem e liberam energia por meio da fotossíntese, convertendo dióxido de carbono em carboidratos, usando a luz solar como fonte de energia e água como doador de elétrons (**Equação 1**)^{14,15}.



Neste processo a água atua como uma fonte de elétrons, sendo clivada e formando oxigênio molecular, que é essencial para existência dos seres vivos. Este processo ocorre no fotossistema II (FSII) presente na fotossíntese natural. O FSII é constituído principalmente da clorofila P₆₈₀ e de um cluster de Mn(II). O esquema do processo de **TE** que ocorre no FSII está representado no **Esquema 1**.



Esquema 1. Representação do processo de **TE** do FSII, onde Mn_4 (cluster de Mn) - doador de elétrons, Tir_z (tirosina) - transportador de elétrons, P_{680} (clorofila) - fotossensibilizador, Feo (feofitina), Q_A e Q_B (quinonas) - receptores de elétrons.

A dificuldade na clivagem da água provém da complexidade do processo em si, que envolve várias reações de transferência de elétrons

acopladas a transferência de prótons (TEAP), um processo cíclico envolvendo $4e^-/4H^+$, além da necessidade de formar a ligação O-O^{16,17} para que a clivagem da água ocorra. Neste contexto, a oxidação da água exige uma alta demanda de energia (0,82 V) com variação de 1-1,5 unidades de pH.

Apesar de o fotossistema natural estar presente na natureza há pelo menos 2 bilhões de anos, devido a complexidade do sistema muitos grupos de pesquisa ainda trabalham para compreender as reações básicas envolvidas no processo global da fotossíntese, que servirão como guia para desenvolver sistemas miméticos da etapa química da fotossíntese natural.

Dessa forma, a pesquisa de novos sistemas para atuarem na área de fotossíntese artificial esta direcionada para processos que mimetizam a etapa doadora da fotossíntese natural. Em particular as pesquisas estão centradas na etapa química do FSII ou seja no processo de clivagem da molécula de água,

Equação 2.

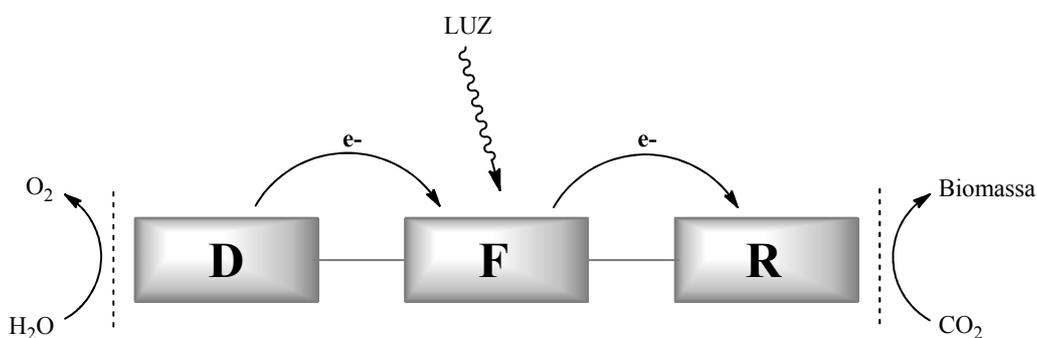


Este processo envolve a produção de oxigênio molecular (**Equação 2**) e hidrogênio molecular (**Equação 3**), ambos essenciais para a manutenção da sociedade moderna: O₂ - oxidante brando para processos industriais e H₂ - combustível. Vale ressaltar que os elétrons liberados também podem ser usados na produção de eletricidade. Todos os produtos são produzidos de maneira auto-sustentável, seguindo os princípios da química verde.



Dentro da fotoquímica inorgânica, vários cientistas direcionaram suas pesquisas para os métodos de conversão de energia solar em energia

elétrica ou química¹⁸⁻²³ o que é bastante razoável. A maior parte da energia solar é dissipada na forma de calor. Parte desta energia dissipada pode ser transformada em outras formas de energia, como química ou elétrica, ou pode ser usada para realizar algum tipo de trabalho mecânico. Os processos artificiais de conversão de energia solar em energia elétrica podem ser considerados modelos biomiméticos da fotossíntese²⁴. Neste processo (**Esquema 2**) a energia é transferida por um fotossensibilizador (**F**), através de um estado excitado com separação de cargas produzido na presença da luz, e este estado excitado transfere a energia para a molécula receptora (**R**). O doador de elétrons (**D**) é responsável por doar elétrons ao fotossensibilizador, regenerando o sistema.



Esquema 2: Ilustração das reações de transferência de elétrons que ocorrem durante a fotossíntese natural, onde D = doador de elétrons, F = fotossensibilizador e R = receptor de elétrons.

1.2. Etapa química doadora envolvida no processo de fotossíntese

Como descrito anteriormente, na natureza a oxidação da água na presença de luz é catalizada no fotossistema II (FSII) por um composto denominado complexo de evolução de oxigênio (CEO). Prótons e elétrons são então direcionados para o fotossistema I (FS I) onde ocorre a redução de CO₂ à carboidratos. Estudos revelaram que o CEO é um cluster de Mn(II)^{25,26}.

O primeiro trabalho publicado indicando a importância do Mn no processo de fotossíntese natural foi descrito por Pirson em 1937²⁷. Pirson

descreve que a deficiência de Mn(II) em algas verdes do tipo *Ankistrodesmus spp* inibe o processo de fotossíntese. Em 1955, estudos usando diferentes tipos de algas apresentaram o mesmo comportamento observado anteriormente para algas verdes do tipo *Ankistrodesmus spp*²⁸.

A descoberta de um complexo de Mn que atuava diretamente no processo de fotossíntese natural, foi confirmada por Kessler em 1957. Seus estudos provaram que a redução na concentração de Mn(II) nas algas inibia o processo de clivagem da molécula de água²⁹. A elucidação da estrutura do complexo de Mn(II) presente no FS(II) foi confirmada em 2001, quando pesquisadores de Berlin³⁰ revelaram a posição exata do Mn(II) no fotossistema II. Em 2004, Barber e colaboradores definiram os ligantes que se encontravam ao redor do centro metálico³¹. Estudos recentes revelaram que se trata de um complexo pentacoordenado do tipo Mn₄Ca. Além disso, é essencial a presença de fortes doadores de elétrons como os ligantes oxo e carboxilatos, para estabilizar os estados de valência elevada dos átomos de Mn, reduzindo o potencial redox do CEO³².

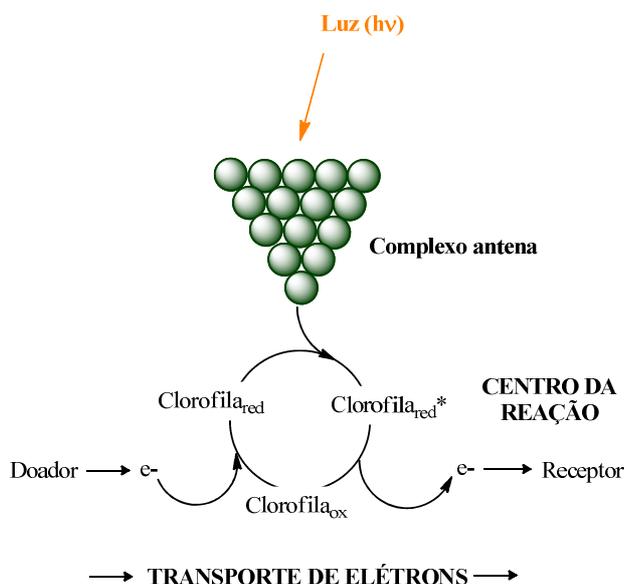
A partir destes trabalhos muitos estudos vêm sendo realizados a fim de se obter um complexo inorgânico que seja capaz de mimetizar as reações de clivagem da molécula de água, de maneira similar ao cluster de Mn₄Ca. Muitos pesquisadores têm desenvolvido novos complexos utilizando metais de transição e ligantes doadores de elétrons (ligantes O- e N-). Por exemplo, Nocera e colaboradores sintetizaram complexos mono e binucleares de Mn(III) e Co(III), capazes de oxidar a molécula de água³³.

Complexos de Mn(I) do tipo *fac*-[Mn(CO)₃(L-L)(L')]⁺ vêm sendo estudados devido a variação de estados redox, a reatividade de seus compostos e suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas interessantes³⁴⁻³⁸. Estes complexos de Mn(I) apresentam potenciais redox elevados o suficiente para promoverem reações de transferência de elétrons, além de apresentarem a possibilidade de interconversão para Mn(II) ou Mn(III) com facilidade, formando compostos

estáveis. Este campo de pesquisa ainda não é muito explorado, mesmo considerando o comportamento redox de muitas enzimas de manganês em microorganismos, plantas e animais como a superóxido dismutase e a catalase/redutase³⁹⁻⁴¹.

1.3. Fotossensibilizadores naturais e artificiais

A absorção de luz solar no processo de fotossíntese é realizada pelo fotossensibilizador clorofila (P_{680}). Um conjunto de moléculas de clorofila ligado a proteínas são encontradas na superfície das plantas e constitui o denominado complexo "antena". De acordo com essa concepção, a energia de um fóton, absorvida em qualquer ponto do conjunto de moléculas de clorofila do complexo antena, migra a um centro de reação e promove o evento de transferência de um elétron, **Esquema 3**.



Esquema 3. Modelo simplificado do complexo antena. A energia dos fótons absorvida pelo complexo "antena" é transferida até o centro de reação (clorofila P_{680} no FSII ou clorofila P_{700} no FSI). Esse centro de reação transfere um elétron "rico" em energia ao receptor (Feofitina no PSII ou A0 no PSI) e recebe um elétron "pobre" em energia do doador (resíduo de tirosina no PSII ou plastocianina no PSI).

Para mimetizar a clorofila P₆₈₀ muitos grupos de pesquisa usam o complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ e seus derivados. A escolha deste complexo ocorre devido a solubilidade apresentada em meio aquoso, absorção intensa de luz visível, estabilidade química e fotoquímica e luminescência intensa de MLCT na região do visível, e principalmente por apresentarem potenciais redox nos estados excitados elevados o suficiente (E_p > 0,82 V) para participar de reações de transferência de elétrons nos estados excitados⁴².

Em 2005, Thummel e colaboradores publicaram a primeira série de aquo-complexos mononucleares de Ru(II), *trans*-[Ru(pbn)(4-R-py)₂(OH₂)]²⁺ (pbn = 2,2'-(4-(tert-butil)piridina-2,6-diil)bis(1,8-naftiridina); py = piridina; R = Me, CF₃ e NMe₂)⁴³ que se mostraram capazes de clivar a molécula de água, produzindo O₂. Recentemente Meyer, Saiki e colaboradores reportaram novos complexos mononucleares de Ru, do tipo [Ru(terpy)(BL)(OH₂)]²⁺ (BL = ligantes bidentados; BL = bpy (2,2'-bipiridina), bpm (2,2'-bipirimidina)) que tiveram seus mecanismos de clivagem da molécula de água muito bem definidos eletroquimicamente e através de estudos cinéticos⁴⁴⁻⁴⁶. Acredita-se que a espécie de alta valência Ru^V=O desencadeia a formação da ligação O-O. Modificações estruturais nesta série de aquo-complexos mononucleares resultaram na formação de novos complexos mimetizadores do CEOs⁴⁷, com uma melhora na atividade/eficiência desses sistemas. Como um exemplo adicional, os aquo-complexos de Ru contendo somente uma ligação Ru-OH₂ e os complexos *cis*-[Ru(bpy)₂(OH₂)₂]²⁺ e *trans*-[Ru(bpy)₂(OH₂)₂]²⁺ contendo duas ligações Ru-OH₂ foram estudados por Llobet, e se mostraram ativos somente na presença de Ce(IV)⁴⁸. Uma segunda classe de compostos estudados são os compostos do tipo Ru-terpy, [Ru(terpy)(N[^]N)L]²⁺⁴⁹ que apresentaram um elevado número de “turnover”, ao redor de 1100, no entanto apenas na presença de Ce(IV).

1.4. Sistemas moleculares aplicados em fotossíntese artificial

Tendo como inspiração o meio biológico, os sistemas moleculares são construídos pela associação de duas ou mais moléculas, unidas por forças intermoleculares⁵⁰, formando sistemas altamente organizados e complexos.

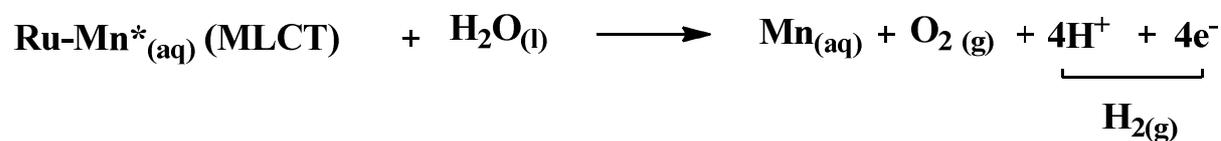
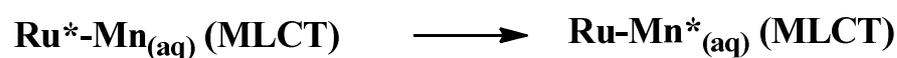
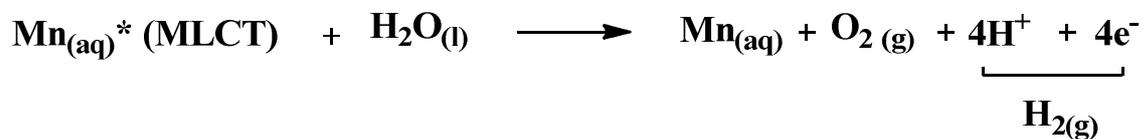
Desde que Meyer e colaboradores reportaram o primeiro sistema CEO binuclear *cis,cis*-[Ru(bpy)₂(H₂O)]₂(μ-O)⁴⁺ com número de "turnover" de 13 e frequência de "turnover" de 0,004 s⁻¹^{51,52}, novos compostos polinucleares vêm sendo sintetizados e investigados. Passados 30 anos de desenvolvimento dos primeiros complexos de Ru(II) mimetizadores do CEO, observa-se uma melhoria considerável na eficiência dos novos complexos derivados. Por exemplo, até o momento os maiores valores de número e frequência de "turnover" encontrados foram de 10.400 e 469 s⁻¹, respectivamente, obtidos para o complexo binuclear de Ru₂(4-metil-piridina)₄(1,4-bis(6'-COOH-2'piridina)ftalazina)⁵³.

Em aplicações baseadas neste fenômeno, o primeiro trabalho descrito na literatura contendo manganês coordenado a um sensibilizador foi publicado em 1997 por Åkermark e colaboradores. Neste trabalho complexos binucleares envolvendo um cluster de Mn(II)(tirosina) e Ru(II)(polipiridina) foram sintetizados para atuarem em processos de transferência de elétrons de acordo com a proposição da fotossíntese artificial⁵⁴⁻⁵⁶. Nestes complexos binucleares de Mn-Ru, o complexo de Ru(II)-polipiridina atua como fotosensibilizador análogo à clorofila (P₆₈₀) no FSII e o cluster de Mn(II) atua como doador de elétrons para o fotosensibilizador. Desta maneira, quando este sistema molecular é exposto à luz na presença de um receptor de elétrons externo como o metilviologênio (MV²⁺) ocorre uma reação de transferência de elétrons formando Ru(III) e MV^{•+}. Na sequência o cluster de Mn(II) é oxidado por uma segunda reação de TE intramolecular para o fotogerado Ru(III), regenerando Ru(II). O cluster de Mn é regenerado pela oxidação da tirosina, que por sua vez retira elétrons da água, gerando O₂ e retornando à sua condição

original. Na reação de transferência de elétrons intramolecular entre o cluster de Mn(II)-tirosina para o Ru(III) gerado fotoquimicamente, observou-se que a distância entre os centros metálicos é fundamental: para distâncias maiores que 13 Å, a velocidade de TE é lenta e a distâncias muito curtas ocorre uma diminuição do tempo de vida do complexo de Ru(III) o que impede a TE para o receptor externo (MV^{2+}). Hoje em dia esses compostos são extensivamente estudados, não só no que diz respeito ao mecanismo de TE, mas também a relação estrutura-atividade apresentada por eles^{55,57,58}.

Com esse interesse, nesta tese desenvolveu-se complexos mono-, bi- e tetranucleares de Ru(II)-Mn(I) capazes de clivar a molécula de água, produzindo O_2 e H_2 .

Sendo assim, para mimetizar a etapa química (cluster de Mn(II)) do FSII foram preparados complexos mononucleares de Mn capazes de clivar a molécula de água por um processo fotoquímico (através da absorção de luz solar). Considerando que os complexos de Mn(I) absorvem luz em comprimentos de onda menores que 400 nm, foi mimetizado também o lado doador da fotossíntese natural. Para isso foram preparados complexos bi- e tetranucleares de Ru(II)-Mn(I) onde os complexos de Ru(II), que são luminescentes, tem a função de absorver a luz visível e por um processo de transferência de energia promovem a fotólise do complexo de Mn(I), o qual tem a função de clivar a molécula de água, **Esquema 4**.



Esquema 4. Ilustração sobre as transferências de elétrons e de energia envolvidos no processo de clivagem da molécula de H₂O para os complexos mononucleares (acima) e polinucleares (abaixo) sintetizados.

Objetivos

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Esta tese teve como objetivo o desenvolvimento de complexos mono-, bi- e tetranucleares de Ru(II)-Mn(I) capazes de mimetizar a etapa química (cluster de Mn(II)) e o lado doador (FSII) da fotossíntese natural.

2.2. Objetivos específicos

1. Preparação do complexo mononuclear *fac*-[Mn(CO)₃(phen)(L)]⁺ onde L= 4-metil-imidazol, dos complexos binucleares [Ru(BL₂)₂Mn(CO)₃(phen)]³⁺, BL₂ = ligante ponte (4'-(4-piridil)-2,2':6',2''-terpiridina e 4'-(4-pyridil)-2,6-di(2-pirazinil)piridina) e dos complexos polimoleculares *cis, fac*-[(phen)₂Ru(BL)₂Mn(CO)₃(L)]₂⁶⁺, BL = ligante ponte (4,4'-bipiridina e pirazina). Caracterização dos complexos sintetizados pelas técnicas analíticas, espectroscópicas e eletroquímicas como análise elementar (CHN), espectrometria de massas (ESI-MS), ressonância magnética nuclear (RMN), ressonância paramagnética de elétrons (RPE), espectroscopia da região do infravermelho (IV) e espectroscopia da região do ultravioleta visível (UV-vis), voltametria cíclica (VC) e de pulso diferencial (DPV).
2. Investigação das propriedades eletroquímicas, fotoquímicas e fotofísicas dos complexos preparados pelas técnicas de voltametria cíclica, pulso diferencial e espectroeletrólise (UV-vis e IV), fotólise contínua e resolvida no tempo (sistema de detecção UV-vis) e luminescência nos estados estacionários e resolvido no tempo. Os estudos de fotólise contínua foram acompanhados pelas técnicas de UV-vis, IV, RMN, RPE.
3. Determinação das propriedades fotocatalíticas destes complexos frente à clivagem da molécula de água utilizando as técnicas fotólise contínua (sistema de detecção UV-vis) frente ao detector de oxigênio molecular pirogalol e utilizando microeletrodos seletivos de oxigênio do tipo Clark.

4. Determinação da viabilidade destes complexos em participar de reações de transferência de elétrons intermoleculares usando o composto metilviologêneo (MV^{2+}) como receptor de elétrons.

Parte Experimental

3. Parte Experimental

3.1. Materiais e equipamentos

- **Atmosfera inerte:** As sínteses de todos os complexos de Mn(I) foram realizadas na ausência de luz e em atmosfera de N₂ de alta pureza (99,99%) usando linha de Schlenk.
- **Reagentes:** Os compostos reagentes Mn(CO)₅Br, RuCl₃.3H₂O, AgCF₃SO₃, os ligantes 1,10'-fenantrolina, imidazol, 4-metil-imidazol, usados na síntese dos complexos de Mn(I), Ru(II), foram de procedência Aldrich e Strem.
- **Solventes:** Os solventes usados (diclorometano, acetona, etanol, e acetonitrila) foram de grau de pureza HPLC.
- **Análise elementar:** Para a determinação da porcentagem (%) de carbono, nitrogênio e hidrogênio foi utilizado um analisador de C, H e N modelo EA 1108 da FISOONS, na central analítica do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.
- **Comportamento eletroquímico:** Os voltamogramas cíclicos e voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos empregando-se os potenciostatos μ AutolabIII e Obbligato Objectives Faraday MP. Foram utilizados dois sistemas de três eletrodos: um possuindo como eletrodo de referência Ag/AgCl em solução 0,1 mol L⁻¹ de perclorato de tetrabutilamonio (PTBA) ou hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (PF₆TBA) no solvente adequado mantido no interior de um capilar de Luggin-Haber; e eletrodos de trabalho e auxiliar constituídos de discos de platina 0,1 mm (eletrodo de trabalho) e 0,5 mm de área (eletrodo auxiliar), outro utilizando um fio de Pt como eletrodo de trabalho, grafite como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Ag/AgCl como pseudo-referência. Como eletrólito suporte foram usados os sais PTBA ou PF₆TBA.
- **Espectroeletroquímica:** Para os experimentos controlados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram usadas duas redes de platina (contra eletrodo e eletrodo de trabalho) e um fio de Ag (previamente mantido

em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹) como eletrodo de pseudo-referência. Estes eletrodos foram acoplados a uma cela de infravermelho, própria para medidas em solução, com janela de CaF₂.

- **Espectroscopia de absorção eletrônica UV-Vis:** Os espectros de absorção eletrônica foram obtidos na região do UV-Vis utilizando-se um espectrofotômetro Agilent-8453 A (Diode array).

- **Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho:** Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em solução através de um espectrofotômetro Bomem-Michelson FT, modelo MB – 102 na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹, com cela de IV para solução usando janelas de CaF₂.

- **Ressonância magnética nuclear:** As medidas de RMN foram obtidas utilizando dois espectrômetros. Um espectrômetro DRX 400 Bruker de 9,4 Tesla (400,13 MHz para a frequência do hidrogênio), localizado no Laboratório de RMN do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos. As medidas foram realizadas em uma sonda BBI de 5 mm de diâmetro interno, com detecção inversa e bobinas geradoras de gradiente de campo na coordenada z. E também foi utilizado um espectrômetro Bruker Avance III de 14,1 Tesla (600,21 MHz para a frequência do hidrogênio). As medidas foram realizadas em uma criosonda TCI de 5 mm de diâmetro interno, com detecção inversa e bobinas geradoras de gradiente de campo na coordenada z. As amostras foram preparadas sob atmosfera inerte e analisadas a temperatura ambiente utilizando solvente deuterado. Todos os deslocamentos químicos (δ) são expressos em ppm com relação ao tetrametilsilano (TMS) que foi utilizado como padrão interno

- **Ressonância paramagnética de elétrons:** As medidas de RPE foram realizadas utilizando um espectrometro Bruker EMX Plus (Rheinstetten, Germany) operando na banda-X, frequência de 9,76 GHz, potencia de microondas de 1 mW, e amplitude de modulação de 1 G usando cavidade retangular TE 102 e capilar de quartzo (d.i. = 0,75 mm) a temperatura de 77 K.

Estes experimentos foram realizados em cooperação com o grupo do Prof. Dr. Douglas Wagner Franco do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

- **Fotólise contínua:** Os experimentos de fotólise contínua foram realizados utilizando um reator fotoquímico circular com três pares de lâmpadas independentes de comprimento de onda específico (350 nm e 420 nm), idealizado em nosso laboratório.

- **Fotólise relâmpago e determinação dos tempos de vida dos complexos preparados:** Os tempos de vida dos estados excitados dos complexos de Mn(I) e os espectros de absorção resolvido no tempo foram obtidos em um laser Nd-YAG (Continuum, Santa Clara, CA) com excitação fornecida pelo terceiro harmônico a 355 nm. A cinética de crescimento-decaimento de absorção foi medida a cada comprimento de onda utilizando monocromador (M300, Bentham) e uma fotomultiplicadora (Hamamatsu, model R928P). Os decaimentos dos transientes foram acompanhados utilizando um osciloscópio Tetronix TDS 340A. A análise dos dados foi realizada com software fornecido pela Edinburgh Instruments. Estes experimentos foram realizados em cooperação com os grupos do Prof. Dr. Amando Suiti Ito - Departamento de Física e Prof. Dr. Antonio Cláudio Tedesco - Departamento de Química da FFCLRP-USP.

- **Cálculos teóricos:** Todos os cálculos teóricos foram realizados utilizando o programa Gaussian 09 (G09)⁵⁹ empregando o método de DFT com três parâmetros híbrido-funcional Becke's⁶⁰ e gradiente corrigido de correlação funcional Lee-Yang-Parr's⁶¹ (B3LYP). A base utilizada foi LanL2DZ⁶². As geometrias dos complexos no estado fundamental foram otimizadas em fase gasosa primeiramente. Os estados tripletes de menor energia foram calculados utilizando B3LYP-unrestricted (UB3LYP). Cálculos em solução de acetonitrila foram realizados utilizando o modelo PCM. O critério de convergência SCF foi empregado em todos os cálculos. Análises eletrônicas, como a obtenção do espectro de absorção (UV-vis) foram realizadas utilizando TD-DFT, com 120

estados excitados. Análises de decomposição de carga (ECDA) foram feitas utilizando o programa AOMIX-CDA⁶³. Os cálculos teóricos foram realizados em cooperação com o grupo do Prof. Dr. A. B. P. Lever, da York University, CA.

3.2. Sínteses

Todas as sínteses foram realizadas sobre atmosfera inerte, utilizando técnica de Schlenk^{64,65}, com gás nitrogênio de alta pureza (99,99%) devido à facilidade do Mn(I) oxidar-se a Mn(II) e Mn(III) quando em contato com o oxigênio do ar. As preparações também foram realizadas na ausência de luz, devido à alta sensibilidade fotoquímica destes complexos. Para todas as sínteses os solventes foram previamente destilados na linha de Schlenk e submetidos a três sucessivos ciclos de congelamento e descongelamento, sendo feito vácuo e borbulhando-se nitrogênio a cada congelamento para assegurar que todo oxigênio presente tenha se extinguido.

a) Síntese do complexo *fac*-Mn(CO)₃(phen)Br

O complexo Mn(CO)₃(phen)Br foi preparado a partir de 3,6 mmol de Mn(CO)₅Br dissolvidos em 50 mL de diclorometano tratado previamente na linha de Schlenk. 3,60 mmol de 1,10-fenantrolina foram adicionados e o sistema permaneceu sob agitação no escuro por 12 horas. Após este período um precipitado amarelo foi formado, sendo filtrado e seco a vácuo, obtendo-se 3,0 mmol do complexo seco. (Rendimento = 80%).

b) Síntese do complexo *fac*-Mn(CO)₃(phen)(SO₃CF₃)

Este complexo foi preparado adicionando-se 1,20 mmol de Mn(CO)₃(phen)Br a 1,30 mmol de Ag(SO₃CF₃), diluídos em 30 mL de diclorometano e mantidos sob agitação por 4 horas, formando o complexo *fac*-Mn(CO)₃(phen)(SO₃CF₃). Observou-se a formação de um precipitado branco de

brometo de prata (AgBr). A solução com o precipitado foi filtrada num sistema com dois filtros, um de placa sinterizada e outro adaptado, com papel filtro, para assegurar que não houvesse contaminação de prata na solução contendo o complexo. Esta solução foi evaporada até a secura obtendo-se 0,8 mmol do complexo. (Rendimento = 65%).

c) Síntese do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(phen)(4-meim)](SO₃CF₃)

A uma solução de diclorometano, contendo 0,6 mmol de *fac*-Mn(CO)₃(phen)(SO₃CF₃), adicionou-se 0,65 mmol do ligante 4-metil-imidazol. Depois de 12 horas sob agitação e no escuro o grupo lábil (SO₃CF₃) é deslocado pelo ligante imidazol, formando 0,5 mmol do complexo desejado *fac*-[Mn(CO)₃(phen)(4-meim)]⁺ (***fac*-4meim**). (Rendimento=80%).

d) Síntese do complexo *cis*-[Ru(phen)₂Cl₂].2H₂O

Inicialmente realizou-se a síntese do precursor *cis*-Ru(phen)₂Cl₂.2H₂O de acordo com o procedimento descrito na literatura⁶⁵, adicionando-se 1,15 mmol de RuCl₃.3H₂O à 2,30 mmol de 1,10'-fenantrolina e excesso de LiCl em 15 mL de DMF, a solução foi mantida em refluxo por 8 horas e então resfriada até a temperatura de 25 °C. Acetona gelada (250 mL) foi adicionada e a solução permaneceu a 0 °C por 12 horas, ocorrendo a formação de um precipitado roxo. O precipitado foi filtrado e lavado com água e éter etílico. (Rendimento= 85%).

e) Sínteses do complexo *cis*-[Ru(phen)₂CO₃].2H₂O

Este complexo foi obtido a partir do complexo precursor *cis*-Ru(phen)₂Cl₂.2H₂O sintetizado previamente. O procedimento utilizado foi retirado da literatura⁶⁶. 0,35 mmol de *cis*-Ru(phen)₂Cl₂.2H₂O foi suspenso em 15 mL de água destilada e deixado em refluxo por 15 minutos. Em seguida adicionou-se 6,20 mmol de carbonato de sódio e a solução foi deixada em

refluxo por 2 horas. A solução foi então filtrada e os cristais roxo-avermelhados foram lavados com água destilada gelada. (Rendimento = 75%).

f) Sínteses do complexo *cis*-[Ru(phen)₂(H₂O)₂](PF₆)₂

Para a obtenção do complexo *cis*-[Ru(phen)₂(H₂O)₂](PF₆)₂^{67,68}, 0,15 mmol do complexo *cis*-[Ru(phen)₂CO₃].2H₂O foi dissolvido em 3 mL de água destilada e 5 mL de HPF₆ 30%. A solução foi mantida sob agitação por 5 minutos. Em seguida a solução foi filtrada e o sólido remanescente foi lavado várias vezes com água. A água filtrada e a água de lavagem foram rotaevaporadas para redução do volume. O precipitado vermelho formado foi filtrado, dissolvido em água quente e então à essa solução adicionou-se gotas de HPF₆ 60%, filtrou-se novamente o precipitado vermelho formado que foi lavado com água. Os cristais foram secos à vácuo. (Rendimento = 85%).

g) Sínteses dos complexos *cis*-[Ru(phen)₂(pz)₂](PF₆)₂ e *cis*-[Ru(phen)₂(4,4'-bpy)₂](PF₆)₂

cis-[Ru(phen)₂(H₂O)₂](PF₆)₂ (0,16 mmol) foi dissolvido em uma mistura 1:1 de EtOH/H₂O (10 mL) e o ligante 4,4'-bpy (1,60 mmol) foi adicionado com excesso de 10 vezes à solução. A solução foi agitada em atmosfera inerte por 8 horas mediante refluxo. Em seguida uma massa estequiométrica de NH₄PF₆ foi adicionada para precipitar o complexo. O precipitado laranja formado foi filtrado, lavado com água destilada, éter etílico e secado a vácuo. (Rendimento= 83%).

h) Sínteses dos complexos *cis*, *fac*-[Ru(phen)₂(pz)₂-Mn(CO)₃Br]³⁺ e *fac*-[Ru(phen)₂(4,4'-bpy)₂-Mn(CO)₃Br]³⁺

A via de síntese utilizada para obtenção dos complexos binucleares foi análoga a utilizada na obtenção dos complexos mononucleares de Mn(I). Sendo realizadas na linha de Schlenk, devido à sua alta reatividade com

oxigênio do ar. Inicialmente o complexo precursor $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ (1,10 mmol) foi dissolvido em 50 ml de diclorometano tratado previamente, e sob atmosfera inerte e agitação foi adicionado o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{pz})_2]$ (1,10 mmol). A solução foi mantida no escuro e sobre agitação por 12 horas, o precipitado laranja formado foi filtrado e seco a vácuo. (Rendimento=80%).

i) Síntese do complexo *cis,fac*- $[\text{Ru}(\text{phen})_2(4,4'\text{-bpy})_2\text{-Mn}(\text{CO})_3\text{SO}_3\text{CF}_3]_2^{4+}$

Este complexo foi preparado adicionando-se 1,20 mmol de *cis,fac*- $[\text{Ru}(\text{phen})_2(4,4'\text{-bpy})_2\text{-Mn}(\text{CO})_3\text{Br}]^{4+}$ a 1,30 mmol de $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)$, diluídos em 30 ml de acetona e mantidos sob agitação por 4 horas, formando o complexo *cis,fac*- $[\text{Ru}(\text{phen})_2(4,4'\text{-bpy})_2\text{-Mn}(\text{CO})_3\text{SO}_3\text{CF}_3]^{4+}$. Observou-se a formação de um precipitado de AgBr . A solução com o precipitado foi filtrada num sistema com dois filtros, um de placa sinterizada e outro adaptado, com papel filtro, para assegurar que não houvesse contaminação de prata na solução contendo o complexo. Esta solução foi evaporada até a secura obtendo-se 0,8 mmol do complexo. (Rendimento=65%).

j) Síntese do complexo *cis, fac*- $[\text{Ru}(\text{phen})_2(4,4'\text{-bpy})_2\text{-Mn}(\text{CO})_3(\text{im})]_2^{6+}$

À uma solução contendo 0,6 mmol de *cis,fac*- $[\text{Ru}(\text{phen})_2(4,4'\text{-bpy})_2\text{-Mn}(\text{CO})_3\text{SO}_3\text{CF}_3]_2^{4+}$ em acetona, adicionou-se 0,65 mmol do ligante imidazol. Depois de 12 horas sob agitação e no escuro o grupo lábil (SO_3CF_3) é deslocado pelo ligante imidazol, formando 0,50 mmol do complexo desejado *cis,fac*- $[\text{Ru}(\text{phen})_2(4,4'\text{-bpy})_2\text{-Mn}(\text{CO})_3(\text{im})]_2^{6+}$. (Rendimento=80%).

k) Síntese do complexo *fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{pz})\text{Br}$

Inicialmente o solvente diclorometano foi tratado na linha de Schlenk, sendo submetido a séries de vácuo e fluxo de gás N_2 . Então, adicionou-se à solução $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ (1,10 mmol) e pirazina (2,20 mmol). A

mistura foi mantida em atmosfera inerte sob agitação por 12 horas. O precipitado laranja formado foi filtrado e seco à vácuo. (Rendimento = 70%).

l) Síntese do *fac*-[Mn(CO)₃(4,4'bpy)₂(im)]⁺

Mn(CO)₅Br (1,10 mmol) e 4,4'-bipiridina (2,20 mmol) foram adicionados a 50 mL de diclorometano previamente tratado. A mistura foi mantida em atmosfera inerte sob agitação por 12 horas. O precipitado laranja formado foi filtrado e seco à vácuo. Posteriormente o complexo obtido Mn(CO)₃(4,4'bpy)Br (0,47 mmol) e Ag(SO₃CF₃) (0,50 mmol) foram diluídos em 30 mL de diclorometano e mantidos sob agitação por 4 horas, formando o complexo *fac*-Mn(CO)₃(4,4'bpy)(SO₃CF₃). A uma solução de diclorometano, contendo 0,1 mmol de *fac*-Mn(CO)₃(4,4'bpy)(SO₃CF₃), foi adicionado 0,11 mmol do ligante imidazol. Depois de 12 horas sob agitação e no escuro, 60 mL de éter foram adicionados. O precipitado amarelo formado foi filtrado e seco à vácuo. (Rendimento = 85%).

m) Síntese do ligante 4'-(4-piridil)-2,2': 6',2''-terpiridina (pyterpy)

O ligante foi preparado adicionando acetilpiridina (55,73 mmol) e 4-piridina-carboxaldeído (27,87 mmol) em uma solução de metanol (170 mL) e KOH_{aq} (5%) (150 mL). Depois de uma hora, uma solução concentrada de NH₄OH (17 mL) foi adicionada ao meio reacional. A mistura permaneceu sob agitação a temperatura de 25 °C por 24h. Um precipitado laranja-avermelhado foi formado e filtrado. O filtrado foi lavado com uma solução 1:1 acetona/água. (Rendimento = 30%).

n) Síntese do ligante 4'-(4-pyridil)-2,6-di(2-pirazinil)piridina (pydpp)

Uma síntese similar a utilizada para o ligante pyterpy foi utilizada para sintetizar o ligante pydpp. Neste caso 2-acetilpirazina (55,73 mmol) foi adicionado à 4-piridina-carboxaldeído (27,87 mmol) em uma solução de

metanol (170 mL) e KOH_{aq} (5%) (150 mL). Depois de uma hora, uma solução concentrada de NH_4OH (17 mL) foi adicionada ao meio reacional. A mistura permaneceu sob agitação a temperatura de 25 °C. Um precipitado branco foi formado após 1 hora de ter adicionado NH_4OH . (Rendimento = 60%).

o) Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2](\text{PF}_6)_2$

O precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,22 mmol) e AgBF_4 (3,66 mmol) foram aquecidos sob refluxo em acetona (80 mL) por 3 horas. Um precipitado branco de AgCl foi formado e filtrado (Celite) e o filtrado marrom formado foi concentrado até metade do volume sob vácuo. DMF (50 mL) foi adicionado à solução e acetona remanescente foi removida a vácuo. Uma solução do ligante pyterpy (2,00 mmol) em DMF (25 mL) foi adicionada e a solução resultante foi aquecida sob refluxo por 6 horas em atmosfera inerte. A mistura vermelho-escura foi lentamente adicionada a uma solução aquosa saturada de NH_4PF_6 . O precipitado vermelho escuro foi filtrado (Celite) e lavado com água (3 x 30 mL) e CH_2Cl_2 (3 x 30 mL) e seco a vácuo. (Rendimento = 90%).

p) Síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{pydpp})_2](\text{PF}_6)_2$

O precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1,25 mmol) e AgBF_4 (3,75 mmol) foram aquecidos sob refluxo em acetona (80 mL) por 3 horas. Um precipitado branco de AgCl foi formado e filtrado (Celite). O filtrado marrom formado foi concentrado até metade do volume sob vácuo. DMF (50 mL) foi então adicionado à solução e a acetona remanescente foi removida a vácuo. Uma solução do ligante pydpp (2,00 mmol) em DMF (25 mL) foi adicionada e a solução resultante foi aquecida sob refluxo por 6 horas em atmosfera inerte. A mistura marrom escura foi lentamente adicionada a uma solução aquosa saturada de NH_4PF_6 . O precipitado marrom foi filtrado (Celite) e lavado com água (3 x 30 mL) e CH_2Cl_2 (3 x 30 mL) e seco a vácuo. (Rendimento = 80%).

q) Síntese do complexo *fac*-[Mn(CO)₃(phen)(pyterpy)](SO₃CF₃)

O complexo *fac*-Mn(CO)₃(phen)SO₃CF₃ (0,14 mmol) e o ligante pyterpy (0,14 mmol) foram agitados em diclorometano (60 mL), previamente tratado na linha de Schlenk, por 24 horas. A solução foi concentrada à vácuo até 20 ml e éter etílico (20 ml) foi adicionado. O precipitado amarelo formado foi filtrado e seco à vácuo. (Rendimento = 50%).

r) Síntese do complexo [Ru(pyterpy)₂Mn(CO)₃(phen)]³⁺

O complexo *fac*-Mn(CO)₃(phen)SO₃CF₃ (0,25 mmol) foi mantido sob agitação em acetona (60 mL), previamente tratada na linha de Schlenk, por 2 horas. Posteriormente o complexo [Ru(pyterpy)₂](PF₆)₂ (0,25 mmol) foi adicionado. A mistura permaneceu sob agitação por 48 horas no escuro, à temperatura de 25 °C e atmosfera inerte. A solução foi concentrada à vácuo até o volume de 20 ml e éter etílico (20 ml) foi adicionado. O precipitado púrpura formado foi filtrado e seco à vácuo. (Rendimento= 80%).

s) Síntese do complexo [Ru(pydpp)₂Mn(CO)₃(phen)]³⁺

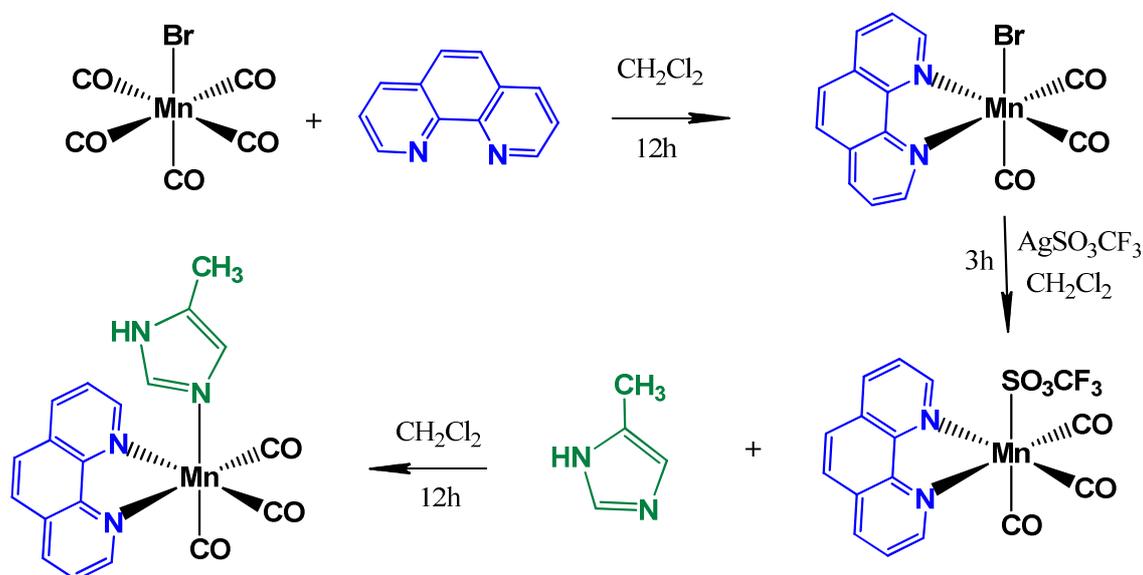
O complexo *fac*-Mn(CO)₃(phen)SO₃CF₃ (0,25 mmol) foi matido sob agitação em acetona (60 mL), previamente tratada na linha de Schlenk, por 2 horas. Posteriormente o complexo [Ru(pydpp)₂](PF₆)₂ (0,25 mmol) foi adicionado A mistura permaneceu sob agitação por 72 horas no escuro, à temperatura de 25 °C e atmosfera inerte. A solução foi concentrada à vácuo até o volume de 20 ml e éter etílico (20 ml) foi adicionado. O precipitado marrom formado foi filtrado e seco à vácuo. (Rendimento = 80%).

Resultados e Discussões

4. Resultados e discussões

4.1. Complexo de Mn(I)

O complexo *fac*-[Mn(phen)(CO)₃(4-meim)](SO₃CF₃) foi sintetizado como descrito na **Seção 3.2, Esquema 5**. As caracterizações e análise da estrutura do complexo sintetizado foram realizadas por análise elementar (CHN), espectrometria de massa (ESI-MS), RPE, UV-vis, IV, luminescência, RMN e técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica e espectroeletróquímica UV-vis.



Esquema 5. Rota sintética para obtenção do complexo *fac*-4meim.

4.1.1. Propriedades estruturais e eletrônicas

O espectro de massas do complexo *fac*-4meim, **Figura 1**, em CH₃CN, apresenta os picos referentes ao complexo m/z : 401 [Mn(CO)₃(phen)(4-meim)]⁺ e aos fragmentos m/z : 373 [Mn(CO)₂(phen)(4-meim)]⁺ e 181 (phen-C₁₂H₈N₂). Os resultados de análise elementar (Teórico: C,

43.65; H, 2.56; N, 10.18. Experimental: C, 44.06; H, 2.58; N, 10.21) confirmaram a fórmula molecular proposta.

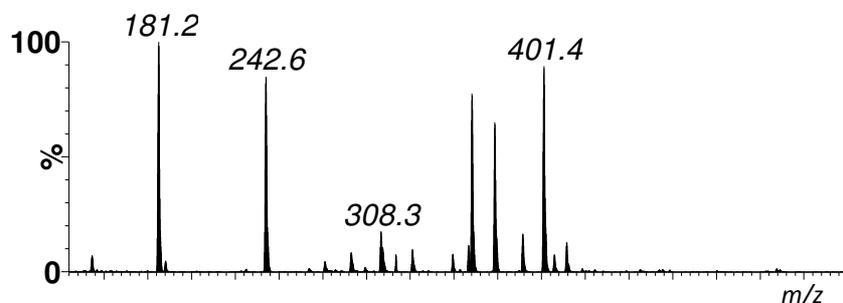


Figura 1. Espectro de massas do complexo *fac-4meim*, em CH₃CN.

Os espectros de RMN de ¹H em solução indicaram a formação de dois compostos isoméricos: adjacente (**A**) e remoto (**R**), dependendo da posição do grupo metila do ligante imidazol ser adjacente ou remoto ao N coordenado ao centro metálico, **Figura 2**.

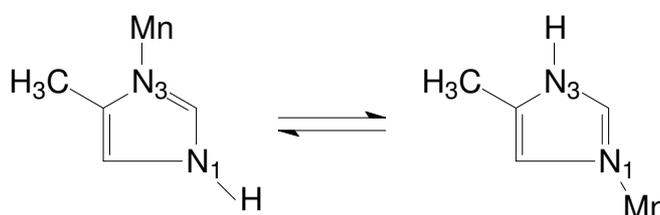
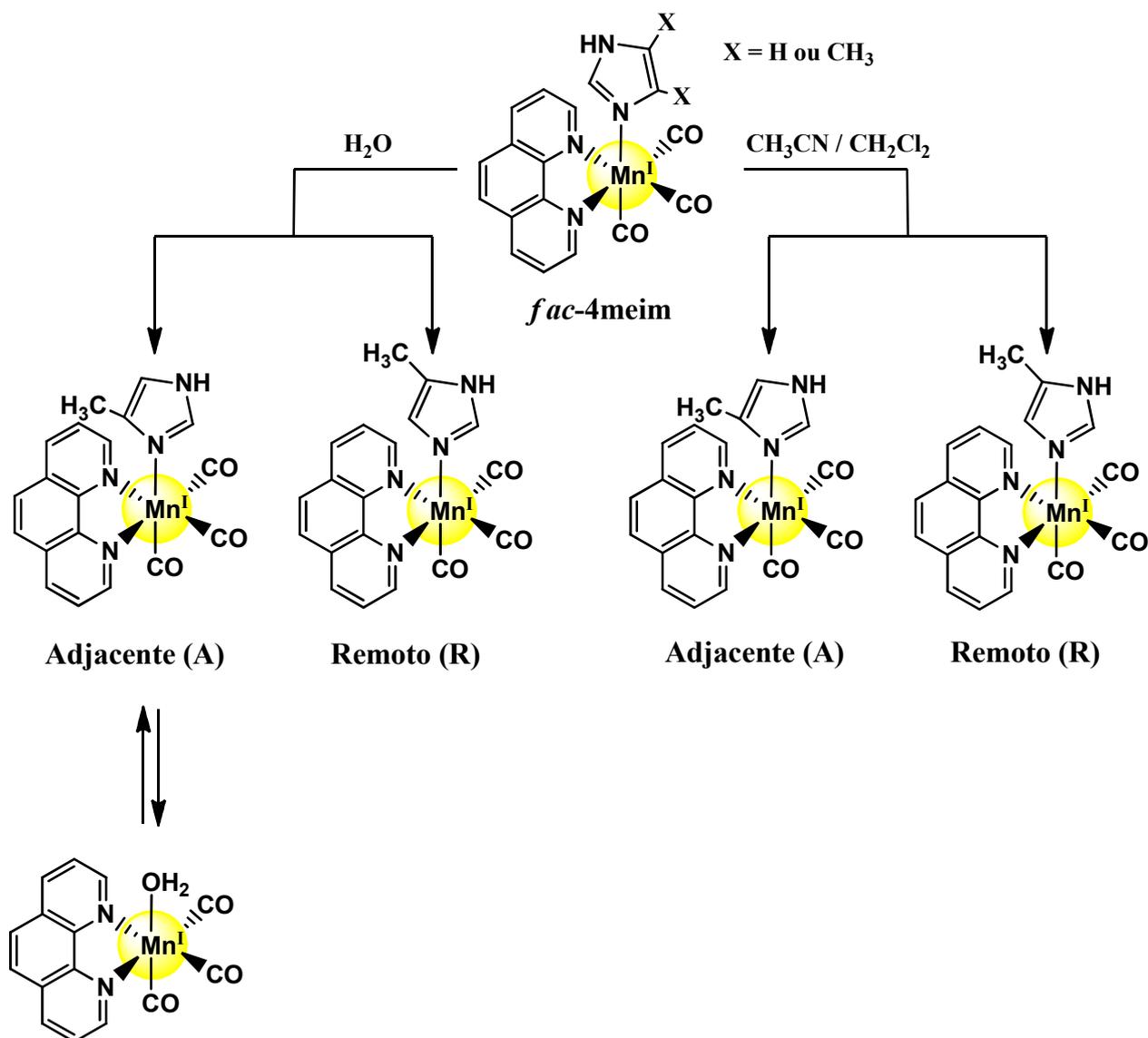


Figura 2. Estruturas representativas do complexo *fac-4meim* para os isômeros adjacente e remoto respectivamente.

Os isômeros estão em equilíbrio em solução, sendo suas concentrações dependentes do meio. O **Esquema 6** ilustra todos os compostos encontrados nos diferentes solventes usados. O isômero **A** apresentou labilidade da ligação Mn-N(im) frente a solventes coordenantes, facilitando a substituição do ligante 4-metil-imidazol por uma molécula de solvente na esfera de coordenação. Essas características foram elucidadas em diferentes solventes por RMN de ¹H, COSY ¹H¹H, HSQC ¹H¹³C, HMBC ¹H¹³C e são descritas a seguir.



Esquema 6: Figura representativa das espécies em equilíbrio em diferentes solventes.

O espectro de RMN de ^1H em CD_2Cl_2 (**Figura 3**) exibe dois conjuntos de sinais referentes aos dois isômeros **A** e **R** em equilíbrio na solução. Os sinais do ligante 4-metil-imidazol aparecem em 6,14 (Ha), 6,57 (Hb) e 2,25 ppm (Hc (CH_3)) para o isômero **A** e em 6,11 (Ha), 6,59 (Hb) e 1,88 ppm (Hc (CH_3)) para o isômero **R**. Os hidrogênios referentes a fenantrolina aparecem em 9,42 (H_1), 7,93 (H_2), 8,59 (H_3) e 8,04 ppm (H_4) para o isômero **A** e em 9,45, 7,93, 8,56 e 8,00 ppm para o isômero **R**. O sinal largo em 11,28 ppm é referente

a sobreposição dos sinais de N-H para ambos isômeros. A proporção dos isômeros encontrada em CD_2Cl_2 é de 62% **R** e 38% **A**. Em CD_3CN a proporção dos isômeros é de 64% para o **R** e 36% para o **A** e os deslocamentos químicos estão atribuídos na **Tabela 1**.

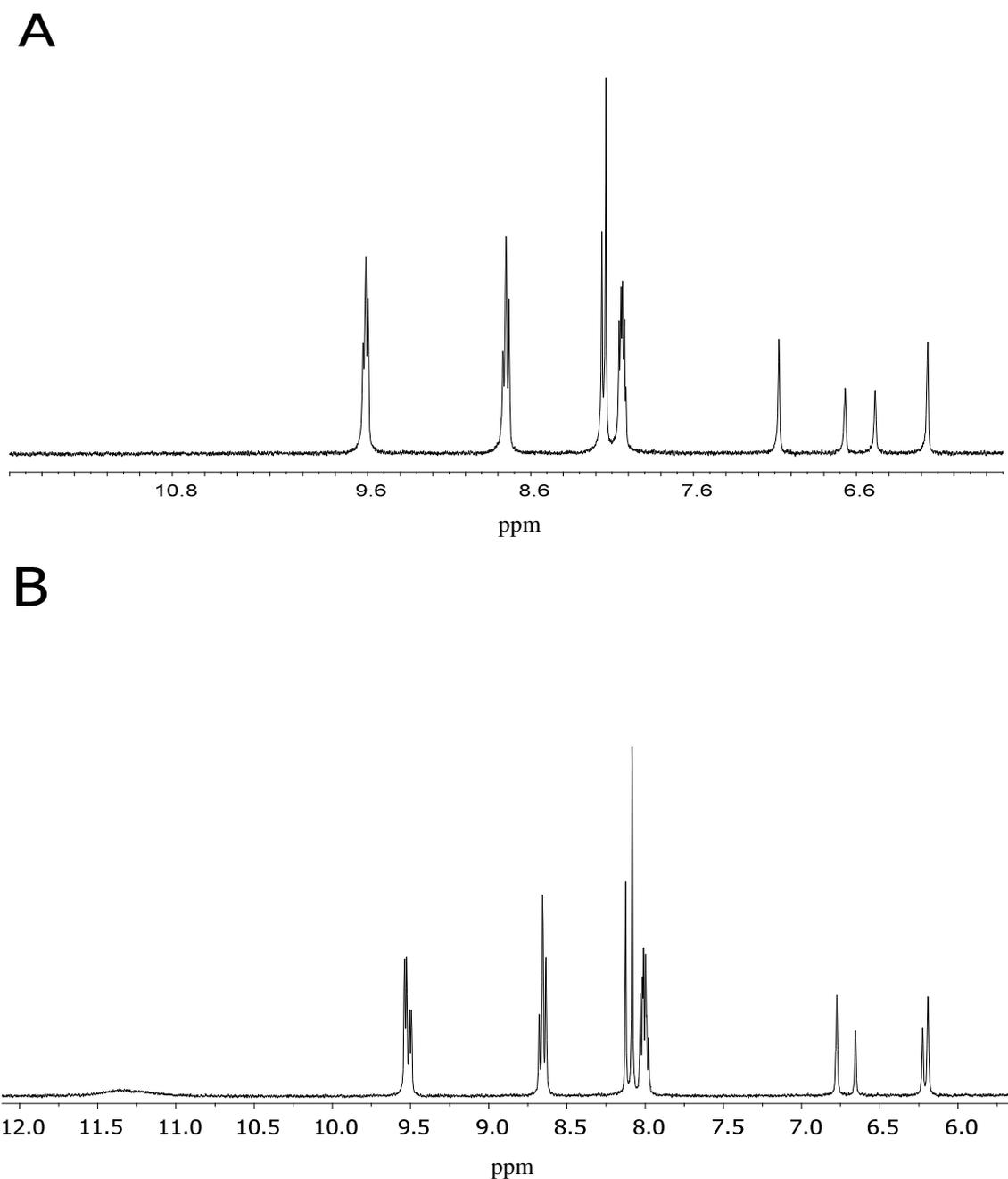


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H para o complexo *fac*-4meim, em (A) CD_3CN e (B) CD_2Cl_2 .

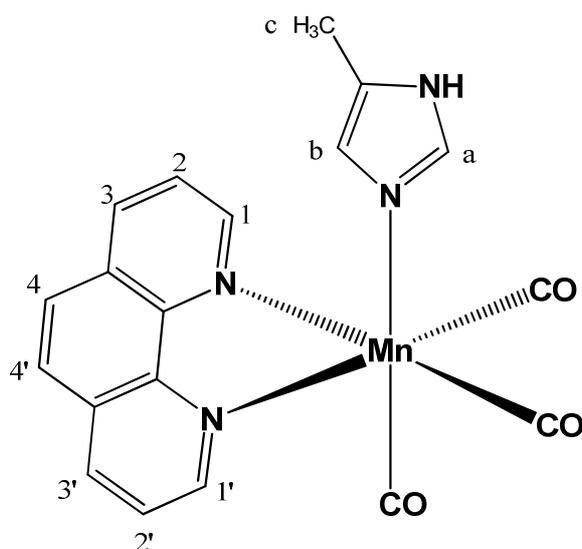


Figura 4. Estrutura ilustrativa utilizada para atribuição dos espectros de RMN de ^1H .

Tabela 1. Atribuições dos hidrogênios dos isômeros **A** e **R** do complexo *fac*-**4meim**, em CD_2Cl_2 e CD_3CN .

H	Complexo R, δ ppm (J Hz)		Complexo A, δ ppm (J Hz)	
	CD_2Cl_2 (62%)	CD_3CN (64%)	CD_2Cl_2 (38%)	CD_3CN (36%)
H_1, H_1'	9,45 (5,0)	9,60 (5,0)	9,42 (5,0)	9,62 (5,0)
H_2, H_2'	7,93 (5,0)	8,03 (5,0)	7,93 (5,0)	8,03 (5,0)
H_3, H_3'	8,56 (8,6)	8,74 (8,6)	8,59 (8,6)	8,76 (8,6)
H_4, H_4'	8,00	8,13	8,04	8,16
Ha	6,59	7,07	6,57	6,67
Hb	6,11	6,16	6,14	6,48
Hc (CH_3)	1,88	1,89	2,25	2,17

Na **Tabela 2** estão apresentadas as atribuições de RMN de ^1H para o complexo *fac*-**4meim**, imediatamente após adição de D_2O e na **Tabela 3** estão apresentadas as atribuições de RMN de ^1H , COSY $^1\text{H}^1\text{H}$, HSQC $^1\text{H}^{13}\text{C}$, HMBC $^1\text{H}^{13}\text{C}$ para o complexo *fac*-**4meim** em D_2O após a solução atingir um equilíbrio. Inicialmente há a presença de três espécies em solução aquosa, o isômero **A** (19%), isômero **R** (68%) e o aquo-complexo *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{D}_2\text{O}]^+$ (13%), formado após a dissociação do ligante 4-metilimidazol no isômero **A** (**Figura 5A e 5B**). O desaparecimento do isômero **A** é acompanhado por uma mudança de pH de 6,8 para 9,4. Depois de atingido o equilíbrio, apenas o isômero **R** (62%) e o aquo-complexo (38%) estão presentes em solução, **Figura 5B e Figura 6**.

Tabela 2. Atribuições do espectro de ^1H para o complexo *fac*-**4meim** em D_2O , **Figura 5**.

H	Remoto	Aquo-complexo	Adjacente	4meim*
	δ ppm (J Hz)	δ ppm (J Hz)	δ ppm (J Hz)	δ ppm
	68% D_2O	13% D_2O	19% D_2O	13% D_2O
H ₁ ,H ₁ '	9,63 (5,0)	9,59 (5,0)	9,67 (5,0)	-
H ₂ ,H ₂ '	7,99 (5,0)	8,01 (5,0)	8,00 (5,0)	-
H ₃ ,H ₃ '	8,68 (8,3)	8,69 (8,3)	8,69 (8,3)	-
H ₄ ,H ₄ '	8,06	8,14	8,07	-
Ha	7,21	-	6,66	7,65 *
Hb	6,13	-	6,64	6,80 *
Hc	1,82	-	1,87	2,19 *
(CH ₃)				
N-H	-	-	-	-

*valores para o 4-meim livre em D_2O .

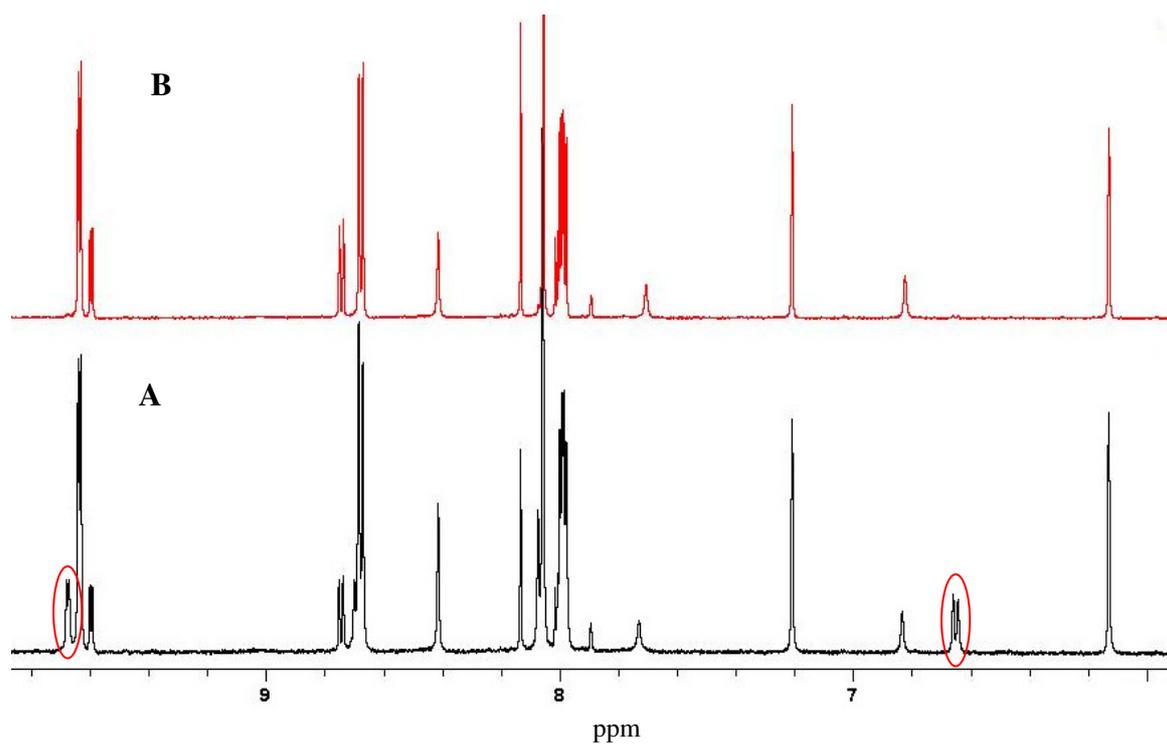


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H para o complexo *fac-4meim*, em D_2O imediatamente após a adição do complexo (A) e após o equilíbrio (B).

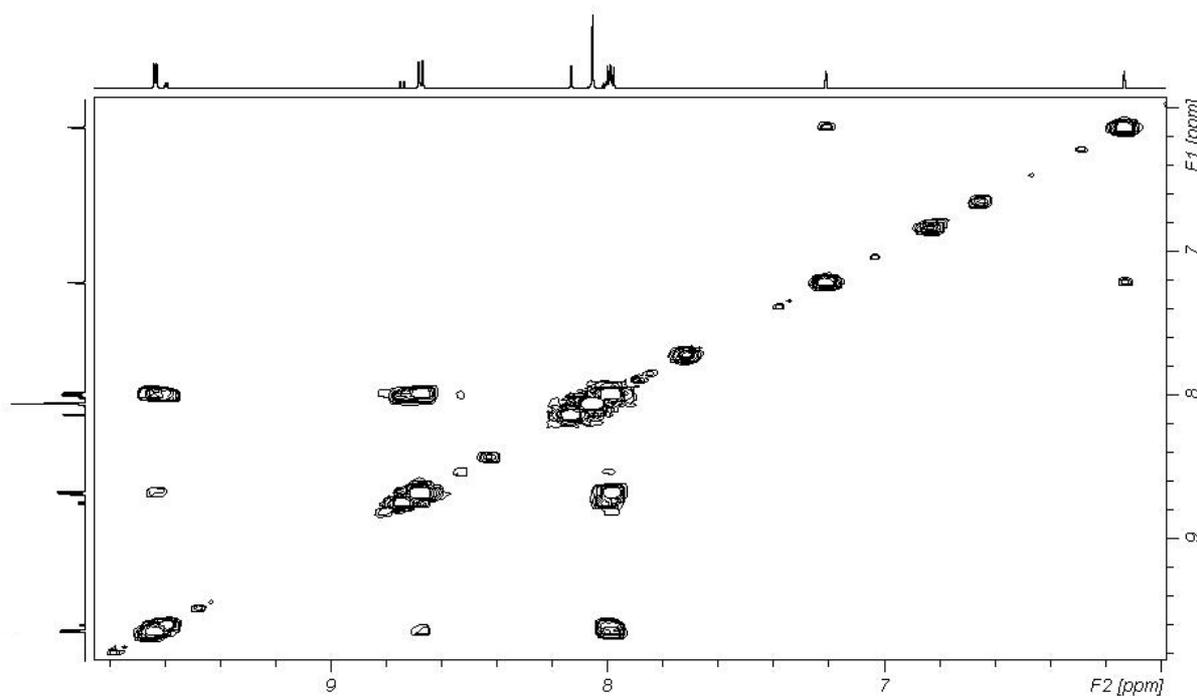


Figura 6. Espectro de RMN de COSY ($^1\text{H}^1\text{H}$) em D_2O do complexo *fac-4meim* após o equilíbrio.

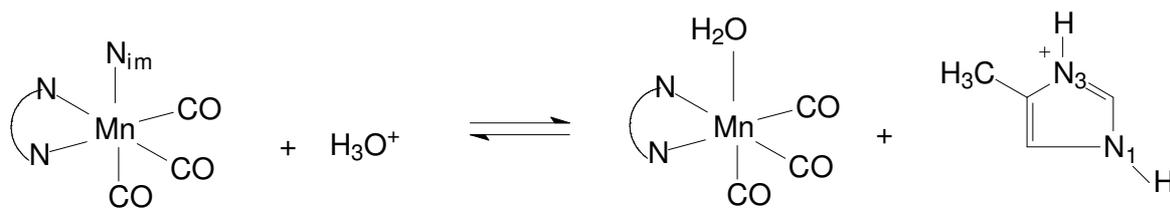
Tabela 3. Atribuições dos espectros de RMN bidimensionais feitas para o complexo *fac*-4meim após o equilíbrio, **Figura 5 (B)**.

H	Complexo Remoto, δ ppm				Aquo - complexo, δ ppm			
	62% D ₂ O	COSY	HSQC	HMBC	38% D ₂ O	COSY	HSQC	HMBC
H ₁ ,H ₁ '	9,63	7,99 8,68	53,6	125,6 138,3 146,3 (6,6')	9,59	8,01 8,69	154,1	125,6 138,8 146,5 (6,6')
H ₂ ,H ₂ '	7,99	9,63 8,68	25,6	130,0 (5,5') 153,6	8,01	9,59 8,69	125,6	130,0 (5,5') 154,1
H ₃ ,H ₃ '	8,68	7,99 9,63	38,3	127,0 146,3 (6,6') 153,6	8,69	8,01 9,59	138,8	127,0 146,5 (6,6') 154,1
H ₄ ,H ₄ '	8,06	-	27,0	130,0 (5,5') 138,3 146,3 (6,6')	8,14	-	127,0	130,0 (5,5') 138,8 146,5 (6,6')
Ha	7,21	6,13	36,7	124,7 128,2 (Ce)	-	-	-	-
Hb	6,13	1,82 7,21	24,7	128,2 (Ce) 136,7	-	-	-	-
Hc (CH ₃)	1,82	6,13	1,43	124,7 128,2 (Ce)	-	-	-	-

5,5' - carbono entre 4,4' e 3,3', 6,6' - carbono entre 5,5' e N, Ce – carbono da metila.

A fim de compreender o equilíbrio das espécies isoméricas em solução, foram realizados estudos variando a concentração hidrogeniônica do meio.

Em meio ácido (pH = 2) observa-se um favorecimento na formação do aquo-complexo. Logo após a adição de ácido na solução, apenas a presença do isômero **R** e do aquo-complexo são identificadas, **Esquema 7** e **Figura 7**. Após 12 h apenas o aquo-complexo encontra-se presente na solução. Isso porque a presença de alta concentração de H⁺ em solução favorece a estabilização do ligante livre protonado, **Esquema 7**.



Esquema 7. Equilíbrio entre o isômero **A** e o aquo-complexo em meio ácido.

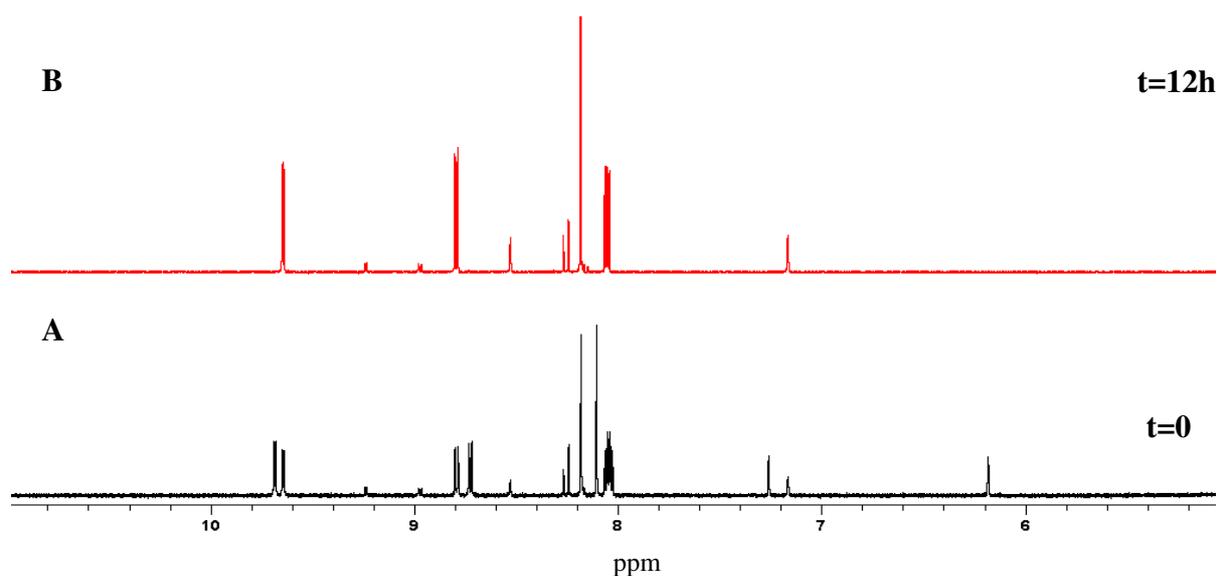


Figura 7. Espectros de RMN de ^1H em D_2O do complexo *fac*-**4meim**, em meio ácido ($\text{pH} = 2$). (A) imediatamente após a adição de DCl e (B) após 12h de equilíbrio.

Em meio básico ($\text{pH} = 10$) o isômero **R** é a espécie majoritária, inicialmente estão presentes em solução o isômero **R** (83%) e o aquo-complexo (17%). Após 12 h não é observada nenhuma alteração na concentração das espécies, no entanto ocorre um alargamento na largura de linha do espectro, devido a formação de Mn(II) , **Figura 8**.

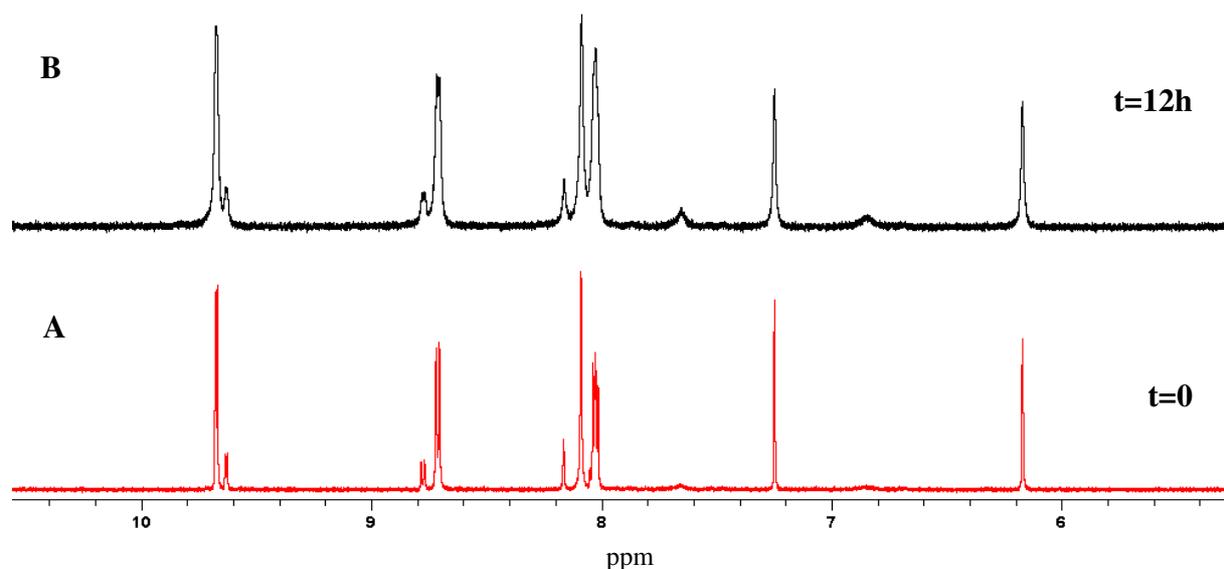


Figura 8. Espectros de RMN de ^1H em D_2O do complexo *fac-4meim*, em meio básico ($\text{pH} = 10$). (A) imediatamente após a adição de NaOD e (B) após 12h de equilíbrio.

A confirmação da formação do aquo-complexo foi realizada através de um experimento adicionando água em uma solução de acetona- d_6 contendo o complexo *fac-Mn(CO) $_3$ (phen)(SO $_3$ CF $_3$)*, **Figura 9**. Inicialmente observa-se a presença de três espécies em solução: o complexo *fac-Mn(CO) $_3$ (phen)(SO $_3$ CF $_3$)*, o complexo *fac-Mn(CO) $_3$ (phen)(acetona) $^+$* e o *fac-Mn(CO) $_3$ (phen)(H $_2$ O) $^+$* . Essas três espécies foram observadas devido à labilidade do íon SO_3CF_3 , que se dissocia facilmente e permite a coordenação de uma molécula de solvente (acetona) e em menor concentração a coordenação da água (presente em pequena quantidade no solvente acetona- d_6). Após a adição de água, é observada a presença apenas do $\text{Mn(CO)}_3(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})^+$.

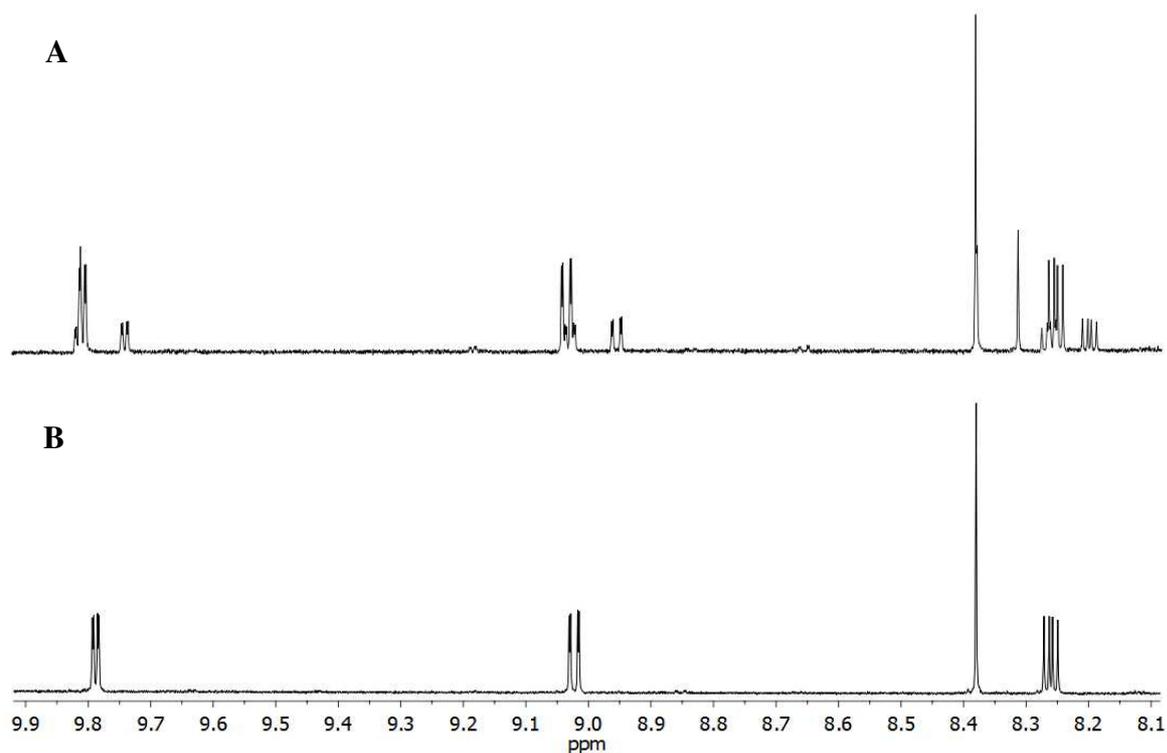


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H para o $\text{fac-Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ em $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ (A) antes e, (B) após a adição de água (10 μL).

Experimentos de ESI-MS foram realizados em diferentes meios, (100% H_2O , 50% H_2O : 50% CH_3CN e CH_3CN 100%) a fim de detectar as espécies presentes em solução, **Figura 10**. Em m/z 401, verifica-se o pico referente ao complexo **fac-4meim A e R**. Comparando-se os diferentes meios observa-se uma alteração na intensidade relativa do sinal em m/z 360, referente ao complexo $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3(4\text{-meim})\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})]^+$ (MM:719), possível intermediário no equilíbrio de dissociação do 4-meim, favorecido em fase aquosa. O pico observado em m/z : 308 nas soluções de H_2O , CH_3CN e $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ é referente ao fragmento $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]^+$ formado.

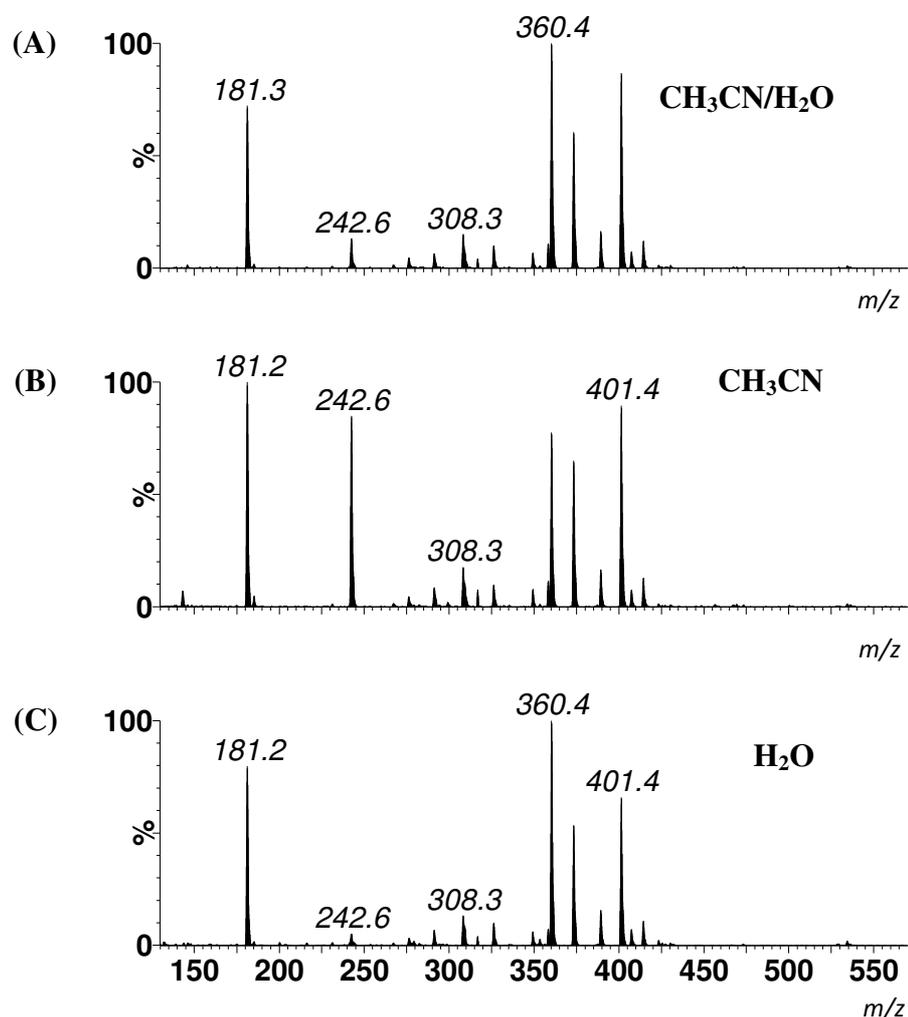


Figura 10. Espectros de massa do complexo *fac-4meim* [10^{-6} mol L^{-1}] em 50% CH_3CN e 50% H_2O (A), 100% CH_3CN (B), 100% H_2O (C).

Os experimentos de RMN e de ESI-MS demonstraram o efeito do solvente sob o complexo *fac-4meim*, bem como a elucidação estrutural e a estabilidade dos complexos formados. Essas características são importantes para elucidar as propriedades fotoquímicas descritas na **Seção 4.1.6**.

4.1.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho, feitos em solução de acetonitrila e diclorometano para o complexo *fac-4meim* e para os precursores, *fac-Mn(CO)₃(phen)(SO₃CF₃)* e *Mn(CO)₅Br*, são exibidos na **Figura 11**. A presença de bandas intensas entre 2050 e 1940 cm⁻¹ é consistente com o arranjo facial dos três ligantes CO na esfera de coordenação do manganês, como o esperado para simetria C_s típica de complexos tricarbonílicos⁶⁹. No complexo *fac-4meim* as duas vibrações (simétrica e assimétrica) dos ligantes CO equatoriais aparecem sobrepostas sendo observadas na região de menor frequência (1940 cm⁻¹), a banda em 2037 cm⁻¹ é referente as vibrações do CO axial. As demais bandas referentes às vibrações C=C, C=N, C-C-H estão atribuídas na **Tabela 4**.

A substituição do íon brometo pelo triflato causa um deslocamento das bandas da carbonila para maior energia, esse deslocamento é esperado uma vez que o triflato é mais lábil do que o haleto, fazendo com que a retrodoação de elétrons *d* para o ligante CO seja mais fraca, aumentando o caráter de tripla ligação da ligação C-O. Nota-se que o 4-meim é o melhor doador de elétrons para o centro metálico, devido a sua característica σ-doadora, fortalecendo a retrodoação Mn-CO.

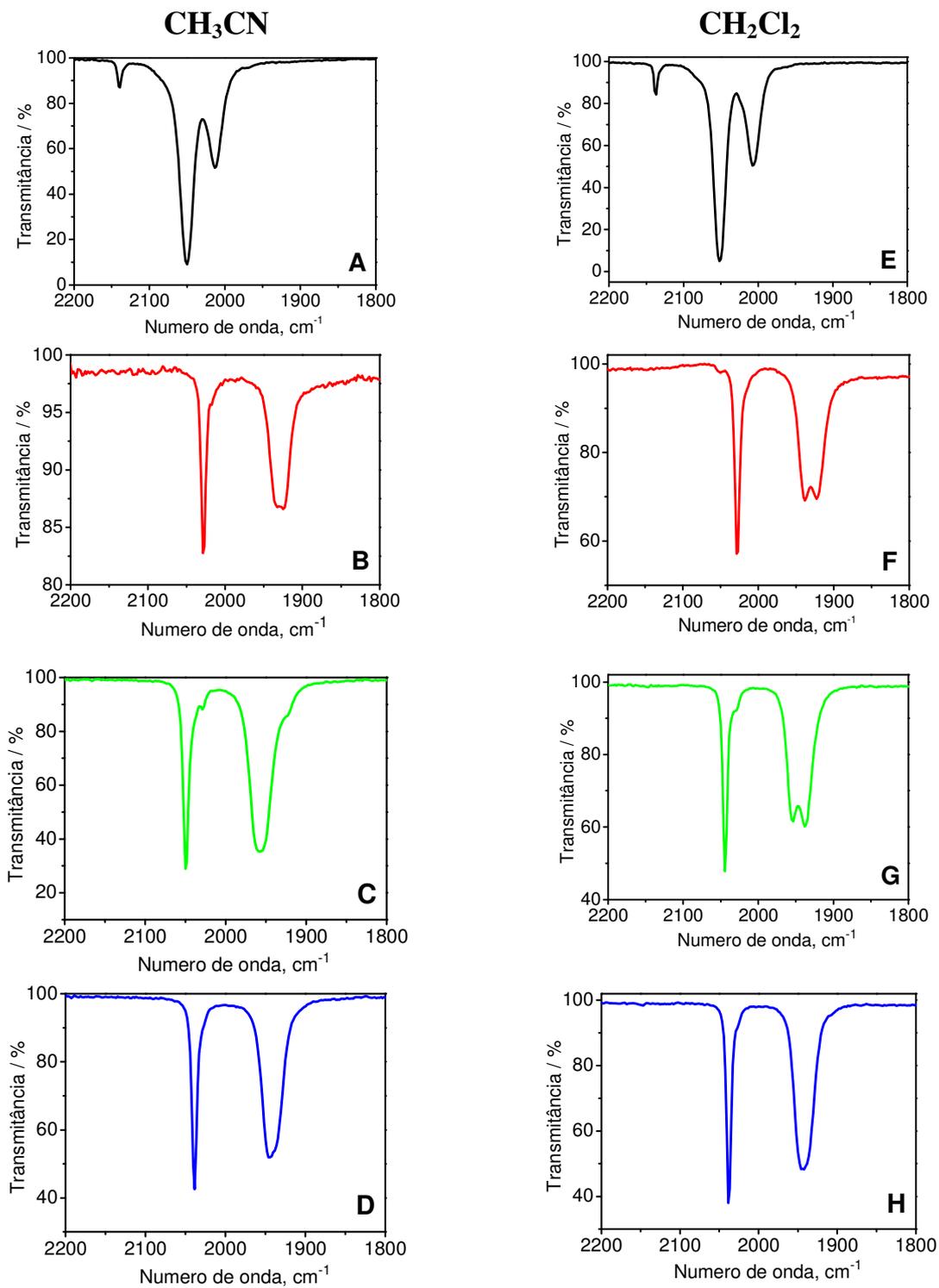


Figura 11. Espectros de infravermelho dos complexos: — $(\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br})$, — $\text{fac-Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}$, — $\text{fac-Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ e — fac-4meim em solução de CH_3CN e CH_2Cl_2 .

Tabela 4. Valores para os estiramento obtidos por espectroscopia de infravermelho para os complexos de Mn(I), em solução de CH₂Cl₂.

Composto	ν_{CO}	$\nu_{\text{C=C, C=N}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$
Mn(CO) ₅ Br	2138, 2051, 2006	-	-	-
Mn(CO) ₃ (phen)Br	2027, 1938, 1922	1606,1420	1262	-
Mn(CO) ₃ (phen)(SO ₃ CF ₃)	2044, 1955, 1937	1605,1420	1262	-
Mn(CO) ₃ (phen)(4meim) ⁺	2037, 1943	1606,1422	1262	3180

4.1.3. Espectroscopia de absorção eletrônica UV-Vis

As **Figuras 12A e B** apresentam os espectros de absorção para os complexos em CH₃CN. Os espectros eletrônicos para a série dos complexos de Mn mostram que a alteração do ligante altera as posições e intensidades relativas dos máximos de absorção, **Tabela 5**.

O espectro de UV-vis para o complexo *fac*-**4meim** é caracterizado por bandas intensas na região de 240-400 nm, similar a outros complexos de Mn(I)^{36,70}. A transição de menor energia encontrada é atribuída à transferências de carga metal-ligante (MLCT) $d_{\text{Mn}} \rightarrow \pi^*_{\text{phen}}$. Essa atribuição foi realizada baseando-se na intensidade da banda, efeitos solvatocrômicos, além dos cálculos teóricos, discutidos na **seção 4.1.4**. As bandas de maior energia observadas em 260 e 300 nm são atribuídas às transferências de carga internas do ligante (ILCT) $\pi \rightarrow \pi^*$.

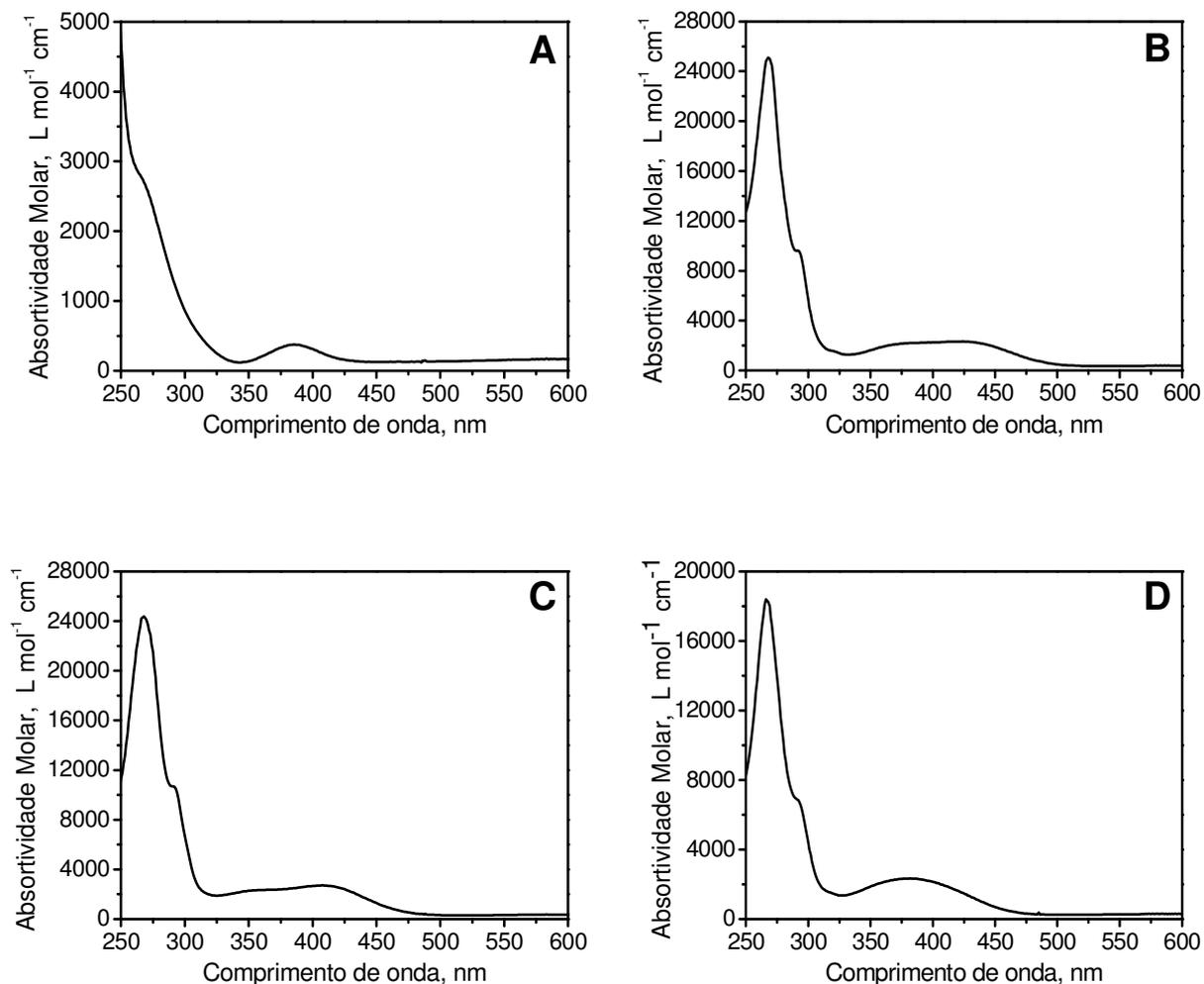


Figura 12. Espectros de absorção eletrônica para os complexos: (A) $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$, (B) *fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Br}$, (C) *fac*- $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{SO}_3\text{CF}_3)$ e (D) *fac*-4meim em solução de CH_3CN .

Tabela 5. Valores para os máximos de absorção UV-vis para a série de complexos de Mn(I) em CH_3CN .

Composto	λ máx (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$)	Atribuição
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$	386	370	MC
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\text{Br}$	384, 425	2300, 2200	MLCT
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{SO}_3\text{CF}_3)$	356, 407	2300, 2700	MLCT
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(4\text{meim})^+$	380	2300	MLCT

A substituição do ligante brometo (um forte doador- π) pelo ligante triflato (fraco receptor- π)⁷⁰ pode ser relacionada com o deslocamento da banda para maior energia em relação ao complexo ***fac-4meim***. Estes resultados também mostram que o deslocamento do brometo por um ligante doador- σ como o 4-meim, é um caminho efetivo de alterar a ordem das transições eletrônicas de menor energia, como observado nos espectros de infravermelho.

4.1.4. Cálculos teóricos para o complexo ***fac-4meim***

Os resultados experimentais são complementados por cálculos computacionais (DFT e TD-DFT usando programa G09-B3LYP/LANL2DZ com descrição PCM para o solvente acetonitrila). A otimização das estruturas dos isômeros adjacente e remoto do complexo ***fac-4meim*** explica a labilidade do ligante 4-meim no isômero adjacente, uma vez que o comprimento da ligação Mn-N(4-meim) para este isômero é maior do que a encontrada para o isômero remoto, 2,13 e 2,07 Å respectivamente, **Figura 13**. Na **Tabela 6** estão representados os valores dos comprimentos e ângulos de ligação teóricos para os isômeros **A** e **R**.

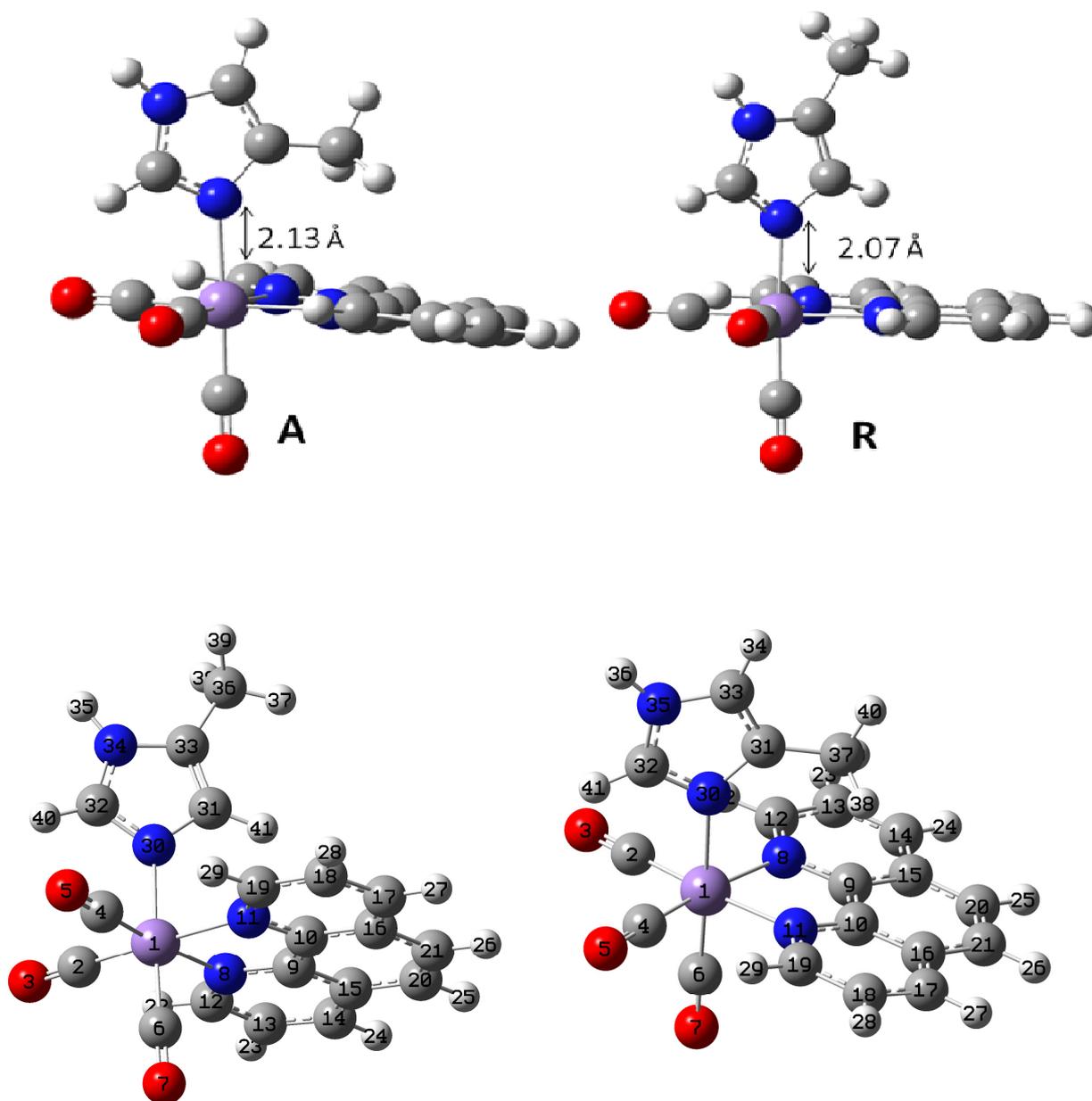


Figura 13. Estruturas otimizadas para os isômeros **A** e **R** (acima) e numeração utilizada na **Tabela 6** (abaixo).

Tabela 6. Comprimento e ângulos de ligação teóricos para o complexo *fac-4meim*, isômeros **A** e **R**.

	Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)		
	A	R	A	R	
Mn-C₂	1,81	1,81	C₂-Mn-N₁₁	173,9	174,2
Mn-C₄	1,81	1,81	C₄-Mn-N₈	173,8	174,2
Mn-C₆	1,82	1,82	C₆-Mn-N₃₀	178,4	180,0
Mn-N₈	2,07	2,07	N₈-Mn-N₁₁	80,0	81,0
Mn-N₁₁	2,07	2,07	N₈-Mn-N₃₀	92,5	88,8
Mn-N₃₀	2,013	2,07	N₁₁-Mn-N₃₀	92,4	88,8
C₂-O₃	1,17	1,17	C₂-Mn-C₄	92,2	91,3
C₄-O₅	1,17	1,17	C₄-Mn-C₆	90,3	91,3
C₆-O₇	1,17	1,17	C₂-Mn-C₆	90,4	91,3

O espectro de infravermelho teórico concorda com o obtido experimentalmente. São observadas três vibrações referentes às carbonilas em 1948 e 1935 cm^{-1} (assimétrico e simétrico) e 2013 cm^{-1} (simétrico). As outras bandas exibidas no espectro teórico são de C=C, C-N, C-H dos anéis aromáticos da fenantrolina e do imidazol, **Figura 14**.

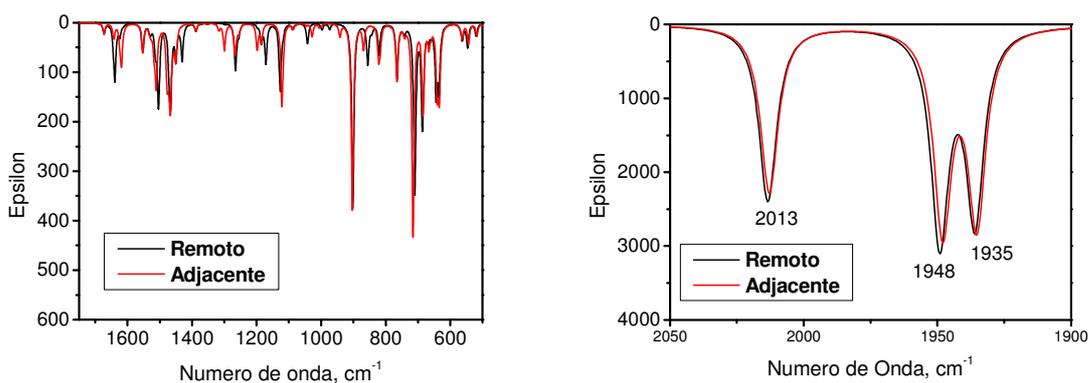


Figura 14. Espectro de infravermelho teórico para o complexo *fac-4meim*, isômeros **A** e **R**.

A composição orbital dos isômeros do *fac-4meim* revela que os orbitais moleculares HOMO (R = -6,71, A = -6,82 eV) e HOMO-1 (R = -7,00, A = -7,00 eV) apresentam mais de 40% de orbitais *d* do Mn. Os orbitais LUMO (-2,74 eV) e LUMO+1 (R = -2,54, A = -2,54 eV) são praticamente degenerados e constituídos majoritariamente de orbitais π^* da fenantrolina (>90%), favorecendo a MLCT ($d_{\text{Mn}} \rightarrow \pi^*_{\text{phen}}$). No isômero **A**, os orbitais HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 apresentam significativa contribuição de orbitais do ligante 4-meim: 30%, 25% e 44%, respectivamente, **Figura 15**. Enquanto que no isômero **R**, o HOMO é constituído de 25% de orbitais do 4-meim e o HOMO-2 de 60%.

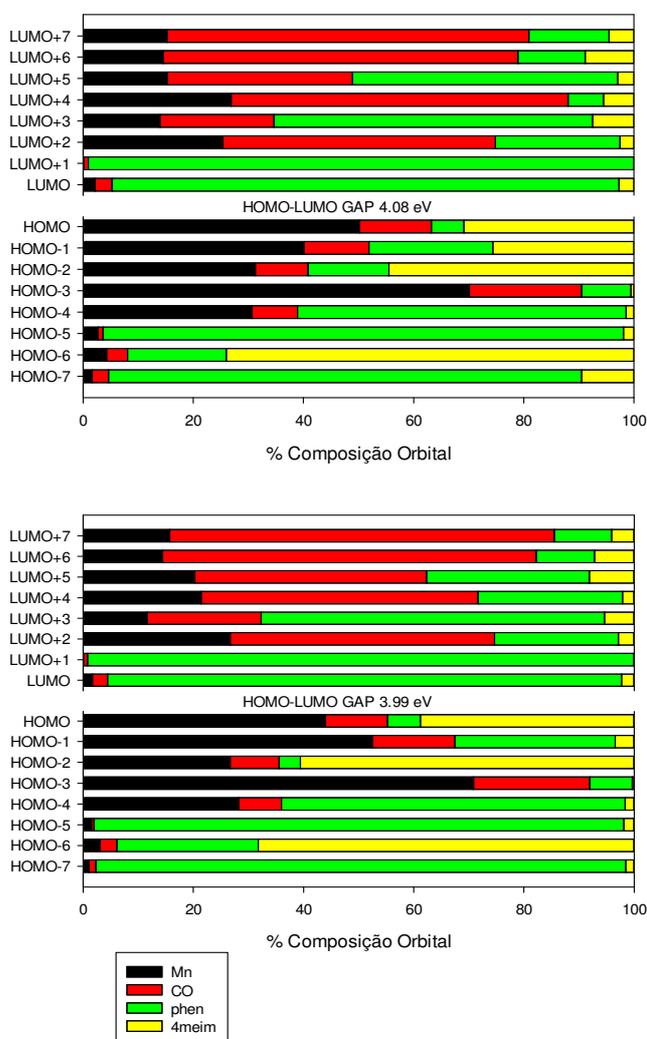


Figura 15. Composição dos orbitais para os isômeros adjacente e remoto do complexo *fac-4meim*, em CH₃CN.

Os orbitais LUMO+2 (-1,526 eV), LUMO+4 (-1,341), LUMO+6 (-0,938) e LUMO+7 (-0,778 eV) do isômero **A** são formados majoritariamente por orbitais π^* do CO. No isômero **R** a contribuição do CO é mais acentuada, sendo majoritária nos orbitais LUMO+2 (-1,469 eV), LUMO+4(-1,264 eV), LUMO+5 (-1,229 eV), LUMO+6 (-0,850) e LUMO+7 (-0,758 eV). Observa-se também uma maior contribuição do ligante 4-meim no LUMO+7 do isômero **A** quando comparado com o isômero **R**.

Os cálculos computacionais dependente do tempo (TD-DFT) foram realizados para a atribuição das transições eletrônicas observadas nos espectros UV-vis experimental. O espectro teórico é similar ao espectro experimental, apresentando duas bandas intensas em 200 e 260 nm e uma banda larga com máximo em 350 nm. Os espectros calculados para os isômeros **A** e **R** apresentaram as mesmas bandas, diferindo apenas nos valores de absortividade molar, principalmente para a banda em 260 nm, **Figura 16**.

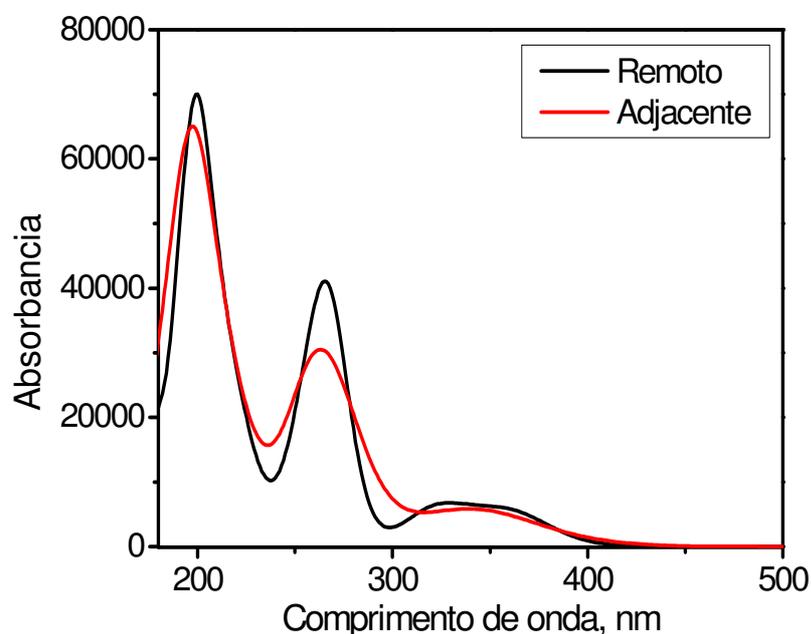


Figura 16. Espectro de UV-vis calculado para os isômeros **A** e **R** do complexo *fac*-4meim.

Nas **Tabelas 7 e 8** estão atribuídas as transições eletrônicas de maior força de oscilador para os isômeros **R** e **A**, respectivamente. As transições eletrônicas de menor energia (360-320 nm) predominantes nos espectros de absorção eletrônica são do tipo MLCT ($d_{Mn} \rightarrow phen$ e $d_{Mn} \rightarrow CO$).

Tabela 7. Valores de λ (nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuição) e atribuições para o complexo **R**

λ (nm)	f	Transições dominantes (percentual de contribuição)	Atribuição
360	0.0239	H-0 \rightarrow L+0(91%)	Mn 3d(49%) \rightarrow phen(94%)
350	0.0151	H-0 \rightarrow L+2(56%)	Mn 3d(43%) \rightarrow CO(45%)
349	0.0514	H-0 \rightarrow L+1(65%)	Mn 3d(49%) \rightarrow phen(96%)
344	0.0129	H-4 \rightarrow L+0(3%) H-3 \rightarrow L+0(82%)	Mn 3d(66%) \rightarrow phen(90%)
327	0.0158	H-1 \rightarrow L+0(22%) H-1 \rightarrow L+3(24%)	Mn 3d(48%) \rightarrow phen(50%)
323	0.0214	H-1 \rightarrow L+1(82%)	Mn 3d(49%) \rightarrow phen(95%)
312	0.0076	H-2 \rightarrow L+1(90%)	4meim(55%) \rightarrow phen(98%)
280	0.0140	H-3 \rightarrow L+5(21%) H-0 \rightarrow L+6(25%)	Mn 3d(55%) \rightarrow CO(52%)
268	0.2603	H-5 \rightarrow L+0(37%) H-0 \rightarrow L+3(29%)	phen(48%) \rightarrow phen(75%)
261	0.01653	H-0 \rightarrow L+3(23%)	Mn 3d(49%) \rightarrow CO(45%), phen(40%)
226	0.0257	H-2 \rightarrow L+6(35%) H-0 \rightarrow L+8(42%)	4meim(45%), Mn 3d (38%) \rightarrow CO(45%)
221	0.1277	H-4 \rightarrow L+5(25%)	phen(67%) \rightarrow phen(65%)

Tabela 8. Valores de λ (nm), força de oscilador (f), transições dominantes (percentual de contribuição) e atribuições para o complexo A

λ (nm)	f	Transições dominantes (percentual de contribuição)	Atribuição
365	0,0552	H-2→L+0(23%) H-1→L+0(44%)	Mn 3d(39%) → phen(81%)
354	0,0113	H-0→L+2(43%)	Mn 3d(49%) → CO(43%)
342	0,0175	H-0→L+1(71%)	Mn 3d (49%) → phen(89%)
329	0,0336	H-1→L+0(22%)	Mn 3d (38%) → phen(70%)
323	0,0218	H-2→L+1(20%) H-1→L+1(40%) H-0→L+4(24%)	Mn 3d (39%) → phen(72%)
317	0,0143	H-2→L+1(61%) H-1→L+1(29%)	4meim(36%), Mn(34%) → phen(98%)
281	0,0138	H-3→L+5(31%) H-0→L+6(25%)	Mn 3d(58%) → CO(47%)
268	0,0911	H-5→L+1(57%)	phen(70%) → phen(96%)
267	0,3621	H-5→L+0(50%) H-4→L+1(20%)	phen(48%) → phen(75%)
263	0,0509	H-1→L+6(29%)	Mn 3d(43%) → CO(54%)
252	0,1696	H-0→L+5(27%)	Mn 3d (40%) → phen(48%)
227	0,0223	H-6→L+1(72%) H-4→L+5(21%)	4meim(54%) → phen(85%)
221	0,1069	H-4→L+5(39%)	phen(67%) → phen(65%)

Os resultados teóricos obtidos permitiram uma maior compreensão sobre os espectros eletrônicos obtidos experimentalmente, além de indicar o caminho das reações de transferências de elétrons para o complexo **fac-4meim**.

4.1.5. Estudos fotoquímicos (espectroscópicos, eletroquímicos e resolvidos no tempo)

a) Reações fotoquímicas em solventes não aquosos

CH₂Cl₂: A fotólise do complexo **fac-4meim** em CH₂Cl₂ acompanhada pela técnica de UV-vis, com irradiação em 350 nm, leva à diminuição da banda em

380 nm (MLCT) e a formação de uma nova espécie com absorção em 560 nm. A reação fotoquímica é mantida em equilíbrio até 70 segundos, exibindo um ponto isobéstico em 432 nm, **Figura 17A**.

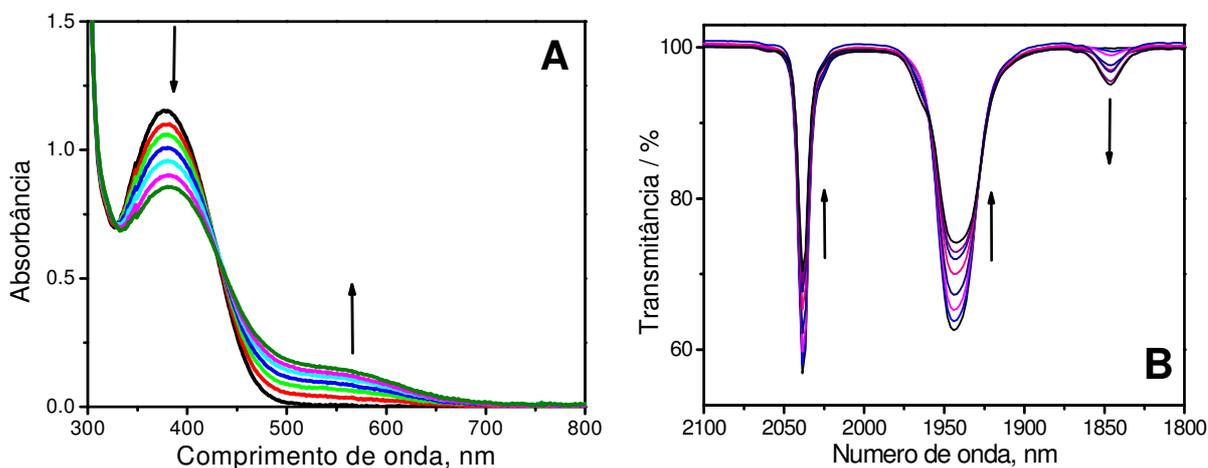


Figura 17. Fotólise contínua do *fac*-4meim com irradiação a 350 nm em solução de CH₂Cl₂ ($[fac\text{-}4meim] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ einstein s}^{-1}$) durante 1 min (medidas de 10 em 10 segundos) acompanhada por: A) UV-vis, B) IV.

No espectro de RMN de ¹H após irradiação observa-se apenas o alargamento de todos os sinais, incluindo aqueles referentes ao solvente, **Figura 18**. No espectro de RMN de ¹³C não foram observadas mudanças significativas tanto no sinal referente à carbonila quanto aos sinais referentes aos ligantes phen e 4-meim indicando que a forma facial é mantida durante o tempo de irradiação da amostra. Isto sugere que a fotólise converte o complexo *fac*-4meim para uma molécula paramagnética, provavelmente espécies do tipo {(Mn^{II}(phen^{•-}))}. Contudo, quando a fotólise em CH₂Cl₂ é acompanhada por IV as bandas de estiramento do CO do complexo (2038 e 1943 cm⁻¹) diminuem de intensidade e uma nova banda a 1846 cm⁻¹ é formada, **Figura 17B**. Com base em complexos similares da literatura⁷¹⁻⁷⁴ e nos cálculos teóricos, os dados podem ser interpretados pela proximidade de energia dos orbitais π*(phen^{•-}) e

$\pi^*(\text{CO})$ favorecendo a mistura dos mesmos. Neste caso, a densidade eletrônica em ($\text{phen}^{\bullet-}$) desloca-se para o orbital π^* do CO através do metal, enfraquecendo a ligação C–O e, conseqüentemente desloca o $\nu(\text{CO})$ para frequências mais baixas. Cabe ressaltar que a ($\text{phen}^{\bullet-}$) é um bom doador- σ e o 4-meim é um bom aceptor- π para o centro metálico de Mn(II) resultando em maior densidade eletrônica no Mn(II).

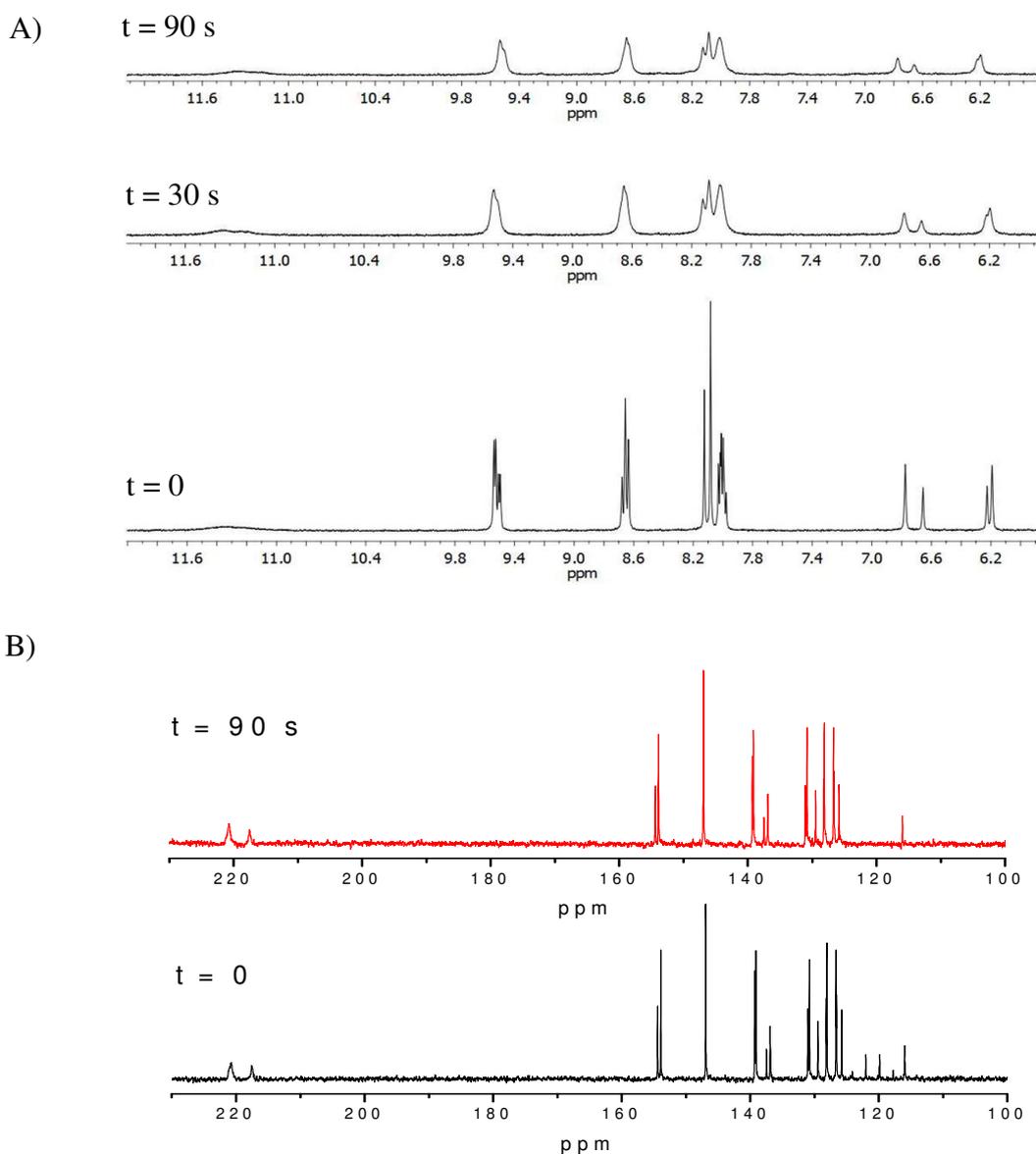


Figura 18. (A) RMN de ^1H e (B) RMN de ^{13}C obtidos durante fotólise contínua do complexo *fac*-**4meim** com luz de 350 nm em CD_2Cl_2 , $I_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ einstein}\cdot\text{s}^{-1}$

Para uma melhor avaliação da fotólise a 350 nm iniciou-se uma investigação das mudanças nas absorções UV-vis na escala de tempo de nanosegundos. Para isso iniciou-se experimentos de fotólise resolvida no tempo com sistema de detecção UV-Vis. Para evitar a fotólise do complexo e dos produtos secundários, preparou-se uma solução estoque do complexo e para cada excitação com laser, no comprimento de onda de 355 nm, uma cubeta espectrofotométrica foi preenchida (4,0 mL) e irradiada com quatro pulsos de intensidade 8 mJ/pulso e duração de 1 ns cada pulso, a solução foi descartada a cada medida a fim de evitar a degradação da amostra.

A **Figura 19** mostra o espectro da diferença de absorção (ΔA) obtido para o complexo ***fac-4meim*** após irradiação, em CH_2Cl_2 . Observa-se uma absorção larga e negativa entre 300 e 400 nm com máximo a 370 nm (na mesma região da banda de MLCT observada no estado fundamental) e absorções positivas a aproximadamente 480, 550 e 610 nm que são atribuídas ao ânion radicalar fenantrolina⁷⁵. A absorção negativa ocorre na mesma região da absorção larga no visível observada para ***fac-4meim*** indicando que o complexo no estado excitado retém sua estrutura de estado fundamental sugerindo a formação do estado excitado de MLCT³ $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CO})_3(\text{phen}^{\bullet-})\}$. Espectros resolvidos no tempo semelhantes foram observados para os complexos homólogos de Re (I) ***fac***- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{im})]$ ⁷⁶. Pode-se observar, também, uma absorção larga e positiva em 450 - 650 nm.

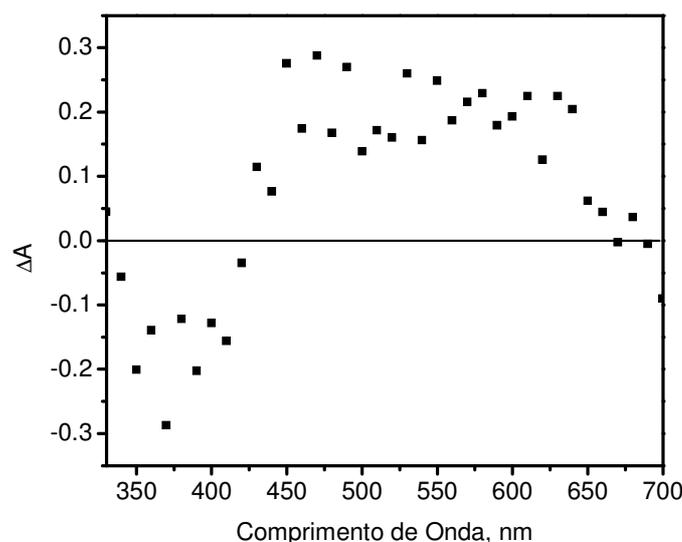


Figura 19. Espectro da diferença de absorção do complexo *fac-4meim* ($10 \mu\text{mol.L}^{-1}$), em CH_2Cl_2 , medidos 10 ns após excitação com laser a 355 nm.

Os experimentos de fotólise também foram acompanhados por RPE, **Figura 20**. Antes de iniciar a irradiação não é observado nenhum sinal de manganês, como o esperado para um complexo d_6 , campo baixo, diamagnético. Após irradiação observa-se o aparecimento de um sinal típico de Mn(II), configuração d^5 , com as seis desdobramentos hiperfinos de baixa resolução, e amplitude de 518 G. Com o aumento no tempo de irradiação observa-se o aumento da concentração de Mn(II) presente em solução. O perfil do espectro permanece inalterado durante a fotólise, apenas sua intensidade aumenta com o tempo de irradiação, mostrando que o produto da fotólise mantém a geometria octaédrica ao redor do centro metálico de Mn(II). O sinal de Mn(II) permanece por três dias, a temperatura ambiente e ausência de oxigênio.

É interessante observar que o aumento da concentração de Mn(II) durante a fotólise é coerente com o alargamento dos sinais de RMN de ^1H .

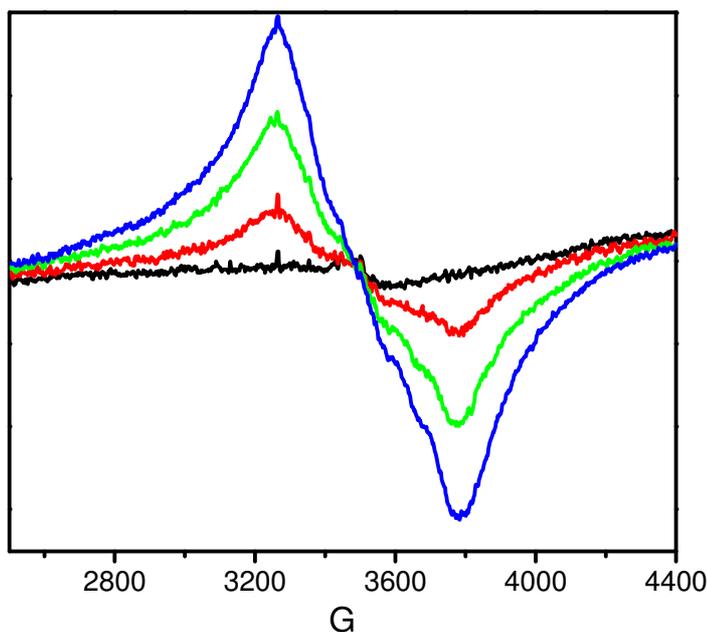


Figura 20. Espectro de RPE do complexo *fac-4meim* em CH_2Cl_2 durante fotólise, irradiação em 350 nm.

CH_3CN : A irradiação com luz contínua de 350 nm do *fac-4meim* em solução de CH_3CN levou a um consumo mais lento do máximo de absorção a 380 nm com concomitante formação de dois ombros largos a 431 nm e 512 nm, **Figura 21A**. A solução torna-se avermelhada com o aumento no tempo de irradiação.

As alterações espectrais observadas no espectro de IV durante a fotólise foram similares aquelas observadas em solução de CH_2Cl_2 . A banda referente ao $\nu(\text{CO})$ em 1943 cm^{-1} é estabilizada após 2 minutos de irradiação e a banda em 1860 cm^{-1} apresenta maior intensidade relativa, quando comparado com o espectro em CH_2Cl_2 , indicando uma maior formação da espécie $\text{Mn}(\text{II})(\text{phen}\cdot^-)$ (**Figura 21B**).

A fotoquímica do *fac-4meim* em CH_3CN é alterada na presença de $0,1\text{ mol L}^{-1}$ do sal PF_6TBA , **Figuras 21C e D**. Os espectros sucessivos de UV-vis resultaram no aparecimento de duas bandas largas e intensas em 638 e 763 nm. A fotólise acompanhada pela espectroscopia de UV-vis não mostra nenhum

período de indução, e existe ponto isobéstico a 410 nm. A solução de coloração inicial amarela tornou-se avermelhada e posteriormente verde com evolução de gás oxigênio. O espectro de absorção da solução no final da fotólise pode estar relacionado com espécies binucleares de manganês apresentando pontes μ -oxo como descritos na literatura^{77,78}. O mesmo comportamento fotoquímico foi observado nas fotólises de **fac-4meim** na presença de acetato de sódio, embora a espécie verde seja produzida mais lentamente do que em solução de CH₃CN/PF₆TBA. Contudo, as mudanças espectrais na $\nu(\text{CO})$ durante o percurso da fotólise foi independente da presença de sal.

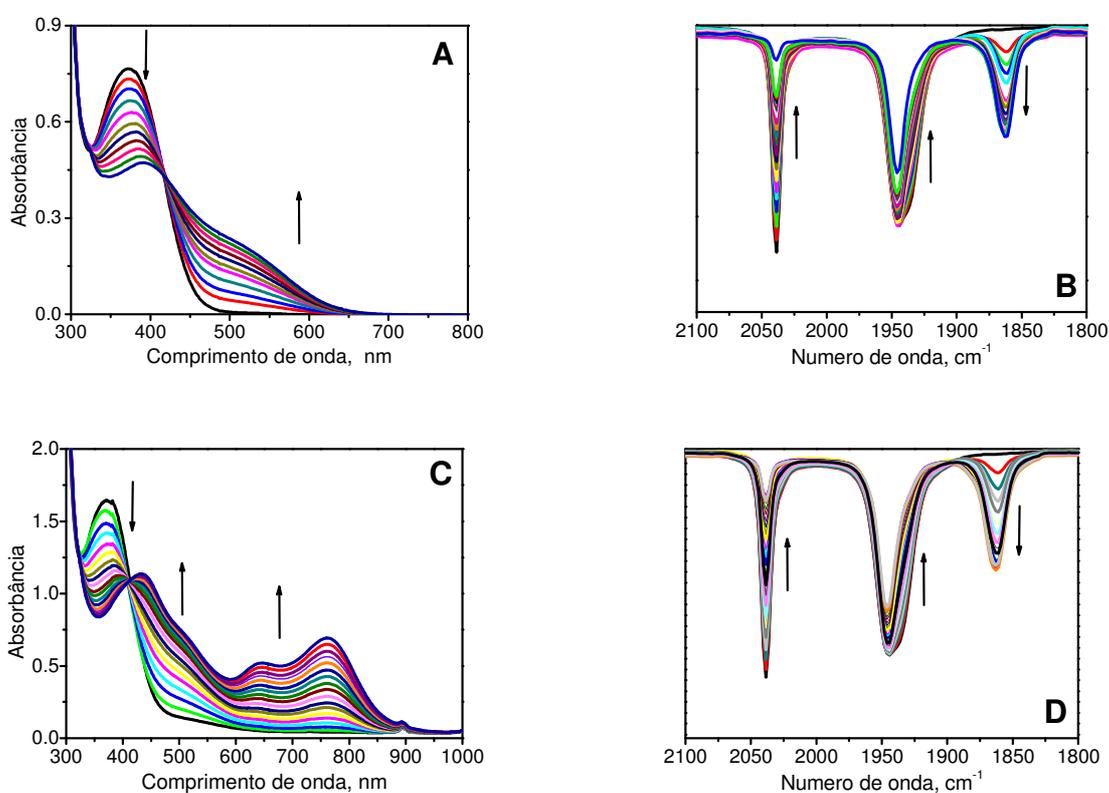


Figura 21. Fotólise contínua do **fac-4meim** com irradiação a 350 nm ($[\text{fac-4meim}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $I_0 = 1 \times 10^{-9} \text{ einsteins}^{-1}$) durante 1 min (medidas de 10 em 10 segundos) acompanhada por: A) UV-vis e B) IV em solução pura de CH₃CN e C) UV-vis e D) IV em solução de CH₃CN na presença de PF₆TBA.

A **Figura 22** mostra o espectro da diferença de absorção (ΔA) obtido para o complexo *fac-4meim* após irradiação, em CH_3CN . Observa-se uma absorção larga e negativa entre 300 e 400 nm com máximo a 370 nm (na mesma região da banda de MLCT observada no estado fundamental) e uma absorção positiva em 480 nm atribuída ao ânion radicalar fenantrolina⁷⁵. Novamente a absorção negativa sugere a formação do estado excitado de MLCT³ $\{\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CO})_3(\text{phen}^{\bullet})\}$.

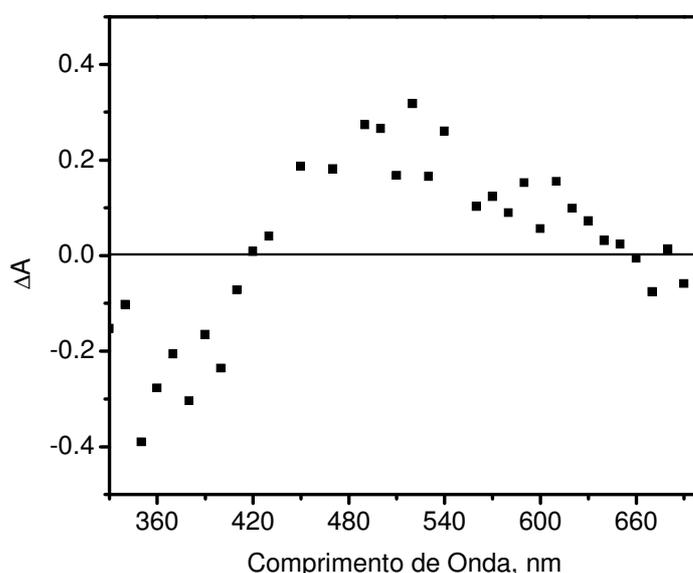


Figura 22. Espectro da diferença de absorção do complexo *fac-4meim* ($10 \mu\text{mol.L}^{-1}$), em CH_3CN , medidos 10 ns após excitação com laser a 355nm.

A fotólise do *fac-4meim* foi também acompanhada por RMN de ^1H em solução de CD_3CN , **Figura 23**. Antes da irradiação observa-se a presença dos sinais referentes aos isômeros **A** e **R**, **Figura 23A**. Após 90 s de irradiação em 350 nm observa-se o consumo do isômero **A** enquanto que o isômero **R** permanece estável em solução. O consumo do isômero **A** é concomitante com a formação de seis novos sinais, como pode ser observado na **Figura 23B**. Estes novos sinais sugerem a formação de novos compostos, produtos da fotólise. A atribuição dos produtos formados não foi possível

devido a sobreposição dos sinais referentes aos produtos formados com os sinais referentes ao isômero **R**. Comparado com o espectro observado em CD_2Cl_2 , onde ocorre um alargamento dos sinais durante a fotólise devido a formação de Mn(II) , em CH_3CN esse alargamento foi menos pronunciado, e a formação de novos produtos pode ser vista.

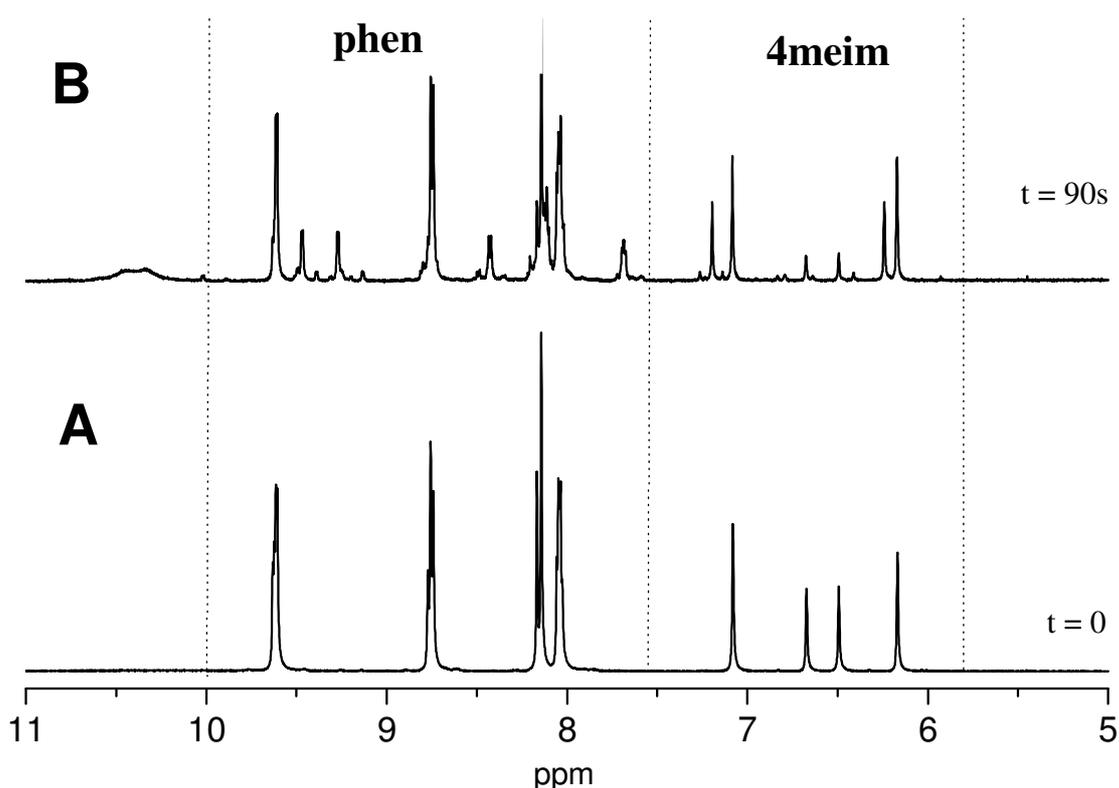


Figura 23. Espectros de RMN de ^1H do complexo *fac*-**4meim** em solução de CD_3CN , (A) antes e (B) após irradiação de 90 s em 350 nm.

A fotólise acompanhada por RPE mostrou comportamento similar ao observado em solução de CH_2Cl_2 . No entanto as hiperfinas aparecem mais definidas. O sinal típico de Mn(II) apresentou amplitude de 480 G com $g = 2,003$ e largura de linha 86 G. A presença de PTBA não alterou o sinal de Mn(II) . Através desses experimentos pode-se concluir que a geometria octaédrica é mantida e a concentração de Mn(II) aumenta com o aumento no

tempo de irradiação. Não foram identificados outros estados de oxidação para o Mn, nos produtos da fotólise, **Figura 24**.

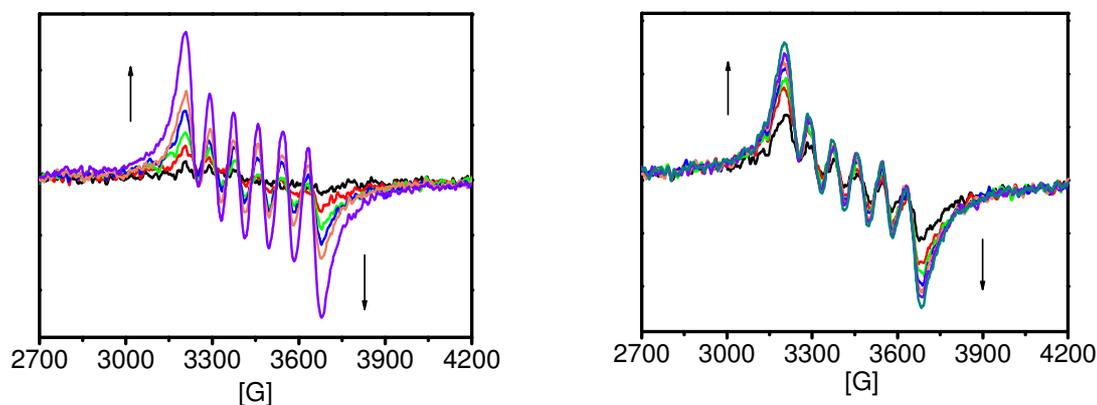


Figura 24. Espectros de RPE obtido durante a fotólise do complexo *fac-4meim* em (A) CH₃CN e (B) CH₃CN e PTBA.

b) Reações fotoquímica em soluções aquosas

A **Figura 25** mostra as alterações no espectro de UV-vis para o complexo *fac-4meim* durante fotólise em solução de CH₃CN e em misturas de CH₃CN/H₂O nas proporções 0, 27, 75 e 100% de H₂O. Com o aumento da quantidade de água a absorção em 370 nm diminuiu em intensidade e quatro novas absorções largas apareceram a 401, 531, 653 e 787 nm, **Figura 25D**. Em 100% de água a solução do complexo *fac-4meim* inicialmente amarela, torna-se verde com a irradiação e há liberação de grande quantidade de bolhas na solução. As alterações espectrais no UV-vis em água pura são semelhantes às encontradas em soluções de CH₃CN/ PF₆TBA.

Uma vez que uma grande quantidade de bolhas foi observada, a variação do pH da solução com o tempo de irradiação também foi acompanhada (**Figura 26A e B**). Em concordância com as mudanças espectrais no UV-vis duas etapas distintas de variação de pH foram observadas com dois pontos de inflexão a pH ~8,1 e pH ~8,9. Isto sugere que o aumento do número de

oxidação do centro metálico foi seguido por mudanças de pKa de espécies formadas.

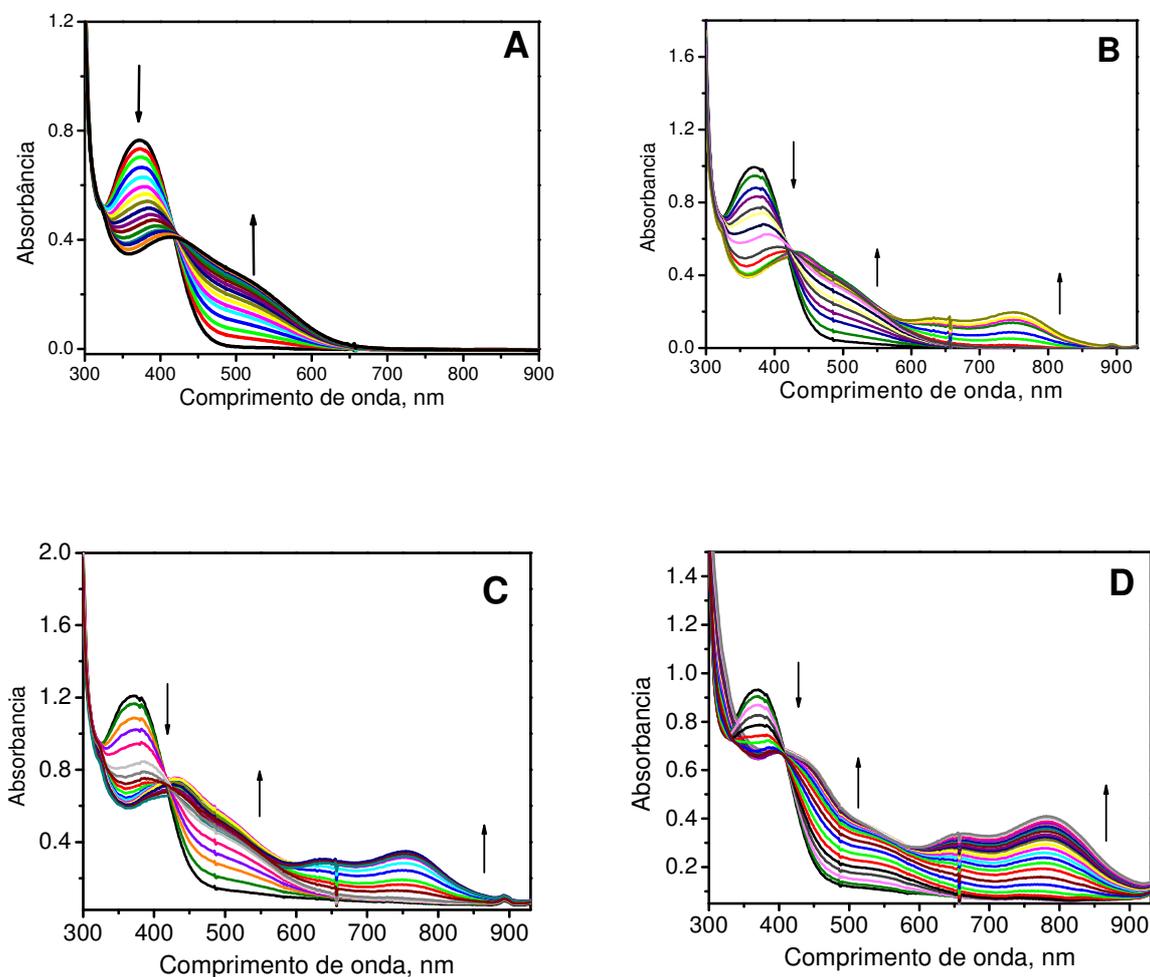


Figura 25. Espectros de UV-vis obtidos durante fotólise em 350 nm do complexo *fac-4meim* em soluções de CH₃CN/H₂O nas proporções (%): A) 100/0, B) 50/50, C) 25/75 e D) 0/100.

Quando a fotólise do *fac-4meim* é realizada em solução de D₂O ou na presença de outros sais, nota-se que a eficiência da formação da espécie verde é dependente do sal adicionado e do pH inicial do meio.

A **Figura 26** mostra que a substituição de H₂O (**Figura 26B**) por D₂O (**Figura 26D**) altera o pH inicial da solução do *fac-4meim* de 8,1 para 7,6.

A fotólise em D₂O acompanhada por UV-vis mostra um período de indução de 100 s para a geração da espécie verde (maior do que a observada em H₂O), além de um aumento de 2,6 unidades de pH e presença de somente um ponto de inflexão em 8,75 (**Figura 26C e D**). Em comparação com a fotólise em H₂O, as mudanças espectrais no UV-vis da fotólise em D₂O diferem somente pela intensidade das banda e não diferem em energia. A reorganização estrutural das várias espécies produzidas durante o processo fotoredox pode ser significativamente menor em D₂O que em H₂O. Considerando que a ponte μ -oxo do complexo de Mn produzida possui caráter básico e que a desprotonação da água no complexo é necessária para se obter a ponte μ -oxo-(complexo de Mn) parece que, quanto maior o valor do pH da solução inicial do complexo, mais fácil é a desprotonação.

O valor de pH da solução aquosa do complexo **fac-4meim** contendo 0,1 mol L⁻¹ de CH₃COONa é 8,1 e as alterações espectrais de UV-vis durante fotólise mostram a formação da espécie verde em solução somente após fotólise exaustiva (**Figura 27 A e B**).

Por outro lado, quando a fotólise do **fac-4meim** foi realizada em solução aquosa contendo 0,1 mol L⁻¹ de KH₂PO₄ o valor de pH inicial foi de 4,3 e nenhuma variação de pH foi observada ao longo do tempo de irradiação da amostra (**Figura 27D**). Além disso, as variações espectrais no UV-vis (**Figura 27C**) observadas durante a fotólise reproduziu o que foi observado num primeiro estágio de irradiação do **fac-4meim** em água pura ($\lambda_{\text{max}} = 556 \text{ nm}$) (**Figura 27A**). Mesmo depois de fotólise exaustiva, nenhuma variação espectral relacionada com a formação da espécie verde pode ser detectada na solução.

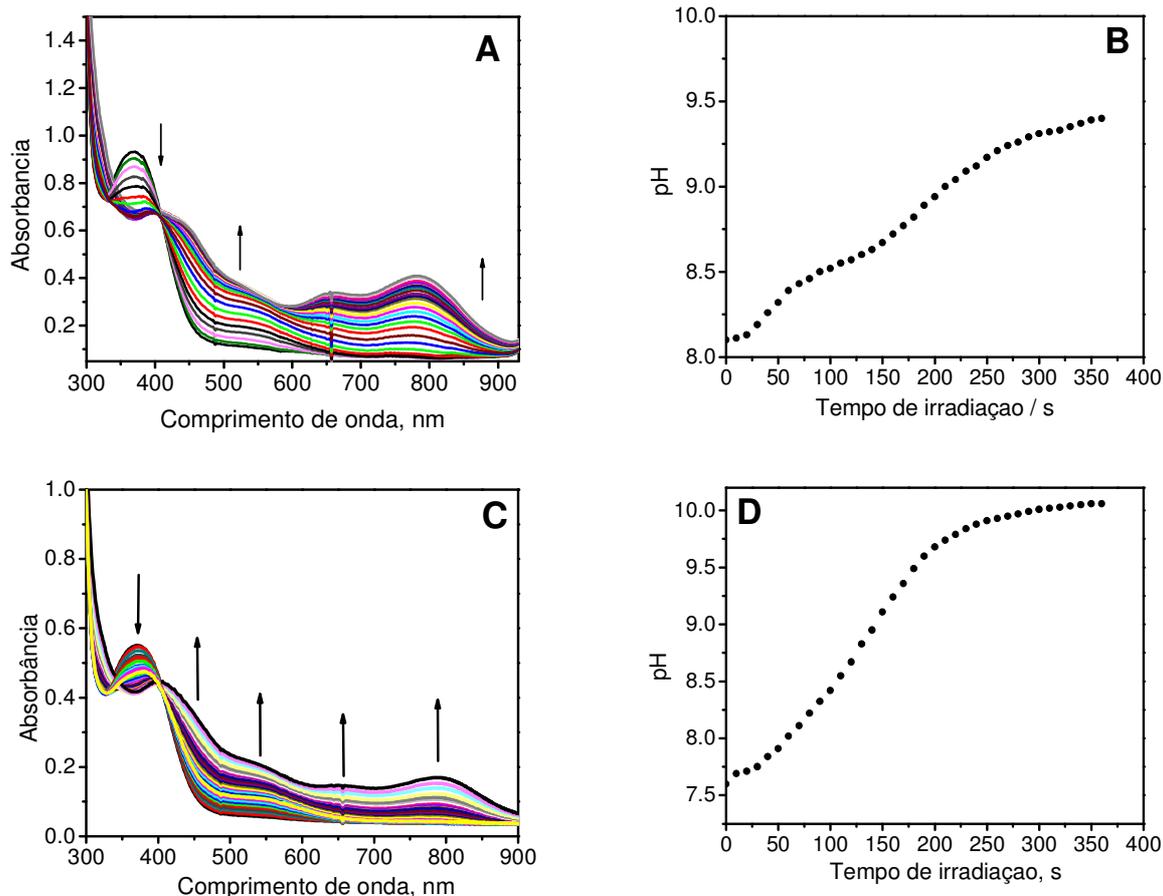


Figura 26. Fotólise contínua do *fac-4meim* em 350 nm ($t_{\text{total de irradiação}} = 350$ s, $I_0 = 1 \times 10^{-9}$ einstein s^{-1}) acompanhada por UV-vis em: A) H₂O e C) D₂O e mudanças de pH da solução em função do tempo de irradiação em: B) H₂O e D) D₂O.

Esta dependência com a presença do próton na produção da espécie verde é consistente com as propriedades de transferência de elétrons demonstradas para o FSII⁷⁹. Além disso, a evolução de bolhas durante a fotólise do *fac-4meim* em solução aquosa foi observada somente no caso em que o valor de pH da solução inicial do complexo (sem irradiar) era maior que 7,5.

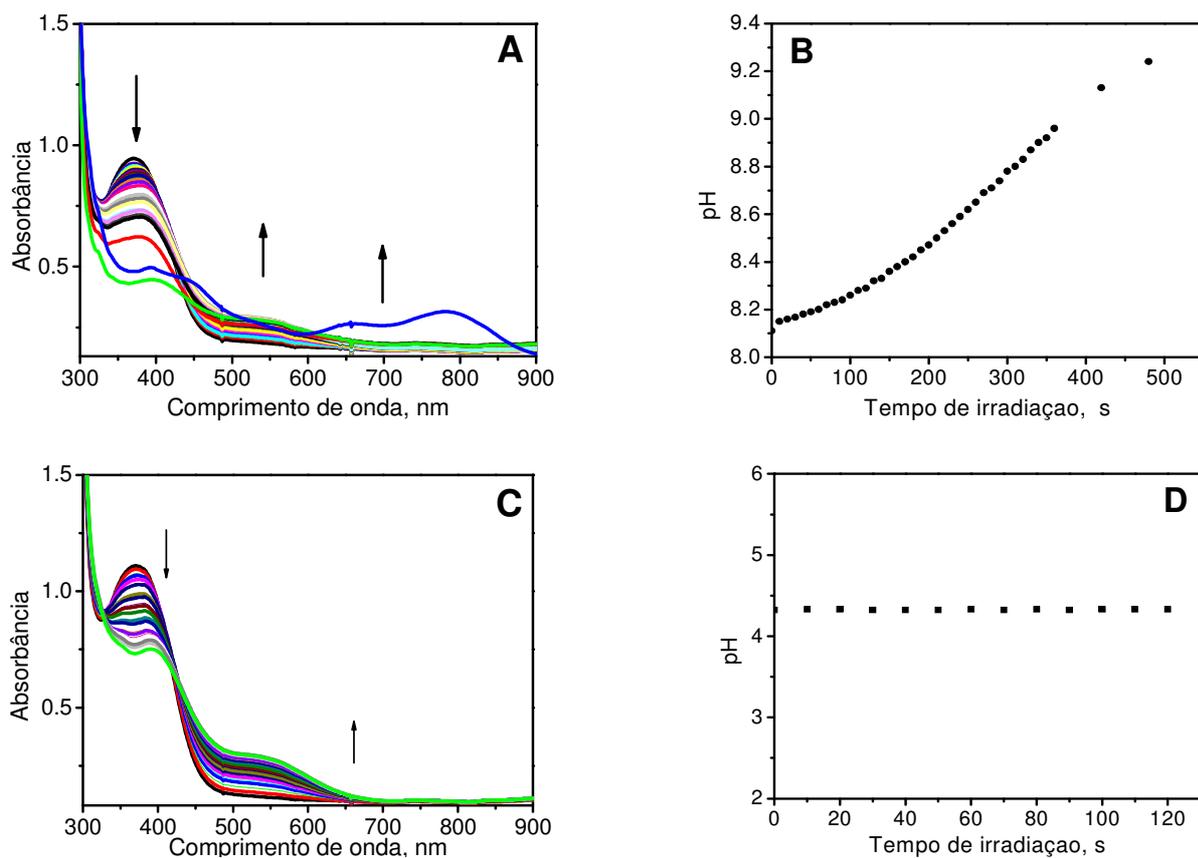


Figura 27. Fotólise contínua do *fac-4meim* em 350 nm ($t_{\text{total de irradiação}} = 350$ s, $I_0 = 1 \times 10^{-9}$ einstein s^{-1}) acompanhada por UV-vis em água na presença de: A) CH_3COONa e C) KH_2PO_4 ; mudanças de pH em função do tempo de irradiação da solução aquosa do complexo na presença de: B) CH_3COONa e D) KH_2PO_4 .

A fotólise do *fac-4meim* foi também acompanhada por RMN de ^1H em solução de D_2O , **Figura 28**. Antes da irradiação observa-se a presença dos sinais referentes aos isômeros A e R e do aquo-complexo. Após 90 s de irradiação em 350 nm observa-se o desaparecimento do isômero **A**, concomitante com a formação de uma nova espécie constituída de duas phen não equivalentes e um imidazol (phen: 9,25 (2H, d), 8,45 (2H, d), 8,27 (2H, d), 8,09 (2H), 7,90(2H, s), 7,84(2H, m), 7,71 (2H, s), 7,65 (2H, m), 4meim: 6,81 (s, 2H), 2,24 (s, 3H, CH_3). O singlete em 8,4 referente ao H(H-O-H) do aquo-complexo após irradiação transforma-se em um dubleto, indicando a interação do N-H(imidazol) com o

H(H-O-H) do aquo-complexo, sugerindo a formação de uma espécie constituída do *fac-4meim* e do aquo-complexo, coordenados através de uma ligação de hidrogênio.

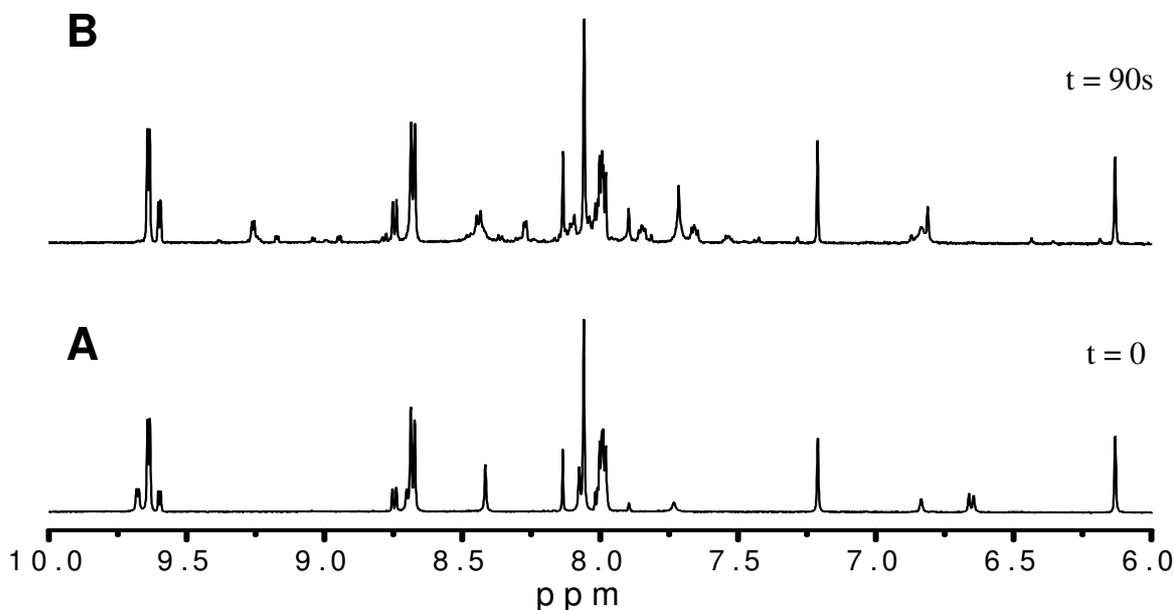


Figura 28. Espectros de RMN de ¹H do complexo *fac-4meim* em solução de D₂O, antes e após irradiação de 90 s em 350 nm.

A presença de Mn(II) foi novamente detectada por medidas de RPE durante fotólise em solução aquosa do complexo *fac-4meim*, **Figura 29**. A formação de Mn(II) durante a fotólise foi confirmado por espectro de RPE em água à temperatura ambiente. Inicialmente uma pequena concentração de Mn(II) já pode ser observada, indicando que a presença de moléculas de água facilitam a oxidação do Mn(I). O sinal apresentou amplitude de 500 G, com $g = 2,003$ e largura de linha 90 G.

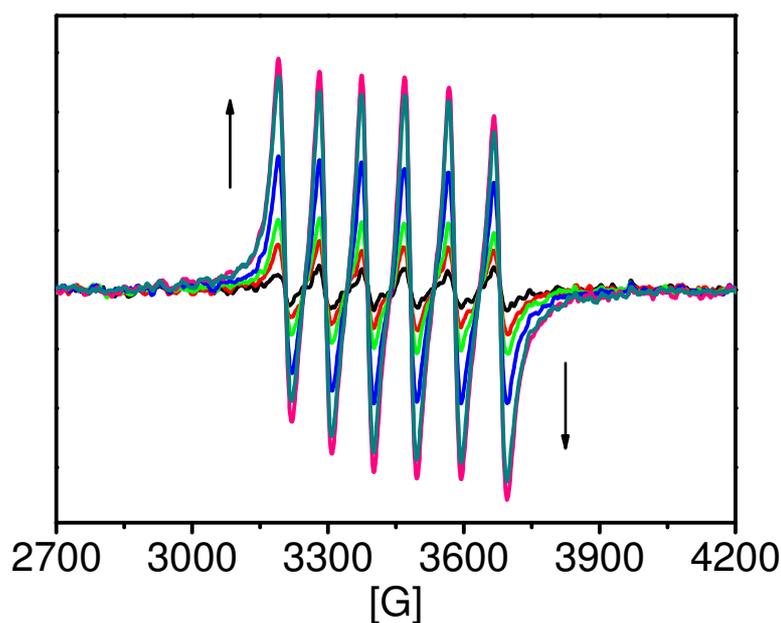


Figura 29. Espectros de RPE obtidos durante fotólise (0, 30, 80, 240 e 330 s de irradiação em 350 nm) do complexo *fac-4meim* em água.

Esses resultados indicam que a fotólise do complexo *fac-4meim* leva a formação de uma espécie paramagnética de Mn(II), a formação dos produtos é dependente do solvente utilizado e da quantidade de irradiação que a solução de complexo é submetida.

4.1.6. Reações de transferência de elétrons intermoleculares

As propriedades doadoras de elétrons fotoinduzidas do *fac-4meim* foram avaliadas frente ao receptor de elétrons metilviologênio (MV^{2+})⁷⁹⁸. Para estes experimentos foram preparados soluções aquosas do complexo ($1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹) contendo $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ de MV^{2+} , as amostras foram irradiadas em 350 nm por 10 s. Estes experimentos foram avaliados tanto em H₂O quanto em D₂O, e também na presença e ausência de sais tais como $0,1$ mol L⁻¹ de KH₂PO₄ e $0,1$ mol L⁻¹ de CH₃COONa, todos sob atmosfera inerte.

H₂O. A **Figura 30A** mostra as alterações espectrais observadas na reação térmica de uma solução do *fac-4meim* e MV²⁺ em água pura imediatamente após 10 s de irradiação a 350 nm e também o espectro da solução antes da irradiação ($t_{\text{irrad}} = 0$). Antes da irradiação, o espectro de absorção da mistura mostra a absorção do complexo *fac-4meim* em 370 nm (solução amarela). Após 10 s de irradiação, a reação entre o produto da fotólise e o MV²⁺ foi acompanhada por UV-vis. Observou-se que a solução ficou azul com a formação de uma absorção com máximo ao redor de 605 nm e um pico a 394 nm devido a redução do MV²⁺ para MV^{•+}⁸⁰. A reação de formação do MV^{•+} é lenta (>10 h) e durante todo este tempo é mantido um ponto isobéstico a 415 nm e 496 nm, indicando a formação de uma única espécie. Observou-se que a solução azul intensa persistiu na solução mais que 2 dias na ausência de oxigênio.

CH₃COONa. Os experimentos foram repetidos adicionando 0,1 mol L⁻¹ de CH₃COONa na mistura *fac-4meim*/MV²⁺, **Figura 30B**. Embora mais lento (a absorção característica do radical MV^{•+} apareceu em solução somente após dois minutos do término da irradiação) observou-se uma reação térmica semelhante da que foi obtida em água pura para a reação MV²⁺ → MV^{•+}. A espécie azul produzida também persistiu em solução por mais que 2 dias na ausência de oxigênio.

KH₂PO₄. Ao contrário, a adição de fosfato (0,1 mol L⁻¹) leva a conversão imediata (poucos segundos) do MV²⁺ para MV^{•+}. Contudo, o radical MV^{•+} gerado é consumido lentamente como pode ser visto na **Figura 30C**.

D₂O. Em D₂O não se observou alterações espectrais que indicassem a formação de espécies reduzidas radicalares de MV^{•+} mesmo após fotólise exaustiva. Os espectros de UV-vis obtidos após irradiação reproduziu o espectro de absorção do primeiro estágio da fotólise, **Figura 30D**.

Estes resultados mostraram que a reação de **TE** fotoinduzida é ativada em água somente em certas condições. A presença de acetato faz com que produção de $MV^{•+}$ seja lenta, mas uma vez formada, esta espécie permanece em solução por longos períodos de tempo (observação da coloração azul após dias na ausência de oxigênio). O solvente D_2O inibe a redução do íon MV^{2+} e na presença de fosfato a reação de **TE** não é eficiente.

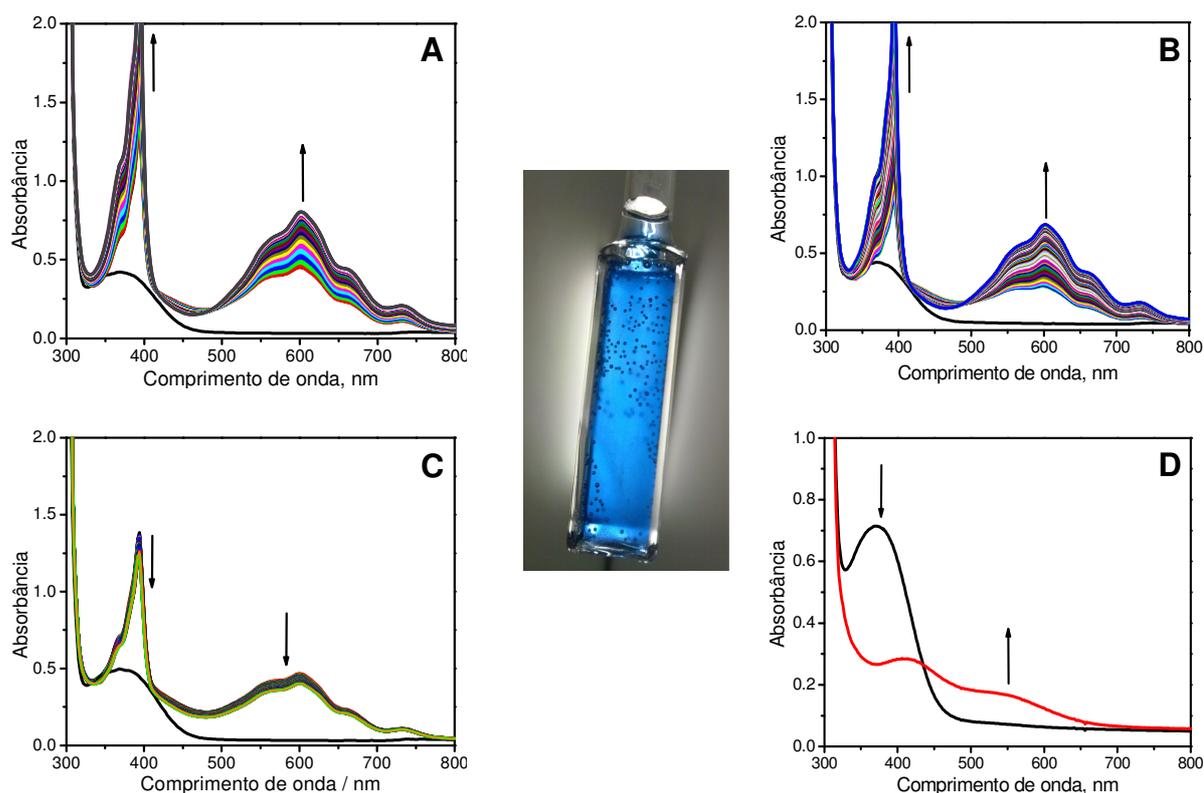


Figura 30. Mudanças espectrais que acompanham a formação de metilviologênio reduzido ($MV^{•+}$) a partir da reação térmica de soluções aquosas contendo a mistura *fac-4meim*/ MV^{2+} , após 10 s de irradiação a 350 nm: A) H_2O , B) H_2O/CH_3COONa , C) H_2O/KH_2PO_4 (neste caso é observado o consumo do máximo de absorção do $MV^{•+}$) e D) D_2O .

A reação de transferência de elétrons fotoinduzida na presença de MV^{2+} também foi acompanhada por RPE e simultaneamente após a irradiação da amostra na cavidade, é formado um sinal com largura de linha de 40 G,

característico do $MV^{•+81}$ o valor de g encontrado (2,003) é muito próximo ao encontrado para o elétron livre que é de 2,002, **Figura 31**.

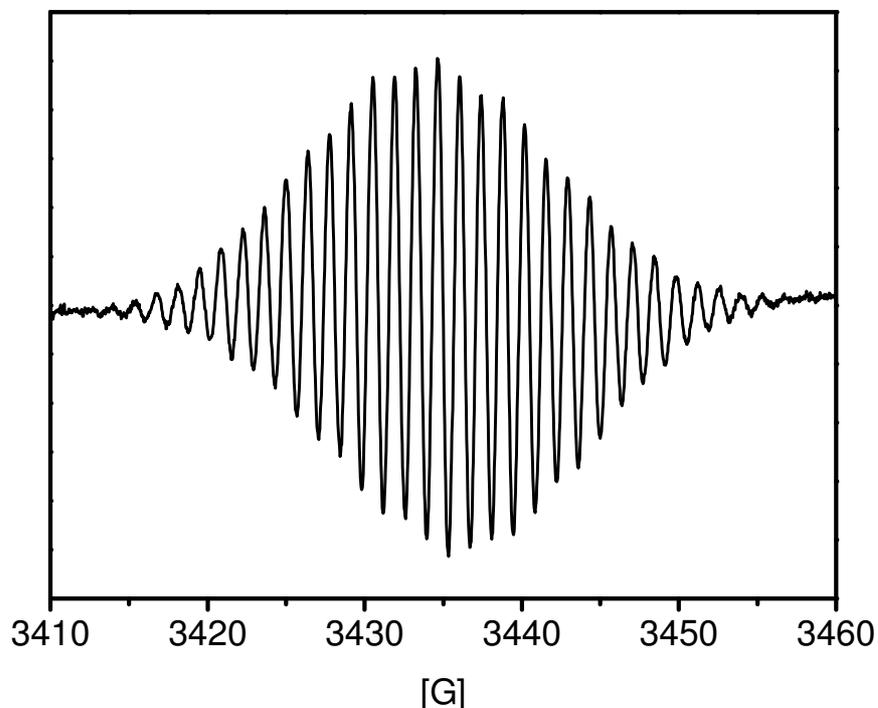


Figura 31. RPE do $MV^{\bullet-}$ formado após irradiação do *fac-4meim*, em H_2O .

4.1.7. Oxidação da água e evolução de oxigênio

A habilidade do complexo *fac-4meim* de participar do ciclo fotoquímico da clivagem da molécula de água pela geração de O_2 foi avaliada indiretamente usando pirogalol como agente sequestrante de oxigênio. A concentração de oxigênio pode ser medida indiretamente pela absorção UV-vis do produto altamente colorido de oxidação do pirogalol (450 nm)⁸².

Uma solução aquosa do complexo *fac-4meim* foi fotolisada até fornecer o fotoproduto de coloração verde (aproximadamente 20 s de irradiação) e o gás formado em seguida entrou em contato com a solução inicialmente incolor básica de pirogalol a qual lentamente tornou-se marrom (absorção a 450 nm) devido à oxidação do pirogalol, **Figura 32**. É interessante

ênfatizar que quando o sistema é aberto para atmosfera ambiente, a coloração da solução irradiada rapidamente muda de verde para amarela clara.

A evolução do oxigênio em solução aquosa pela fotólise do *fac-4meim* também foi acompanhada através de experimentos utilizando o eletrodo seletivo para este gás, o eletrodo de Clark. Na concentração de complexo usada neste experimento ($1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), o número turnover após 600 s de irradiação foi de 1,1 em água pura, 0,9 em D₂O e 2,9 em água na presença de acetato, como pode ser observado na **Figura 33**.

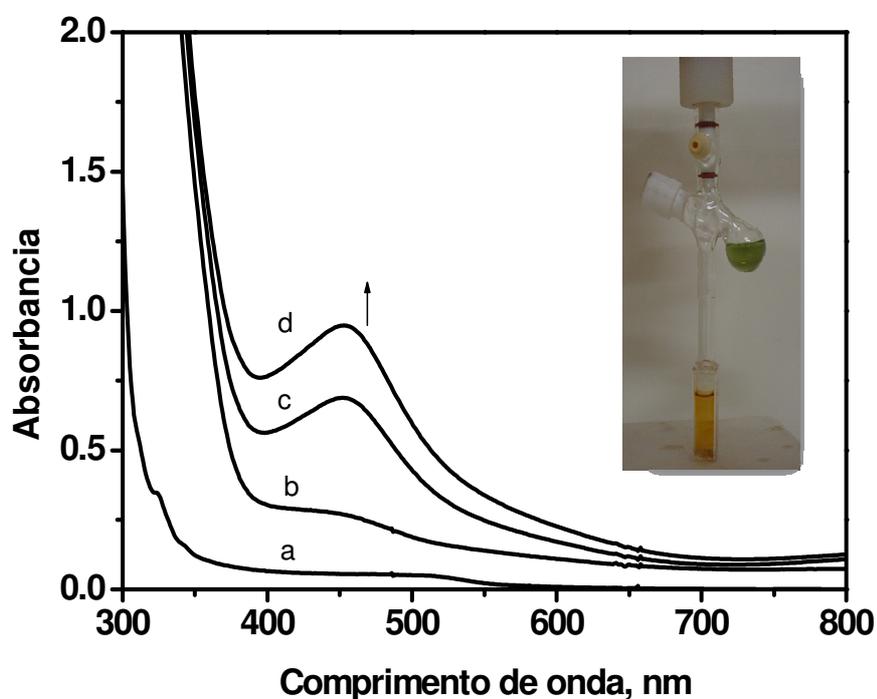


Figura 32. Alterações espectrais que acompanham a formação de pirogalol oxidado ($\lambda_{\text{máx}} = 450 \text{ nm}$) (a) antes da fotólise ($t = 0$) (b) 10 s após irradiar, (c) 10 min e (d) 20 min do término da fotólise (oxigênio molecular em contato com a solução do pirogalol oxidando-o).

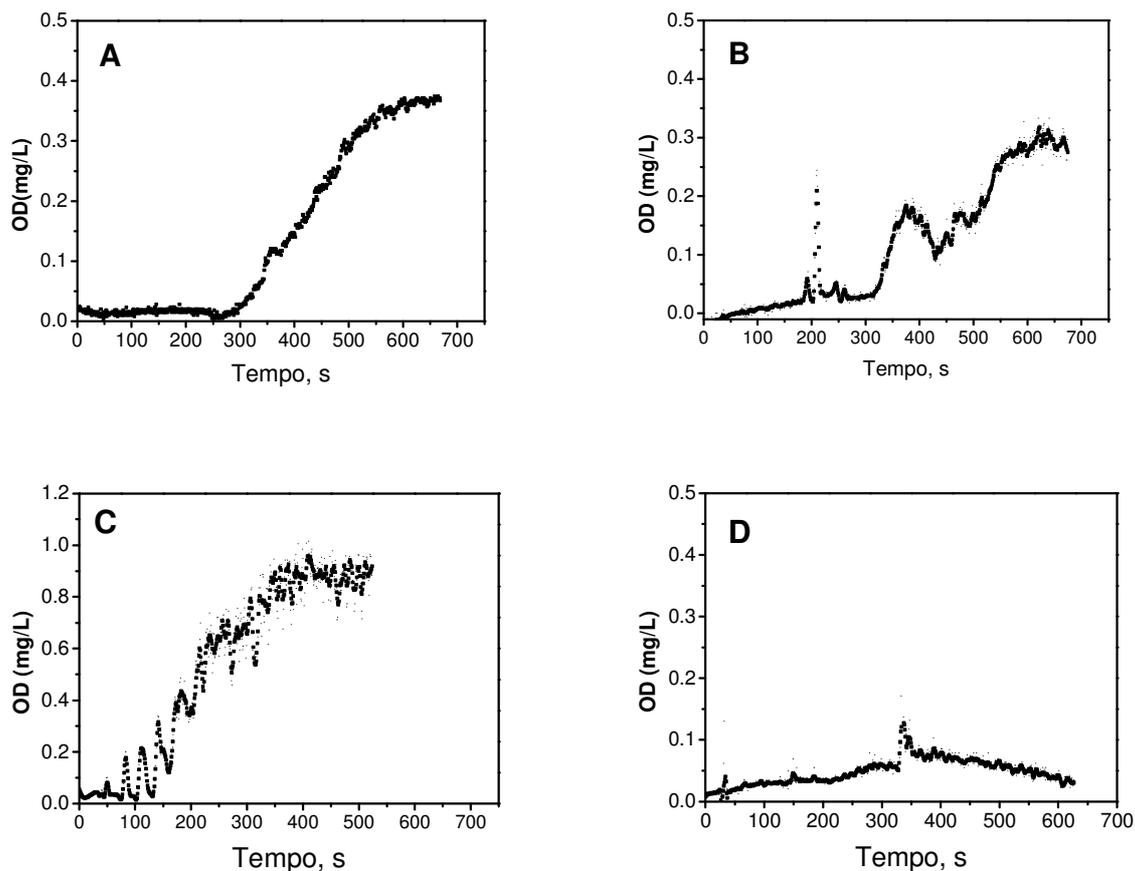


Figura 33. Medidas de evolução de oxigênio (oxigênio dissolvido = O. D.) em função do tempo de irradiação contínua de soluções aquosas do *fac-4meim*: A) água, B) D₂O, C) água com acetato e D) água com fosfato.

Com base nestes resultados foi proposto o mecanismo mostrado na **Figura 34** para a clivagem da molécula de água pelo complexo *fac-4meim*. O mecanismo envolve inicialmente uma reação de transferência de elétrons do centro metálico de Mn(I) para o ligante fenantrolina seguido do ataque nucleofílico da molécula de água e uma série de ligações hidrogênio que levam a formação da ligação Mn–O–O–Mn. A função do isômero remoto é dar estabilidade espacial ao aquo-complexo, para que este promova a clivagem da molécula, e estocar energia. A presença tanto do ligante 4-meim quanto da phen reduzida, ambos bons doadores σ , é estabilizar o centro metálico de Mn nos vários estados de oxidação, deslocando densidade eletrônica para o aquo-

complexo oxidado por uma série de ligações hidrogênio. A combinação de dois bons doadores σ (4meim e a fenantrolina reduzida) com as 3 moléculas de CO permitem a oxidação do centro metálico de Mn sem ruptura das ligações químicas conferindo estabilidade a ligação M–O–O–Mn por longos períodos de tempo.

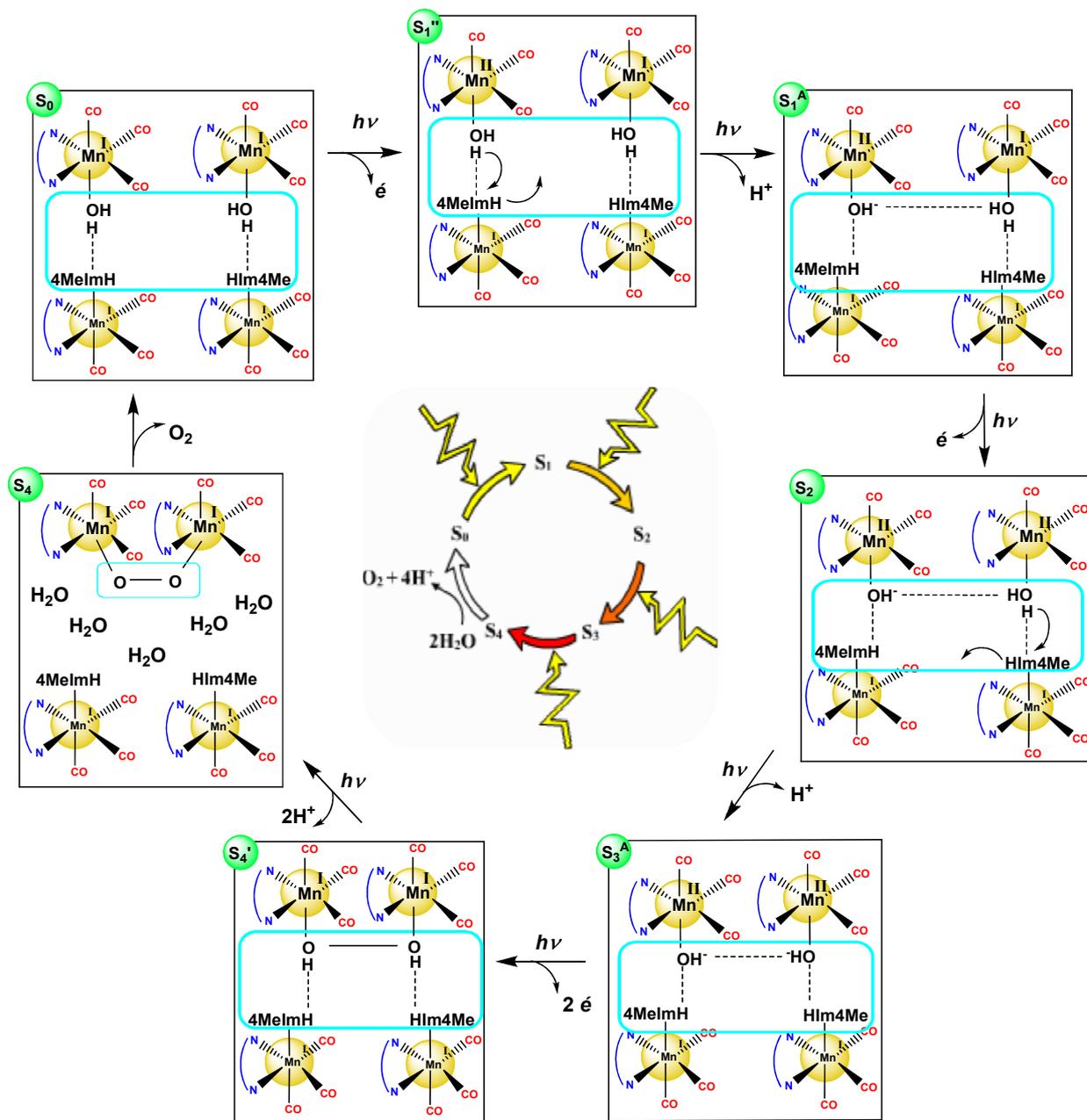


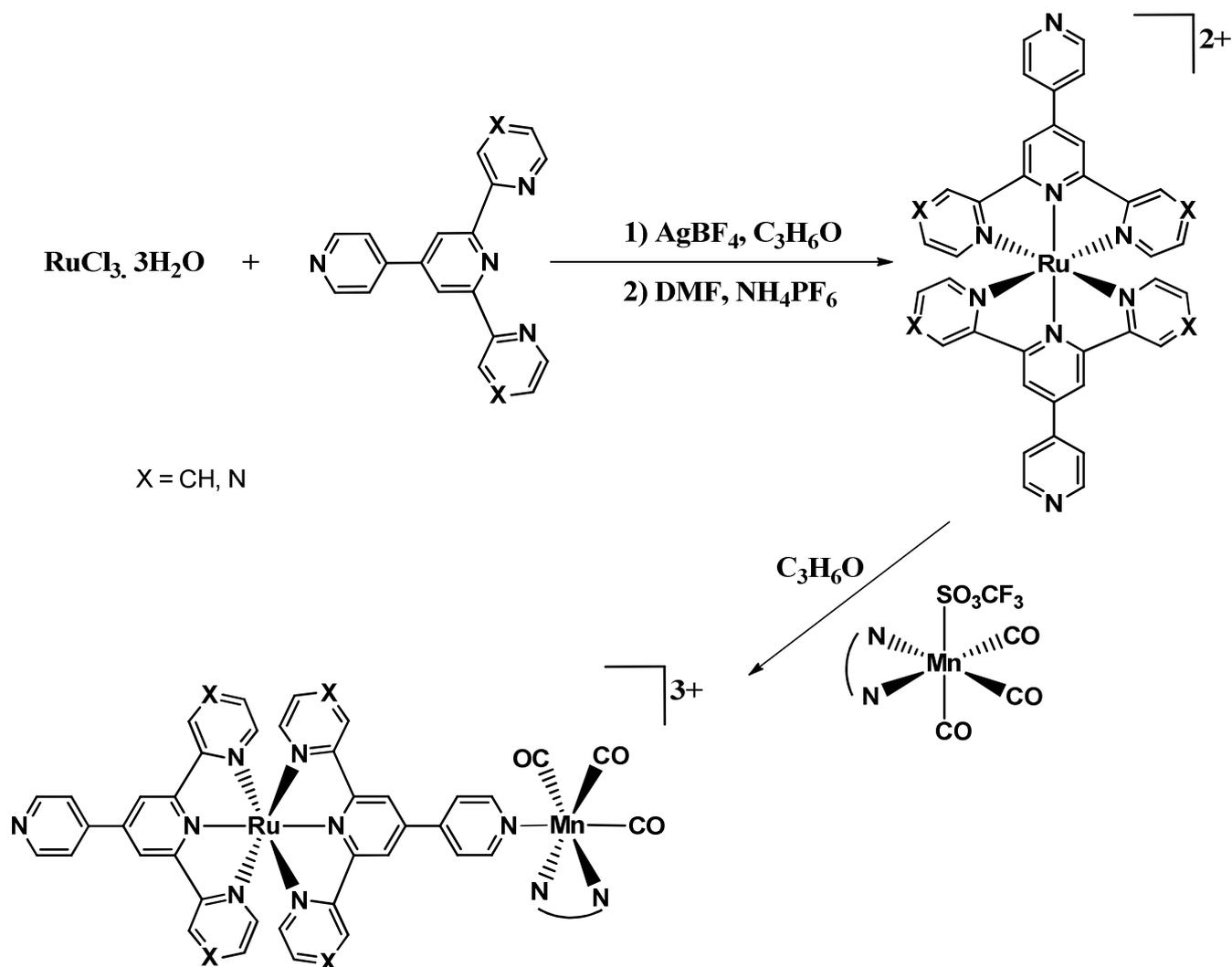
Figura 34. Mecanismo proposto para a clivagem da molécula de água pelo complexo *fac*-4meim.

4.2. Compostos binucleares de Mn(I) e Ru(II) com os ligantes pyterpy e pydpp

Os ligantes terpiridínicos (terpy) foram escolhidos como ligante ponte devido aos resultados promissores nos processos de **TE** fotoinduzidos obtidos com outros sistemas^{83,84}.

A estrutura planar imposta por três sítios de coordenação favorecem o fluxo direcionado da densidade eletrônica entre os dois centros metálicos. Complexos $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ apresentam propriedades catalíticas interessantes, em particular, oxidação de alcoóis, aldeídos e hidrocarbonetos insaturados⁸⁵⁻⁸⁹ as quais esperamos que nos complexos binucleares Ru-Mn venham a somar com as propriedades fotocatalíticas dos complexos mononucleares de Mn(I).

A rota sintética utilizada na síntese dos complexos **Ru-pyterpy-Mn** e **Ru-pydpp-Mn** está representada no **Esquema 8**. As caracterizações e análise das estruturas dos ligantes e dos complexos preparados foram realizadas utilizando as mesmas técnicas: CHN, ESI-MS, RPE, UV-vis, IV, luminescência, RMN e técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica e espectroeletroquímica UV-vis.



Esquema 8. Rota sintética para obtenção do complexo **Ru-pyterpy-Mn** e **Ru-pydpp-Mn**.

Os complexos mononucleares e binucleares não mostraram a presença de Mn(II) ou Ru(III) e os resultados de análise elementar (**Tabela 9**) e de ESI-MS concordam com a fórmula molecular proposta. O pico do íon molecular referente ao complexo $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ pode ser visto em m/z : 361 e para o complexo $[\text{Ru}(\text{pydpp})_2]^{2+}$ em m/z : 363, **Figuras 35A** e **C**. Os fragmentos referentes a unidade de Mn(I) nos complexos binucleares são encontrados em m/z : 319 $[\text{Mn}(\text{phen})(\text{CO})_3]^+$ e m/z : 235 $[\text{Mn}(\text{phen}) - 3\text{CO}]^+$, **Figura 35**.

Tabela 9. CHN para os complexos de Ru(II) e Mn(I) com os ligantes pyterpy e pydpp

Complexo	Experimental (Teórico)		
	N(%)	C(%)	H(%)
<i>fac</i> -[Mn(CO) ₃ (pyterpy)(phen)] ⁺	10,71 (10,79)	51,55 (55,54)	2,98 (2,85)
<i>Ru</i> (pyterpy) ₂	10,84 (11,05)	45,06 (47,39)	2,95 (2,79)
<i>Ru</i> (pydpp) ₂	16,27 (16,54)	46,65 (47,57)	2,50 (2,38)
<i>Ru</i> (pyterpy) ₂ Mn(CO) ₃ (phen)	10,49 (11,05)	43,95 (45,44)	2,86 (2,79)
<i>Ru</i> (pydpp) ₂ Mn(CO) ₃ (phen)	13,42 (12,90)	43,33(43,68)	2,19 (2,12)

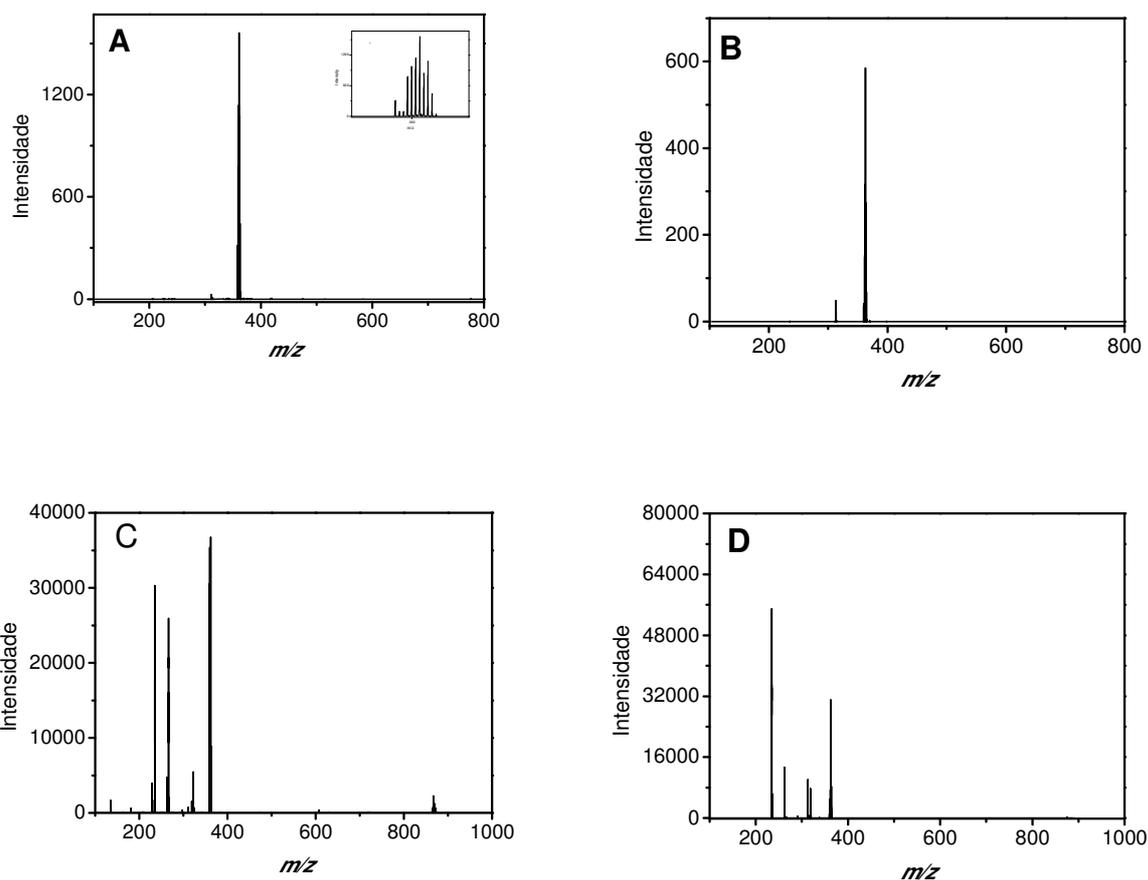


Figura 35. Espectro de massas, em CH₃CN, para o complexo **Ru-pyterpy**, inserido perfil isotópico do Ru (A), **Ru-pydpp** (B), **Ru-pyterpy-Mn** (C) e **Ru-pydpp-Mn** (D).

4.2.1. Cálculos teóricos

Cálculos computacionais (DFT e TD-DFT usando programa G09-B3LYP/LANL2DZ com descrição PCM para o solvente acetonitrila) foram realizados para um melhor entendimento da geometria e propriedades eletrônicas dos complexos binucleares sintetizados.

As estruturas otimizadas dos complexos **Ru-pyterpy**, **Ru-pyterpy-Mn**, **Ru-pydpp** e **Ru-pydpp-Mn** apresentaram geometria octaédrica distorcida ao redor do centro metálico de Ru, devido à presença de um ligante tridentado como a pyterpy e pydpp. No complexo $\text{Ru}(\text{pyterpy})_2$ o ângulo de ligação $\text{N}_{1\text{ax}}(\text{pyterpy1})\text{-Ru}\text{-N}_{2\text{ax}}(\text{pyterpy2})$ é 157° enquanto que o $\text{N}_{1\text{eq}}(\text{pyterpy1})\text{-Ru}\text{-N}_{2'\text{eq}}(\text{pyterpy2})$ é de 180° . Como esperado o ângulo $\text{N}_{1\text{eq}}(\text{pyterpy1})\text{-Ru}\text{-N}_{1\text{ax}}(\text{pyterpy1})$ é de 78° , devido ao ligante ser tridentado. Nos complexos binucleares a geometria é mantida ao redor do Ru e a unidade de Mn aparece como um octaédro levemente distorcido devido à presença do ligante bidentado fenantrolina. Os ângulos de ligação encontrados para o Ru-pyterpy no binuclear foram $\text{N}_{1\text{ax}}(\text{pyterpy1})\text{-Ru}\text{-N}_{2\text{ax}}(\text{pyterpy2})$ 157° e $\text{N}_{1\text{eq}}(\text{pyterpy1})\text{-Ru}\text{-N}_{2'\text{eq}}(\text{pyterpy2})$ 179° , **Figura 36**.

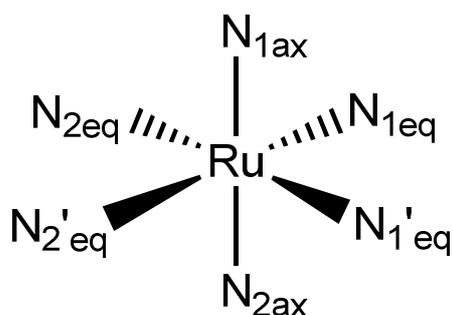


Figura 36. Estrutura ilustrativa do $\text{Ru}(\text{pyterpy})_2$ utilizada na atribuição dos ângulos de ligação para os complexos **Ru-pyterpy** e **Ru-pyterpy-Mn**.

Os comprimentos de ligação para os complexos mono e binucleares estão representados na **Tabela 10** (a numeração dos átomos apresentadas na **Tabela 10** está representada na **Figura 37**). Nota-se que a

coordenação da unidade de Mn ao complexo de Ru, não alterou os comprimentos das ligações Ru-N, Ru-N22 e Ru-N50: 2,00 Å e Ru-N2, Ru-N12, Ru-N40 e Ru-N63: 2,10 Å. O comprimento de ligação Mn-N(pyterpy2) é de 2,11 Å, sendo o maior comprimento de ligação observado ao redor do centro metálico de Mn(I).

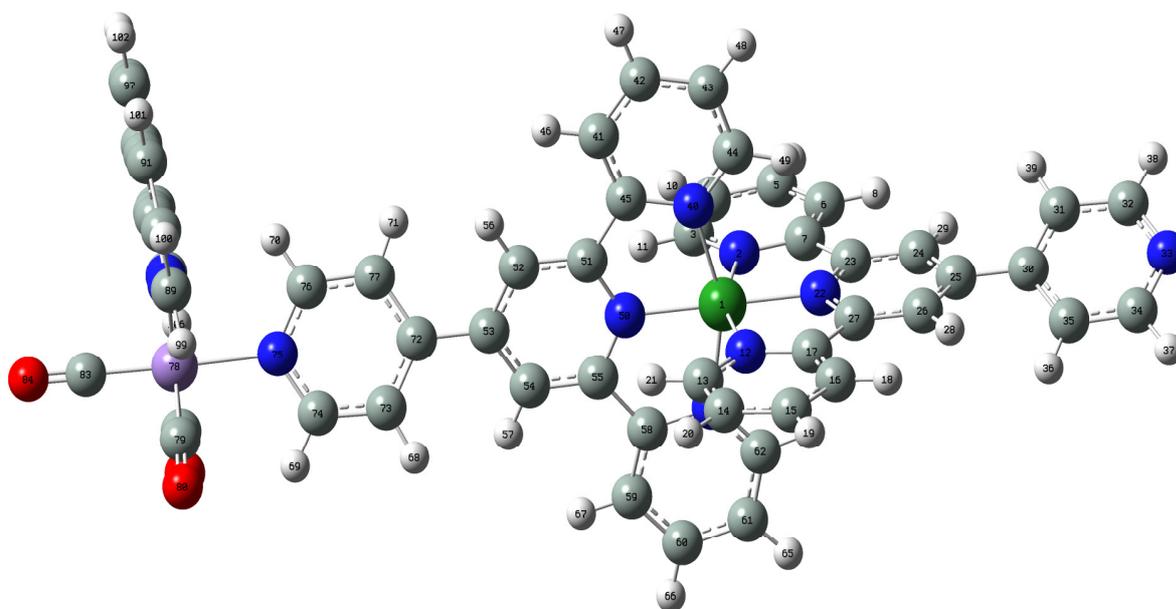


Figura 37. Estrutura otimizada do complexo **Ru-pyterpy-Mn**.

Tabela 10. Comprimentos de ligação (Å) para os complexos **Ru-pyterpy/pydpp** e **Ru-pyterpy/pydpp-Mn**.

	Ru-pyterpy	Ru-pyterpy-Mn	Ru-pydpp	Ru-pydpp-Mn
Ru-N22	2,00	2,00	2,01	2,01
Ru-N50	2,00	2,00	2,01	2,01
Ru-N2	2,10	2,10	2,10	2,09
Ru-N12	2,10	2,10	2,10	2,10
Ru-N40	2,10	2,10	2,10	2,09
Ru-N63	2,10	2,10	2,10	2,10
Mn-N(LP)	-	2,11	-	2,11
Mn-N1(phen)	-	2,07	-	2,07
Mn-N2(phen)	-	2,07	-	2,07
C-Oax	-	1,17	-	1,17
2C-Oeq	-	1,17	-	1,17

Os cálculos de população orbital mostraram a redistribuição de densidade eletrônica quando as duas unidades mononucleares são unidas pelas pontes pyterpy e pydpp.

Os orbitais moleculares HOMO, HOMO-1, HOMO-2, HOMO-3 para **Ru-pyterpy-Mn** são degenerados apresentando 60% de orbitais d do Ru, e 40% do pyterpy. Os OM's virtuais (LUMO a LUMO+7) são predominantemente constituídos do ligante pyterpy, **Figura 38**. Estes dados suportam as atribuições eletroquímicas discutidas posteriormente e sugerem uma transição eletrônica de MLCT/LLCT (Ru/pyterpy → pyterpy) para a absorção no visível.

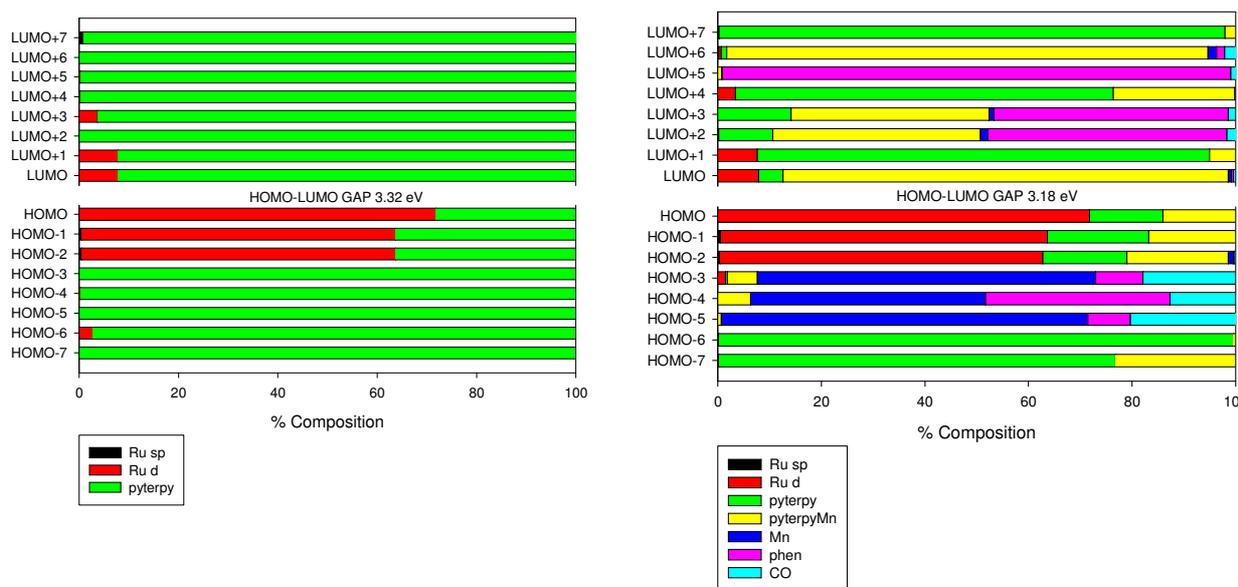


Figura 38. Composição orbital para os complexos **Ru-pyterpy** e **Ru-pyterpy-Mn**.

Vale ressaltar que a coordenação do fragmento de Mn ao complexo de Ru(II) produzindo o binuclear **Ru-pyterpy-Mn** não altera a composição do HOMO, mas o LUMO é constituído majoritariamente por orbitais da pyterpy ponte, coordenada ao Ru e ao Mn, **Figura 39**. Este resultado indica que o

fragmento de Ru(II) pode induzir a oxidação do fragmento de Mn(I) através da ponte pyterpy.

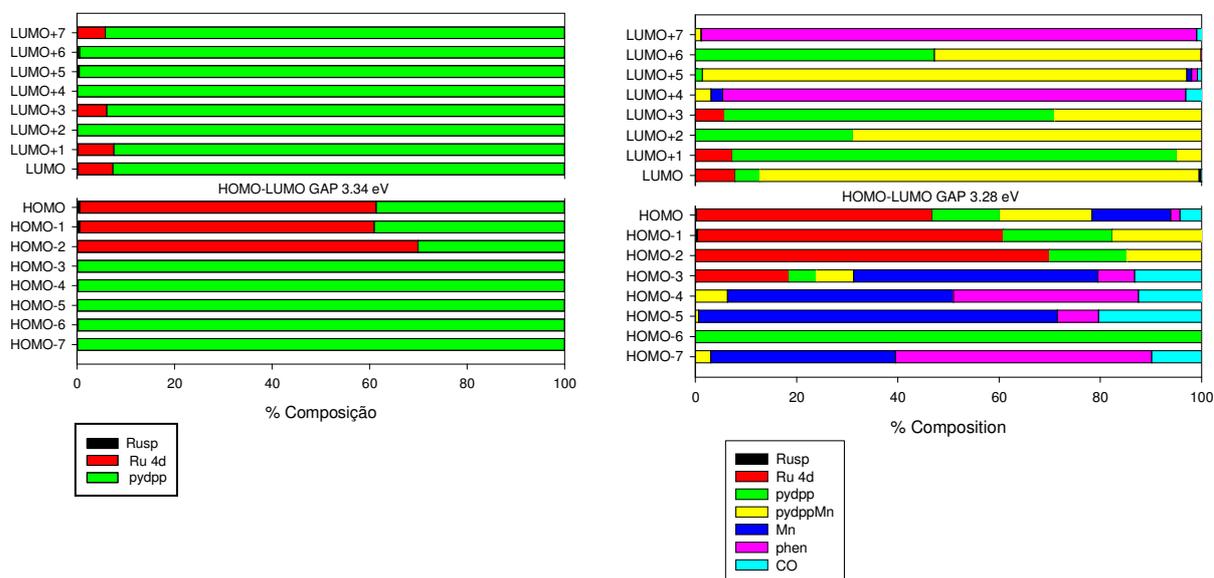


Figura 39. Composição orbital para os complexos **Ru-pyterpy** e **Ru-pydpp-Mn**.

A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, ΔE , é igual a 3,32 eV para **Ru-pydpp** e 3,18 eV para **Ru-pydpp-Mn** mostrando a viabilidade da transferência de elétrons HOMO \rightarrow LUMO no binuclear. No complexo **Ru-pydpp-Mn** o HOMO é desestabilizado por 0,06 eV e o LUMO é estabilizado por 0,20 eV. A diminuição na separação espacial HOMO-LUMO sugere um estado com separação de cargas de baixa energia, com um Ru terminal oxidado e um ligante ponte reduzido coordenado ao centro de Mn. Resultado similar foi observado para os complexos com a ponte pydpp apesar de neste complexo a diferença energética HOMO-LUMO ser menor.

A análise de densidade de carga (CDA) mostra que os fragmentos (HOFO, HOFO-1 e HOFO-2) contribuem com o HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 enquanto o fragmento Mn(CO)₃(phen) está presente no HOMO-3, HOMO-4 e HOMO-5 sendo HOMO-1 e HOMO-2 degenerados com energias -6,468 e -

6,479 eV. Por outro lado o LUMO e LUMO-1 provenientes do fragmento $\text{Ru}(\text{pyterpy})_2$ (LUFO e LUFO+1) favorecem a transição de MLCT $d_{\text{Ru}} \rightarrow \pi^*$ (pyterpy), **Figura 40 e 41**. Esse deslocamento é também comprovado pela análise da variação de densidade de carga para cada orbital determinada pelo cálculo de NBO (orbitais naturais de ligação). Estes resultados indicam que a transferência de elétrons do complexo de Mn para o transiente Ru^{III} produzido via fotoquímica pode ocorrer, **Tabela 11**.

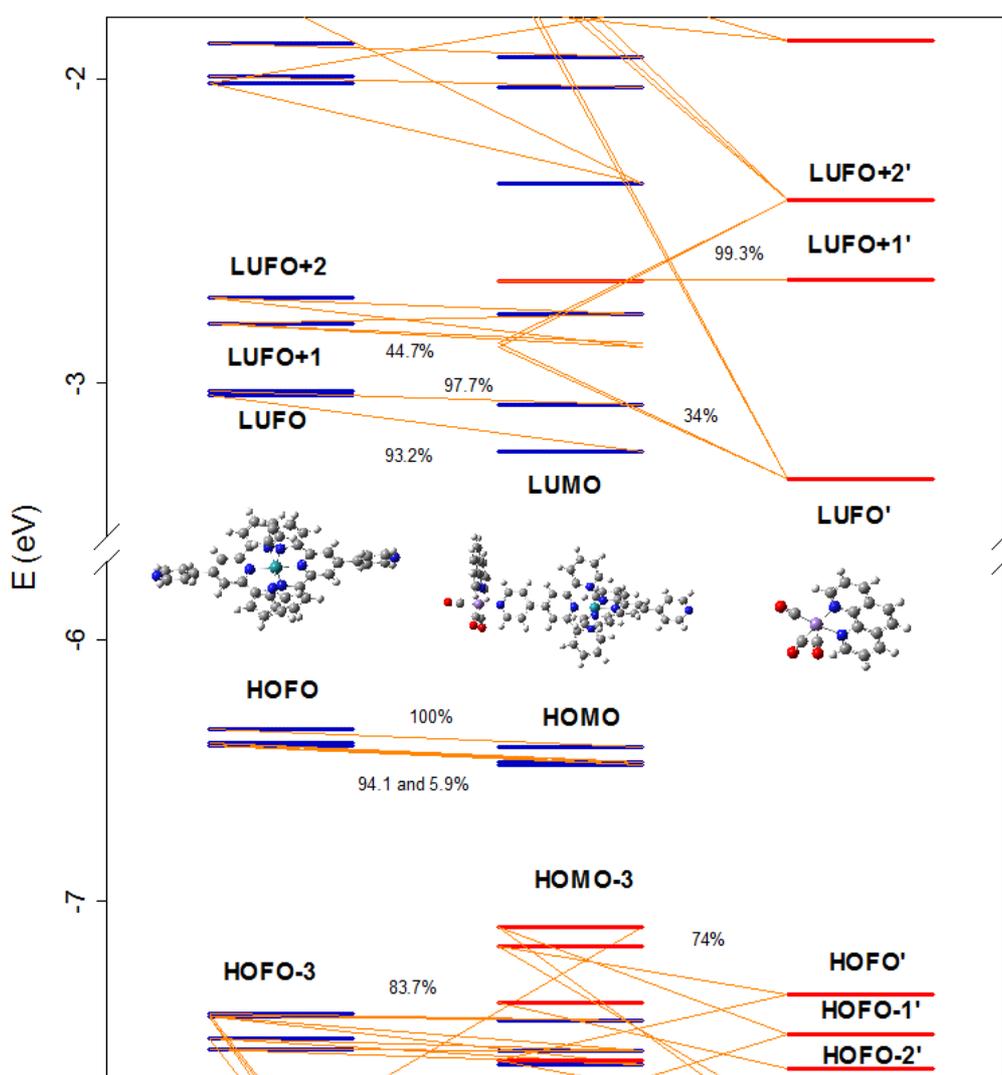


Figura 40. Análise de CDA, utilizando como fragmentos a unidade de $\text{Ru}(\text{pyterpy})_2$ e $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})$.

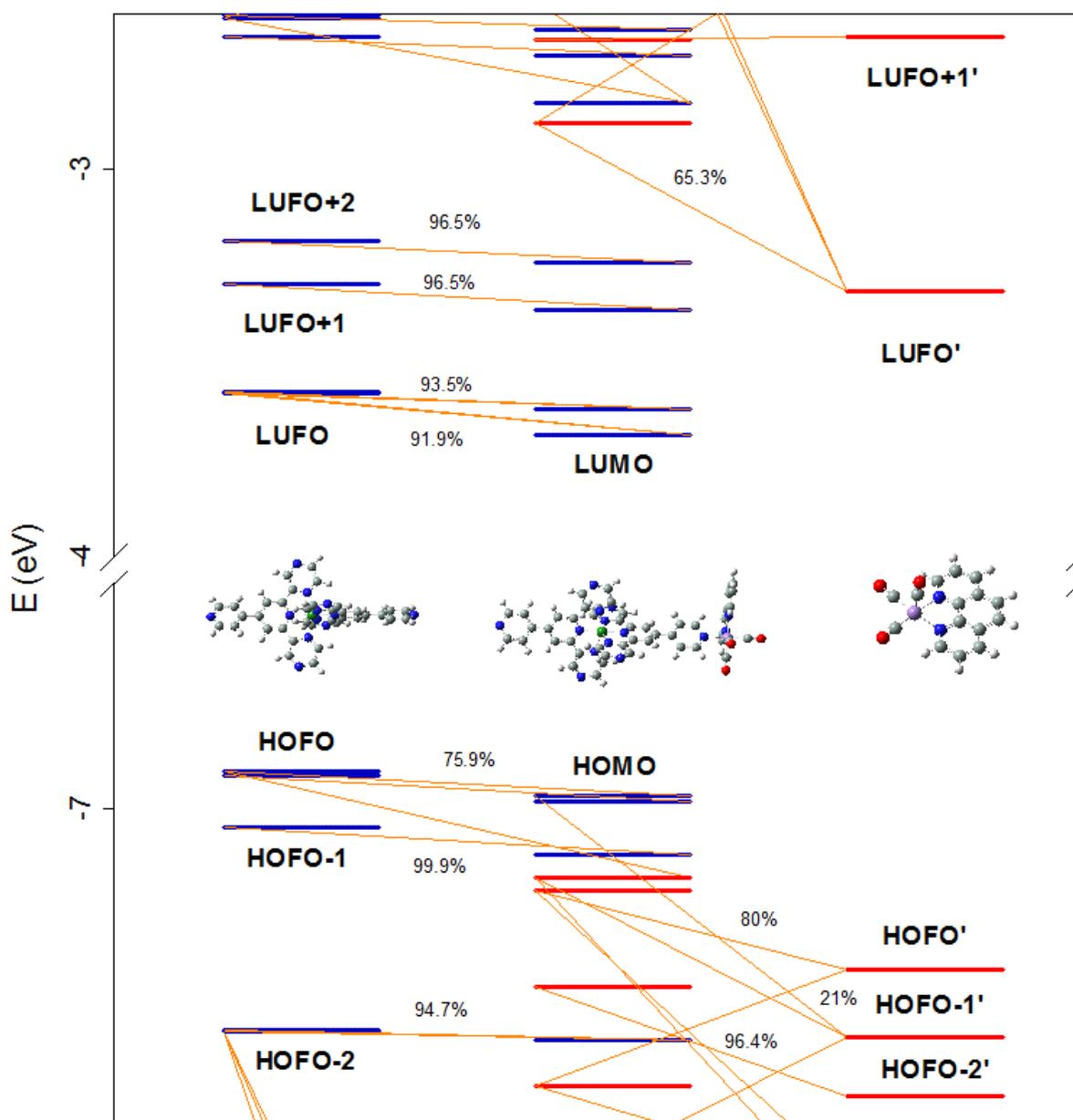


Figura 41. Análise de CDA, utilizando como fragmentos a unidade de Ru(pydp)₂ e Mn(CO)₃(phen).

Tabela 11. NBO no estado fundamental para os complexos **Ru-pyterpy** e **Ru-pyterpy-Mn** e **Ru-pydpp** e **Ru-pydpp-Mn**, em CH₃CN.

Distribuição de carga - NBO					
Ru	pyterpy	pyterpyMn	Mn	phen	CO
0,317	0,853	1,160	-1,098	0,670	1,098
Ru	Pyterpy	pyterpy			
0,316	0,842	0,842			
Ru	pydpp	pydppMn	Mn	phen	CO
0,318	0,851	1,158	-1,098	0,671	1,100
Ru	pydpp	pydpp			
0,318	0,841	0,841			

É interessante notar que o ligante ponte é quem define as diferenças na população orbital também como as diferenças de energias entre os complexos mono- e binucleares.

4.2.2. Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN de ¹H confirmaram a formação do complexo binuclear de Ru(II)-Mn(I), **Figura 42 e 43, Tabela 12**. A comparação dos deslocamentos químicos para esta série de complexos sugere que a coordenação da unidade de Mn(CO)₃(phen) não alterou significativamente os deslocamentos químicos observados para os respectivos mononucleares de Ru(II) e Mn(I). No entanto observa-se a duplicação dos sinais referentes ao ligante pyterpy no espectro do complexo binuclear **Ru-pyterpy-Mn**, isso se deve a não equivalência entre as duas pyterpy, diferente do observado no complexo **Ru-pyterpy** que é simétrico.

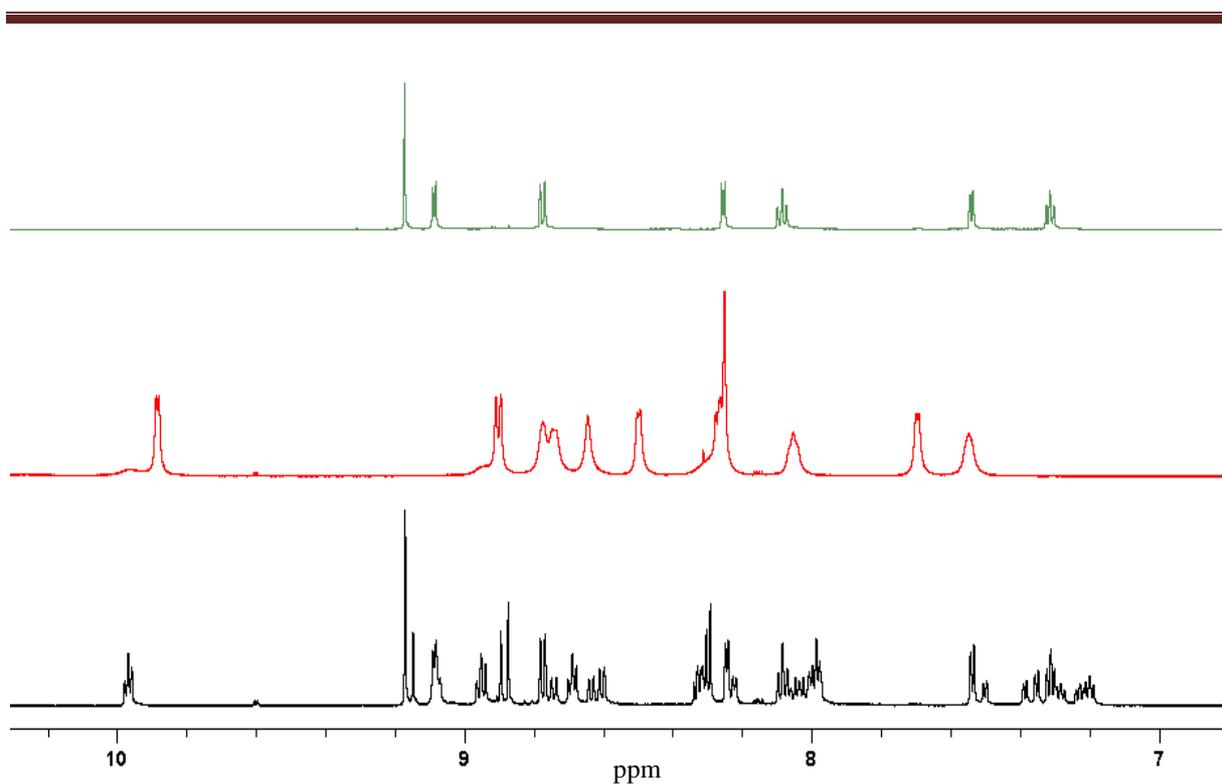


Figura 42. RMN de ^1H em solução de CD_3CN para os complexos: **Ru-pyterpy** (linha verde), *fac*-**pyterpy** (linha vermelha) e **Ru-pyterpy-Mn** (linha preta).

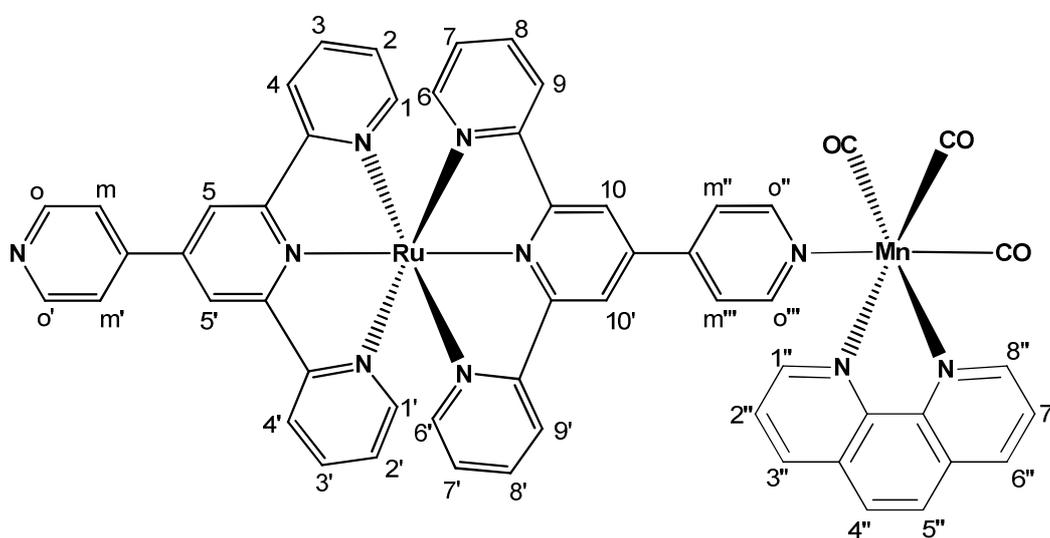


Figura 43. Estrutura numerada ilustrativa referente aos hidrogênios do complexo **Ru-pyterpy-Mn**, atribuídos na **Tabela 12**.

Tabela 12. Valores de δ (ppm) encontrados para os complexos **Ru-pyterpy**, **Ru-pyterpy-Mn** e **fac-pyterpy** em CD₃CN

H	Pyterpy*	Ru-pyterpy	Ru-pyterpy-Mn	fac-pyterpy
<i>pyterpy</i>				
H _{1,1'}	8,74	9,13	9,11	-
H _{2,2'}	7,37	7,30	7,28	-
H _{3,3'}	7,85	8,10	8,15	-
H _{4,4'}	8,70	8,45	8,91	-
H _{5,5'}	8,76	9,62	9,62	-
H _{o,o'}	8,78	7,58	7,56	-
H _{m,m'}	7,79	9,02	9,01	-
H _{6,6'}	-	9,13	8,99	8,98
H _{7,7'}	-	7,30	7,36	7,53
H _{8,8'}	-	8,10	8,10	8,01
H _{9,9'}	-	8,45	8,15	8,77
H _{10,10'}	-	9,62	9,36	8,60
H _{o'',o'''}	-	7,58	10,02	9,91
H _{m'',m'''}	-	9,02	7,19	7,82
<i>phen</i>				
H _{1'',8''}	-	-	8,45	8,52
H _{2'',7''}	-	-	8,30	8,30
H _{3'',6''}	-	-	8,75	8,69
H _{4'',5''}	-	-	8,30	8,30

* o ligante pyterpy foi feito em CD₃Cl, devido a sua baixa solubilidade em CD₃CN.

O espectro de RMN de ¹³C do complexo **Ru-pyterpy-Mn**, em CH₃CN exibiu os picos referentes às carbonilas faciais em 205,4 ppm (2C, eq.) e 218,6 ppm (1C, ax.) indicando que o CO *trans* a N(phen) é mais rico em elétrons do que o CO *trans* a N(pyterpy), **Figura 44**.

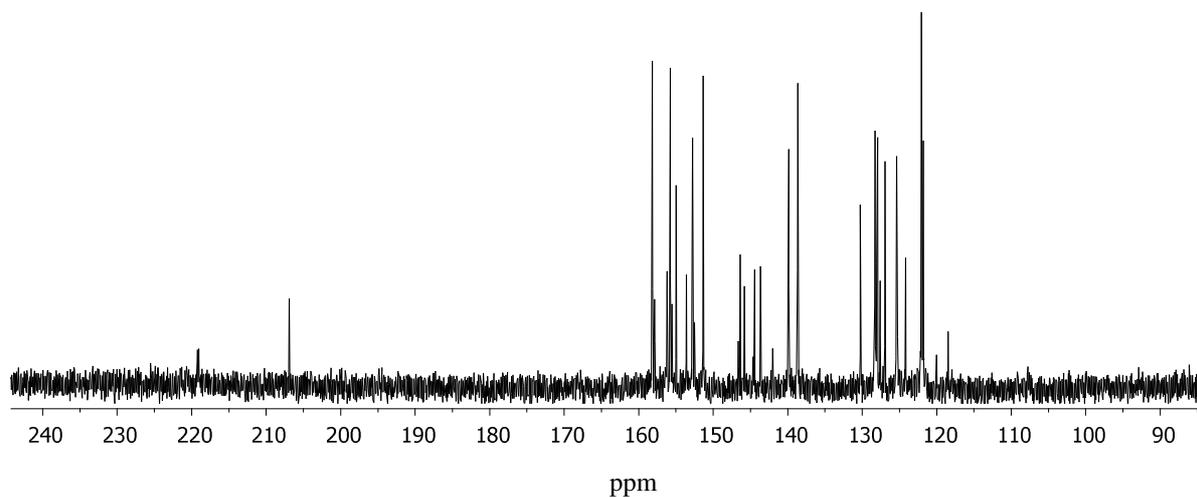


Figura 44. Espectro de RMN de ^{13}C para o complexo **Ru-pyterpy-Mn** em CD_3CN .

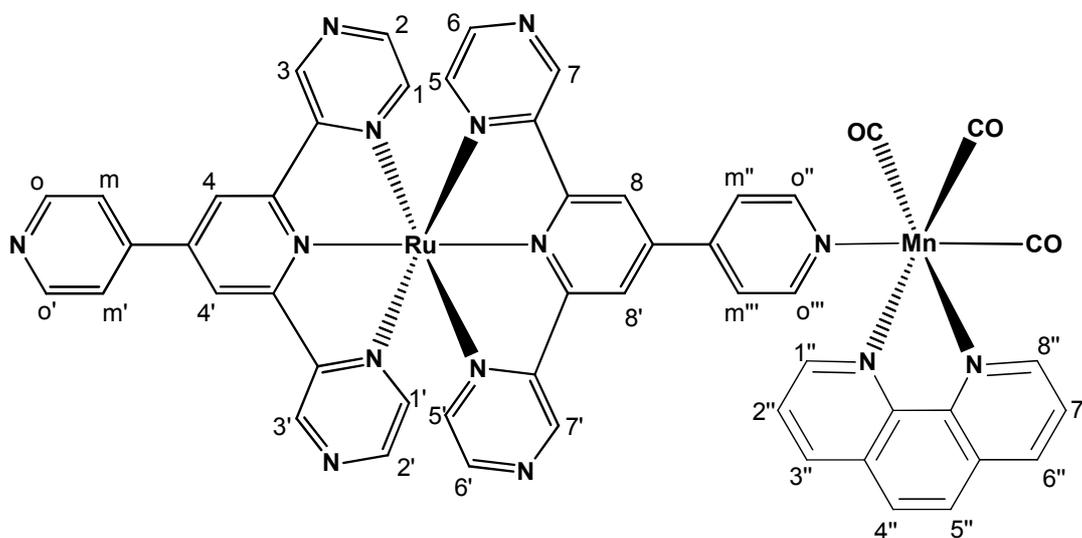


Figura 45. Estrutura numerada ilustrativa referente aos hidrogênios do complexo **Ru-pydpp-Mn** atribuídos na **Tabela 13**.

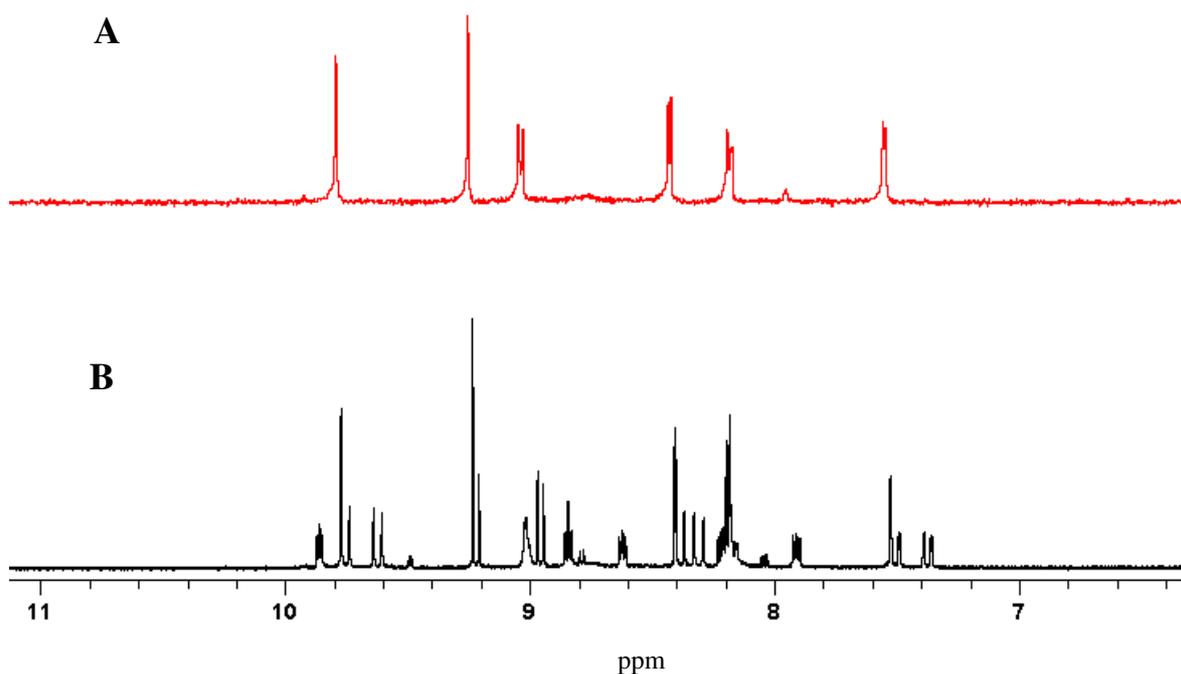


Figura 46. RMN de ^1H em solução de CD_3CN para os complexos (A) **Ru-pydpp** e (B) **Ru-pydpp-Mn**.

Tabela 13. Valores de deslocamentos químicos (ppm) encontrados para os complexos **Ru-pydpp** e **Ru-pydpp-Mn** em CD_3CN .

ppm	<i>Pydpp</i> *	<i>Ru-pydpp</i>	<i>Ru-pydpp-Mn</i>
pydpp			
$\text{H}_{1,1'}$	8,74	9,03	8,86
$\text{H}_{2,2'}$	7,37	8,18	7,94
$\text{H}_{3,3'}$	7,85	9,74	9,79
$\text{H}_{4,4'}$	8,70	9,24	9,25
$\text{H}_{0,0'}$	8,78	8,42	8,40
$\text{H}_{m,m'}$	7,79	7,54	7,54
$\text{H}_{5,5'}$	-	9,03	8,20
$\text{H}_{6,6'}$	-	8,18	7,94
$\text{H}_{7,7'}$	-	9,74	9,62
$\text{H}_{8,8'}$	-	9,24	9,00
$\text{H}_{0'',0'''}$	-	8,42	9,88
$\text{H}_{m'',m'''}$	-	7,54	7,41
phen			
$\text{H}_{2,9}$	-	-	8,66
$\text{H}_{3,8}$	-	-	8,20
$\text{H}_{4,7}$	-	-	8,86
$\text{H}_{5,6}$	-	-	8,20

* ligante pydpp foi feito em CD_3Cl , devido a baixa solubilidade.

4.2.3. Propriedades espectroscópicas

O arranjo facial das três carbonilas é confirmado por IV, para complexo monodentado de Mn(I), duas bandas são vistas em 2036 e 1936 cm^{-1} (a banda larga em 1936 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos simétricos e assimétricos das CO equatorial). As duas bandas são mantidas nos complexos binucleares com os ligantes pyterpy, **Ru-pyterpy-Mn** = 2043, 1944 cm^{-1} e pydpp, **Ru-pydpp-Mn** = 2037, 1942 cm^{-1} . O leve aumento na $\nu(\text{CO})$ para o pyterpy sugere uma menor retro-doação do $\text{Mn} \rightarrow \text{CO}$, **Figura 47**. A presença do centro metálico de Ru^{II} não alterou a estrutura eletrônica da componente mononuclear de Mn. Os principais estiramentos para a série de complexos estão descritos na **Tabela 14**.

Tabela 14. Frequências vibracionais observadas para os ligantes pyterpy e pydpp e para os complexos **Ru-pyterpy**, **Ru-pyterpy-Mn**, **Ru-pydpp** e **Ru-pydpp-Mn**, medidas realizadas no estado sólido.

Composto	ν, cm^{-1}		
	CO	C=C, C=N	CC-H
pyterpy	-	1580, 1470, 1392	1262
pydpp	-	1552, 1490, 1390	1262
Ru-pyterpy	-	1600, 1411	1243
<i>fac</i> - pyterpy	2036, 1936	1614, 1430	1264
Ru-pyterpy-Mn	2043, 1944	1603, 1430	1260
Ru-pydpp	-	1600, 1410	1190
Ru-pydpp-Mn	2037, 1942	1613, 1432	1266

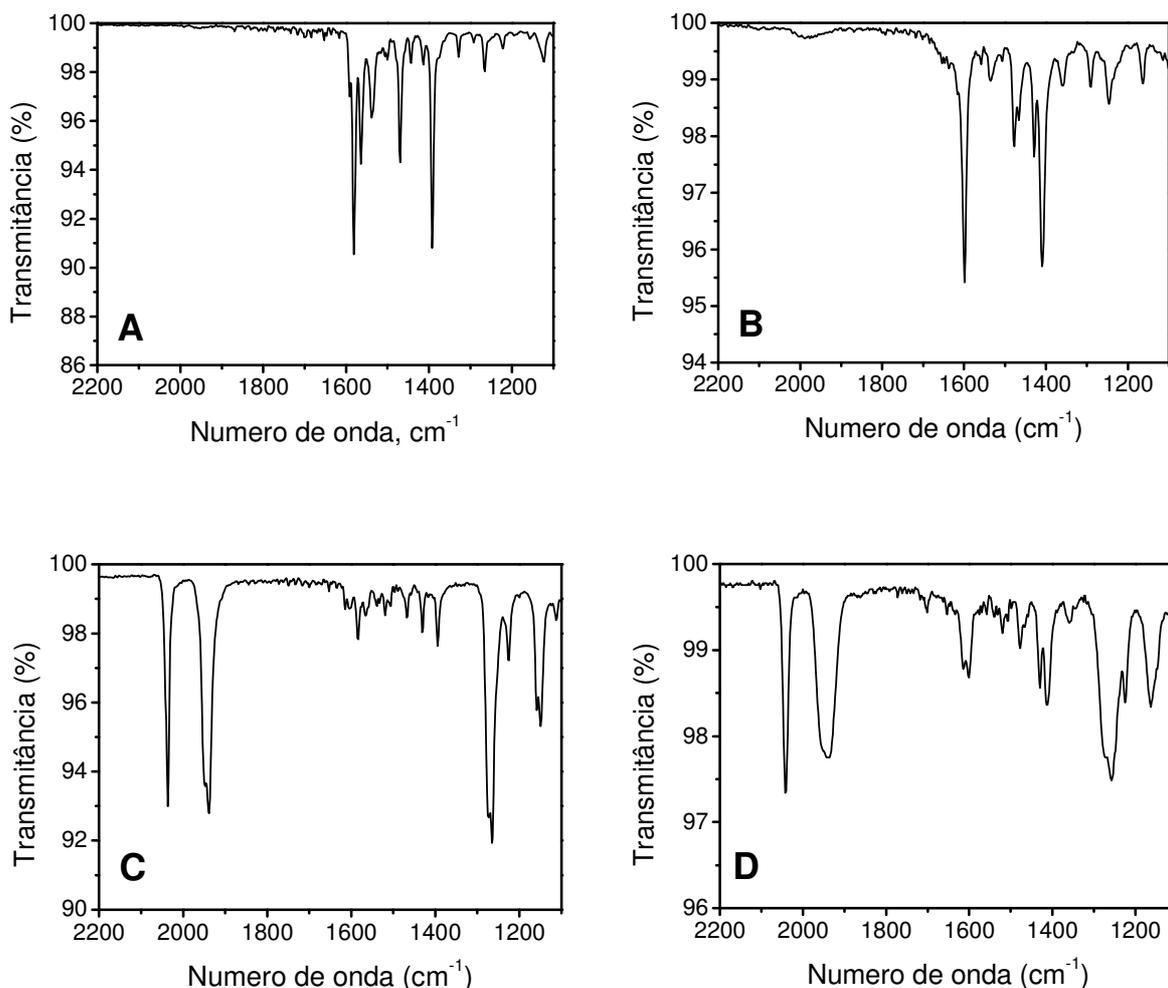


Figura 47. Espectros no estado sólido para o ligante pyterpy (A) e os complexos Ru-pyterpy (B), Ru-pyterpy-Mn (C) e *fac*-pyterpy (D).

Os espectros eletrônicos UV-vis dos binucleares são caracterizados por duas bandas distintas: uma na região entre 200 – 300 nm de alta intensidade ($\epsilon \sim 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) atribuída às transições $\pi\text{-}\pi^*$ dos ligantes e uma banda larga não simétrica e menos intensa entre 350 e 500 nm ($\epsilon \sim 35 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) devido às transições de MLCT Ru($d\pi$)-pyterpy(π^*); sendo a intensidade desta banda a somatória das duas unidades monoméricas **Ru-pyterpy** e *fac*-pyterpy, **Figuras 48 e 49**⁹¹⁻⁹⁵.

A presença do substituinte piridina, a derivação na terpy no ligante pyterpy/pydpp e a presença da unidade $\{\text{Mn}(\text{CO})_3^+\}$ não alteram o

comprimento de onda da absorção de **Ru-pyterpy-Mn** e **Ru-pydpp-Mn** em relação a $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ mas alteram significativamente a intensidade da absorção no visível⁹⁶.

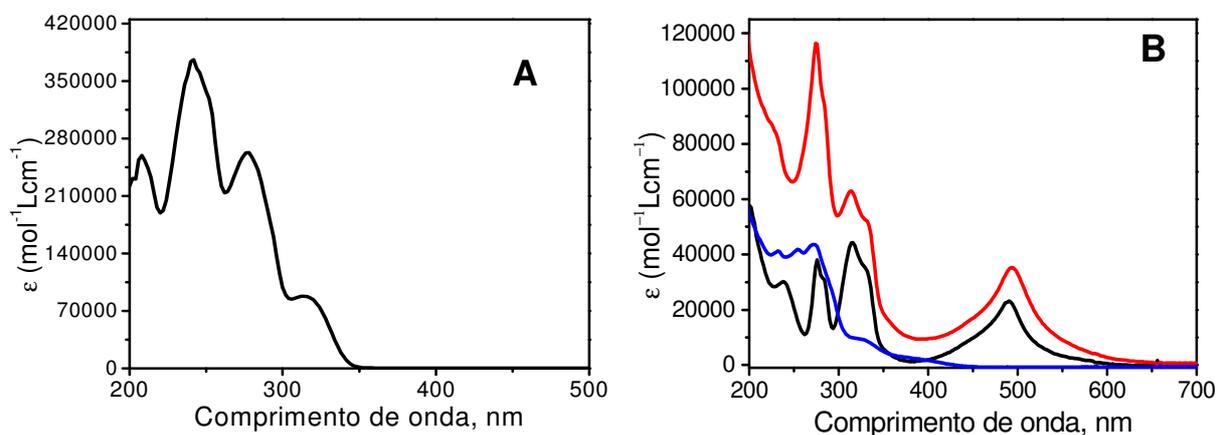


Figura 48. Espectro de UV-vis do ligante pyterpy em CH_2Cl_2 (A) e dos complexos **Ru-pyterpy-Mn** (linha vermelha), **Ru-pyterpy** (linha preta) e *fac*-pyterpy (linha verde) em CH_3CN (B).

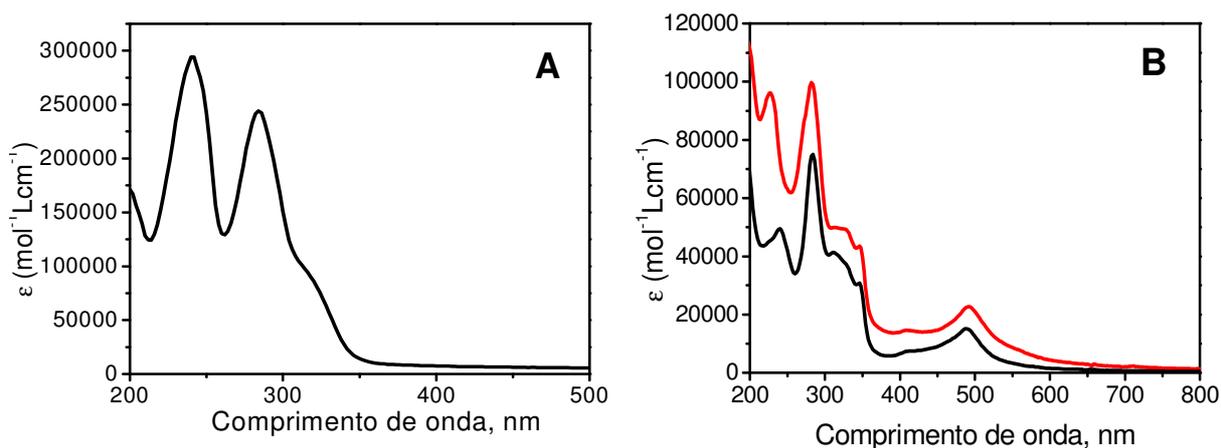
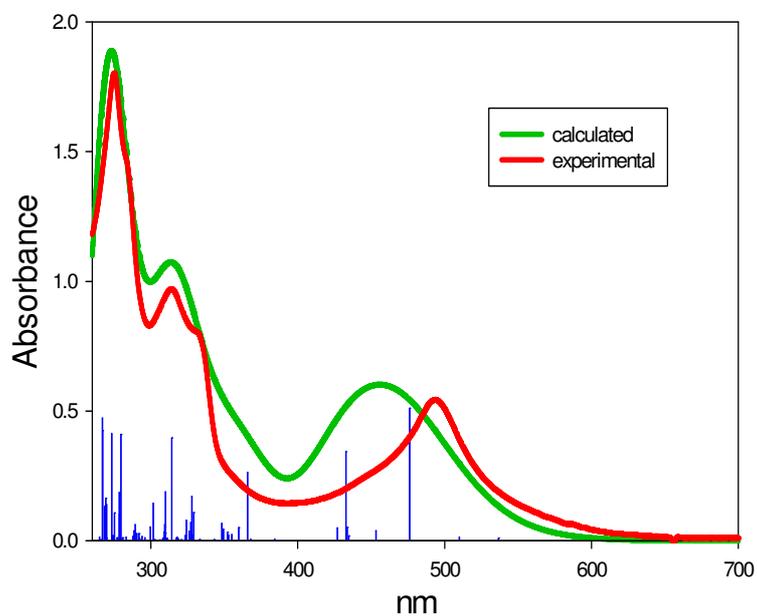


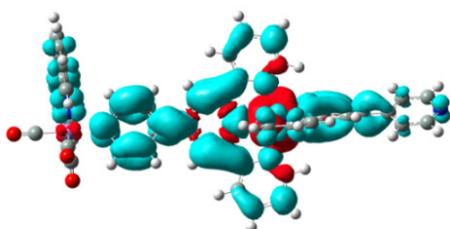
Figura 49. Espectro de UV-vis do ligante pydpp (A) e dos complexos **Ru-pydpp-Mn** (linha vermelha) e **Ru-pydpp** (linha preta) em CH_3CN (B).

Os espectros de absorção eletrônica teóricos reproduziram os espectros obtidos experimentalmente, **Figuras 50 e Tabela 15 e Figura 51 e Tabela 16**. Os complexos de Ru(II) com ligante terpy e seus derivados em geral apresentam absorções intensas na região do visível, o que viabiliza seu uso como “compostos antenas” em processos que necessitam de um composto com boa capacidade para absorção de luz. Os valores altos de absorvidade molar são atribuídos a sobreposição das absorções intensas provenientes dos ligantes, $\pi-\pi^*$, e das absorções de MLCT e ILCT. Os cálculos computacionais mostraram que as transições de menor energia para os complexos mono- e binucleares com os ligantes pyterpy e pydpp são compostas pela sobreposição das absorções de ${}^1\text{MLCT}$ e $\text{ILCT Ru}(d\pi)$, $\text{pyterpy/pydpp}(\pi) \rightarrow \text{pyterpy/pydpp}(\pi^*)$ justificando a alta intensidade destas absorções. A presença do fragmento $\{\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})\}^+$ não altera as propriedades óticas (absorção e emissão) do complexo de Ru(II).

A)



B) 476 nm - MLCT



432 nm - MLCT

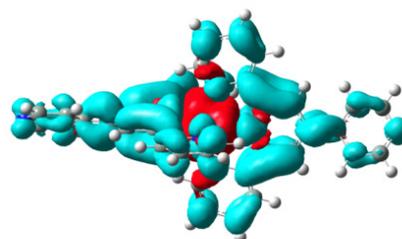
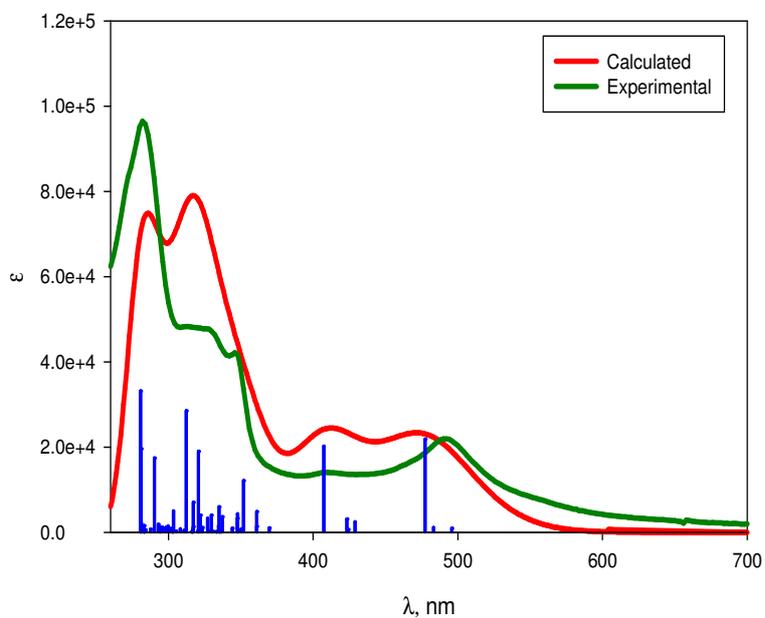


Figura 50. A) UV-vis teórico e experimental para o complexo **Ru-pyterpy-Mn**, (linha verde) calculado, (linha vermelha) experimental e (linha azul) força de oscilador. B) representação das superfícies de contorno para as principais MLCT encontradas.

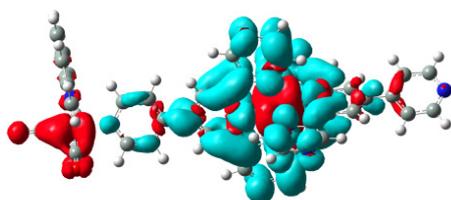
Tabela 15. Energia da transição eletrônica, força de oscilador (f), transição eletrônica dominante e atribuição da transição para o complexo **Ru-pyterpy-Mn**.

Energia (nm)	f	Transição dominante (% de contribuição)	Atribuição
476	0,383	H-2 \rightarrow L (65%)	Ru 4d(63,4%) \rightarrow pyterpyMn(61,4%)
432	0,258	H \rightarrow L+2 (40%), H \rightarrow L+3 (42%)	Ru 4d(70,7%) \rightarrow pyterpyMn(40,8%), phen(40,1%)
365	0,197	H-3 \rightarrow L (72%)	Mn(58%) \rightarrow pyterpyMn(78,3%)
329	0,081	H \rightarrow L+8 (83%)	Ru 4d(70,3%) \rightarrow pyterpy(51,7%), pyterpyMn(48,3%)
327	0,129	H-9 \rightarrow L (33%), H-7 \rightarrow L (44%)	pyterpy(48,7%) \rightarrow pyterpyMn(86,6%)
314	0,297	H-7 \rightarrow L+1 (62%)	pyterpy(53,3%) \rightarrow pyterpy(85,3%)
309	0,141	H \rightarrow L+9 (46%)	pyterpy(38,1%), Ru 4d(35,1%) \rightarrow pyterpyMn(81,1%)
302	0,108	H \rightarrow L+10 (88%)	Ru 4d(63,1%) \rightarrow pyterpy(93,9%)
279	0,307	H-9 \rightarrow L+2 (33%)	pyterpyMn(48,8%), pyterpy(42,6%) \rightarrow pyterpyMn(38,3%), pyterpy(32,7%)
278	0,139	H-7 \rightarrow L+4 (47%), H-9 \rightarrow L+4 (33%)	pyterpy(57,9%) \rightarrow pyterpy(66,6%)
273	0,309	H-12 \rightarrow L+1 (88%)	pyterpy(94,5%) \rightarrow pyterpy(82,3%)
269	0,104	H-10 \rightarrow L+5 (38%)	phen(41,4%) \rightarrow phen(54,7%)
269	0,123	H-2 \rightarrow L+13 (44%)	pyterpyMn(33%), Ru 4d(27,4%), phen(26,7%) \rightarrow phen(43,4%), pyterpyMn(34,6%)
268	0,100	H-2 \rightarrow L+14 (44%)	pyterpyMn(40,2%) \rightarrow pyterpyMn(59,8%)
267	0,318	H-10 \rightarrow L+2 (32%)	phen(50,6%) \rightarrow phen(50,9%)
266	0,354	H-15 \rightarrow L (75%)	pyterpyMn(75,5%) \rightarrow pyterpyMn(69%)

A)



B) 477 nm - MLCT



407 nm - MLCT

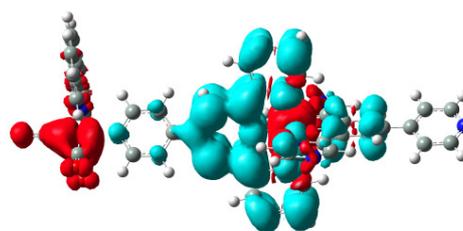


Figura 51. A) UV-vis teórico e experimental para o complexo **Ru-pydpp-Mn**, (linha verde) calculado, (linha vermelha) experimental e (linha azul) força de oscilador. B) representação das superfícies de contorno para as principais MLCT encontradas.

Tabela 16. Energia da transição eletrônica, força de oscilador (f), transição eletrônica dominante e atribuição da transição para o complexo **Ru-pydpp-Mn**

Energia (nm)	f	Transição dominante (% de contribuição)	Atribuição
477	0,2913	H \rightarrow L (52%), H-1 \rightarrow L+1 (38%)	Ru 4d(50,5%) \rightarrow pydppMn(55%)
407	0,2699	H-2 \rightarrow L+2 (67%)	Ru 4d(55,8%) \rightarrow pydppMn(74,7%)
361	0,0654	H-4 \rightarrow L+4 (53%)	Mn(35,2%), phen(30,4%) \rightarrow phen(59,9%)
351	0,1618	H \rightarrow L+5 (44%)	Mn(34%), Ru 4d(28,6%) \rightarrow pydppMn(54,8%)
350	0,0108	H-4 \rightarrow L+2 (91%)	Mn(43,8%), phen(35,6%) \rightarrow pydppMn(67,1%)
347	0,0577	H \rightarrow L+5 (25%)	Mn(36,1%) \rightarrow pydppMn(42,6%), phen(36,3%)
347	0,0446	H \rightarrow L+5 (25%), H-5 \rightarrow L+4 (25%)	Mn(42,5%) \rightarrow phen(44,9%), pydppMn(39,7%)
334	0,0198	H -2 \rightarrow L+8 (45%), H-10 \rightarrow L+1 (33%)	Ru 4d(38,7%), pydpp(37,6%) \rightarrow pydpp(88,2%)
329	0,0545	H-10 \rightarrow L (56%)	pydpp(49,3%) \rightarrow pydppMn(75,6%)
322	0,0535	H-10 \rightarrow L+1 (49%)	pydpp(55%) \rightarrow pydpp(82,7%)
320	0,2539	H-11 \rightarrow L (64%)	pydppMn(45,6%) \rightarrow pydppMn(79,6%)
312	0,3803	H-11 \rightarrow L+1 (45%), H-2 \rightarrow L+8 (36%)	pydppMn(39,4%), Ru 4d(31,3%) \rightarrow pydpp(87,2%)
303	0,0671	H \rightarrow L+10 (79%)	Ru 4d(41%) \rightarrow pydppMn(88,9%)

Os experimentos de luminescência no estado estacionário, realizados à temperatura ambiente e atmosfera inerte, demonstram que tanto os ligantes livres como os complexos, apresentam luminescência nas regiões do UV e visível, dependentes do comprimento de onda de excitação, sendo atribuída às transições de ILCT (emissão em 364 nm quando excitado em 240

ou 280 nm) e MLCT (emissão em 710 nm quando excitado em 490 nm), **Figura 52**. As emissões atribuídas à MLCT ocorrem em energias menores do que a observada para $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ (629 nm), coerente com o deslocamento dos potenciais de redução dos ligantes pyterpy e pydpp nos respectivos binucleares para valores menos negativos, observados nos estudos eletroquímicos, discutidos na **Seção 4.2.4**. Esse comportamento, a princípio, indica o favorecimento das transições de MLCT nestes complexos, o que seria bastante interessante considerando que do ponto de vista fotocatalítico é preferível a população dos estados emissivos de MLCT em detrimento aos estados excitados dissociativos centrados no metal, MC, que em geral levam a dissociação dos ligantes coordenados. Para confirmar foram analisados os tempos de vida de emissão dos complexos.

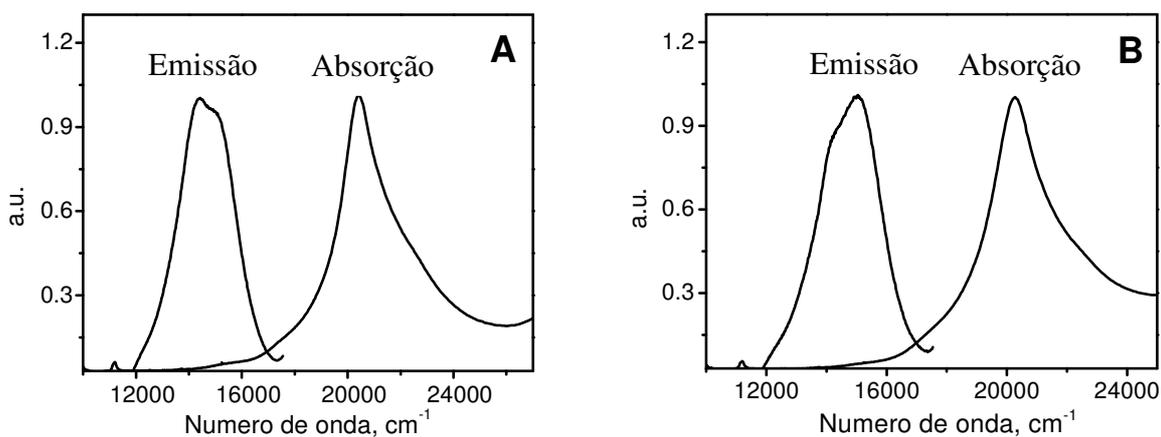


Figura 52. Espectro de emissão e de absorção para os complexos **Ru-pyterpy** e **Ru-pyterpy-Mn**, em CH_3CN , $1,10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $\lambda_{\text{em}} 490 \text{ nm}$.

O tempo de vida de emissão dos complexos **Ru-pyterpy** e **Ru-pyterpy-Mn** foram medidos em CH_3CN à 25°C e à 15°C , **Figura 53**. Os complexos exibiram um comportamento bi-exponencial com dois tempos de vida que são mostrados na **Tabela 17**. O maior tempo de vida está entre 20-30 ns, sendo muito maior do que o complexo $\text{Ru}(\text{terpy})_2$ (250 ps) e maior do que

muitos complexos derivados do Ru(terpy)^{91,92, 93}. Os tempos de vida foram mais longos à baixa temperatura, como esperado.

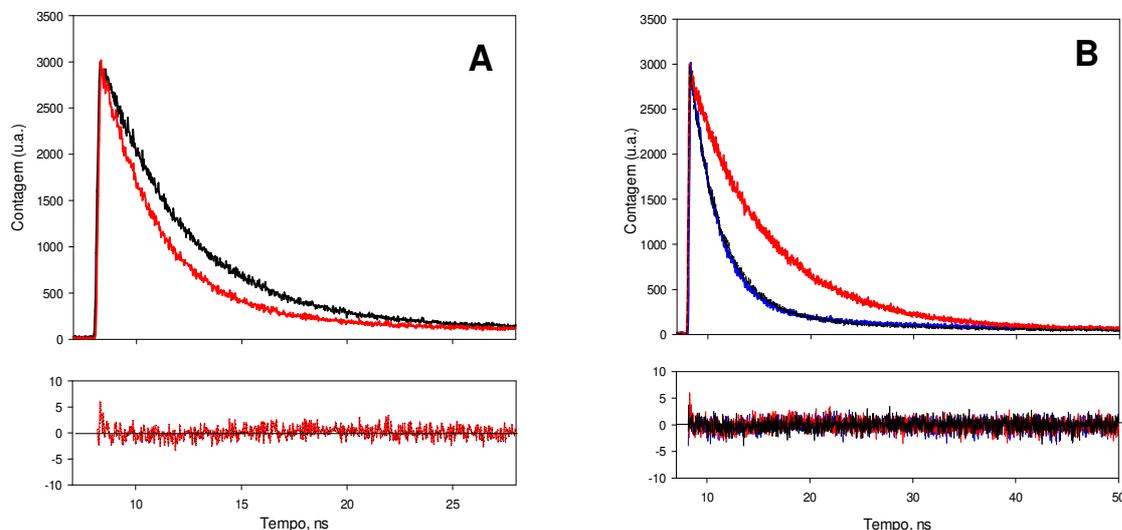


Figura 53. Tempo de vida de decaimento de emissão para o complexo **Ru-pyterpy-Mn** em CH₃CN (A) 25°C (---) e 15°C (---). (B) CH₃CN (---), C₃H₆O (---) e H₂O (---).

O complexo binuclear **Ru-pyterpy-Mn** apresentou comportamento distinto em solventes diferentes. Em acetonitrila e acetona os tempos de vida de emissão foram muito semelhantes, diferindo da água que apresentou tempo de vida elevado, **Figura 53B**, que pode ser decorrente de interações como ligação de hidrogênio entre a água e o complexo **Ru-pyterpy-Mn**.

Tabela 17. Propriedades fotofísicas dos complexos **Ru-pyterpy** e **Ru-pyterpy-Mnem** CH₃CN.

<i>Complexo</i>	$\lambda_{\text{abs}}, \text{nm}$	$\tau_{\text{em}} (\text{ns})$	$\Delta E (\text{abs} - \text{em}), \text{cm}^{-1}$
Ru-pyterpy	490	2,7 (63%); 24,0 (37%)	5900
Ru-pyterpy-Mn	490	2,7 (60%); 25,9(40%)	5200
Ru(terpy)₂	474	0,25 (100%)	n.d.

n.d. = não detectável.

4.2.4. Propriedades eletroquímicas

Os voltamogramas cíclicos dos complexos mononucleares de Ru-pyterpy e Mn-pyterpy apresentam um processo oxidativo (reversível apenas para o complexo de Ru) em +1,35 V e três reduções irreversíveis em -1,16, -1,40 e -1,84 V, **Figura 54**. As reduções do ligante pyterpy ocorrem em potenciais menos negativos que aqueles observados para $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ ⁹⁴.

O par redox atribuído aos centros metálicos de Ru e Mn ocorrem em potenciais bem mais positivos do que o complexo $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ devido ao efeito retirador de elétrons da terpy substituída. O complexo binuclear **Ru-pyterpy-Mn** mantém o par redox reversível do Ru(II/III) em +1,40 V, no mesmo potencial onde observa-se sobreposto o processo de oxidação do Mn(I/II). No voltamograma de pulso diferencial verifica-se a proporção 2:1 na corrente de oxidação/redução, indicando a oxidação de 2 elétrons (Ru(II/III) e Mn(I/II)) e redução de 1 elétron (Ru(III/II)).

Para o complexo com o ligante pyddp, o processo oxidativo aparece em potencial mais elevado +1,85 V enquanto as reduções dos ligantes ocorrem a potenciais menos negativos iniciando a -0,85 V, **Figura 55**. Aumentando a velocidade de varredura observou-se um aumento na corrente oxidativa e deposição sobre o eletrodo.

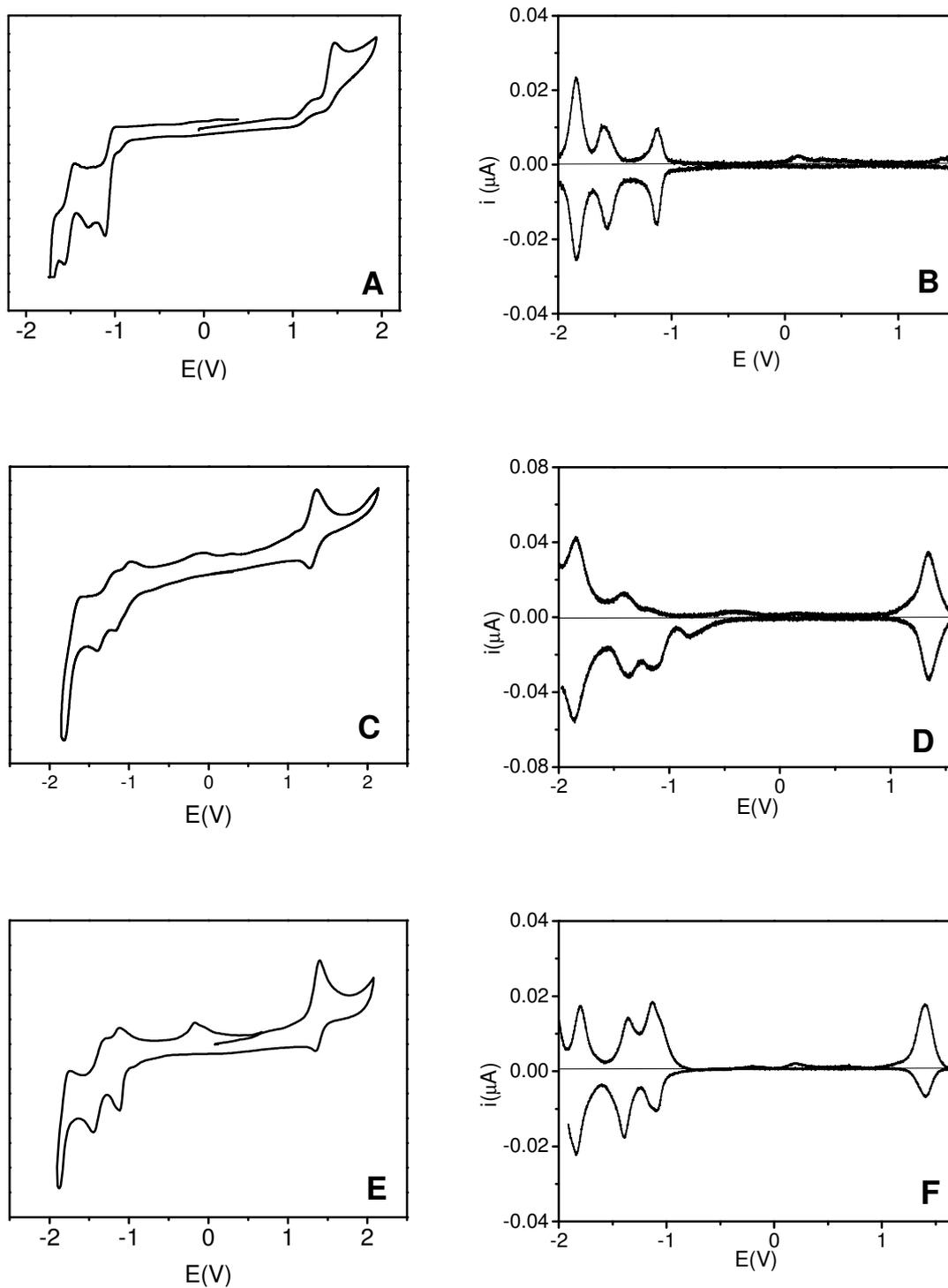


Figura 54. Voltamogramas cíclicos (100 mV s^{-1}) e de pulso diferencial (20 mV s^{-1}), em CH_3CN e PF_6TBA ($0,1 \text{ M}$), dos complexos (A, B) *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{pyterpy})]^+$, (C, D) $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ e (E,F) $[\text{Ru}(\text{pyterpy})_2\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{pyterpy})]^{3+}$.

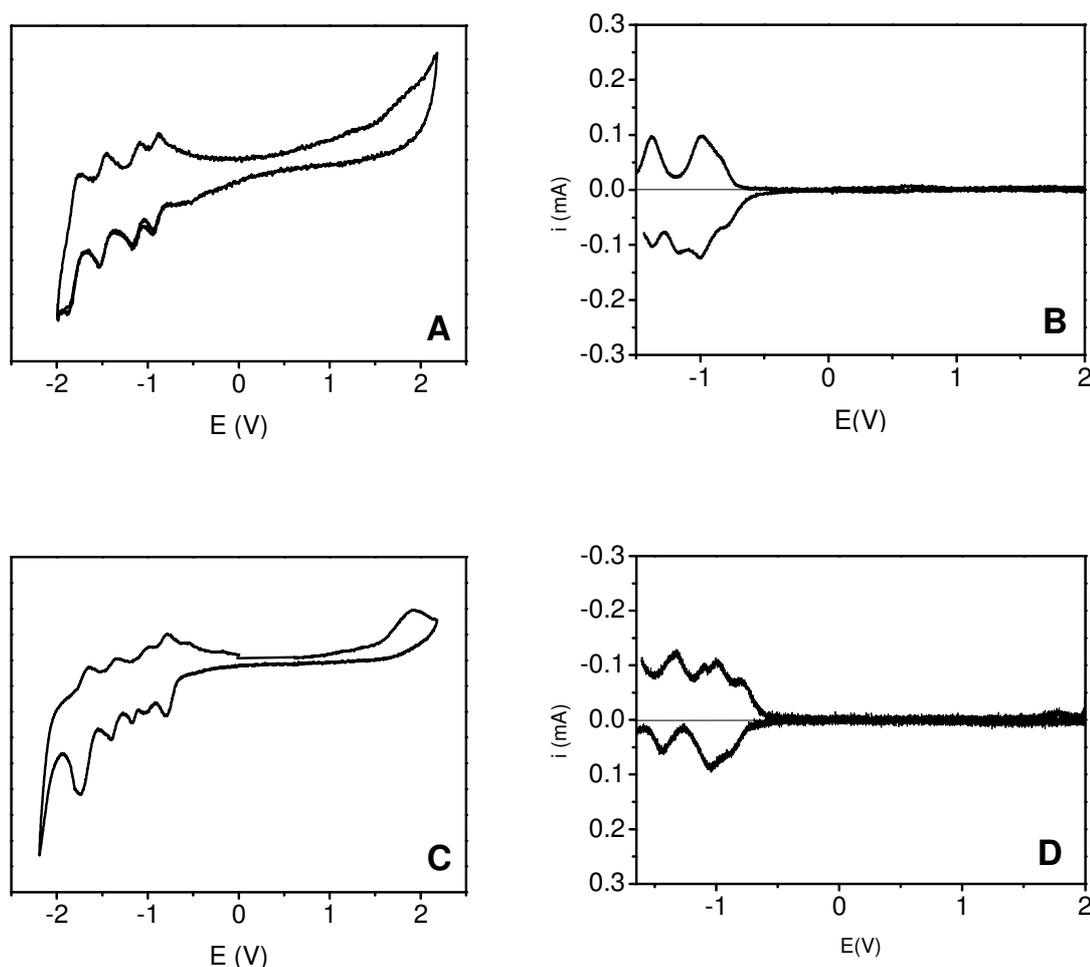


Figura 55. Voltamogramas cíclicos (100 mV s^{-1}) e de pulso diferencial (20 mV s^{-1}), em CH_3CN e PF_6TBA ($0,1 \text{ M}$), dos complexos (A, B) $[\text{Ru}(\text{pydsp})_2]^{2+}$ e (C, D) $[\text{Ru}(\text{pydsp})_2\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{pydsp})]^{3+}$.

Os experimentos espectroeletróquímicos acompanhados por UV-vis são coerentes com os estudos eletroquímicos: observa-se um deslocamento das absorções para regiões de menor energia com aumento de intensidade (312 para 340 e 490 para 514 nm) e a ausência de absorções na região de 600-700 nm atribuídas a formação da absorção de LMCT ($\text{pyterpy}^{\bullet-} \rightarrow \text{Ru}(\text{III})$)⁹⁴, **Figura 56.** As absorções são atribuídas às transições dos ânions radicalares (LLCT ($\text{pyterpy/pydsp}^{\bullet-} \rightarrow \text{pyterpy/pydsp}$))^{95,96}. Estes dados são corroborados pelos

cálculos computacionais, os quais mostram uma contribuição significativa do ligante pyterpy e pydpp nos orbitais moleculares de fronteira, HOMO.

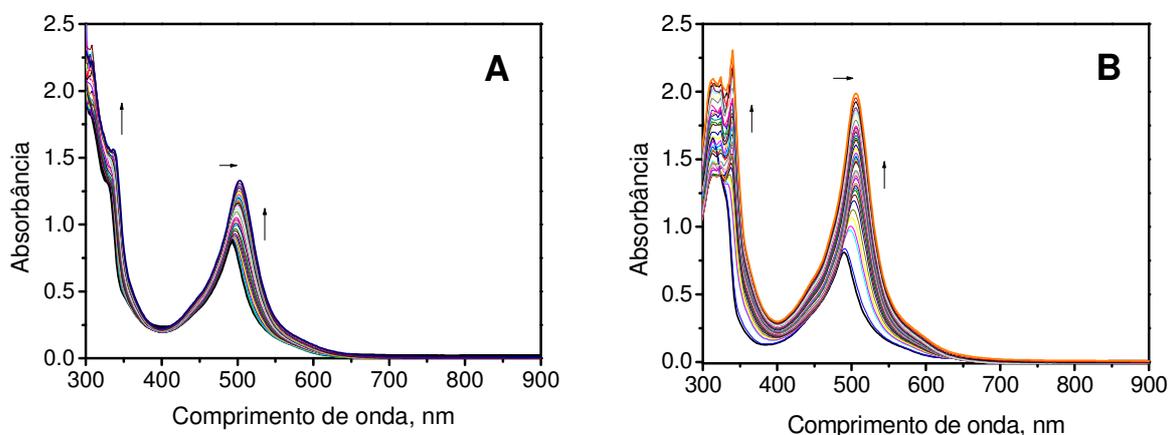
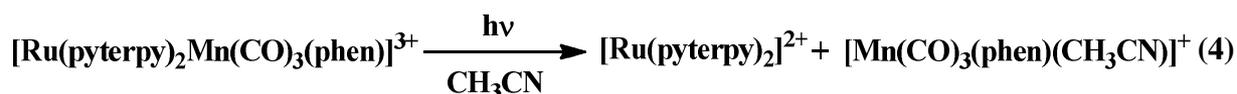


Figura 56. Espectros de UV-vis para os complexos **Ru-pyterpy** (A) e **Ru-pyterpy-Mn** (B) durante espectroeletroquímica, em CH₃CN na presença de PF₆TBA (0,1 mol L⁻¹).

4.2.5. Propriedades fotoquímicas.

Os complexos **Ru-pyterpy**, **Ru-pyterpy-Mn**, **Ru-pydpp** e **Ru-pydpp-Mn** são estáveis em soluções desareadas e na ausência de luz. Os complexos mononucleares **Ru-pyterpy** e **Ru-pydpp** não apresentaram sensibilidade fotoquímica, sendo estáveis quando expostos a irradiação em 420 nm. Quando o complexo **Ru-pyterpy-Mn** é exposto à luz, 420 nm, as mudanças espectrais observadas são consistentes com rompimento da ligação (Ru)pyterpy- Mn(CO)₃(phen) segundo a **Equação 4**.



A **Figura 57A** exibe as mudanças espectrais obtidas em CH₃CN durante a fotólise do complexo **Ru-pyterpy-Mn** (0,22 mmol L⁻¹), λ_{irr} = 420 nm, I₀ = 1,27 x 10⁻⁸ einsten s⁻¹. A banda em 490 nm é consumida e após 40 s de

fotólise é estabilizada, isso ocorre porque um dos produtos da fotólise $\text{Ru}(\text{pyterpy})_2$ absorve na mesma região da banda de MLCT, em 490 nm. O mesmo comportamento é observado para o complexo binuclear contendo o ligante pydpp, **Figura 57B**.

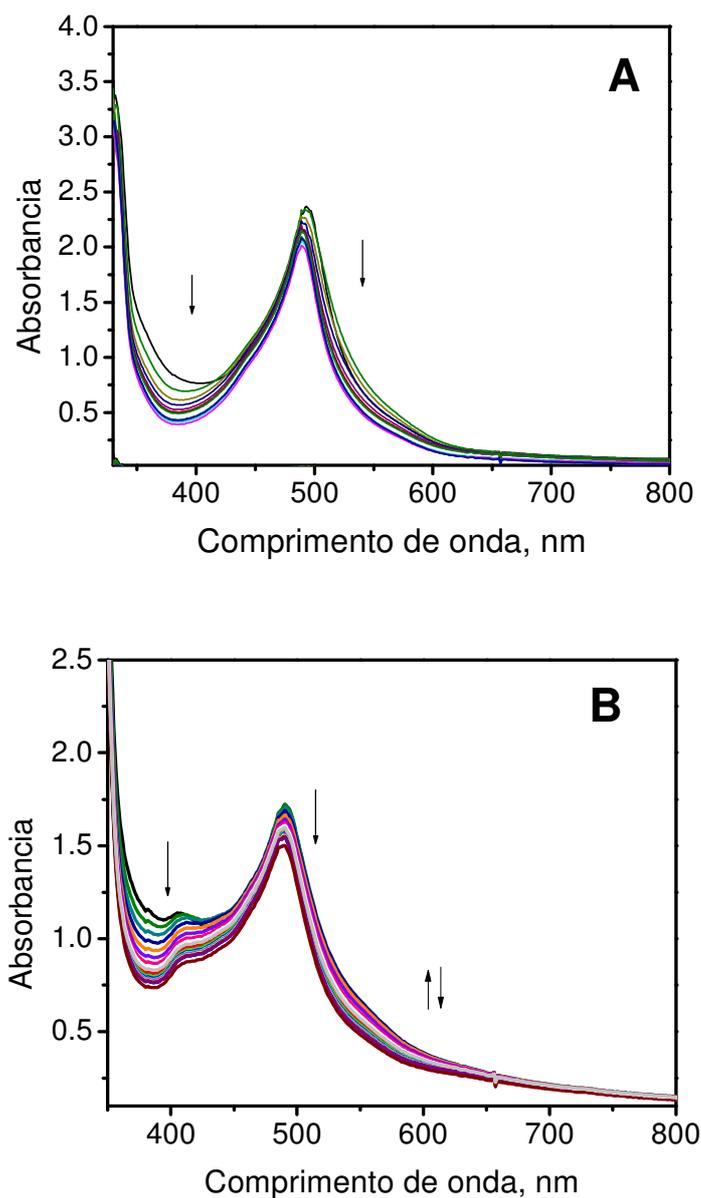


Figura 57. Mudanças espectrais observadas para os complexos (A) **Ru-pyterpy-Mn** e (B) **Ru-pydpp-Mn**, durante fotólise contínua, 420 nm, em CH_3CN .

O comportamento das carbonilas se manteve similar ao exibido por complexos mononucleares triscarbonílicos de Mn(I), onde a banda em 2037 cm^{-1} é consumida até sua extinção e a banda em 1940 cm^{-1} decresce mais lentamente, **Figura 58**. Uma nova banda surge em 1880 cm^{-1} , a qual é sugerida ser do produto gerado fotoquimicamente ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{phen}^-$)*.

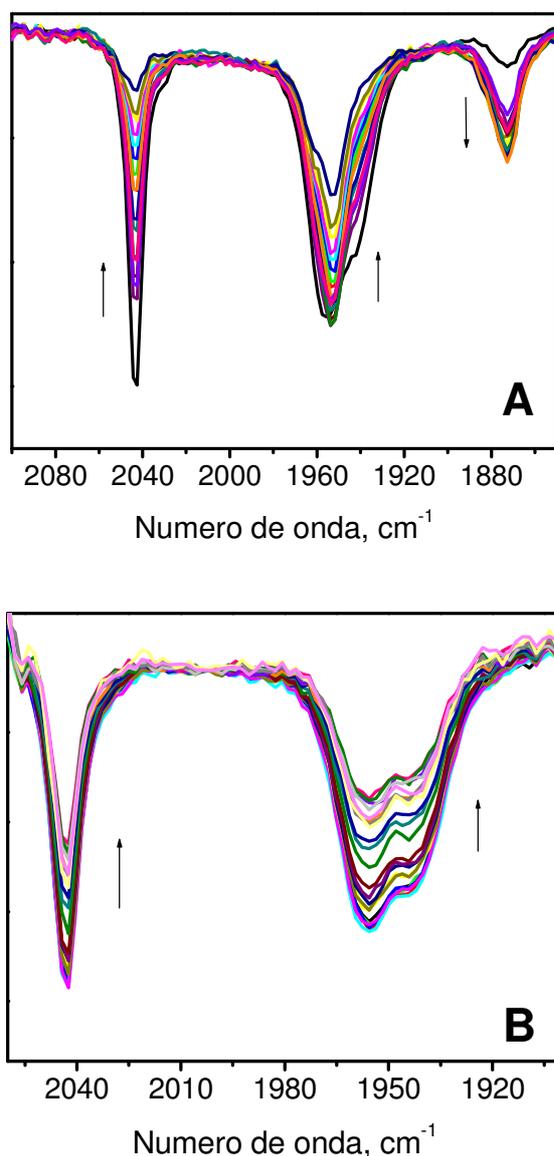


Figura 58. Fotólise contínua do complexo **Ru-pyterpy-Mn** (A) e **Ru-pydpp-Mn** (B), em CH_3CN .

Os espectros RMN de ^1H obtidos durante a fotólise confirmaram os produtos formados após a fotólise. Inicialmente estão presentes em solução todos os hidrogênios referentes ao complexo **Ru-pyterpy-Mn**. Após 180 s de irradiação, três espécies estão presentes em solução: o complexo binuclear (29%), o mononuclear de Ru (57%) e o complexo *fac*-Mn(CO)₃(phen)(H₂O) (14%), **Figura 59** (espectro roxo). No final da fotólise (após 5 min de irradiação) apenas o complexo **Ru-pyterpy** encontra-se presente na solução, devido a sua estabilidade quando exposto a um longo tempo de irradiação.

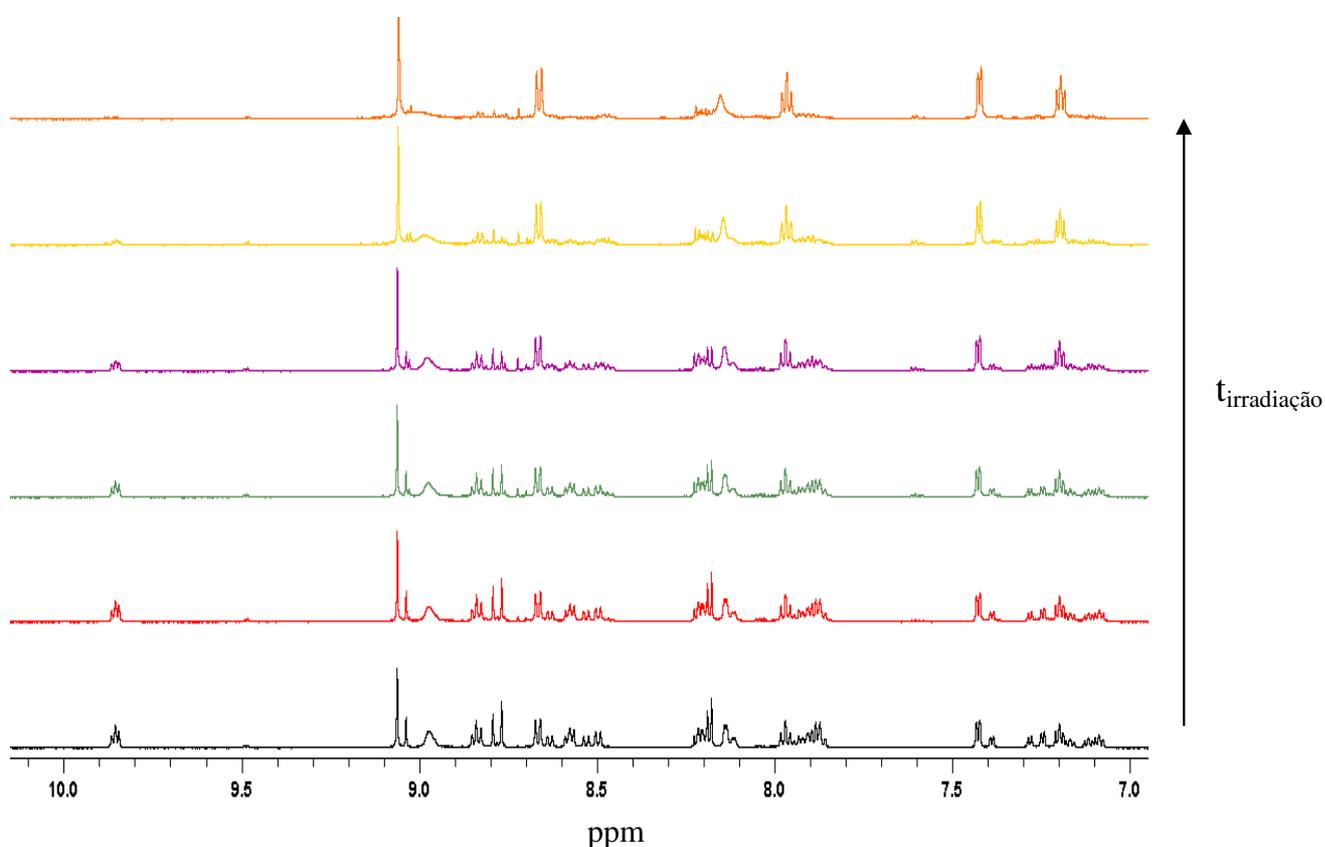


Figura 59. RMN de ^1H durante a fotólise do complexo **Ru-terpy-Mn** em CD_3CN , irradiação em 420 nm.

O complexo **Ru-pydpp-Mn** exibiu comportamento fotoquímico semelhante ao complexo **Ru-pyterpy-Mn**. Após 5 min de irradiação em 420 nm apenas o complexo **Ru-pydpp** estava presente em solução, pois como

descrito anteriormente, os complexos mononucleares de Ru não apresentam reação fotoquímica, **Figura 60**.

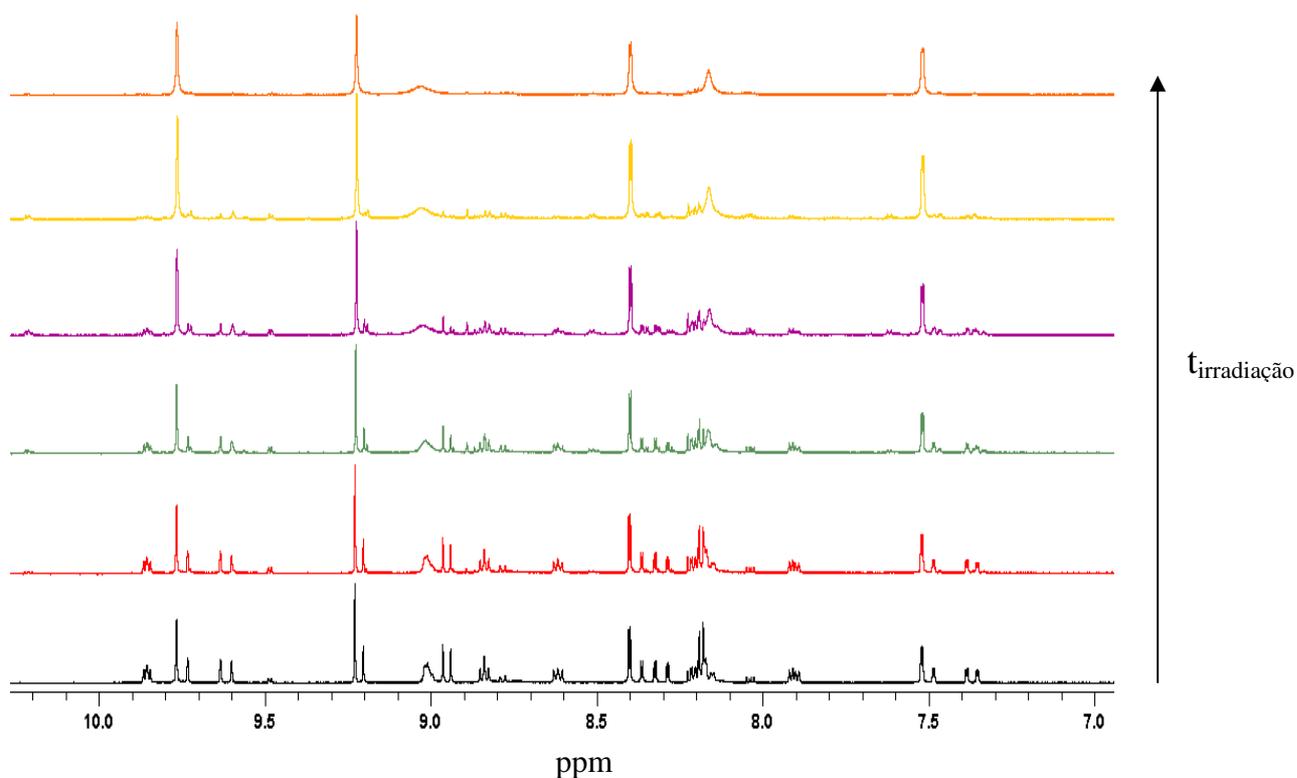
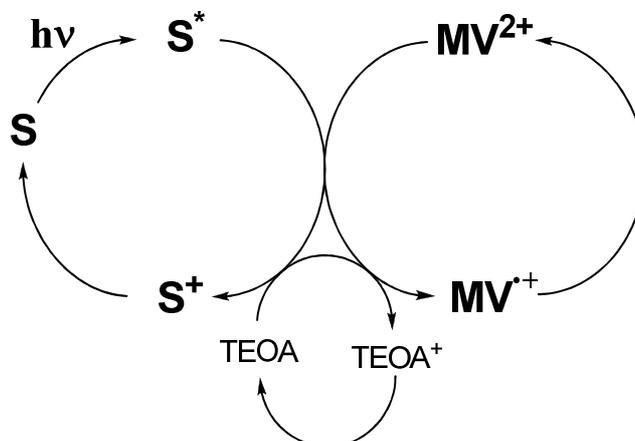


Figura 60. RMN de ^1H durante a fotólise do complexo **Ru-pydpp-Mn** em CD_3CN , irradiação em 420 nm.

4.2.6. Reações de transferência de elétrons intermoleculares

Os resultados obtidos motivaram o início dos estudos das reações de **TE** fotoinduzidas. A proposta é obter um processo de **TE** cíclico. Para isso MV^{2+} (receptor de elétrons) e trietanolamina (TEOA - doador de elétrons) foram adicionados à uma solução do complexo binuclear após este ter sido fotolisado com luz de 420 nm. Com este experimento espera-se que o complexo excitado transfira elétrons para o MV^{2+} produzindo $\text{MV}^{\bullet+}$ sendo o complexo oxidado regenerado termicamente pelo TEOA que por sua vez é regenerado pelo $\text{MV}^{\bullet+}$, como mostrado no **Esquema 9**. O complexo excitado determina qual processo de redução deve ser favorecido.



Esquema 9. Caminho oxidativo para a reação de transferência de elétrons fotoinduzida usando um sistema com três componentes: um fotosensibilizador Ru-LP-Mn (S), um receptor de elétrons (MV^{2+}) e um doador de elétrons (TEOA).

Para o complexo **Ru-pyterpy-Mn** a irradiação com luz de 420 nm por 1 min levou à formação do radical $MV^{\bullet+}$ (absorção intensa com máximos em 605 e 390 nm)⁸⁰ e na sequência o consumo desta absorção e regeneração do complexo inicial (a reação térmica foi acompanhada por UV-vis). Foram observados quatro ciclos completos com rendimento de 75% para formação de $MV^{\bullet+}$, **Figura 61**.

Para o complexo **Ru-pydpp-Mn** a redução do MV^{2+} para $MV^{\bullet+}$ precisou de um período de indução de 30 minutos no UV-vis com regeneração muito rápida e consumo significativo do complexo.

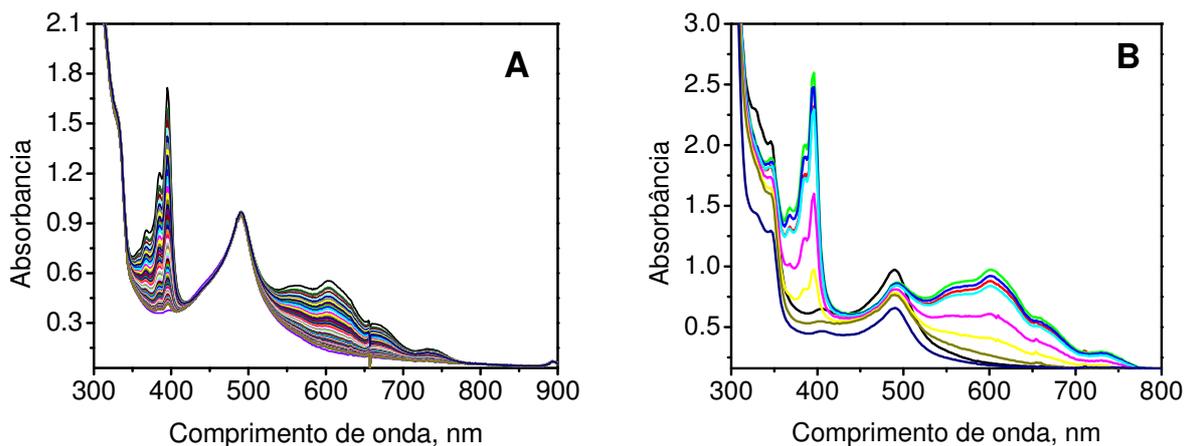
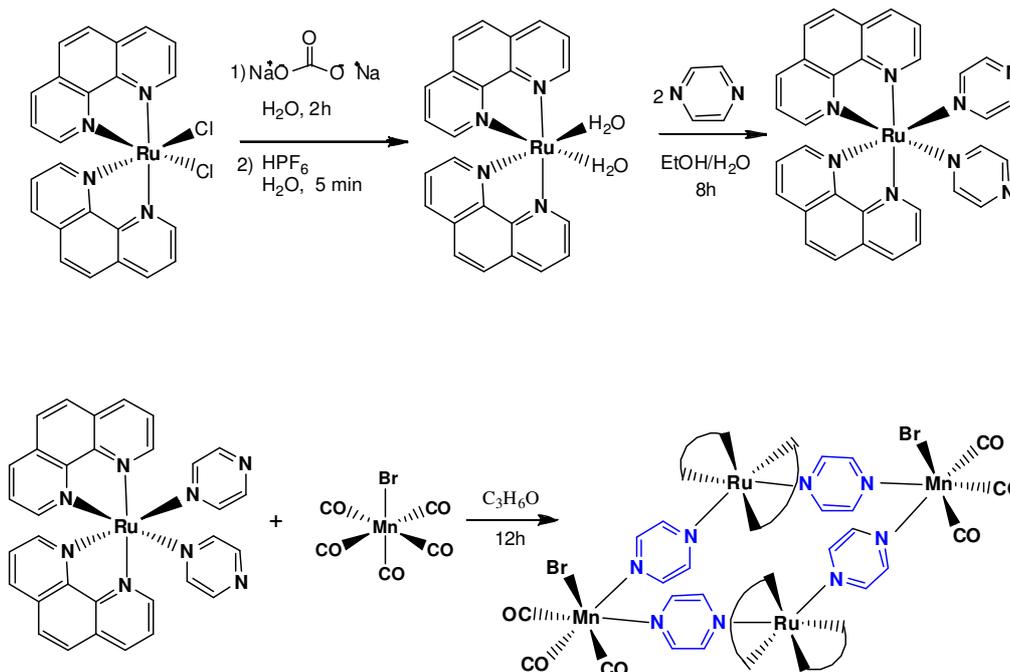


Figura 61. Mudança espectral acompanhando o consumo de ($MV^{\bullet+}$), formado após reação do MV^{2+} [10^{-2} mol L^{-1}] e do complexo (A) **Ru-pyterpy-Mn** e (B) **Ru-pydpp-Mn** [10^{-4} mol L^{-1}] com 10 min de irradiação em 420 nm, em H_2O (linha preta) antes da irradiação.

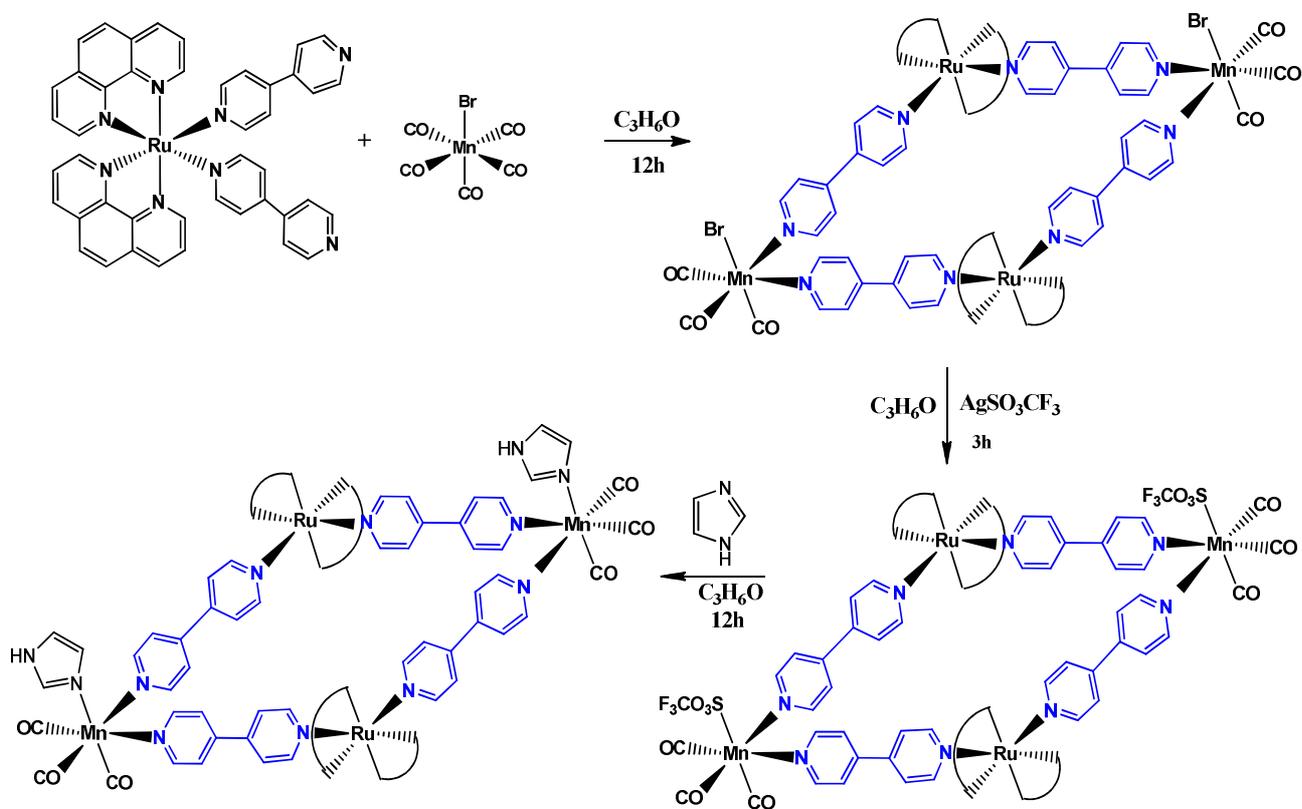
Os resultados experimentais corroborados pelos cálculos computacionais realizados até o momento evidenciam o potencial dos complexos binucleares com as pontes pyterpy e pydpp para aplicação em processos de transferência de elétrons rápidos direcionados para a fotossíntese artificial.

4.3. Complexos polinucleares de Mn(I) e Ru(II) com os ligantes pontes pirazina (pz) e 4,4'-bipiridina (4,4'bpy)

Os complexos mononucleares $cis-[Ru(phen)(L)_2]^{2+}$, onde L = pirazina e 4,4'-bipiridina e tetranucleares de Ru(II) e Mn(I) $cis, fac-[(phen)_2Ru(LP)Mn(phen)(CO)_3(L')]$, onde LP = pirazina e 4,4'-bipiridina e L' = Br e imidazol, foram sintetizados de maneira similar a proposta na literatura para complexos de Ru(II) e Mn(I)^{37,97,98}. Os **Esquemas 10** e **11** ilustram a rota sintética utilizada.



Esquema 10: Rota sintética para a obtenção do complexo **Ru-pz-Mn**.



Esquema 11: Rota sintética para a obtenção do complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**.

As caracterizações dos complexos preparados foram realizadas por CHN, ESI-MS, RPE, RMN.

Para os ligantes pontes pz e 4,4'bpy as formas estruturais dos complexos com centros metálicos de Ru(II), Rh(III), Os(VI) com maior estabilidade são as obtidas pelos triângulos (M-M-M) e quadrados (M-M-M-M) moleculares^{99,100} Estas formas estruturais em geral se interconvertem ou dependendo das condições conduzem a sistemas poliméricos¹⁰⁰. Infelizmente todas as nossas tentativas para obter um bom cristal para identificação estrutural dos complexos obtidos por raio-X falharam. Por este motivo recorreremos aos cálculos computacionais para auxiliar na determinação estrutural dos complexos obtidos. A possibilidade da estrutura trinuclear foi descartada devido aos resultados obtidos de CHN e também nos espectros de RMN, discutidos na **Tabela 18 e Seção 4.3.2**.

Considerando a possibilidade de obterem-se complexos bi- ou tetranucleares foram realizadas as otimizações das geometrias para estas duas configurações. Os dados teóricos foram comparados com dados experimentais de IV e UV-vis para uma melhor atribuição da geometria mais estável. A estrutura binuclear não é esperada uma vez que 4,4'bpy apresenta uma ligação simples C-C (sp^2) entre os dois anéis aromáticos o que dificulta a flexibilidade ao sistema na construção de sistemas binucleares usando duas pontes 4,4'bpy, discutidos teóricamente a seguir.

Tabela 18. CHN para os complexos de Ru(II) e Mn(I) com os ligantes 4,4'-bpy e pz.

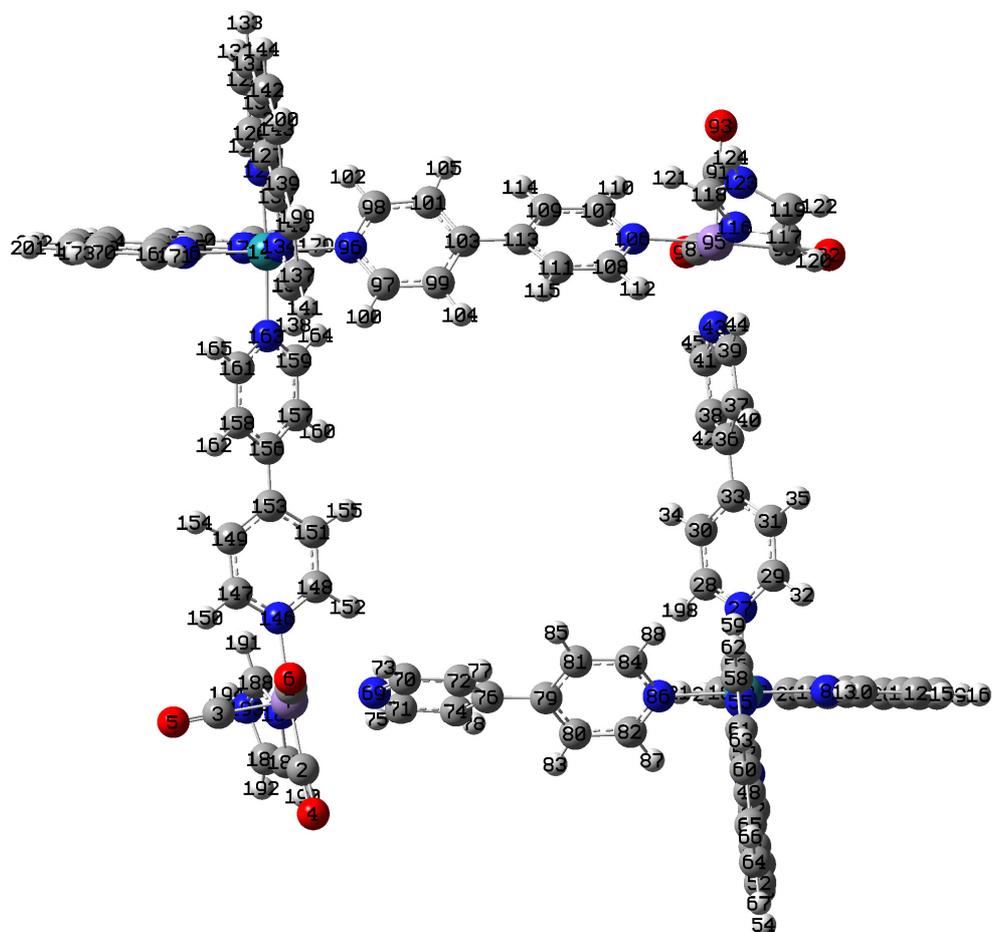
<i>Complexo</i>	<i>Experimental (Teórico)</i>		
	N(%)	C(%)	H(%)
<i>fac-[Mn(CO)₃(4,4'-bpy)(im)]⁺</i>	12,49 (12,57)	43,15 (48,51)	3,11 (3,02)
<i>cis-[Ru(phen)₂(pz)₂]²⁺</i>	12,47 (12,29)	42,12 (42,16)	2,87 (2,65)
<i>cis, fac-[Ru(phen)₂(pz)₂Mn(CO)₃Br]₂⁴⁺</i>	9,01 (8,75)	31,23 (33,79)	1,81 (1,89)
<i>cis-[Ru(phen)₂(4,4'-bpy)₂]²⁺</i>	10,77 (10,53)	48,83 (49,67)	3,25 (3,03)
<i>cis, fac-[Ru(phen)₂(4,4'-bpy)₂Mn(CO)₃(im)]₂⁶⁺</i>	9,90 (9,86)	45,20 (43,14)	2,89 (2,55)

4.3.1. Cálculos teóricos para os complexos tetranucleares, utilizando pz e 4,4'-bpy como ligante ponte

Os resultados de DFT foram realizados para a coordenação *cis* das duas moléculas de 4,4'-bpy e facial para as carbonilas próximas à geometria octaédrica, **Tabela 19**.

Os cálculos computacionais para obtenção da geometria do complexo **Ru-4,4'-bpy-Mn** resultaram na otimização da estrutura binuclear, **Figura 62**, com energia de $E = -2.897,01$ e otimização da estrutura tetranuclear com $E = -5.794,85$. Apesar das energias de formação para a estrutura binuclear e tetranuclear serem semelhantes, os ângulos e comprimentos de ligação foram distintos para as duas estruturas. Os ângulos diedrais obtidos para a 4,4'-bpy no tetranuclear foram de 20-33° e são concordantes com os valores esperados para a 4,4'-bpy livre¹⁰¹ ao contrário do complexo binuclear, onde se observou elevada distorção entre os dois anéis aromáticos da 4,4'-bpy, apresentando ângulos diedrais superiores a 40°.

A



B

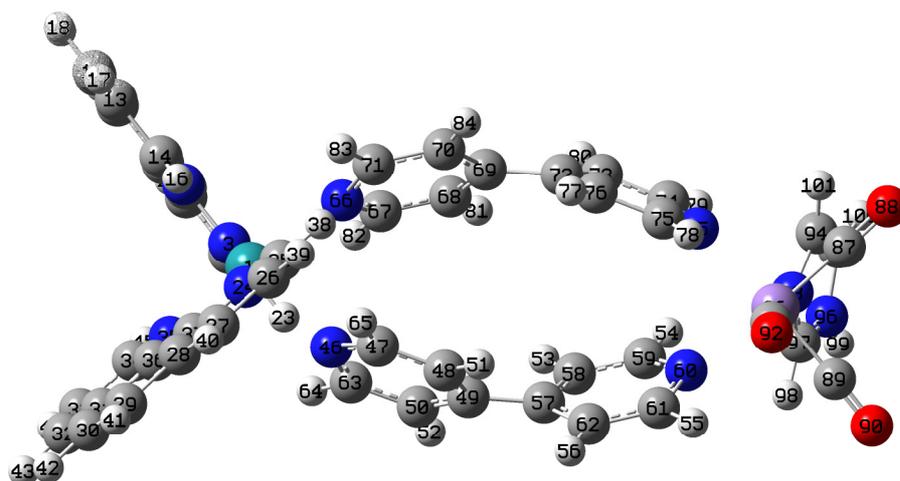


Figura 62. Estrutura otimizada usando o programa G09 (DFT) para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** (A) tetranuclear e (B) binuclear.

Tabela 19. Parâmetros estruturais selecionados obtidos das geometrias otimizadas para o complexo binuclear e tetranuclear usando DFT-B3LYP, (número dos átomos descritos na **Figura 61**)

Comprimento da ligação, Å	Ângulo de ligação (°)		Ângulo dihedral,(°) , 4,4bpy				
	Bi-	Tetra-	Bi-	Tetra-			
Ru-N66(4,4bpy)	2,26	2,15	N66RuN46	80,90 90,40	C70-C69-C72-C76	32,04	32,00
Ru-N46(4,4bpy)	2,29	2,15			C68-C69-C72-C73	30,29	30,89
Mn-N85(4,4bpy)	2,23	2,18	N85MnN60	81,42 90,75	C48-C49-C57-C62	40,32	32,12
Mn-N60(4,4bpy)	2,21	2,13			C50-C49-C57-C58	42,71	31,17
					C151-C153-C156-C157	-	22,66
					C99-C100-C113-C111	-	21,00

Teóricamente após a coordenação da unidade de Mn ao mononuclear de Ru, ocorre uma redistribuição de densidade eletrônica, **Figura 63**. O HOMO para os complexos **Ru-4,4'bpy** e **Ru-4,4'bpy-Mn** é composto pelos orbitais do Ru e dos ligantes 1,10'-fenantrolina e 4,4'-bipiridina.

É interessante notar que o ligante 4,4'bpy é quem define as diferenças na população orbital também como as diferenças de energias entre os dois complexos. A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, ΔE , é igual a 3,43 eV (para **Ru-4,4'bpy**) e 3,22 eV (para **Ru-4,4'bpy-Mn**) mostrando a viabilidade da transferência de elétrons HOMO \rightarrow LUMO em **Ru-4,4'bpy-Mn**. Nota-se um decréscimo em energia no LUMO de 0,21 eV quando o complexo mononuclear de Ru(II) é ligado à unidade $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{im})]$. Esse decréscimo significativo em energia é acompanhado da alteração na composição do LUMO: distribuído sobre os orbitais da phen e do ligante 4,4'bpy no mononuclear **Ru-4,4'bpy** e concentrado sobre as pontes de 4,4'bpy no tetranuclear **Ru-4,4'bpy-Mn**, comprovando assim o efeito retirador de densidade eletrônica do fragmento contendo Mn e deslocamento da densidade eletrônica da ponte

4,4'bpy no complexo tetranuclear, **Figura 64**. Esse deslocamento é também comprovado pela análise da variação de densidade de carga para cada orbital determinada pelo cálculo de NBO, **Tabela 20**.

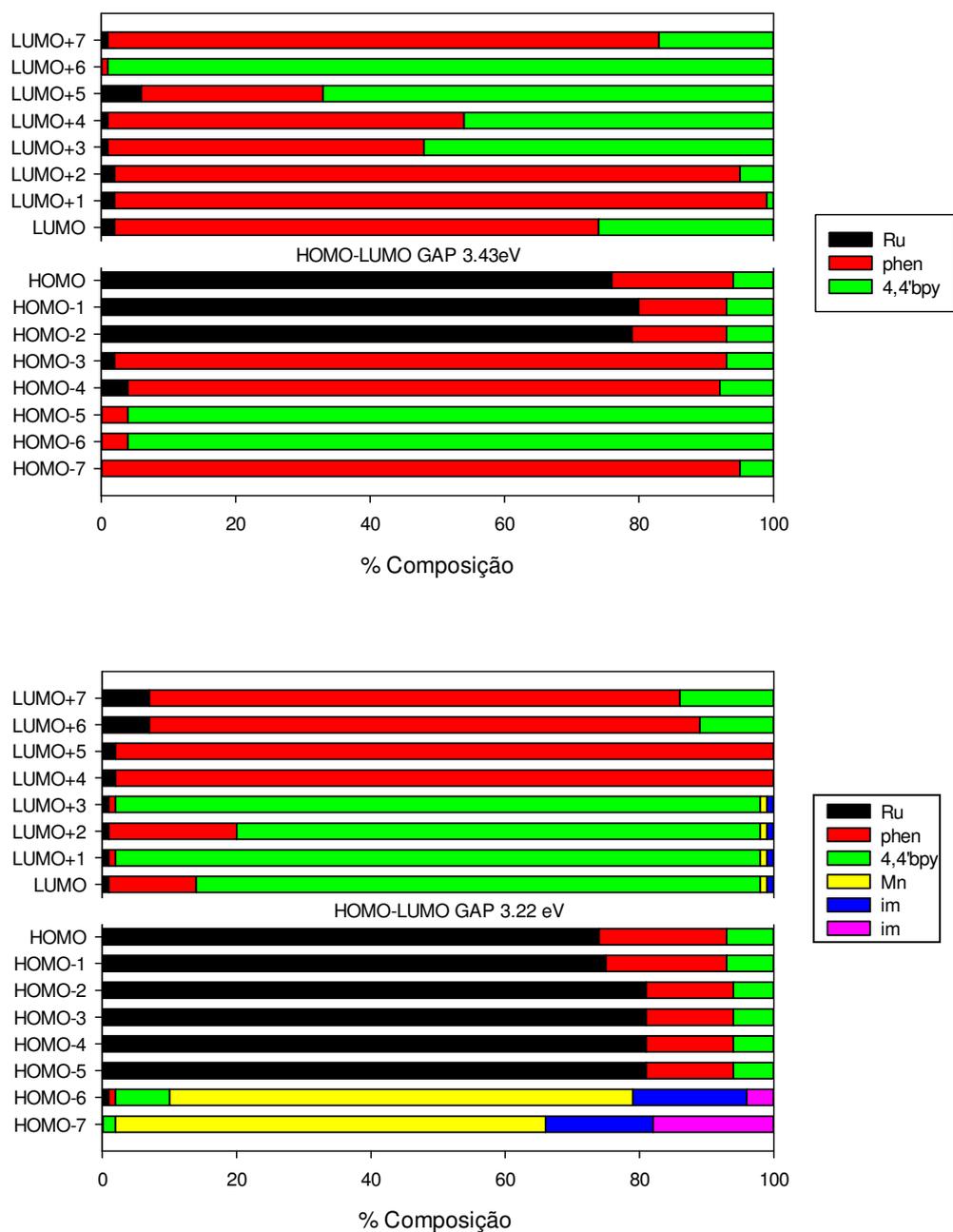


Figura 63. Composição dos orbitais para os complexos **Ru-4,4'bpy** e **Ru-4,4'bpy-Mn**.

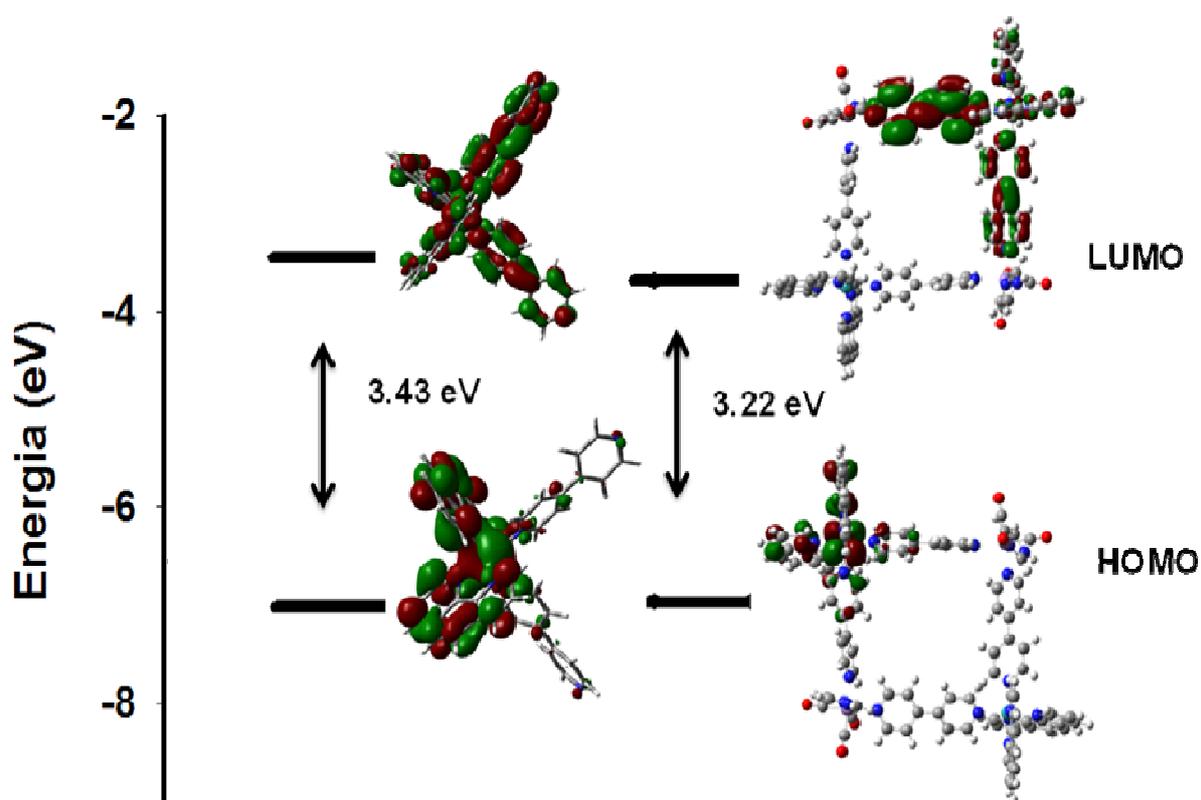


Figura 64. Orbitais HOMO e LUMO calculados usando programa G09. As estruturas foram otimizadas pelo método DFT com aproximação no nível B3LYP/LanL2DZ e usando a implementação do método PCM para avaliar o solvente CH₃CN, a superfície vermelha é o lado negativo da função de onda, e a superfície verde é o lado positivo.

Tabela 20. NBO no estado fundamental para os complexos **Ru-4,4'bpy** e **Ru-4,4'bpy-Mn**, em CH₃CN.

Distribuição de carga - NBO					
2 Ru	4 phen	4 4,4'-bpy	2 Mn	6 CO	2 im
0,599	2,293	2,213	-2,034	2,130	0,699
Ru	2 phen	2 4,4'-bpy			
0,286	1,197	0,571			

4.3.2. Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN de ^1H para os compostos mononuclear de Ru(II) e tetranuclear de Ru(II) e Mn(I) com os ligantes ponte 4,4'-bipiridina e pirazina em CD_3CN são apresentados na **Figura 65 e 66**, são coerentes com as estruturas otimizadas obtidas nos cálculos computacionais. As **Tabelas 21 e 22** apresentam os valores dos deslocamentos químicos atribuídos aos hidrogênios dos complexos **Ru-pz, Ru-pz-Mn, Ru-4,4'bpy e Ru-4,4'bpy-Mn**.

Os deslocamentos químicos dos hidrogênios característicos do ligante fenantrolina, 4,4'-bipiridina e pirazina são exibidos na região entre 7,5 a 9,5 ppm. Esses valores concordam com dados da literatura para complexos polipiridínicos de rutênio(II)¹⁰². O alargamento observado no espectro de hidrogênio do complexo tetranuclear tendo a pirazina como ponte se dá devido à presença do íon brometo, presente na estrutura, **Figura 65**.

Os hidrogênios referentes aos imidazóis do complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** aparecem como dois conjuntos de sinais, sendo um em 6,79, 7,18 e 7,68 ppm e o outro em 6,90, 7,17 e 7,60 ppm, **Tabela 22**. A presença de dois imidazóis com deslocamentos químicos distintos confirmam a coordenação das duas unidades de Mn(I) no complexo tetranuclear. Os hidrogênios do grupo N-H do anel imidazólico é visto como um sinal largo com dois máximos em 10,8 e 11,0 ppm, **Figura 67**. A integração dos sinais no complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** exclui a possibilidade de uma estrutura trinuclear, onde seriam esperados proporções distintas de phen e 4,4'bpy, ao contrário da estrutura tetranuclear que apresenta 4 ligantes phen e 4 ligantes 4,4'bpy em sua composição.

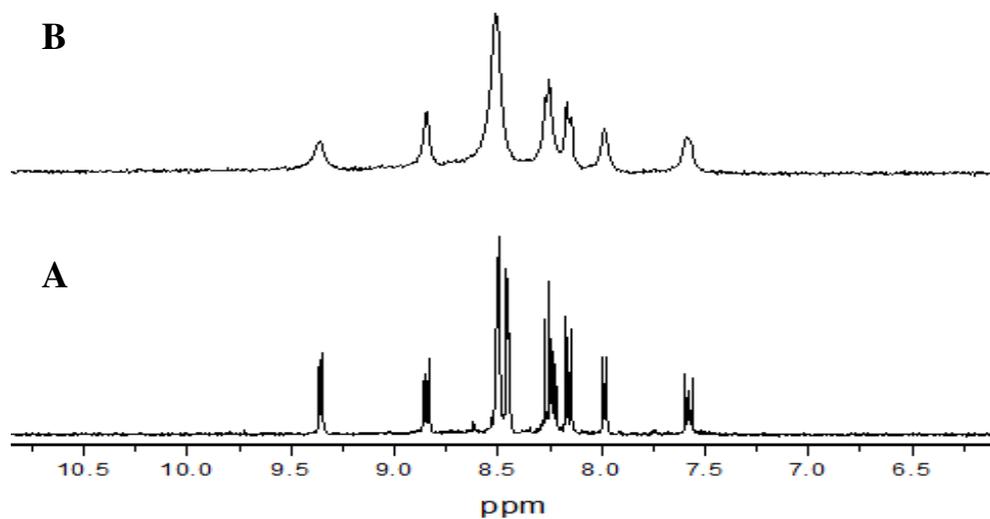


Figure 65. Espectro de RMN de ^1H para os complexos **Ru-pz** (A) e **Ru-pz-Mn** (B) em CD_3CN .

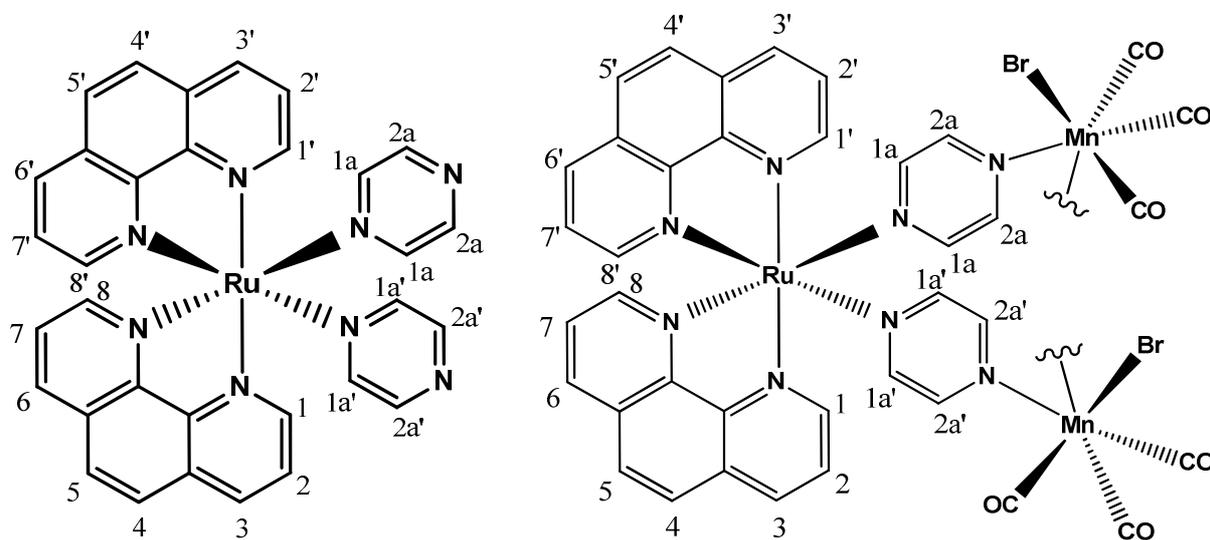


Figura 66. Estrutura numerada dos complexos **Ru-pz** e **Ru-pz-Mn** utilizadas nas atribuições de RMN de ^1H .

Tabela 21. Valores dos deslocamentos químicos atribuídos para os complexos **Ru-pz** e **Ru-pz-Mn** em solução de CD_3CN .

H	δ_H (ppm)	
	$[Ru(phen)_2(pz)_2]^{2+}$	$[Ru(phen)_2(pz)_2Mn(CO)_3Br]_2^{6+}$
1, 1'	9,32 (2H)	9,36 (4H)
2, 2'	8,51 (2H)	8,84 (4H)
3, 3'	8,15 (2H)	8,15 (4H)
4, 4'	8,23 (2H)	8,26 (4H)
5, 5'	7,57 (2H,)	7,57 (4H)
6, 6'	7,98 (2H)	7,98 (4H)
7, 7'	8,26 (2H)	8,26 (4H)
8, 8'	8,84 (2H)	8,84 (4H)
1a, 1a'	8,50 (4H)	8,50 (8H)
2a, 2a'	8,45 (4H)	8,50 (8H)

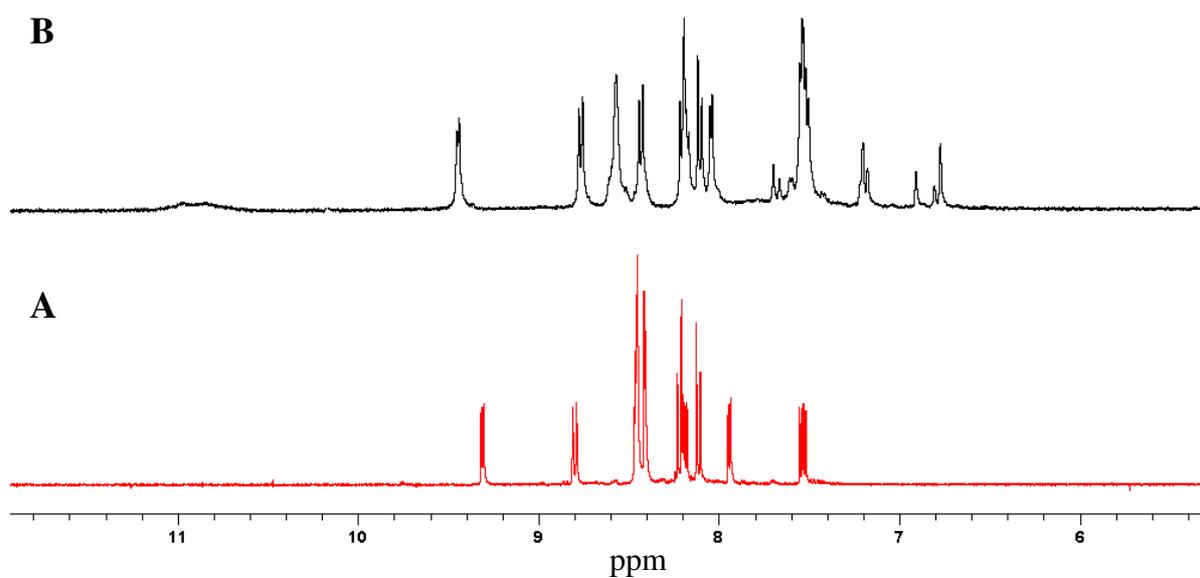


Figura 67. RMN de 1H para os complexos **Ru-4,4'bpy** (A) e **Ru-4,4'bpy-Mn** (B) em CD_3CN .

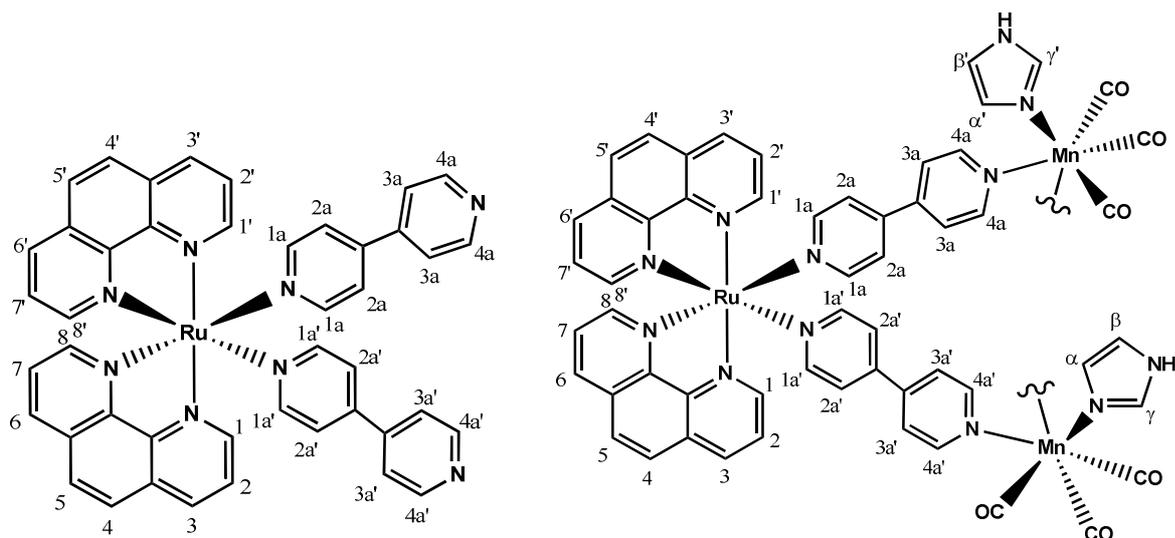


Figura 68. Estruturas numeradas dos complexos **Ru-4,4'bpy** e **Ru-4,4'bpy-Mn** para atribuição do RMN de ¹H.

Tabela 22. Valores de deslocamentos químicos para os complexos **Ru-4,4'bpy** e **Ru-4,4'bpy-Mn**, em solução de CD₃CN.

H	δH (ppm)	
	[Ru(phen) ₂ (4,4'bpy) ₂] ²⁺	[Ru(phen) ₂ (4,4'bpy) ₂ Mn(CO) ₃ (imH) ₂] ⁶⁺
1, 1'	9,31 (2H)	9,45 (4H)
2, 2'	8,19 (2H)	8,57 (4H)
3, 3'	8,80 (2H)	8,76 (4H)
4, 4'	8,22 (2H)	8,21 (4H)
5, 5'	8,11 (2H)	8,10 (4H)
6, 6'	8,47 (2H)	8,57 (4H)
7, 7'	7,53 (2H)	7,53 (4H)
8, 8'	7,94 (2H)	8,04 (4H)
1a, 1a'	8,45 (4H)	8,56 (4H)
2a, 2a'	8,40 (4H)	7,53 (4H)
3 ^a , 3a'	8,40 (4H)	7,53 (4H)
4 ^a , 4a'	8,44 (4H)	8,44 (4H)
α	-	6,79 (1H)
β	-	7,18 (1H)
γ	-	7,68 (1H)
α'	-	6,90 (1H)
β'	-	7,17 (1H)
γ'	-	7,60 (1H)
H(N-H)		11,00
H'(N-H)		10,80

4.3.3. Propriedades espectroscópicas

Na **Tabela 23** estão descritos os valores de número de onda das frequências de estiramento das carbonilas para a série de complexos de Ru(II) e Mn(I). Para os complexos mononucleares *fac-pz* e *fac-4,4'bpy* as bandas referentes às carbonilas podem ser vistas em 2041, 1954, 1933 cm^{-1} e em 2031, 1948, 1913 cm^{-1} , respectivamente. A substituição do ligante pz pelo ligante 4,4'bpy provoca um deslocamento para menor energia, pois o ligante 4,4'bpy deixa o centro metálico de Mn(I) mais deficiente de elétrons, aumentando a retrodoação M-CO.

Nos complexos tetranucleares são observadas apenas duas bandas para os estiramentos do CO, **Figura 69**, isso porque as bandas referentes aos movimentos simétricos e assimétricos das carbonilas axiais aparecem sobrepostas, indicando a influência da coordenação da unidade de Ru(phen)₂ ao triscarbonil de Mn(I). Comportamento similar é observado para os complexos triscarbonílicos de Mn(I) e Re(I)⁶⁹.

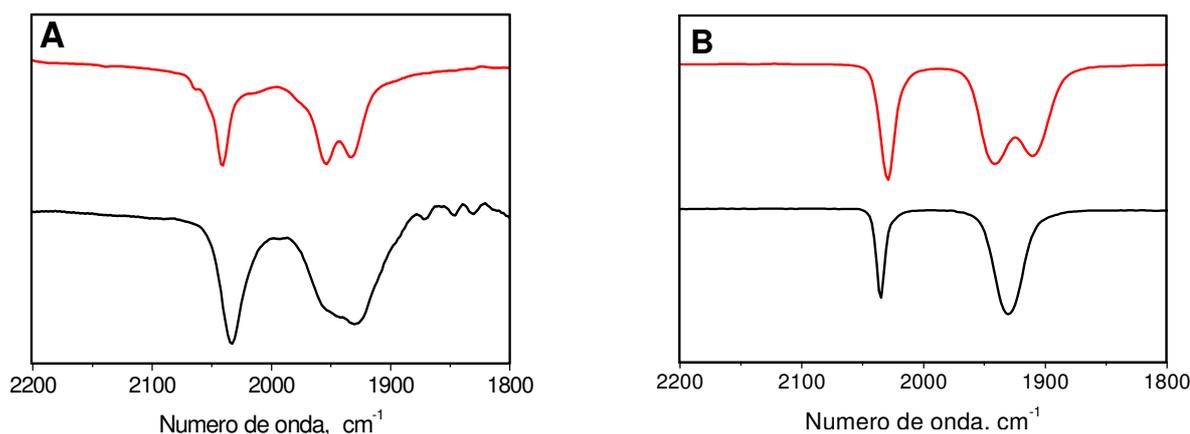


Figura 69. Espectro de IV dos complexos (---) *fac-pz* e (—) **Ru-pz-Mn** (A) e para os complexos (---) *fac-4,4'bpy* e (—) **Ru-4,4'bpy-Mn** (B) em solução de CH_2Cl_2 .

Tabela 23. Estiramento das carbonilas para a série de complexos mono e tetranucleares de Ru(II) e Mn(I).

<i>Complexo</i>	ν_{CO}, cm^{-1}
$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{pz})_2\text{Br}$	2041; 1954; 1933
$\text{Mn}(\text{CO})_3(4,4'\text{-bpy})_2\text{Br}$	2031, 1948, 1913
$[\text{Mn}(\text{CO})_3(4,4'\text{-bpy})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$	2048, 1948, 1912
$[\text{Mn}(\text{CO})_3(4,4'\text{-bpy})_2(\text{im})]^+$	2029, 1940, 1911
$[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{pz})_2\text{-Mn}(\text{CO})_3\text{Br}]^{4+}$	2032, 1950, 1930
$[\text{Ru}(\text{phen})_2(4,4'\text{-bpy})_2\text{-Mn}(\text{CO})_3\text{Br}]^{4+}$	2029, 1940, 1907
$[\text{Ru}(\text{phen})_2(4,4'\text{-bpy})_2\text{-Mn}(\text{CO})_3\text{CF}_3\text{SO}_3]^{4+}$	2063, 2036; 1938
$[\text{Ru}(\text{phen})_2(4,4'\text{-bpy})_2\text{-Mn}(\text{CO})_3(\text{im})]^{6+}$	2035, 1931

O espectro UV-vis do complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** apresenta uma banda de absorção larga com máximo em 405 nm ($\epsilon = 12.500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e um ombro em 442 nm ($\epsilon_{\text{max}} = 10.600 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) atribuída a sobreposição de duas transições eletrônicas de MLCT ($\text{Ru } d_{t2g} \rightarrow \pi^* \text{ phen, } 4,4'\text{-bpy}$), as transições eletrônicas esperadas para os ligantes phen, **4,4'-bpy** aparecem na região de 200-300 nm, **Figura 70A**. Os espectros eletrônicos para a série de compostos com o ligante pirazina são similares, apesar da banda de MLCT ($\text{Ru } d_{t2g} \rightarrow \pi^* \text{ phen, pz}$) aparecer menos alargada, **Figura 70B**.

Os comprimentos de onda máximos e absorvidade molar para a série de compostos de Ru(II) e Mn(I) com o ligante **4,4'bpy** são descritos na **Tabela 24**. O espectro de absorção do complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** é caracterizado pela somatória das absorções dos respectivos mononucleares, *fac*- $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_3(4,4'\text{-bpy})_2]^{2+}$ ($\lambda = 357 \text{ nm}$, $\epsilon = 3900 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{phen})_2(4,4'\text{-bpy})_2]^{2+}$ ($\lambda = 405$, $\epsilon = 10500 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$; $\lambda = 442 \text{ nm}$, $\epsilon = 8600 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), **Figura 70**.

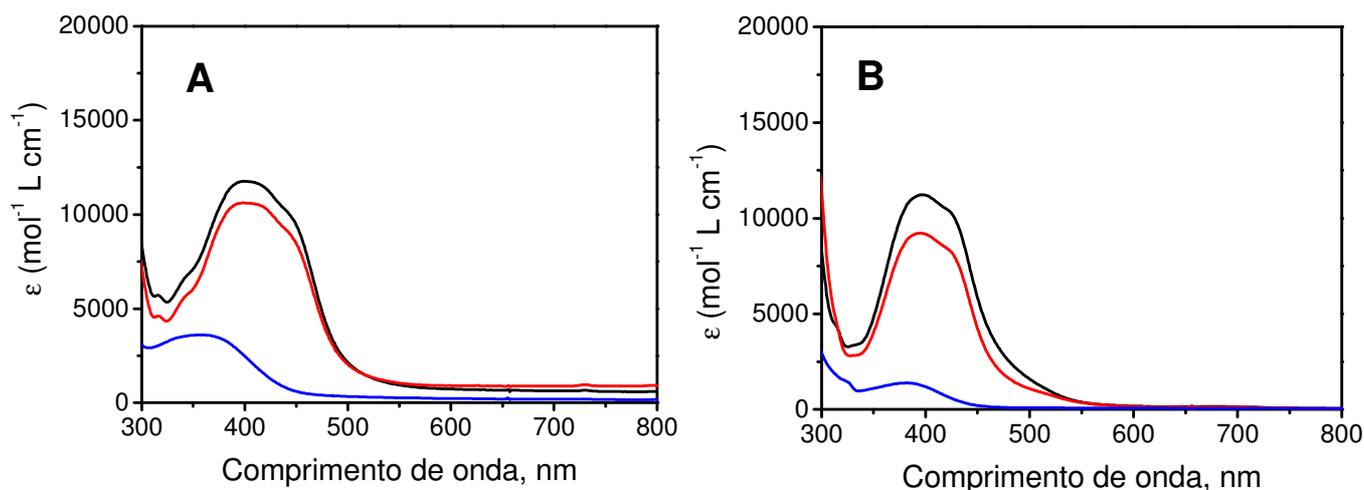


Figura 70. Espectro de absorção dos complexos (A) *fac*-pz, Ru-pz e Ru-pz-Mn, e (B) *fac*-4,4'-bpy, Ru-4,4'-bpy e Ru-4,4'-bpy-Mn em CH₃CN.

Tabela 24. Valores de λ_{\max} e de ϵ para a série de complexos de Ru(II) e Mn(I), em CH₃CN.

<i>Composto</i>	λ_{\max} (nm) ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)
[Ru(phen) ₂ (pz) ₂] ²⁺	394 (9100), 425 (8000)
[Ru(phen) ₂ (4,4'-bpy) ₂] ²⁺	405 (10500), 442 (8600)
Mn(CO) ₃ (pz) ₂ Br	381 (2900)
[Mn(CO) ₃ (4,4'-bpy) ₂ (im)] ⁺	357 (3900)
[Ru(phen) ₂ (pz) ₂ -Mn(CO) ₃ Br] ₂ ⁴⁺	394 (11500); 442 (10400)
[Ru(phen) ₂ (4,4'-bpy) ₂ -Mn(CO) ₃ (im)] ₂ ⁶⁺	405 (12500); 442 (10600)

O espectro de absorção eletrônica teórico (TD-DFT) é muito similar ao obtido experimentalmente, assim como o espectro de IV (**Figura 71**). Por exemplo, a banda larga na região de 420 nm com intensidades muito similares às observadas experimentalmente são subsídios para esta estrutura. Na **Tabela 35**

estão descritas as principais transições eletrônicas encontradas para o complexo **Ru-pyterpy-Mn**.

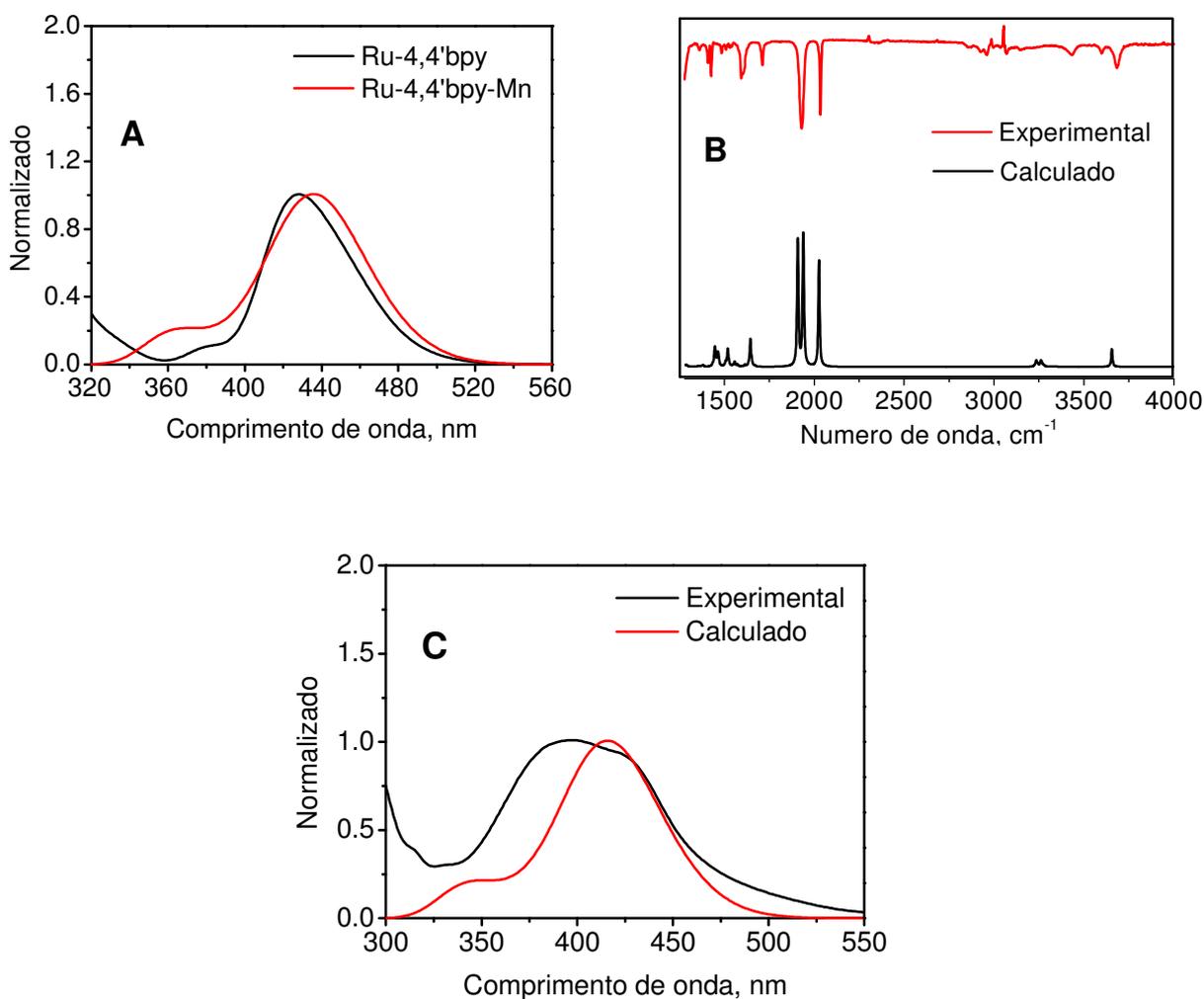


Figura 71. (A) comparação dos espectros eletrônicos de UV-vis teórico (obtido por TD-DFT) para os complexos **Ru-4,4'bpy** e **Ru-4,4'bpy-Mn**, em CH₃CN; (B) comparação dos espectros de IV experimental e teórico para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** e (C) comparação dos espectros de UV-vis teórico e experimental para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**, em CH₃CN.

Tabela 25. Energia da transição eletrônica, força de oscilador (f), transição eletrônica dominante e atribuição da transição para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**.

Energia (nm)	f	Transição dominante (% de contribuição)	Atribuição
475	0,0525	H-1→L+0(+66%)	Ru 4d (75%) → 4,4'bpy(69%)
457	0,100	H-1→L+0(+21%), H-5→L+0(+17%)	Ru 4d (70,7%) → 4,4'bpy (49%), phen (26%)
442	0,213	H-2→L+1(+19%) H-3→L+2(+17%)	Ru 4d (78%) → 4,4'bpy(46%)
441	0,128	H-5→L+1(+48%)	Ru 4d(79%) → 4,4'bpy(66%)
431	0,212	H-5→L+6(+33%)	Ru 4d(76%) → phen (66%)
426	0,300	H-4→L+7(+29%) H-3→L+7(+19%)	Ru 4d(76%) → phen (50%)
378	0,022	H-9→L+15 (15%), H-9→L+16 (14%)	Mn (41%) → 4,4'bpy(35%)
372	0,037	H-8→LUMO (14%), H-7→LUMO (17%)	Mn (55%) → 4,4'bpy(53%)
367	0,046	H-6→L+1 (19%), H-6→L+19 (16%)	Mn (50%) → 4,4'bpy(38%), CO (12%)

O complexo **Ru-4,4'bpy** em solução de CH₃CN apresenta luminescência com máximo de emissão a 580 nm típica de complexos polipiridínicos de Ru^{II}¹². Entretanto, o rendimento quântico de emissão medido em solução de CH₃CN a temperatura ambiente foi bastante baixo, 0,00015, menor que o valor observado para o complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ e [Ru(phen)₃]²⁺ indicando supressão do estado excitado de ³MLCT (Ru → phen) pelos ligantes

4,4'bpy, **Figura 72A**. As propriedades luminescentes do complexo mononuclear de Ru^{II} foram intensificadas no complexo binuclear **Ru-4,4'bpy-Mn**, **Figura 72B**, provavelmente devido ao aumento de simetria e rigidez no tetranuclear, apesar dos valores de rendimento quântico de emissão continuarem muito baixos, 0,00017.

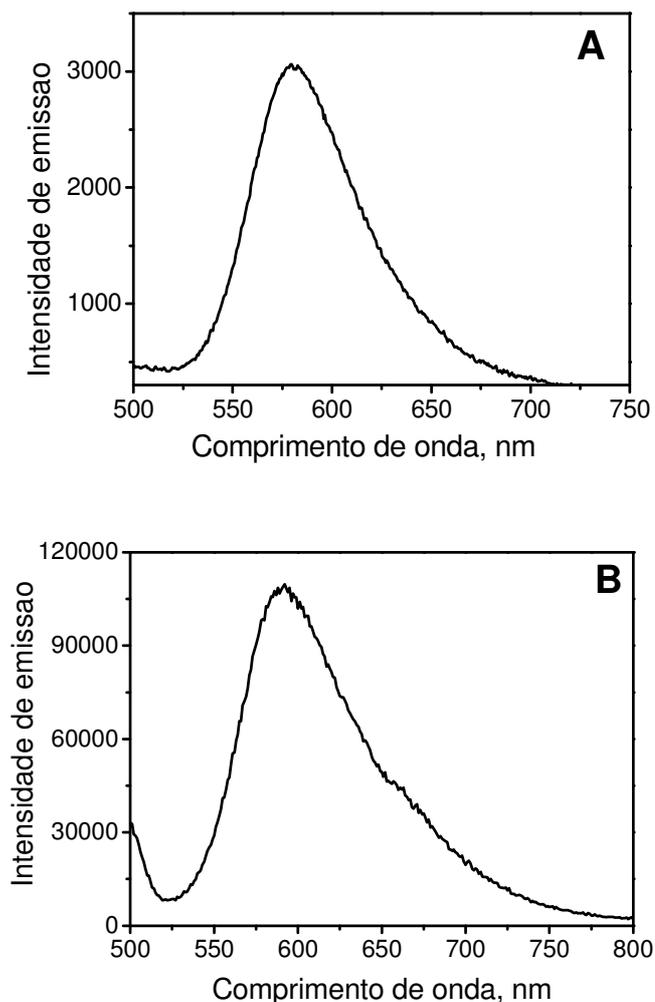


Figure 72. Espectro de emissão do complexo **Ru-4,4'bpy** (A) e do complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** (B), em CH₃CN, irradiado no comprimento de onda de 450 nm.

4.3.4. Comportamento eletroquímico

As investigações das interações do tipo doador-receptor de elétrons foram iniciadas pelos estudos eletroquímicos. Estes estudos permitem

determinar os níveis de energia do doador e do receptor de elétrons no complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** e **Ru-pz-Mn** considerando (i) as componentes individuais e (ii) o complexo tetranuclear. Estes estudos foram realizados em CH₃CN super seca.

O voltamograma cíclico do complexo *fac*-**pz** é caracterizado por uma oxidação irreversível a + 0,95 V (Mn^I → Mn^{II}) seguida por um processo redox (E_{ox} = + 1,38 V, E_{red} = + 0,7 V) atribuído ao par redox (Mn^{II/III}). Para o complexo *fac*-**4,4'bpy** apenas um processo é observado (E_{ox} = + 1,38 V, E_{red} = + 0,7 V), **Figuras 73**.

Os voltamogramas cíclicos dos complexos mononucleares de Ru(II), **Ru-pz** e **Ru-4,4'bpy**, **Figura 74**, são caracterizados por um processo reversível Ru(II/III), para **Ru-pz** observa-se uma oxidação reversível com E_{1/2} = + 1,53 V e para o complexo **Ru-4,4'bpy**, E_{1/2} = + 1,39 V (E_{ox} = 1,45 V e E_{red} = 1,32 vs Ag/AgCl). Os potenciais redox dos complexos mononucleares de Ru (II) são levemente mais positivos do que o observado para o complexo [Ru(bpy)₃]²⁺¹² indicando uma maior estabilização do HOMO dos complexos **Ru-pz** e **Ru-4,4'bpy**. Isto ocorre devido às características retiradoras de elétrons destes ligantes, o que dificulta a oxidação do centro metálico. As características retiradoras de elétrons da pz e 4,4'bpy em relação ao ligante phen sugerem também que estes ligantes são reduzidos primeiro na voltametria cíclica redutiva. Desta maneira os picos de redução a -0,54 V e o pico quase reversível a -1,1V são atribuídos a redução dos ligante 4,4'bpy e phen, respectivamente.

O complexo **Ru-pz-Mn** apresenta uma oxidação a +0,95 V atribuída ao processo Mn(I)→Mn(II) e dois processos oxidativos sucessivos correspondentes aos pares redox Mn^{II/III} (1,09 V) e Ru^{II/III} (1,55 V). A ordem dos potenciais redox indica, pelo menos em termos termodinâmicos, que a transferência de elétrons intramolecular pode ocorrer do centro metálico de Mn para a componente {(phen[•])Ru^{III}}* produzida via fotoquímica.

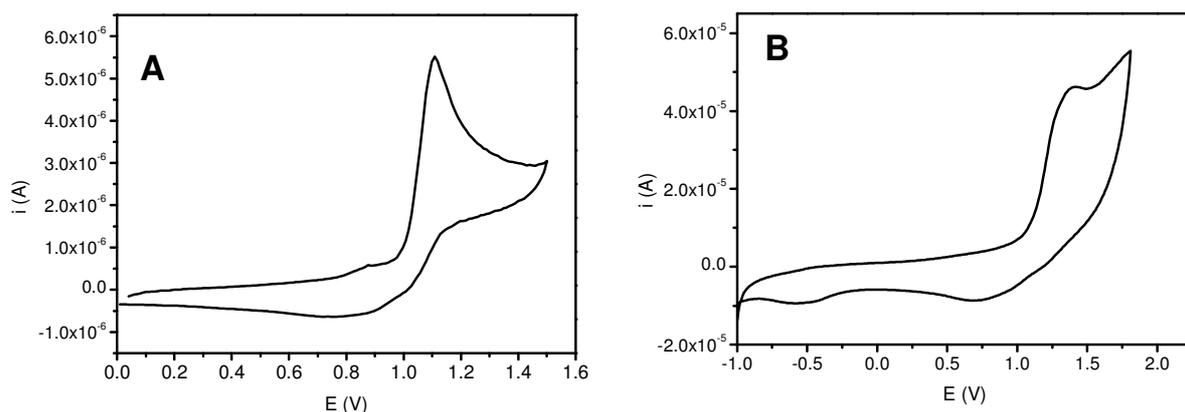


Figura 73. Voltamograma cíclico dos complexos *fac-pz* (I) e *fac-4,4bpy* (II) (0.1 mol L⁻¹), PF₆TBA (0.1 mol L⁻¹) vs. Ag/AgCl, velocidade 100 mV/s, 25° C, in CH₃CN.

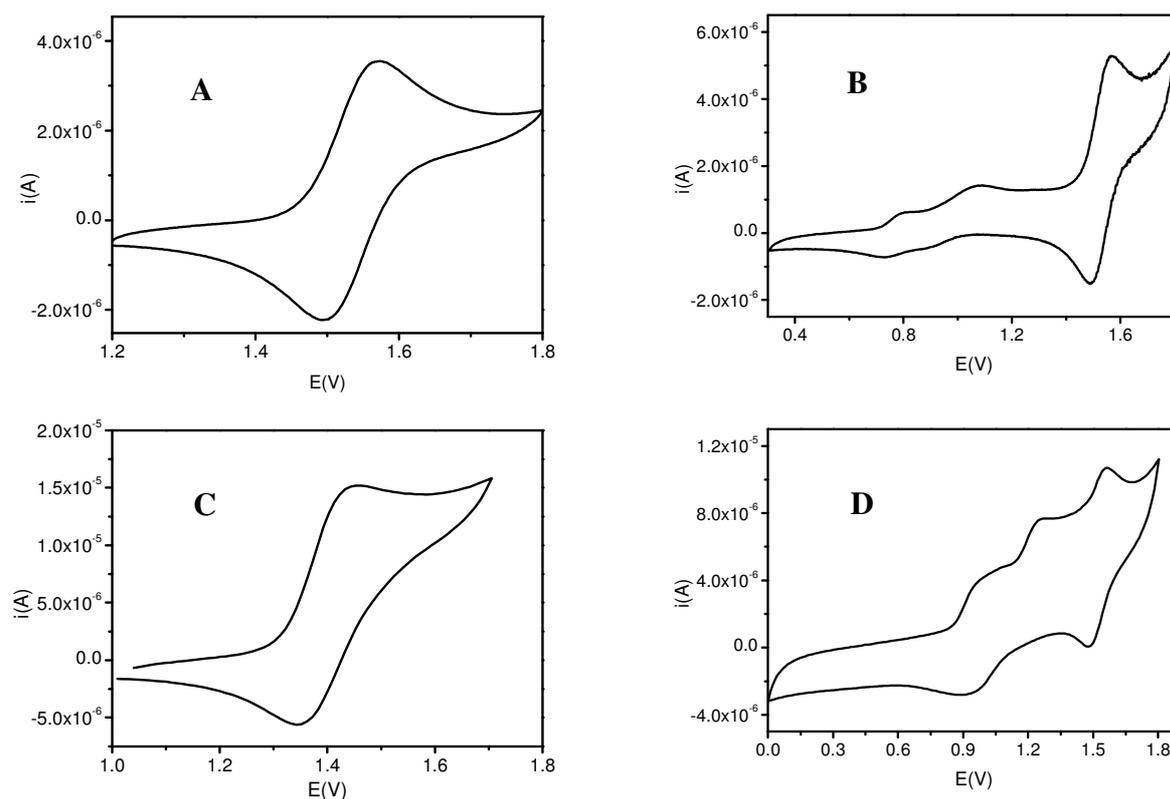


Figura 74. Voltamogramas cíclicos dos complexos [Ru(phen)₂(pz)₂]²⁺ (A) e [Ru(phen)₂(pz)₂Mn(CO)₃Br]²⁺ (B) [Ru(phen)₂(4,4'-bpy)₂]²⁺ (C) e [Ru(phen)₂(4,4'-bpy)₂Mn(CO)₃(Im)]³⁺ (D) em solução desaerada de CH₃CN. [Ru] = 1 mmol L⁻¹, e 0,1 mol L⁻¹ de PF₆TBA.

Os experimentos espectroeletróquímicos com detecção UV-vis realizados para os complexos **Ru-pz** e **Ru-pz-Mn** ($E_{\text{apl}} = +1,5 \text{ V}$) resultaram no decréscimo contínuo do máximo de absorção da banda de MLCT em 420 nm indicando que a oxidação no complexo é devido ao processo $\text{Ru}^{\text{II/III}}$, **Figura 75**. Não se observa a formação da banda de LMCT ($\text{phen}^{\cdot-} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$) sugerindo uma possível mistura de orbitais dos ligantes phen e pz no HOMO e/ou no LUMO. Estas observações são condizentes com os estudos de absorção UV-vis resolvido no tempo descritos na **Seção 4.3.5**.

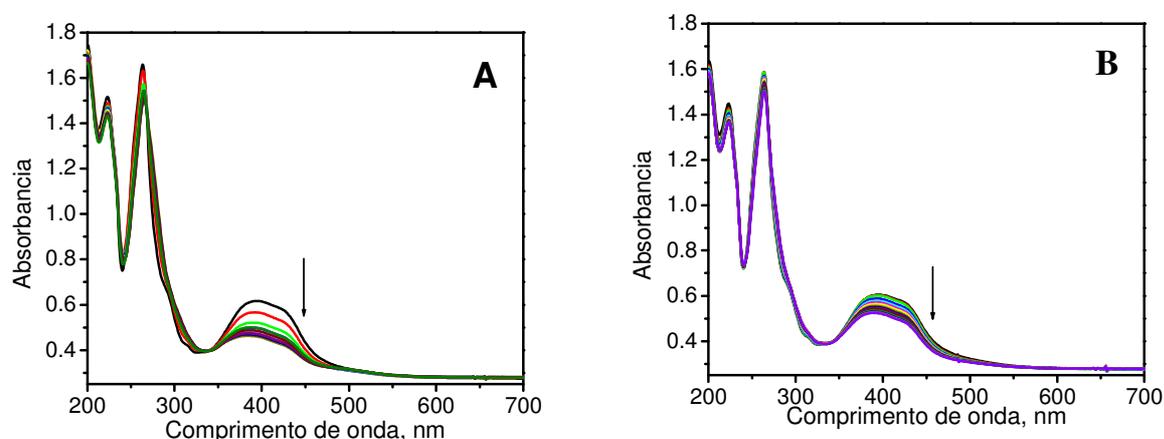


Figura 75. Espectroeletróquímica UV-vis para os complexos **Ru-pz** (A) e **Ru-pz-Mn** (B), $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN ; $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ PF}_6\text{TBA}$; $E_{\text{aplicado}} = 1,5 \text{ V}$ vs Ag/AgCl .

Os experimentos espectroeletróquímicos - UV-vis realizados com o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**, **Figura 76**, resultaram no decréscimo contínuo do máximo de absorção da banda de MLCT, assim como observado para os compostos com a pirazina. No entanto, observa-se um deslocamento de 20 nm para menor energia.

O comportamento eletroquímico dos complexos mononucleares de Mn com ligantes quelatos são bem descritos na literatura resultando, em geral, na formação de dímeros de $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ os quais são caracterizados por

absorções a 560 e 780 nm¹⁰³. No caso do complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**, não foram observadas novas bandas, indicando apenas a formação de Mn(II) que normalmente são incolores, não apresentando transições eletrônicas no UV-vis.

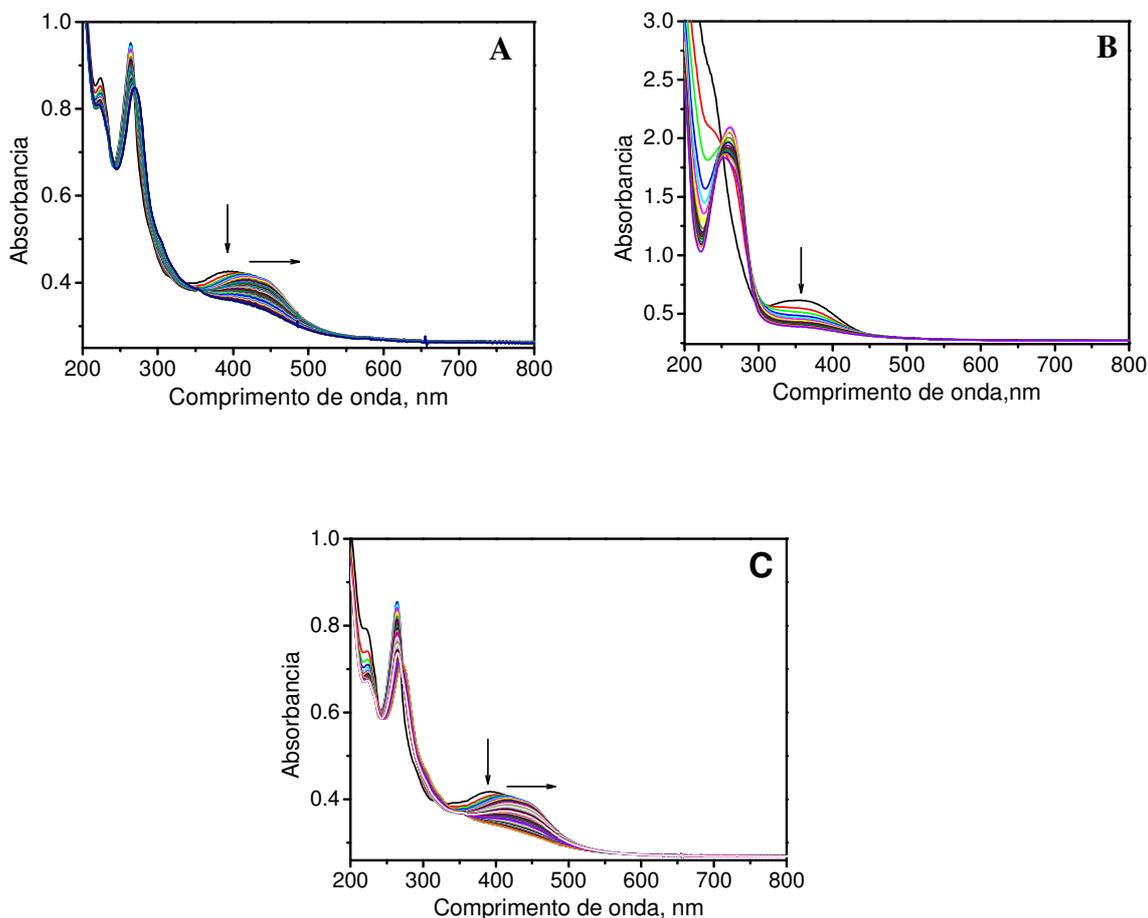


Figura 76. Espectros de UV-vis para os complexos **Ru-pz** (A), *fac-pz* (B) e **Ru-pz-Mn** (C) durante espectroeletróquímica, em CH₃CN na presença de PF₆TBA (0,1 mol L⁻¹), E_{aplicado} = 1.5V vs Ag/AgCl.

4.3.5. Espectros de absorção resolvidos no tempo

Na sequência foram avaliadas as interações do tipo “doador-receptor” nos estados excitados, por medidas de luminescência. Como descrito anteriormente os complexos **Ru-4,4'bpy** e **Ru-4,4'bpy-Mn** apresentam

absorções intensas na região do visível e emissões largas em 590 nm. Quando comparado ao complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ ($\tau_1 = 1\mu\text{s}$)¹⁰⁴ o tempo de vida de luminescência do complexo **Ru-4,4'bpy** foi reduzido significativamente apresentando uma cinética de decaimento bi-exponencial ($\tau_1 = 6,42$ ns, $\%_{\text{lum}} = 4,45$ e $\tau_2 = 0,99$ ns, $\%_{\text{lum}} = 95,55$) atribuída à população de dois estados excitados: MLCT (Ru→phen) e LLCT (4,4'-bpy). Para o complexo binuclear **Ru-4,4'bpy-Mn** a curva de decaimento cinético também resultou em um comportamento bi-exponencial ($\tau_1 = 1,25$ ns, $\%_{\text{lum}} = 70,16$, $\tau_2 = 36,16$ ns, $\%_{\text{lum}} = 29,84$), **Figura 77**. É interessante notar que os cálculos de DFT indicam um orbital molecular π^* do ligante 4,4'bpy apresentando menor energia no complexo tetranuclear em relação ao complexo mononuclear de Ru^{II} , discutido na **Seção 4.3.1**. Estes resultados são coerentes com os espectros de absorção resolvidos no tempo descritos a seguir.

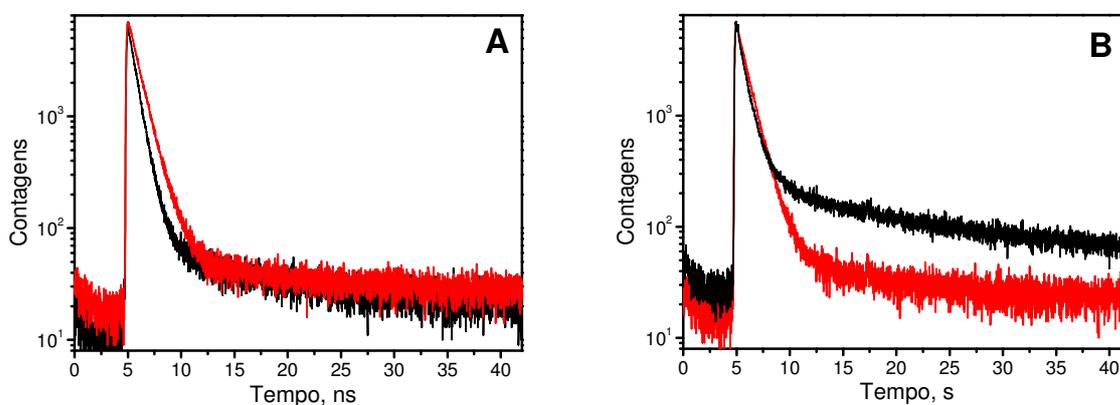


Figura 77. Tempo de vida de emissão para os complexos **Ru-4,4'bpy** (a) e **Ru-4,4'bpy-Mn** (b) a 295 K em CH_3CN (linha vermelha) e CH_2Cl_2 (linha preta). $\lambda_{\text{exc}} = 420$ nm.

O espectro de absorção resolvido no tempo (pulso de 8 ns com excitação a 355 nm) obtido para o complexo **Ru-4,4'bpy** é caracterizado por uma absorção negativa com máximo a 420 nm (diferença entre a absorção no

estado fundamental e absorção no estado excitado = Δ Abs) indicando o consumo do complexo de partida. Não foi observada a formação de absorções na região acima de 500 nm (atribuídas aos ligantes 4,4'bpy e phen reduzidos). Provavelmente devido à rápida transferência de elétrons do ligante phen⁻ para a 4,4'bpy. Infelizmente devido à luminescência do complexo não foi possível analisar os decaimentos cinéticos destas absorções. Apesar disso, as observações obtidas nos espectros de transiente estão coerentes com os resultados espectroeletróquímicos de UV-vis mostrados na **Seção 4.3.4**.

O espectro de absorção resolvido no tempo obtido para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** foi completamente diferente do observado para o complexo mononuclear de Ru^{II}. No espectro do complexo tetranuclear é observado o desaparecimento da banda de MLCT em 420 nm e o surgimento de duas novas absorções largas e bem definidas na região do visível com máximos a 500 e 640 nm. Estas absorções são características das espécies radicalares phen⁻ e 4,4'bpy^{-105,106}, **Figura 78**.

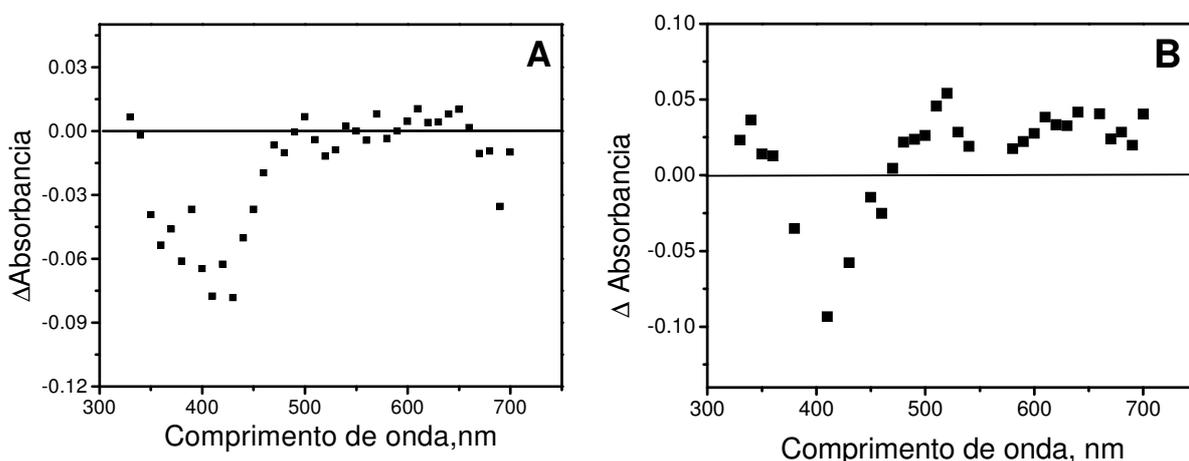


Figura 78. Espectros de UV-vis resolvido no tempo para os complexos **Ru-4,4'bpy** (a) e **Ru-4,4'bpy-Mn** (b) em solução de CH₃CN com excitação a 355 nm.

Para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** a transferência de elétrons intramolecular do centro metálico de Mn para a componente $\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{phen}^{\bullet})\}^*$ (produzida na excitação com o laser) acontece pela ponte radicalar produzida $4,4'\text{bpy}^{\bullet}$ em uma etapa fotoredox subsequente ou não uma vez que o sistema apresenta quatro ligantes 4,4'bpy passíveis de serem populados pela absorção de MLCT ($\text{Mn} \rightarrow 4,4'\text{bpy}$).

4.3.6. Comportamento fotoquímico

Os complexos **Ru-pz** e **Ru-pz-Mn** são estáveis em soluções desaeeradas e na ausência de luz. Quando o complexo **Ru-pz** é exposto à luz de 420 nm, as mudanças espectrais observadas são consistentes com a substituição de uma pirazina por uma molécula de solvente (**Figura 79A** e **Equação 11**).



Na **Figura 79 C** estão ilustradas as mudanças espectrais obtidas em CH_3CN durante a fotólise dos complexo **Ru-pz-Mn** ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), $\lambda_{\text{irr}} = 420 \text{ nm}$, $I_0 = 1,27 \times 10^{-8} \text{ einstein s}^{-1}$. A absorção em 420 nm é consumida concomitante com a formação de dois ombros largos em 385 e 422 nm. O mesmo comportamento observado para o complexo **Ru-pz** é observado para o complexo **Ru-pz-Mn**, indicando a formação do mesmo produto $\text{Ru}(\text{phen})_2(4,4\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})$ após a fotólise.

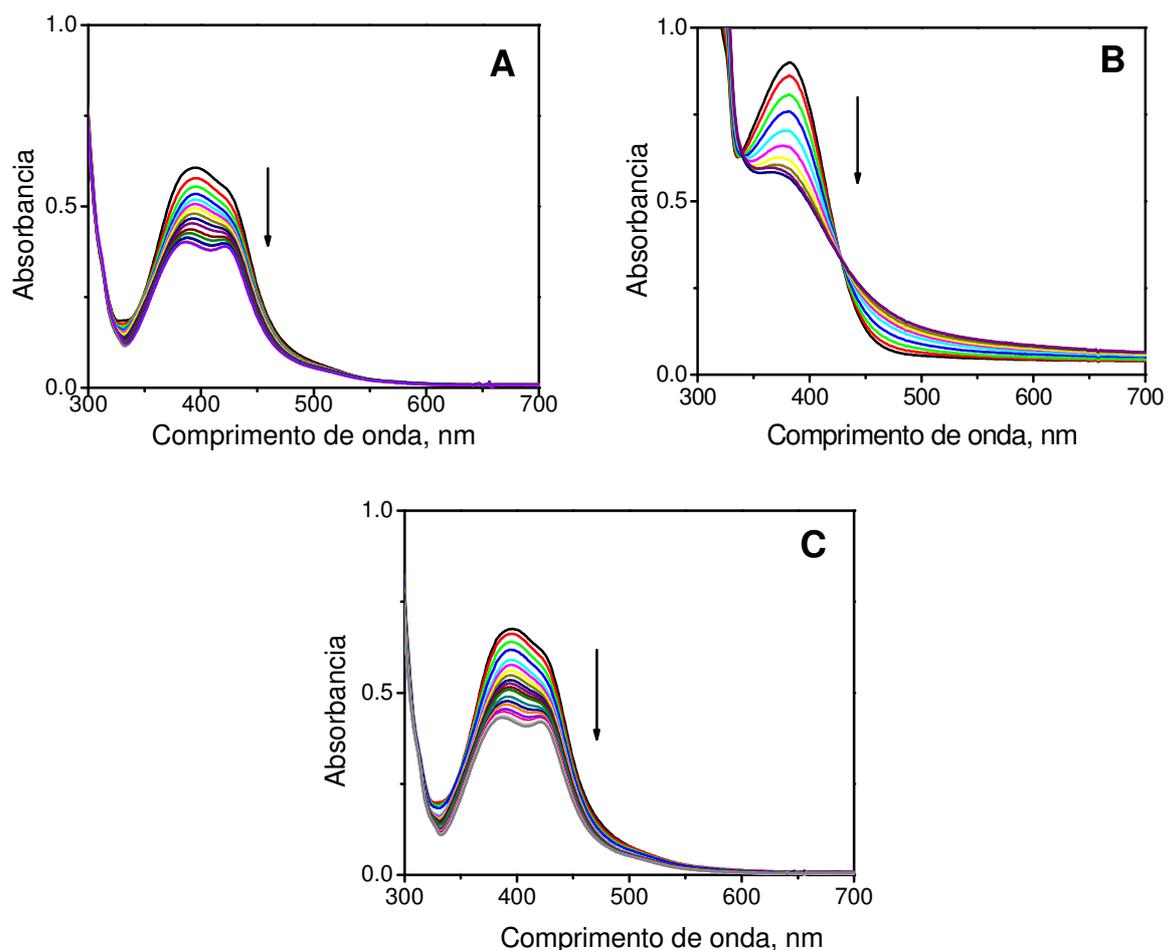


Figura 79. Mudanças espectrais obtidas durante fotólise do complexo **Ru-pz** ($1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN , $\lambda_{\text{irr}} = 420 \text{ nm}$) (A), complexo *fac*-**pz** ($0,95 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in CH_3CN , $\lambda_{\text{irr}} = 350 \text{ nm}$) (B) e complexo **Ru-pz-Mn** ($1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ in CH_3CN , $\lambda_{\text{irr}} = 420 \text{ nm}$) (C).

Os complexos **Ru-4,4'bpy**, *fac*-**4,4'bpy** e **Ru-4,4'bpy-Mn** também são estáveis em soluções desaeradas e na ausência de luz, e apresentaram comportamento semelhante aos complexos contendo o ligante pz como ponte. A liberação de uma **4,4'bpy** concomitante com a coordenação de uma molécula de solvente foi acompanhada por UV-vis e RMN de ^1H e estão descritas a seguir.

Uma solução do complexo **Ru-4,4'bpy** ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) foi irradiada ($\lambda_{\text{irr}} = 420 \text{ nm}$, $I_0 = 1,27 \times 10^{-8} \text{ einstein s}^{-1}$) a cada 10 segundos, **Figura 80**. O espectro mostra um consumo da absorção em 420 nm com a formação de

dois ombros largos em 425 e 380 nm. A fotólise exaustiva leva a um espectro final constante, indicando a formação de apenas um produto estável, com coeficiente de extinção de $4,96 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bandas similares foram observadas previamente para a fotólise do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{-bpy})_2]^{2+}$ formando o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ ¹⁰⁷. É importante notar que nenhuma reação de volta é observada, na ausência de luz. O mesmo produto pode ser observado para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** indicando o rompimento de uma ligação **4,4'bpy** para coordenação de moléculas de solvente ao centro metálico Ru.

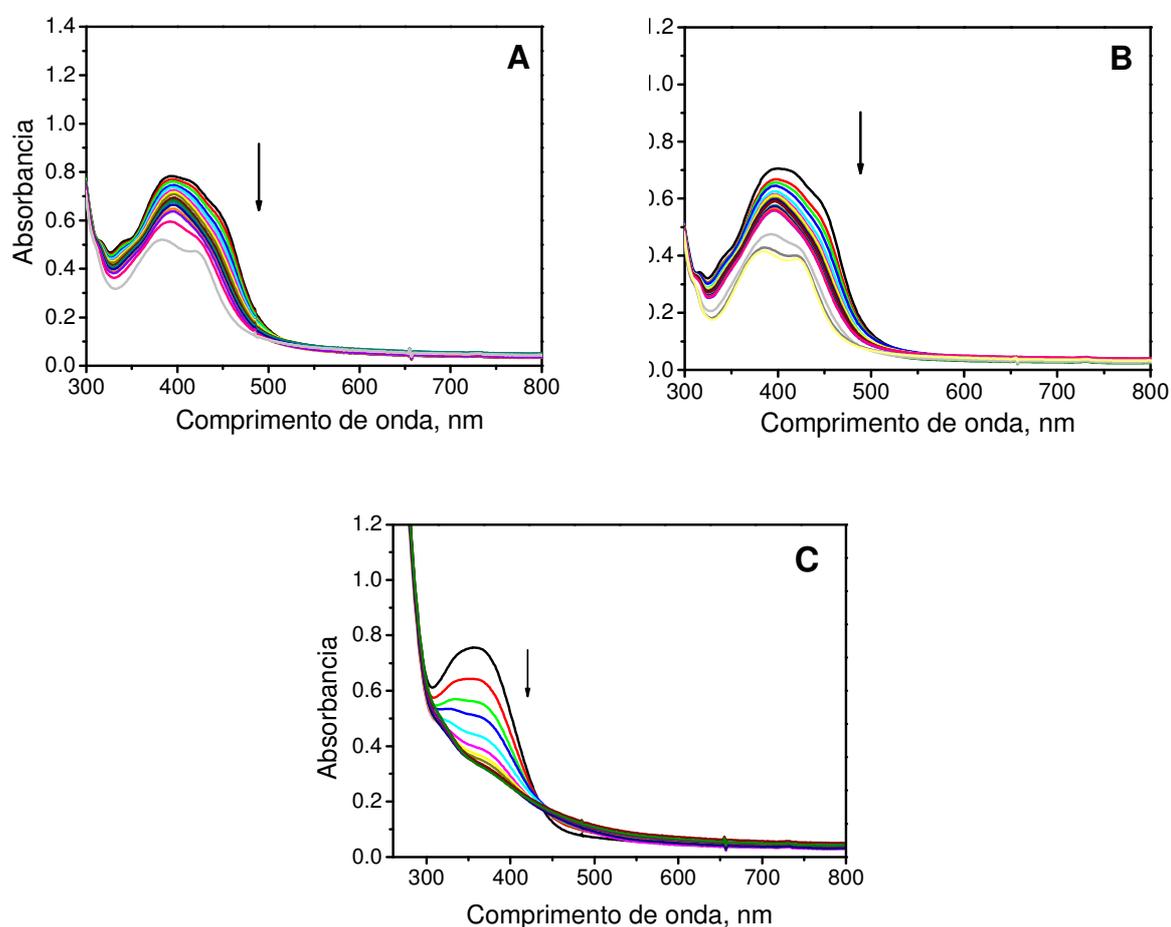


Figura 80. Mudanças espectrais durante a fotólise em 420 nm, dos complexos **Ru-pz** (a) e **Ru-pz-Mn** (b) e c) **fac-pz**, em CH_3CN .

A confirmação do produto formado durante a fotólise foi possível através dos experimentos de RMN. A irradiação dos complexos **Ru-4,4'bpy** e

Ru-4,4'bpy-Mn levam a formação do composto $[\text{Ru}(\text{phen})_2(4,4'\text{-bpy})(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$, **Figura 81**. O sinal em 9,48 ppm (H6) da phen diminui sua intensidade e um novo sinal aparece em 9,84 ppm, indicando a mudança do ligante doador- σ *trans* a 4,4-bpy por uma molécula de solvente. O comportamento observado para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** foi similar ao observado para o complexo **Ru-4,4'bpy**, exibindo a formação do mesmo produto após fotólise. A ocupação do estado ^3MC é necessária para que a dissociação fotoquímica ocorra¹⁰⁸.

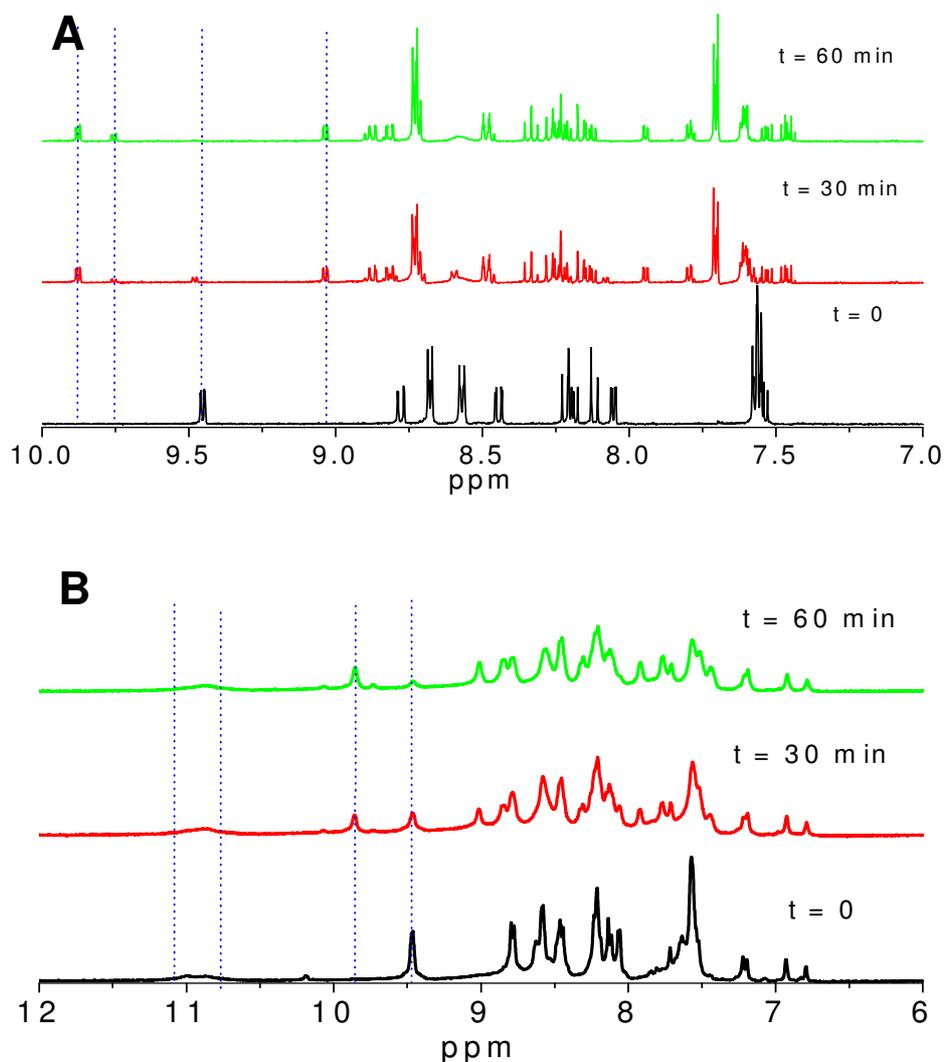


Figura 81. RMN de ^1H NMR durante fotólise do complexo **Ru-4,4'bpy** (A) e **Ru-4,4'bpy-Mn** (B) em CD_3CN , com irradiação em 420 nm.

4.3.7. Reações de transferência de elétrons intermoleculares

O processo de transferência de elétrons entre as componentes Ru^{II} e Mn^{I} pode ser interrompido pela adição de um receptor de elétrons irreversível como por exemplo, metilviologêneo, MV^{2+} . Nos experimentos de UV-vis resolvido no tempo, na presença de MV^{2+} , observaram-se a formação das absorções características do ânion radicalar $\text{MV}^{\bullet+}$ a 396 e 600 nm, **Figura 82**. Foi possível também acompanhar a cinética da reação de volta Ru^{III} para Ru^{II} a 450 nm e $\text{MV}^{\bullet+}$ para MV^{2+} a 610 nm, por UV-vis no estado estacionário, na presença de TEOA, **Figura 83**. Estes resultados indicam que a presença de receptores de elétrons externos dificultam a recombinação do intermediário foto-oxidado de Ru^{III} para Ru^{II} . Indicam também o potencial do complexo tetranuclear em participar de reações de transferência de elétrons com receptores de elétrons externos.

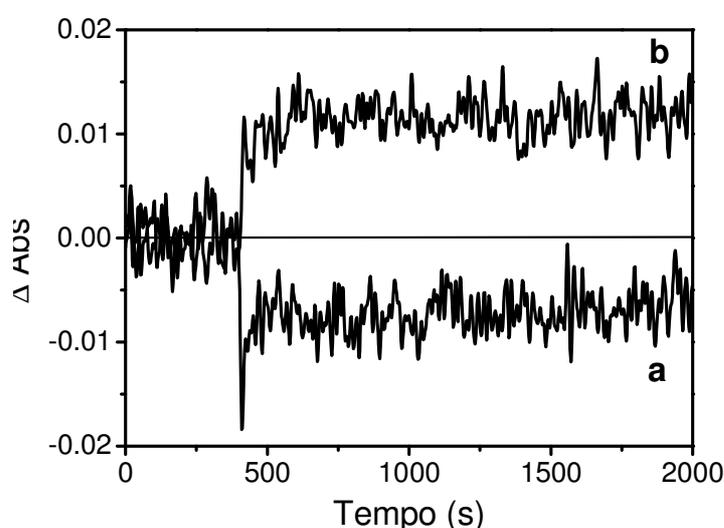


Figura 82. Curva de absorção de transiente da solução do complexo **Ru-4,4'bpy-Mn** ($7.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_3CN na presença de MV^{2+} ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) à temperatura ambiente, o pulso de laser foi de 15 ns, $\lambda_{\text{ex}} = 355 \text{ nm}$. O aparecimento da absorção do complexo de Ru(II) monitorado em 420 nm (a) e (b) decaimento do $\text{MV}^{\bullet+}$ para MV^{2+} como medida do decréscimo na absorção em 610 nm.

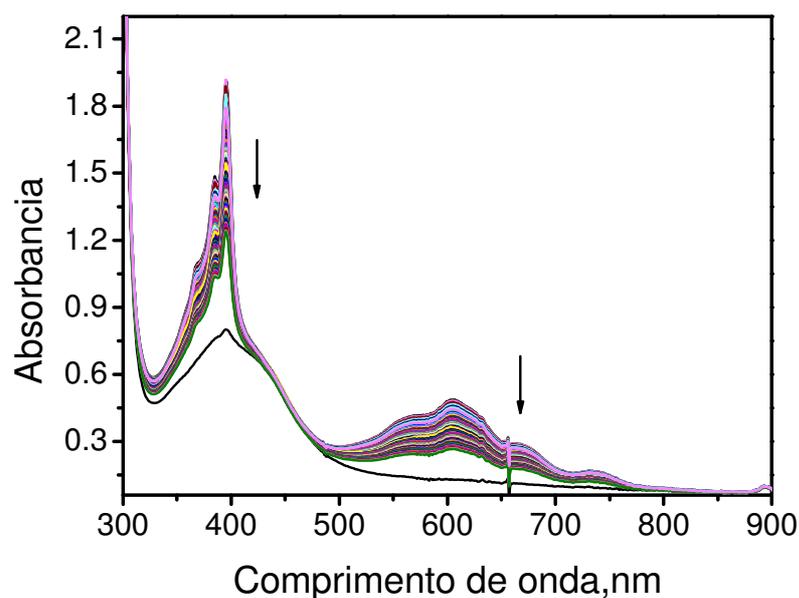


Figura 83. Mudança espectral acompanhando o consumo do ($MV^{\bullet+}$), formado após reação do MV^{2+} [10^{-2} mol L^{-1}] para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**, em solução aquosa e na presença de TEOA.

O mesmo experimento foi realizado em condições de fotólise contínua ($\lambda_{irr} = 350$ nm), na ausência de TEOA. Neste caso observa-se a redução do MV^{2+} para $MV^{\bullet+}$ somente para o complexo **fac-4,4'bpy**. Mesmo sob condições de fotólise exaustiva não se observa a redução do MV^{2+} para o complexo **Ru-4,4'bpy** e **Ru-4,4'bpy-Mn**.

Para a série de complexos com o ligante pirazina, *cis*- $[Ru(phen)_2(pz)_2]^{2+}$, *fac*- $Mn(CO)_3(pz)_2Br$ e o tetranuclear *cis, fac*- $[Ru(phen)_2(pz)_2Mn(CO)_3Br]_2^{4+}$, a redução do MV^{2+} para $MV^{\bullet+}$, sob condições de luz contínua, ocorreu apenas para o complexo mononuclear de Mn^I , **Figura 84**. Neste caso, o mais interessante foi observar que assim que o ânion radicalar $MV^{\bullet+}$ ($\lambda_{max} = 394$ e $\lambda_{max} = 605$ nm) foi produzido ele foi consumido rapidamente regenerando o MV^{2+} .

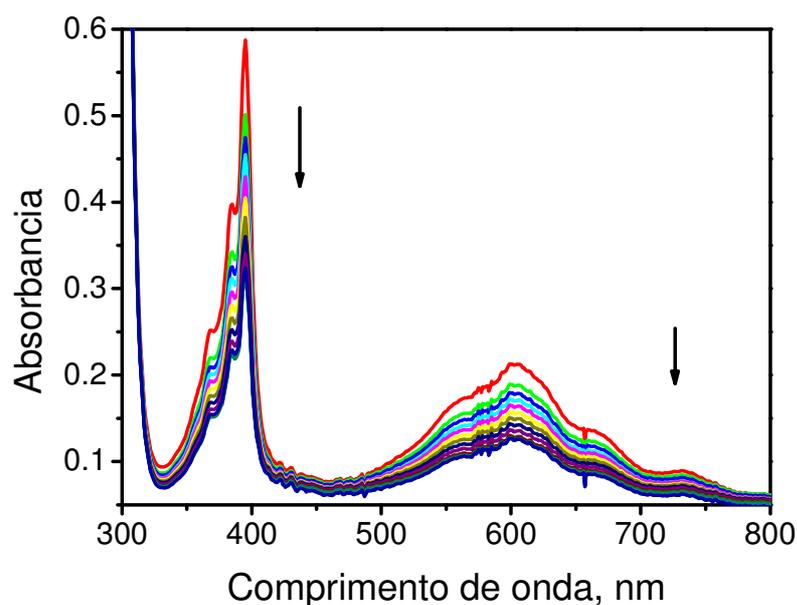


Figure 84. Mudanças espectrais da reação térmica da volta do $MV^{+•}$ para MV^{2+} , formado após irradiação de 10s em 420 nm, em solução aquosa para o complexo *fac-pz*.

Estes resultados são muito importantes. Primeiro por revelarem sucesso na excitação fotoinduzida levando a **TE** entre as duas unidades (Mn(I) e Ru(II)) e mostrando a interação mútua entre elas. O segundo aspecto relevante que se conclui destes resultados é que a **TE** fotoinduzida depende também de um efeito termodinâmico para que esta seja viabilizada na presença de receptores externos, como o MV^{2+} .

4.3.8. Clivagem da molécula de água

A **Figura 85** mostra os espectros de absorção eletrônica obtidos após a fotólise do complexo **Ru-4,4'bpv-Mn** por 1 min na presença de pirogalol. Observa-se a formação de uma absorção intensa a 450 nm devido à oxidação do pirogalol pelo oxigênio molecular. Como descrito na **Seção 4.1.7** esta reação é possível devido à evolução de oxigênio molecular com a fotólise

do complexo, indicando a viabilidade do complexo de clivar a molécula de água quando incide luz no complexo.

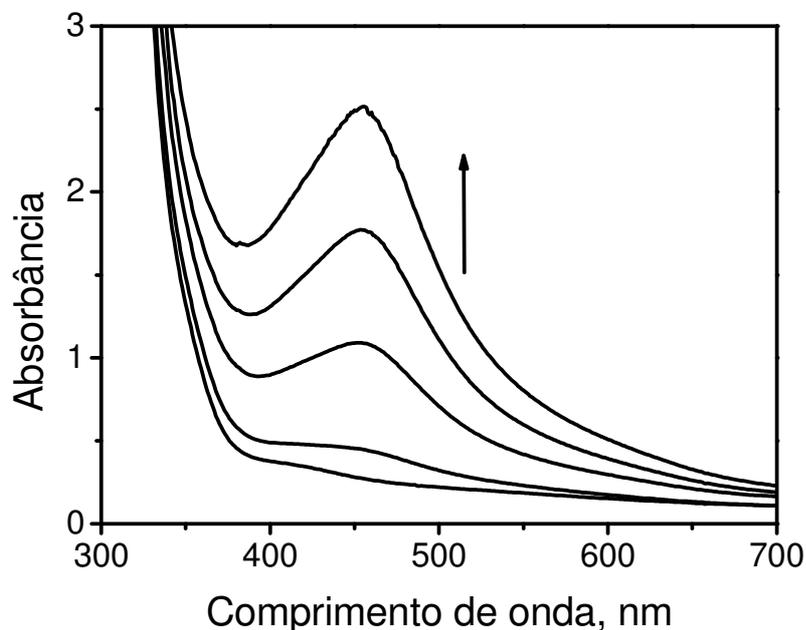


Figura 85. Espectro de absorção da solução de pirogalol, depois de irradiar o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**, no comprimento de onda de 420 nm.

Observa-se a formação de grande quantidade de pirogalol oxidado (marrom) com máximo a 450 nm apenas para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**. Para o complexo **Ru-4,4'bpy** não foi observado a formação de bolhas na solução e/ou formação de uma absorção a 450 nm que justificassem a evolução de O_2 .

Estes resultados são explicados pela necessidade do sistema satisfazer primordialmente duas condições essenciais para a produção de $O_{2(g)}$: primeiro a reação depende da presença do centro metálico de manganês e segundo o sistema requer quatro elétrons para a liberação do $O_{2(g)}$.

Comparando-se os resultados obtidos com os ligantes pontes 4,4bpy/pz e pyterpy/pydpp observa-se que:

1. A diferença de acidez entre as pontes 4,4'bpy (pKa 4,2) e pz (pKa 0,7) levam a uma diferença significativa nas propriedades fotocatalíticas desses sistemas. O complexo **Ru-pz-Mn** não apresentou **TE** para o MV^{2+} e também não foi capaz de clivar a molécula de água. O mesmo comportamento foi observado quando se compara as pontes pydpp e pyterpy. A ponte pydpp, por ser mais ácida também inibiu as propriedades fotocatalíticas do complexo **Ru-pydpp-Mn**.

2. As propriedades fotofísicas dos ligantes coordenados definem a viabilidade das reações de **TE** nos estados excitados. Para serem eficientes as propriedades fotofísicas devem ser mantidas no complexo tetranuclear. Todos os compostos obtidos mantiveram suas propriedades fotoquímicas e fotofísicas após a coordenação do complexo de Mn ao complexo de Ru. Nos experimentos de **TE** o composto com o ligante ponte **4,4'bpy** foi capaz de estabilizar o radical metilviologeneo formado por mais tempo do que o composto com o ligante pyterpy, o que é interessante para a eficiência das reações de **TE**, **Figura 86**.

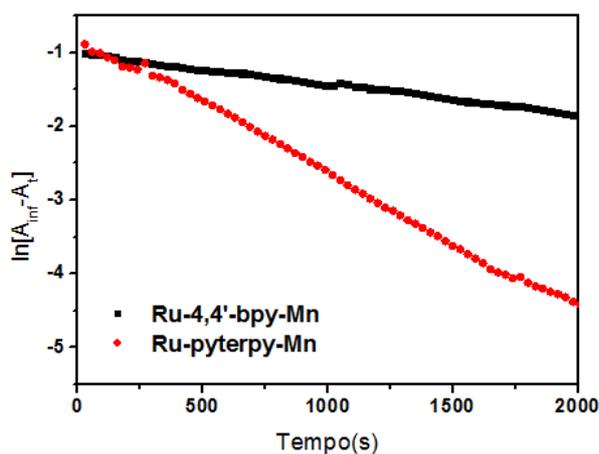


Figura 86. Cinética de decaimento para a reação de volta do $MV^{\cdot-}$ para MV^{2+} para os complexos **Ru-4,4'bpy-Mn** (preto) e **Ru-pyterpy-Mn** (vermelho), após irradiação de 30 segundos.

Conclusões

5. Conclusões

Estes estudos mostram que as propriedades no estado fundamental e o comportamento fotoquímico do complexo *fac-4meim* são afetados pelas interações intra- e intermolecular do ligante 4-metil-imidazol e do solvente. As ligações de hidrogênio formadas na presença de água, bem como a presença de sais facilitam as propriedades fotocatalíticas do *fac-4meim*. Isto ocorre devido a um aumento na densidade eletrônica ao redor dos ligantes coordenados, estabilizando maiores estados de oxidação Mn. Essa propriedade faz com que este complexo de Mn(I) possua um comportamento espectroscópico, os estados excitados e as dinâmicas, distintos dos outros complexos de Mn estudados anteriormente. As propriedades fotocatalíticas do *fac-4meim* simulam o processo natural que ocorre no FSII, onde um cluster de Mn (Mn₄Ca) fornece os 4 elétrons necessários para a ocorrência da clivagem da molécula de água.

A formação de sistemas bi- e tetranucleares de Ru(II)-Mn(I) usando como ligantes pontes os ligantes 4,4'bpy, pyterpy e pydpp permitiram agregar as propriedades emissivas dos complexos de Ru(II) aos complexos de Mn(I). Apesar disso nenhum dos sistemas preparados foi capaz de mimetizar o lado doador da fotossistema II de maneira eficiente, devido à fotodissociação do ligante ponte após irradiação. Novos compostos já estão sendo sintetizados a fim de se obter compostos similares que não apresentem fotodissociação e possam assim apresentar maior eficiência na reação de clivagem da molécula de água.

6. Referências Bibliográficas

1. OWEN, D. *Copies in Seconds: Chester Carlson and the birth of the Xerox machine*. New York: Simon & Schuster. p. 145. 2004.
2. LAND, E. H., Polaroid develops new photographic process. *Chem. Eng. News*, 46 (27), p.15, 1968.
3. ADAMSON, A. W.; FLEISCHAUER, P. D. *Concepts of Inorganic Photochemistry*; Wiley Interscience: New York, 1975.
4. BALZANI, V., CARASSITI, V. "Photochemistry of Coordination Compounds, Academic Press. London, 1970, 1-432.
5. MARCUS, R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I *J. Chem. Phys.*, v.24, p.966, 1956.
6. MARCUS, R. A. On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reaction *J. Chem. Phys.*, v.43, p.679, 1965.
7. SUTIN, N., Theory of Electron Transfer Reactions: Insights and Hindsight *Progr. Inorg. Chem.*, v.30, p.441, 1983.
8. CREUTZ, C.; SUTIN, N., "Vestiges of the "inverted region" for highly exergonic electron-transfer reactions" *J. Am. Chem. Soc.*, v.99, p.241, 1977.
9. GAFNEY, H. D.; ADAMSON, A. D., "Excited state $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ as an electron-transfer reductant" *J. Am. Chem. Soc.*, v.94, p.8238, 1972.
10. DEMAS, J. N.; ADAMSON, A. W. "New photosensitizer. Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) chloride" *J. Am. Chem. Soc.*, v.93, p.1800, 1971.
11. BALZANI V., BOLLETTA F., SCANDOLA F., BALLARDINI R., Excited state electron-transfer reactions of transition metal complexes, *Pure & Appl. Chem.*, v. 51, p. 299-311, 1979.
12. JURIS, A.; BALZANI, V.; BARIGELLETTI, F.; CAMPAGNA, S.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A. Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence *Coord. Chem. Rev.*, v.84, p.85, 1988.
13. <http://www.iea.org/> acessado em 20/10/2012.
14. BLANKENSHIP R. E, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, Blackwell Science, Oxford, U.K., 2002.
15. DANKS S. M., EVANS E. H., WHITTAKER P. A., *Photosynthetic Systems: Structure, Function, and Assembly*, John Wiley and Sons, New York, 1985.
16. ROMAIN S., VIGARA L., LLOBET A., Oxygen–Oxygen Bond Formation Pathways Promoted by Ruthenium Complexes *Acc. Chem. Res.*, v.42, p.1944-1953, 2009.

-
17. CONCEPCION J. J., JURSS J. W., BRENNAMAN M. K., HOERTZ P. G., PATROCINIO A. O. T., MURAKAMI-IHA N. Y., TEMPLETON J. L., MEYER T. J., Making Oxygen with Ruthenium Complexes *Acc. Chem. Res.*, v.42, p.1954-1965, 2009.
 18. NOGUEIRA, V. C.; LONGO, C.; NOGUEIRA, A. F.; SOTO-OVIEDO, M. A.; DE PAOLI, M. A. Solid-state dye-sensitized solar cell: Improved performance and stability using a plasticized polymer electrolyte *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, v.181, p.226-232, 2006.
 19. LEE, J. C.; GREENBAUM, E.; Interfacial Photoredox Molecular Interactions: A New Class of Hill Reagents for Photosystem II Reaction Centers *J. Phys. Chem. B*, v.108, p.3935-3939, 2004.
 20. DEISENHOFER J.; NORRIS, J.R. Eds, *The Photosynthetic Reaction Center*, Vol 1-2, Academic press, San Diego, 1993.
 21. BARBER, J. ANDERSSON, B. Revealing the blueprint of photosynthesis *Nature*, v.370, p.31, 1994.
 22. COWAN, J. A., *Inorganic Biochemistry, An Introduction*, 2nd Ed., New York, Willey-VCH, 1997.
 23. ALSTRUM-ACEVEDO, J. H.; BRENNAMAN, M.K.; MEYER, T.J. Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis. 2, *Inorg. Chem.*, v.44, p.6802, 2005.
 24. LEE, J. C.; GREENBAUM, E.; Interfacial Photoredox Molecular Interactions: A New Class of Hill Reagents for Photosystem II Reaction Centers *J. Phys. Chem. B*, 108, 3935, 2004.
 25. UMENA Y., KAWAKAMI K., SHEN J. R., KAMIYA N., Crystal structure of oxygen evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å, *Nature*, v.473, p.55-60, 2011.
 26. LOLL B., KERN J., SAENGER W., ZOUNI A., BIESIADKA J., Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II, *Nature*, v.438, p.1040-1044, 2005.
 27. PIRSON A., A study of the nutrition and metabolism of *Fontinalis* and *Chlorella*, *Z. Bot.* v.31, p.193-267, 1937.
 28. PIRSON, A., BERGMANN, L. Manganese requirement and carbon source in *Chlorella*. *Nature*, v.176, p.209, 1955.
 29. KESSLER E., ARTHUR W., BRUGGER J.E., The influence of manganese and phosphate on delayed light emission, fluorescence, photoreduction and photosynthesis in algae *Arch. Biochem. Biophys.* v.71, p.326, 1957.
 30. ZOUNI A., WITT H. T., KERN J., FROMME P., KRAUSS N., SAENGER W., ORTH P., Crystal structure of photosystem II from *Synechococcus elongatus* at 3.8 Å resolution, *Nature*, v.409, p.739-743, 2001.

-
31. FERREIRA K. N., IVERSON T. M., MAGHLAOU K., BARBER J., IWATA S., Architecture of the Photosynthetic Oxygen-Evolving Center, *Science*, v.303, p.1831-1838, 2004.
32. BARBER J., MURRAY J.W., Revealing the structure of the Mn-cluster of photosystem II by X-ray crystallography *Coordination Chemistry Reviews*, v.252, p.233-243, 2008.
33. DOGUTAN D. K., MCGUIRE R., NOCERA D. G., "Electrocatalytic Water Oxidation by Cobalt(III) Hexamethylphosphoramide β -Octafluoro Corroles" *J. Am. Chem. Soc.*, v.133, p.9178-9180, 2011.
34. GRAHAM, L. A. ; FOUT, A. R. ; KUEHNE, K. R. ; WHITE, J. L. ; MOOKHERJI, B. ; MARKS, F. M. ; YAP, G. P. A. ; ZAKHAROV, L. N. ; RHEINGOLD, A. L. ; RABINOVICH, A. L. ; RABINOVICH, D. Manganese(I) poly(mercaptoimidazolyl)borate complexes: spectroscopic and structural characterization of Mn^{III}-H-B interactions in solution and in the solid state *Dalton Trans.*, v.1, p.171-180, 2005.
35. RIONDATO, M.; CAMPORESE, D.; MARTIN, D.; SUADES, J.; ALVAREZ-LARENA, A.; MAZZI, U. Synthesis and Characterisation of [Re(CO)₃(SS)(P)] Complexes: A [2+1] Concept for ^{99m}Tc- and ¹⁸⁸Re-Radiopharmaceutical Application *Eur. J. Inorg. Chem.*, v.20, p. 4048-4055, 2005.
36. RAMIREZ-GUTIERREZ, O.; CLARET, J. RIBO, J. M. Oxidation states of manganese porphyrins in water solutions, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, v.9, p.436-443, 2005.
37. DE AGUIAR, I.; INGLEZ, S. D.; LIMA, F. C. A.; DANIEL, J. F. S.; MCGARVEY, B. R.; TEDESCO, A. C.; CARLOS, R. M. Photochemical Reactions of *fac*-[Mn(CO)₃(phen)imidazole]⁺: Evidence for Long-Lived Radical Species Intermediates, *Inorg. Chem.*, v.47, p.11519-11526, 2008.
38. DE AGUIAR, I; LIMA, F.C. A.; ELLENA, J.; MALTA V. R. S.; CARLOS R. M., Study of the phenanthroline-Mn-imidazole bonding in Mn(I) tricarbonyl complex: A X-ray and DFT computational analysis, *Theochem*, 965, p.7-14, 2011.
39. WIEGHARDT, K. The Active Sites in Manganese-Containing Metalloproteins and Inorganic Model Complexes *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, v.28, p.1153- 1172, 1989.
40. VITES, J. C.; LYMAN, M. M.; Manganese 1994, *Coord. Chem. Rev.*, v.162, p.275- 304, 1997.
41. WU, A.J.; HAHN, J. E. P.; PECORARO, V. L. Structural, Spectroscopic, and Reactivity Models for the Manganese Catalases *Chem. Rev.*, v.104, p. 903- 938, 2004.
42. ABRAHAMSSON, M. L. A.; BAUDIN H. B.; TRAN, A.; PHILOUZE, C.; BERG K. E.; RAYMOND-JOHANSSON, M. K.; SUN, L.; KERMARK B.; STYRING S.; HAMMARSTRM, L.
-

-
- Ruthenium–Manganese Complexes for Artificial Photosynthesis: Factors Controlling Intramolecular Electron Transfer and Excited-State Quenching Reactions, *Inorg. Chem.*, Vol. 41, p.1534-1544, 2002.
43. ZONG, R.; THUMMEL, R. P.; A New Family of Ru Complexes for Water Oxidation *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 12802-12803, 2005.
44. MASAOKA, S.; SAKAI, K., Clear Evidence Showing the Robustness of a Highly Active Oxygen-evolving Mononuclear Ruthenium Complex with an Aqua Ligand, *Chem. Lett.*, 38, 182-183, 2009.
45. YOSHIDA, M.; MASAOKA, S.; SAKAI, K., Oxygen Evolution from Water Catalyzed by Mononuclear Ruthenium Complexes with a Triazamacrocyclic Ligand in a Facial Fashion, *Chem. Lett.*, 38, 702-703, 2009.
46. CONCEPCION, J. J.; JURSS, J. W.; TEMPLETON, J. L.; MEYER, T. J., One Site is Enough. Catalytic Water Oxidation by $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpm})(\text{OH}_2)]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpz})(\text{OH}_2)]^{2+}$, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16462-16463, 2008.
47. CONCEPCION, J. J.; JURSS, J. W.; BRENNAMAN, M. K.; HOERTZ, P. G.; PATROCINIO, A. O. T.; MURAKAMI IHA, N. Y.; TEMPLETON, J. L.; MEYER, T. J., Making Oxygen with Ruthenium Complexes, *Acc. Chem. Res.*, 42, 1954-1965, 2009.
48. SALA, X.; ERTEM, M. Z.; VIGARA, L.; TODOROVA, T. K.; CHEN W.; ROCHA, R. C.; AQUILANTE, F.; CRAMER, C. J.; GAGLIARDI L.; LLOBET, A., The cis- $[\text{Ru}(\text{II})(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ Water-Oxidation Catalyst Revisited, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 7911-7913.
49. TSENG H. W.; ZONG R.; MUCKERMAN J. T.; THUMMEL R., Mononuclear Ruthenium(II) Complexes That Catalyze Water Oxidation, *Inorg. Chem.*, 47, 11763-11773, 2008.
50. LEHN, J. M. Supramolecular Chemistry - Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed.*, v.27, p.89, 1988.
51. GERSTEN, S. W.; SAMUELS G. J.; MEYER, T. J., "Catalytic oxidation of water by an oxo-bridged ruthenium dimer" *J. Am. Chem. Soc.*, v.104, p.4029-4030, 1982.
52. GILBERT, J. A.; EGGLESTON D. S.; MURPHY, W. R.; GESELOWITZ, D. A.; GERSTEN, S. W.; HODGSON, D. J.; MEYER, T. J., Structure and redox properties of the water-oxidation catalyst $[(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)\text{RuORu}(\text{OH}_2)(\text{bpy})_2]^{4+}$ *J. Am. Chem. Soc.*, v.107, p. 3855-3864, 1985.
53. XU, Y., FISCHER, A.; DUAN, L.; TONG, L.; GABRIELSSON, E.; ÅKERMARK, B.; SUN, L.; Chemical and Light-Driven Oxidation of Water Catalyzed by an Efficient Dinuclear Ruthenium Complex *Angew. Chem., Int. Ed.*, v.49, p. 8934-8937, 2010.
-

-
54. SUN, L.; HAMMARSTROM, L.; NORRBY, T.; BERGLUND, H.; DAVYDOV, R.; ANDERSSON, M.; STENHAGEN, G.; MARTENSSON, J.; ALMERN, M.; STYRING, S.; AKERMAK, B., "Binuclear Ruthenium–Manganese Complexes as Simple Artificial Models for Photosystem II in Green Plants" *J. Am. Chem. Soc.*, v.119, p.6996, 1997.
55. HAMMARSTROM, L.; SUN, L.; AKEMARK B.; STYRING, S. A biomimetic approach to artificial photosynthesis: Ru(II)–polypyridine photo-sensitisers linked to tyrosine and manganese electron donors *Spectrochim. Acta Part A.*, v.57, p.2145-2160, 2001.
56. ABRAHAMSSON, M. L. A.; BAUDIN, H. B.; TRAN, A.; PHILOUZE, C.; BERG, K. E.; RAYMOND-JOHANSSON, M. K.; SUN, L.; AKERMARK, B.; STYRING, S.; Hammarstrom, L. Ruthenium–Manganese Complexes for Artificial Photosynthesis: Factors Controlling Intramolecular Electron Transfer and Excited-State Quenching Reactions, *Inorg. Chem.*, 41, 1534-1544, 2002.
57. FALKENSTROM M.; JOHANSSON, O.; HAMMARSTROM, L. Light-induced charge separation in ruthenium based triads – New variations on an old theme, *Inorg. Chim. Acta*, v.360, p.741-750, 2007.
58. HUANG, P.; HOGBLOM, J.; ANDERLUND, M. F.; SUN, L.; MAGNUSON, A.; STYRING, S. Light-induced multistep oxidation of dinuclear manganese complexes for artificial photosynthesis *J. Inorg. Biochem.*, v.98, p.733-745, 2004.
59. FRISCH, M. J.; et al. *Gaussian 03*, revision D.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.
60. BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, v.98, p.5648-5652, 1993.
61. LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density *Phys. Rev. B*, v.37, p.785-789, 1988.
62. HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg *J. Chem. Phys.*, v.82, p.270-283, 1985.
63. GORELSKY I., AOMIX: Program for Molecular Orbital Analysis, University of Ottawa, Ottawa, Canada, <<http://www.sg-chem.net/>>, 2007.
64. CHUNG, Y. C.; LEVENTES, N.; WAGNER, P. J., LEROI, G. E., Resonance Raman spectra of ground and low-lying excited states of ruthenium(II) pentaammine pyridine derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, v.107, p.1414-1416, 1985.
65. MILLER, J. E.; DI BILIO, A. J. ; WEHBI, W. A.; GREEN, M. T.; MUSETH, A.K.; RICHARDS, J. R.; WINKLER, J. R.; GRAY, H. B.; Electron Tunneling in Ruthenium-modified *Pseudomonas Aeruginosa* Azurins, *Biochem. Biophys. Acta-Biochem.*, v.1655, p.59-63, 2004.
-

-
66. SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. Thermodynamics of the manganese (II) bicarbonate system. *Inorg. Chem*, v. 17, p. 3334-3341, 1978.
67. JOHNSON E. C.; SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; ADEYEMI S. A.; MEYER, T. J., Synthesis and properties of the chloro-bridged dimer $[(bpy)_2RuCl]_2^{2+}$ and its transient 3+ mixed-valence ion *Inorg. Chem*, v.17, p. 2211-2215, 1978.
68. BONNESON, P.; WALSH, J. L.; PENNINGTON W. T.; CORDES, A. W.; DURHAM, B., Six-coordinate complexes with 1,10-phenanthroline ligands in the trans configuration. Preparation of trans-bis(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) complexes and crystal structure of trans-bis(1,10-phenanthroline)bis(pyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate *Inorg. Chem*, v. 22, p.1761-1765, 1983.
69. ANGELICI, R.J.; BASOLO, F.; POE, A.J. Metal Carbonyls. VI. Isomerism of Disubstituted Manganese Pentacarbonyl Bromide, *J. Am. Chem. Soc.*, v.85, p.2215-2222, 1963.
70. CARLOS R. M., CARLOS I. A., LIMA-NETO B. S., NEUMANN M. G., Spectroscopic and electrochemical properties of $[Mn(phen)(CO)_3(imidazole)](SO_3CF_3)$ complexes, *Inorg. Chim. Acta*, v.299 p.231-237, 2000.
71. JOHNSON, F. P. A.; GEORGE, M. W.; HARTL, F.; TURNER, J. J., Electrocatalytic Reduction of CO_2 Using the Complexes $[Re(bpy)(CO)_3L]_n$ ($n = +1$, $L = P(OEt)_3$, CH_3CN ; $n = 0$, $L = Cl^-$, Otf^- ; $bpy = 2,2$ -Bipyridine; $Otf^- = CF_3SO_3$) as Catalyst Precursors: Infrared Spectroelectrochemical Investigation. *Organomet.*, v.15, p.3374-3387, 1996.
72. ROSSENAAR, B. D.; GEORGE, M. W.; JOHNSON, F. P. A.; STUFKENS, D. J.; TURNER, J. J.; VLCEK, A., First Direct Structural Information on a Reactive σ -pi* Excited State: Time-Resolved UV-Vis and IR Spectroscopic Study of $Re(benzyl)(CO)_3(iPr-DAB)$. *J. Am. Chem. Soc.*, v.117, p.11582-11583, 1995.
73. SARAPU, A. C., FENSKE, R. F., Transition metal-isocyanide bond. Approximate molecular orbital study, *Inorg. Chem.*, v.14, p.247-253, 1975.
74. WINTER, J. A.; CARUSO, D.; SHEPHERD, R. E., Influence of pentaamminechromium (III) on the acidity of coordinated imidazoles and pyrazole. *Inorg. Chem.*, 27, v.6, p.1086-1089, 1988.
75. BANDYOPADHYAY, B.N., HARRIMAN, A., Photoreduction of 1,10-phenanthroline, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, v.73, p.663-674, 1977.
76. RIEM, R. H.; MCLACHLAN, A.; CORAOR, G. R.; URBAN, E. J. Flash Photolysis of a Substituted Hexaarylbiimidazole and Reactions of the Imidazolyl Radical, *J. Org. Chem.*, v. 36, p. 2272-2275, 1971.
-

-
77. LARSON, E.; LAH, M. S.; LI, X.; BONADIES, J. A.; PECORARO, V. L., Manganese-manganese separations in oxide- and alkoxide-bridged complexes: correlation of structure with ligand type and number. *Inorg. Chem.*, 31, v.3, p.373-378, 1992.
78. COOPER, S. R.; DISMUKES, G. C.; KLEIN, M. P.; CALVIN, M., Mixed valence interactions in di- μ -oxo bridged manganese complexes. Electron paramagnetic resonance and magnetic susceptibility studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, v.23, p.7248-7252, 1978.
79. BARQAWI, 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.*, v.110, p.7751-7759, 1988.
80. WATANABE, T.; HONDA, K., Measurement of the extinction coefficient of the methyl viologencation radical and the efficiency of its formation by semiconductor photocatalysis. *J. Phys. Chem.*, v.14, p.2617-2619, 1982.
81. CONG KONG, LIXIA QIN, JIAOFANG LIU, XINHUA ZHONG, LINYONG ZHU, YI-TAO LONG Determination of dissolved oxygen based on photoinduced electron transfer from quantum dots to methylviologen, *Anal. Methods*, 2, 1056-1062, 1059, 2010.
82. DOONA, J. C., KUSTIN, K "Kinetics and mechanism of pyrogallol autoxidation: calibration of the dynamic response of an oxygen electrode," *International Journal of Chemical Kinetics*, V.25, P.239-247, 1993.
83. HUANG, P.; HOGBLOM, J.; ANDERLUND, M. F.; SUN, L.; MAGNUSON, A.; STYRING, S. Light-induced multistep oxidation of dinuclear manganese complexes for artificial photosynthesis *J. Inorg. Biochem.*, v.98, p.733-745, 2004.
84. CONSTABLE, E. C. 2,2':6',2''-Terpyridines: From chemical obscurity to common supramolecular motifs. *Chem. Soc. Rev.*, v.36, p.246-253, 2007.
85. HOFMEIER, H.; SCHUBERT, U. S. Recent developments in the supramolecular chemistry of terpyridine-metal complexes. *Chem. Soc. Rev.*, v.33, p.373-399, 2004.
86. THOMPSON, M. S.; DEGIOVANI, W. F.; MOYER, B. A.; MEYER, T. J. Novel electrocatalytic procedure for the oxidation of alcohols, aldehydes, cyclic ketones, and carbon-hydrogen bonds adjacent to olefinic or aromatic groups *J. Org. Chem.*, v.49, p.4972-4977, 1984.
87. THOMPSON, M. S.; MEYER, T. J. "Kinetics and mechanism of oxidation of aromatic hydrocarbons by $\text{Ru}(\text{trpy})(\text{bpy})\text{O}^{2+}$ " *J. Am. Chem. Soc.*, v.104, p.5070-5076, 1982.
88. MOYER, B. A.; THOMPSON, M. S.; MEYER, T. J. "Chemically catalyzed net electrochemical oxidation of alcohols, aldehydes, and unsaturated hydrocarbons using the system
-

-
- (trpy)(bpy)Ru(OH₂)²⁺/(trpy)(bpy)RuO²⁺" *J. Am. Chem. Soc.*, v.102, p.2310–2312, 1980.
89. FARRER, B. T.; THORP, H. H. Driving Force and Isotope Dependence of the Kinetics of Proton-Coupled Electron Transfer in Oxoruthenium (IV) Polypyridyl Complexes, *Inorg. Chem.*, v.38, p.2497–2502, 1999.
90. MAESTRI, M.; ARMAROLI, N.; BALZANI, V.; CONSTABLE, E.C.; CARGILL THOMPSON, A. M. W. Complexes of the Ruthenium (II)-2,2':6',2"-terpyridine Family. Effect of Electron-Accepting and -Donating Substituents on the Photophysical and Electrochemical Properties, *Inorg. Chem.*, v.34, p.2759, 1995.
91. SAUVAGE J. P., COLLIN J. P., CHAMBRON J. C, GUILLEREZ S., COUDRET C., BALZANI V., BARIGELLETTI F., DE COLA L., FLAMIGNI L., Ruthenium(II) and Osmium(II) Bis(terpyridine) Complexes in Covalently-Linked Multicomponent Systems: Synthesis, Electrochemical Behavior, Absorption Spectra, and Photochemical and Photophysical Properties *Chem. Rev.*, v.94, p.993, 1994.
92. YOSHIMURA T.; CHEN Z.; ITASAKA A.; ABE M.; SASAKI Y.; ISHIZAKA S.; KITAMURA N.; Preparation, Structures, and Redox and Emission Characteristics of the Isothiocyanate Complexes of Hexarhenium(III) Clusters [Re₆(μ₃-E)₈(NCS)₆]⁴⁺ (E = S, Se) *Inorg. Chem.*, , 42 (16), 4857–4863, 2003.
93. BHAUMIK C., SAHA D., DAS S., BAITALIK S., Synthesis, Structural Characterization, Photophysical, Electrochemical, and Anion-Sensing Studies of Luminescent Homo- and Heteroleptic Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Based on Terpyridyl-imidazole Ligand *Inorg. Chem.*, v.24, p.12586–12600, 2011.
94. HECKER, C. R.; FANWICK, P. E.; MCMILLIN D. R. Evidence for dissociative photosubstitution reactions of (acetonitrile)(bipyridine)(terpyridine)ruthenium(2+). Crystal and molecular structure of [Ru(trpy)(bpy)(py)](PF₆)₂.cntdot.(CH₃)₂CO, *Inorg. Chem.*, v. 30, p.659, 1991.
95. KONIG, E.; KREMER, S, The lower excited electronic states of singly and doubly reduced 2,2'-bipyridine *Chem. Phys. Lett.*, v.5, p.87, 1970.
96. VOGLER, L. M.; SCOTT, B.; BREWER, K. J. Investigation of the photochemical, electrochemical, and spectroelectrochemical properties of an iridium(III)/ruthenium(II) mixed-metal complex bridged by 2,3,5,6-tetrakis(2-pyridyl)pyrazine *Inorg. Chem.*, v.32, p.898, 1993.
97. JOHNSON E. C.; SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; ADEYEMI S. A.; MEYER, T. J., Synthesis and properties of the chloro-bridged dimer [(bpy)₂RuCl]₂²⁺ and its transient 3+ mixed-valence ion *Inorg. Chem.*, v.17, p. 2211-2215, 1978.
98. BONNESON, P.; WALSH, J. L.; PENNINGTON W. T.; CORDES, A. W.; DURHAM, B., Six-coordinate complexes with 1,10-phenanthroline
-

-
- ligands in the trans configuration. Preparation of trans-bis(1,10-phenanthroline)ruthenium(II) complexes and crystal structure of trans-bis(1,10'-phenanthroline)bis(pyridine)ruthenium(II) hexafluorophosphate *Inorg. Chem.*, v. 22, p.1761-1765, 1983.
99. UEHARA, K.; KASAI, K.; MIZUNO, N. Angle-Dependent Electronic Effects in 4,4'-Bipyridine-Bridged Ru₃ Triangle and Ru₄ Square Complexes *Inorg. Chem.*, v.49, p.2008–2015, 2010.
100. BERBEN, L. A.; FAIA, M. C.; CRAWFORD, N. R. M.; LONG, J. R. Angle-Dependent Electronic Effects in 4,4'-Bipyridine-Bridged Ru₃ Triangle and Ru₄ Square Complexes *Inorg. Chem.*, v.45, p.6378-6386, 2006.
101. OULD-MOUSSA, L., POIZAT, O., CASTELLÀ-VENTURA, M., BUNTINX, G., KASSAB, E., *Ab Initio* Computations of the Geometrical, Electronic, and Vibrational Properties of the Ground State, the Anion Radical, and the *N,N'*-Dihydro Cation Radical of 4,4'-Bipyridine Compared to Transient Raman Spectra, *J. Phys. Chem.*, v.100, p.2072, 1996.
102. WATTS, R. J. Ruthenium polypyridyls: A case study *J. Chem. Ed.*, v.60, p.834, 1983.
103. COLLOMB, M. N., DERONZIER, A., Electro and Photoinduced Formation and Transformation of Oxido-Bridged Multinuclear Mn Complexes, *Eur.J.Inorg.Chem.*, p.2025-2046, 2009.
104. KUMAR C. V., BARTON J. K., TURRO N. J., Photophysics of Ruthenium Complexes Bound to Double Helical DNA. *J. Am.Chem. Soc.* 107, 5518, 1985.
105. BORGSTRO M., JOHANSSON O., LOMOTH R, BAUDIN H. B., WALLIN S., SUN L., AKERMARK B., HAMMARSTROM L. Electron Donor-Acceptor Dyads and Triads Based on Tris(bipyridine)ruthenium(II) and Benzoquinone: Synthesis, Characterization, and Photoinduced Electron Transfer Reactions. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5173.
106. CREUTZ, C.; CHOU, M.; NETZEL, T.L.; OKUMURA, M.; SUTIN, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1309.
107. NICKOLAI I., DEMENTIEVE, I. A., ERSHOV, YU A., ALEKSEI B, NIKOLSKII J., Photochemistry of bridged symmetrical polypyridyl ruthenium(II) complexes *Photochem. Photobiol. A*, v.89, p.99-103, 1995.
108. VAN HOUTE N.J., WATTS R. J., Photochemistry of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) in aqueous solutions *Inorg. Chem.*, v.17, p.3381, 1978.
-

ANEXOS

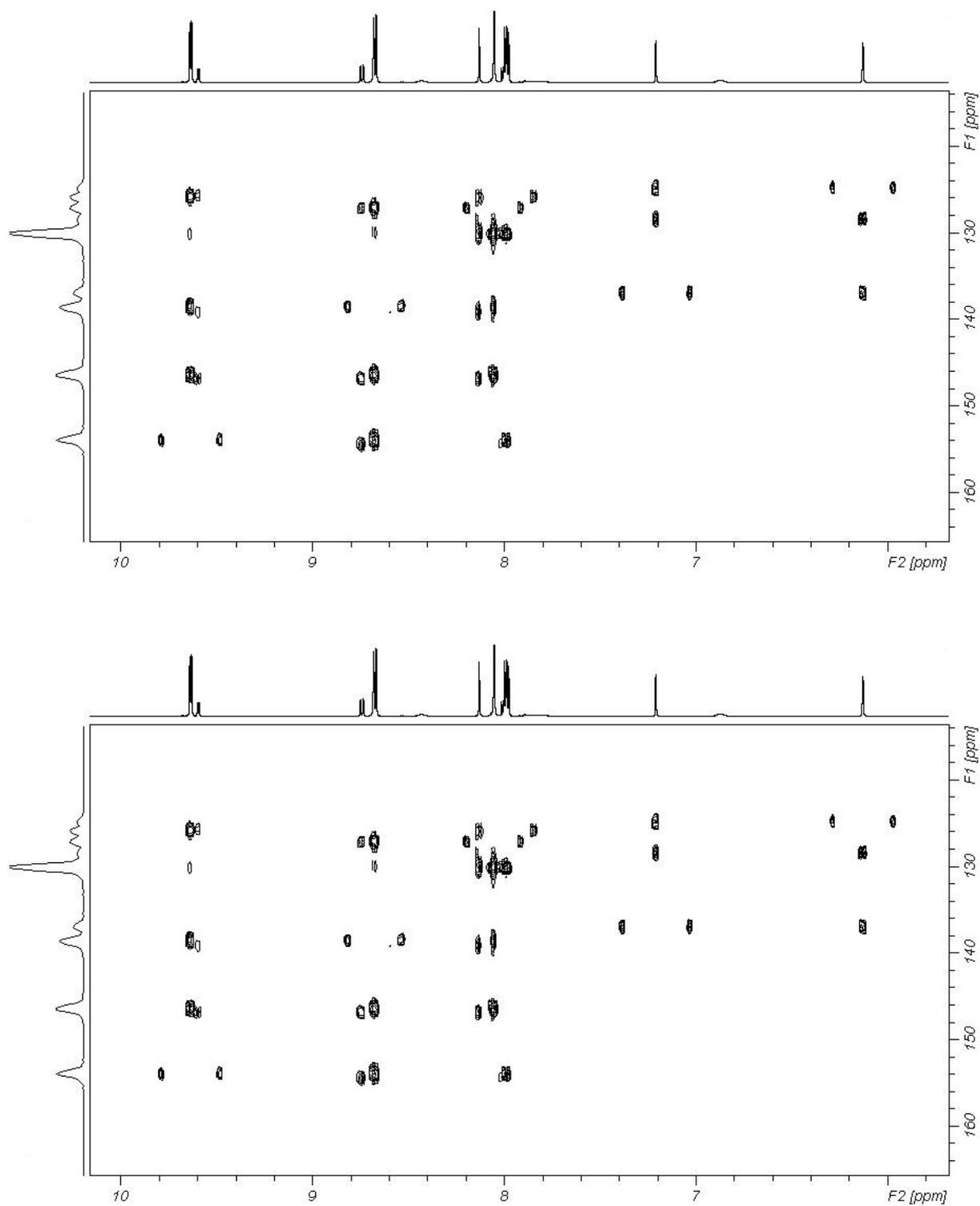


Figura A1. HMBC (¹H¹³C) e HSQC (¹H¹³C) para o complexo *fac*-4meim em D₂O após o equilíbrio.

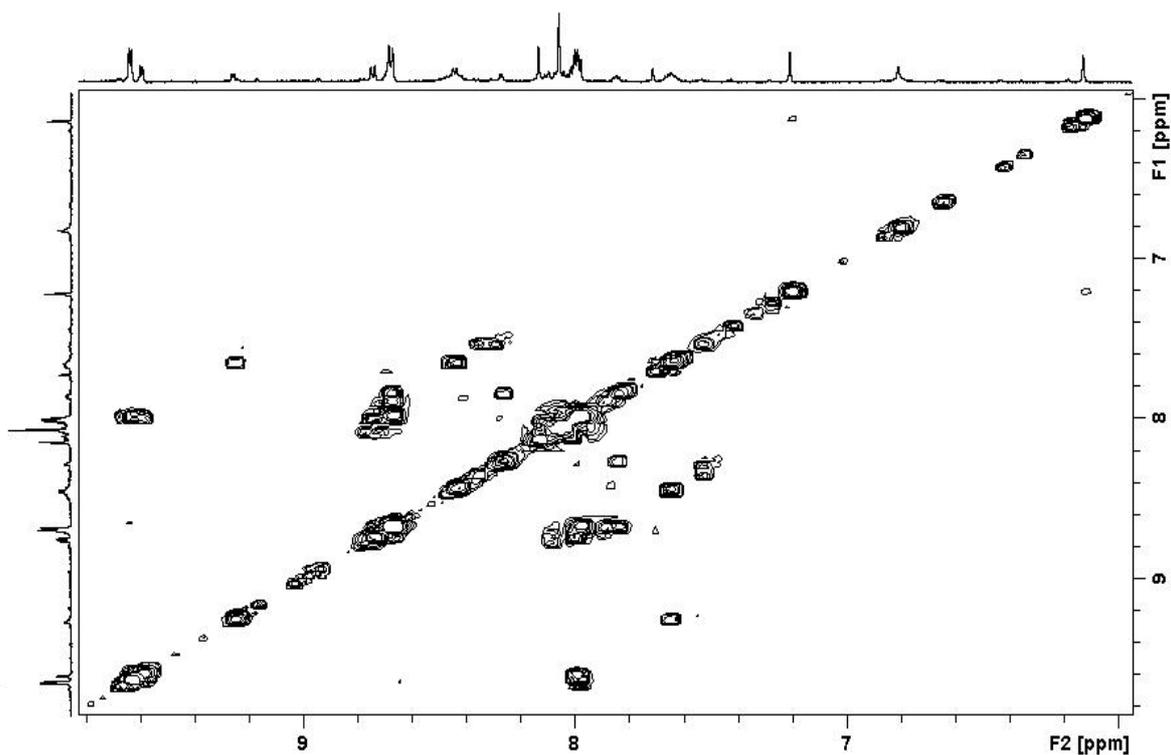


Figura A2. COSY (¹H¹H) para o complexo *fac*-4meim em D₂O, após 20 s de irradiação.

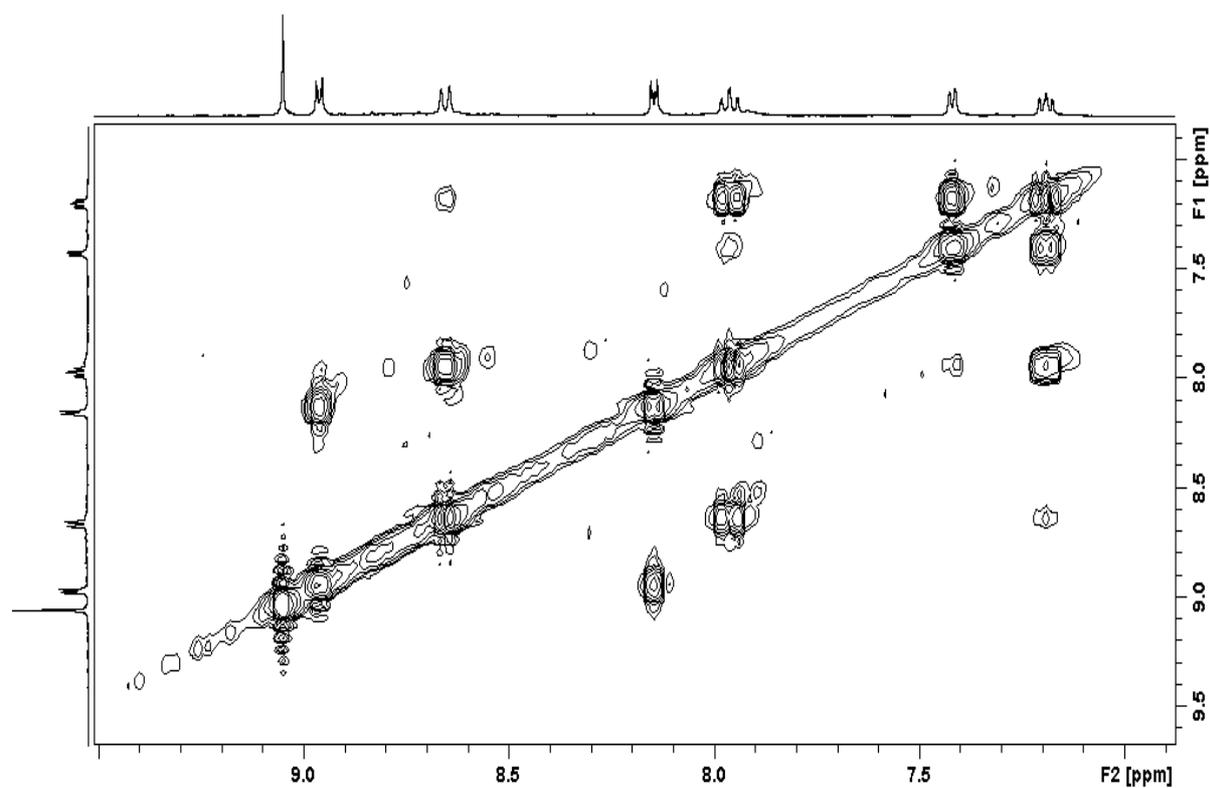


Figura A3. COSY (¹H¹H) em CD₃CN, para o complexo **Ru-pyterpy**.

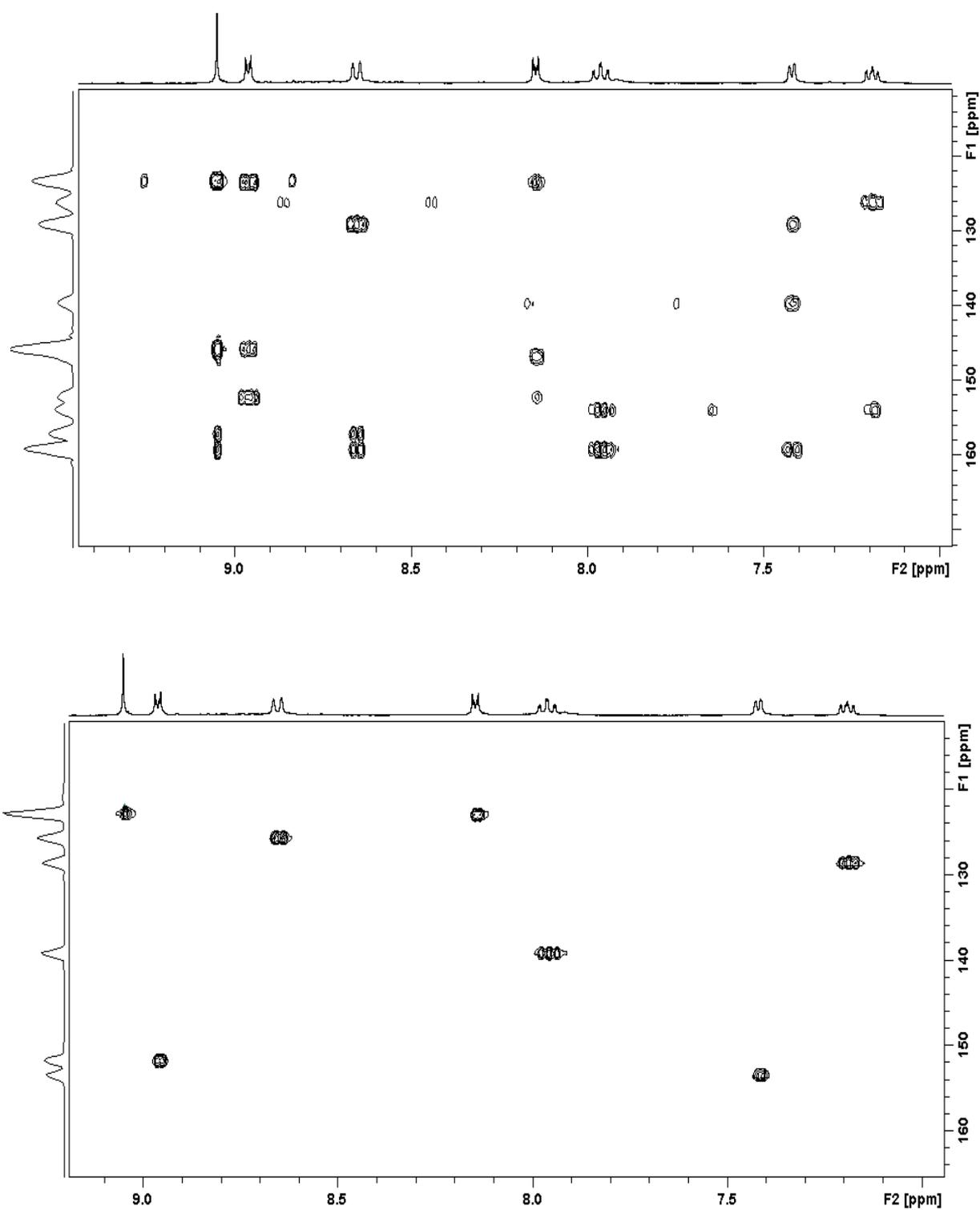


Figura A4. HMBC (¹H¹³C) e HSQC (¹H¹³C) em CD₃CN, para o complexo **Ru-pyterpy**.

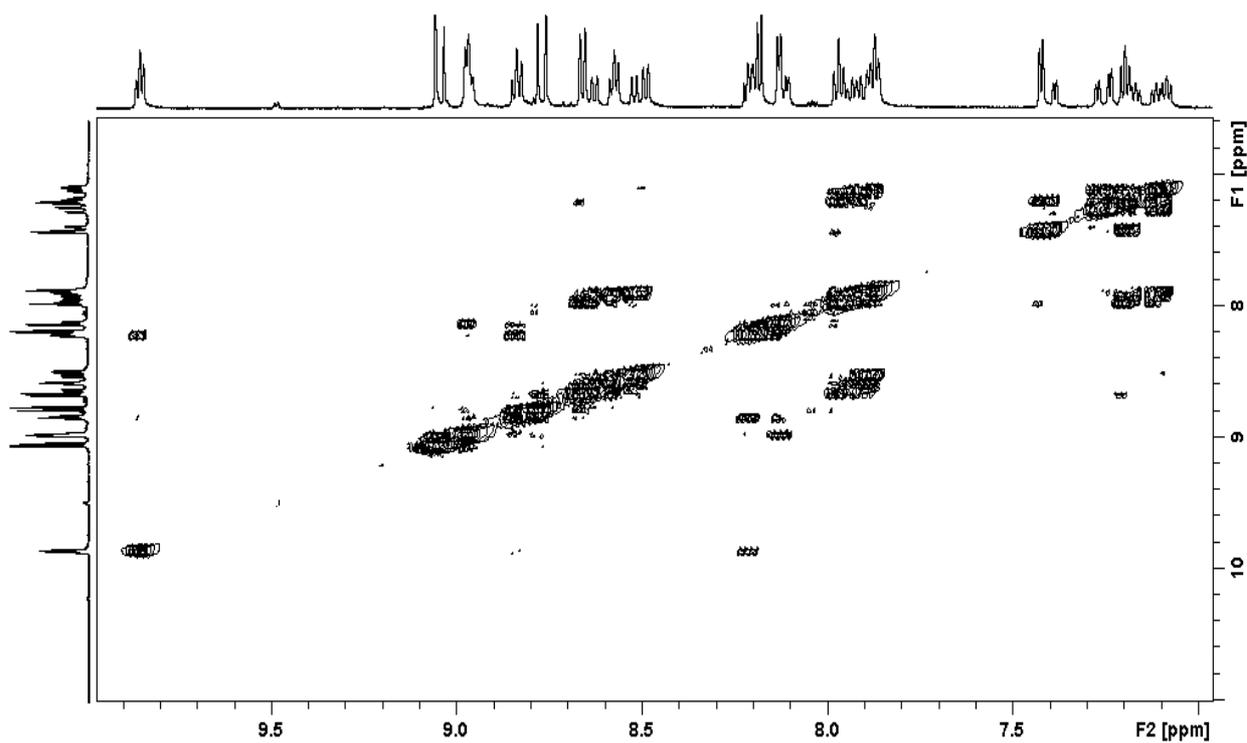


Figura A5. COSY ($^1\text{H}^1\text{H}$) em CD_3CN , para o complexo **Ru-pyterpy-Mn**.

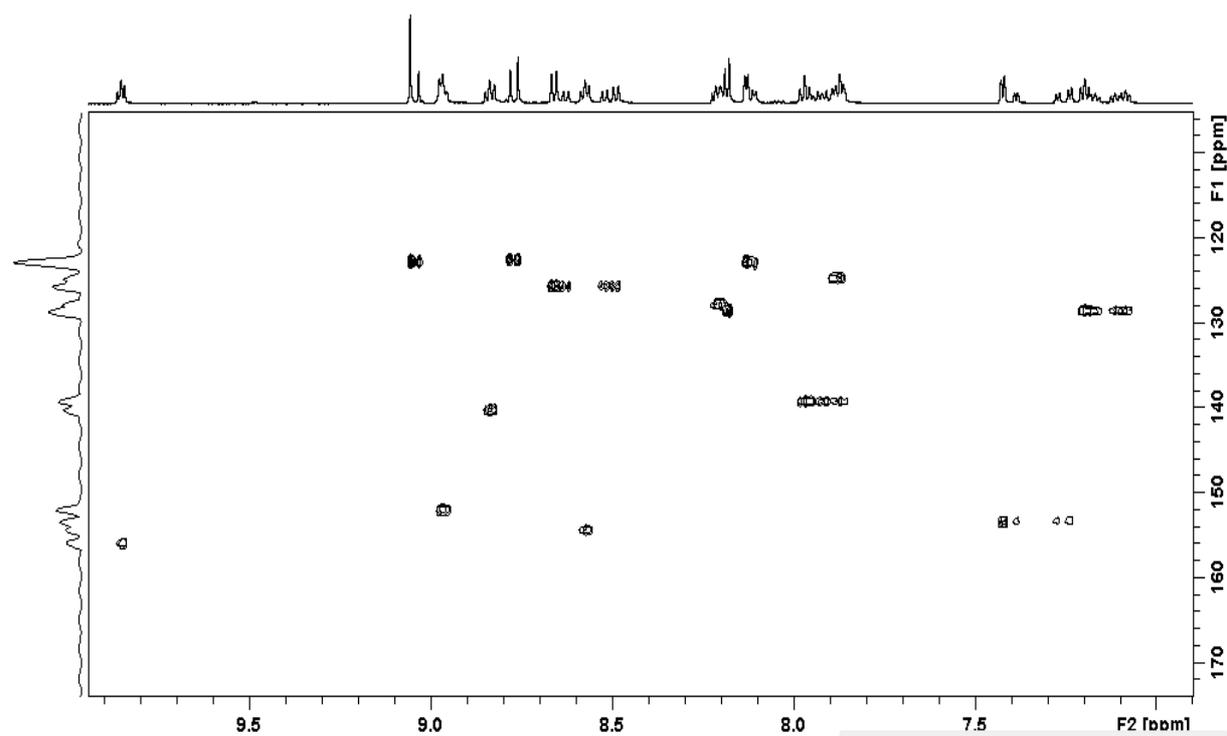


Figura A6. HSQC ($^1\text{H}^{13}\text{C}$) em CD_3CN , para o complexo **Ru-pyterpy-Mn**.

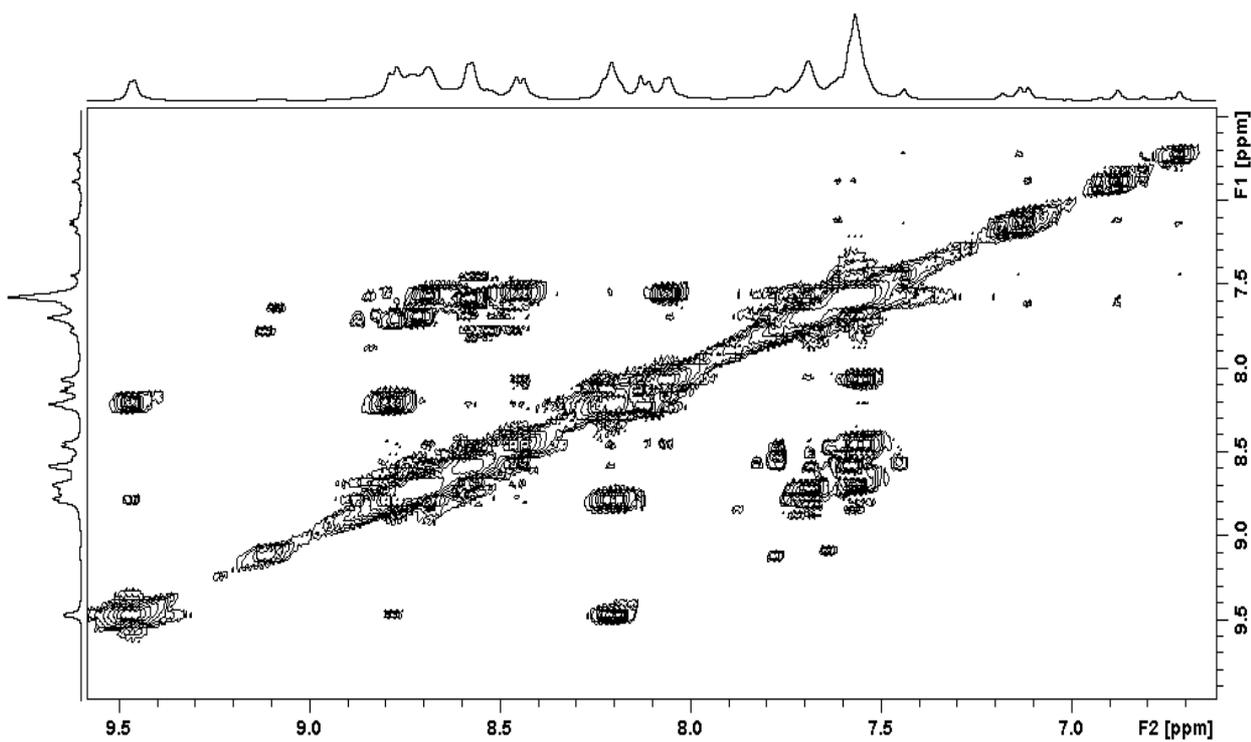


Figura A7. COSY ($^1\text{H}^1\text{H}$) em CD_3CN , para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**.

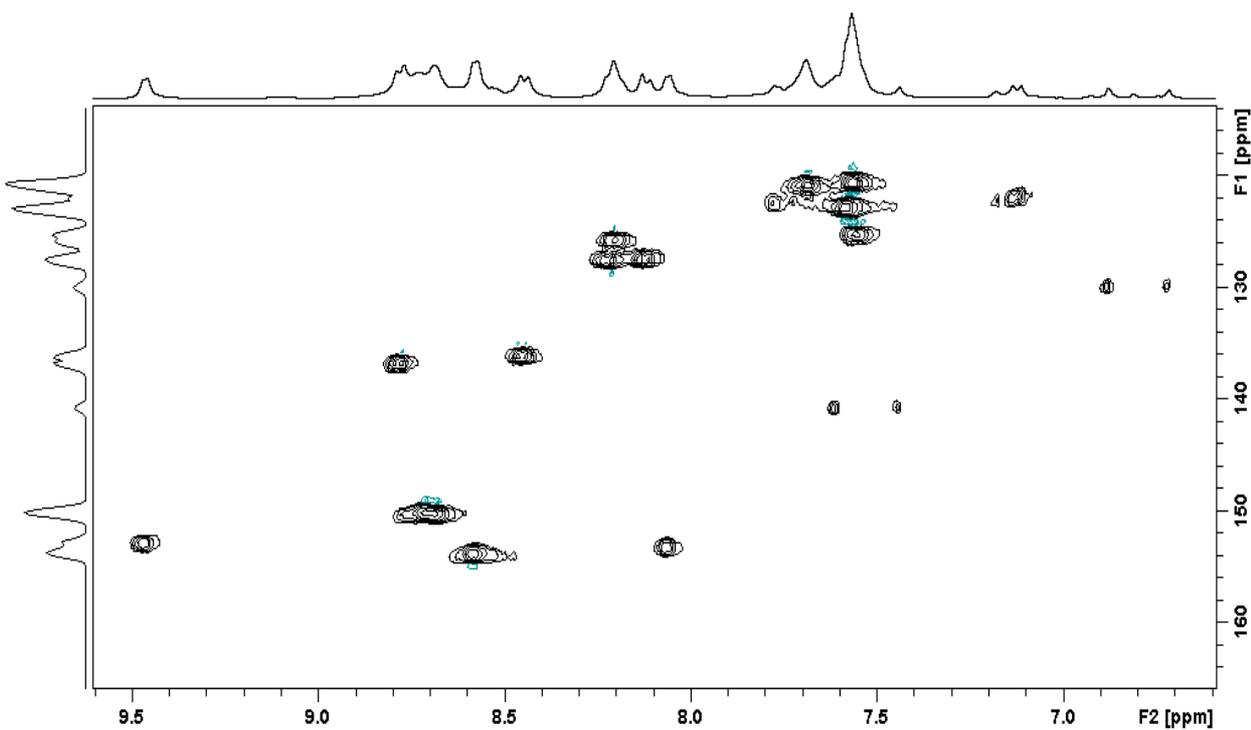


Figura A8. HSQC ($^1\text{H}^{13}\text{C}$) em CD_3CN , para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**.

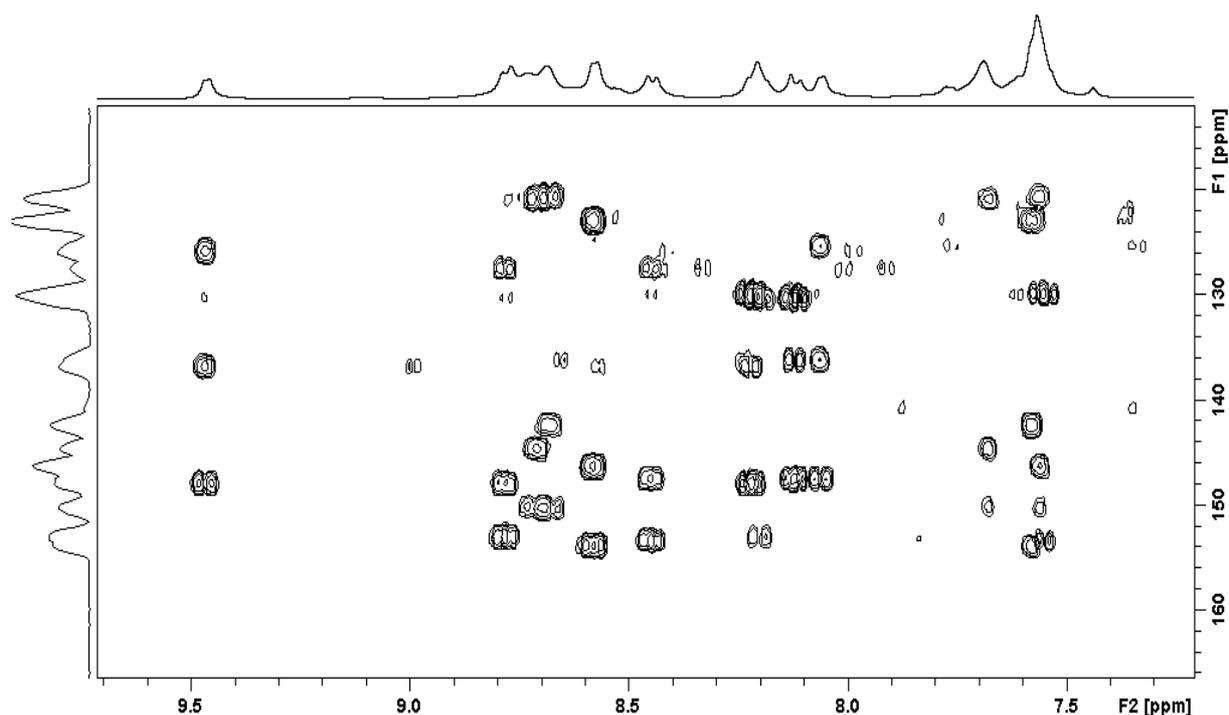


Figura A9. HMBC ($^1\text{H}^{13}\text{C}$) em CD_3CN , para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**.

Tabela A1. Composição dos orbitais e energia em eV para o complexo *fac*-**4meim** (isômero adjacente), solvente CH_3CN

	Composição Orbital, %				Energia, eV
	Mn	CO	phen	4meim	
LUMO+7	15,3	65,63	14,54	4,53	-0,77
LUMO+6	14,56	64,41	12,21	8,83	0,93
LUMO+5	15,34	33,59	48,12	2,96	-1,27
LUMO+4	26,88	61,21	6,39	5,51	-1,34
LUMO+3	13,97	20,69	57,84	7,5	-1,43
LUMO+2	25,38	49,5	22,61	2,5	-1,52
LUMO+1	0,14	0,83	98,97	0,06	-2,54
LUMO	2,19	3,08	92,01	2,72	-2,74
<hr/>					
HOMO	50,2	13,02	5,93	30,85	-6,82
HOMO -1	40,13	11,8	22,49	25,57	-7,00
HOMO -2	31,29	9,58	14,63	44,5	-7,01
HOMO -3	70,14	20,39	8,93	0,55	-7,22
HOMO -4	30,64	8,28	59,69	1,39	-7,47
HOMO -5	2,76	0,88	94,48	1,89	-7,74
HOMO -6	4,25	3,81	17,97	73,97	-8,63
HOMO -7	1,65	2,97	85,91	9,47	-9,15

Tabela A2. Composição dos orbitais e energia em eV para o complexo *fac-4meim* (isômero remoto), solvente CH₃CN

	Composição Orbital, %				Energia, eV
	Mn	CO	phen	4meim	
LUMO+7	15,72	69,83	10,38	4,07	-0,75
LUMO+6	14,41	67,85	10,55	7,19	-0,85
LUMO+5	20,30	42,04	29,52	8,13	-1,22
LUMO+4	21,44	50,22	26,26	2,08	-1,26
LUMO+3	11,65	20,67	62,28	5,39	-1,40
LUMO+2	26,69	47,96	22,47	2,87	-1,47
LUMO+1	0,06	0,78	99,05	0,11	-2,54
LUMO	1,70	2,76	93,27	2,27	-2,72
HOMO	43,97	11,32	5,90	38,82	-6,71
HOMO -1	52,51	14,96	29,1	3,43	-7,00
HOMO -2	26,72	8,85	3,85	60,58	-7,11
HOMO -3	70,83	21,13	7,70	0,35	-7,20
HOMO -4	28,22	7,73	62,41	1,64	-7,44
HOMO -5	1,53	0,46	96,14	1,87	-7,71
HOMO -6	3,10	3,02	25,65	68,23	-8,63
HOMO -7	1,02	1,31	96,14	1,52	-9,18

Tabela A3. Composição dos orbitais e energia em eV para o complexo Ru-pyterpy, solvente CH₃CN

	Composição Orbital, %				Energia, eV
	Rusp	Ru 4d	pyterpy	pyterpy	
LUMO+7	0,64	0,04	4,65	94,68	-1,64
LUMO+6	0	0	50,00	50	-1,88
LUMO+5	0,22	0,03	97,87	1,88	-1,99
LUMO+4	0,22	0,03	1,88	97,87	-1,99
LUMO+3	0,01	3,68	48,15	48,16	-2,71
LUMO+2	0	0	50,00	50,00	-2,80
LUMO+1	0,07	7,77	87,12	5,04	-3,02
LUMO	0,07	7,77	5,04	87,12	-3,02
HOMO	0	71,82	14,09	14,09	-6,34
HOMO -1	0,54	63,16	17,38	18,92	-6,40
HOMO -2	0,54	63,16	18,92	17,38	-6,40
HOMO -3	0,01	0,02	50,04	49,93	-7,42
HOMO -4	0,02	0,31	49,78	49,89	-7,43
HOMO -5	0,01	0	49,99	49,99	-7,52
HOMO -6	0,01	2,77	48,61	48,61	-7,56
HOMO -7	0,01	0,01	49,92	50,06	-7,82

Tabela A4. Composição dos orbitais e energia em eV para o complexo Ru-pydpp, solvente CH₃CN

	Composição Orbital, %			Energia, eV
	Rusp	Ru 4d	pydpp	
LUMO+7	0	5,83	94,17	-2,37
LUMO+6	0,35	0,19	99,46	-2,60
LUMO+5	0,24	0,17	99,59	-2,60
LUMO+4	0	0	100	-2,65
LUMO+3	0	6,11	93,89	-3,18
LUMO+2	0,01	0	99,99	-3,29
LUMO+1	0,21	7,34	92,46	-3,57
LUMO	0,24	7,12	92,64	-3,58
HOMO	0,55	60,78	38,67	-6,92
HOMO -1	0,55	60,43	39,02	-6,92
HOMO -2	0	69,97	30,03	-7,04
HOMO -3	0,03	0,01	99,96	-7,48
HOMO -4	0,02	0,25	99,73	-7,49
HOMO -5	0,01	0	99,99	-7,87
HOMO -6	0	0,24	99,76	-7,88
HOMO -7	0,01	0	100	-7,94

Tabela A5. Composição dos orbitais e energia em eV para o complexo Ru-pyterpy-Mn, solvente CH₃CN

	Composição Orbital, %							Energia, eV
	Rusp	Ru 4d	pyterpy	pyterpyMn	Mn	phen	CO	
LUMO+7	0,22	0,03	97,71	2,04	0	0	0	-2,02
LUMO+6	0,15	0,51	1,07	92,92	1,67	1,56	2,11	-2,34
LUMO+5	0	0,01	0,02	0,7	0,10	98,26	0,91	-2,66
LUMO+4	0	3,38	73,02	23,38	0,01	0,19	0,01	-2,77
LUMO+3	0	0,10	14,08	38,17	0,94	45,25	1,45	-2,86
LUMO+2	0	0,16	10,44	40,14	1,39	46,21	1,66	-2,88
LUMO+1	0,08	7,57	87,31	5,03	0	0	0	-3,07
LUMO	0,05	7,80	4,76	85,98	0,59	0,41	0,42	-3,22
HOMO	0	71,76	14,2	14,03	0	0	0	-6,40
HOMO -1	0,52	63,14	19,57	16,75	0,01	0	0	-6,46
HOMO -2	0,55	62,23	16,2	19,59	1,00	0,13	0,29	-6,47
HOMO -3	0,03	1,44	0,35	5,84	65,32	9,14	17,88	-7,09
HOMO -4	0	0	0	6,32	45,37	35,63	12,67	-7,17
HOMO -5	0	0	0	0,66	70,84	8,18	20,33	-7,38
HOMO -6	0,02	0,15	99,4	0,43	0	0	0	-7,45
HOMO -7	0,01	0,19	76,61	23,18	0,01	0	0	-7,56

Tabela A6. Composição dos orbitais e energia em eV para o complexo Ru-pydpp-Mn, solvente CH₃CN

	Composição Orbital, %							Energia, eV
	Rusp	Ru 4d	pydpp	pydppMn	Mn	phen	CO	
LUMO+7	0	0	0,10	1,03	0,08	97,84	0,95	-2,66
LUMO+6	0	0,01	47,20	52,65	0	0,13	0	-2,70
LUMO+5	0,25	0,03	1,13	95,72	0,92	1,13	0,81	-2,83
LUMO+4	0	0	0	3,08	2,31	91,49	3,12	-2,88
LUMO+3	0,01	5,80	65,25	28,91	0,01	0,01	0	-3,24
LUMO+2	0,01	0,23	31,01	68,7	0,02	0,02	0,01	-3,36
LUMO+1	0,23	7,07	87,91	4,79	0	0	0	-3,61
LUMO	0,19	7,68	4,89	86,75	0,23	0,13	0,13	-3,68
HOMO	0,43	46,38	13,38	18,23	15,50	1,85	4,23	-6,97
HOMO -1	0,53	60,32	21,55	17,53	0,05	0,01	0,01	-6,98
HOMO -2	0	69,97	15,34	14,64	0,03	0,01	0,01	-7,10
HOMO -3	0,21	18,27	5,40	7,42	48,23	7,27	13,20	-7,15
HOMO -4	0	0,05	0,01	6,28	44,65	36,56	12,45	-7,18
HOMO -5	0	0	0	0,62	70,95	8,10	20,32	-7,39
HOMO -6	0,03	0,15	99,74	0,08	0	0	0	-7,51
HOMO -7	0	0	0	3,03	36,52	50,62	9,82	-7,61

Tabela A7. Composição dos orbitais e energia em eV para o complexo Ru-4,4'bpy, solvente CH₃CN

	Composição Orbital, %			Energia, eV
	Ru	phen	4,4'bpy	
LUMO+7	1,00	82,00	18,00	-1,472
LUMO+6	0	1,00	99,00	-1,524
LUMO+5	6,00	27,00	67,00	-2,457
LUMO+4	1,00	53,00	46,00	-2,545
LUMO+3	1,00	47,00	52,00	-2,582
LUMO+2	2,00	93,00	5,00	-2,613
LUMO+1	2,00	97,00	1,00	-2,735
LUMO	2,00	72,00	26,00	-2,768
HOMO	76,00	18,00	6,00	-6,199
HOMO-1	80,00	13,00	7,00	-6,303
HOMO-2	79,00	14,00	7,00	-6,312
HOMO-3	2,00	91,00	7,00	-7,392
HOMO-4	4,00	88,00	9,00	-7,407
HOMO-5	0	4,00	96,00	-7,423
HOMO-6	0	4,00	96,00	-7,424
HOMO-7	0	95,00	5,00	-7,144

Tabela A8. Composição dos orbitais e energia em eV para o complexo **Ru-4,4'bpy-Mn**, solvente CH₃CN

	Composição Orbital, %						Energia, eV
	Ru	CO	Mn	phen	im	4,4'bpy	
LUMO+7	7,00	0	0	79,00	0	14,00	-2,78
LUMO+6	7,00	0	0	82,00	0	11,00	-2,80
LUMO+5	2,00	0	0	98,00	0	0	-2,88
LUMO+4	2,00	0	0	98,00	0	0	-2,89
LUMO+3	1,00	1,00	1,00	1,00	0	96,00	-3,03
LUMO+2	1,00	1,00	1,00	19,00	0	78,00	-3,06
LUMO+1	1,00	1,00	1,00	1,00	0	95,00	-3,12
LUMO	1,00	1,00	1,00	13,00	0	84,00	-3,14
HOMO	74,00	0	0	19,00	0	7,00	-6,37
HOMO-1	74,00	0	0	18,00	0	7,00	-6,38
HOMO-2	80,00	0	0	13,00	0	6,00	-6,49
HOMO-3	81,00	0	0	13,00	0	6,00	-6,49
HOMO-4	81,00	0	0	13,00	0	6,00	-6,49
HOMO-5	81,00	0	0	13,00	0	6,00	-6,5
HOMO-6	1,00	17,00	69,00	1,00	5,00	8,00	-7,12
HOMO-7	0	16,00	64,00	0	19,00	2,00	-7,15