

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

BIANCA SANDRINO

**ESTUDO DO COMPLEXO *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)]: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAIS APLICAÇÕES**

PONTA GROSSA
2010

BIANCA SANDRINO

**ESTUDO DO COMPLEXO *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)]: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAIS APLICAÇÕES**

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Karen Wohnrath
Co-orientador: Marcio Perez de Araújo

PONTA GROSSA
2010

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S219e Sandrino, Bianca
 Estudo do complexo mer-[RuCl₃(dppb)(VPy)] : síntese,
 caracterização e potenciais aplicações / Bianca Sandrino. Ponta
 Grossa, 2010.
 158f.
 Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade
 Estadual de Ponta Grossa .
 Orientadora: Profa. Dra. Karen Wohnrath
 Co-orientador : Prof. Dr. Marcio Perez Araújo

1. Complexos de Rutênio. 2. Filmes LB. 3. Eletrodo
Modificado. 4. Catálise. I. Wohnrath, Karen. II. Araújo, Marcio
Perez. III. T.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO**BIANCA SANDRINO****“ESTUDO DO COMPLEXO $\text{mer-[RuCl}_3(\text{dppb})(\text{VPy})]$: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAIS APLICAÇÕES.”**

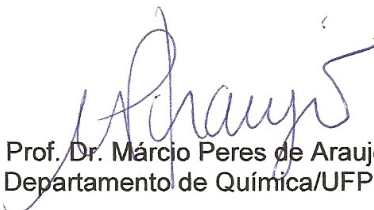
Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientadora:



Prof^a. Dr^a. Karen Wohnrath
Departamento de Química/UEPG/PR

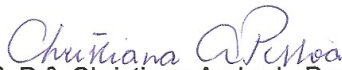
Co-orientador:



Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo
Departamento de Química/UFPR/PR



Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista
Departamento de Química/UFSCar/SP



Prof^a. Dr^a. Christiana Andrade Pessoa
Departamento de Química/UEPG/PR

Ponta Grossa, 05 de março de 2010

Este trabalho é dedicado aos meus pais (Etelvoldo, in memoriam, e Gilma), pois me mostraram o caminho.

Ao Paulo que me deu o suporte necessário e meus filhos Maria Eduarda e Matheus (que está chegando) que sempre foram a alavanca para seguir em frente.

Agradecimentos

À Professora Karen Wohnrath pela orientação, discussões e sugestões que contribuíram para a realização deste trabalho, além da paciência e imensa amizade.

Aos amigos do grupo de pesquisa (GDEM) Mika, Clici, Taty, Ellen, Fabinho e a todos os demais pela convivência agradável e por todas as discussões, trocas de idéias, apoio e acima de tudo pela amizade sincera e plena.

Ao Professor Márcio Perez Araújo da UFPR que juntamente com seus alunos (Fabio, Evandro, Chico, Juliana e David) me receberam e ajudaram com a síntese dos complexos e muito mais em seu laboratório “Amarelo”.

Ao Professor Osvaldo de Oliveira Jr. E aos técnicos Felipe Pavinatto e Débora Balogh do Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" do IFSC-USP por terem me acolhido em seu grupo de pesquisa permitindo que os filmes de Langmuir e LB fossem obtidos, além das demais técnicas de caracterizações realizadas.

Ao Professor Alzir Azevedo Batista e sua aluna Claudia Rodrigues da UFSCar por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa permitindo que as reações catalíticas de hidrogenação pudessem ser iniciadas.

À Professora Shirley Nakagaki e sua aluna Kelly A. D. de Freitas Castro da UFPR por ter iniciado os estudos de imobilização em sílica do complexo e aplicado em reações catalíticas de oxidação.

À Professora Barbara C. Fiorin e seu aluno Leandro Scorsin da UEPG pelos cálculos teóricos.

Aos demais professores e funcionários do programa de Mestrado em Química Aplicada da UEPG que sempre que precisei me atenderam prontamente.

À Fundação Araucária e CAPES pela bolsa concedida. Ao IMMP/CNPq e ao PROCAD/ CAPES pelos demais apoios financeiros.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram na realização deste projeto.

Resumo

A síntese de complexos bifosfínicos metálicos, mais especificamente contendo a unidade “[RuCl_n(dppb)]” (dppb= 1,4-bis(difenilfosfina)butano), tem atraído considerável interesse devido às aplicações em catálise de hidrogenação de compostos orgânicos e mais recentemente em atividades biológicas e eletrodos modificados devido a sua estabilidade e promissora propriedade redox. Dentro desta perspectiva neste trabalho sintetizou-se o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] (VPy= 4-vinilpiridina), RuVPy, a partir da substituição do ligante aqua do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] pelo ligante 4-vinilpiridina na proporção 1:1,1 (complexo/ligante). Resultados espectroscópicos indicaram que houve a incorporação dos ligantes Vpy e dppb, a partir das bandas em 435, 516, 1002, 1087, 1433 e 1484 cm⁻¹, e 262, 390, 450, 530 nm coincidentes com espectros da série de complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)L] (N-heterocíclico). Valores de tensor g (g₁= 2,40, g₂= 2,00 e g₃= 1,69) confirmaram a disposição meridional dos ligantes cloretos ao redor da geometria octaédrica do complexo. Um interessante perfil voltamétrico foi observado para o RuVPy em solução, devido à presença de três picos de oxidação com valores de potenciais em 0,07, 0,42 e 0,54 V (vs Ag/AgCl) que surgiram após a redução do centro metálico em -0,07 V, atribuídos aos processos redox dos complexos [Ru₂Cl₅(dppb)₂], [RuCl₂(dppb)(4-VPy)₂] e [Ru₂Cl₄(dppb)₂(4-VPy)] formados em solução. Ao imobilizar o RuVPy em diferentes superfícies eletródicas (filmes LB, *casted*, *dip-coated* e pasta de carbono) observou-se somente um processo em torno de 0,55 V (vs Ag/AgCl) atribuído ao par redox Ru^{II}/Ru^{III}. Além disto, constatou-se a natureza nanoestruturada dos filmes LB do RuVpy em função da maior corrente de pico em relação aos filmes *casted*, *dip-coated* e do eletrodo de pasta de carbono. A versatilidade do complexo RuVpy foi demonstrada pela conversão de 82,5% de cicloexeno em cicloexano em catálise de hidrogenação, bem como pela conversão de 91% do cicloocteno em epóxido na catálise de oxidação. Por fim, em testes catalíticos preliminares constatou-se menor conversão (67%) na oxidação do cicloocteno quando o RuVPy é imobilizado em sílica.

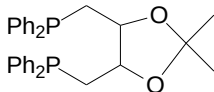
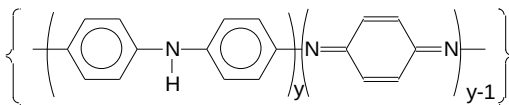
Palavras Chaves: Complexos de Rutênio, Filmes LB, Eletrodo Modificado, Catálise

Abstract

The synthesis of biphosphine complex, specifically containing the unit "[RuCl_n(dppb)]" (dppb = 1,4-*bis*(diphenylphosphino) butane), has attracted considerable interest due to applications in catalysis for hydrogenation of organic compounds and more recently in biological activities and modified electrodes due to its stability and promising redox property. Within this perspective, in this work the complex *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] (VPy = 4-vinylpyridine), RuVPy was synthesized from the replacement of the aqua ligand of the complex *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] by ligand 4-vinylpyridine in the ratio 1:1.1 (complex / ligand). Spectroscopic results indicated that the incorporation of the ligands dppb and VPy yielded bands at 435, 516, 1002, 1087, 1433 and 1484 cm⁻¹, 262, 390, 450, 530 nm coincident with spectra of the serie complex *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (*N*-heterocyclic). Values of g tensor ($g_1 = 2.40$, $g_2 = 2.00$ and $g_3 = 1.69$) confirmed the meridional arrangement of chloride ligands around the octahedral complex geometry. An interesting voltammetric profile was observed for RuVPy solution due to the presence of three peaks with oxidation potential values of 0.07, 0.42 and 0.54 V (vs. Ag/AgCl) that emerged after the reduction of core metallic -0.07 V, attributed to redox processes of complexes [Ru₂Cl₅(dppb)₂], [RuCl₂(dppb)(4-VPy)₂] and [Ru₂Cl₄(dppb)₂(4-VPy)] formed in solution. Immobilization the RuVPy on different surfaces (LB films, casted film, dip-coated film and carbon paste) revealed only one electrochemical process around 0.55 V (vs. Ag/AgCl) assigned to the redox couple Ru^{II}/Ru^{III}. Also, was found that the nature of the nanostructured LB films of RuVpy compared to thick films without structural organization due to the higher peak current compared to the films casted films, dip-coated electrode and carbon paste. The versatility of the RuVpy complex was demonstrated by the conversion of 82.5% of cyclohexene in cyclohexane in the hydrogenation catalysis and the conversion of 91% of cyclooctene in epoxide in the oxidation catalysis. Finally, preliminary catalytic tests showed a lower conversion (67%) in the oxidation of cyclooctene when RuVPy is immobilized on silica.

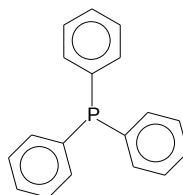
Keys Words: Ruthenium Complexes, LB Films, Modified Electrode, Catalysis

Lista de Abreviaturas e Siglas

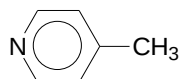
Å	angstrom, 10^{-8} cm
atm	atmosfera (1 atm = 14,696 psi)
Bpy	2,2'-bipiridina
Dppb	1,4- <i>bis</i> (difenilfosfina)butano
Diop	
CH₂Cl₂	Diclorometano
E	potencial (V)
E_{1/2}	potencial de meia-onda
E_{pa}	potencial de pico anódico
E_{pc}	potencial de pico catódico
EPC	eletrodo de pasta de carbono
EQM	eletrodo quimicamente modificado
FTO	vidro ou quartzo recoberto com óxido de estanho dopado com flúor
FTIR	espectroscopia de absorção na região do infravermelho
I	intensidade de corrente
MCQ	Microbalança de cristal de quartzo
MECQ	Microbalança eletroquímica de cristal de quartzo
MeOH	metanol
Ruaquo	<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]
Rupic	<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(Mepy)]
Rupy	<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(py)]
RuVPy	<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(VPy)]
Ru^{II}VPy	<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(VPy) ₂]
PANI	polianilina 
Ph	grupo fenil

PPh₃

trifenilfosfina

**Pic ou Mepy**

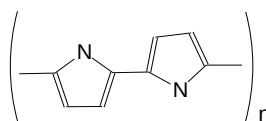
4-metilpiridina

**PM-IRRAS**

espectroscópica de reflexão e absorção na região do Infravermelho – módulo polarizado

PPy

polipirrol

**PTBA**

perclorato de tetrabutilamônio

Py

piridina

**³¹P{¹H}**

fósforo-31 desacoplado do próton

RMN

ressonância magnética nuclear

RPE

ressonância paramagnética eletrônica

TCLM

transferência de carga ligante-metal

UV-Vis

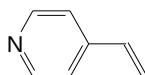
espectroscopia de absorção ultravioleta visível

v

velocidade de varredura

VPy

4-vinilpiridina

**δ**

deslocamento químico (RMN)

π – A

pressão de superfície vs área por molécula (isoterma)

ε

coeficiente de extinção molar

ΔV

potencial de superfície da monocamada

v

estiramento de ligação

VC

voltametria cíclica

TR

taxa de transferência

λ

comprimento de onda

Lista de Figuras

- Figura 1:** Estrutura cristalográfica do complexo bifosfínico hexacoordenado mononuclear de fórmula *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], adaptada de [4] 26
- Figura 2:** O processo de isomerização *mer* e *fac* para os complexos [RuCl₃(NO)(PP)] adaptada de [7] 27
- Figura 3:** Representação da estrutura dos complexos *trans*-[RuCl₂(dppb)(1,4-dt)] (A), o *mer*-[RuCl₃(dppb)(1,4-dt)] (B) e o [{RuCl₃(dppb)}₂(μ-(1,4-dt))] (C), adaptada de [12] 29
- Figura 4:** Esquema da síntese química dos complexos binucleares a partir do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]: (i) em DMA (24 h, 25°C); (ii) [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (PPh₃=trifenilfosfina) em CH₂Cl₂ (3 h, 25°C); (iii) H₂ em CH₂Cl₂ /MeOH (48 h, 25°C); (iv) H₂ em CH₂Cl₂ e NEt₃ (excesso, 24 h, 25°C); (v) [RuCl(η⁶-C₆H₆)(dpae)] (dpae=1,2-bis(difenilarsino)etano) em ClCH₂CH₂Cl sobre refluxo; (vi) [RuCl₂(PR₃)₃] (PR₃=monofosfina terciária) em CH₂Cl₂ (3 h, 25°C) [17] 32
- Figura 5:** Estrutura do complexo [{RuCl₃(dppb)}₂(μ-4,4'-bipy)] e [RuCl₃(dppb)(μ-4,4'-bipy)] [18] 33
- Figura 6:** Estrutura do complexo porfirínico {TPyP[RuCl₃(dppb)]₄} (RuTPyP)[19]... 34
- Figura 7:** Estrutura do complexo porfirínico RuTPyP orientada perpendicularmente a subfase aquosa, adaptada de [19] 34
- Figura 8:** Isoterma do complexo binuclear [{RuCl₃(dppb)}₂(μ-4,4'-bipy)] em água ultra-pura, velocidade de compressão de 10 mm min⁻¹, a 22 °C [18] 42
- Figura 9:** (A) Gráfico das resposta de medidas capacitância a 1kHz em água ultra-pura com diferentes sabores (sucrose, quinino, NaCl, HCl) a 1 μM obtidas com as unidades sensoriais dos filmes LB de Rupy (1), PANI (2), PPy (3), PPy-Rupy 30% (4), PANI-Rupy 10% (5) e PANI-Rupy 30% (6) [38]. (B) Gráfico de scores da PCA das diferenças obtidas nas respostas das unidades sensoriais preparadas com filmes de PANI/Rupy (obtidos nas proporções 10, 30 e 50 mol%) imersos em água Milli-Q (▽), sucrose (★), NaCl (Δ), quinino (o) e HCl (□). Os símbolos abertos (à esquerda) referem-se aos filmes LB e os símbolos fechados (à direita) aos filmes cast. Fonte [38] 44

Figura 10: Representação esquemática da Cuba de Langmuir	46
Figura 11: Gráfico de pressão de superfície vs área por molécula (isoterma) e ilustração do processo de formação de filme de Langmuir para uma molécula ideal, anfifílica	47
Figura 12: Desenho esquemático do sensor de Wilhelmy e diagrama de forças que atuam sobre ele, onde E é o empuxo, T é a força de tração do fio, P é o peso da placa e T_s é a tensão superficial (modificada de [42])	49
Figura 13: Ilustração do sistema usado para medida de potencial de uma superfície de monocamada (método de Kelvin)	51
Figura 14: Ilustração do Capacitor de placas paralelas (adaptação de [43])	53
Figura 15: Ilustração do capacitor de três camadas (adaptação de [43])	54
Figura 16: Ilustração dupla camada elétrica de Gouy-Chapman (adaptação de [43])	55
Figura 17: Isotherma de ΔV -A para a monocamada de ácido aracdônico (a) e uma mistura ácido/ complexo de rutênio (4:1) (b) e (2:1) (c) em água pura (pH= 5,7) obtida de [44]	57
Figura 18: Isotherma de ΔV -A para a monocamada do complexo Rupic em subfase de água pura (a) curva de ácido esteárico (AS) (b) curva Rupic/AS (27:73%), (c) curva Rupic/AS (44:56%) e (d) curva Rupic/AS (75:25%). A abscissa fornece a área por molécula de ácido esteárico. Obtida de [35]	58
Figura 19: Representação da organização estrutural dos filmes LB formados por deposições do tipo Y, X e Z (adaptação de [42])	59
Figura 20: Foto do equipamento de IRRAS instalado na sala limpa do Grupo de Polímeros/Instituto de Física da USP- São Carlos	61
Figura 21: Esquema da radiação p e s polarizada	62
Figura 22: A) Estruturas dos complexos de Salen e B) Espectro de PM-IRRAS da monocamada do complexo com o grupo <i>terc</i> -butil espalhado sobre água pura [52]	62

Figura 23: Nodo da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento [54]	64
Figura 24: Eletrodo de cristal de Quartzo	64
Figura 25: A) Modelo da interação da quitosana na subfase com a monocamada de fosfolipídio. B) Modelo de filme formado com fosfolipídio-quitosana. Modelo de filme LB baseado em dados de tamanho das moléculas e rugosidade do filme obtido (adaptada de [57])	65
Figura 26: Modelo de atuação da quitosana na remoção da lacto-proteína em monocamada fosfolípida após 240 min. Obtida de [58]	66
Figura 27: Nanogravimetria de filmes LB (A) fosfolipídio com fitase, dados de oscilação de frequência e ganho de massa [59] (B) fosfolipídio e fosfolipídio com quitosana (0,2 g/mol) [57]	66
Figura 28: Estrutura proposta para o complexo 1 , $[\text{Ru}(\text{L})(\text{totpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, onde L= 1,2-bis(dimetilfosfina)etano e complexo 2 , L= 1,2-bis(diclorofosfina)etano. Adaptação de [62]	68
Figura 29: Esquema da síntese do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2](\mu\text{-dppb})$	71
Figura 30: Esquema da síntese do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	71
Figura 31: Esquema da síntese do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{VPy})]$ (RuVPy) ...	72
Figura 32: Esquema da síntese do complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{VPy})_2]$ (Ru ^{II} VPy)	73
Figura 33: Esquema da síntese do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{Mepy})]$ (RuPic) ...	73
Figura 34: Esquema de preparo do EPC modificado com os complexos RuVPy, Ru ^{II} VPy, Rupic e Ruaquo	76
Figura 35: Reação de oxidação do cicloocteno na presença de iodosilbenzeno	84
Figura 36: Espectros de absorção na região do infravermelho do complexo RuVPy em pastilha de KBr	87
Figura 37: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo	

RuVPy em solução de $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (ilustrado na Figura inserida) em CHCl_3 88

Figura 38: Espectro de RPE do complexo RuVPy em CH_2Cl_2 , a 77K 89

Figura 39: Voltamogramas Cíclicos do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) vs Ag/Ag⁺.em CH_2Cl_2 /PTBA 0,1 mol L⁻¹ a 100mV.s⁻¹ 91

Figura 40: Voltamograma cíclico do complexo $\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2$ vs Ag/AgCl em CH_2Cl_2 /PTBA 0,1 mol L⁻¹ a 100 mV.s⁻¹, adaptada de [64] 92

Figura 41: Voltamograma cíclico do complexo Ru^{II}VPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) vs Ag/Ag⁺ em CH_2Cl_2 / PTBA 0,1 mol L⁻¹ a 100 mV.s⁻¹ 93

Figura 42: Voltamogramas Cíclicos do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) vs Ag/Ag⁺ na faixa de potencial entre -0,8 a 1,5 V, em CH_2Cl_2 / PTBA 0,1 mol L⁻¹ a 100 mV.s⁻¹ 94

Figura 43: Voltamogramas de pulso diferencial do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) vs Ag/Ag⁺em CH_2Cl_2 /PTBA 0,1 mol L⁻¹ a 100 mV.s⁻¹ 95

Figura 44: Voltamogramas cíclicos e a correspondente variação de massa na presença (—) do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e ausência do mesmo (----); em CH_2Cl_2 /PTBA 0,1 mol L⁻¹ vs Ag/Ag⁺ a 100 mV.s⁻¹ 96

Figura 45: Voltamogramas cíclicos e a correspondente variação de massa do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); em CH_2Cl_2 /PTBA 0,1mol L⁻¹ vs Ag/Ag⁺ a 20, 30 e 50 mV.s⁻¹ 98

Figura 46: Cronoamperogramas com $E_{\text{deposição}} = -0,02 \text{ V}$ acompanhado pelas respectivas variações de massa do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); em CH_2Cl_2 /PTBA 0,1 mol L⁻¹ vs Ag/Ag⁺ em 10, 30 e 60 s 99

Figura 47: Voltamogramas cíclicos dos filmes potenciostaticos de 10, 30 e 60 em CH_2Cl_2 /PTBA 0,1 mol L⁻¹ vs Ag/Ag⁺ a 30 mV.s⁻¹ 100

Figura 48: Voltamogramas cíclicos e as respectivas variações de massa do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e na ausencia; em CH_2Cl_2 /PTBA 0,1 mol L⁻¹ vs Ag/Ag⁺ a 30 mV.s⁻¹ 101

Figura 49: Espectro de ³¹P RMN do complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(VPy)₂], em

CH₂Cl₂/D₂O – 200 MHz 102

Figura 50: Espectro de absorção na região do infravermelho e infravermelho próximo (figura inserida) do complexo Ru^{II}VPy em pastilha de KBr 103

Figura 51: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo Ru^{II}VPy em solução 1x10⁻⁵ mol L⁻¹ em CH₂Cl₂ 104

Figura 52: Voltamograma cíclico do EPC/RuVPy vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol.L⁻¹, pH= 1,0., a 100 mV s⁻¹ 105

Figura 53: Voltamograma cíclico do EPC/RuVPy (A) e EPC/Ru^{II}VPy (B) em diferentes valores de pH vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, a 50mV s⁻¹. Nas duas figuras são apresentados os voltamogramas do EPC, sem modificação, (---) em pH=1 106

Figura 54: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível dos complexos Ru^{II}VPy (A, A1 e A2) e RuVPy (B) (1x10⁻⁴ mol L⁻¹) em CH₂Cl₂, em diferentes valores de pH 108

Figura 55: Voltamogramas cíclicos do EPC/RuVPy (A) e EPC/Ru^{II}VPy (B) em diferentes velocidades de varredura vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol.L⁻¹, pH= 1,0 109

Figura 56: Correlação entre corrente de pico anódica e velocidade de varredura: (A); e corrente de pico anódica e raiz da velocidade de varredura (B) para o EPC/RuVPy (✱) e EPC/Ru^{II}VPy (●), vs Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH= 1,0 110

Figura 57: Correlação entre potencial de pico anódico e velocidade de varredura para o EPC/RuVPy (✱) e EPC/Ru^{II}VPy (●) vs Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH= 1,0..... 111

Figura 58: Variação do número ciclos com a corrente de pico anódica do EPC/RuVPy (✱) e EPC/Ru^{II}VPy (●) vs Ag/AgCl em NaCl 0.5 mol L⁻¹, a 50 mV.s⁻¹, pH 1 111

Figura 59: Voltamogramas cíclicos em diferentes valores de pH, a 50 mV.s⁻¹ do EPC/Rupic vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol.L⁻¹ a 50 mV s⁻¹. Para efeito de comparação é apresentado o voltamograma do EPC, sem modificação (---) em pH=1 112

Figura 60: Voltamogramas cíclicos para o EPC/Ruaquo em diferentes valores de pH

(A e B) vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol.L⁻¹ a 50mV.s⁻¹. Para efeito de comparação é apresentado o voltamograma do EPC, sem modificação (---) em pH=1 **113**

Figura 61: Relação E_{pa} vs pH= 1, 2, 3 e 4 para os complexos Ruaquo, RuVPy e Rupic vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, a 50 mV.s⁻¹ **113**

Figura 62: Relação I_{pa} vs pH= 1, 2, 3 e 4 para os complexos Ruaquo, RuVPy e Rupic vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹ a 50 m.V.s⁻¹ **114**

Figura 63: Voltamogramas cíclicos para RuVPy (A) e Ru^{II}VPy (B) imobilizados em diferentes superfícies vs. Ag/AgCl; em NaCl 0,5 mol.L⁻¹ a 50mV.s⁻¹, pH=1 **115**

Figura 64: Correlação entre corrente de pico anódica e velocidade de varredura: (A,C); e corrente de pico anódica e raiz da velocidade de varredura (B,C) para o EPC/RuVPy (A,B) e EPC/Ru^{II}VPy (C,D) em diferentes imobilizações, vs Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH= 1,0 **117**

Figura 65: Voltamogramas cíclicos do RuVPy imobilizados em filme dip-coated em diferentes eletrólitos (NaCl/HCl, H₂SO₄ e CH₃COOH) vs. Ag/AgCl; a 50mV.s⁻¹.....**118**

Figura 66: Espectro de ³¹P RMN do catalisador resultante, em CH₂Cl₂/D₂O – 200 MHz **121**

Figura 67: Espectro de RPE do complexo RuVPy em Sílica no estado sólido, a temperatura ambiente **124**

Figura 68: Espectros de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo RuVPy imobilizado em esferas de sílica e em solução de CH₂Cl₂ **124**

Figura 69: Isoterma (Π x área por molécula) do complexo RuVPy, em água ultra pura, a 22°C. Linha perpendicular a curva da isoterma (—) na fase condensada extrapolada até o eixo..... **127**

Figura 70: **A)** Estrutura otimizada do complexo RuVPy, e **B)** mapa de potencial eletrostático, com destaque a área entre os átomos de H68, H57 e Cl71 **129**

Figura 71: Isoterma (potencial de superfície x área por molécula) do complexo RuVPy, em água ultra pura, a 22°C **130**

Figura 72: Histerese do complexo RuVPy em água ultra pura, 22°C **131**

Figura 73: Espectros de IRRAS do filme de Langmuir do RuVPy sobre subfase de

água ultrapura (—) e em pastilha de KBr (—) de 2800 a 3200 cm^{-1} (A) e 900 a 1800 cm^{-1} (B); espectros de IRRAS do filme de Langmuir do RuVPy sobre subfase de água ultrapura (—) e em filme LB 51 camadas (—) de 2800 a 3200 cm^{-1} (C) e 900 a 1800 cm^{-1} (D)..... **132**

Figura 74: Espectros de IRRAS do complexo RuVPy sobre subfase de água ultrapura em diferentes valores de pressão (0, 10 e 30 mN m^{-1}) **133**

Figura 75: Espectros na região do UV-Vis do complexo RuVPy imobilizado em quartzo recoberto com FTO com 5 camada e (—) solução de $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em CHCl_3 **134**

Figura 76: (A) Espectros na região do UV-Vis do complexo RuVPy imobilizado em quartzo com FTO em diferentes números de camadas (1, 5, 11, 21); (B) Relação entre absorvância em 345 nm e número de camadas dos referidos filmes..... **135**

Figura 77: Espectro de FTIR do filme LB do complexo RuVPy imobilizado em silício (51 camadas) e (—) em pastilha de KBr **135**

Figura 78: Imagens de AFM de filmes LB do RuVPy contendo diferentes números de camadas, como indicado. A janela de varredura para as imagens foi de $10 \times 10 \mu\text{m}$ **137**

Figura 79: Relação massa/unidade de área vs números de camadas obtido utilizando a técnica de MCQ **139**

Figura 80: Voltamogramas cíclicos do filme *dip-coated* do RuVPy em diferentes valores de pH vs Ag/AgCl em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, a 50 mV.s^{-1} **140**

Figura 81: Voltamogramas cíclicos dos filmes LB do RuVPy (1, 5, 11e 21 camadas) em diferentes velocidades de varredura, vs Ag/AgCl em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH=1 **140**

Figura 82: Relação I_{pa} e a velocidade de varredura e I_{pa} e a raiz da velocidade de varredura para os filmes LB (1,5,11 e 21 camadas) vs Ag/AgCl em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH=1 **141**

Lista de Tabelas

Tabela 1: Efeito da tiosemicarbazona e seus derivados complexos de rutênio (II) em relação à etoposida e colchicina no crescimento das linhas de células cancerígenas humanas UACC-62, TK-10 e MCF-7	30
Tabela 2: Valores de rendimento obtidos na hidrogenação de iminas (Ph-CH ₂ -N=CH-Ph e Ph-N=CH-Ph) a 1000 psi H ₂ , em MeOH (10 mL), [Ru] = 1.3x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ , [Ru]/[imina] = 1/200, 24 h, temperatura ambiente [17]	33
Tabela 3: Hidrogenação da acetofenona a partir de catalisadores fosfínicos de rutênio contendo a unidade “[RuCl _n (P)L]” ou “[RuCl _n (PP)L]”	39
Tabela 4: Valores de % CHN calculado para o complexo RuVPy, encontrado por análise elementar e o erro relativo obtido	87
Tabela 5: Atribuições dos estiramentos mais importantes observados para o complexo RuVPy em pastilha de KBr (valores em cm ⁻¹)	88
Tabela 6: Valores do tensor-g obtidos nos espectros de RPE (em estado sólido) para a série de complexos <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(L)] (L= N-heterocíclicos)	90
Tabela 7: Valores de E _{pa} para complexos do tipo [Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₂ L]	94
Tabela 8: Atribuições dos estiramentos mais importantes observados para o complexo Ru ^{II} VPy (valores em cm ⁻¹)	103
Tabela 9: Atribuições das banda observados para o complexo Ru ^{II} VPy (valores em nm) e seus respectivos valores de absorvidade molar, ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	104
Tabela 10: Valores de E _{1/2} e ΔI _p extraídos das medidas de VC em diferentes imobilizações, em solução de 0,5 mol L ⁻¹ de NaCl, pH=1 a 50 mV.s ⁻¹	115
Tabela 11: Valores de área, concentração e porcentagem de conversão de cicloexeno em cicloexano em reação de hidrogenação, por 24 horas	120
Tabela 12: Valores de conversão de cicloocteno em epóxido em reação de oxidação, por 1 hora	125
Tabela 13: Valores da Área por molécula e do Potencial de superfície máximo para os filmes LB do Rupy, Rupic e RuVPy em subfase de água ultrapura a 20°C	128

Tabela 14: Atribuições dos estiramentos mais importantes observados para o complexo RuVPy sobre subfase aquosa (valores em cm^{-1}), obtidas dos espectros de IRRAS..... **133**

Tabela 15: Rugosidade média (Rms) em nm para os filmes LB do RuVPy **138**

Sumário

Capítulo I	23
Introdução.....	23
1. Apresentação.....	23
2. Revisão Bibliográfica.....	25
2.1- Obtenção do complexo <i>mer</i>-[RuCl₃(dppb)H₂O].....	25
2.2- Estudos realizados com o complexo <i>mer</i>-[RuCl₃(dppb)H₂O] como precursor.....	26
a) Síntese de complexos mononucleares:.....	26
b) Síntese de complexos binucleares:.....	31
c) Sínteses de complexos polinucleares:.....	34
2.3- Ligante N-heterocíclico 4-vinilpiridina (VPy).....	36
2.4- Aplicação da série “[RuCl_n(dppb)L]”.....	38
a) Sistemas Catalíticos:.....	38
b) Formação de Filmes.....	40
2.5 - Filmes de Langmuir.....	46
a) Medidas de Pressão de Superfície.....	49
b) Medidas de Potencial de Superfície.....	51
2.6 - Filme de Langmuir-Blodgett (LB).....	58
2.7 – Técnicas de caracterização de Filme Langmuir e LB.....	59
a) Técnica espectroscópica de reflexão e absorção na região do Infravermelho – módulo polarizado (PM-IRRAS).....	60
b) Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ).....	63

c) Técnica eletroquímica –Voltametria Cíclica.....	67
Capítulo II.....	69
Objetivos.....	69
Capítulo III.....	70
Parte Experimental.....	70
1. Obtenção da Atmosfera Inerte.....	70
2. Solventes e seus Tratamentos.....	70
3. Reagentes e Ligantes.....	70
4. Sínteses de Complexos.....	70
4.1 Síntese do Complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2](\mu\text{-dppb})$	70
4.2 Esquema da síntese do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (Ruquo).....	71
4.3 Síntese do Complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{VPy})]$ (RuVPy).....	72
4.4 Síntese do Complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{VPy})_2]$ ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$).....	72
4.5 Síntese do Complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{Mepy})]$ (RuPic).....	73
5. Caracterização dos complexos sintetizados.....	73
5.1 Análise Elementar.....	73
5.2 Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho (FTIR).....	74
5.3 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	74
5.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	74
5.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	74

5.6 Caracterização Eletroquímica.....	75
5.6.1 Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial.....	75
5.7 Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ):.....	75
6. Preparação e Caracterização dos eletrodos modificados com os complexos obtidos.....	75
6.1 Caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados.....	76
6.1.1 Voltametria Cíclica.....	76
6.1.2 Voltametria de pulso diferencial.....	77
7. Limpeza das lâminas utilizadas como suporte na obtenção dos diferentes tipos de filmes.....	77
7.1 Lâminas de vidro dopado com oxido condutor (FTO), silício e quartzo:.....	77
7.2 Lâminas de quartzo recoberta com ouro:.....	77
8. Formação de Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) do RuVPy.....	77
8.1 Condições utilizadas para obtenção de Filmes de Langmuir:.....	77
8.2 Condições utilizadas para fabricação de Filmes LB:.....	78
9. Caracterização dos filmes Langmuir e LB do complexo RuVPy.....	78
9.1 Espectroscopia de Absorção e Reflexão na Região do infravermelho – Módulo Polarizado (PM-IRRAS).....	78
9.2 Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho	79
9.3 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível	79
9.4 Voltametria Cíclica dos filmes LB.....	79
9.5 Microscopia de Força Atômica (AFM) de contato dos Filmes LB.....	79
9.6 Microbalança Cristal de Quartzo (Nanogravimetria):	80

10. Preparação e caracterização eletroquímica dos filmes casted e dip-coated.....	80
11. Estudos Catalíticos.....	81
11.1 Equipamentos utilizados na catálise de hidrogenação.....	81
11.2 Sistema Homogêneo de Hidrogenação do Ciclohexeno.....	81
11.3 Sistema Homogêneo e Heterogêneo de Oxidação Cicloocteno.....	81
11.3.1 Imobilização do Complexo RuVPy em Esferas de Sílica.....	81
11.3.2 Método Sol-gel hidrolítico ácido.....	82
11.3.3 Medidas Físicas – Caracterização do sólido.....	82
11.3.4 Catálise	83
12. Estudo teórico da estrutura do complexo RuVPy:.....	85
Capítulo IV.....	86
Resultados e Discussões.....	86
1. Síntese do complexo <i>mer</i>-[RuCl₃(dppb)(VPy)].....	86
2. Caracterização do complexo <i>mer</i>-[RuCl₃(dppb)(VPy)].....	87
3.Caracterização Eletroquímica do complexo <i>mer</i>-[RuCl₃(dppb)(VPy)].....	90
3.1 Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(VPy)] em meio não aquoso.....	90
3.2 Microbalança eletroquímica de cristal de quartzo do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(VPy)] em meio não aquoso.....	95
4. Caracterização do complexo RuCl₂(dppb)(VPy)₂.....	102
5. Caracterização eletroquímica no estado sólido do RuVPy e Ru^{II}VPy.....	105
5.1 Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC) modificado com RuVPy e Ru ^{II} VPy.....	105

5.2 Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC) modificado com outros complexos da série $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$	112
5.3 Estudo comparativo entre os diferentes tipos de imobilização para os complexos RuVPy e Ru^{II} VPy.....	114
6. Testes Catalíticos com complexo RuVPy.....	119
6.1 Hidrogenação Homogênea de Ciclohexeno:.....	119
6.2 Oxidação Homogênea e Heterogênea de Cicloocteno.....	122
6.2.1 Imobilização do complexo RuVPy em esferas de sílica pelo método sol-gel hidrolítico ácido.....	123
6.2.2. Testes de Oxidação Homogênea e Heterogênea de Cicloocteno.....	125
Capítulo V.....	127
Estudo sobre Filmes Finos.....	127
1. Filmes Langmuir do complexo RuVPy.....	127
1.2 Caracterização Espectroscópica do filme Langmuir do RuVPy usando PM-IRRAS.....	131
2. Caracterização Espectroscópica dos filmes LB do RuVPy.....	133
3. Caracterização Morfológica dos filmes LB.....	136
4. Caracterização Nanogravimétrica dos LB do RuVPy.....	138
5. Caracterização Eletroquímica dos LB do RuVPy.....	139
Capítulo VI.....	142
Conclusões e Perspectivas Futuras.....	142
Referências Bibliográficas.....	145

Capítulo I

Introdução

1. Apresentação

O grande interesse na química de coordenação de complexos de rutênio contendo ligantes *N*-heterocíclicos deve-se à química redox rica e a propriedade fotofísica proporcionada pela coordenação deste tipo de ligantes. Pequenas alterações na esfera de coordenação do átomo de rutênio levam às modificações consideráveis nas propriedades redox destes complexos¹.

As fosfinas fazem parte de outra classe de ligantes de grande interesse, cujos respectivos complexos, desde os pioneiros trabalhos de Wilkinson na década de 60, mostraram-se úteis em sistemas catalíticos² devido sua alta estereoseletividade em sistema de hidrogenação de cetonas. Após estudos realizados por Noyori e colaboradores³ com o *trans*-[RuCl₂(binap)(1,2-diamina)], onde binap= (S)-2,2'-bis-(difenilfosfina)-1,1'-binaptil, na promoção de hidrogenação catalítica seletiva de cetonas, notou-se um aumento considerável nos estudos com complexo de rutênio contendo ligantes fosfínicos e nitrogenados.

Neste contexto este trabalho traz a síntese, caracterização e algumas aplicações do novo complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] (dppb= 1,4-bis(difenilfosfina)butano; VPy= 4-vinilpiridina) (RuVPy) obtido a partir do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (Ruaquo), o qual foi escolhido pela sua facilidade de obtenção, estabilidade e eficiência como precursor de complexos com unidade "[RuCl_n(PP)]", onde PP= bifosfina.

A revisão bibliográfica apresentada a seguir trata da exploração do complexo Ruaquo na síntese de complexos mono e binucleares contendo a unidade "[RuCl_n(dppb)]". A reunião de características estruturais, catalíticas e eletroquímicas faz desta classe de compostos espécies únicas, permitindo diferentes aplicações. Apesar da variedade de trabalhos encontrados, o interesse em ampliar esta série de complexos deve-se a algumas dúvidas em relação às propriedades intrínsecas destes materiais, em virtude de se tratar de complexos inorgânicos. Mecanismo de morfologia de soluções, estabilidade e propriedades eletrônicas são bem discutidos na literatura. Nesse sentido, a idéia de trabalhar com o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] na forma de filmes finos nos pareceu relevante e muito atual pois

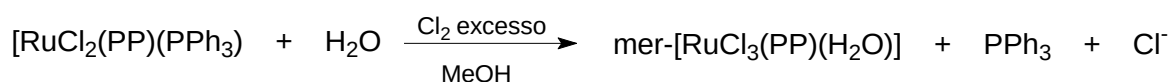
possibilita além da aplicação tecnológica, a investigação da morfologia molecular deste tipo de composto em superfícies. Para tanto se utilizou para caracterização os métodos convencionais de análise de complexos inorgânicos e estudos de modificação de eletrodos, onde se deu enfoque à formação de filmes finos molecularmente ordenados (obtidos pela técnica Langmuir-Blodgett), filmes finos sem ordenamento molecular (obtidos pelas técnicas *casting* e *dip-coating*), além da obtenção de um eletrodo a partir da modificação de uma matriz de carbono. Estes eletrodos, depois de preparados, foram caracterizados eletroquimicamente, cujos resultados foram comparados com o comportamento eletroquímico do *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] em solução.

Iniciou-se também testes catalíticos homogêneo e heterogêneo com complexo RuVPy no intuito de ampliar as possibilidades de aplicação. A catálise homogênea foi realizada em sistema de hidrogenação do substrato cicloexeno ao produto cicloexano e a catálise heterogênea em sistema de oxidação do substrato cicloocteno ao produto epóxido.

2. Revisão Bibliográfica

2.1- Obtenção do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]

A síntese de complexos bifosfínicos metálicos, mais especificamente contendo a unidade “[RuCl_n(PP)]”, atrai considerável interesse devido às aplicações em catálises de hidrogenação de compostos orgânicos. Contudo estes se apresentam instáveis quando exposto ao ar, o que traz uma desvantagem para seu uso em sistemas catalíticos⁴. No intuito de superar esse problema investigou-se os complexos bifosfínicos de valência mista (Ru₂^{II/III}) e de valência 3+ (Ru^{III}), que são compostos mais estáveis nessas condições. A fim de propor um complexo alternativo aos complexos bifosfínicos de valência Ru^{II}, Dinelli e colaboradores⁴ em 1999 sintetizaram o complexo de rutênio hexacoordenado *mer*-[RuCl₃(PP)H₂O] contendo diferentes bifosfinas (dppb= 1,4-bis(difenilfosfina)butano, diop= (2R,3R)- ou (2S,3S)-*o*-isopropilideno-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfina)butano), obtidos a partir da oxidação do complexo pentacoordenado [RuCl₂(PP)(PPh₃)] pelo Cl₂. A síntese pode ser sumarizada como mostra a equação abaixo.



Nesta síntese, foi observado que o ligante aqua coordenado a unidade “[RuCl₃(PP)]” é proveniente de traços de água presente no metanol ou arrastado pelo gás Cl₂, gerado a partir da oxidação do HCl pelo KMnO₄. Resultados de difração de raios x dos cristais do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] mostraram que o ligante aqua é de fácil labilização uma vez que o enfraquecimento da distância Ru-OH₂ é devido à posição *trans* da molécula de água em relação ao átomo de fósforo, bem como à maior distância entre a ligação Ru-Cl(1) (Figura 1) em relação às demais (Ru-Cl(2) e Ru-Cl(3)). De forma geral, as distâncias das ligações metal-ligante nesta estrutura mostram o fenômeno da influência *trans* da fosfina no complexo de Ru^{III} que enfraquece as ligações (Ru-OH₂ e Ru-Cl(1)). Esse fenômeno é sem dúvida uma característica muito importante para um material precursor de novos complexos mono e binucleares. A estrutura deste composto foi descrita como

monomérica, com um arranjo meridional dos cloretos e os átomos de fósforo em posição *cis*, formando um complexo de estrutura octaédrica como mostra a Figura 1.

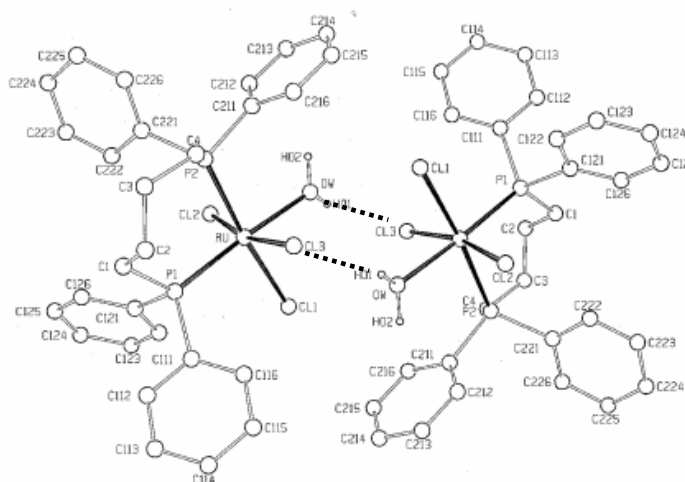


Figura 1: Estrutura cristalográfica do complexo bifosfínico hexacoordenado mononuclear de fórmula *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], adaptada de [4].

Analisando ainda a estrutura chegou-se a conclusão que existe uma interação intermolecular cloreto-hidrogênio, de forma que os átomos de hidrogênio do ligante água, formam ligações com dois ligantes cloretos em posição *cis* da molécula do complexo vizinho (Figura 1). As distâncias interatômicas entre os átomos de H e Cl é muito mais curta que a somatória dos raios de van der Waals [$r(\text{H}) + r(\text{Cl}) = 1,2\text{\AA} + 1,8\text{\AA}$], sugerindo uma forte interação entre estas espécies. Este fato ajudou a explicar o espectro de EPR no estado sólido do complexo Ruaquo com valores de tensor g ($g_1 = 18,245$ $g_2 = 1,522$ e $g_3 = 1,119$), que apresentou um sinal no campo magnético zero característico de complexos com acoplamento de elétrons entre espécies paramagnéticas. Concordando com a interação entre as moléculas deste complexo, via ponte de hidrogênio da molécula de água coordenada com os átomos de cloro da molécula do complexo vizinho.

2.2- Estudos realizados com o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] como precursor

a) Síntese de complexos mononucleares:

O grupo de pesquisa de Batista A. A.⁵ foi pioneiro na exploração do Ruaquo como precursor de complexos, um exemplo foi a síntese do isômero *mer*-

[RuCl₃(NO)(dppb)]. Neste trabalho foi comprovado por experimentos de ³¹P{¹H} RMN o processo de isomerização do complexo *fac* para o *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)]. Na sequência outros dois trabalhos publicados^{6,7}. Von Poelhsitz G. em 2002 comparou os processos isoméricos do *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] com do complexo *mer*-[RuCl₃(NO)(diop)] em solução a temperatura ambiente e percebeu que o segundo complexo não apresenta isômero nestas condições devido à rigidez estrutural do ligante diop, diferente do observado para o complexo com dppb. Em 2006, verificou que a isomerização *fac* ↔ *mer* (Figura 2) ocorre devido à presença de luz branca⁷, logo o controle da exposição deste sistema deste tipo de radiação leva a obtenção de um único tipo de isômero.

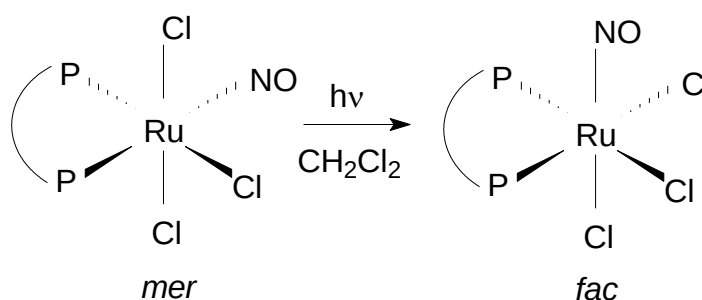


Figura 2: O processo de isomerização *mer* e *fac* para os complexos [RuCl₃(NO)(PP)] adaptada de [7].

Com outro foco Wohnrath K. e colaboradores⁸ utilizando o aquo complexo com diferentes ligantes *N*-heterocíclicos e DMSO, obtiveram a série de complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)L] (L= piridina, 4-metilpiridina e dimetilsulfóxido). Estes complexos foram estudados pelas técnicas convencionais de caracterização de síntese inorgânica e foram submetidos à eletrólise parcial e exaustiva. Observou-se após a eletrólise a formação de complexos mono e binucleares ([RuCl₂(dppb)(L)₂], [Ru₂Cl₅(dppb)₂] e [Ru₂Cl₄(dppb)₂L]) os quais foram obtidos a partir da reação do complexo intermediário “[RuCl₂(dppb)L]” formado na redução eletroquímica do *mer*-[RuCl₃(dppb)L] e dissociação do cloreto. Os complexos obtidos *in situ* foram isolados e caracterizados por ³¹P RMN, FTIR e voltametria cíclica.

Visando a aplicação dos compostos obtidos anteriormente Wohnrath K e colaboradores^{9,10,18,19,33-39} iniciaram um novo campo de atuação para complexos de rutênio, que são objetos de estudos de modificação de eletrodos convencionais. Esta área tem sido intensamente trabalhada devido à possibilidade de otimização das propriedades dos diferentes tipos de eletrodos. Dentro desta perspectiva, os complexos inorgânicos atuam como potenciais agentes modificadores já que estes

compostos normalmente apresentam características eletrônicas de oxirredução interessantes. Esta propriedade advém dos diversos estados de oxidação que complexos de rutênio podem apresentar.

No estudo realizado por Santos e colaboradores^{9,10} incorporou-se o complexo bifosfínico *mer*-[RuCl₃(dppb)(Mepy)] (Rupic), onde Mepy= 4-metilpiridina, na matriz de carbono para formar o eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM). O EPCM foi obtido pela mistura de grafite, complexo e um agente aglutinante na proporção 25:1 massa/massa. A resposta voltamétrica deste eletrodo resultou num único processo redox com $E_{1/2}$ em 0,28 V (vs. Ag/AgCl), diferente do comportamento eletroquímico deste complexo em solução⁸. Os autores apontaram como principais vantagens deste eletrodo a estabilidade, fácil preparação e superfície renovável. Em testes eletrocatalíticos, este EPCM mostrou-se efetivo na identificação dos fármacos dopamina (DA) e ácido ascórbico (AA), sendo o AA um dos interferentes da dopamina⁹. Como não foi possível realizar a determinação voltamétrica simultaneamente da DA e do AA, utilizou-se uma ferramenta matemática denominada Calibração Multivariada e obtiveram-se resultados que demonstraram erros de previsão menores que 20% para o AA e 12% para a DA na determinação conjunta. Logo a simples modificação do eletrodo de pasta de carbono e a condutividade da matriz orgânica mostraram-se muito atrativas para a aplicações futuras em eletrocatalises para o complexo de rutênio *mer*-[RuCl₃(dppb)(Mepy)]⁹.

Em outro trabalho utilizando ainda o complexo Rupic realizou-se a imobilização do mesmo por diferentes técnicas, *casting*, *dip-coating*, Langmuir-Blodgett e eletrodo de pasta de carbono. Os diferentes eletrodos obtidos foram caracterizados eletroquimicamente por voltametria cíclica. Todos os eletrodos quimicamente modificados (EQM) forneceram um processo redox atribuído ao par Ru^{II}/Ru^{III}, diferente do que é normalmente observado para o complexo em solução quando ocorre a formação de intermediários. Estes EQMs foram também aplicados em testes eletrocatalíticos na identificação de dopamina e ácido ascórbico. O filme LB foi o que apresentou maior corrente de pico para os analitos testados o que foi atribuído à alta organização molecular do complexo sobre uma superfície sólida fornecida pela técnica LB¹⁰.

Além da série de complexos com ligante nitrogenado anteriormente citada, outros complexos foram sintetizados a partir do Ruaquo. Silva e colaboradores¹¹ obtiveram da reação com o ligante *o*-fenilenodiamina a espécie *trans*-

$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$ (bqdi= *o*-benzoquinonadiimina) e perceberam que além de atuar como precursor o Ruaquo provocou a oxidação do ligante amina (*o*-fenilenodiamina) na espécie imina (*o*-benzoquinonadiimina).

Focando em síntese com ligante sulfurado Santiago e colaboradores¹² incorporaram o ligante 1,4-ditiano (1,4-dt) ao complexo Ruaquo. As sínteses levaram a obtenção de três novos derivados, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(1,4\text{-dt})]$, o *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(1,4\text{-dt})]$ e o $[\{\text{RuCl}_3(\text{dppb})\}_2(\mu\text{-(1,4-dt)})]$ (Figura 3), com o ligante 1,4-dt coordenado na forma bidentada, monodentada e ponte, respectivamente. Esta característica exemplifica a versatilidade conformacional que este ligante pode apresentar na química de coordenação.

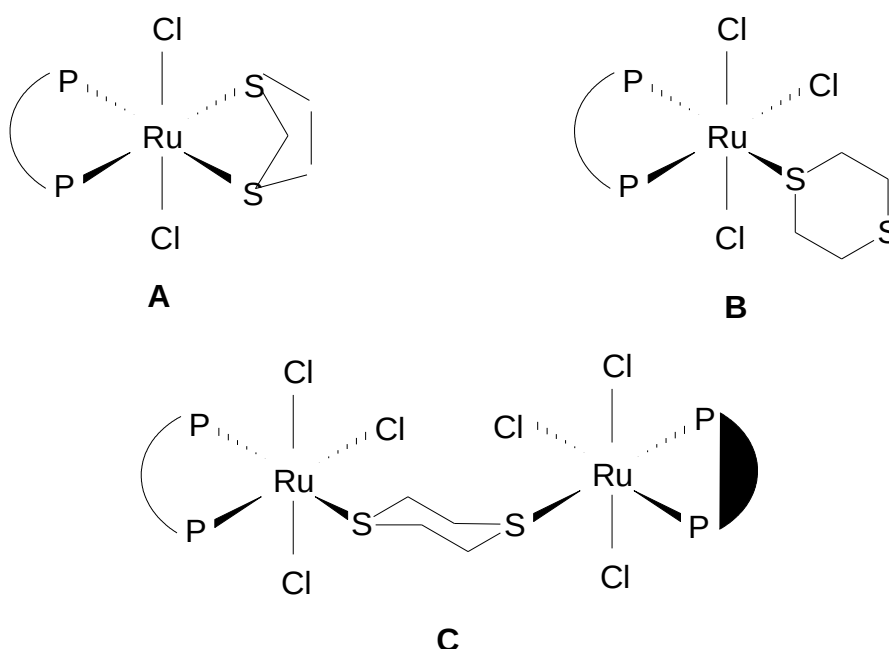


Figura 3: Representação da estrutura dos complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(1,4\text{-dt})]$ (A), o *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(1,4\text{-dt})]$ (B) e o $[\{\text{RuCl}_3(\text{dppb})\}_2(\mu\text{-(1,4-dt)})]$ (C) adaptada de [12].

Outro exemplo de derivado do Ruaquo com ligantes sulfurados pode ser demonstrado pela síntese do complexo $[\text{Ru}(\text{dppb})(\text{mbt})_2]$ (mbt= 2-mercaptobenzotiazol). Este complexo foi obtido pela interação de grupos tióis do ligante 2-mercaptobenzotiazol do complexo com uma lâmina de Au, formando monocamadas automontadas SAM - do inglês “*self-assembled monolayers*”. O ligante organotiol com ligações S-S clivadas interagiu com o metal formando quatro ligações quelantes, cuja estrutura proposta foi confirmada por difração de raios X. Testes eletrocatalíticos do filme formado na presença do citocromo C (proteína

carreadora de elétrons em processo de obtenção de energia) foram realizados utilizando o eletrodo modificado com o $[\text{Ru}(\text{dppb})(\text{mbt})_2]$. Para estes testes não se observou resposta eletrocatalítica devido à orientação do complexo sobre a superfície de ouro não permitir o reconhecimento da metaloproteína. No entanto, a facilidade da obtenção destes eletrodos foi muito atraente uma vez que isso deve-se à presença de ligações S dos ligantes mbt que interagem com o centro metálico¹³.

Na química bioinorgânica os complexos fosfínicos de rutênio advindos da reação do Ruaquo também fazem parte de uma interessante classe de compostos, principalmente quando são coordenados a ligantes com potenciais aplicações farmacológicas^{14,15}. Um exemplo é o estudo realizado por Graminha e colaboradores¹⁴ que sintetizaram três novos complexos bifosfínicos com o ligante 2-benzoilpiridina tiosemicarbazona ($\text{H}_2\text{Bz}_4\text{DH}$) e derivados N(4)-metil ($\text{H}_2\text{Bz}_4\text{M}$) e N(4)-fenil($\text{H}_2\text{Bz}_4\text{Ph}$). Os três produtos desta síntese ($[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{H}_2\text{Bz}_4\text{DH})]\text{Cl}$, $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{H}_2\text{Bz}_4\text{M})]\text{Cl}$ e $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{H}_2\text{Bz}_4\text{Ph})]\text{Cl}$, onde, DH= N(4)-H, M= N(4)-metil e Ph= N(4)-fenil) assim como o complexo precursor Ruaquo tiveram sua atividade citotóxica avaliada. Na Tabela 1 podem-se observar os resultados obtidos dos testes citotóxicos (inibição do crescimento das linhas de células cancerígenas humanas) frente aos diferentes compostos. Os valores próximos a 100 significam maior inibição do crescimento das células cancerígenas.

Tabela 1: Efeito da tiosemicarbazona e seus derivados complexos de rutênio (II) em relação à etoposida e colchicina no crescimento das linhas de células cancerígenas humanas UACC-62, TK-10 e MCF-7.

	UACC-62	TK-10	MCF-7
Ruaquo	100 ±0	43±4,5	29±5.0
H₂Bz₄DH	66 ±3,2	-	-
RuCl(dppb)(H₂Bz₄DH)]Cl	94 ±4	49±6	10±29
H₂Bz₄M	56 ±8	-	-
RuCl(dppb)(H₂Bz₄M)]Cl	83 ±14	-	-
H₂Bz₄Ph	100 ±0	83±15	100±0
[RuCl(dppb)(H₂Bz₄Ph)]Cl	86 ±16	20±3.7	-
Colchicine	41 ±1,6	-	-
Etoposíde	35 ±1,2	-	-

* Dados de Graminha e colaboradores¹⁴.

Observou-se que os complexos Ruaquo, $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{H}_2\text{BzDH})]\text{Cl}$ e o ligante $\text{H}_2\text{Bz}_4\text{Ph}$ foram os únicos de todos os compostos testados que exibiram atividade antitumoral (ou efeito citotóxico) contra as três linhas de células cancerígenas humanas testadas. O complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{H}_2\text{BzDH})]\text{Cl}$ mostrou-se mais ativo contra as linhagens de células em relação a seus derivados tiosemicarbazonas, contudo sua atividade não superou a do aqua complexo precursor. Os ligantes H_2BzDH , $\text{H}_2\text{Bz}_4\text{M}$ e complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{H}_2\text{Bz}_4\text{M})]\text{Cl}$ mostraram efeito citotóxico seletivo, ou seja, somente contra a inibição de proliferação de células UACC-62, com valores entre 66 ± 3.2 ; 56 ± 8 ; 83 ± 14 , respectivamente. Estes resultados mostraram que os compostos analisados são promissores na área de controle de proliferação de células cancerígenas humanas uma vez que suas ordens de magnitude são as mesmas e até superiores a observadas pelas drogas comerciais utilizadas etoposida e colchicina.

Outros complexos bifosfínicos de rutênio coordenados com ligantes catecol (2-dihidroxibenzeno), 3,5-di-*terc*-butil catecol e 3-hidroxiflavona, também obtidos a partir do precursor Ruaquo, foram sintetizados com a finalidade de estudar a potencialidade farmacológica¹⁶. Apesar dos complexos apresentarem propriedades físico-químicas indicadas a esta finalidade, os testes farmacológicos não foram realizados porque tais sínteses estão sendo reavaliadas devido aos baixos valores de rendimento, resultados a saber: 47, 57 e 52% para a síntese com o ligante catecol, 3,5-di-*terc*-butil catecol e 3-hidroxiflavona, respectivamente.

b) Síntese de complexos binucleares:

Outra importante e versátil atuação do complexo Ruaquo é a obtenção de complexos binucleares de valência II, III e de valência mista. Um trabalho que traz tal informação é o realizado por Araújo M.P. e colaboradores¹⁷ que sintetizaram vários complexos binucleares de valência mista ($\text{Ru}_2^{\text{II/III}}$), ilustrados na Figura 4.

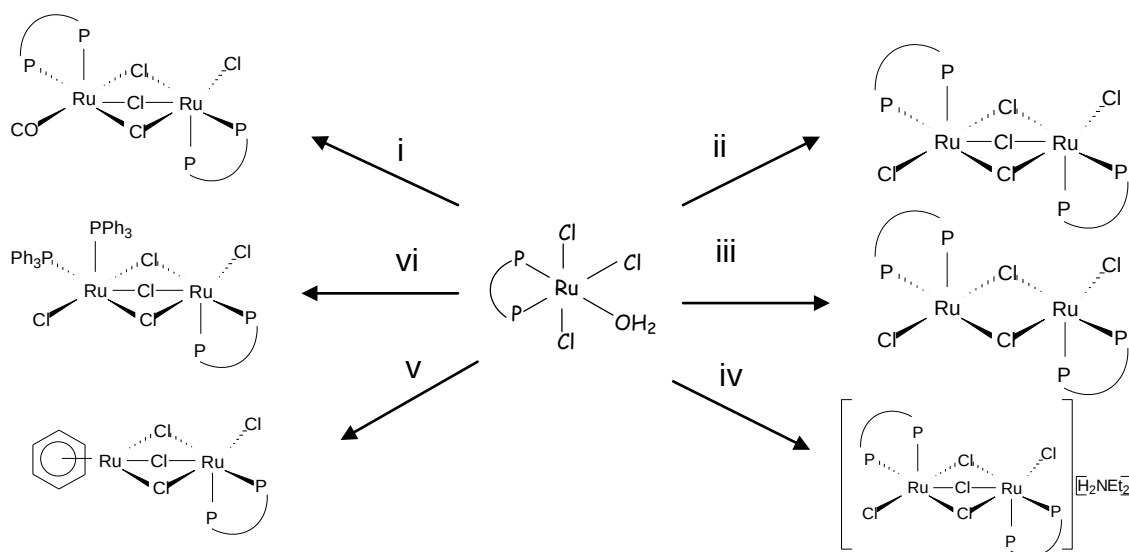


Figura 4: Esquema da síntese química dos complexos binucleares a partir do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]: (i) em DMA (24 h, 25°C); (ii) [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (PPh₃= trifenilfosfina) em CH₂Cl₂ (3 h, 25°C); (iii) H₂ em CH₂Cl₂ /MeOH (48 h, 25°C); (iv) H₂ em CH₂Cl₂ e NEt₃ (excesso, 24 h, 25°C); (v) [RuCl(η⁶-C₆H₆)(dpae)] (dpae=1,2-bis(difenilarsino)etano) em ClCH₂CH₂Cl sob refluxo; (vi) [RuCl₂(PR₃)₃] (PR₃= monofosfina terciária) em CH₂Cl₂ (3 h, 25°C) [17].

O autor citou que as razões da utilização do complexo Ruaquo nas sínteses deve-se a (i) ser uma espécie de valência (III) estável em presença de ar e de fácil obtenção; (ii) ser facilmente reduzido o que proporciona a labilização do cloreto e (iii) os produtos de sua redução não serem contaminados com trifenilfosfinas livres em meio catalítico.

Araújo M.P.¹⁷ realizou testes catalíticos de hidrogenação de iminas com os complexos de binucleares sintetizados e em seus resultados o complexo [(dppb)ClRu-(μ-Cl)₃-RuCl(dppb)] apresentou maiores valores de hidrogenação para a *N*-benzilideno-benzilamina e para a *N*-benzilideno-anilina (rendimento de 99 e 49%, respectivamente). O complexo precursor Ruaquo também teve sua atividade catalítica testada para os mesmos substratos com valores de rendimento de 93% para a *N*-benzilideno-benzilamina e 40% para a *N*-benzilideno-anilina, os demais resultados estão apresentados na Tabela 2

Tabela 2: Valores de rendimento obtidos na hidrogenação de iminas ($\text{Ph-CH}_2\text{-N=CH-Ph}$ e Ph-N=CH-Ph) a 1000 psi H_2 , em MeOH (10 mL), $[\text{Ru}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{Ru}]/[\text{imina}] = 1/200$, 24 h, temperatura ambiente [17].

Complexos	<i>N</i> -benzilideno-benzilamina ($\text{Ph-CH}_2\text{-N=CH-Ph}$)	<i>N</i> -benzilideno-anilina (Ph-N=CH-Ph)
	Rendimento %	
$[(\text{dppb})\text{ClRu}-(\mu\text{-Cl})_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	99	49
$[(\text{PPh}_3)_2\text{ClRu}-(\mu\text{-Cl})_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	99	-
$[(\text{dppn})\text{ClRu}-(\mu\text{-Cl})_3\text{-RuCl}(\text{dppn})]$	-	15
$[(\text{PPTol})_2\text{ClRu}-(\mu\text{-Cl})_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	100	-
<i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	93	40
$[(\text{dppb})(4\text{-Phpy})\text{Ru}-(\mu\text{-Cl})_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	75	24
$[(\text{dppb})(\text{PhCN})\text{Ru}-(\mu\text{-Cl})_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	80	22

Onde dppn= 1,5-*bis*-(difenilfosfina)pentano, PPTol₃=tri-*p*-tolil-fosfina, 4-Phpy= 4- fenilpiridina e PhCN=benzonitrila

Outro complexo binuclear obtido utilizando o Ru aquo foi o $[\{\text{RuCl}_3(\text{dppb})\}_2(\mu\text{-4,4'-bipy})]$ com dois centros metálicos interligados pelo ligante 4,4'-bipiridil (4,4'-bipy)¹⁸. Tal síntese foi descrita na literatura por Wohnrath K e colaboradores com rendimento de 75%. A ênfase atribuída pelos autores a esta síntese deve-se ao fato que dependendo da quantidade de ligante (0,5 ou 1,1 mol) presente no meio reacional, diferentes estruturas podem ser obtidas, conforme observado na Figura 5.

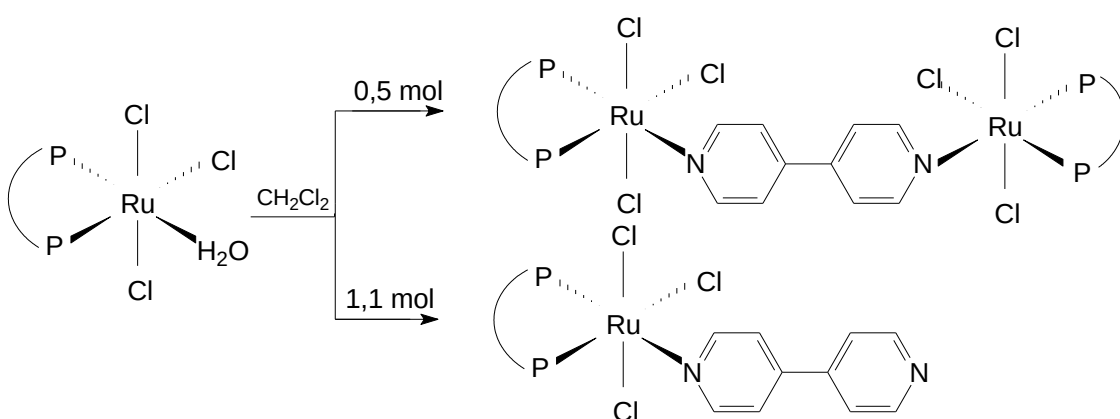


Figura 5: Estrutura do complexo $[\{\text{RuCl}_3(\text{dppb})\}_2(\mu\text{-4,4'-bipy})]$ e $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\mu\text{-4,4'-bipy})]$ [18].

c) Sínteses de complexos polinucleares:

A evidência que o Ruquo é um potencial complexo precursor de complexos polinucleares foi relatada na síntese do complexo porfirínico $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ (RuTPyP), onde TPyP= meso-(4-piridil)porfirina. Este complexo pertence a uma classe de sistemas supramoleculares devido a sua supraestrutura proporcionada pela coordenação de centros metálicos aos vértices da porfirina TPyP (Figura 6).

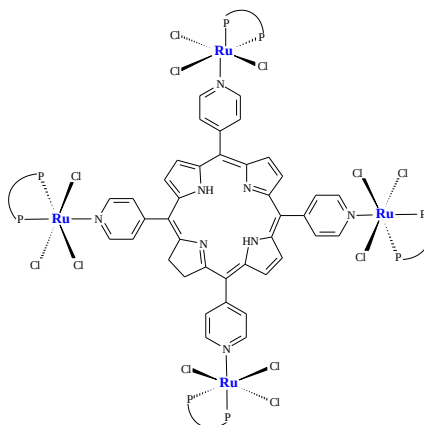


Figura 6: Estrutura do complexo porfirínico $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ (RuTPyP) [19].

Em resultados obtidos por UV-Vis, observou-se que as quatro unidades “[RuCl₃(dppb)]” intensificaram as propriedades eletrônicas do complexo tetrarutenado. As características estruturais do RuTPyP proporcionaram a formação de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) com poucos agregados na superfície dos filmes. Da isoterma de pressão de superfície vs área (π -A) obteve-se o valor de área por molécula de $\sim 250 \text{ \AA}^2$. A partir da similaridade de valores da área por molécula obtidos pelo modelo CPK (calculados a partir do programa *HyperChem*), concluiu-se que o valor da área é similar a uma molécula planar orientada perpendicularmente à subfase aquosa, como representado na Figura 7.

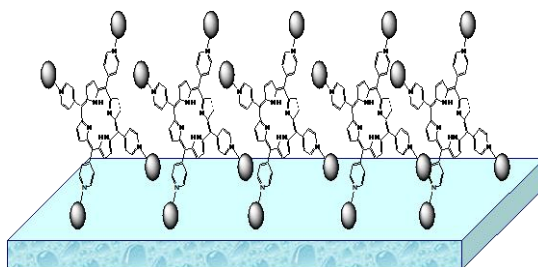


Figura 7: Estrutura do complexo porfirínico RuTPyP orientada perpendicularmente a subfase aquosa, adaptada de [19].

Os filmes LB do RuTPyP apresentaram atividade eletrocatalítica para a oxidação de álcool benzílico em aproximadamente 0,5 V, o que não foi observado para filmes *casted* do mesmo composto. Segundo Wohnrath e colaboradores¹⁹, a maior sensibilidade dos filmes LB foi decorrente da natureza nanoestruturada das moléculas que proporciona filmes finos com alta organização e distribuição homogênea de espécies eletroativas que são as responsáveis pela resposta eletroquímica do sistema.

Em trabalho recente, Dinelli L.R e colaboradores²⁰, conhecendo a rota de síntese do supracomplexo porfirínico de base livre $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ (TPyP=5,10,15,20-tetra(4-piridil)porfirina) realizaram a síntese de outros complexos com porfirinas metaladas com os metais Ni e Co a fim de obter os complexos de fórmula $\{\text{NiTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$ e $\{\text{CoTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}$. O complexo de rutênio III obtido com a porfirina de Ni teve sua estrutura cristalográfica do grupo triclinico P1 confirmada por difração de raios X. Através de estudos de formação de filmes eletrodepositados com as três supraestruturas (duas metaladas e a base livre) foi possível identificar que a organização da estrutura das metaloporfirinas é crucial na formação dos eletrodos modificados com aplicação em eletroquímica. Os autores também mostram a formação dos complexos de valência mista $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4(\mu\text{-Cl}_3)_2\}_{2n}^{4n2+}$ e $\{\text{MTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4(\mu\text{-Cl}_3)_2\}_{2n}^{4n2+}$ onde M= Co e Ni na superfície do eletrodo. Tais estruturas foram sugeridas com base na presença de bandas de inter-valência em 1054 e 1620 nm para o complexo de valência mista de rutênio e 1070 e 1650 nm para os demais complexos. Estes dados foram comparados com os dados do complexo de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ que apresenta absorções em 980 e 2050nm. Em voltamogramas cíclicos visualizou-se um processo redox reversível com valores de $E_{1/2} = 0,436, 0,448 \text{ V}$, respectivamente para os complexos $\{\text{TPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4(\mu\text{-Cl}_3)_2\}_{2n}^{4n2+}$ e $\{\text{MTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4(\mu\text{-Cl}_3)_2\}_{2n}^{4n2+}$ (M= Co e Ni) imobilizados em lâminas de vidro recobertas por óxido de estanho dopado com índio (ITO). Nos estudos voltamétricos dos eletrodos modificados, verificou-se que o eletrodo com o complexo $\{\text{CoTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4(\mu\text{-Cl}_3)_2\}_{2n}^{4n2+}$ foi o mais estável dentre os obtidos e foi aplicado em testes eletrocatalíticos com catecol, observando-se um limite de detecção de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Da revisão apresentada verifica-se que o complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, sintetizado em 1999 pelo grupo de Alzir A. Batista da Universidade Federal de São Carlos, mostra-se um material promissor na química de coordenação de compostos

fosfínicos, já que a partir dele obteve-se uma vasta gama de compostos que apresentaram, e ainda poderão apresentar, atuações em diferentes áreas.

2.3- Ligante *N*-heterocíclico 4-vinilpiridina (VPy)

Ao revisar trabalhos que utilizaram o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] como material de partida notou-se que na maioria das sínteses obtiveram-se complexos contendo ao menos um ligante *N*-heterocíclico. O grande interesse pelos complexos de metais de transição com este tipo de ligante se deve, em parte à tendência destes em alterar as propriedades redox dos complexos, uma vez que estas moléculas podem aumentar ou diminuir a disponibilidade de elétrons ao centro metálico, produzindo uma interessante mudança na reatividade deste complexos²¹. Além desta propriedade, os ligantes piridínicos formam compostos estáveis e de estruturas previsíveis graças à presença do átomo de N que direciona a ligação com o centro metálico²².

Também foi observado em derivados do composto Ruaquo, que quando o átomo de N (melhor átomo doador que o cloreto) está em posição *trans* ao átomo de P da fosfina disponibiliza maior densidade eletrônica ao centro metálico^{8,62}. Esta propriedade é com certeza muito importante em sistemas eletroquímicos de compostos de coordenação, uma vez que a densidade eletrônica proporcionada por este tipo de ligante facilita processos de transferência de elétrons⁶².

O foco de interesse desta dissertação é a utilização do ligante *N*-heterocíclico 4-vinilpiridina (VPy). Muitos complexos de rutênio²⁴⁻²⁶ têm sido obtidos com este ligante e uma explicação para tal interesse é a possibilidade de polimerização que este ligante oferece, uma vez que a coordenação ocorre através do átomo de nitrogênio, disponibilizando uma dupla ligação fora do anel piridínico.

O grupo de pesquisa do Prof. Dr. César V. Franco da Universidade Federal de Santa Catarina tem trabalhado extensivamente com complexos de rutênio contendo o ligante VPy. Desde a síntese e caracterização eletroquímica do monômero *trans*-[RuCl₂(VPy)₄] em 1995, muitos trabalhos foram publicados com este complexo^{22,24,27-31}. Um destes trabalhos apresenta a formação de filmes eletropolimerizados em magnetos Nd-Fe-B uma vez que estes são materiais aplicados em diversos equipamentos eletrônicos, periféricos de computadores, ressonância magnética entre outros, e tem sua durabilidade e funcionalidade

limitada por processos de corrosão²⁴. No intuito de encontrar uma alternativa que minimize os processos de oxidação incorporou-se por deposição eletroquímica o monômero *trans*-[RuCl₂(VPy)₄], o que levou a formação de uma película polimérica sobre a superfície metálica. Este processo proporcionou à superfície condutora um revestimento resistente à corrosão sendo que o Ru^{II} presente no filme teve atuação como ânodo de sacrifício^{27,28}.

Em trabalhos posteriores, outras superfícies condutoras (Pt, Au e carbono vítreo) foram revestidas com o monômero *trans*-[RuCl₂(VPy)₄] a partir da eletropolimerização^{29,30}. No estudo voltamétrico das superfícies poliméricas sobre Au foi observada a redução do monômero em -2,0 e -2,2 V (em DMSO). Com maiores potenciais no primeiro ciclo ocorreu a formação de polímero, contudo a partir da segunda ciclagem ocorreu a desorção do mesmo. Estas observações foram confirmadas por medidas em microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ), que revelaram a alta eficiência na polimerização. Eletrólise, MECQ e medidas de espectroscopia fotoelétrica de raios X (XPS) mostraram que a desorção está associada à substituição do ligante cloreto por DMSO quando o polímero é altamente reduzido. O filme apresentou mudanças de massa pela oxidação e inserção de ânions de carga variáveis e ainda devido à presença de solvente no filme. Medidas em filmes após determinado período de secagem revelaram ainda largas quantidades de solventes presas nos filmes durante o processo de polimerização²⁹.

Outro trabalho do grupo foi a combinação de complexos de metal de transição e estruturas poliméricas que levaram a formação de supraestruturas com interessantes propriedades físico-químicas. Realizou-se a síntese e caracterização de copolímero binário eletroativo contendo em suas cadeias centros metálicos, através da síntese química do estireno em presença de peróxido de benzoíla com o monômero complexo *trans*-[RuCl₂(VPy)₄]. Como resultado obteve-se um polímero que manteve as propriedades termomecânicas do estireno e a cromoficidade do complexo de rutênio. Resultados obtidos por espectroscopia Raman, bandas em 996 cm⁻¹ característica do poliestireno e em 1194 cm⁻¹ característica do complexo *trans*-[RuCl₂(VPy)₄], mostraram que houve a incorporação do complexo na matriz polimérica, a qual ocorreu a partir da polimerização proporcionada pelos grupos vinil do complexo e do monômero²².

Segala e colaboradores³¹ prepararam o termopolímero poli- $\{trans-[RuCl_2(VPy)_4]-sty-VPy\}$ (sty=estireno) impregnado com nanopartículas de prata em meio não aquoso, como uma alternativa aos íons prata para a obtenção de materiais com atividade antimicrobiana. Em análises preliminares de atividade microbiológica utilizando microrganismos Gram positivo e Gram negativo, *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) e *Escherichia coli* (ATCC 25922), o polímero de complexo metálico impregnado com nanopartículas de prata mostrou-se efetivo na inibição do crescimento do halo bacterial de 11 mm para ATCC 25922 e 12 mm para ATCC 25923 ao redor do polímero, o que confirma a propriedade antisséptica do compósito.

2.4- Aplicação da série “[RuCl_n(dppb)L]”

Como citado anteriormente, a série de complexos “[RuCl_n(dppb)L]” tem se mostrado promissora em sistemas catalíticos e na preparação de sensores. Em função disto, a seguir são apresentados alguns resultados destas aplicações encontrados na literatura.

a) Sistemas Catalíticos:

Uma área de relevante atuação de complexos de rutênio fosfínicos é em sistemas catalíticos em reações de hidrogenação de compostos orgânicos insaturados¹⁷. Esta propriedade catalítica está diretamente relacionada com a dissociação da coordenação de um ligante gerando uma espécie insaturada que vem a reagir com o substrato de interesse. O mecanismo de rearranjo estereoquímico dos compostos metálicos quelados tem sido um grande problema desde que se tem pensado no uso deste tipo de compostos em catálises, pois se ocorrer formação de um complexo estável ou não lábil com o catalisador, esse passará a ser o produto da reação e o ciclo catalítico será interrompido. Logo muitos são os trabalhos na literatura que tentam solucionar este problema.

Um exemplo de sistema catalítico desenvolvido por Araujo M. P.³² foi a série de complexos contendo a unidade fundamental “RuP₂N₂”. Os complexos de fórmula geral *trans* e *cis*-[RuCl₂(PP)(N-N)], [RuCl(CO)(dcype)(N-N)](PF₆), e *cis*-[RuCl₂(P)₂(N-N)] onde PP= dppb para *trans*, dcype (1,2-bis(diciclohexilfosfina)etano) para *cis*; P= PPh₃ e PEt₃; N-N= etilenodiamina, diiminas, ou monopiridinas e 2,2'-bipiridina foram

utilizados em reações catalíticas de hidrogenação de aril-cetona. Os valores de conversão das catálises são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Hidrogenação da acetofenona a partir de catalisadores fosfínicos de rutênio contendo a unidade “[RuCl_n(P)L]” ou “[RuCl_n(PP)L]”.

Pré-Catalisador	Tempo (h) / Conversão (%) ^a
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]	3,0 / 78
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(phen)]	3,0 / 78
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]	3,0 / 28
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]/etilenodiamina	3,0 / 80 ^c
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]/1,10-fenantrolina	3,0 / 77 ^c
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]	24 / 50 ^d
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(Mepy) ₂]	3,0 / 33
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-Phpy) ₂]	3,0 / 41
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (bipy)]	2,5 / 90
<i>cis</i> - [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (Me-bipy)]	3,0 / 81
<i>cis</i> - [RuCl ₂ (PEt ₃) ₂ (bipy)]	12 / 50
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dcype)(bipy)]	2,5 / >99
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dcype)(Me-bipy)]	2,5 / 86
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(NO ₂ -bipy)]	3,0 / 50
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]	3,0 / 77
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(phen)]	3,0 / 82
[RuCl(CO)(dcype)(bipy)]PF ₆	3,0 / 31
[RuCl(CO)(dcype)(Me-bipy)]PF ₆	3,0 / 36
[RuCl(CO)(dcype)(phen)]PF ₆	3,0 / 21

^a Acetofenona (10 mmol, 0.2 M) em 2-propanol, 1 mL de KOH (0.2 M) em 2-propanol; precatalisador (10 μmol); H₂(g) (1 atm) temperatura= 82°C, tempo= 3 h; acetofenona/precatalisador/KOH) 1000:1:20;

^c Precatalisador gerado “*in situ*” *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]/etilenodiamina ou 1,10-fenantrolina (phen); ^d Reações de (a) sob argônio e em ausência de hidrogênio molecular. Reações feitas em duplicatas. Dados obtidos da referência [32].

Observou-se que os complexos com o ligante dcype foram os mais ativos, pois apresentaram conversão maior de acetofenona em 1-feniletanol devido ao dcype ser uma unidade fosfínica mais rica em elétrons do que as demais (dppb, PPh₃ e PEt₃) em seus complexos análogos. Ao analisar o efeito da mudança do ligante *N*-heterocíclico observou-se que complexos com ligantes piridínicos

monodentados tais como *trans*-[RuCl₂(dppb)(N)₂] (N= Mepy ou 4-Phpy) apresentaram menor atividade catalítica que seus análogos bidentados, *cis/trans*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] (N-N= bipy e 1,10-fenantrolina), e ainda uma diminuição na atividade também é notada quando os grupos retiradores de elétrons são introduzidos no anel da bipyridina. Analogamente, conversões baixas (até 36%) foram obtidas quando complexos carbonilos [RuCl(CO)(dcype)(N-N)](PF₆) (N-N = bipy, 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina, Me-bipy), foram utilizados, atribuídas ao caráter eletrofílico do grupo carbonil. Outro fato verificado é que a presença de hidrogênio é importante para a atividade de complexos com a unidade dppb, conforme constatado nos testes com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] na ausência e presença de H₂, com valores de conversão de 50 e 82%, respectivamente. O mesmo comportamento frente à atmosfera de H₂ não foi observado para o complexo com a unidade fosfínica dcype, contudo os autores afirmam que o mecanismo predominante na reação de hidrogenação catalítica é o de transferência de hidrogênio. Ainda destes resultados, verificou-se a versatilidade do aqua complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (conversão de 80%), pois pode-se usá-lo para gerar *in situ* as espécies catalíticas, sem a necessidade de se isolar os complexos precursores. A vantagem desse fato é que o aqua complexo é uma espécie de Ru^{III} que é mais estável frente ao O₂ sendo portanto, estável tanto em solução quanto no estado sólido, além da facilidade de síntese deste complexo.

Estes resultados confirmam a idéia de que as propriedades eletrônicas de complexos de rutênio podem ser facilmente alteradas pela simples mudança dos ligantes fosfínicos e *N*-heterocíclicos, facilitando os processos catalíticos.

b) Formação de Filmes Ultrafinos

Outra característica importante de complexos de rutênio contendo a unidade "[RuCl_n(dppb)L]" é a formação de filmes finos tanto em subfase aquosa quanto em a superfície sólidas. Em estudos preliminares de formação de filmes finos LB com complexo de rutênio, Ferreira M. e colaboradores³³ analisaram a interação em nível molecular que ocorre entre a bifosfina do complexo de rutênio *mer*-[RuCl₃(dppb)(Mepy)], ácido esteárico e CdCl₂. Verificou-se que é esta interação que permite a formação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett destes compostos em conjunto. Em filmes de Langmuir do complexo de rutênio espalhado concomitantemente com o ácido esteárico, a área por molécula e o potencial de

superfície destas monocamadas não variou linearmente com a concentração relativa do ácido, o que é coerente à interação em nível molecular entre estes compostos. Nos filmes LB observou-se esta interação de três maneiras:

i) pela evidência da coordenação dos grupos carboxilatos do ácido esteárico ao complexo observada pela presença das bandas 1584 e 1543 cm^{-1} obtidas por medidas de FTIR do complexo, mesmo tratando-se de um complexo neutro;

ii) em mudanças nas absorções espectrais dos filmes mistos (*mer*-[RuCl₃(dppb)(Mepy)] e ácido esteárico) em relação aos filmes puros (formado apenas com complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(Mepy)]), o que é manifestado na mudança de cor que só é observado para filmes LB;

iii) pela ausência dos picos de Bragg nos difratogramas de raios X, devido à separação média do estearato de cádmio, CdSt, que é utilizado para orientação das monocamadas de ácido esteárico.

Verificou-se ainda que os filmes LB do complexo Rupic apresentaram diferença de coloração do complexo em solução, contudo neste trabalho não pôde-se chegar a uma explicação satisfatória para tal fato. Detalhe que foi solucionado em trabalhos de Wohnrath e colaboradores^{34, 35} onde filmes LB com muitas camadas do complexo Rupic foram obtidos em diferentes tipos de superfícies sólidas, e caracterizados por espectros de absorção dos filmes. Percebeu-se novamente que os filmes LB do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(Mepy)] apresentaram cor verde-azulada diferente do observado para a solução e filmes *casted* do composto. Esta característica de mudança de cor em filmes LB foi atribuída à oxidação das fosfinas durante a formação do filme de Langmuir sobre a subfase aquosa, similar ao observado para outros compostos da mesma série. Estudos de espectroscopia de emissão fluorescência juntamente com espectro de infravermelho de reflexão-absorção e transmissão propiciaram informações sobre a organização e orientação molecular dos filmes. Observou-se por FTIR a banda em 1187 cm^{-1} atribuída a ligação P-O indicando a oxidação do ligante fosfínico em presença da subfase. Por espectroscopia de RAMAN foi evidenciado a transferência de carga Ru-P com a presença da banda em 690 nm e a banda em 530 nm foi associada a presença dos grupos aromáticos.

A formação de filmes Langmuir e LB de complexos binucleares de rutênio também foi estudada por Wohnrath e colaboradores¹⁸. O complexo

$[\{\text{RuCl}_3(\text{dppb})\}_2(\mu\text{-4,4'-bipy})]$ (ilustrado na Figura 4) apresentou uma isoterma, (gráfico que relaciona pressão de superfície com área por molécula, Figura 8) com uma área por molécula de $60 \text{ \AA}^2$, cujo valor é praticamente duas vezes maior que a molécula do complexo mononuclear similar ($\text{Rupic} = 25 \text{ \AA}^2$). O aumento da área comprova a possibilidade da organização de complexo não anfifílico com estruturas mais volumosas sob a subfase aquosa.

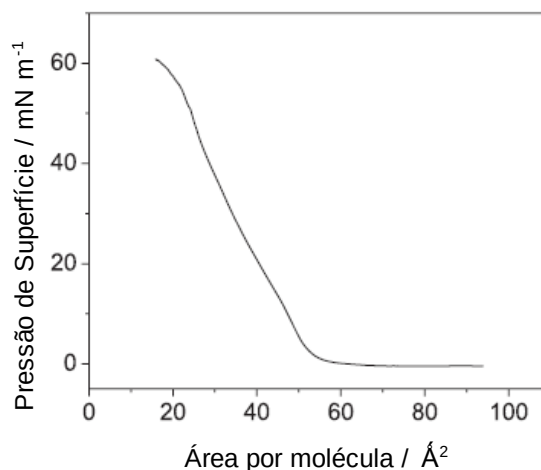


Figura 8: Isoterma do complexo binuclear $[\{\text{RuCl}_3(\text{dppb})\}_2(\mu\text{-4,4'-bipy})]$ em água ultra-pura, velocidade de compressão de 10 mm min^{-1} , a 22°C [18].

Observou-se que os filmes LB deste complexo também apresentaram cor verde-azulada como nos análogos mononucleares de rutênio, cuja mudança de cor foi atribuída à oxidação do ligante bifosfínico durante a formação das monocamadas de Langmuir devido à presença da banda em 637 nm no espectro de UV-vis. Em medidas eletroquímicas dos filmes preparados por diferentes técnicas de imobilização de complexos, os filmes LB apresentaram maiores correntes de pico do que os filmes *cast* e *dip-coated*, o que é atribuído à alta organização fornecida pela técnica LB. As respostas eletroquímicas destes filmes indicaram apenas um processo redox, $\text{Ru}_2^{\text{III/III}} / \text{Ru}_2^{\text{I/II}}$ em aproximadamente $0,35 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) que difere do complexo em solução. Baseado nestes resultados, a eletroatividade dos filmes LB do $[\{\text{RuCl}_3(\text{dppb})\}_2(\mu\text{-4,4'-bipy})]$ indica possíveis aplicações em dispositivos eletroquímicos¹⁸.

Filmes de Langmuir e LB mistos do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$, $\text{py} =$ piridina (Rupy) foram preparados na presença da polianilina (PANI), um polímero condutor. Os filmes LB de PANI/ Rupy (obtidos nas proporções 10, 30 e 50 mol%) com diferentes números de camadas (1, 11 e 21 camadas) tiveram sua morfologia

de superfícies realizada. A concentração do Rupy e PANI foi avaliada usando-se conceitos fractais e leis de escala dinâmica. A rugosidade foi mostrada por dois métodos: agregações dentro e fora de todos os filmes LB. Os resultados indicaram que a dimensão fractal aumentou com o aumento do número de camadas (para os filmes puros ou misturados nas proporções citadas anteriormente) e o diâmetro médio dos grãos aumentou linearmente com a altura média, sugerindo que não há direção preferencial para o crescimento. Dando continuidade a este estudo, o uso da lei de escala dinâmica indicou que existe forte interação entre PANI e Rupy na proporção de 10 mol% de Rupy, o que é manifestado na morfologia do filmes LB³⁶. Estes resultados corroboram com medidas de condutividade elétrica realizadas com os respectivos filmes³⁹.

Em outro trabalho, filmes LB mistos de PANI com Rupy (nas proporções 10, 30 e 50 mol%) foram caracterizados eletroquimicamente e comparados com filmes *cast* da mesma mistura. De modo geral, os resultados eletroquímicos dos filmes LB de PANI/Rupy foram diferentes dos filmes *cast*. Para filmes LB com 30% não se observou potencial de redução/catódico (E_{pc}) e para o LB 50% além do E_{pc} também não foi observado o potencial de oxidação/anódico (E_{pa}), sendo estes resultados atribuídos a forma de imobilização (uma técnica proporciona organização molecular e a outra randômica). Em filmes LB ocorre forte interação em nível molecular da PANI com Rupy de modo que com o aumento da concentração de Rupy ocorre maior oxidação da PANI e conseqüente diminuição da eletroatividade até sua inatividade na proporção 50%. Para os filmes *cast*, a interação é mais fraca, provavelmente devido à ocorrência de agregações que separam a PANI do Rupy com a não homogeneidade da mistura³⁷.

Filmes de Langmuir e LB mistos do complexo Rupic também foram preparados na presença do polímero condutor o polipirrol (PPy) com o intuito de aumentar o número de combinações de unidades sensoriais para a composição de uma “*língua eletrônica*” baseado em medidas de espectroscopia de impedância²³. Estes filmes mistos do complexo Rupic e os já citados LB de PANI/Rupy obtidos nas proporções 10, 30 e 50 mol%, foram depositados sobre eletrodos interdigitados de ouro e investigados na detecção de analitos que representam sabores do paladar humano (sucrose, quinino, NaCl e HCl). Devido às diferentes características elétricas apresentadas pelos filmes ultrafinos utilizados, cada unidade sensorial respondeu de maneira única aos diversos sistemas líquidos analisados. Mediu-se a impedância

elétrica das unidades sensoriais imersas em um líquido e da combinação dos valores de resposta elétrica obtidos pôde-se determinar qual o tipo de substância analisada. Este foi o primeiro exemplo na literatura²³ de filmes ultrafinos que apresentaram baixa dispersão de dados e distinguiram melhor que a língua humana em baixas concentrações molares de sabores, alguns com ordem de magnitude três vezes menor que a língua humana³⁸.

Na Figura 9 (A) observou-se que a distinção das respostas de capacitância é decorrente das diferentes combinações dos eletrodos, levando estes dispositivos serem mais sensíveis a determinadas substâncias responsáveis pelo sabor em alimentos. Numa primeira análise, observou-se que filmes contendo os polímeros PANI e PPy respondem melhor ao HCl, devido ao meio ácido dopar e filmes mistos são os que mais distinguiram os demais analitos.

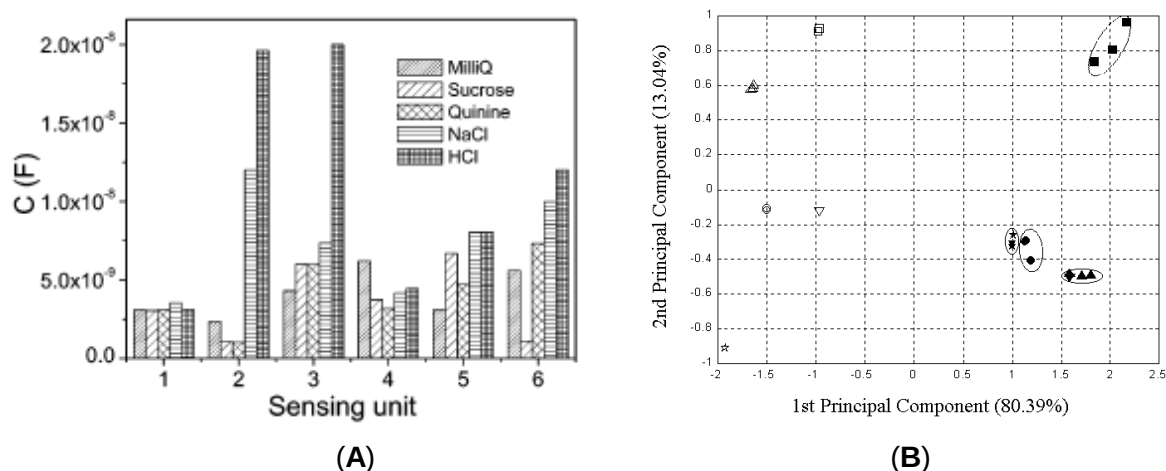


Figura 9: (A) Gráfico das respostas de medidas de capacitância a 1kHz em água ultra-pura com diferentes sabores (sucrose, quinino, NaCl, HCl) a $1 \mu\text{M}$ obtidas com as unidades sensoriais dos filmes LB de Rupy (1), PANI (2), PPy (3), PPy-Rupy 30% (4), PANI-Rupy 10% (5) e PANI-Rupy 30% (6) [38]. (B) Gráfico de scores da PCA das diferenças obtidas nas respostas das unidades sensoriais preparadas com filmes de PANI/Rupy (obtidos nas proporções 10, 30 e 50 mol%) imersos em água Milli-Q (∇), sucrose ($\star$), NaCl (Δ), quinino ($\circ$) e HCl ($\square$). Os símbolos abertos (à esquerda) referem-se aos filmes LB e os símbolos fechados (à direita) aos filmes cast. Fonte [38].

Neste estudo também se utilizou o método estatístico denominado PCA (do inglês "*Principal Component Analysis*"), que visa buscar a máxima variabilidade dos resultados e a mínima perda de informações permitindo uma diferenciação das amostras. Esse método indica se as amostras são ou não semelhantes, as variáveis

que mais contribuem para a diferenciação entre as amostras e ainda como as amostras estão correlacionadas entre si.

A partir do gráfico das respostas de PCA (Figura 9 b) foi confirmada a importância da natureza molecularmente nanoestruturada dos filmes pela comparação das respostas de medidas de impedância dos filmes LB com os dados obtidos dos filmes *cast*, do compósito PANI/Rupy (obtidos nas proporções 10, 30 e 50 mol%). Nota-se nitidamente que ocorre uma separação entre as medidas dos filmes LB (à esquerda) e *cast* (à direita), filme obtido sem organização estrutural. Além disso, há uma melhor separação entre os valores das respostas dos filmes LB, o que comprova que a organização das moléculas afeta as características dos sensores. Ainda desta figura, verifica-se que as respostas de cada sabor foram mais próximas entre si quando foram utilizados filmes LB, o que mostra que não importa a combinação do filme LB, pois a resposta da unidade sensorial é similar.

Outras idéias envolvendo a exploração de filmes LB dos complexos Rupy e Rupic em língua eletrônica foram em seguida surgindo^{23, 39} visando o efeito da combinação dos complexos em busca de novas propriedades sensoriais. Um exemplo é o trabalho de Riul Jr. A e colaboradores no emprego dos filmes LB do Rupic como unidades sensoriais na detecção de bebidas em concentrações da ordem de ppb, bem como na distinção das bebidas comerciais tal como a água mineral e água de coco mineral da comercial de diferentes fabricantes.

Em todos os casos, filmes LB dos complexos Rupy e Rupic empregados em língua eletrônica mostraram-se extremamente eficientes devido à detecção de concentrações em nível de ppb em sistemas complexos de líquidos, às respostas rápidas e com boa eficiência^{23, 39}.

Além desta aplicação, a versatilidade da série de complexo com a unidade “[RuCl_n(dppb)L]” foi demonstrada pela imobilização do *mer*-[RuCl₃(dppb)(Mepy)] em diversas superfícies por diferentes métodos de imobilização, tais como pasta de carbono, técnica Langmuir-Blodgett e técnica *casting*, a fim de obter eletrodos modificados. Tais eletrodos foram aplicados como sensores de dopamina e ácido ascórbico³⁴, que são analitos de relevante importância biológica. A melhor resposta eletrocatalítica foi obtida pelo eletrodo de pasta de carbono provavelmente devido a maior quantidade de espécie eletroativa. Contudo, apesar deste eletrodo ser simples, de fácil preparação e de superfície renovável, este sistema apresentou

como desvantagem baixa reprodutibilidade. Por outro lado, a robustez conferida pela técnica LB supera esta dificuldade pois propicia superfícies mais reprodutíveis.

2.5 - Filmes de Langmuir

Percebendo a relevância dos trabalhos obtidos sobre a formação de filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) com complexos de rutênio advindos do complexo precursor Ruaquo^{23,33-39}, resolveu-se incluir neste capítulo uma pesquisa mais detalhada sobre esta técnica de obtenção de filmes ultrafinos e altamente organizados. A técnica Langmuir-Blodgett merece tal atenção porque é objeto de estudo deste projeto de mestrado.

A técnica LB consiste em obter uma monocamada sobre a superfície de uma subfase aquosa, esta monocamada é organizada pela imposição de uma pressão é chamada filme de Langmuir. Para a formação de tal filme, uma pequena quantidade do material de interesse deve ser diluída em solvente apolar (de baixa constante dielétrica) e altamente volátil. Esta solução pode ser espalhada com o auxílio de uma micro seringa sobre a subfase que, geralmente é água ultra-pura, contida em um recipiente retangular (cuba de Langmuir) confeccionado de material inerte (geralmente de teflon). A cuba de Langmuir possui detectores de posição das barreiras, para determinar a área de superfície do filme, sensor para medir a pressão de superfície (sensor de Wilhelmy) e um sistema para deposição de filmes sobre uma lâmina (dipper), conforme esquematizado na Figura 10.

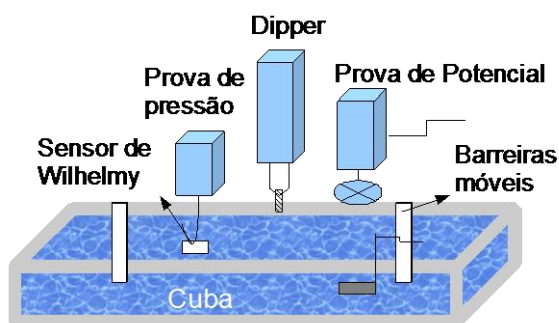


Figura 10: Representação esquemática da Cuba de Langmuir.

As barreiras móveis realizam a compressão simétrica das moléculas da monocamada. A partir da posição das barreiras pode-se caracterizar a pressão de

superfície. A pressão de superfície (π) é definida como a diferença em tensão superficial entre uma subfase na ausência do material (γ^0) e uma subfase com a monocamada (γ), como representado na Equação 1.

$$\pi = \gamma^0 - \gamma \quad [1]$$

Ao comprimir as barreiras, ocorre uma mudança da área superficial do filme decorrente da organização das moléculas espalhadas sobre uma determinada subfase, de modo a surgir fases distintas. Quando as moléculas das monocamadas estão inicialmente dispersas na subfase, ou seja, não interagem entre si defini-se como fase gasosa (Figura 11, letra A). Com a compressão, as moléculas passam a uma fase em que ficam mais próximas umas das outras e começam a interagir entre si levando a chamada fase líquido-expandida (Figura 11, letra B). Com mais um pouco de compressão estas moléculas são forçadas a formar um arranjo regular, filme condensado, conhecido como fase condensada (Figura 11, letra C). Se o filme for comprimido além do ponto de máxima compactação as moléculas começam a se agrupar desordenadamente e este estágio é chamado de colapso do filme (como indicado na Figura 11).

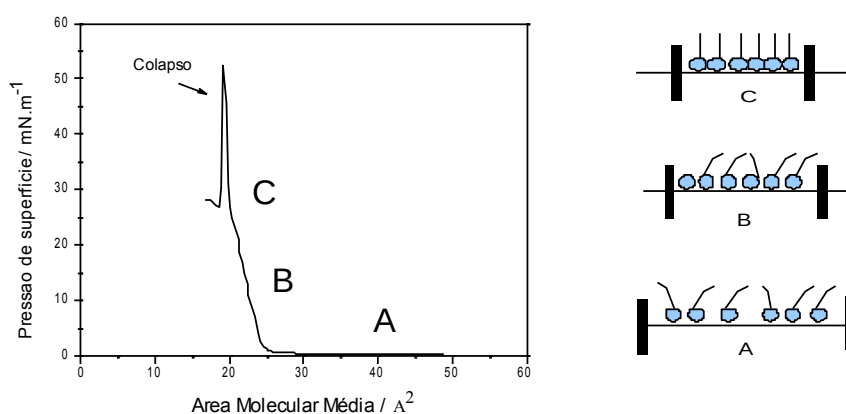


Figura 11: Gráfico de pressão de superfície vs área por molécula (isoterma) e ilustração do processo de formação de filme de Langmuir para uma molécula ideal, anfifílica.

A Figura 11 também ilustra o processo de formação de filmes para uma molécula ideal, ou seja, molécula anfifílica que apresenta uma ponta hidrofílica (•) e outra hidrofóbica (|). Este processo de formação de filme pode ser acompanhado graficamente pela relação pressão de superfície vs área por molécula ($\pi - A$) chamada isoterma. Apesar das moléculas anfifílicas serem as moléculas ideais para

a utilização desta técnica, pois apresentam isotermas com fases bem distintas, moléculas não-anfifílicas, incluindo complexos metálicos, polímeros, proteínas, também têm sido largamente estudadas na forma de filmes LB⁴⁰. As isotermas de pressão de superfície de materiais não anfifílicos são mais difíceis de analisar porque o filme de Langmuir pode não ser monomolecular devido à tendência de agregação do material na interface ar/água⁴⁰.

A partir do gráfico de isoterma (à temperatura constante) pode-se obter a área de máximo ordenamento das moléculas, bem como a pressão de colapso. Ao traçar uma linha na região da fase condensada e extrapolando-a perpendicularmente no eixo X, a interseção fornecerá a área limite de dispersão molecular, ou seja, a área ocupada pela molécula. A expressão que fornece a área ocupada pelo filme pelo número total de moléculas na superfície da subfase é dada pela Equação 2:

$$a = AM/N_A V = CA / cN_A V \quad [2]$$

Onde **A** é a área do filme, **M** é o peso molecular do material, **C** é a concentração da solução espalhada em massa por unidade de volume, **N_A** é o número de Avogadro, **c** é a concentração molar específica da solução e **V** é o volume da solução⁴¹.

A constituição da subfase, como diferentes valores de pH ou forças iônicas, pode alterar o empacotamento das moléculas modificando as isotermas. Outro fator importante na formação e organização da monocamada é a velocidade com que as moléculas são comprimidas, já que estas necessitam de certo tempo para se reorganizarem na superfície da água para formar o melhor empacotamento.

A análise da estabilidade da monocamada sobre a subfase pode proceder de várias maneiras, uma delas é realizando diversos ciclos de compressão, sem atingir o colapso do filme, e a descompressão das moléculas, o que leva a obtenção das chamadas curvas de histerese. As interações formadas entre as moléculas durante o processo de compressão do filme podem se dispersar de forma diferente durante a descompressão dependendo do tipo de material empregado na monocamada.

Outra maneira de se caracterizar a estabilidade dos filmes pode ser obtida observando-se a área por molécula de um filme comprimido a certa pressão,

geralmente na fase líquido-expandida, em função do tempo. Filmes estáveis mostram apenas pequenas variações na área ao longo do tempo. Dentre as técnicas experimentais que têm sido empregadas no estudo de filmes de Langmuir, as mais triviais são as medidas de pressão de superfície e potencial, descritas a seguir.

a) Medidas de Pressão de Superfície

Para as medidas de pressão de superfície, que é um método que utiliza uma microbalança acoplada ao sensor de Wilhelmy, pode-se estabelecer algumas importantes relações a fim de se chegar a esta medida experimental. Ao analisar Figura 12 verifica-se que várias forças podem atuar sobre a placa ou sensor de Wilhelmy, que se encontra parcialmente imerso na subfase e sujeito a forças exercidas pela monocamada.

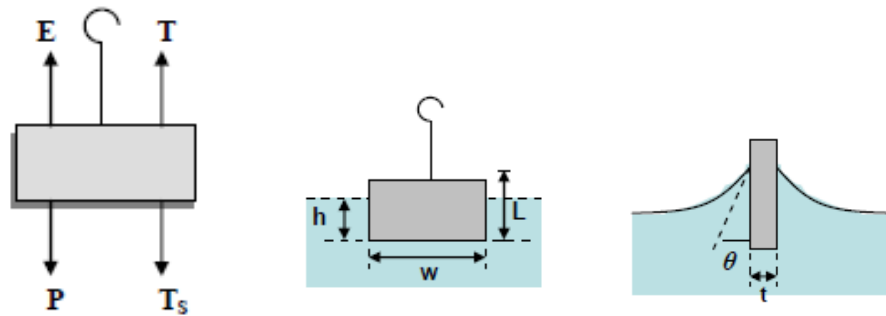


Figura 12: Desenho esquemático do sensor de Wilhelmy e diagrama de forças que atuam sobre ele, onde E é o empuxo, T é a força de tração do fio, P é o peso da placa e T_s é a tensão superficial (modificada de [42]).

Cada força atua sobre o sensor da seguinte forma:

$$E = \rho_{\text{liq}} \cdot g \cdot w \cdot h \cdot t \quad (\text{equação que define o empuxo}) \quad [3]$$

Onde E é o empuxo, ρ é densidade da subfase, g a gravidade, w e t a largura e a espessura da placa, respectivamente, e h a profundidade de imersão.

$$P = \rho_{\text{placa}} \cdot w \cdot L \cdot t \cdot g \quad (\text{equação que define o peso}) \quad [4]$$

Onde ρ é a densidade da massa da placa e L a altura total da placa.

$$T_s = \gamma_{liq} \cdot D \cdot \cos \theta \quad (\text{equação que define tensão superficial}) \quad [5]$$

Onde γ_{liq} é tensão superficial do líquido, D é o perímetro da seção transversal da placa, θ o ângulo de contato água/placa (se $\theta = 0$ devido menisco a parte final da superfície da água é tangencial a placa)

Chegando a tração (T) no fio que pode ser dada por:

$$T = P + T_s - E \quad [6]$$

Substituindo o empuxo, o peso e a tensão superficial na equação 6 tem-se:

$$T_1 = \rho_{placa} \cdot g(w \cdot L \cdot t) + \gamma_{liq} \cdot 2(w+t) - \rho_{liq} \cdot g(w \cdot h \cdot t) \quad [7]$$

e

$$T_2 = \rho_{placa} \cdot g(w \cdot L \cdot t) + \gamma_{liq+filme} \cdot 2(w+t) - \rho_{liq} \cdot g(w \cdot h \cdot t) \quad [8]$$

Onde T_1 é tração no fio para a placa parcialmente imersa na água ultra-pura e T_2 é tração no fio para a placa parcialmente imersa na água ultra-pura na presença da monocamada.

Considerando o peso da placa e o empuxo constantes, a variação da força de tração do fio no filme, ΔF , na ausência e presença da monocamada é dada por:

$$\Delta T = T_1 - T_2 \quad [9]$$

Substituindo 7 e 8 na equação 10 tem-se:

$$\Delta T = \gamma_{liq} \cdot 2(w+t) - \gamma_{liq+filme} \cdot 2(w+t) \quad [10]$$

Rearranjando a equação 10

$$\Delta \gamma = \gamma_{liq} - \gamma_{liq+filme} = \pi = \Delta F / 2(w+t) \quad [11]$$

Sendo a dimensão física de $\Delta \gamma$ medida em Newton por metro (N/m), a mesma força de tensão superficial de um líquido. E na literatura denomina-se $\Delta \gamma$

como sendo a pressão de superfície (π) determinada via sensor de **Wilhelmy** verifica-se que π depende basicamente da presença da monocamada e da geometria da placa^{42,43}.

b) Medidas de Potencial de Superfície

Em alguns casos a cuba possui também uma prova de medida de potencial de superfície, ΔV (Figura 13), que é definido como a diferença de potencial entre uma superfície aquosa recoberta com o filme de Langmuir e uma superfície sem a monocamada. A diferença de potencial (ΔV) surge devido à presença de dipolos elétricos permanentes do material que compõe o filme ou da dupla camada formada na interface filme/água⁴⁰.

Atualmente a medida do potencial de superfície de monocamadas de Langmuir é feita pelo método de Kelvin^{42,43}. A medida consiste em colocar uma placa metálica vibrante sobre a subfase aquosa (prova de Kelvin) a uma distância de aproximadamente 1 mm da subfase. A Figura 13 ilustra esse sistema de medida de potencial. Uma placa metálica imersa na subfase serve como eletrodo de referência. Sabendo da condutividade elétrica da água ultra-pura que apresenta resistividade da ordem de 18,2 M Ω .cm, a prova de Kelvin e a subfase formam um sistema de capacitor vibrante de placas paralelas, onde uma corrente elétrica alternada é gerada.

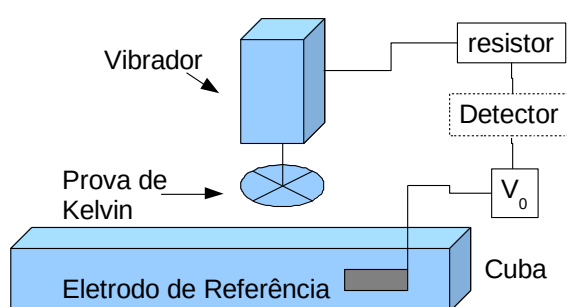


Figura 13: Ilustração do sistema usado para medida de potencial de uma superfície de monocamada (método de Kelvin).

No método de Kelvin a corrente elétrica alternada é formada pela diferença de potencial entre o corpo de prova e a subfase, e pode ser representada pela equação 12,

$$I = d(CV)/dt \quad [12]$$

onde C é a capacitância do capacitor de placas formado e V é a diferença do potencial de placa em relação a subfase. A corrente alternada é detectada pela diferença de potencial alternado (devido vibração das placas) em um resistor de cargas (Figura 13). Cria-se um campo elétrico acima da monocamada nula, onde a corrente no resistor é anulada pela aplicação de um potencial elétrico (V_0) na subfase através do eletrodo de referência. Quando o V_0 for igual ao potencial de superfície da monocamada, ΔV , a corrente no resistor é nula determinado-se assim o potencial de superfície da monocamada (em circuito aberto)⁴².

O potencial de superfície (equação 13) tem sido interpretado utilizando-se um modelo teórico que engloba a contribuição dos dipolos da água, que se reorientam na presença do filme, dos dipolos da interface água/filme e dos dipolos da interface filme/ar, as diferentes constantes dielétricas de cada contribuição e também a existência de uma dupla camada elétrica⁴⁰.

$$\Delta V = 1/A\epsilon_0 (\mu_1/\epsilon_1 + \mu_2/\epsilon_2 + \mu_3/\epsilon_3) + \psi_0 \quad [13]$$

Onde A = área média por molécula, μ_1 , μ_2 , μ_3 = dipolos da água reorientada na interface da monocamada com a subfase, dos dipolos na interface água – filme e dos dipolos na interface ar-filme, respectivamente e ψ_0 = contribuição da dupla camada de Gouy-Chapman

Antes de se chegar a este modelo de Kelvin alguns modelos para interpretação dos resultados obtidos de potencial de superfície foram propostos, logo a compreensão destes modelos precedentes ajuda a definir o referido modelo. A seguir são apresentadas as teorias⁴³:

➤ Modelo de Helmholtz

No modelo de Helmholtz, mais antigo dos modelos, a monocamada condensada é considerada um conjunto dipolos moleculares uniformes (formando um capacitor de placas paralelas, Figura 14), distantes entre si, com um dielétrico homogêneo, de constante dielétrica ϵ em seu interior. Contudo os valores de potencial encontrados por esse modelo são menores que de outros métodos. Essas diferenças entre valores eram atribuídas:

- i) aos dipolos das moléculas que poderiam estar orientados na direção contrária a polarização das moléculas na subfase,
- ii) à existência de uma polarização induzida dentro da própria monocamada,
- iii) à orientação dos dipolos no estado condensado ser a contrária do imaginado e
- iv) à constante dielétrica da monocamada ser igual a 1.

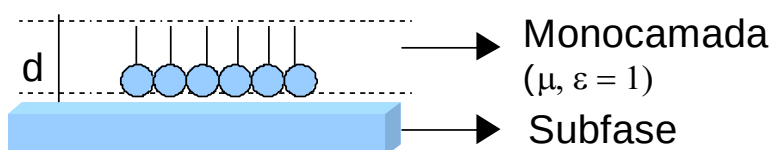


Figura 14: Ilustração do Capacitor de placas paralelas (adaptação de [43])

$$\Delta V = \mu_1 / \epsilon_0 \cdot A \quad (\text{equação de Helmholtz}) \quad [14]$$

Onde μ_1 é a componente normal do momento de dipolo da molécula, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e A é a área média por molécula

➤ Modelo de Davies e Rideal

Partindo no intuito de melhorar o modelo de Helmholtz, Davies e Rideal consideraram a monocamada como um capacitor de três camadas.

$$\mu_{\perp} = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 = \epsilon_0 \cdot A \cdot \Delta V \quad (\text{equação de Helmholtz adaptada}) \quad [15]$$

Onde o momento de dipolo perpendicular a superfície ($\mu_{\perp}$) é igual a soma de μ_1 , μ_2 e μ_3 que por sua vez representam: dipolos da água reorientada induzidas pelas moléculas do filme, contribuição do grupo hidrofílico(cabeça) e contribuição da cauda hidrofóbica, respectivamente Mas novamente os valores de potencial encontrados são pequenos e foram atribuídos a polarização mútua entre dipolos vizinhos e a constante dielétrica unitária.

➤ Modelo de Demchak e Fort (DF)

Como refinamento do modelo de Davies e Rideal (capacitor de três camadas) propôs-se o novo modelo considerando que cada camada tem valores de

permissividade relativa (ϵ) diferente de maneira que se pudesse considerar as diferentes polarizabilidade do meio que envolve os dipolos como ilustrado na Figura 15.

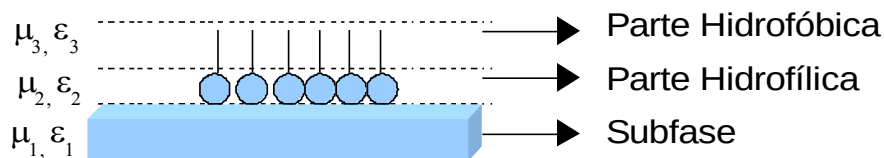


Figura 15: Ilustração do capacitor de três camadas (adaptação de [43]).

Logo o potencial perpendicular de superfície, $\mu_{\perp}$ é dado por:

$$\mu_{\perp} = \mu_1 / \epsilon_1 + \mu_2 / \epsilon_2 + \mu_3 / \epsilon_3 = \epsilon_0 \cdot A \cdot \Delta V \quad [16]$$

Neste modelo o efeito de monocamada de compostos diferentes na contribuição μ_1 / ϵ_1 é o mesmo, e as constantes ϵ_2 e ϵ_3 são independentes da natureza das moléculas que formam a monocamada, ou ainda consideram a polarização por dipolos vizinhos e moléculas da subfase e também interações de moléculas vizinhas.

Como Demchak e Fort estimaram valores de μ_1 / ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 usando uma série de compostos terfenílicos, substituíram μ_2 pelo valor da cauda hidrofílica e μ_3 pelo valor da cabeça hidrofóbica e encontraram valores de potencial de boa concordância para esses compostos. No entanto em trabalhos futuros outros pesquisadores perceberam que para moléculas alifáticas simples os valores de potencial foram muito maiores e que valores usados do parâmetro ϵ_3 deveriam ser menores.

➤ Modelo de DF modificado

Como se trata do modelo Demchak e Fort modificado consideraram-se os mesmos parâmetros de capacitor de três camadas, mas atribui-se um valor médio de $\epsilon_3 = 2,8$ para ácidos graxos halogenados. Verificou-se ainda que diferentes valores dos parâmetros μ_1 / ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_3 são necessários para compostos diferentes.

➤ Modelo de Vogel e Mobius

Trata-se de um modelo parecido com o de DF, contudo consideraram-se apenas duas camadas – interface ar-filme e interface filme-água, e desconsiderou-se

a reorientação das moléculas em água. Logo o momento de dipolo total normal da monocamada é dado por:

$$\mu_{\perp} = \mu_{\alpha} + \mu^{\infty} \quad [17]$$

Considera-se o μ_{α} momento de dipolo efetivo da interface hidrofílica que inclui o momento de dipolo intrínseco da cabeça e contribuição da reorientação das moléculas na água. μ^{∞} momento de dipolo efetivo da parte hidrofóbica incluindo a contribuição momento de dipolo do grupo da cauda.

Onde μ_{α} é equivalente a $\mu_1 / \epsilon_1 + \mu_2 / \epsilon_2$ e μ^{∞} é equivalente a μ_3 / ϵ_3

O modelo de VM parece ter a vantagem de ter menor número de variáveis, contudo não se pode usar uma comparação direta para monocamadas de compostos que têm somente a parte hidrofílica diferente. Então até o presente momento o modelo de DF modificado continua sendo usado em análise de resultados.

Monocamadas expandidas:

Outro conceito útil para determinar o potencial de uma monocamada é considerar que para grandes valores de área por molécula tem-se um valor de potencial nulo e isso se deve a interações muito fracas entre as moléculas sobre a subfase, logo, deve-se atentar para a presença de qualquer impureza na subfase uma vez que esse valor de potencial passa a ter a contribuição destas substâncias.

Monocamadas ionizadas:

Quando uma solução iônica está próxima a uma superfície eletricamente carregada, íons de sinal opostos são atraídos para a superfície e os de sinal contrário são repelidos. Este fenômeno é bem caracterizado como Modelo de dupla camada elétrica de Gouy-Chapman (Figura 16).

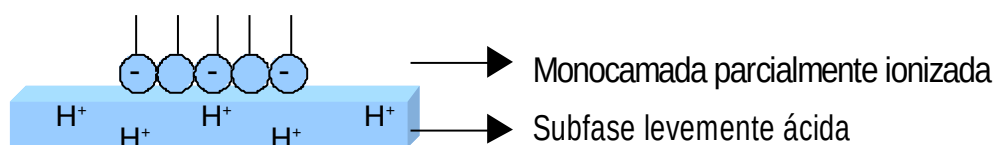


Figura 16: Ilustração dupla camada elétrica de Gouy-Chapman (adaptação de [43])

Logo a potencial da dupla camada (Ψ_0) passa a ser dado como:

$$\Psi_0 = (2kt/e) \sinh^{-1} [e \cdot \alpha / A(5,88 \cdot 10^{-7} \cdot c \cdot \epsilon \cdot T)^{1/2}] \quad [18]$$

Onde k = constante de Boltzmann, T = temperatura absoluta, e = carga eletrônica, α = grau de dissociação da dupla camada e A = área média por molécula em angstroms.

Percebe-se que mesmo quando a subfase é levemente ácida a contribuição de Ψ_0 é bastante significativa.

Todos estes modelos de potencial explorados levam a obtenção do potencial para moléculas simples, como ácidos graxos onde os resultados do são analisados quantitativamente com facilidade. No caso de moléculas mais complicadas, como complexos metálicos ou polímeros, a complexidade das moléculas dificulta extremamente o cálculo dos momentos de dipolo das moléculas. Assim, para este tipo de molécula os resultados de potencial de superfície servem como um meio de comparação entre dois filmes e para determinar se ocorrem mudanças drásticas na configuração da monocamada durante a compressão⁴⁰.

Um exemplo de aplicação de medidas de potencial de superfície na análise de filmes de Langmuir foi realizado por De Giovani W.F. e colaboradores⁴⁴ com aqua complexo arsênico de rutênio, $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$ ($L = Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2$; 4-totpy = 4'-(4-tolil-2,2':6',2''-terpiridina)), dissolvido na subfase líquida. O objetivo deste estudo foi verificar o tipo de interação molecular existente entre uma monocamada de ácido aracdônico (AA) e de complexo de rutênio. Verificou-se que a monocamada do ácido graxo apresentou uma curva de potencial com o potencial máximo (250 mV) menor do que na presença de diferentes proporções do complexo de rutênio (4:1 e 2:1 ácido/complexo), conforme ilustra a Figura 17.

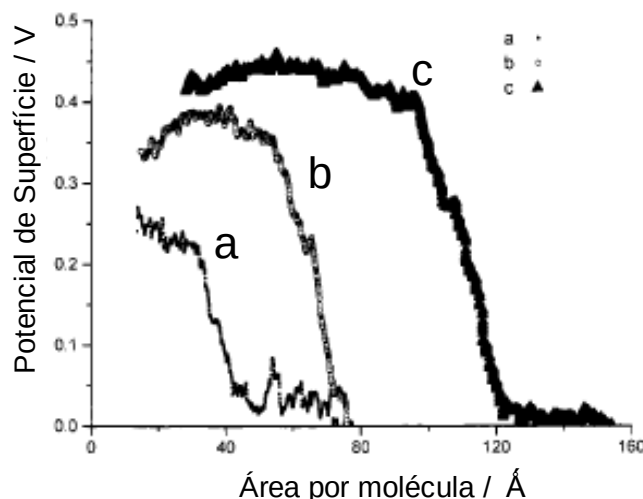


Figura 17: Isoterma de ΔV -A para a monocamada de ácido aracdônico (a) e uma mistura ácido/complexo de rutênio (4:1) (b) e (2:1) (c) em água pura (pH= 5,7) obtida de [44].

A explicação do aumento de potencial deve-se ao caráter hidrofóbico do complexo com grupos arsina, indicando que a interação entre moléculas de AA e do complexo de rutênio é maior e não é predominantemente iônica, como o que se observava em trabalhos anteriores com grupos menos hidrofóbicos que arsina, onde o complexo continuava embaixo da monocamada, mesmo em baixas pressões de superfície.

Estudos de curva de potencial do filme de Langmuir do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(Mepy)]³⁵ realizados na presença de ácido esteárico (AS) em diferentes proporções, verificou-se que em grandes áreas por molécula o valor de potencial para a monocamada de complexo tem um elevado valor o que indica a não formação de uma monocamada verdadeira e sim a formação de domínios. Este estudo também mostrou que não ocorre a substituição de um dos ligantes pelo ácido graxo. Apesar da presença de domínios nos filmes, não impediu a formação de filmes LB do complexo e dos filmes mistos. A Figura 18 mostra as curvas de potenciais obtidos.

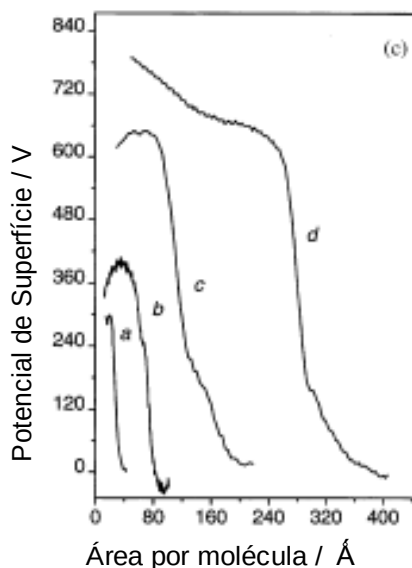


Figura 18: Isoterma de ΔV -A para a monocamada do complexo Rupic em subfase de água pura (a) curva de ácido esteárico (AS) (b) curva Rupic/AS (27:73%), (c) curva Rupic/AS (44:56%) e (d) curva Rupic/AS (75:25%). A abscissa fornece a área por molécula de ácido esteárico. Obtida de [35].

2.6 - Filmes Langmuir-Blodgett (LB)

Uma vez conseguida a estabilidade de uma monocamada, pode-se proceder à transferência do filme para uma superfície sólida, gerando então o filme de Langmuir-Blodgett⁴⁰. A deposição de multicamadas moleculares pode ser formada a partir da repetição do processo de imersão e emersão de uma lâmina na subfase. A deposição de filmes LB pode ocorrer de três formas diferentes, deposição do tipo Y, X e Z melhor exemplificadas na Figura 19, que levam a diferentes tipos de organizações estruturais. O filme do tipo Y ocorre tanto na imersão como na emersão, enquanto os filmes X são obtidos somente pela imersão e os filmes Z apenas pela emersão de uma lâmina⁴², sendo cada tipo de deposição dependente da polaridade da molécula a ser depositada e do caráter hidrofílico ou hidrofóbico do suporte.

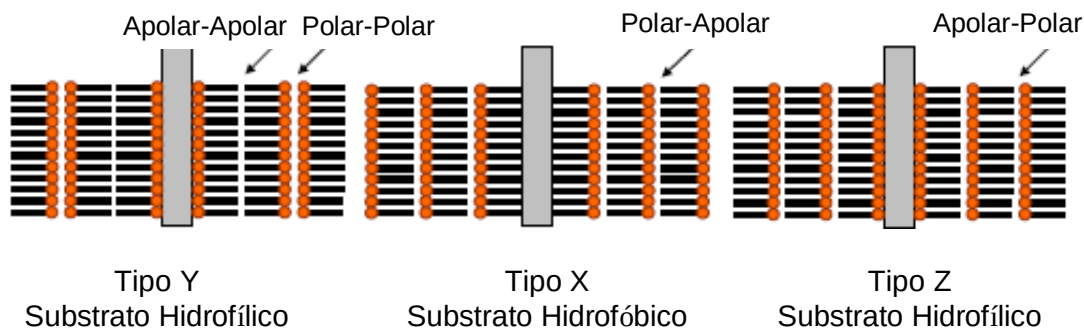


Figura 19: Representação da organização estrutural dos filmes LB formados por deposições do tipo Y, X e Z (adaptação de [42]).

Estes filmes devem ser fabricados em um ambiente limpo e com temperatura controlada, além disso, a produção de filmes LB de boa qualidade requer a obtenção de filmes de Langmuir estáveis sobre a subfase aquosa, o que nem sempre é trivial para moléculas não anfifílicas. Portanto, a caracterização de filmes de Langmuir apresentada anteriormente passa a ser um tópico com muita importância.

A deposição de um filme também pode ser caracterizada pela taxa de transferência (TR) que é um parâmetro definido pelo decréscimo da área ocupada por monocamada (ΔA) dividida pela área da superfície sólida que é imersa na subfase (A), equação 19 :

$$TR = \Delta A / A \quad [19]$$

A TR indica a eficiência da deposição e seu valor pode variar entre 0 e 1. Quanto mais próximo a zero, o valor de TR sugere que a monocamada foi parcialmente transferida à superfície sólida, logo se deve atentar para algum fenômeno que está interferindo no processo. Analogamente, valores acima da unidade também trazem esta informação⁴¹.

2.7 – Técnicas de caracterização de Filme de Langmuir e LB

Várias técnicas experimentais estão disponíveis em laboratórios de química e física para caracterização de filmes LB dentre elas pode-se citar as técnicas espectroscópicas (ultravioleta-visível, infravermelho, fluorescência, raios X,

morfológicas (microscopia eletrônica, de força atômica, elipsimetria), voltametria entre outras⁴⁵. Neste item serão apresentadas as técnicas de espectroscópica de reflexão e absorção na região do infravermelho – módulo polarizado (PM-IRRAS) e a técnica nanogravimétrica - microbalança de cristal de quartzo (MCQ), por se tratarem de técnicas promissoras para a caracterização de subfases, mas ainda pouco exploradas em trabalhos de filmes Langmuir e LB com complexos bifosfínicos de rutênio.

a) Técnica espectroscópica de reflexão e absorção na região do Infravermelho – módulo polarizado (PM-IRRAS)

A técnica espectroscópica de reflexão absorção no infravermelho (Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy - IRRAS) é considerada uma das técnicas mais interessantes devido ao alto número de informações que oferece aliada ao fato de não ser destrutiva e à possibilidade de análises *in situ* em presença de gases ou líquidos⁴⁶. No entanto, as aplicações desta técnica apresentam basicamente três problemas que devem ser contornados:

- i) Os momentos de transição no infravermelho são relativamente fracos, pois os coeficientes de extinção na superfície são tipicamente de 20 a 1000 vezes menos intensos do que seriam em solução;
- ii) A refletividade da luz infravermelha na água é baixa;
- iii) As bandas do vapor d'água interferem em algumas regiões espectrais de interesse⁴⁷⁻⁴⁹.

Alternativas para estes problemas são detalhados em trabalhos da literatura que trazem informações referentes ao ângulo de incidência (θ) da radiação que deve ter valor próximo a 80° em subfase aquosa o que maximiza o campo elétrico na superfície, além do uso da técnica de modulação por polarização da luz infravermelha onde o sinal interferente do vapor de água é diminuído graças à independência do feixe refletido em relação a estas absorções isotrópicas⁴⁷⁻⁴⁹.

Basicamente a técnica de PM-IRRAS analisa a composição química e orientação das moléculas na interface ar-água e tem como vantagem a luz perpendicular polarizada (**p**) que é absorvida na reflexão enquanto que a luz paralelamente polarizada (**s**) não é absorvida. Na Figura 20 pode-se visualizar o

equipamento de PM-IRRAS da KSV modelo PMI 550, onde visualiza-se a cuba de Langmuir instalada de maneira que o feixe de radiação incide sobre a subfase e é refletido sendo captado pelo detector do equipamento de PM-IRRAS.

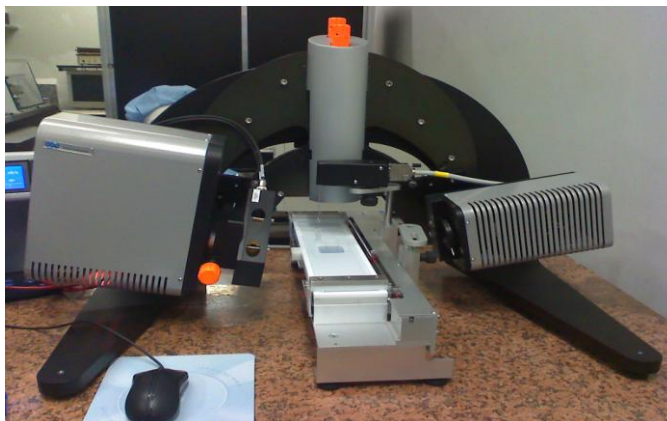


Figura 20: Foto do equipamento de IRRAS instalado na sala limpa do Grupo de Polímeros/Instituto de Física da USP- São Carlos.

A modulação por polarização junto com FTIR geram luz incidente polarizada em altas frequências entre **s** e **p**, o que leva a medida simultânea do espectro de duas polarizações^{50,51}.

$$\Delta R / R = (I_p - I_s) / (I_p + I_s) \quad [20]$$

Onde **I_p** é a intensidade da radiação polarizada e **I_s** da componente s-polarizada.

Essa diferença fornece informação da superfície e a soma fornece o espectro de referência, além de minimizar o efeito da água (absorções isotrópicas). Somente radiação **p** interage com a superfície da amostra onde somente vibrações ativas com componente de dipolo polarizado no sentido normal a superfície podem ser detectados por PM-IRRAS. A Figura 21 ilustra o esquema de radiação em medidas de PM-IRRAS.

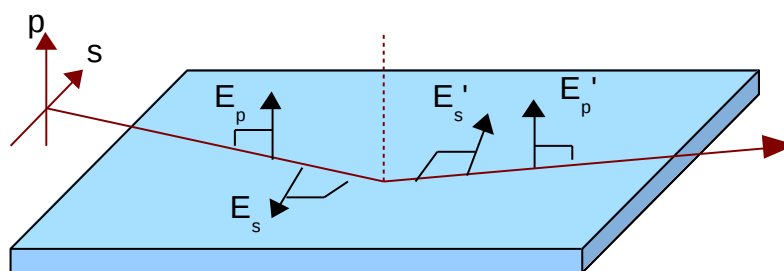
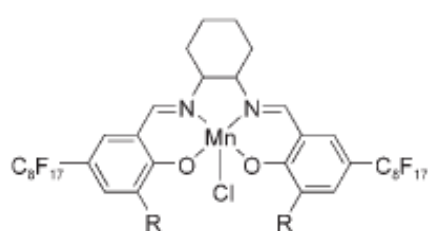


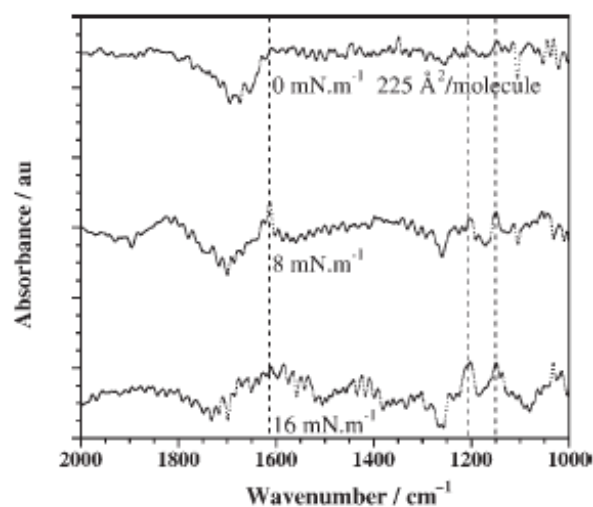
Figura 21: Esquema da radiação p e s polarizada

Poucos são os estudos realizados com filmes de Langmuir de complexos metálicos caracterizados por PM-IRRAS. Um exemplo é o trabalho de Mingotaud C. e colaboradores⁵² que analisaram a monocamada de Langmuir de três complexos de Salen, aplicados a sistema catalítico. Entende-se por complexos de Salen compostos com ligante polidentado, que apresenta átomos de coordenação O e N interligados por um esqueleto de carbono. No estudo de PM-IRRAS de filmes de Langmuir do complexo de Salen com o grupo R= *terc*-butil (Figura 22A) em diferentes pressões de compressão (0, 8 e 16 mN m⁻¹), ilustrados na Figura 22B, foi observado que com o aumento da pressão houve menor inclinação do plano MnN₂O₂ em relação à normal da interface. Fato que modifica o acesso do oxidante e/ou do substrato ao centro de manganês no sistema catalítico. E ainda verifica-se um aumento de intensidade dos picos referentes ao aumento da densidade molecular com a compressão.



- 1 R= H
- 2 R= C₈H₁₇
- 3 R= *terc*-butil

A



B

Figura 22: **A)** Estruturas dos complexos de Salen e **B)** Espectro de PM-IRRAS da monocamada do complexo com o grupo *terc*-butil espalhado sobre água pura [52].

Pela análise da orientação das bandas obtidas (para cima) ficou evidente que os momentos de dipolo das moléculas encontram-se paralelos a subfase, assim como as bandas para baixo significam orientação em perpendicular a subfase. Também observou-se que as bandas obtidas por PM-IRRAS da monocamada sobre subfase de água pura são as mesmas que as observadas para o filme LB e em pastilha de KBr do referido complexo, indicando que não houve mudança na estrutura do complexo com a compressão das monocamadas.

b) Microbalança de Cristal de Quartzo (MCQ)

A técnica da microbalança a cristal de quartzo (MCQ) é uma técnica nanogravimétrica utilizada na determinação de quantidades de massa ou monocamada que são transferidas à superfície sólida⁵³. O princípio de operação da MCQ está relacionado com o efeito piezoelétrico. Este efeito se deve à propriedade de certos materiais gerarem um campo elétrico quando são submetidos a deformações ou pressões externas. Quando a polaridade da perturbação mecânica varia, varia também a polaridade do campo elétrico gerado. Este fenômeno é denominado efeito piezoelétrico direto e os cristais que exibem este efeito são chamados cristais piezoelétricos. Também é possível aplicar um campo elétrico sobre o material piezoelétrico provocando uma deformação, e estas variações mecânicas no cristal podem seguir as variações de direção da mesma maneira que a perturbação elétrica. Neste caso, observa-se a ocorrência do efeito piezoelétrico reverso⁵⁴.

Quando a perturbação elétrica tem as características adequadas (amplitude e frequência), as quais são determinadas pela geometria e propriedades do cristal, este oscilará mecanicamente em um modo ressonante. Estas condições significam que um cristal piezoelétrico pode oscilar em seu modo de cisalhamento (propagação da onda perpendicularmente ao campo elétrico) devido ao efeito piezoelétrico reverso. A Figura 23 mostra um desenho esquemático representando o deslocamento cisalhante dos planos do cristal quando se aplica um campo elétrico perpendicular à superfície do mesmo⁵⁴.

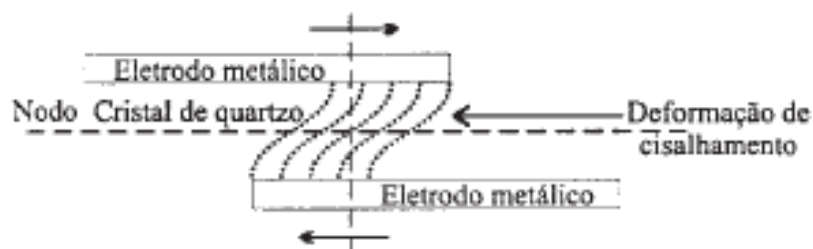


Figura 23: Nodo da onda acústica passando pelo centro do disco e a deformação causada pelo cisalhamento [54].

O eletrodo utilizado nesta técnica (Figura 24) consiste em um disco fino de cristal de quartzo, com filmes de ouro depositados em ambos os lados que são conectados a um freqüencímetro⁵³. Este eletrodo de cristal de quartzo é um cristal piezelétrico que submetido a um potencial externo tem uma freqüência fundamental de ressonância que depende da sua estrutura química, espessura, formato, massa e também do tipo de corte do cristal⁵⁵. Pela alteração deste valor de freqüência fundamental quando alguma massa está deposita sobre este cristal, calcula-se através da relação dada pela equação de Sauerbrey (equação 21) a referida massa:

$$\Delta m = -\Delta f \cdot A_c (2,26 \cdot 10^6 F_o^2)^{-1} \quad [21]$$

Onde Δm corresponde a massa depositada sobre o cristal, em nanogramas, Δf a variação de freqüência de oscilação do cristal, em Hz e A_c a área ativa do cristal, compreendida entre os eletrodos e F_o é a freqüência fundamental do cristal.

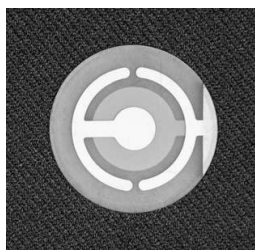


Figura 24: Eletrodo de cristal de Quartzo.

Dessa forma, a técnica de MCQ pode quantificar a massa depositada de filmes LB, bem como estimar a quantidade de determinadas moléculas que possam adsorver fisicamente a um filme LB já preparado, a partir da solução⁵³. Logo,

mediante um monitoramento contínuo da frequência do cristal é possível investigar os fenômenos interfaciais e superficiais em filmes⁵⁶.

Na literatura, até o momento, não se encontram exemplos específicos de trabalhos com filmes LB de compostos inorgânicos (mais especificamente com complexos metálicos) que tenham utilizado a técnica de MCQ no intuito de quantificar a deposição de monocamadas sobre a superfície condutora sólida. Entretanto usando monocamadas imitando membrana celular pode-se citar trabalhos de Caseli e colaboradores^{57,58}, os quais utilizaram a quitosana, um polissacarídeo natural com aplicações farmacológicas, para estudarem a interação com fosfolípidios. A partir do resultado do monitoramento do aumento de massa a cada monocamada depositada nos filmes LB, obtido pela técnica de MCQ, verificou-se uma interação efetiva entre o fosfolípido e a quitosana, como pode ser melhor representado na Figura 25.

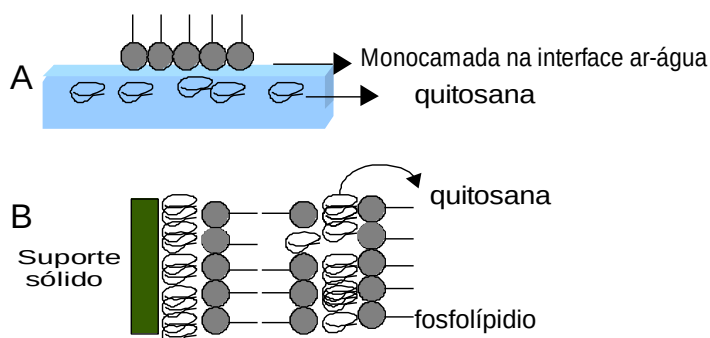


Figura 25: A) Modelo da interação da quitosana na subfase com a monocamada de fosfolípido. B) Modelo de filme formado com fosfolípido-quitosana. Modelo de filme LB baseado em dados de tamanho das moléculas e rugosidade do filme obtido. (adaptada de [57])

Posteriormente a este trabalho, o filme de Langmuir do fosfolípido interagindo com a quitosana foi estudado frente a injeção de uma lacto-proteína com potencial atuação alergênica em humanos⁵⁸. Foi observado que após 240 minutos a quitosana atuou na remoção desta proteína, pois verificou-se uma diminuição no valor de massa do filme LB obtido sobre cristal de quartzo. A remoção também foi evidenciada pelo desaparecimento das bandas características da lacto-proteína da subfase, através da análise do espectro de reflexão e absorção na região do

infravermelho usando modulo polarizado (PM-IRRAS). A Figura 26 mostra o esquema proposto pelos autores para ilustrar este sistema.

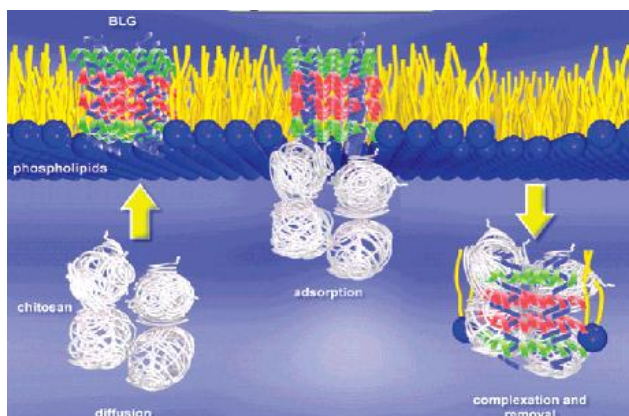


Figura 26: Modelo de atuação da quitosana na remoção da lacto-proteína em monocamada fosfolipídica após 240 min. Obtida de [58]

Em outros trabalhos dos mesmos autores⁵⁹, o filme LB obtido com fosfolípido (ácido dimiristoil fosfatídico, DMPA) e a enzima fitase foi testado como sensor de ácido fítico. O eletrodo modificado com a enzima foi estável por um mês e apresentou um limite de detecção entre 6 a 50 mmol L⁻¹, valor este passível de aplicação em análises de contaminação de alimentos. Na Figura 27 têm-se os relativos massogramas do sistema fosfolípido/fitase (A) e fosfolípido/quitosana (B) e em ambos os gráficos percebe-se aumento de massa com aumento de monocamada depositada.

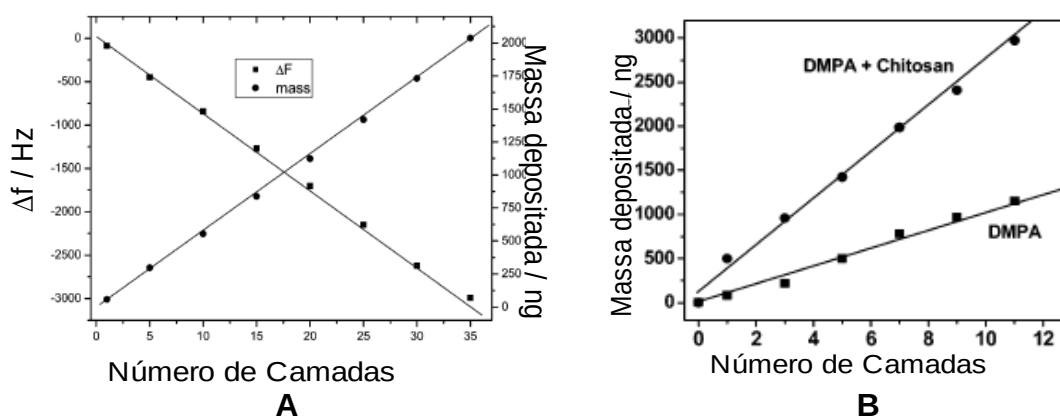


Figura 27: Nanogravimetria de filmes LB: (A) fosfolípido com fitase, dados de oscilação de frequência e ganho de massa [59]; (B) fosfolípido e fosfolípido com quitosana (0,2 g/mol) [57]

Nos referidos artigos [57-59] outras técnicas de caracterização de filmes LB foram utilizadas lembrando que a MCQ teve sua atuação bem explorada.

c) Técnica eletroquímica – Voltametria Cíclica

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre as espécies eletroativas são obtidas por meio de medidas da corrente em função de um potencial aplicado. Dentre os diferentes tipos de voltametria encontrados na literatura destaca-se a voltametria cíclica (VC) que é uma técnica baseada nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície⁶⁰. Esta técnica é a primeira a ser utilizada quando se quer caracterizar um sistema eletroquímico, pois possibilita a avaliação dos processos de oxidação, redução, reversibilidade, mecanismos de reações redox, formação de intermediários e adsorção sobre eletrodos⁶³.

Devido à vasta aplicação de VC neste item será dado um enfoque apenas a sistemas eletroquímicos de alguns complexos de rutênio imobilizados em superfícies sólidas. Quando trata-se de VC para alguns complexos metálicos com ligantes derivados de piridina verifica-se que em solução estes apresentam um comportamento eletroquímico diferente do observado quando estes compostos encontram-se imobilizados em superfícies sólidas. Isso ocorre normalmente decorrente da aplicação de uma perturbação (potencial) à solução destes compostos levando a formação de compostos intermediários e/ou alterações estados de oxidação dos núcleos metálicos envolvidos, assim como de seus ligantes^{4, 8, 18, 61,62}.

Estudos voltamétricos em solução dos complexos $[\text{Ru}(\text{L})(\text{totpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ (L= 1,2-bis(dimetilfosfina)etano (1), 1,2-bis(diclorofosfina)etano (2) e totpy = 4'-(4-tolil)-2,2':6',2''-terpiridina, Figura 27) apresentam dois pares reversíveis atribuídos ao processos redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ e $\text{Ru}^{\text{IV/III}}$ em 0,85/1,02 e 0,96/1,26 V *versus* Ag/AgCl, respectivamente. O conjunto de par redox é elucidado pela presença dos ligantes oxoaqua que permitem a transferência rápida de prótons concomitantemente com a transferência de elétrons, levando aos três estados de oxidação através de ganho ou perda de prótons, neste sistema.^{61,62}

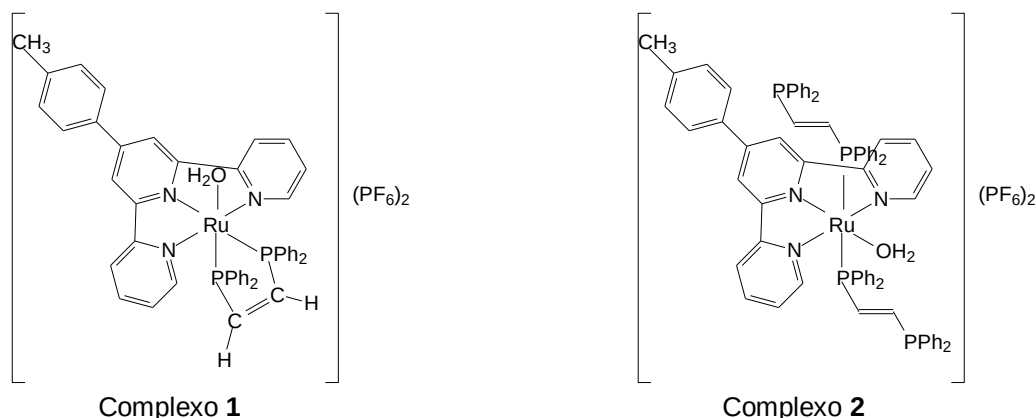


Figura 28: Estrutura proposta para o complexo 1, $[\text{Ru}(\text{L})(\text{totpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, onde L = 1,2-bis(dimetilfosfina)etano e complexo 2, L = 1,2-bis(diclorofosfina)etano. Adaptadação de [62]

Quando os complexos 1 e 2 foram imobilizados em pasta de carbono o comportamento cíclico voltamétrico destes eletrodos modificados, na presença de tampão de fosfato, solução *terc*-butílica (proporção 7:3) em pH 6,8, revelou além da presença de apenas um processo redox do par $\text{Ru}^{\text{IV/III}}$, uma acentuada melhoria na corrente anódica, visto que o catalisador (complexos 1 e 2) encontrava-se confinado à superfície do eletrodo. Além disso, observou-se que o sistema é dependente da difusão do analito *terc*-butílica em solução frente ao eletrodo modificado, dado confirmado pela relação linear de corrente de pico anódica *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura.

O comportamento eletroquímico de complexo binuclear bifosfínico tal como o $[\{\text{RuCl}_3(\text{dppb})\}_2(\mu\text{-4,4'-bipy})]$, foi estudado em solução e imobilizado em filmes LB¹⁸. Quando imobilizado, o voltamograma cíclico do filme apresenta somente um processo de oxidação em 0,41 V (vs Ag/AgCl) atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ diferente da solução. Quando em solução, um processo irreversível surge após a redução do centro metálico com apenas um elétron envolvido ($\text{Ru}^{\text{III/II}}$), e como consequência os complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, $[\{\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\mu\text{-4,4'-bipy})\}_4]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\mu\text{-4,4'-bipy})_2]$, são gerados na superfície do eletrodo.

Os exemplos expostos acima foram selecionados para ilustrar a versatilidade do comportamento eletroquímico dos complexos fosfínicos de rutênio. O conhecimento das propriedades redox destes complexos é essencial para aplicações em dispositivos eletroquímicos, ou melhor, em sensores.

Capítulo II

Objetivos

O presente estudo tem como objetivo principal a síntese e caracterização do complexo bifosfínico de rutênio incorporado ao ligante 4-vinilpiridina, de fórmula geral $mer-[RuCl_3(dppb)(VPy)]$, e explorar suas potenciais aplicações em modificação de eletrodos, formação de filmes e em sistemas catalíticos.

Tal objetivo surge das conclusões que estimulam a continuidade em estudos de síntese inorgânica com a série de complexos de unidade “ $RuCl_3(PP)$ ”, que foram obtidos inicialmente em trabalhos do Prof Dr. Alzir A. Batista e outros autores, incluindo pesquisadores do Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados da UEPG.

Como precursor do complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(VPy)]$ e $mer-[RuCl_2(dppb)(VPy)_2]$ utilizou-se o complexo $mer-[RuCl_3(dppb)H_2O]$, estes complexos foram caracterizados por técnicas convencionais de análise de complexos inorgânicos. Os eletrodos de pasta de carbono (EPC) modificado foram construídos com os complexo $RuVPy$, $Ru^{II}VPy$, $Ruaquo$ e $Rupic$ e caracterizados por técnica eletroquímica. Filmes *casted* e *dip-coated* com os complexos vinilpiridínicos foram obtidos para comparação entre diferentes técnicas de imobilizações.

Visando possível aplicação em nanotecnologia molecular, filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett foram obtidos e caracterizados por técnicas espectroscópicas, nanogravimétrica, morfológica e eletroquímica.

E por fim, mesmo que preliminarmente, sistemas catalíticos homogêneo e heterogêneo foram foco de aplicação do complexo $RuVPy$, visto a relevante a atuação catalítica de compostos contendo ligantes fosfínicos.

Capítulo III

Parte Experimental

1. Obtenção da Atmosfera Inerte

Argônio e Nitrogênio

Os gases argônio e nitrogênio utilizados nas sínteses foram de procedência da White Martins. Estes gases foram tratados primeiramente com ácido sulfúrico e depois de neutralizados foram tratados com cloreto de cálcio anidro no intuito de eliminar qualquer vestígio de água.

2. Solventes e seus Tratamentos

Os solventes utilizados para a síntese dos complexos (MeOH, CH₂Cl₂ e CHCl₃) foram destilados. Para medidas de eletroquímica o CH₂Cl₂ foi destilado sob pentóxido de fósforo e acondicionado sob peneira molecular.

3. Reagentes e Ligantes

Os reagentes RuCl₃.nH₂O (Aldrich), perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) (Fluka) e grafite (Fluka) foram utilizados sem tratamento prévio assim como os seguintes ligantes: 1,4-*bis*-difenilfosfinabutano (Aldrich) e 4-vinilpiridina (Aldrich).

4. Sínteses de Complexos

4.1 Síntese do Complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂](μ-dppb)

O complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₃] ou [Ru₂Cl₄(dppb)₂](μ-dppb) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura⁶⁴, partindo-se do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] ao qual foi incorporado o ligante 1,4-*bis*-difenilfosfinabutano. A síntese foi realizada em atmosfera de N₂, sob agitação e refluxo. Adicionou-se em

um frasco Schlenk 10 mL do solvente hexano desaerado, 0,150 g (0,2 mmol) complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e agitou-se. A esta suspensão adicionou-se 0,0667 g (0,2 mmol) do ligante dppb a fim de se obter uma proporção 1:1 (complexo/ligante). Deixou-se esta suspensão sob agitação por aproximadamente 3 horas. Notou-se que ao decorrer do tempo, a reação passou a apresentar coloração verde escura característica da formação do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2](\mu\text{-dppb})$. Separou-se o sólido verde por filtração, lavou-se com éter etílico e secou-se sob vácuo. Rendimento: 85%.

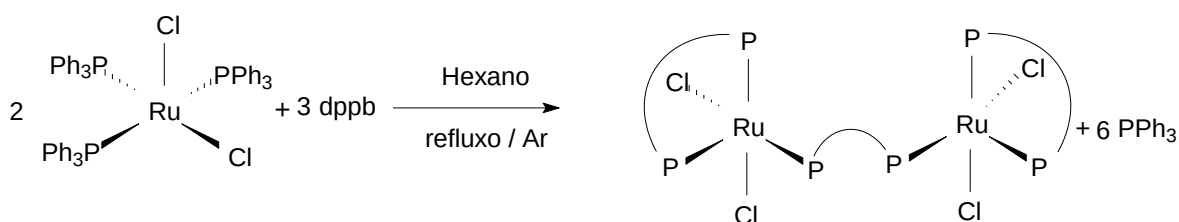


Figura 29 – Esquema da síntese do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2](\mu\text{-dppb})$.

4.2 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (Ruquo)

O complexo tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano]aquirutênio (III) foi preparado seguindo-se o método descrito por Dinelli e colaboradores⁴: a um balão de 25 mL contendo uma suspensão do sólido verde $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ em 10 mL de metanol, adicionou-se gás cloro em excesso, obtido pela redução do ácido clorídrico por permanganato de potássio. Ao decorrer de aproximadamente cinco minutos, observou-se que a reação passou de verde para vermelho intenso. Interrompeu-se o fluxo de gás Cl_2 , filtrou-se o sólido vermelho, lavou-se com éter e secou-se sob vácuo. Rendimento: 73%.

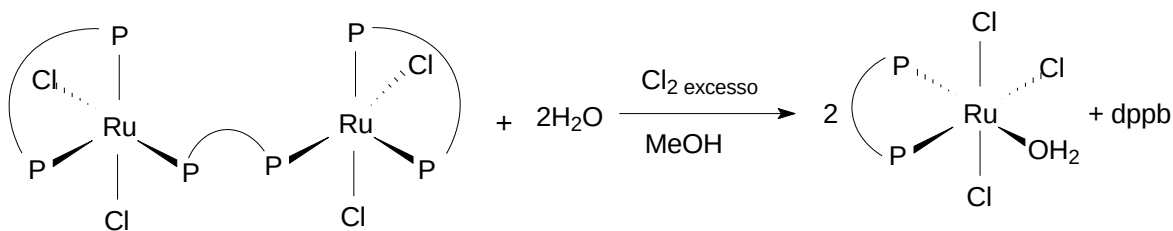


Figura 30– Esquema da síntese do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$.

4.3 Síntese do Complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] (RuVPy)

Num balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂ previamente desaerado adicionou-se 10 µL ($9,27 \cdot 10^{-2}$ mmol) do ligante 4-vinilpiridina (VPy). Após a agitação durante 10 minutos adicionou-se 50 mg ($7,66 \cdot 10^{-2}$ mmol) do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] a fim de se obter uma proporção 1:1,1 (complexo/ligante). Deixou-se esta suspensão sob agitação e refluxo por 8 horas. Notou-se que ao decorrer da síntese, a reação permaneceu com uma coloração vermelha mudando somente de intensidade. Filtrou-se esta suspensão vermelha, lavou-se com éter e secaram-se os cristais em dessecador a vácuo. Rendimento: 71%.

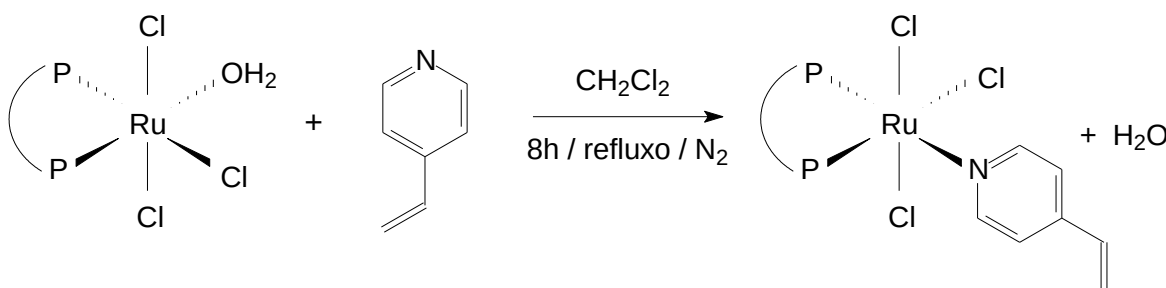


Figura 31 – Esquema da síntese do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] (RuVPy).

4.4 Síntese do Complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(VPy)₂] (Ru^{II}VPy)

Num balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂ previamente desaerado adicionou-se 10 µL ($9,27 \cdot 10^{-2}$ mmol) de 4-vinilpiridina (VPy) e 30,2 mg ($4,63 \cdot 10^{-2}$ mmol) do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] a fim de se obter uma proporção 1:2,1 (complexo/ligante), adicionou-se Zn amalgamado para garantir a completa redução do complexo. Deixou-se esta suspensão sob agitação e refluxo por 4 horas. Notou-se que ao decorrer da síntese, a reação mudou de coloração vermelha para amarela característica de compostos de unidade Ru^{II}(P-P) como observado por Wohnrath K⁶⁴. Precipitou-se esta suspensão amarela, filtrou-se e lavou-se com éter etílico desaerado. Os cristais foram secos em dessecador sob vácuo. Rendimento: 74%.

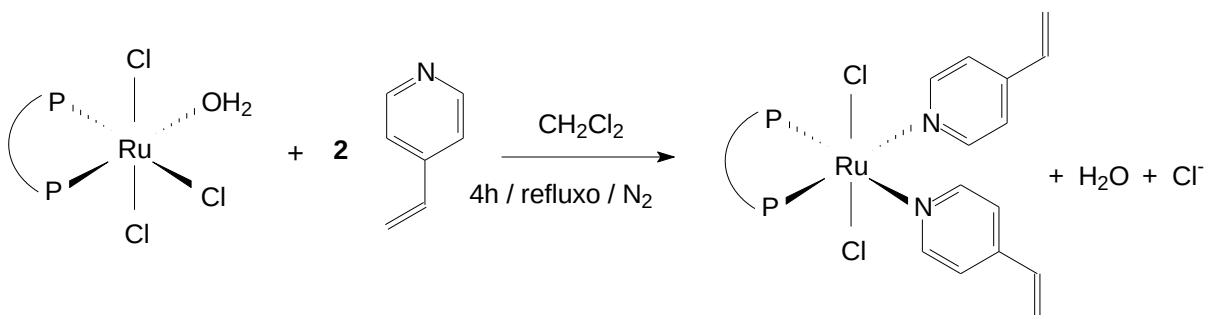


Figura 32 – Esquema da síntese do complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(VPy)₂] (Ru^{II}VPy).

4.5 Síntese do Complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(Mepy)] (RuPic)

A um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂ e 31 µL de 4-metilpiridina (3,21 mmol), adicionou-se 100 mg (1,53 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (3) e agitou-se durante 12 horas à temperatura ambiente. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado vermelho alaranjado. Filtrou-se e lavou-se com éter ⁶⁴. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de 78 %.

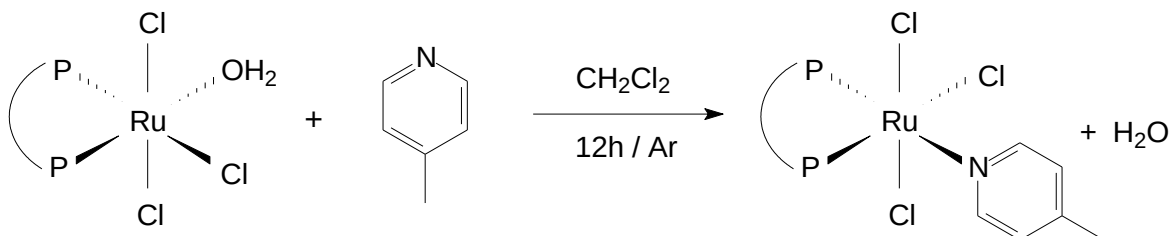


Figura 33– Esquema da síntese do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(Mepy)] (RuPic).

5. Caracterização dos complexos sintetizados

5.1 Análise Elementar

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos sintetizados foram realizadas em um analisador CHN modelo EA 1108 da Fisons, do Departamento de Química da UFSCar.

5.2 Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu, modelo FTIR 8400. Os compostos foram analisados em pastilha de KBr (Merck) na região de 300-4000 cm^{-1} .

5.3 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As medidas de absorção na região do ultravioleta-visível dos complexos em solução foram efetuadas no espectrofotômetro Shimadzu MultiSpect 1501 em cubetas de quartzo, com caminho óptico de 1 cm. Os espectros foram obtidos em solução de CH_2Cl_2 na faixa de 200-800 nm.

5.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foram obtidos utilizando o espectrômetro de RMN para amostras sólidas e líquidas (BRUKER UltraShield Advance AV, campo magnético de 9,4 T e frequência de 400 MHz para ^1H) do Departamento de Química da UFPR. Os espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos em solução de CH_2Cl_2 com um tubo capilar contendo D_2O . Os deslocamentos químicos são relativos ao H_3PO_4 85%.

5.5 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) foram obtidos em um espectrômetro ESP 3000 com uma fonte de microondas de banda X ER 041 XK; controlador de temperatura EUTHERM B-VT 200, acoplado a uma cavidade padrão de ressonância. As amostras foram analisadas em solução de CH_2Cl_2 à temperatura do $\text{N}_2(\text{l})$. As medidas foram realizadas no laboratório de RMN do departamento de Química da UFPR.

5.6 Caracterização Eletroquímica

5.6.1 *Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial*

As medidas eletroquímicas foram obtidas no Potenciostato Palm-Sens utilizando-se uma célula eletroquímica com capacidade de 10 mL, contendo soluções dos complexos na concentração $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 e perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, como eletrólito suporte, previamente desaerados sob temperatura ambiente. O conjunto de eletrodos empregados foi um eletrodo de trabalho de platina ($\sim 20 \text{ mm}^2$), um eletrodo auxiliar de platina (35 mm^2) e Ag/Ag^+ como eletrodo de referência. Os voltamogramas cíclicos foram realizados numa faixa de potencial entre -1,0 e 1,5 V, com velocidade de varredura de 200 e 100 mV.s^{-1} . Antes da obtenção dos voltamogramas, as soluções foram desaeradas com Nitrogênio.

5.7 Microbalança Eletroquímica de Cristal de Quartzo (MECQ):

As medidas de MECQ foram realizadas utilizando um sistema eletroquímico idêntico ao descrito no item anterior (5.6 Caracterização Eletroquímica), de forma que substituiu-se o eletrodo de trabalho por uma lâmina de quartzo recoberta com platina (rugosa) AT-cut com uma área ativa de $0,20 \text{ cm}^2$ com frequência fundamental de 9 MHz em uma microbalança da Seiko EG&G (modelo QCA 917) acoplada a um potenciostato/galvanostato da EG&G PAR. As medidas de microbalança eletroquímica foram obtidas em colaboração com o Prof. Dr. Ernesto C. Pereira (LIEC/Departamento de Química – UFSCar).

6. Preparação e Caracterização dos eletrodos modificados com os complexos obtidos

Diferentes tipos de eletrodos modificados com o complexo RuVPy , $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$, RuPic e Ruquo foram elaborados e caracterizados a fim de se avaliar as potencialidades eletroquímicas dos complexos.

Para a obtenção do eletrodo de pasta de carbono modificado utilizou-se uma

mistura de grafite com complexos de rutênio na proporção 25:1 m/m. Para isto, foram empregados os complexos RuVPy, Ru^{II}VPy, Rupic e Ruaquo, obtendo-se os respectivos eletrodos EPC/RuVPy, EPC/Ru^{II}VPy, EPC/Rupic e EPC/Aquo. Estes sólidos foram homogeneizados com um agente aglutinante (Parafina) na proporção de 20% massa/massa durante 10 min num almofariz de vidro para posteriormente serem empacotados em uma seringa de 1 mL acoplada a um fio metálico de cobre para o contato elétrico (~ 6 mm de diâmetro). O esquema da preparação do EPC é ilustrado na Figura 34.

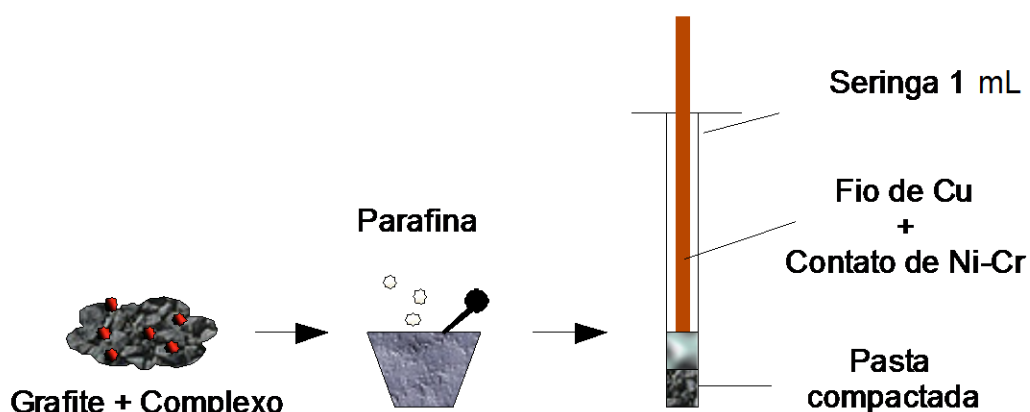


Figura 34 – Esquema de preparo do EPC modificado com os complexos RuVPy, Ru^{II}VPy, Rupic e Ruaquo.

6.1 Caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados

6.1.1 *Voltametria Cíclica*

As medidas eletroquímicas dos eletrodos modificados com complexos foram realizadas no Potenciostato Palm-Sens. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em uma cela eletroquímica de capacidade 20 mL contendo uma solução de eletrólito suporte de NaCl 0,5 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH (acertados com soluções de HCl). Como conjunto de eletrodos usou-se contra-eletrodo de Pt (35 mm²), eletrodo de referência Ag/AgCl e como eletrodo de trabalho os Eletrodos de Pasta de Carbono (EPC) dos complexos RuVPy, Ru^{II}VPy e Ruaquo. Os voltamogramas cíclicos foram realizados numa faixa de potencial que variou entre -0,8 a 1,5 V, com diferentes velocidades de varreduras.

6.1.2 Voltametria de pulso diferencial

Voltamogramas de pulso diferencial dos complexos RuVPy, Ru^{II}VPy e Ru^{III}aq foram obtidos no Potenciostato Palm-Sens utilizando as mesmas condições da voltametria cíclica anteriormente citadas, com a velocidade de varredura de 30 mV.s⁻¹, com tempo de pulso de 0,07 s, com incremento de pulso de 0,025 V e incremento de potencial de 0,005 V.

7. Limpeza das lâminas utilizadas como suporte na obtenção dos diferentes tipos de filmes.

7.1 Lâminas de vidro recobertas com óxido de estanho dopado com flúor (FTO), silício e quartzo:

Banharam-se as lâminas condutoras (FlexiTec, resistência de 10 a 15 Ω /m e/ou condutividade de 0,1 a 0,06 (Ω /m)⁻¹) por 10 minutos em clorofórmio aquecido, após secou-se com jato de N₂. Em seguida banhou-se em álcool isopropílico aquecido por 10 minutos e após secou-se novamente com N₂.

7.2 Lâminas de quartzo recobertas com ouro:

Preparou-se uma solução de clorofórmio e metanol (50/50 em volume) banharam-se as lâminas e sonificou-se esta solução por alguns minutos. Secaram-se as lâminas com N₂.

8. Formação de Filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) do RuVPy

8.1 Condições utilizadas para obtenção de Filmes de Langmuir:

Os filmes de Langmuir do RuVPy foram fabricados em uma cuba de Langmuir KSV 5000 equipada com sensor de Wilhelmy para medidas de pressão de superfície. Água ultrapura (18,2 M Ω .cm) obtida em um sistema Millipore Simplicity foi utilizada como subfase e mantida em torno de 20°C. O complexo RuVPy foi

dissolvido em CH_2Cl_2 a fim de se obter uma concentração de 1 mg/mL e após ser espalhado na subfase aquosa esperou-se cerca de 15 minutos para a evaporação do solvente e estabilização da monocamada. A seguir utilizou-se 20 mm/min de velocidade de compressão para formação dos filmes de Langmuir.

Para obtenção das curvas de histerese seguiu-se o mesmo procedimento descrito acima, fixando-se a pressão de superfície em 30 mN/m para realizar as compressões e descompressões consecutivas.

8.2 Condições utilizadas para fabricação de Filmes LB:

Os filmes LB do RuVPy foram fabricados transferindo os filmes de Langmuir, descrito no tópico anterior, da subfase aquosa para uma superfície sólida com o auxílio de um braço mecânico (*dipper*). Os filmes foram comprimidos com velocidade de compressão das barreiras de 3,5 mm/min até atingir a pressão superficial de transferência em 30 mN/m. Antes de iniciar a transferência dos filmes de Langmuir esperou-se 15 minutos para a estabilização da monocamada mantendo a pressão alvo constante. A transferência do filme de Langmuir para uma superfície sólida foi feita com velocidade de subida e descida do *dipper* de 3 e 2 mm/min, respectivamente.

9. Caracterização dos filmes Langmuir e LB do complexo RuVPy

9.1 Espectroscopia de Absorção e Reflexão na Região do infravermelho – Módulo Polarizado

Os espectros na região do infravermelho do filme Langmuir do RuVPy sobre subfase aquosa ultrapura foram obtidos utilizando o espectrofotômetro KSV/PMI modelo 550. A Cuba de Langmuir foi configurada de modo que o feixe de luz atinge a monocamada com um ângulo de incidência determinado de 80 °. A luz recebida é continuamente modulada entre polarização s e p, com uma frequência elevada. Isso permite medição simultânea de espectros para as duas polarizações, a diferença destas frequências de polarizações fornece informações específicas de superfície e a soma destas serve como espectro de referência. Como os espectros são medidos simultaneamente, o efeito do vapor d'água é largamente reduzido.

9.2 Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos filmes LB do RuVPy depositados sobre placa de silício (Aldrich) (51 camadas) foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu, modelo FTIR 8400.

9.3 Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível

As medidas de absorção na região do ultravioleta-visível dos filmes LB do RuVPy depositados sobre placas de quartzo recoberta com óxido de estanho dopada com flúor (FTO) (FlexiTec, resistência de 10 a 15 Ω /m e/ou condutividade de 0,1 a 0,06 (Ω/m)⁻¹) contendo 1, 5, 11, 21 e 31 camadas foram realizadas no espectrofotômetro Hitachi modelo U-2900.

9.4 Voltametria Cíclica dos filmes LB

Os voltamogramas cíclicos dos filmes LB foram obtidos em cela eletroquímica de capacidade de 20 ml contendo três eletrodos: contra-eletródo de Pt (0,72 cm²), eletródo de referência Ag/AgCl e como eletródo de trabalho os filmes LB contendo 1, 5, 11 e 21 camadas com o RuVPy (0,8 cm²) depositados sobre FTO (FlexiTec). Utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH. Os voltamogramas cíclicos foram realizados numa faixa de potencial entre 0 e 0,8 V, em diferentes velocidades de varredura. As medidas eletroquímicas foram realizadas no Potenciostato Palm-Sens.

9.5 Microscopia de Força Atômica (AFM) de contato dos Filmes LB

As imagens de AFM foram obtidas usando um microscópio de força atômica da Shimadzu SPM 9500-J3 no modo “*tapping*”, utilizando uma ponta de prova de Si, a área de varredura foi de 10x10 μm^2 .

As medidas de AFM de contato dos filmes LB contendo 1, 5, 11 e 21 camadas depositadas sobre lâminas de FTO foram obtidas em colaboração com a Prof^a Dr^a Lucimara Stolz Roman do Departamento de Física – UFPR.

9.6 Microbalança Cristal de Quartzo (Nanogravimetria):

O crescimento dos diferentes números de camadas (1, 3, 5, 7, 9, e 11) do filme LB do complexo RuVPy foi acompanhado com o auxílio da técnica de Microbalança Cristal de Quartzo. A cada camada depositada sobre a lâmina de quartzo recoberta com ouro AT-cut da Stanford Research Systems, Inc. realizou-se a medida de massa por cm^2 . A área ativa do eletrodo foi de $1,37 \text{ m}^2$ e frequência fundamental de 5 MHz. A determinação da massa foi realizada utilizando a equação de Sauerbrey⁶⁵. As medidas de microbalança foram obtidas no Grupo de Polímeros Bernard Gross do IFSC/ USP-São Carlos.

10. Preparação e caracterização eletroquímica dos filmes *casted* e *dip-coated*

Filmes *dip-coated* dos complexos RuVPy e Ru^{II}VPy foram obtidos pela imersão e emersão de uma lâmina de FTO na solução concentrada de cada complexo em CHCl_3 . Os filmes *casted* dos complexos RuVPy e Ru^{II}VPy foram obtidos pelo gotejamento de uma solução concentrada em CHCl_3 de cada complexo sobre uma lâmina de FTO. Estes eletrodos foram secos sob atmosfera ambiente durante 15 min antes do uso. Não se obtiveram filmes *dip-coated* e *casted* para o complexo Ruauquo devido a pouca solubilidade do mesmo em CHCl_3 .

Os voltamogramas cíclicos dos filmes *dip-coated* e *casted* foram obtidos em cela eletroquímica de 20 mL contendo três eletrodos: contra-eletrodo de Pt ($0,72 \text{ cm}^2$), eletrodo de referência Ag/AgCl e como eletrodo de trabalho os filmes *dip-coated* e *casted* dos complexos RuVPy e Ru^{II}VPy depositados sobre lâminas de FTO ($\sim 1 \text{ cm}^2$). Utilizou-se como eletrólito suporte uma solução de NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH (acertados com soluções de HCl) e utilizando-se também H_2SO_4 e CH_3COOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para estudos de eletrólitos. Os voltamogramas cíclicos foram realizados numa faixa de potencial que variou entre -0,1 e 1,3 V, em diferentes velocidades de varredura. As medidas eletroquímicas foram realizadas no Potenciostato Palm-Sens.

11. Estudos Catalíticos

11.1 Equipamentos utilizados na catálise de hidrogenação

A reação catalítica de hidrogenação ocorreu em um Reator Parr 4842 conectado com um módulo de controle de temperatura, rotação e manômetro digital de pressão. O reator foi conectado a uma linha de H₂ de alta pressão com capacidade de 250 atm.

Para análise da reação de hidrogenação utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC-17A acoplado a uma interfase gráfica, software Shimadzu GC-Glass versão 2.0. Foi utilizada uma coluna capilar apolar (DB1) de procedência Supelco.

11.2 Sistema Homogêneo de Hidrogenação do Ciclohexeno

Em um autoclave de 75 mL de capacidade foi adicionado o complexo RuVPy (0,009g ou 0,013 mmol), CH₂Cl₂ (20 mL), ciclohexeno (0,7 mL ou 6,9 mmol) e 3 gotas de tretilamina. A autoclave foi fechada e conectada a uma linha de H₂ e esta foi purgada por 3 vezes e então pressurizada com 51 Psi de H₂. O sistema foi fechado e mantido em agitação magnética a 80°C por 24 hrs. Após este período o sistema foi despressurizado e a mistura reacional foi analisada por cromatografia gasosa. Evaporou-se o solvente para análise em RMN de ³¹P e ¹H. Utilizou-se D₂O como solvente e os deslocamentos químicos são reportados em relação ao H₃PO₄ (85%).

A reação catalítica e suas caracterizações foram realizadas em colaboração com a mestrandia Claudia Rodrigues sob a supervisão do Prof. Dr. Alzir A. Batista (Departamento de Química – UFSCar).

11.3 Sistema Homogêneo e Heterogêneo de Oxidação Cicloocteno

11.3.1 Imobilização do Complexo RuVPy em Esferas de Sílica

Todos os solventes e reagentes utilizados foram de grau comercial ou analítico.

11.3.2 Método Sol-gel hidrolítico ácido

Em um erlenmeyer de 100 mL pesou-se 6 mg do complexo Ru4Vpy e adicionou-se 15 mL de THF. À solução vermelha do complexo adicionou-se 3 mL de tetraetilortosilicato, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ou TEOS (Synth) e 1 mL de H_2O acidificada com uma gota de uma solução de HCl 6 mol L^{-1} (Merck). Deixou-se esta mistura sob agitação magnética a temperatura ambiente por 2 horas. A solução formada tornou-se alaranjada. Não houve formação de sólido inicialmente, a solução obtida foi deixada em repouso por um dia e após o tempo de repouso observou-se a formação de um sólido com aspecto vítreo alaranjado, o qual foi seco na estufa (70°C). O sólido foi lavado exaustivamente com acetonitrila (Synth) e não foi observada a presença do complexo na solução de lavagem, evidenciado pela ausência de cor da solução de lavagem e pela quantificação do complexo por espectroscopia de UV-Vis. Este procedimento garantiu que todo o complexo ficou retido na sílica.

11.3.3 Medidas Físicas – Caracterização do sólido

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Medidas de RPE foram efetuadas com amostras sólidas pulverizadas, o sólido foi acondicionado em tubo de quartzo e levado para análise no aparelho. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, em espectrômetro Bruker ESP 300E na banda-X (aproximadamente 9,5 GHz). Estas medidas foram realizadas no Departamento de Química da UFPR.

UV-Vis

A concentração de complexo no suporte $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ foi calculada a partir da análise do sobrenadante após formação do sólido (em um espectrofotômetro de UV-Vis HP 8452 Diode array) onde calculou-se o número de mols imobilizado a partir da

absorbância da banda d-d correspondente ao complexo. O compósito (complexo imobilizado em sílica) também foi caracterizado a partir de emulsões dos sólidos em Nujol ou CCl_4 (Merck).

11.3.4 Catálise

Todos os substratos foram desaerados com argônio antes de serem utilizados. Todos os reagentes utilizados foram de grau comercial ou analítico.

Para a reação de catálise em meio heterogêneo, foi adotado o seguinte procedimento: em um tubo de 1,5 mL pesou-se cerca de 15 mg do complexo imobilizado na forma vítrea ou macerada denominado RuSGA e a massa correspondente de iodosilbenzeno de tal forma a manter uma relação molar 1:50 catalisador/oxidante. Os sólidos foram desaerados com argônio para a eliminação do O_2 , adicionou-se 380 μL de solvente (acetonitrila:diclorometano, na proporção 1:1) e 110 μL de substrato (cicloocteno). A reação foi realizada sob atmosfera inerte, agitação magnética, temperatura ambiente e ao abrigo da luz. O tempo de reação foi de 1 h, após este tempo adicionou-se 50 μL de sulfito de sódio em acetonitrila como inibidor da reação. Em seguida extraiu-se 500 μL da reação fazendo-se sucessivas lavagens e centrifugações. O extrato foi avolumado para 2 mL, retirou-se uma alíquota (500 μL), adicionou-se 20 μL do padrão interno (n-octanol) e analisou-se por cromatografia gasosa. Processo semelhante foi adotado para as reações em meio homogêneo. Neste caso, os processos de extração não foram necessários, e utilizou-se metanol para a solubilização do iodosilbenzeno restante na reação, e o extrato foi avolumado. Separou-se 500 μL da reação para a realização das análises de cromatografia gasosa.

Como cicloocteno foi utilizado como substrato, por se tratar de um composto mais passível a oxidação adotou-se um procedimento de purificação (utilizando-se uma coluna de alumina) a fim de se eliminar qualquer óxido existente antes da reação catalítica.

A reação de oxidação para a catálise heterogênea foi realizada na proporção molar de 1:50:5000 (catalisador/oxidante/substrato), sendo feita também em meio homogêneo para fins de comparação ⁶⁶⁻⁶⁷. A reação de oxidação de cicloocteno levou a produção de um único produto, o ciclooctenóxido conforme ilustrado na Figura 35.

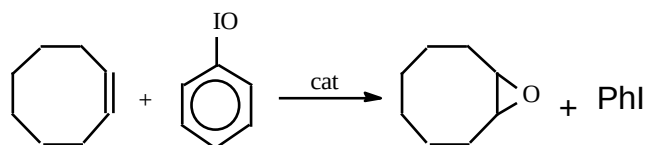


Figura 35: Reação de oxidação do cicloocteno na presença de iodosilbenzeno

Curva de Calibração

A quantificação dos produtos de reação catalítica foi realizada por cromatografia gasosa no equipamento Shimadzu com um computador acoplado onde os cromatogramas foram registrados. Utilizou-se de uma curva de calibração, obtida pela determinação de diferentes concentrações do produto na presença de uma concentração fixa de um padrão interno.

A padronização interna nos processos cromatográficos é o método utilizado para quantificar os produtos. Foi feito um gráfico relacionando a razão da quantidade de matéria do produto possível esperado na reação de oxidação (cicloocteóxido) pela quantidade de n-octanol (padrão interno) versus a razão da área de produto pela área de n-octanol.

A equação da reta utilizada para a quantificação do produto de reação é dada abaixo, onde A é a área de pico obtida no cromatograma para o produto e padrão interno e N é a quantidade de matéria dos compostos:

Oxidação do Cicloocteno

$$\frac{A_{\text{ciclooctenóximo}}}{A_{\text{octanol}}} = 0,00562 + \frac{N_{\text{ciclooctenóximo}}}{N_{\text{octanol}}} \times 1,32239 \quad [22]$$

A catálise oxidativa homogênea e heterogênea bem como a imobilização e as caracterizações do compósito de sílica com complexo foram realizadas na UFPR- Departamento de Química- pela aluna de doutorado Kelly A. D. de F. Castro do laboratório de Química Inorgânica sob supervisão da Prof^a Dra. Shirley Nakagaki com base em trabalhos já publicados na literatura^{66, 67}.

12. Estudo teórico da estrutura do complexo RuVPy:

Para obtenção da estrutura otimizada do RuVPy foram realizados cálculos teóricos com o pacote de programas Gaussian 03⁷⁶. O nível de teoria empregado foi o B3LYP/lanl2dz. A função de base lanl2dz foi utilizada visto que descreve todos os átomos que estão presentes na molécula⁷⁷. A partir da estrutura otimizada foi obtido o mapa de potencial eletrostático do complexo em estudo, o qual foi visualizado pelo programa Molekel 5.3⁷⁸. Os cálculos computacionais foram realizados pelo aluno Leandro Scorsin, bolsista PIBIC, orientado pela Prof^a Dra Barbara Celânia Fiorin lotada no Departamento de Química da UEPG.

Resultados e Discussões

1. Síntese do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)]

O interesse na obtenção do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] surgiu devido à continuidade do estudo da série de complexos contendo a unidade “[RuCl_n(dppb)L]”, onde L = ligante N-heterocíclico. Verificou-se da literatura que muitas são as aplicações para compostos mononucleares de Ru^{III} já que são compostos de fácil obtenção e relativa estabilidade^{9-11,19,20}. O uso do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] como precursor deve-se a relativa inércia química do ligante cloreto e facilidade de labilização do ligante aqua. A labilização deste ligante foi evidenciada na obtenção de outros complexos de rutênio, tal como o [Ru(bpy)₂Cl(BPEB)]PF₆ e [Ru₃O(CH₃COO)₆(py)₂(BPEB)]PF₆ (bpy= 2,2'-bipiridina, BPEB= *trans*-1,4-bis[2-(4-piridil)etil]-benzeno), obtidos a partir do precursor [Ru(bpy)₂Cl₂(H₂O)]⁺^{68,73}.

A reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] com o ligante livre 4-vinilpiridina na proporção 1:1,1 mol (complexo/ligante) em CH₂Cl₂ formou um sólido vermelho com bom rendimento (71%). A escolha pelo ligante 4-vinilpiridina surgiu da possibilidade de trabalhar com um composto que poderia vir a formar ligações poliméricas, característica esta discutida em trabalhos de Franco C.V. (UFSC)^{22, 24, 27-31}.

Em testes de solubilidade observou-se que o complexo RuVPy é solúvel em solventes clorados (CH₂Cl₂, CH₃Cl), em solventes coordenantes (CH₃CN, DMSO) e insolúvel em solventes polares (água, MeOH, EtOH) e solventes apolares (benzeno, hexano, éter).

O complexo RuVPy sintetizado foi caracterizado por análise elementar, espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de absorção na região do ultravioleta- visível e por técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica, pulso diferencial), cuja descrição segue no item 2.

2. Caracterização do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)]

Segundo resultados obtido da análise elementar o complexo RuVPy apresenta a formulação C₃₅H₃₅NP₂Cl₃Ru (MM = 738,71 g.mol⁻¹), uma vez que os valores teóricos estão próximos dos experimentais (Tabela 4), com erros relativos menores que 10%.

Tabela 4: Valores de % CHN calculado para o complexo RuVPy, encontrado por análise elementar e o erro relativo obtido.

	Calculado (%)	Experimental (%)
C	56,90	56,40
H	4,73	4,52
N	1,90	2,06

Através da análise das pastilhas do RuVPy em KBr obteve-se o espectro de Infravermelho ilustrado na Figura 36:

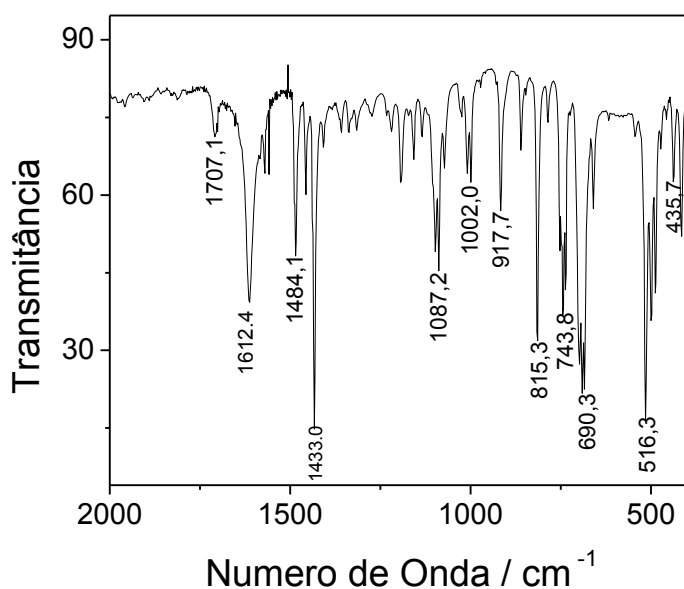


Figura 36: Espectros de absorção na região do infravermelho do complexo RuVPy em pastilha de KBr.

As principais bandas que são observadas para o complexo RuVPy estão apresentadas com seus respectivos estiramentos na Tabela 5.

Tabela 5: Atribuições dos estiramentos mais importantes observados para o complexo RuVPy em pastilha de KBr (valores em cm^{-1}).

Complexo	$\nu(\text{Ru-N})$	$\nu(\text{Ru-P})$	$\nu(\text{C-C})$	$\nu(\text{P-C})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
$[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{VPy})]$	435	516	1484	516, 1002, 1087	1433

A banda de forte intensidade em 690 cm^{-1} é característica da presença dos ligantes bifosfínicos, em 1433 cm^{-1} é atribuída à deformação angular assimétrica fora do plano $\nu(\text{C-H})$ do anéis aromáticos. A banda em 516 cm^{-1} foi atribuída ao $\nu(\text{P-C})$ e ao $\nu(\text{Ru-P})$, sendo que o $\nu(\text{P-C})$ também podem ser observadas em 1002, 1087 e 1484 cm^{-1} . O $\nu(\text{Ru-Cl})$ foi observado em regiões abaixo de 300 cm^{-1} em outras medidas de infravermelho, contudo na Figura 36 estes estiramentos não estão evidentes devido a baixa resolução do espectro. Assim como para os complexos da série *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{L}]$ (L= piridina e 4-metilpiridina)⁸, as bandas de absorção $\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ e $\nu(\text{C-H})_{\text{Alifáticos}}$ característicos dos ligantes piridínicos resultam coincidentes com as bandas do ligante bifosfínico. A banda do estiramento $\nu(\text{Ru-N})$ pode ser vista em 435 cm^{-1} . Estas atribuições foram baseadas na série análoga⁸. Ainda no espectro se nota a presença de uma banda em $1612,4 \text{ cm}^{-1}$ atribuída à deformação $\gamma(\text{O-H})$, a qual pode ser atribuída a algum traço de água presente na amostra.

A partir das soluções de RuVPy $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em CHCl_3 realizaram-se medidas de espectroscopia na região do UV-Vis (Figura 37).

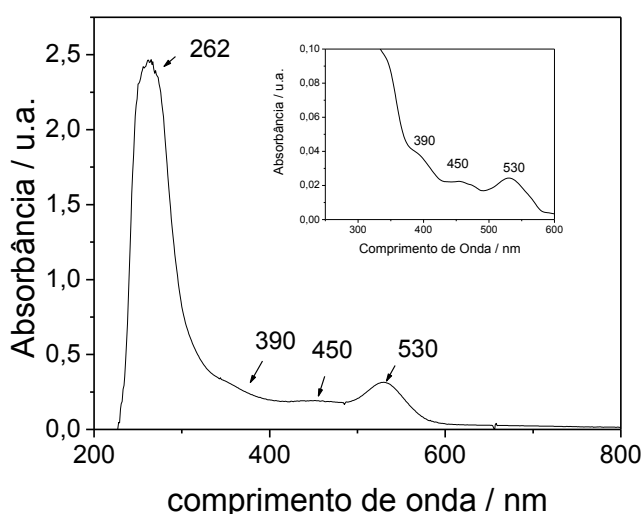


Figura 37: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo RuVPy em solução de $0,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (ilustrado na Figura inserida) em CHCl_3 .

A similaridade no perfil do espectro do RuVPy com o espectro do complexo precursor implica uma configuração meridional dos ligantes cloretos⁴. A banda de grande intensidade na região do ultravioleta (262 nm, $\epsilon = 85530 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos dos ligantes VPy e dppb. A banda em torno de 390 nm ($\epsilon = 3900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e o ombro em torno de 450 nm ($\epsilon = 2250 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), que podem ser melhores visualizados na Figura 37 inserida, é atribuído às transições de transferência de carga do ligante para metal (TCLM), $L(\sigma) \rightarrow \text{Ru(III)}(\text{eg})$ ⁶⁴ ou metal para ligante (TCML). A banda em torno de 390 nm foi atribuída à transição de transferência de carga do rutênio para o P, devido ao caráter π -acceptor do fósforo em relação aos demais ligantes. Baseado em estudos da série $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{L}]$ (L= piridina e 4-metilpiridina)^{8,34,35}, o ombro em torno de 450 nm foi atribuído à transição TCLM do N do anel N-heterocíclico para o Ru e a banda de forte intensidade ($\epsilon = 2460 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) em torno de 530 nm é atribuída à transição TCLM do $\text{Cl}(\text{p}\pi) \rightarrow \text{Ru(III)}(\text{eg})$ ⁶⁴.

Medidas de ressonância paramagnética eletrônica do complexo RuVPy em solução (CH_2Cl_2) resultaram num espectro com três valores de tensor g (Figura 38).

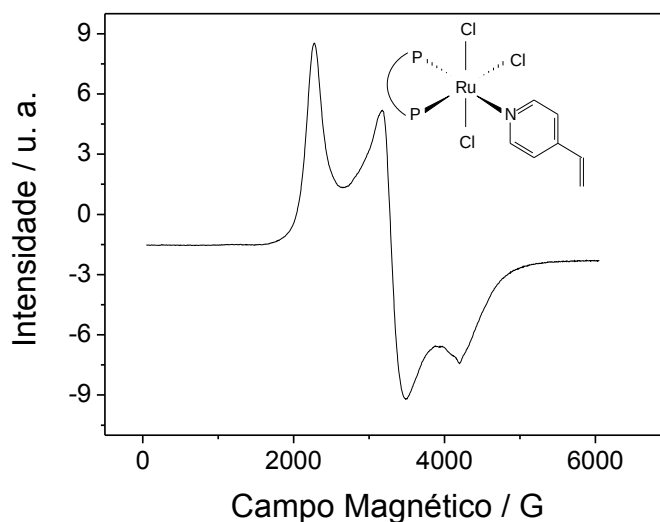


Figura 38: Espectro de RPE do complexo RuVPy em CH_2Cl_2 , a 77K.

O perfil observado no espectro de RPE do complexo RuVPy é típico de espécies de Ru^{III} com distorções rômbricas ($g_1 = 2,40$, $g_2 = 2,00$ e $g_3 = 1,69$) similar aos complexos do tipo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{L}]$, conforme apresentado na Tabela 6. Esta técnica traz mais uma evidência da substituição do ligante aqua pelo 4-vinilpiridina.

Tabela 6: Valores do tensor-g obtidos nos espectros de RPE (em estado sólido) para a série de complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)L] (L= N-heterocíclicos).

Complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)L]	g₁	g₂	g₃	g_M[*]	Ref.
[RuCl ₃ (dppb)(py)]	2,93	2,03	1,60	2,19	8
[RuCl ₃ (dppb)(Mepy)]	2,48	2,10	1,86	2,15	8
[RuCl ₃ (dppb)(4-CNpy)]	2,88	2,06	1,66	2,20	64
[RuCl ₃ (dppb)(4-VPy)]	2,40	2,00	1,69	2,03	Neste trabalho
[RuCl ₃ (dppb)(1,4-dt)]	2,87	2,15	1,73	2,25	12

g_M^{*} é a média aritmética dos valores de g

Baseado na simetria rômica espera-se que os três cloretos encontrem-se na posição meridional, como para os demais complexos dessa série^{8, 12, 64}. Estes resultados corroboram com a estrutura sugerida do *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-VPy)], ilustrada na figura inserida do espectro (Figura 38).

3. Caracterização Eletroquímica do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)]

3.1 Voltametria Cíclica e voltametria de pulso diferencial do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] em meio não aquoso

A fim de avaliar o comportamento eletroquímico do complexo RuVPy realizou-se estudos de voltametria cíclica do composto dissolvido em diclorometano e obteve-se o perfil voltamétrico ilustrado na Figura 39

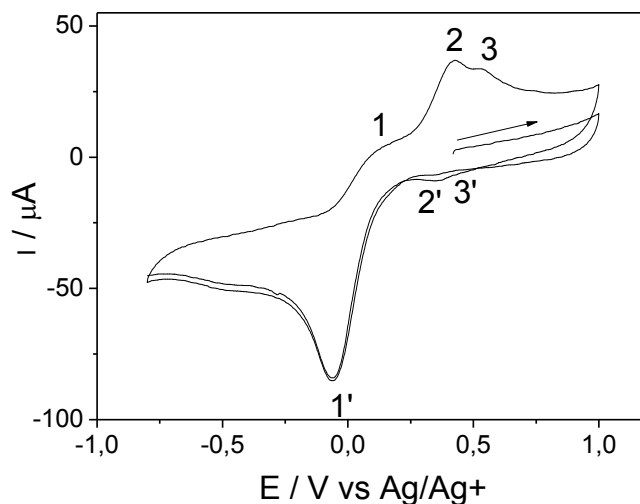
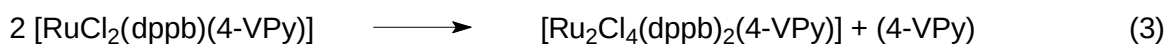
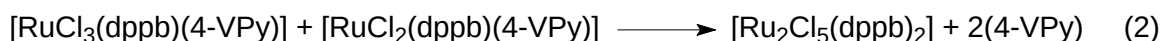
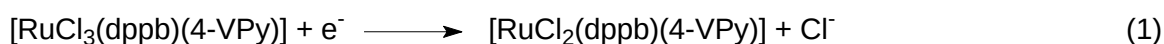


Figura 39: Voltamogramas cíclicos do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) vs Ag/Ag⁺.em CH₂Cl₂/PTBA 0,1 mol L⁻¹ a 100mV.s⁻¹

Nos voltamogramas cíclicos do complexo RuVPy observaram-se três picos de oxidação com valores de E_{pa} em 0,07, 0,42 e 0,54 V (picos 1, 2 e 3 respectivamente, Figura 39) que surgiram após a redução do centro metálico em -0,07 V (pico 1', Figura 39), o que caracteriza a formação de novas espécies em solução durante o processo redox. Baseado no mecanismo proposto em estudos de Wohnrath K.⁸ atribuiu-se o pico catódico em -0,07 V à redução do RuVPy (equação 1 do mecanismo proposto) e os picos anódicos 1, 2 e 3 ao processo redox $\text{Ru}_2^{\text{II/III}} \rightarrow \text{Ru}_2^{\text{III/III}} \rightarrow \text{Ru}_2^{\text{II/III}}$ do complexo binuclear de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (equação 2), já conhecido na literatura⁶⁴. O pico em 0,54 V também foi atribuído ao processo redox $\text{Ru}_2^{\text{II/III}} \rightarrow \text{Ru}_2^{\text{III/III}} \rightarrow \text{Ru}_2^{\text{II/III}}$ do complexo binuclear inédito $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-VPy})]$ (equação 3) e ao processo $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ do complexo mononuclear $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-VPy})_2]$ (equação 4) que se forma em solução e que posteriormente foi sintetizado conforme descrito no item 4.4 da parte experimental.



A figura 40 traz o voltamograma cíclico do complexo binuclear de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ obtido e caracterizado em trabalho de Wohnrath K.⁶⁴ A similaridade dos três potenciais de pico anódico (E_{pa}) em 0,10, 0,66 e 0,71 V, respectivamente, confirmam a proposição da etapa 2 do mecanismo proposto, de modo que os picos 5 e 4 foram atribuídos ao processo $\text{Ru}_2^{\text{III/II}}/\text{Ru}_2^{\text{III/III}}$ e os picos 1, 2 e 3 ao $\text{Ru}_2^{\text{II/III}} \rightarrow \text{Ru}_2^{\text{III/III}}$.

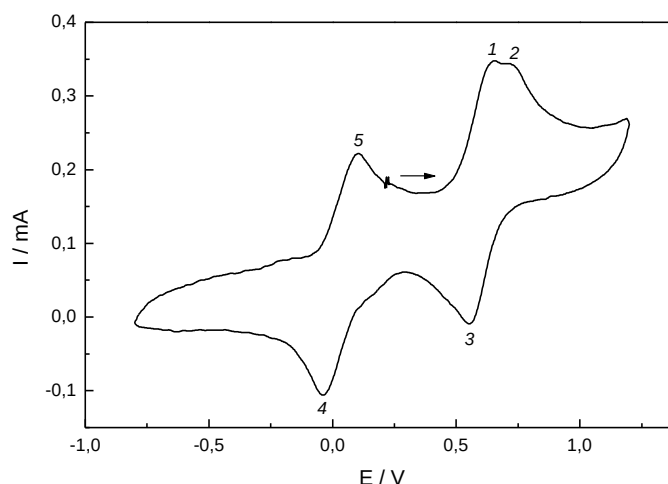


Figura 40: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ vs Ag/AgCl em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PTBA}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV.s^{-1} , adaptada de 64.

Para a confirmação da atribuição do processo em 0,54 V (equação 4 do mecanismo) onde ocorre a formação do complexo com dois ligantes 4-vinilpiridina, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-VPy})_2]$ ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$), sintetizou-se este a partir da reação do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com excesso deste ligante, na proporção 1:2,1 mol (descrito no item 4.4 da parte experimental). O produto da síntese foi caracterizado por RMN ^{31}P , FTIR e UV-Vis, cujos resultados das caracterizações podem ser visualizados no item 4.

No estudo eletroquímico do $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ em solução (Figura 41) verificou-se a presença de um único pico processo redox com $E_{pa}=0,51 \text{ V}$ idêntico ao valor encontrado para o comportamento eletroquímico deste complexo imobilizado em superfícies sólidas (matriz de carbono) e próximo ao valor de E_{pa} apresentado na Figura 39. Os resultados do complexo de $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ imobilizado em superfícies sólidas podem ser vistos com mais detalhes no item 5.

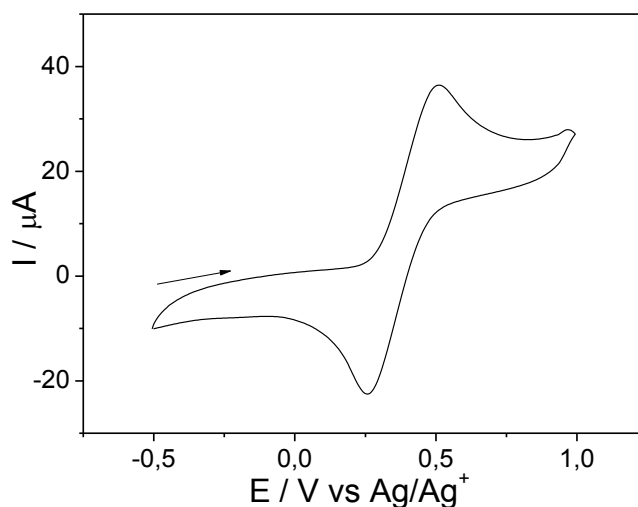


Figura 41: Voltamograma cíclico do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) vs Ag/Ag^+ em CH_2Cl_2 / PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV.s^{-1} .

O outro complexo binuclear inédito $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-VPy})]$ que foi sugerido formar durante a redução do RuVPy (equação 3) apresenta dois picos com $E_{\text{pa}} = 0,42$ e $1,4 \text{ V}$ em solução (picos 1 e 2 da Figura 42). Estes processos foram atribuídos aos processos de oxidação do $\text{Ru}_2^{\text{II/III}} \rightarrow \text{Ru}_2^{\text{III/III}} \rightarrow \text{Ru}_2^{\text{III/IV}}$, dos fragmentos “(P-P)ClRu(μ -Cl) $_3$ ” e “(VPy)(P-P)Ru”, respectivamente. O processo em $0,42 \text{ V}$ (pico 1), é atribuído à oxidação do centro metálico da unidade “(P-P)ClRu(μ -Cl) $_3$ ”, pois este rutênio encontra-se mais rico em elétrons em relação ao rutênio do fragmento “(VPy)(P-P)Ru”, pela presença dos cloretos. Esta afirmação está em concordância com o observado em estudos da série de complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2\text{L}]$ (L= N-heterocíclico)⁶⁴.

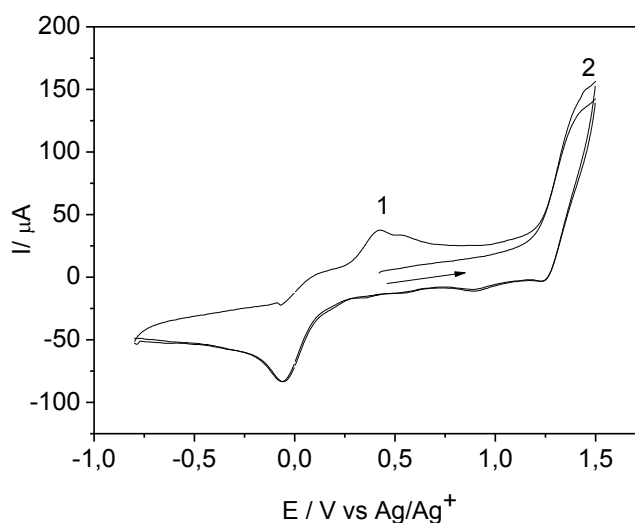


Figura 42: Voltamogramas cíclicos do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) vs Ag/Ag⁺ na faixa de potencial entre -0,8 a 1,5 V em CH₂Cl₂/ PTBA 0,1 mol L⁻¹ a 100 mV.s⁻¹

Na tabela 7 são resumidos os valores potenciais encontrados para os complexos do tipo [Ru₂Cl₄(dppb)₂L] com diferentes ligantes.

Tabela 7: Valores de E_{pa} para complexos do tipo [Ru₂Cl₄(dppb)₂L].

Complexo [Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₂ L]	E _{pa}	Referência:
L= 4-vinilpiridina	0,42 e 1,40V	Neste trabalho
L= 4-metilpiridina	0,48 e 1,47V	64
L= DMSO	0,40 e 1,10V	64
L=4-cianopiridina	0,57 e 1,50V	64
L= piridina	0,40 e 1,30V	64

Para certificar se o processo em 0,4 V é realmente devido à sobreposição dos processos do fragmento "(P-P)ClRu(μ-Cl)₃" do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂L] Wohnrath K. e colaboradores⁶⁴ realizaram a síntese *in situ*, numa célula eletroquímica a partir do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂], o qual atuou como precursor. Verificou-se inicialmente o desaparecimento de um único processo registrado para o complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂], e a seguir verificou-se o surgimento de dois processos (0,4 e 1,4 V) com a adição do ligante L na proporção 1:1. Espectros de RMN ³¹P da solução deste estudo mostraram três conjuntos de sinais sugerindo a formação do complexo em questão [Ru₂Cl₄(dppb)₂L]⁶⁴.

A técnica de voltametria de pulso diferencial foi utilizada para observar melhor definição dos picos anódicos e catódicos que surgem na caracterização eletroquímica do complexo RuVPy em solução. A Figura 43 apresenta os voltamogramas de pulso nas varreduras anódica e catódica do complexo RuVPy.

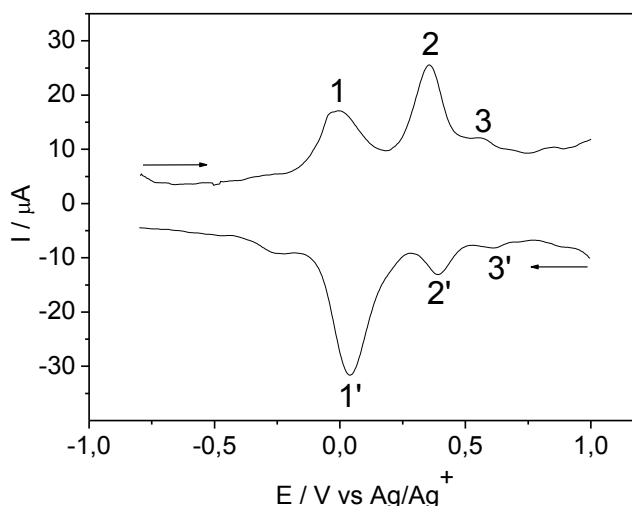


Figura 43: Voltamogramas de pulso diferencial do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) vs Ag/Ag⁺ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PTBA } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 100 mV.s^{-1} .

No voltamograma da varredura anódica podem ser visualizados os picos em -0,01, 0,35 e 0,55 V que caracterizam o processo redox do complexo binuclear de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, observado anteriormente nos voltamogramas cíclicos (Figura 39 e 40). No voltamograma da varredura catódica são visualizados três picos em 0,04, 0,39 e 0,61 V. O pico em 0,04 V foi atribuído à redução do RuVPy que leva a formação do intermediário de reação “ $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-VPy})]$ ”. Portanto, a presença de três processos redox que surgem na redução do RuVPy foi confirmada por esta técnica e que por consequência leva a confirmação do mecanismo proposto com a formação das outras espécies de Ru descritas.

3.2 Microbalança eletroquímica de cristal de quartzo complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{VPy})]$ em meio não aquoso

Além do mecanismo eletroquímico proposto para o complexo RuVPy em solução é de fundamental importância o conhecimento dos fluxos de carga e de massa através da interface eletrodo/solução para o entendimento molecular da

relação entre estrutura e natureza físico-química das espécies que participam da reação e o fenômeno eletroquímico em si⁶⁹. Medidas de variação de massa foram realizadas utilizando-se a técnica de microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) na tentativa de quantificar a formação das novas espécies ($[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-VPy})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-VPy})_2]$, uma vez que esta técnica pode ajudar na identificação de processos de adsorção e dissolução de ânions e/ou outras espécies não eletroativas^{29,30,70}. A MECQ apresenta-se ainda como uma ferramenta poderosa no estudo de reações eletroquímicas que produzem modificações na interfase eletrodo/eletrólito em uma magnitude suficiente para ser detectada pela técnica. Esta também destaca-se como uma técnica de baixo custo relativo quando comparada a outras utilizadas em eletroquímica⁶⁹. A Figura 44 traz o voltamograma cíclico da reação eletroquímica do complexo RuVPy em solução não aquosa e a curva de variação de massa em função do potencial obtido aplicando a relação de Sauerbrey⁶⁹ (equação 20).

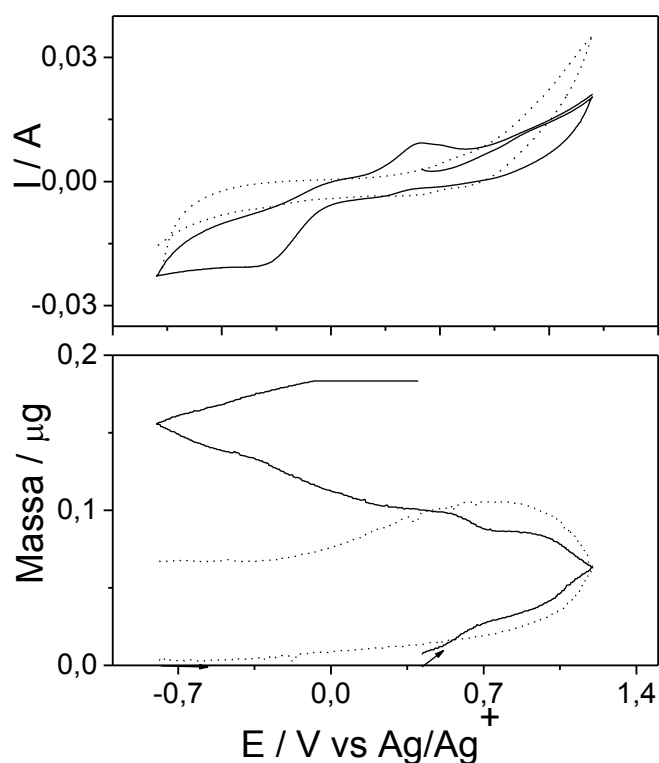


Figura 44: Voltamogramas cíclicos e a correspondente variação de massa na presença (—) do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e ausência do mesmo (----); em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PTBA } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ vs Ag/Ag^+ a 100 mV.s^{-1} .

Observa-se na Figura 44 um aumento de massa durante o processo redox, sendo um aumento acentuado durante o processo de redução do complexo (entre 1,2 e -0,8 V) o que indica a formação de novas espécies concordando com a primeira etapa do mecanismo proposto para esse processo. Percebe-se ainda que o eletrólito PTBA em uma solução de CH_2Cl_2 sem complexo também tem contribuição de massa durante o processo eletroquímico devido aumento de massa de aproximadamente 0,1 μg , contudo quando o complexo RuVPy está presente o aumento de massa é o dobro do observado quando se tem somente o eletrólito. A maneira encontrada para minimizar este efeito do eletrólito sobre o aumento de massa foi antecedente a cada estudo realizar uma etapa de condicionamento do eletrodo de trabalho (cristal de quartzo), o qual consistiu em realizar diversos ciclos a 50 mV/s somente na presença do eletrólito.

Após o condicionamento do eletrodo de trabalho, estudou-se o fenômeno de aumento de massa durante a voltametria cíclica do complexo RuVPy usando as mesmas condições iniciais variando-se somente a velocidade de varredura (Figura 45). Verificou-se que em uma mesma velocidade de varredura ocorre acúmulo de massa com a repetição do ciclo voltamétrico, o que indica que mais espécies são formadas durante o processo de redução e oxidação ao final de cada ciclo. Ao comparar três velocidades distintas (20, 30 e 50 mV/s) notou-se que em velocidades menores (20 e 30 mV/s) ocorre um acúmulo de massa maior que em 50 mV/s, isto ocorre devido a etapa de formação de novas espécies ser lenta. Testes com velocidades ainda menores foram realizados e apresentaram sinais voltamétricos indefinidos, logo optou-se por não usar velocidades inferiores a 20 mV/s.

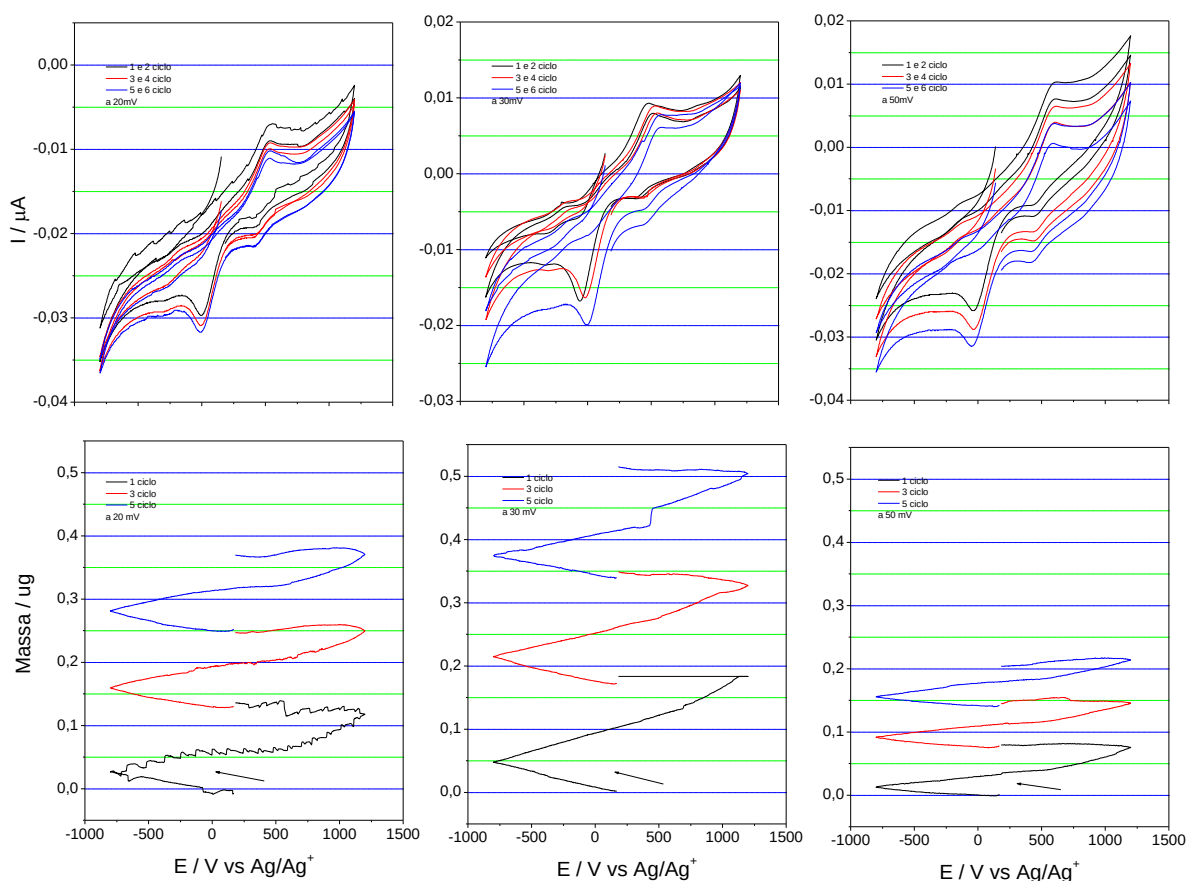


Figura 45: Voltamogramas cíclicos e a correspondente variação de massa do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PTBA } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ vs Ag/Ag^+ a 20, 30 e 50 mV.s^{-1} .

Tendo observado a formação de massa com o ciclo voltamétrico realizou-se ensaios potenciostáticos em diferentes tempos de deposição (10, 30 e 60 s) a fim de obter a formação de um filme do complexo RuVPy na superfície do eletrodo. A Figura 46 mostra o cronoamperograma da deposição potenciostática iniciada em $-0,02 \text{ V}$, onde se tem o início da redução do complexo RuVPy representado na primeira etapa do mecanismo proposto (Figura 39). Observou-se que até aproximadamente 15 s a massa depositada manteve-se constante, para o filme de 30 s obteve-se uma perda de massa e para o de 60 s um aumento de massa. Repetiu-se o estudo em todas as velocidades e verificou-se para o filme de 30 s um ligeiro aumento de massa diferente do observado no primeiro estudo o que nos levou a atribuir a perda de massa a um erro experimental.

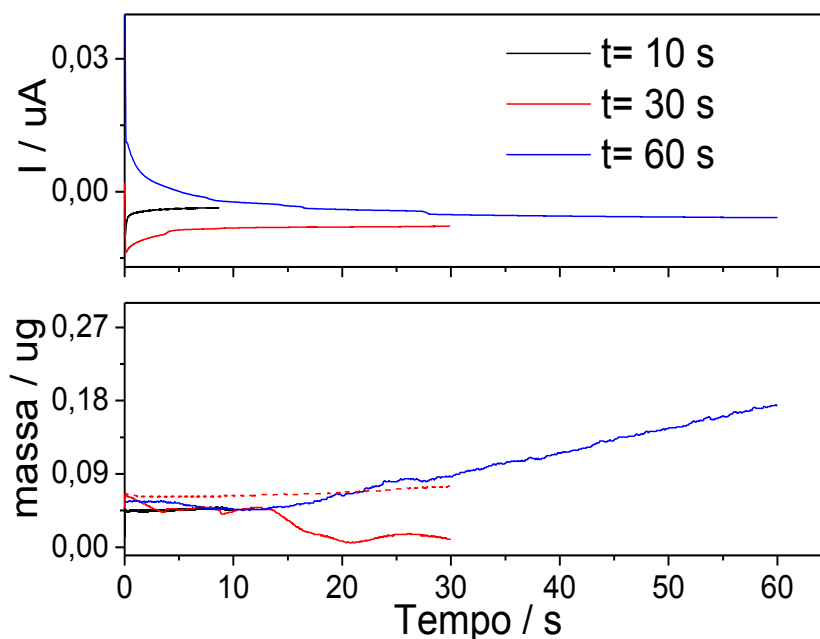


Figura 46: Cronoamperogramas com $E_{\text{deposição}} = -0,02 \text{ V}$ acompanhado pelas respectivas variações de massa do complexo RuVPy ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$); em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PTBA } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ vs Ag/Ag^+ em 10, 30 e 60 s.

Tendo realizado a deposição potencioestática os 3 filmes obtidos foram submetidos a ensaios de voltametria cíclica em 0,1M de PTBA/ CH_2Cl_2 (Figura 47), esperava-se que todos os filmes apresentassem processos redox característicos, contudo percebeu-se que perfil voltamétrico dos filmes de 10 e 30 s são bem semelhantes ao eletrodo limpo sem a presença dos filmes. A exceção ocorre com o filme de 60 s que apresentou de maneira discreta processo redox semelhante ao observado na eletroquímica da solução de complexo RuVPy (Figura 39).

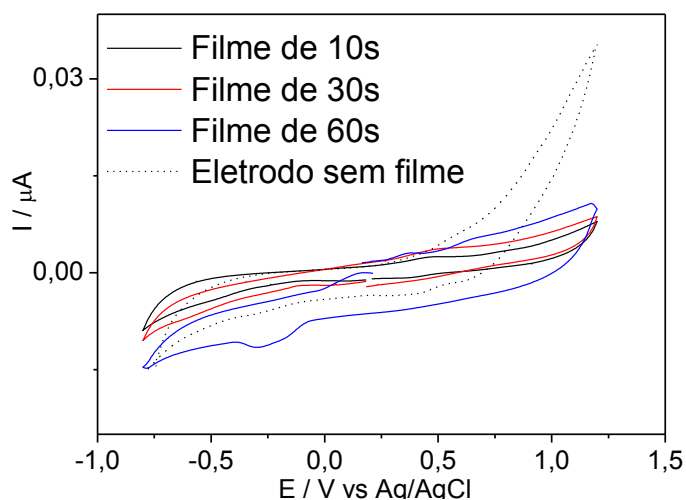


Figura 47: Voltamogramas cíclicos dos filmes potenciostáticos de 10, 30 e 60 s em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PTBA}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ vs Ag/Ag^+ a 30 mV.s^{-1} .

Com o objetivo de encontrar outro sistema de formação de filmes usando MECQ foi realizado o ciclo voltamétrico convencional na presença da solução de RuVPy e ao fim do mesmo retirou-se a solução de complexo da célula eletroquímica e adicionou-se somente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{PTBA}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. A Figura 48 mostra que novamente após a retirada da solução mãe o perfil voltamétrico assemelha-se ao perfil do eletrodo limpo, da mesma maneira que para as medidas com os filmes de 10 e 30 s obtidos por cronoamperometria. Analisando o respectivo perfil de variação de massa (Figura 48) percebe-se um aumento de massa durante a VC do complexo como conhecido, contudo na ausência da solução observa-se um novo aumento de massa o que pode ser atribuído à presença do eletrólito, fenômeno observado anteriormente.

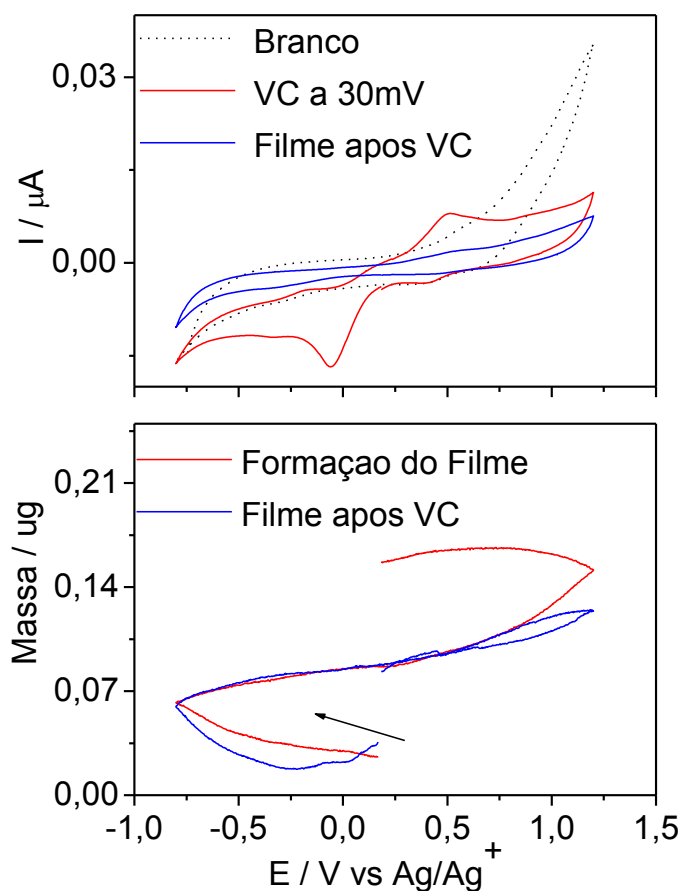


Figura 48: Voltamogramas cíclicos e as respectivas variações de massa do complexo RuVPy (1×10^{-3} mol L^{-1}) e na ausência; em $CH_2Cl_2/PTBA$ 0,1 mol L^{-1} vs Ag/Ag^+ a 30 $mV.s^{-1}$.

Apesar de ter conseguido minimizar o ganho de massa proveniente do eletrólito com o condicionamento do eletrodo de trabalho, o uso desta técnica não foi eficiente para quantificar separadamente o ganho de massa de cada complexo formado na redução do RuVPy. Este fato deve-se aos processos redox que originam estes complexos após a redução do Ru serem muito próximos entre si. No entanto, os estudos realizados com a MECQ comprovam que espécies diferentes do complexo RuVPy em solução estão sendo formadas na superfície do eletrodo uma vez que a frequência fundamental do cristal de quartzo é alterada quando realiza-se o ciclo voltamétrico.

4. Caracterização do complexo $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{VPy})_2$

Após a síntese *in situ* do complexo $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{VPy})_2$, $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$, na redução eletroquímica do complexo RuVPy , sintetizou-se o mesmo via química a fim de se comprovar sua estrutura e conseqüente perfil voltamétrico.

A Figura 49 ilustra o espectro de ^{31}P RMN do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$, onde observa-se um singlete em δ 41,8 ppm atribuído à presença de átomos de fósforo magneticamente equivalentes coordenados no complexo $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{VPy})_2$. Desta forma pode-se concluir que os dois ligantes 4-vinilpiridina estão em posição *trans*. O complexo obtido é similar ao obtido por Queiroz S. L. e colaboradores⁷¹, porém este autores utilizaram o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(\mu\text{-dppb})]$ em rota sintética diferenciada, onde o C_6H_6 foi utilizado como solvente, originando um complexo laranja, diferente do sólido amarelo obtido na síntese via Ruaquo.

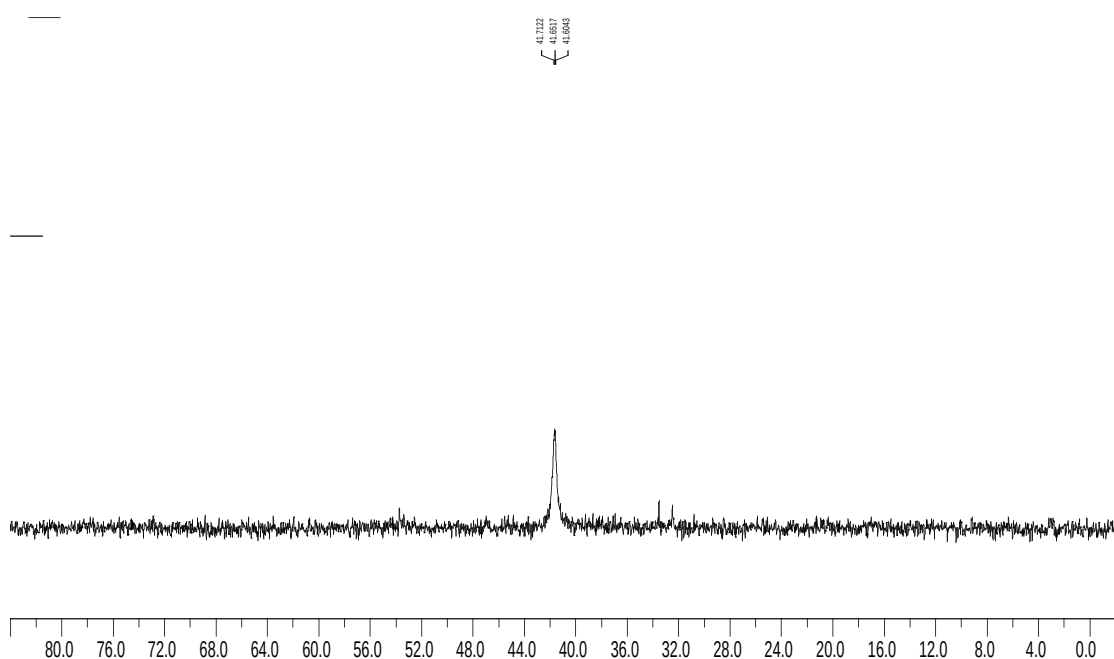


Figura 49: Espectro de ^{31}P RMN do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{VPy})_2]$, em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 200 MHz.

No espectro de ^{31}P RMN do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{VPy})_2]$ obtido por Queiroz S. e colaboradores⁷¹ foi observado um singlete em δ 39,9 ppm, cujo sinal é um pouco diferente do nosso trabalho, porém em outros métodos de caracterização verifica-se similaridade de resultados.

Realizou-se a análise espectroscópica do $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ na região do infravermelho em pastilha de KBr e obteve-se um espectro similar (Figura 50) ao do complexo RuVPy (Figura 36).

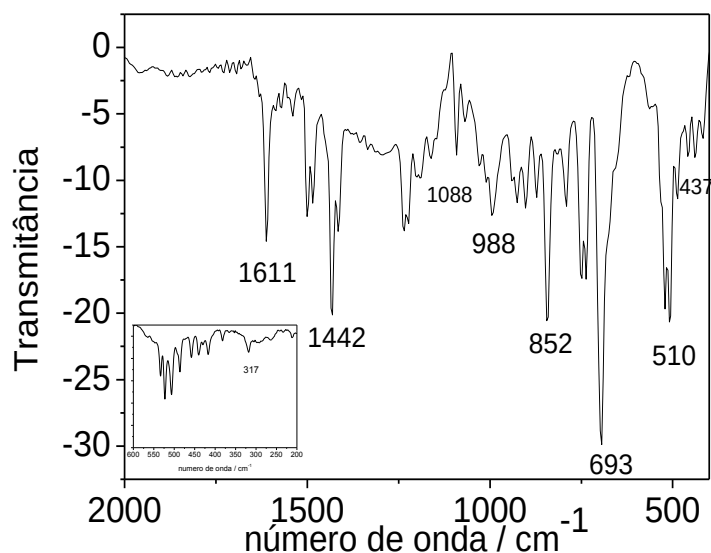


Figura 50: Espectro de absorção na região do infravermelho e infravermelho próximo (figura inserida) do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ em pastilha de KBr.

A tabela 8 apresenta os estiramentos característicos dos grupos indicados e mostra que as coordenações dos ligantes dppb e 4-vinilpiridina estão presentes.

Tabela 8: Atribuições dos estiramentos mais importantes observados para o complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ (valores em cm^{-1}).

Complexo	$\nu(\text{Ru-Cl})$	$\nu(\text{Ru-N})$	$\nu(\text{Ru-P})$	$\nu(\text{P-C})$	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{VPy})_2]$	317	437	693	510, 988, 1088	1442

Analogamente ao complexo obtido por Queiroz S. e colaboradores ⁷¹, o complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ em CHCl_3 apresentou uma banda na região do ultravioleta e bandas na região do visível conforme é observado nos espectros ilustrados na Figura 51.

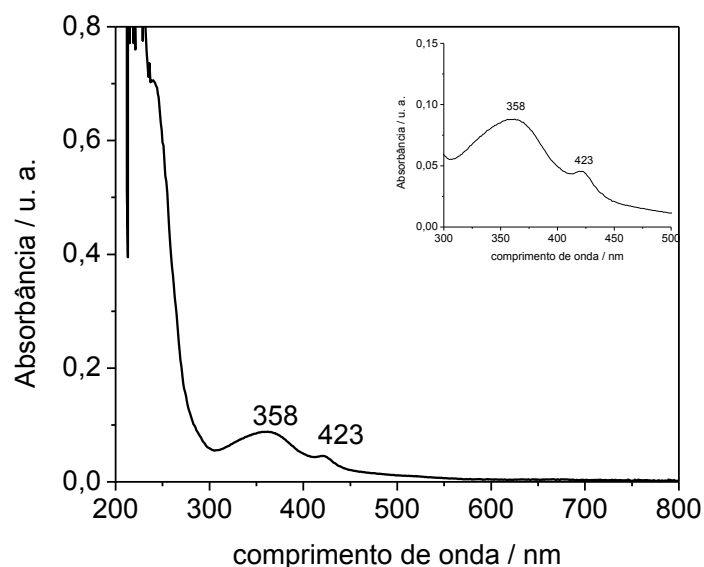


Figura 51: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ em solução $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

Na tabela 9 são apresentadas as atribuições das bandas e seus respectivos valores de absortividade molar, ϵ ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Tabela 9: Atribuições das bandas observadas para o complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ (valores em nm) e seus respectivos valores de absortividade molar, ϵ ($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Complexo	$\pi \rightarrow \pi^*_{\text{arom.}}$	$\text{P}_{(\sigma)} \rightarrow \text{Ru}^{\text{(II)}}_{(\text{eg})}$	$\text{N}_{(\sigma)} \rightarrow \text{Ru}^{\text{(II)}}_{(\text{eg})}$
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{VPy})_2]$	243(69500)	355(8950)	440 _{ombro} (4570)

Novamente as bandas observadas referentes a interações dos ligantes com o metal são similares as observadas por Queiroz S. e colaboradores⁷¹, que obteve uma banda em 355 nm ($3300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e um ombro em 440 nm ($850 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Estes dados juntamente com dados apresentados anteriormente de voltametria cíclica para o $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ em solução ($E_{1/2}=0,39 \text{ V}$), levam a confirmação da síntese deste partir do complexo precursor Ruaquo.

5. Caracterização eletroquímica no estado sólido do RuVPy e Ru^{II}VPy

5.1 Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC) modificado com RuVPy e Ru^{II}VPy

Ao estudar o complexo RuVPy em solução percebeu-se a necessidade de se realizar um estudo do complexo imobilizado em uma superfície eletródica, a fim de se analisar o processo redox Ru^{II}/Ru^{III} sem a interferência de intermediários de reação que se formam após a labilização de um cloreto com a oxidação do centro metálico. A figura 52, na mesma faixa de potencial e velocidade varredura utilizada para o estudo em solução, mostra um processo redox Ru^{II}/Ru^{III} caracterizado pelo surgimento de um único pico de oxidação próximo a 0,52 V semelhante ao que se encontra na literatura para complexos com estruturas similares.

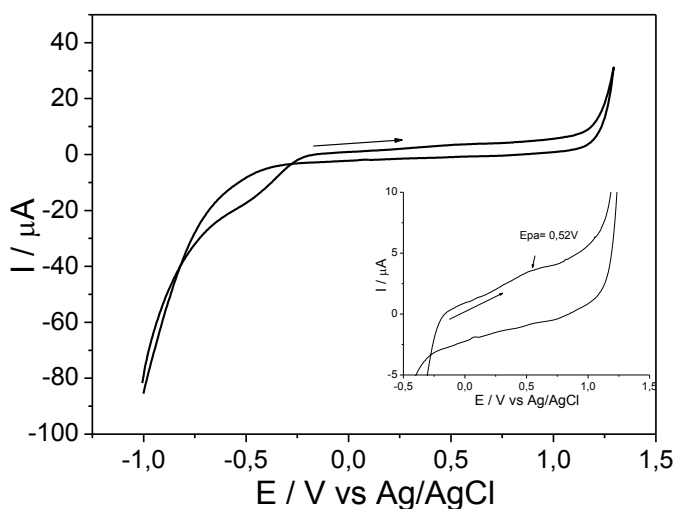


Figura 52: Voltamograma cíclico do EPC/RuVPy vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol.L⁻¹, pH= 1,0 a 100 mV s⁻¹.

Tendo conhecido o comportamento eletroquímico do composto RuVPy em uma vasta faixa de potencial diminuiu-se esta para realização de estudo eletroanalítico e para fins de comparação elaborou-se um segundo eletrodo com o complexo Ru^{II}VPy imobilizado em matriz sólida. Os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de pasta de carbono modificado com RuVPy ou Ru^{II}VPy na proporção 25:1 massa/massa (grafite/complexo) ocorreram em NaCl 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito suporte. Para estas medidas, os potenciais foram varridos no sentido positivo partindo-se de 0,0 V uma vez que a varredura em sentido contrário mostra o mesmo

perfil voltamétrico. Na sequência realizou-se medidas em diferentes valores de pH (Figura 52) a fim de se definir o melhor meio para o estudo do processo redox.

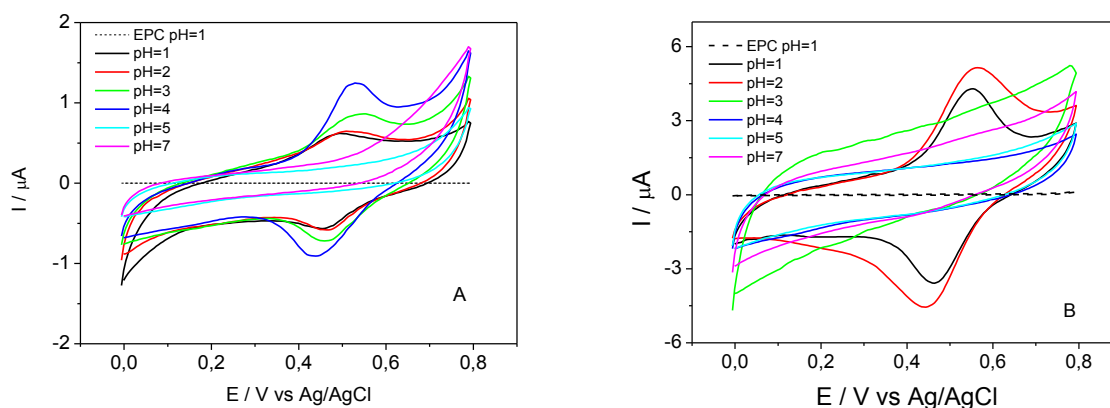


Figura 53: Voltamogramas cíclicos do EPC/RuVPy (A) e EPC/Ru^{II}VPy (B) em diferentes valores de pH vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, a 50mV s⁻¹. Nas duas figuras são apresentados os voltamogramas do EPC, sem modificação, (---) em pH=1.

Como pôde ser observado para os menores valores de pH os voltamogramas do RuVPy e do Ru^{II}VPy apresentaram apenas um processo redox com valores de $E_{1/2}$ = 0,47 e 0,50 V (Figura 53) (vs. Ag/AgCl), respectivamente. Este processo é característico do processo Ru^{II}/Ru^{III}, tal como observado para o complexo da mesma série, *mer*-[RuCl₃(dppb)(Mepy)], imobilizado em pasta de carbono⁹.

A presença de um único processo redox para o EPC/RuVPy e EPC/Ru^{II}VPy indica que não ocorre formação de novas espécies na superfície do eletrodo, uma vez que estes encontram-se homogêneamente inseridos na matriz de carbono. Contudo é interessante notar que os voltamogramas cíclicos destes dois complexos apresentam comportamento semelhante nas condições estudadas o que é coerente com o que se observa em estudos de espectroscopia de UV-Vis (Figura 54) onde verifica-se a oxidação do complexo de Ru^{II} em meio ácido. Acredita-se que o centro metálico de cada complexo apresenta valência III neste meio e quando aplica-se o potencial inicial de varredura ambos passam ao estado reduzido Ru^{II}.

Um indício de que o processo de redução do centro metálico do RuVPy e Ru^{II}VPy está ocorrendo no início da varredura de potencial está no fato de que os valores de corrente observados na região inicial dos voltamogramas cíclicos são negativos até ca. 0,2 V (Figura 53 A) e até 0,1 V (Figura 53 B) (vs. Ag/AgCl). A menor faixa de potencial nos voltamogramas do EPC/Ru^{II}VPy pode ser devido ao fato do processo de oxidação do centro metálico do Ru^{II}VPy ser mais rápido e por

este motivo uma quantidade maior de complexo sofre o processo de transferência de carga. Estes valores negativos podem estar relacionados também a componente resistiva, pois tratam-se de eletrodos espessos, o que significa que não apenas espécies na superfície do eletrodo sejam oxidadas, mas também algumas espécies no interior da pasta. A componente resistiva nasce da necessidade de que contra íons migrem da solução para o interior da pasta a fim de que a oxidação de espécies neste local seja possível.

Outro fenômeno observado na Figura 53 B são os maiores valores de corrente para o EPC/Ru^{II}VPy quando comparados aos EPC/RuVPy, isto é explicado analisando a estruturada do complexo de Ru^{II} que apresenta dois grupos vinílicos ligados ao centro metálico que podem estar disponibilizando mais densidade eletrônica para o metal. O efeito de contribuição em termos de densidade eletrônica também pode ser evidenciado por espectroscopia de UV-Vis, onde se observa uma banda muito intensa para o complexo de Ru^{II} em relação ao complexo de Ru^{III} (360 nm) (Figura 54). Sabe-se que a maior simetria existente para o Ru^{II}VPy é também reponsável por esta característica espectroscópica, o que esta diretamente relacionada com a presença dos 2 grupos VPy trans a bifosfina.

Na Figura 53 A nota-se ainda que o eletrólito nos valores de pH 1 a 4 pode ser utilizado para o complexo RuVPy, pois todos os voltamogramas cíclicos resultaram um processo redox definido, contudo em pH 1 se observa um voltamograma mais reversível. Portanto, este valor foi escolhido para continuar os demais estudos dos referidos eletrodos. A similaridade do valor de pH em relação ao trabalho EPC/Rupic desenvolvido por Santos e colaboradores.⁹ para o sistema de determinação simultânea de dopamina e ácido ascórbico, nos permite afirmar que a presença de íons H⁺ facilita a transferência de elétrons entre o complexo e a superfície do eletrodo. A fim de compreender um pouco mais tal influencia dos íons H⁺ no processo de oxiredução dos complexos de rutênio realizou-se medidas espectroscópicas na região do ultravioleta-visível com os complexos em solução de CH₂Cl₂ em diferentes valores de pH (Figura 54).

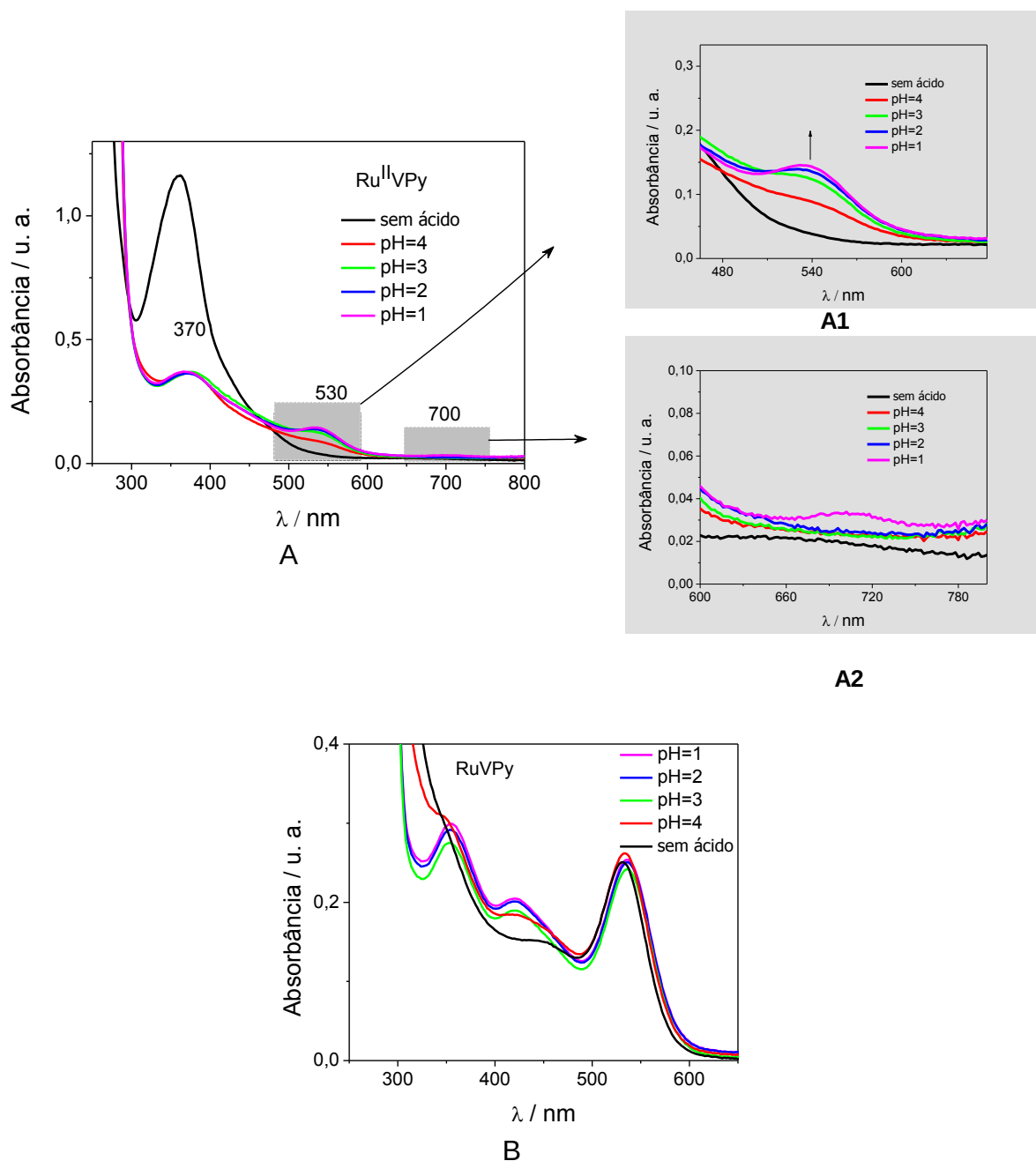


Figura 54: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível dos complexos $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ (A, A1 e A2) e RuVPy (B) ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 , em diferentes valores de pH.

Percebeu-se que para o complexo RuVPy com a adição de ácido ocorreu uma melhor definição das bandas de absorção sem nenhum deslocamento significativo (Figura 54 B), diferente do que se observa para o complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ onde duas novas banda surgem em 530 e 700 nm (Figura 54 A, A1 e A2), indicando uma alteração na esfera de coordenação do complexo. De acordo com as atribuições que foram feitas nos estudo de UV-Vis para os complexos, a banda em

530 nm é referente à transição N-Ru e a banda em 700 nm esta atrelada a transição P-Ru como descrito por Wohnrath e colaboradores³⁴ em filmes LB do complexo Rupic. Logo os dados obtidos de UV-Vis nos indicam que na presença de ácido os dois complexos passam a apresentar o mesmo estado de oxidação (Ru^{III}) uma vez que o $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ que é amarelo passa a cor vermelha. Este fato pode vir a justificar a presença de um único processo redox em aproximadamente 0,5 V para os dois compostos quando imobilizados em diferentes eletrodos.

Tendo elucidado um pouco mais o comportamento dos dois complexos frente ao pH ácido deu-se continuidade nos estudos de voltametria utilizando pH 1 em diferentes velocidade de varredura (10 a 100 mV.s^{-1}), Figura 55, para analisar a natureza do processo de transferência de elétrons.

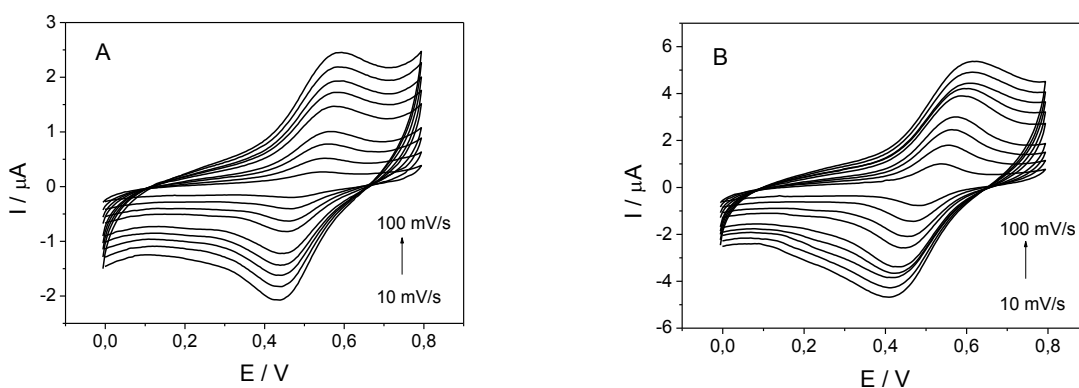


Figura 55: Voltamogramas cíclicos do EPC/RuVPy (A) e EPC/ $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ (B) em diferentes velocidades de varredura vs. Ag/AgCl em NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, pH= 1,0.

A partir dos voltamogramas acima se obteve uma relação com a corrente de pico anódica (I_{pa}) e as velocidades de varredura (Figura 56 A e B). Para o complexo RuVPy observou-se relação linear tanto com a velocidade de varredura e/ou raiz quadrada da velocidade de varredura, porém verificou-se que o valor do coeficiente da reta é mais próximo da unidade para a relação entre I_{pa} vs v (Figura 56 A), o que permite concluir que se trata de um processo quase reversível característico de espécies imobilizadas⁶⁰. A mesma relação não foi observada para o complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$, de forma que o valor do coeficiente da reta é mais próximo da unidade para a relação entre I_{pa} vs $v^{1/2}$ (Figura 56 B) para baixas velocidades de varredura, indicativo de processo difusional.

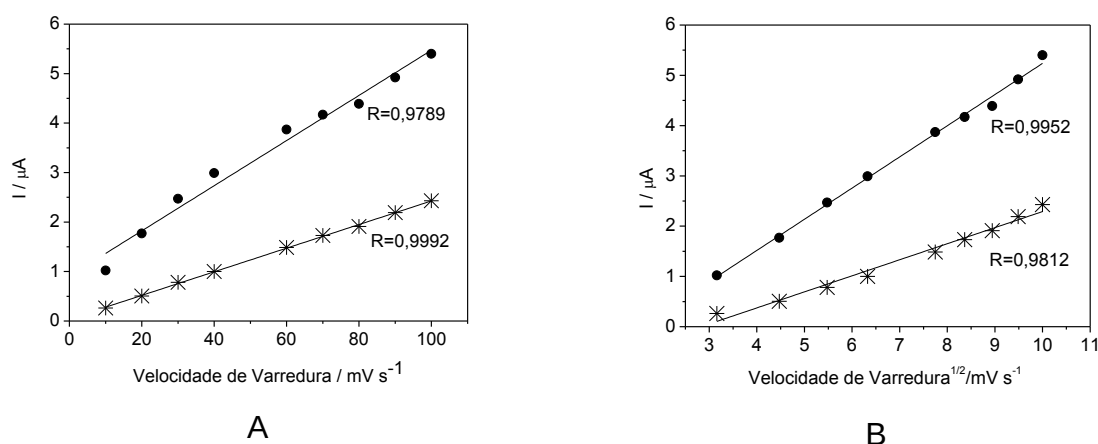


Figura 56: Correlação entre corrente de pico anódica e velocidade de varredura: (A); e corrente de pico anódica e raiz da velocidade de varredura (B) para o EPC/RuVPy (*) e EPC/Ru^{II}VPy (•), vs Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH= 1,0.

O comportamento redox do complexo RuVPy indica que o processo de transferência de carga ocorre principalmente em espécies presentes na superfície do eletrodo. Já para o complexo Ru^{II}VPy, o comportamento difusional é um indicativo que a transferência de carga estende-se da superfície até espécies presentes no interior da pasta. Esta conclusão é corroborada pela relação de potencial de pico anódico *versus* velocidade de varredura, de modo que o complexo de Ru^{II} apresenta maior deslocamento de E_{pa} com o aumento da velocidade do que seu complexo análogo de Ru^{III}, como pode ser observado na Figura 57. Este deslocamento nos valores de E_{pa} para o complexo Ru^{II}VPy para potenciais mais positivos pode indicar que o processo de transferência de carga neste caso seja mais rápido o que proporciona que os processos redox ocorram também em espécies do interior da pasta. Isto também pode ser comprovado ao analisar-se os valores de corrente de pico anódico, os quais são mais altos (Figura 58) para o complexo Ru^{II}VPy indicando que maior número de espécies sofrem processo de oxidação.

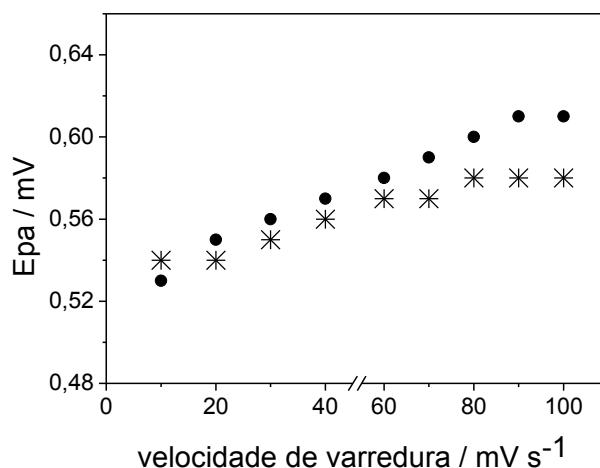


Figura 57: Correlação entre potencial de pico anódico e velocidade de varredura para o EPC/RuVPy (*) e EPC/Ru^{II}VPy (●) vs Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH 1,0.

No estudo de repetibilidade do EPC/RuVPy e EPC/Ru^{II}VPy (Figura 58) realizado com 100 ciclos de varredura nas mesmas condições acima, verificou-se que a corrente de pico anódica permanece próxima a 2 μ A para o complexo RuVPy e 5 μ A para o complexo Ru^{II}VPy o que indica que tratam-se de eletrodos estáveis sem grandes variações de corrente.

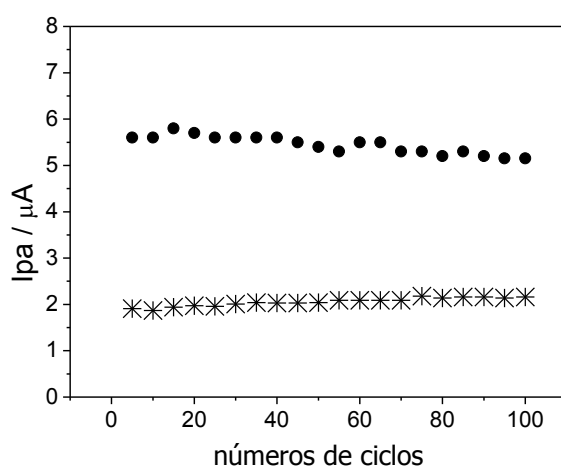


Figura 58: Variação do número de ciclos com a corrente de pico anódica do EPC/RuVPy (*) e EPC/Ru^{II}VPy (●) vs Ag/AgCl em NaCl 0.5 mol L⁻¹, a 50 mV.s⁻¹, pH 1.

5.2 Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC) modificado com outros complexos da série $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$

Tendo conhecido o perfil eletroquímico do complexo RuVPy immobilizado em pasta de carbono realizou-se um estudo comparativo deste em relação a outros compostos da série $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{L}]$. Para isto, preparou-se três eletrodos de pasta de carbono com os complexos Ruaquo, Rupic e RuVPy nas mesmas condições, conforme descrito no item 6 da parte experimental. Inicialmente estudou-se o pH do meio por voltametria cíclica a 50 mV s^{-1} . Analogamente ao RuVPy, em pH 1 o EPC/Rupic apresentou um único processo redox com potencial de meia onda ($E_{1/2}$) em 0,47 V (Figura 59), também atribuído ao par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$.

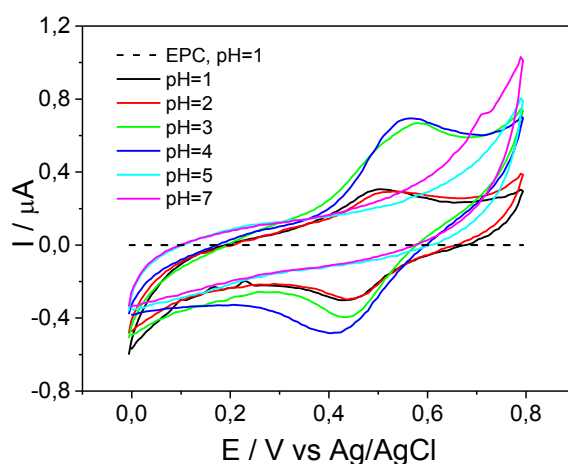


Figura 59: Voltamogramas cíclicos em diferentes valores de pH, a 50 mV.s^{-1} do EPC/Rupic vs. Ag/AgCl em $\text{NaCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ a 50 mV s^{-1} . Para efeito de comparação é apresentado o voltamograma do EPC, sem modificação (---) em pH=1.

O EPC do complexo precursor, Ruaquo, apresentou um potencial de meia onda em torno de 0,43 V em pH 1, conforme é ilustrado na Figura 60. Da mesma forma que para o complexo RuVPy, em pH 5 e 7 este eletrodo apresentou grande corrente capacitiva, o que comprova a necessidade de pH ácido para facilitar a transferência de elétrons.

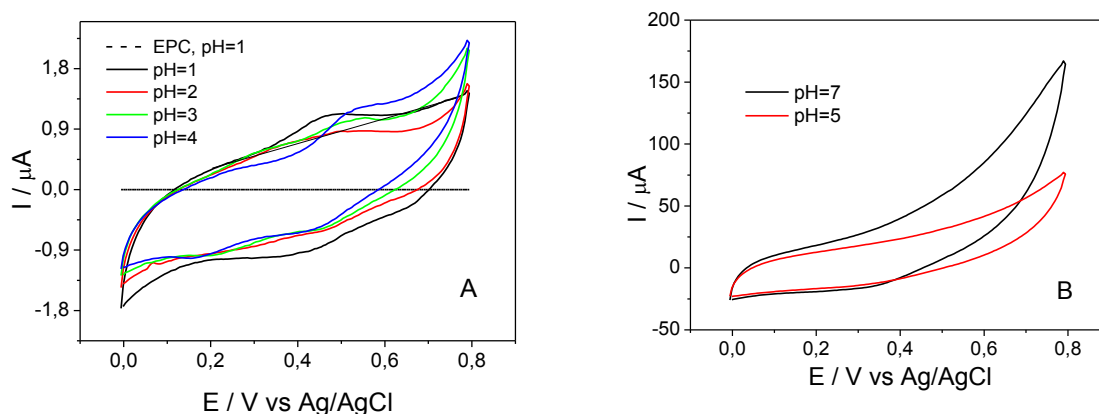


Figura 60: Voltamogramas cíclicos para o EPC/Ruaquo em diferentes valores de pH (A e B) vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol.L⁻¹ a 50mV.s⁻¹. Para efeito de comparação é apresentado o voltamograma do EPC, sem modificação (---) em pH=1.

Na Figura 61 é apresentada uma comparação da variação de potencial em função do pH para estes três eletrodos. Nota-se que os valores de E_{pa} para os três eletrodos EPC/Ruaquo, EPC/RuVPy e EPC/Rupic são muito próximos em pH=1 (0,48, 0,49 e 0,49 V, respectivamente) o que indica que a densidade eletrônica ao redor do metal é pouco afetada pela mudança do ligante L e não é afetada pela variação da basicidade do ligante ($pK_{a4-Mepy}$ = 6,02 e pK_{a4-VPy} = 5,62). Isto ocorre porque os parâmetros de basicidade são geralmente determinados em meio aquoso, e neste caso os complexos estão em estado sólido, imobilizado numa superfície eletródica.

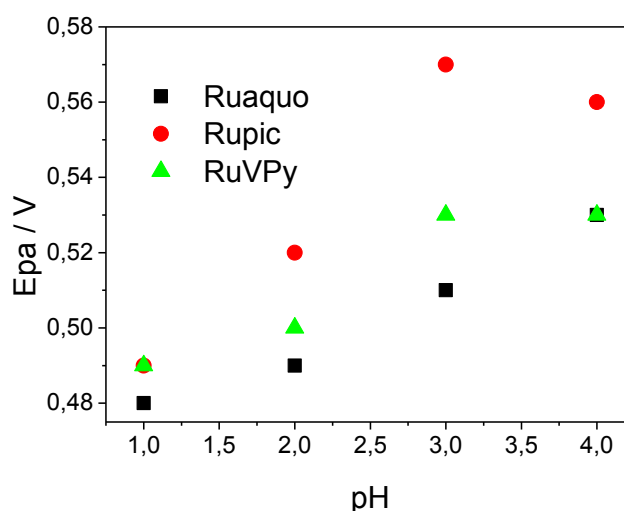


Figura 61: Relação E_{pa} vs pH= 1, 2, 3 e 4 para os complexos Ruaquo, RuVPy e Rupic vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, a 50 mV.s⁻¹

Ainda deste estudo, observa-se na variação da corrente em função do pH (Figura 62), que os EPC modificado com os complexos RuVPy e Rupic apresentaram maior corrente de pico nos valores de pH 3 e 4. Contudo, analisando os dados de potenciais em conjunto aos dados de corrente verifica-se que o pH 1 é mais atraente uma vez que os eletrodos apresentam valores de correntes intermediárias e menor valor de E_{pa} . É interessante ressaltar que os resultados em valores de pH 5 e 7 não foram registrados devido apresentarem somente corrente capacitiva.

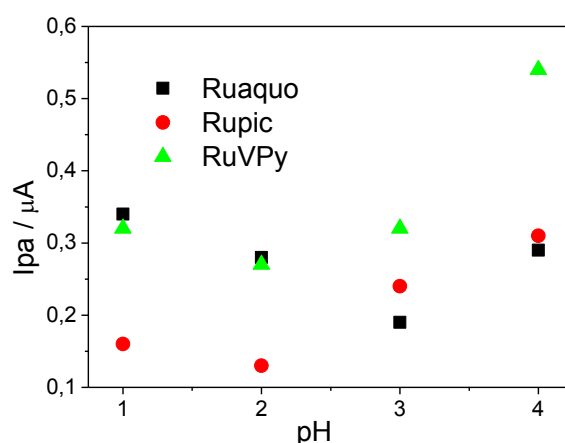


Figura 62: Relação I_{pa} vs pH= 1, 2, 3 e 4 para os complexos Ruaquo, RuVPy e Rupic vs. Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹ a 50 m.V.s⁻¹.

5.3 Estudo comparativo entre os diferentes tipos de imobilização para os complexos RuVPy e Ru^{II}VPy

Outro estudo comparativo foi obtido com resultados de voltametria cíclica com os complexos RuVPy e Ru^{II}VPy imobilizados em diferentes superfícies, a fim de avaliar a influência de mais um grupo VPy coordenado ao centro metálico. Para isto, medidas eletroquímicas dos eletrodos baseados em filmes LB (somente o RuVPy), *casted*, *dip-coated* e EPC foram realizadas nas mesmas condições.

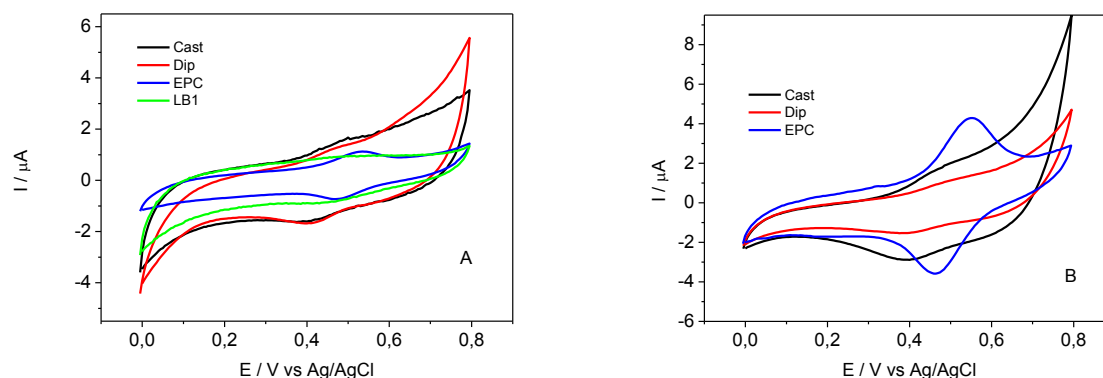


Figura 63: Voltamogramas cíclicos para RuVPy (A) e Ru^{II}VPy (B) imobilizados em diferentes superfícies vs. Ag/AgCl; em NaCl 0,5 mol.L⁻¹ a 50mV.s⁻¹, pH=1.

A Tabela 10 apresenta os valores de potencial de meia onda e valores variação de corrente de pico (ΔI_p) dos voltamogramas cíclicos dos referidos eletrodos.

Tabela 10: Valores de $E_{1/2}$ e ΔI_p extraídos das medidas de VC dos eletrodos em diferentes imobilizações, em solução de 0,5 mol L⁻¹ de NaCl, pH=1 a 50 mV.s⁻¹.

Complexo Eletrodo		LB 1 camada	<i>Casted</i>	<i>Dip-coated</i>	EPC
RuVPy	$E_{1/2}$ (V)	0,45	0,44	0,44	0,49
	ΔI_p (μA)	0,12	0,16	0,41	0,52
Ru ^{II} VPy	$E_{1/2}$ (V)	--	0,44	0,45	0,50
	ΔI_p (μA)	--	1,02	0,28	0,16

*(valores obtidos em duplicatas)

Ao analisar os valores de $E_{1/2}$ do complexo RuVPy nos eletrodos, percebeu-se que nos filmes LB, *casted* e *dip-coated* e EPC resultaram um pouco distintos o que é atribuído aos diferentes tipos de imobilização. Ao comparar o valor de ΔI_p do filme LB contendo 1 camada (0,12 μA) com um eletrodo espesso e sem organização molecular, tal como o filme *casted* (0,16 μA), verificou-se que mesmo a quantidade de complexo no filme LB ser muito menor que no filme *casted*, a intensidade de corrente é atribuído à organização propiciada pela técnica LB. Eletrodos espessos e sem organização molecular tal como o *casted* possuem grande corrente capacitiva

devido à presença de aglomerados na superfície do eletrodo, o que dificulta o transporte de cargas dentro do eletrodo. Esta característica ajuda a explicar o grande valor de ΔI_p encontrado para o filme *dip-coated* (0,41 μA) em relação ao filme *casted* (0,16 μA), pois a transferência de carga nestes filmes ocorre apenas se houver inserção de íons dentro do filme para que estes compensem a carga gerada pelo processo redox. Desta maneira a passagem de corrente ocorre desde que estes contra-íons migrem da solução para o interior do filme. Logo, filmes espessos e com baixo nível de organização molecular tendem a ser mais resistivos a migração de íons em seu interior e, conseqüentemente, apenas as espécies imobilizadas diretamente na interface eletrodo/solução é que estão disponíveis para participar da transferência de elétrons. A mesma analogia pode ser utilizada para explicar os valores de ΔI_p para o EPC (0,52 μA), o qual se trata de um eletrodo com maior dificuldade de migração de íons em seu interior. Ressalta-se que seria interessante neste momento saber qual o valor de espessura para cada um dos filmes preparados, entretanto a tentativa de se estimar os valores de espessura para os filmes *casted* e *dip-coated* por medidas de AFM não obteve êxito, uma vez que o material do filme aderiu a ponta do cantilever. No caso do complexo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ a exceção a estas discussões é o *casted* que apresenta valores de ΔI_p maiores que para os outros eletrodos. Talvez, neste caso a migração dos íons dentro do eletrodo tenha sido possível e uma maior quantidade de espécies participou do processo.

Em relação aos valores de $E_{1/2}$ observa-se que há pouca variação para as diferentes formas de imobilização para os dois complexos.

A definição de um processo característico de espécies imobilizadas em superfícies sólidas ou matriz orgânica foi obtida através do estudo de velocidade aplicando a relação de I_{pa} com a velocidade de varredura, cujos valores do coeficiente da reta devem ser bem próximos da unidade em comparação a I_{pa} vs $v^{1/2}$. Neste intuito resumiu-se os resultados das respectivas relações para os diferentes eletrodos com os complexos RuVPy e $\text{Ru}^{\text{II}}\text{VPy}$ na Figura 63.

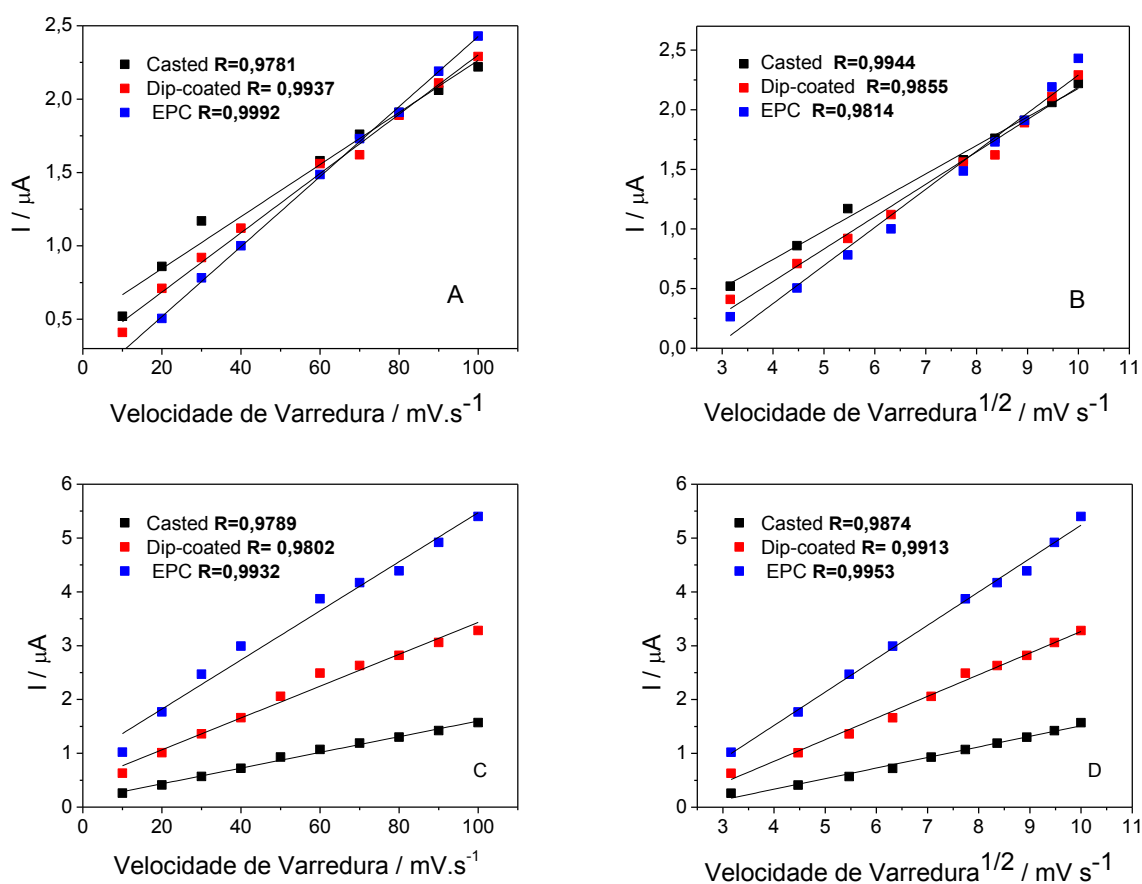


Figura 64: Correlação entre corrente de pico anódica e velocidade de varredura: (A,C); e corrente de pico anódica e raiz da velocidade de varredura (B,C) para o EPC/RuVPy (A,B) e EPC/Ru^{II}VPy (C,D) em diferentes imobilizações, vs Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH= 1,0.

Percebe-se que para os diferentes eletrodos com o complexo RuVPy, com exceção do filme *casted*, a relação I_{pa} vs v é a que apresentou valor do coeficiente da reta (R) mais próximos da unidade, o que caracteriza espécies imobilizadas, como era esperado. Para o complexo Ru^{II}VPy observou esta regularidade para a relação I_{pa} vs $v^{1/2}$ o que pode nos dar indício de um processo difusional diferente do que se tem para o RuVPy.

Na tentativa de compreender um pouco mais a fundo como se processa a oxidação e redução dos complexos nestes eletrodos modificados, sabendo-se que o núcleo de rutênio é o responsável pelo pico observado realizou-se experimentos utilizando um filme *dip-coated* do RuVPy em diferentes eletrólitos (NaCl ácido, H₂SO₄ e CH₃COOH) Figura 65.

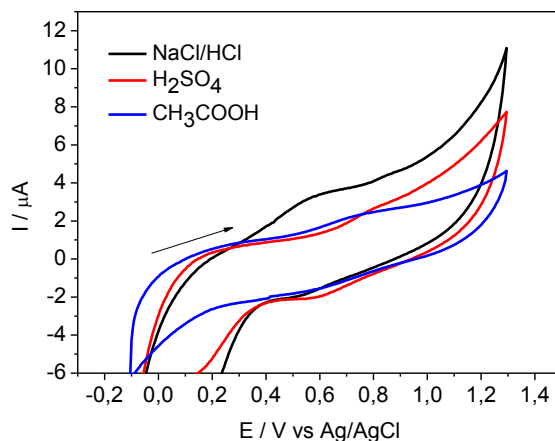


Figura 65: Voltamogramas cíclicos do RuVpy imobilizado em filme *dip-coated* em diferentes eletrólitos (NaCl/HCl, H_2SO_4 e CH_3COOH) vs. Ag/AgCl; a $50 mV \cdot s^{-1}$.

Verificou-se que em eletrólito de NaCl acidificado com HCl o processo redox ocorre um potencial mais negativo (0,54 V) que nos demais eletrólitos ácidos (valores 0,64 e 0,68 V) o que demonstra que os íons cloretos são melhores condutores de carga visto que são íons menores. Este comportamento nos dá indício de que o cloreto é o ligante envolvido no processo redox visto que a oxidação do complexo é facilitada neste meio e por consequência é mais difícil em meio de sulfato e acetato.

6. Testes Catalíticos com complexo RuVPy

Até 1960, catalisadores baseados em compostos de coordenação eram pouco utilizados e, ainda assim, o eram principalmente em escala laboratorial. Desde então, complexos de metais de transição têm atraído considerável atenção, apesar dos elevados custos relacionados ao processamento destes materiais, o fator mais importante para a escolha de um determinado complexo consiste naquele que apresente maior eficiência de conversão associada à seletividade. Neste contexto, complexos de metais de transição atraem considerável atenção, pois combinações apropriadas de ligantes (efeitos eletrônicos e estéreos) influenciam fortemente a estrutura e a reatividade de complexos cataliticamente ativos.

Para a maioria dos metais de transição o caminho é diferente para todas as reações catalisadas, quando comparado com as reações não catalisadas. O catalisador, em geral, é uma espécie gerada *in situ*, nas condições reacionais onde o substrato coordena-se ao centro metálico (como um ligante), onde sofre transformações, levando aos produtos da reação e permitindo que o catalisador seja regenerado. Esse processo é conhecido como ciclo catalítico e é analisado através do TOF (turnover frequency = n° ciclos / unidade de tempo (concentração molar)).

6.1 Hidrogenação Homogênea de Ciclohexeno:

Como relatado por Brian em 1995⁸¹ complexos de rutênio contendo uma bifosfina terciária quelante por unidade de metal são considerados como espécies chaves em reações de hidrogenação catalítica. Desde então, complexos fosfínicos de rutênio desde os pioneiros trabalhos de Wilkinson mostraram-se úteis em sistemas catalíticos², devido sua rápida e alta estereoseletividade em sistema de hidrogenação de cetonas. Após estudos realizados por Noyori e colaboradores³ (prêmio Nobel de química em 2001) com o *trans*-[RuCl₂(binap)(1,2-diamina)], onde binap= (S)-2,2'-bis-(difenilfosfina)-1,1'-binaptil, na promoção de hidrogenação catalítica seletiva de cetonas, notou-se um aumento considerável nos estudos com complexo de rutênio contendo ligantes fosfínicos e nitrogenados.

Visando-se uma nova aplicação do complexo RuVPy realizou-se reações de hidrogenação catalítica do cicloexeno utilizando o complexo RuVPy como catalisador. A escolha deste substrato foi baseada em estudos de Arguello E. e colaboradores⁷⁹ com outros complexos fosfínicos contendo a unidade fundamental

$[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(\text{L})_2]$ onde $\text{L} = 4\text{-}terc\text{-butilpiridina}$, 4-vinilpiridina , 4-cianopiridina , 4-metilpiridina , e $\text{L}_2 = 4,4'\text{-bipy}$.

A Tabela 11 resume os valores de conversão da hidrogenação do cicloexeno a cicloexano obtidos no presente trabalho com complexos da série $[\text{RuCl}_n(\text{dppb})\text{L}_n]$.

Tabela 11: Valores de área, concentração e porcentagem de conversão de cicloexeno em cicloexano em reação de hidrogenação, por 24 horas.

Complexo	Área (CG)		Concentração ($\mu\text{Mol/L}$)		Conversão (%)	TOF (h^{-1})
	Cicloexano	Cicloexeno	Cicloexano	Cicloexeno		
RuVPy	1,5279	6,8325	0,2057	0,9807	17,3	659
RuVPy*	6,6661	1,5115	0,9484	0,2017	82,5	3039
Rupic	0,7323	6,1161	0,0907	0,8759	9,4	291
Rupic*	4,5983	2,1733	0,6495	0,2986	68,5	2082
Ru^{II}VPy	0,5612	6,6669	0,0659	0,9565	6,4	211

*Com Et_3N ; TOF (*turnover frequency*) = $n^\circ \text{ ciclos} / \text{unidade de tempo}$ (concentração molar).

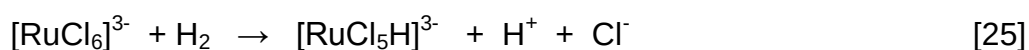
Percebe-se dos resultados da Tabela 11 que todos os complexos são ativos na hidrogenação do cicloexeno, contudo ao comparar os resultados obtidos com o complexo RuVPy e seu análogo Ru^{II}VPy sem trietilamina (Et_3N), o maior valor de conversão ocorre para o RuVPy (17,3%) o que comprova a importância do ligante cloreto no mecanismo do ciclo catalítico, uma vez que o complexo contendo 3 mols de Cl^- na esfera de coordenação resulta um *turnover* maior (659) que o do complexo análogo contendo 2 mols de Cl^- (Ru^{II}VPy) (TOF= 211 h^{-1}). Além disso, resultados obtidos do comportamento eletroquímico do RuVPy em solução corroboram com este argumento, pois o complexo RuVPy gera novas espécies e solução quando é reduzido. Este resultado confirma que o RuVPy é capaz de aumentar o número de ciclos reacionais no mesmo tempo de reação.

O mecanismo que se propõe para esta reação catalítica é o de ativação do hidrogênio que pode ocorrer de diferentes maneiras sendo a quebra heterolítica a mais aceita^{2, 80-83}, conforme esquematizado nas reações a seguir:





Pelo mecanismo a formação do hidreto metálico (M-H) não envolve variação do estado de oxidação do metal do RuVpy e nem expansão da esfera de coordenação do centro metálico. Este mecanismo é governado por: (i) a labilidade do ligante (Y-) coordenado no complexo (M-Y), permitindo a substituição de um ligante Y- por H-; (ii) a estabilidade do hidreto complexo e (iii) a disponibilidade de uma base que pode ser o próprio ligante Y- ou que pode ser adicionada ao meio reacional e usada como solvente. Um exemplo de estudo que envolve este mecanismo foi observado por James e Halpern⁸³ para a reação abaixo:



Baseado neste mecanismo, propôs-se que o complexo RuVpy seja um composto pré catalítico e que o efetivo catalisador seja um hidreto complexo, proposto como $[RuCl_2(dppb)(Vpy)H]$. A formulação deste complexo é decorrente da ausência de picos cromatográficos da 4-vinilpiridina livre, bem como da presença de um único singlete em δ 32,7 ppm no espectro de ^{31}P RMN (Figura 66), o qual é atribuído a uma espécie de Ru^{II} .

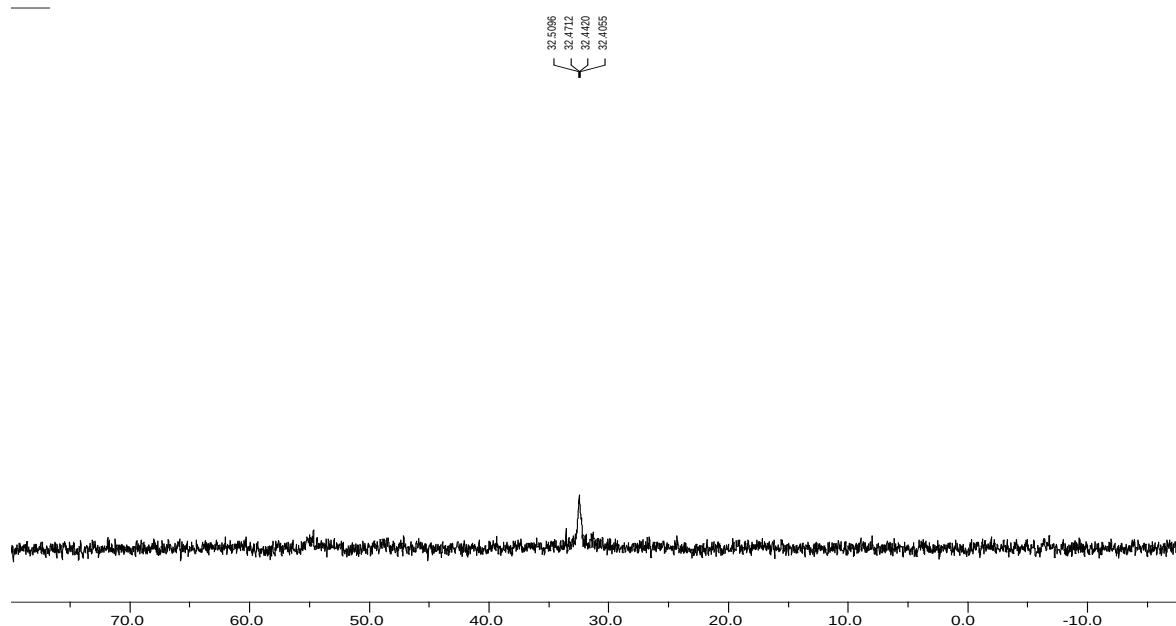


Figura 66: Espectro de ^{31}P RMN do catalisador resultante, em CH_2Cl_2/D_2O – 200 MHz.

Quando foi adicionado trietilamina, a fim de facilitar a ativação do H_2 para gerar o hidreto², uma grande melhora nos valores de conversão foi alcançada.

Exemplo disto foi observado que após 24 horas da adição de trietilamina à reação ocorreu uma conversão de ca. 82,5% de cicloexeno em cicloexano para o complexo RuVPy é de 68,5% de cicloexeno em cicloexano para o complexo Rupic. O maior valor observado para o RuVPy pode ser justificado em termos da variação da basicidade do ligante ($pK_{a4-Mepy} = 6,02$ e $pK_{a4-VPy} = 5,62$), de modo que a maior basicidade do ligante 4-metilpiridina pode levar a uma melhor estabilização de um intermediário catiônico, proposto como $[RuCl_2(solvente)(dppb)(L)]^+$ ($L = VPy$ ou Mepy), dificultando a formação de uma espécie neutra contendo H^- .

6.2 Oxidação Homogênea e Heterogênea de Cicloocteno

A química organometálica de superfície é um campo da Química relativamente novo, que trata da reatividade de compostos organometálicos em relação a superfícies (em geral, às superfícies de óxidos, incluindo zeólitas, ou de metais suportados sobre óxidos). Os objetivos deste tipo de imobilização são múltiplos:

i) a compreensão, a nível molecular, das reações que ocorrem entre um complexo organometálico (em particular, complexos de metais de transição) e os grupos funcionais presentes na superfície de óxidos inorgânicos;

ii) a caracterização dos novos complexos resultantes de tais reações de superfície; considera-se que o metal de transição estará ligado ao suporte através de ligantes "rígidos", pertencentes ao suporte, mas conterà ainda, na sua esfera de coordenação, ligantes convencionais encontrados em compostos moleculares;

iii) O conhecimento dos ligantes na esfera de coordenação do metal, assim como da sua reatividade, poderá facilitar a compreensão das possíveis atividades catalíticas de tais complexos de superfície;

iv) como resultado de um melhor conhecimento da reatividade de complexos moleculares com superfícies, espera-se transferir conceitos da Química de Coordenação para a Ciência de Superfícies.

E do ponto de vista prático, não pode esquecer-se de mencionar as principais razões que têm levado a um crescente interesse pela heterogeneização de catalisadores homogêneos:

i) separação do catalisador que pode ser efetuado facilmente por filtração, enquanto que os sistemas homogêneos requerem uma destilação muito eficiente ou um processo de troca iônica.

ii) solvente: enquanto que a faixa de solventes adequados para um catalisador homogêneo é freqüentemente limitada pela solubilidade do catalisador, isso não é um problema para sistemas heterogêneos.

iii) corrosão e deposição: o uso de alguns catalisadores homogêneos em escala comercial causou inúmeros problemas como corrosão e deposição do metal nas paredes do reator.

6.2.1 Imobilização do complexo RuVPy em esferas de sílica pelo método sol-gel hidrolítico ácido

Como os resultados da catálise de hidrogenação foram promissores, empregou-se o complexo RuVPy em outro sistema catalítico. A fim de se propor uma atuação em catálise heterogênea, o complexo RuVPy foi imobilizado em esferas de sílica (Ru-SGA) pelo método sol-gel hidrolítico ácido, descrito na parte experimental (item 11). Este tipo de imobilização de metalocomplexos em suportes inorgânicos tem sido testado com algumas finalidades, como por exemplo, a reutilização do catalisador, o que torna o material economicamente viável; a produção de catalisadores seletivos e a comparação da ação catalítica em meio homogêneo e heterogêneo⁶⁷.

A sílica gel é um exemplo de sólido inorgânico que apresenta grupos siloxanos (Si-O-Si) no material e uma grande população de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície⁷⁴, logo o processo sol-gel para a obtenção de sílica tem sido um método bastante promissor para obtenção de suportes de grande pureza adequados à imobilização de diferentes complexos⁷⁵.

Como a técnica de imobilização trata-se de um procedimento onde a estrutura do complexo vem a interagir com a sílica (SGA) levando a formação de um sólido vítreo de cor alaranjado, algumas caracterizações foram realizadas para verificar a certeza da imobilização. As técnicas utilizadas inicialmente foram RPE e UV-Vis (Figuras 67 e 68, respectivamente).

O espectro de RPE do complexo imobilizado apresentou um perfil diferente do espectro do complexo RuVPy não imobilizado (Figura 38), de modo que foram

observados dois valores distintos de tensor g (2,061 e 2,234), além da presença de um terceiro tensor (2,002) característico de espécie radical orgânica.

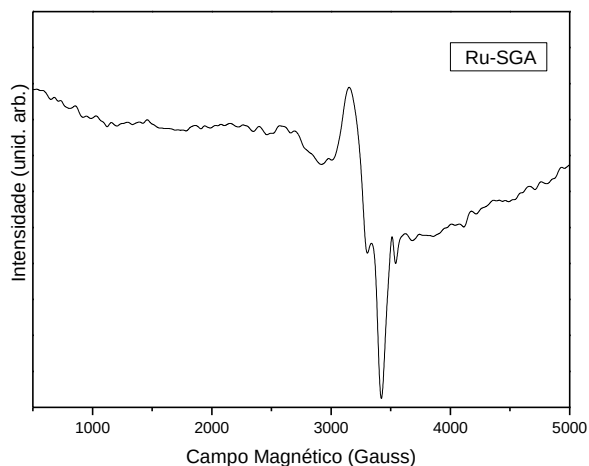


Figura 67: Espectro de RPE do complexo RuVPy em Sílica no estado sólido, a temperatura ambiente.

No espectro de absorção da região do ultravioleta-visível do Ru-SGA também pôde ser verificado uma alteração no perfil, de modo que a presença das bandas características de alguns grupos como anéis aromáticos (265 nm) e bifosfinas (355 nm) se mantiveram, mas as bandas características das TCLM do $N(\sigma) \rightarrow Ru(III)(eg)$ e $Cl(p\pi) \rightarrow Ru(III)(eg)$ em 450 e 530 nm, respectivamente, estão encobertas. Uma análise complementar como FTIR e difração de raios X (DR-X) poderá ser realizada para proposição de uma estrutura para este sólido de cor alaranjada.

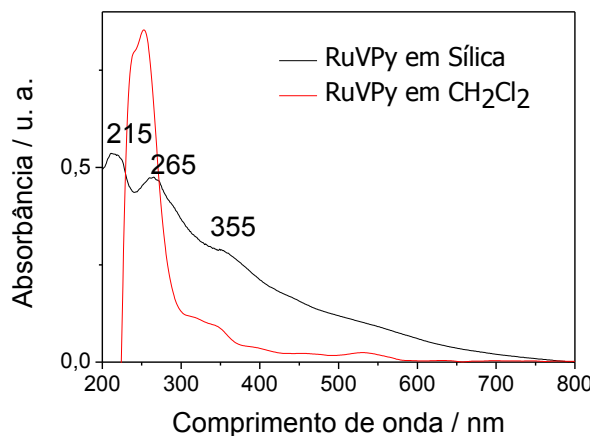


Figura 68: Espectros de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo RuVPy imobilizado em esferas de sílica e em solução de CH_2Cl_2 .

No geral, o processo de imobilização do RuVPy em sílica obtido pelo processo sol-gel gerou informação que em 1,3 g do sólido obtido (RuSGA) há $6,247 \times 10^{-6}$ mol de complexo/g de sílica, visto que no processo de lavagem do sólido não se observou a presença do complexo na solução, o que foi comprovada pela espectroscopia de UV-Vis, indicando que todo complexo ficou retido no suporte.

6.2.2. Testes de Oxidação Homogênea e Heterogênea de Cicloocteno

Outra atuação do complexo RuVPy em sistemas catalíticos foi verificada em sistema de oxidação do substrato cicloocteno ao seu respectivo produto epóxido uma vez que oxidação catalítica de alcanos, os quais são inertes em condições drásticas, é uma importante ferramenta em reações de escala industrial⁶⁶. A título de comparação realizou-se dois experimentos, um homogêneo no qual o complexo foi solubilizado e adicionado na proporção em quantidade de matéria catalisador:oxidante:substrato: 1:50:5000 em uma mistura de solventes diclorometano:acetonitrila (1:1 v/v), e o outro um sistema heterogêneo no qual o complexo foi imobilizado em uma matriz sólida de sílica (Ru-SGA). Na catálise homogênea utilizou-se o iodosilbenzeno como oxidante, pois é um composto que contém somente um átomo de oxigênio ligado a um bom grupo de saída podendo transferir com maior facilidade e eficiência seu átomo de oxigênio, para o catalisador (produzindo assim a espécie catalítica ativa). Na catálise heterogênea seguiu-se o mesmo procedimento da catálise homogênea mudando somente a fase do catalisador.

A Tabela 12 mostra os valores de conversão do cicloocteno em um único produto epóxido após uma hora de reação.

Tabela 12: Valores de conversão de cicloocteno em epóxido em reação de oxidação, por 1 hora.

Catalisador	Tempo (h)	Epóxido (%)
RuVPy (catálise homogênea)	1	91
RuVPv-SGA (catálise heterogênea)	1	67
SGA (reação controle)	1	6

***Reações feitas em duplicata.

Observou-se que o composto de rutênio apresentou uma excelente atividade catalítica após 1 hora de reação na catálise homogênea. Não foi observada aparente destruição do catalisador, pois suas características físicas se mantiveram. Na catálise heterogênea o composto também apresentou atividade catalítica de oxidação, com atividade inferior (67%) em relação a homogênea (91%), no entanto, o catalisador pode ser recuperado e reutilizado nesta catálise visto que não foi observada desancoragem. O resultado da catálise heterogênea foi inferior provavelmente porque o composto de rutênio pode estar pouco acessível aos reagentes visto estar imobilizado de forma entrapada na matriz sílica.

Capítulo V

Estudo sobre Filmes Finos

1. Filmes Langmuir do complexo RuVPy

O complexo RuVPy possui diversas propriedades interessantes como pré-requisitos para formar filmes de Langmuir, dentre as mais marcantes tem-se que é insolúvel em água e solúvel em solventes voláteis e imiscíveis em água tal como o CH_2Cl_2 e CHCl_3 ; forma soluções estáveis em solventes não aquosos e não é higroscópico e nem fotossensível.

Inicialmente estudou-se a formação de filmes de Langmuir a partir da isoterma de pressão de superfície. A isoterma de pressão de superfície *versus* área por molécula (Figura 69) constitui a primeira caracterização de filmes formados na interfase água-ar, fornecendo informações sobre a compactação do filme. Em caso de compostos simples, valores da seção transversal das moléculas no seu estado ordenado podem ser estimados com certa precisão. No caso de sistemas complexos como é o caso para o RuVPy geralmente as isotermas apresentam caráter mais expandido, não apresentando mudanças de inclinação acentuada, o que pode indicar a formação de multicamadas e domínios moleculares. Nesses casos, chamam-se os filmes de monocamadas “não verdadeiras”.

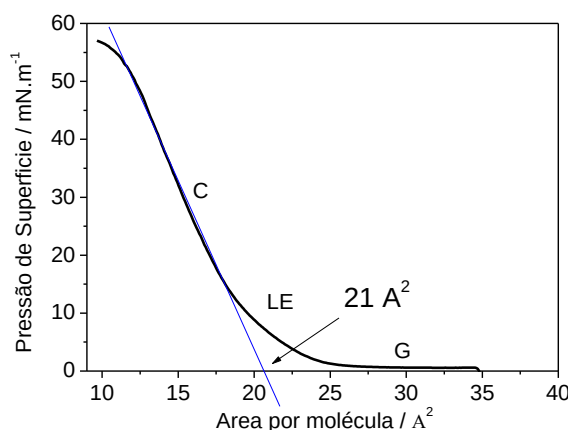


Figura 69: Isotherma (Π x área por molécula) do complexo RuVPy, em água ultra pura, a 22°C. Linha perpendicular à curva da isoterma (—) na fase condensada extrapolada até o eixo x.

Percebe-se que a isoterma do RuVPy (Figura 69) é diferente de isotermas de moléculas anfifílicas tradicionais, tal como a do ácido esteárico (Figura 11), pois as três regiões que a constituem, a fase gasosa (G), a líquido-expandida (LE) e a condensada (C), não são tão distintas entre si. Isto ocorre devido ao complexo não apresentar partes polares e apolares tão definidas. Deste modo, a fase gasosa do filme do complexo RuVPy ocorre até aproximadamente $25 \text{ \AA}^2$, onde as moléculas estão muito distantes uma das outras porque nesta fase a molécula possui fraca interação com a água e maior interação com o ar, de modo que a pressão fica em torno de zero mN m^{-1} . A fase líquido-expandida ocorre quando as moléculas do RuVPy se aproximam umas das outras e a área por molécula diminui de cerca de $25 \text{ \AA}^2$ até aproximadamente $20 \text{ \AA}^2$, quando inicia-se a fase líquido-condensada, onde as moléculas se encontram em um maior grau de ordenamento, inicia-se em 20 mN m^{-1} e mantem-se até 50 mN m^{-1} . A partir dos valores de pressão de 50 mN/m dá-se início ao colapso do filme, onde este deixa de ser ordenado pois colapso do filme pode dar lugar a agregados, dissolução na subfase, bicamadas e multicamadas⁴⁰.

Ao traçar uma linha perpendicular à curva da isoterma na fase condensada extrapolada até o eixo x (Figura 69) obtém-se a área ocupada por molécula no maior nível de ordenamento, que é de aproximadamente $21 \text{ \AA}^2$. Esta área é próxima do valor observado para complexo Rupic²⁸ (Tabela 13), o que indica que a mudança do substituinte piridil do ligante L não afeta a área por molécula. Ao comparar estes valores com o complexo Rupy³³, nota-se uma diferença nas áreas ocupadas o que pode ser atribuído a um aumento da concentração da solução do complexo uma vez que se utiliza clorofórmio como solvente. Medidas com os três complexos podem ser refeitas exatamente nas mesmas condições para confirmação dos valores de área.

Tabela 13: Valores da Área por molécula e do Potencial de superfície máximo para os filmes LB do Rupy, Rupic e RuVPy em subfase de água ultrapura a 20°C .

Monocamada	Área / $\text{\AA}^2$	Potencial max/ V	Referência
Rupy	31	0,89	27,33
Rupic	25	0,89	27,28
RuVPy	21	0,82	Neste trabalho

A fim de entender a organização das moléculas do complexo RuVPy sobre a subfase aquosa, foram realizados estudos computacionais para obtenção da estrutura otimizada do complexo (Figura 70 A). Analisando diferentes faces da geometria, encontrou-se uma dada região do complexo, área destacada na Figura 66a, onde a organização dos grupos dos ligantes bifosfina e cloreto ocupam uma área triangular média de $22 \text{ \AA}^2$. Este valor calculado é muito próximo do valor experimental obtido pela análise da isoterma do filme de Langmuir, que foi de $21 \text{ \AA}^2$ (área ocupada por molécula). Isto nos leva a propor que esta seja a região que está em contato com a subfase aquosa. Outra informação obtida com os cálculos realizados, é que analisando o mapa de potencial eletrostático da estrutura (Figura 68b), verifica-se que essa é uma região carregada negativamente (destaque em vermelho), quando comparada com o restante da molécula.

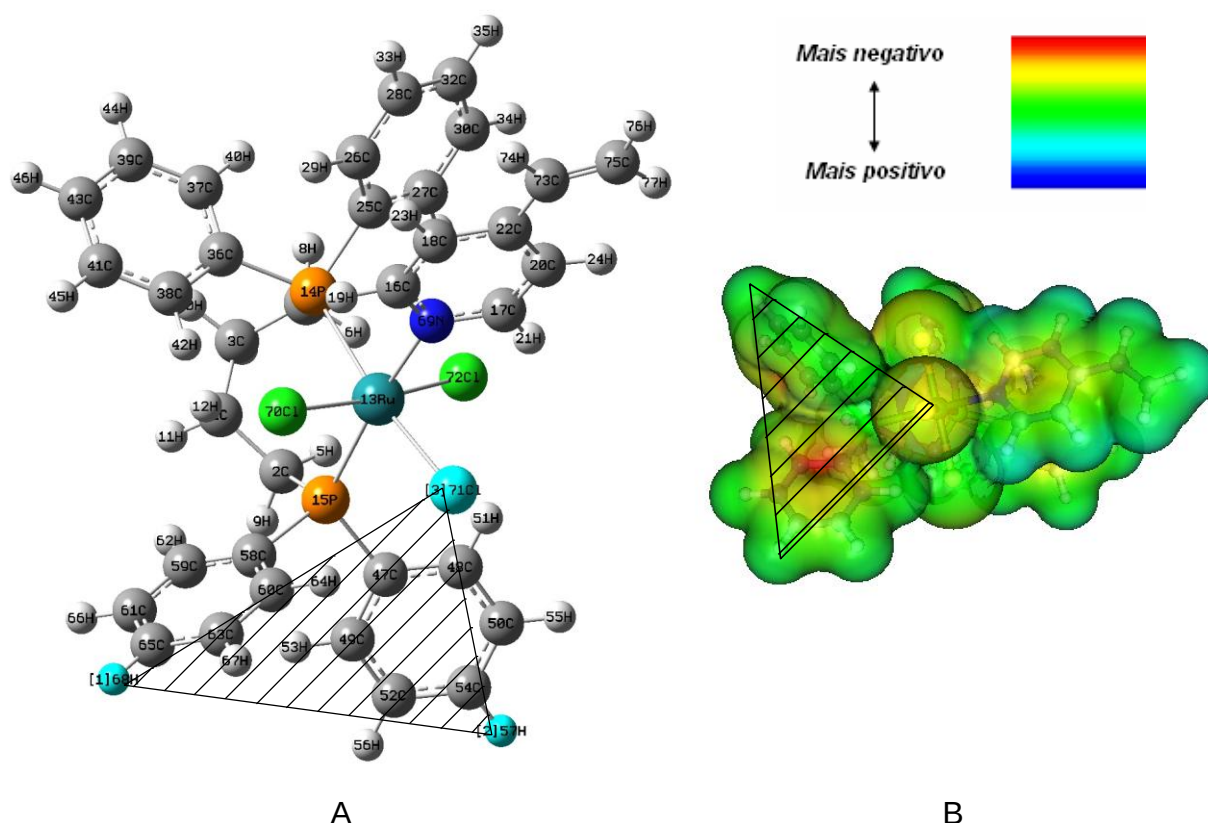


Figura 70: **A)** Estrutura otimizada do complexo RuVPy, e **B)** mapa de potencial eletrostático do RuVPy, com destaque a área entre os átomos de H68, H57 e Cl71.

Outra informação do filme de Langmuir obtida para o complexo RuVPy foi o potencial máximo de superfície que ocorre em 0,82 V (Figura 71). A curva potencial de superfície do RuVPy apresentou um perfil pouco semelhante das curvas obtidas

para as moléculas anfifílicas simples, de modo que sabe-se que a interpretação simplificada em termos de orientação de dipolos não seja possível neste caso, uma vez que se trata de material complexo. O valor de potencial obtido também é próximo dos valores observados para complexos da série $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{L}]^{27}$ conforme apresentado na Tabela 13, o que sugeriu que a mudança do substituinte do piridil também não afeta a organização das moléculas. Além disso, pode ser observado na isoterma de potencial de superfície vs. área por molécula, valores iniciais de potencial diferente de zero, o que é indicativo da formação de agregados no início da compressão das moléculas sobre a superfície da subfase.

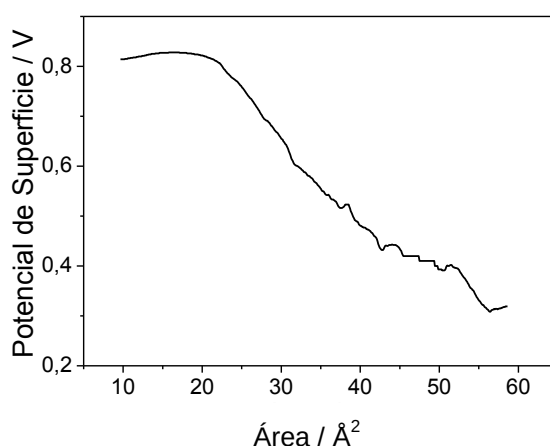


Figura 71: Isotherma (potencial de superfície x área por molécula) do complexo RuVPy, em água ultra pura, a 22°C

A fim de se avaliar a estabilidade dos filmes de Langmuir do complexo RuVPy, antes do início da deposição, submeteu-se os mesmos a três consecutivas compressões e descompressões até a pressão máxima de 30 mN/m, cujas curvas (histereses) podem ser observadas na Figura 72. A escolha da pressão em 30 mN/m deve-se ao valor médio onde as moléculas encontram-se em um maior grau de ordenamento estrutural. O deslocamento de área por molécula observado no primeiro ciclo pode ser atribuído à perda da molécula para a subfase ou é decorrente da reorganização molecular levando estruturas não monomoleculares³³. Conforme se nota na histerese, após o terceiro ciclo a área por molécula começa a se manter constante, devido à diminuição do deslocamento da área, o que é um indício da estabilidade da monocamada. Um estudo de histerese com 10 ciclos foi realizado a fim de comprovar a estabilidade da monocamada e verificou-se que a partir do

quinto ciclo não ocorre mais nenhuma mudança na área. A estabilidade alcançada neste ciclo aponta que a última hipótese é a mais provável. O valor de potencial diferente de zero para grandes áreas por molécula obtido na isoterma de potencial de superfície corrobora com este resultado.

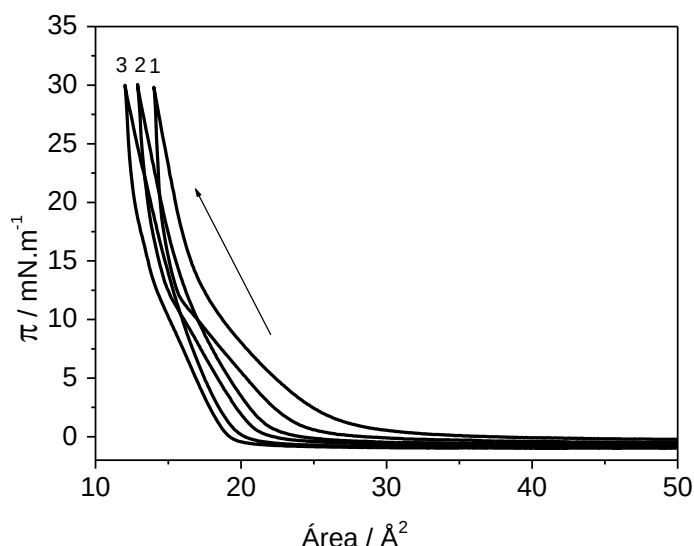


Figura 72: Histerese do complexo RuVPy em água ultra-pura, 22°C.

A partir destes resultados pode-se inferir que o complexo RuVPy forma monocamadas verdadeiras e estáveis em subfase de água ultra pura.

Depois de caracterizado o filme de Langmuir do complexo RuVPy realizou-se a deposição do mesmo em diferentes lâminas (quartzo, Si e FTO). A cada monocamada depositada monitorou-se valor de taxa de transferência, TR (razão da área da monocamada espalhada na superfície da água pela área da superfície sólida que é movimentada na interface ar/água), para certificar-se da qualidade da deposição. Os valores de TR para os filmes com 1, 3, 5 e 11 camadas ($TR_{\text{média}} = 0,99$) resultaram próximos da unidade tanto na subida quanto na descida do substrato. Para o filme de 21 camadas estes valores foram inferiores a unidade nas últimas camadas, o que é indicativo de baixa transferência nestas camadas.

1.2 Caracterização Espectroscópica do filme Langmuir do RuVPy usando PM-IRRAS

Medidas de absorção na região do infravermelho do filme de Langmuir do RuVPy sobre subfase aquosa foram realizadas utilizando-se a técnica IRRAS. Estes espectros foram comparados aos espectros do complexo em pastilha de KBr (Figura

73 A-B) e do complexo em filme LB de 51 camadas (Figura 73 C-D). Verificaram-se muitas semelhanças entre os espectros, considerando-se que nos espectros de IRRAS observam-se picos bem mais definidos para determinados grupos, o que é explicado pela utilização da radiação polarizada^{50,51} e alguns deslocamentos em número de onda que podem ser atribuído a presença da subfase⁴⁷⁻⁴⁹. Tanto no espectro do filme de Langmuir como no LB apresenta um pico em 1262 cm^{-1} característico de $\nu(\text{P}=\text{O})$. A atribuição desta banda foi baseada no estiramento do grupo fosfinóxido (entre 1140 a 1160 cm^{-1}) observado para os complexos $\text{tcc-RuCl}_2(\eta^2\text{-dppmO})_2$ e $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\eta^1, \eta^2\text{-dppmO})_2$ por Felicíssimo M.P. e colaboradores⁷². A presença desta banda confirma que ocorre a oxidação na interface água/ar do grupo bifosfínico durante a formação do filme de Langmuir, com a proximidade deste ligante da água, conforme proposto no estudo computacional da estrutura do complexo RuVPy. A Tabela 14 resume os valores das bandas pico e suas respectivas atribuições.

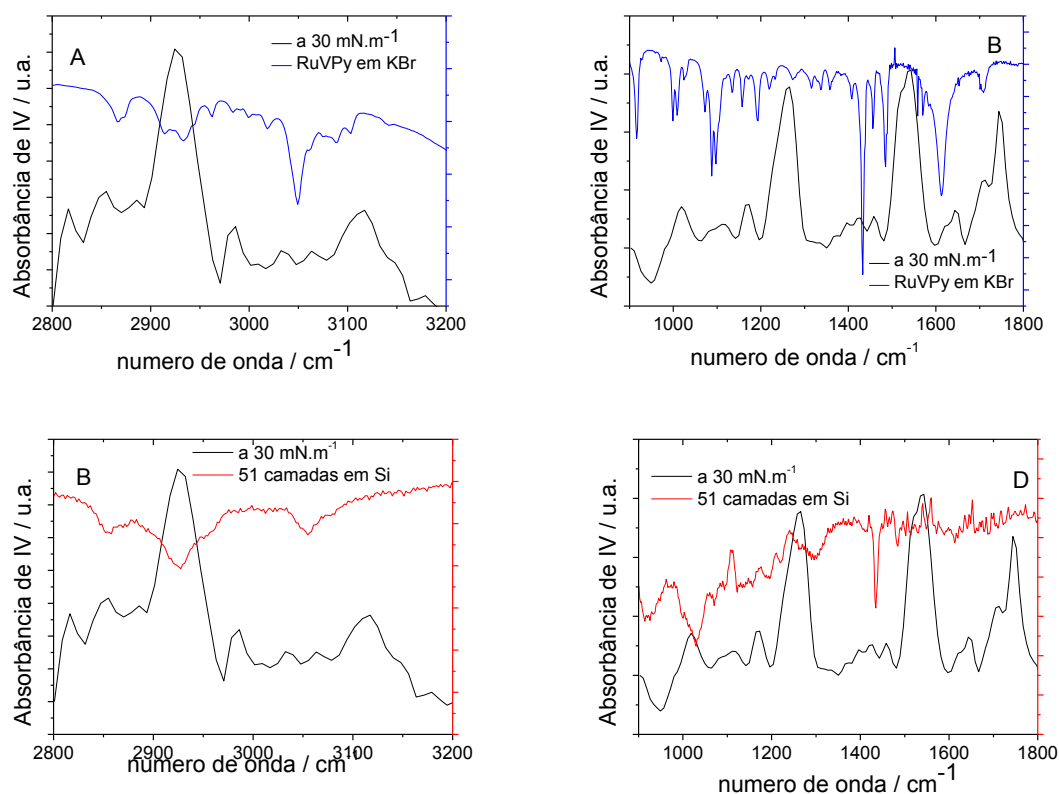


Figura 73: Espectros de IRRAS do filme de Langmuir do RuVPy sobre subfase de água ultrapura (—) e em pastilha de KBr (—) de 2800 a 3200 cm^{-1} (A) e 900 a 1800 cm^{-1} (B); espectros de IRRAS do filme de Langmuir do RuVPy sobre subfase de água ultrapura (—) e em filme LB 51 camadas (—) de 2800 a 3200 cm^{-1} (C) e 900 a 1800 cm^{-1} (D).

Tabela 14: Atribuições dos estiramentos mais importantes observados para o complexo RuVPy sobre subfase aquosa (valores em cm^{-1}), obtidas dos espectros de IRRAS.

$\nu(\text{P-O-C})$	$\nu(\text{P=O})$	$\nu(\text{C-N e N-H})$ piridina	$\nu(\text{C=C})$ vinil	$\nu(\text{C-H})$
949, 1017 e 1169	1262	1521 e 1539	1644	2983, 2925 e 2853

Ao estudar o comportamento do filme durante sua fase de compressão verificou-se que com o aumento da pressão (0, 10 e 30 mN m^{-1}) há um aumento na intensidade dos picos (Figura 74), o que é indicativo do aumento da concentração das moléculas em uma mesma área, em outras palavras, tem-se que com o aumento da pressão ocorre a aproximação das moléculas. Este comportamento comprova o processo de organização do filme que passa da fase gasosa para líquido-expandida e condensada, respectivamente.

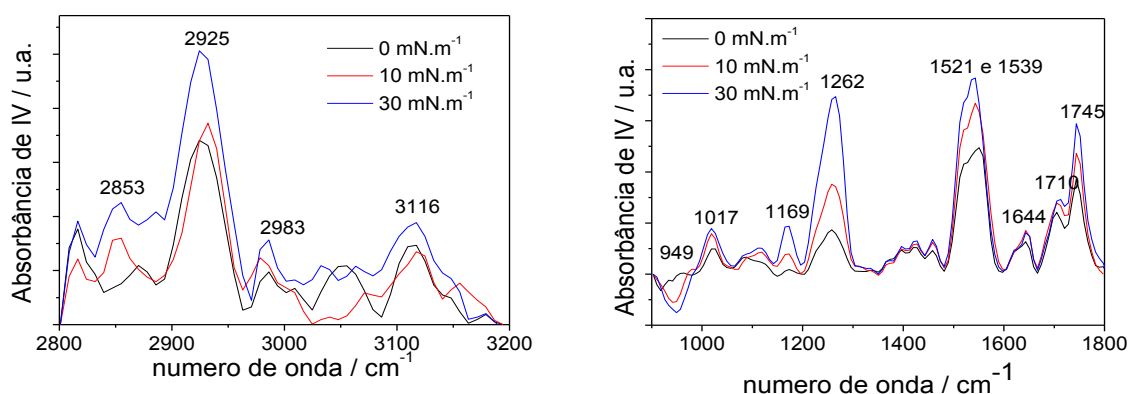


Figura 74: Espectros de IRRAS do complexo RuVPy sobre subfase de água ultrapura em diferentes valores de pressão (0, 10 e 30 mN m^{-1}).

2. Caracterização Espectroscópica dos filmes LB do RuVPy

A caracterização espectroscópica para filmes Langmuir-Blodgett possibilita verificar se o composto em questão encontra-se imobilizado em superfícies sólidas e se sua estrutura molecular se manteve igual ou sofreu algum tipo de modificação em relação ao composto não imobilizado. Para os filmes do complexo RuVPy foram realizadas medidas de UV-Vis e FTIR

O espectro de absorção na região do ultravioleta/visível (Figura 75) para os filmes LB do complexo RuVPy em lâmina de quartzo recoberto com FTO com 5

camadas apresentou algumas absorções características do complexo RuVPy em solução, o que significa que o composto está aderido a superfície sólida.

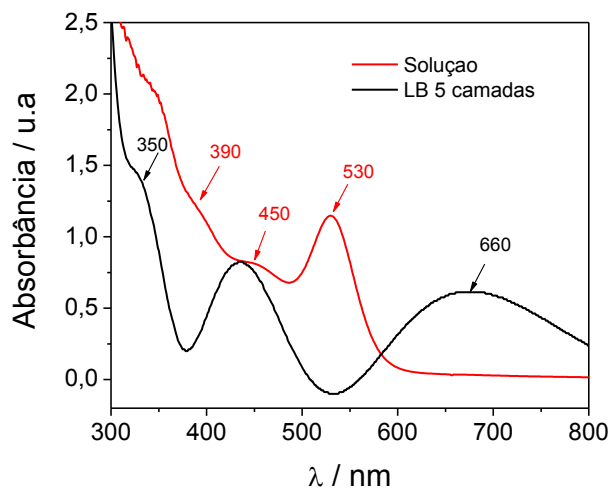


Figura 75: Espectros na região do UV-Vis do complexo RuVPy (—) imobilizado em quartzo recoberto com FTO com 5 camada e (—) solução de $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em CHCl_3 .

Inicialmente observou-se a coincidência da banda em 350 nm no espectro do filme LB que pode ser atribuída a TCLM, $3p\sigma^*d\pi(P) \rightarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{III}})$ do ligante dppb para o metal. A banda em torno de 430 nm (filme LB do RuVPy) pode ser resultado da sobreposição das bandas 390 nm e 450 observadas este complexo em solução e são atribuídas às transições TCLM, $L(\sigma) \rightarrow \text{Ru(III)}(eg)^{64}$.

A banda próxima a 660 nm, que não aparece no espectro em solução, é decorrente da coloração verde-azulada que filmes LB de complexos de Ru desta série apresentam devido à oxidação na interface água/ar do grupo bifosfínico durante a formação do filme de Langmuir. A mudança no espectro vibracional do filme LB do RuVPy reflete esta alteração de cor. Na literatura a caracterização de filmes LB de complexos de Ru com *N*-heterocíclico usando a espectroscopia de RAMAN³⁴ com dois laser em ressonância com as bandas de absorção em 530 e 690 nm, atribui a banda em 690 nm à transferência de carga do P-Ru, concordando com o que se propõe.

No estudo de monitoramento do crescimento das camadas sobre os filmes LB do RuVPy não se obteve a relação linear entre os diferentes números de camadas e valores de absorbância da banda em 345 nm. Apenas verificou-se certa linearidade para os filmes de 1, 5 e 11 camadas. Para o filme de 21 camadas não se visualizou aumento de absorbância, fato este que pode ser atribuído a problemas na

deposição do filme como ficou evidenciado pelos baixos valores de taxas de transferência.

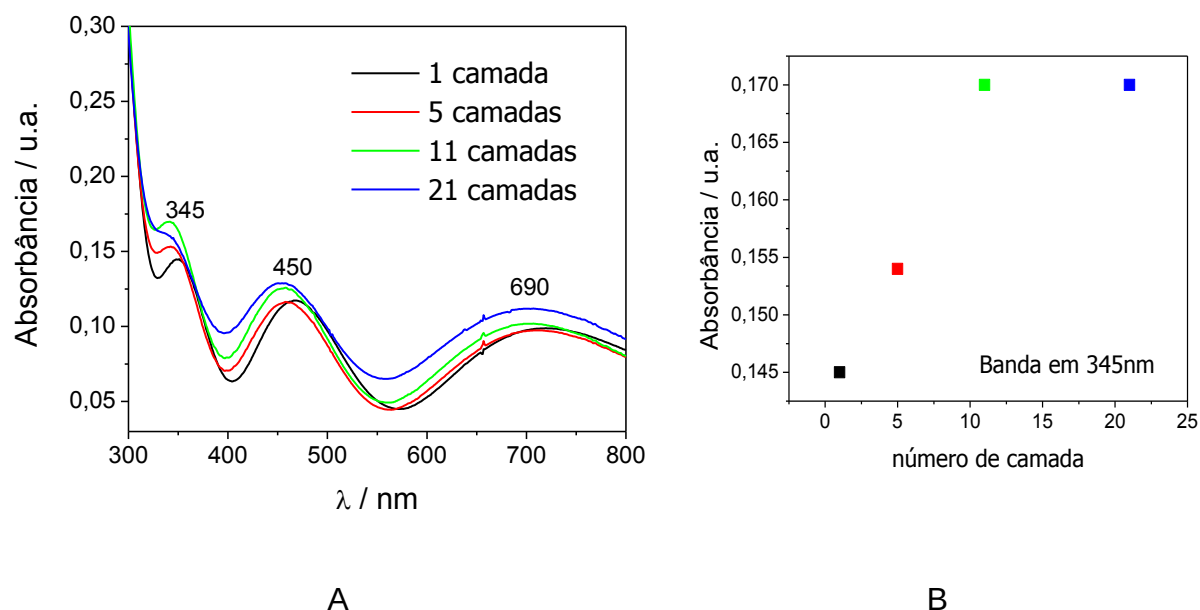


Figura 76: (A) Espectros na região do UV-Vis do complexo RuVPy imobilizado em quartzo com FTO em diferentes números de camadas (1, 5, 11, 21); (B) Relação entre absorbância em 345 nm e número de camadas dos referidos filmes.

A Figura 77 ilustra o espectro de FTIR do filme LB contendo 51 camadas do complexo RuVPy sobre silício e do complexo em pastilha de KBr. Como esperado verificou-se muitas semelhanças entre os dois espectros.

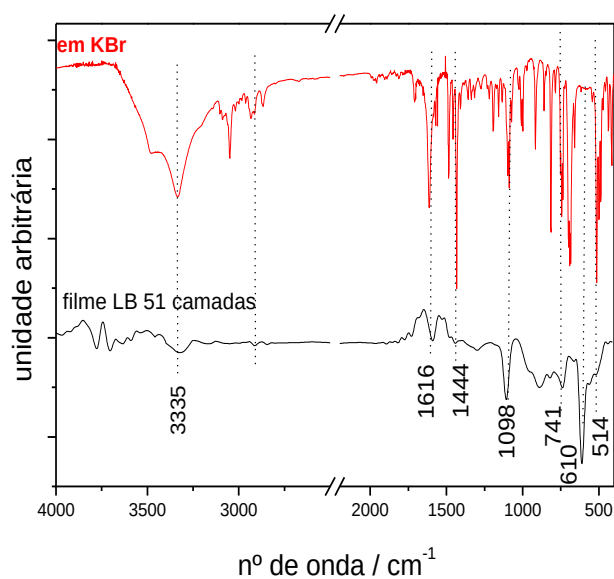


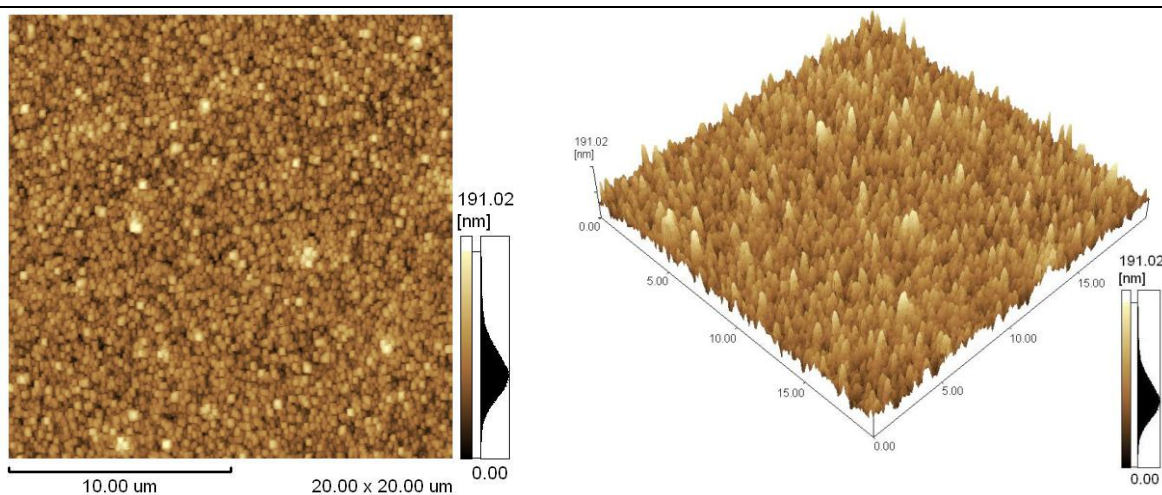
Figura 77: Espectros de FTIR do RuVPy (—) imobilizado em filme LB sobre silício (51 camadas) e (—) em pastilha de KBr.

Observa-se no espectro do filme LB a presença dos ligantes bifosfínicos pelo aparecimento da banda de média intensidade em 610 cm^{-1} . A deformação angular assimétrica fora do plano $\nu(\text{C-H})$ do anel (do dppb ou VPy) foi atribuída à banda em 1444 cm^{-1} . A banda em 514 cm^{-1} foi atribuída aos $\nu(\text{P-C})$ e ao $\nu(\text{Ru-P})$, contudo as interações Ru-Cl não foram observadas nesse espectro assim como o estiramento Ru-N, isso devido à presença de ruídos na região do espectro abaixo de 500 cm^{-1} .

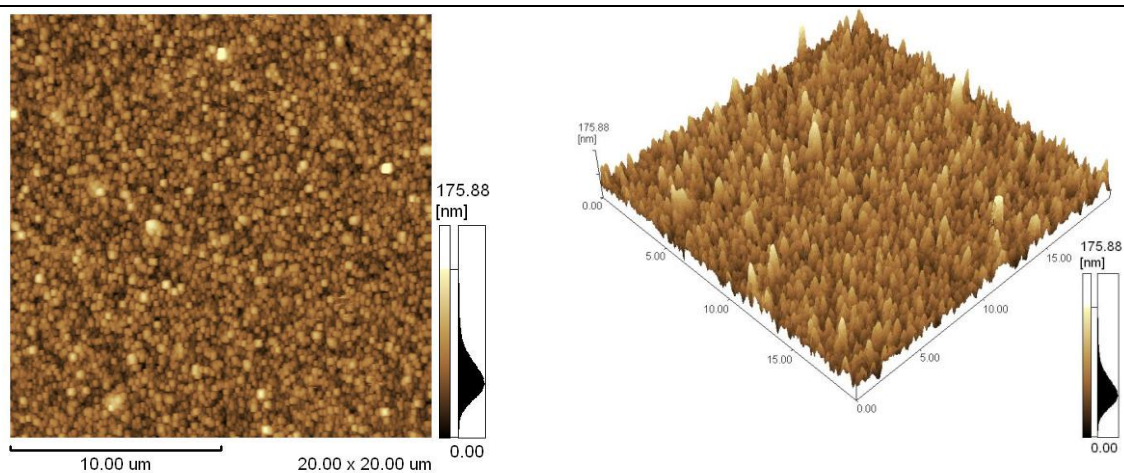
Avaliando-se conjuntamente os dados de UV-Vis e os dados de FTIR pode-se concluir que o complexo RuVPy encontra-se aderido em superfícies sólidas e que nos filmes LB a maior parte de sua estrutura molecular se mantém.

3. Caracterização Morfológica dos filmes LB

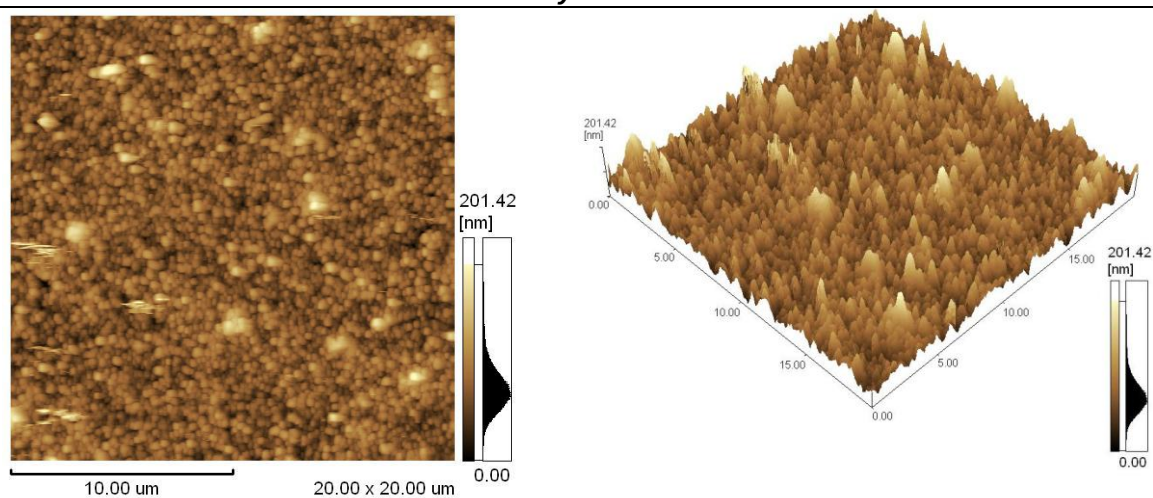
A técnica de AFM fornece imagens de topografia da superfície de filmes como a presença de defeitos, ordenamento molecular, fornecendo suas alturas, profundidade e rugosidade. Na caracterização morfológica dos filmes LB do complexo RuVPy obtidos nos diferentes números de camadas (Figura 78) obteve-se imagens de AFM de contato com topografias da qual foi possível obter informações a respeito da rugosidade que o material apresentou.



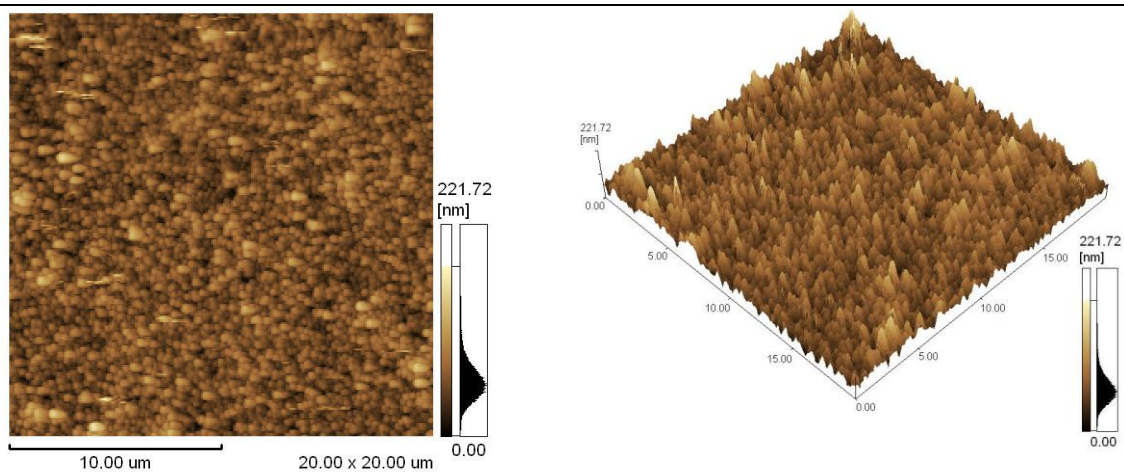
LB/RuVPy 1 camada



LB/RuVPy 5 camadas



LB/RuVPy 11 camadas



LB/RuVPy 21 camadas

Figura 78: Imagens de AFM de filmes LB do RuVPy contendo diferentes números de camadas, como indicado. A janela de varredura para as imagens foi de 10x10 μm.

Nessas imagens, as regiões mais escuras correspondem aos “vales”, ou depressões da amostra. Quanto mais clara é a região, maior é altura do ponto observado, sendo que o ponto mais claro em cada imagem corresponde ao máximo da escala no eixo z. Desta forma, a similaridade das cores nas imagens é indicativa de que no geral os filmes são homogêneos, sendo o filme LB com 11 camadas o menos homogêneo e o filme LB com 21 camadas o mais homogêneo.

Na Tabela 15 são apresentados valores de rugosidade média (Rms) referentes às imagens da Figura 78, para filmes LB contendo 1, 5, 11, 21 camadas do complexo RuVPy e lâmina de vidro recobertas com FTO, para uma janela de $10 \times 10 \mu\text{m}$.

Tabela 15: Rugosidade média (Rms) em nm para os filmes LB do RuVPy.

Número de Camadas	RMS* / nm
FTO	34.433
1	23,499
5	21,314
11	23,186
21	22,907

*Rms= rugosidade para medir o acabamento de superfícies ópticas.

Observa-se na Tabela 16 que a rugosidade média para os filmes LB com 1, 5, 11 e 21 camadas analisados por AFM apresentaram valores próximos, portanto estima-se um valor médio de 23 nm e esse valor é inferior ao encontrado para a lâmina FTO. Essa diminuição de rugosidade pode ser atribuída ao recobrimento da superfície de modo que o filme é alojado entre grãos do óxido condutor sobre o vidro.

4. Caracterização Nanogravimétrica dos LB do RuVPy

Utilizando esta técnica verificou-se o crescimento efetivo dos diferentes números de camadas dos filmes LB do RuVPy em lâmina de quartzo recoberto com Au ($1,37\text{cm}^2$). A Figura 79 mostra esta relação do aumento de massa com o aumento do número de camadas.

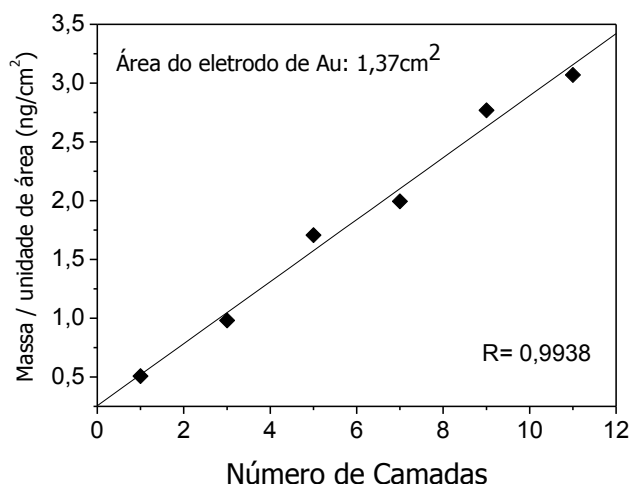


Figura 79: Relação massa/unidade de área vs números de camadas obtida utilizando a técnica de MCQ.

As medidas de MCQ confirmaram alta regularidade e reprodutibilidade do processo de deposição do complexo RuVPy, que é dependente da concentração, tamanho da partícula e força iônica. Os valores de massa obtidos nos levaram a propor um valor de massa por cm^2 a cada camada depositada de 0,279 ng. Este pequeno valor confirma a existência de um filme com escala nanométrica, o que mostra a possibilidade do uso do complexo RuVPy na construção de filmes nanoestruturados.

5. Caracterização Eletroquímica dos filmes LB do RuVPy

Além da caracterização espectroscópica utilizou-se a caracterização eletroquímica para estudar a capacidade de transferência de cargas destes filmes. Inicialmente realizaram-se medidas voltamétricas dos filmes LB do RuVPy para a escolha do pH. Para realização destas medidas obtiveram-se voltamogramas do filme sem organização estrutural, tal como o filme *dip-coated* sobre FTO, em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH (Figura 80). Verificou-se que este eletrodo de trabalho apresentou $E_{1/2}$ em 0,44 V, processo atribuído ao par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$, melhor definido em pH=1, com valores de corrente de pico anódico (0,08 μA) e corrente de pico catódico (0,30 μA) maiores do que dos demais voltamogramas.

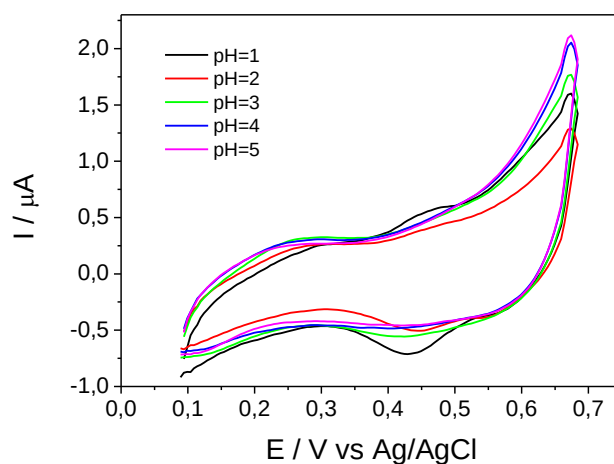


Figura 80: Voltamogramas cíclicos do filme *dip-coated* do RuVPy em diferentes valores de pH vs Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, a 50 mV.s⁻¹.

Diante deste resultado iniciaram-se os testes de voltametria cíclica dos filmes LB com diferentes números de camadas (1, 5, 11, e 21) em pH 1,0, variando-se somente a velocidade de varredura (10 a 100 mV s⁻¹), ilustrado na Figura 81.

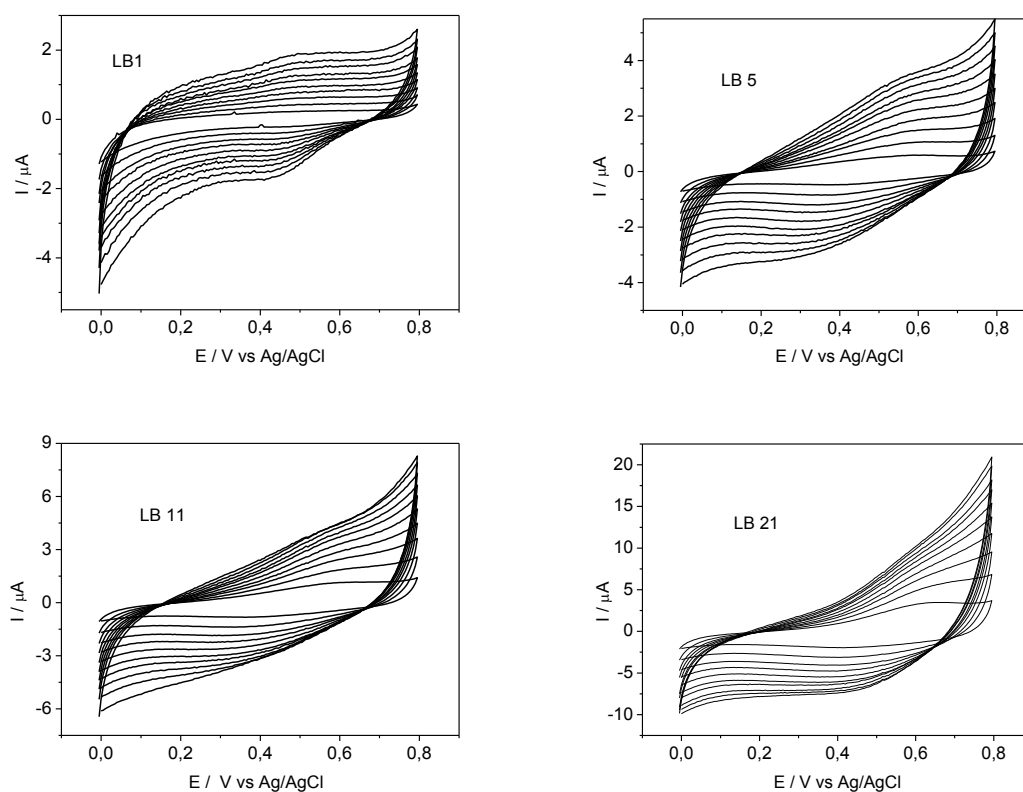


Figura 81: Voltamogramas cíclicos dos filmes LB do RuVPy (1, 5, 11e 21 camadas) em diferentes velocidades de varredura, vs Ag/AgCl em NaCl 0,5 mol L⁻¹, pH=1.

Observou-se pelos voltamogramas cíclicos dos filmes LB do complexo RuVPy que quanto maior o número de camadas depositadas sobre a lâmina, mesmo sabendo que os números de camadas são aproximados, maior é a corrente faradaica observada para o processo $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$, estas informações são melhores visualizadas na Figura 82 A.

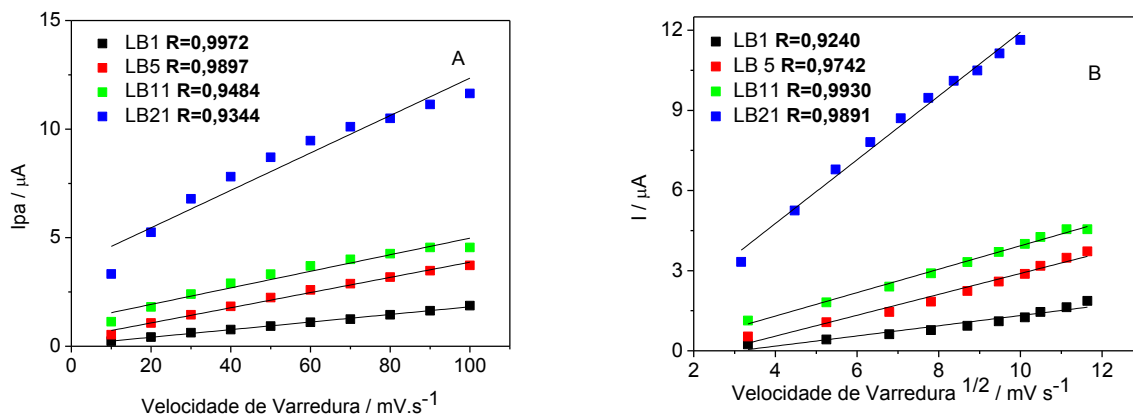


Figura 82: Relação I_{pa} e a velocidade de varredura e I_{pa} e a raiz da velocidade de varredura para os filmes LB (1,5,11 e 21 camadas) vs Ag/AgCl em NaCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=1$.

Ainda da Figura 81 verificou-se que com o aumento do número de camadas ocorre um deslocamento do potencial de pico anódico, isto ocorre porque com o aumento da espessura o processo de transferência de carga passa a depender da difusão do ânion dentro do filme para compensar a carga positiva gerada. Estes dados corroboram com dados obtidos das relações de corrente de pico anódica e velocidade de varredura (Figura 82 A e B).

Percebe-se que os filmes LB de 1 e 5 camadas apresentaram valores de coeficiente da reta mais próximo da unidade para a relação entre I_{pa} e a velocidade de varredura (Figura 82 A), típico de processo quase reversível de espécies imobilizadas na superfície do eletrodo, diferente do observado para os filmes 11 e 21 onde a relação I_{pa} e a raiz da velocidade de varredura (Figura 82 B) apresentaram valores de coeficiente da reta mais próximo da unidade.

Este processo difusional não é observado para o filme LB de 1 camada onde a transferência de carga é facilitada pela pouca espessura e alta organização do filme.

Capítulo VI

Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste projeto sintetizou-se o complexo de rutênio *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] a partir de uma rota sintética simples e pré-estabelecida para a obtenção de complexos bifosfínicos de rutênio contendo a unidade [RuCl_n(PP)], utilizando o *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] como precursor. A caracterização espectroscópica indicou que o complexo RuVPy mantém um comportamento similar à série [RuCl₃(dppb)L] (L= py, Mepy) já conhecida na literatura. Da mesma forma, o comportamento eletroquímico do novo complexo de rutênio em solução apresenta as mesmas características da série, de modo que outras espécies mono e binucleares são formadas em solução a partir da labilização de um cloreto. O complexo binuclear de valência mista [Ru₂Cl₅(dppb)₂] formado na superfície do eletrodo possui pares redox coincidentes ao apontado no voltamograma do RuVPy e assim como o complexo mononuclear [RuCl₂(dppb)(VPy)₂]. Estes dois complexos foram sintetizados e caracterizados eletroquimicamente para confirmar que no mecanismo proposto do processo redox do RuVPy formam-se estas espécies em solução.

Conhecida a estabilidade do complexo RuVPy ao ar, tanto em pó como solúvel em solventes não aquosos, filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett foram obtidos em subfase ultra-pura. Constatou-se o RuVPy apresentou características que são únicas aos complexos da série [RuCl₃(dppb)L] (L= py, Mepy) em sua forma de filmes ultra-finos. Uma mudança de cor, vermelho para verde-azulada, foi observada tanto no filme de Langmuir e LB em comparação com o pó, em solução de solventes não-aquosos, filmes *casted* e *dip coated*. Esta mudança de cor aparece por causa de alguma interação da ligação Ru-fosfina quando o material é exposto sobre pressão em uma subfase aquosa. Baseado no espectro de infravermelho obtido *in situ* para o filme de Langmuir (IRRAS) e para o filme LB (FTIR) confirma a presença da banda do fosfinóxido. Estudo teórico da estrutura do RuVPy corrobora com este resultado, uma vez que é proposto que esta seja a região que está em contato com a subfase aquosa.

Conforme foi relatado na introdução, complexos bifosfínicos de rutênio contendo ligantes *N*-heterocíclicos intensificam processos de transferência de

elétrons. Devido a este fato e sabendo que o complexo obtido é estável é um bom material a ser explorado para modificar superfícies utilizando diversas técnicas a fim de obter eletrodos modificados. Fato este que foi comprovado pela obtenção de eletrodos modificados com o *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] a partir dos filmes LB, filmes *casted*, filme *dip-coated* e EPC. Os diversos eletrodos obtidos apresentaram resultados semelhantes em relação à presença de um único processo redox (Ru^{II}/Ru^{III}), e pouco distintos em relação à variação da corrente de pico e ao potencial de pico, fato este decorrente da natureza estruturada ou não da molécula na superfície eletródica. Cada eletrodo apresentou sua versatilidade, como exemplo os filmes LB/RuVPy além do uso de pequena quantidade de complexo em sua preparação, apresentou grande facilidade de transferência de elétrons proporcionada pela homogeneidade do filme. Por outro lado, os filmes *casted* e *dip-coated* do RuVPy apesar de não serem organizados molecularmente, foram facilmente obtidos, pois estas técnicas não necessitam de equipamentos e apresentam resposta eletroquímica similar aos demais eletrodos. Finalmente, o EPC do *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] não deixa de ser um eletrodo vantajoso uma vez que não necessita de solubilização do complexo e é incorporado em uma matriz de baixo custo, tal como a grafite. Diante destes resultados, a versatilidade do *mer*-[RuCl₃(dppb)(VPy)] torna-o promissor em aplicações como sensor eletroquímico.

Além desta aplicação, estudos prévios com o complexo RuVPy em sistemas de hidrogenação e oxidação catalítica de substratos orgânicos foram realizados, com bons resultados de conversão principalmente em sistema homogêneo o que torna este composto promissor no rol de catalisadores a base de complexos bifosfínicos de rutênio.

Diante da contribuição dos resultados obtidos com o novo complexo RuVPy, alguns pontos dos resultados apresentados merecem mais detalhes, os quais se destacam:

- Os ensaios de catálise homogênea e heterogênea devem ser aprofundados para melhor compreensão de mecanismos de ação;
- Na catálise heterogênea pode-se analisar interação do complexo com a matriz sólida e resultados frente a outras superfícies sólidas;
- Os eletrodos modificados podem ser aplicados frente à analitos de interesse podendo vir a atuar como sensor eletroquímico;
- Estudo da atividade antitumoral do complexo RuVPy e se possível o uso

dos filmes de Langmuir deste complexo para avaliar uma suposta interação com as drogas e fosfolípidios, de modo a mimetizar a interação na membrana celular.

Referências Bibliográficas

- [1] MAŁECKI, J.G.; KRUSZYNSKI, R.; MAZURAK, Z. **The reactions of 8-hydroxyquinoline with $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$: A new ruthenium(II) carbonyl complex with a N-donor ligand.** Polyhedron, v.26, p.4201–4208, 2007.
- [2] BARATTA, W; HERDTWECK, E; SIEGA, K; TONIUTTI, M.; RIGO P. **2-(Aminomethyl)pyridine–Phosphine Ruthenium(II) Complexes: Novel Highly Active Transfer Hydrogenation Catalysts.** Organometallics, v.24, p.1660-1669, 2005.
- [3] NOYORI R. **Asymmetric catalysis: Science and opportunities (Nobel lecture).** Angew. Chem. - Int. Ed., v.41, p.2008-2022, 2002.
- [4] DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WOHNATH, K.; ARAUJO, M.P.; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R.; CYR, P.W.; MACFARLANE, K.S.; JAMES, B.R. **Synthesis and Characterization of $[\text{RuCl}_3(\text{PP})(\text{H}_2\text{O})]$ Complexes; PP) Achiral or Chiral, Chelating Diteriary Phosphine Ligands.** Inorganic Chemistry Communications, v.38, p.5341-5345, 1999.
- [5] BATISTA A.A.; PEREIRA C.; WOHNATH K.; QUEIROZ S.L.; SANTOS R.H.de A.; GAMBARDELLA M.T. do P. **Synthesis and characterization of the *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$.** Polyhedron, v.18, p. 2079-2083, 1999.
- [6] VON POELHSITZ G.; ARAUJO M.P.; OLIVEIRA L. A.A.; QUEIROZ S.L.; ELLENA J.; CASTELLANO E.E.; FERREIRA A.G.; BATISTA A.A.; ***fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ (I) and *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{diop})]$ (II) complexes: syntheses, characterization and X-ray structures.** Polyhedron, v.21, p.2221-2225, 2002.
- [7] VON POELHSITZ G.; LIMA R.C.; CARLOS R.M.; FERREIRA A.G.; BATISTA A.A.; ARAÚJO A.S.; ELLENA J.; CASTELLANO E.E.; **Influence of**

ligands on the $\text{fac} \leftrightarrow \text{mer}$ isomerization in $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P}-\text{P})]$ complexes, $[\text{P}-\text{P} = \text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$ ($n = 1-3$) and $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{POR}_2$, $\text{PR}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{PR}_2$, $\text{R} = \text{Ph}$ and $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$]. *Inorganic Chimica Acta*, v.359, p.2896-2909, 2006.

[8] WOHNATH, K.; ARAÚJO, M.P.; DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; MOREIRA, I.S.; CASTELLANO, E.E.; ELLENA J. **Electrosynthesis of binuclear ruthenium complexes from $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ precursors** [$\text{L} = \text{pyridine}$, 4-methilpyridine or $\text{dimethyl sulfoxide}$; $\text{dppb} = 1,4\text{-bis(difenilfosfina)butane}$]. *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.*, p.3383-3386, 2000.

[9] SANTOS, P.M.; SANDRINO, B.; MOREIRA, T.F.; WOHNATH, K.; NAGATA, N.; PESSOA, C.A. **Simultaneous Voltammetric Determination of Dopamine and Ascorbic Acid using Multivariate Calibration Methodology Performed on a Carbon Paste Electrode Modified by a mer- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-pic})]$ Complex**. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.18, p.93-99, 2007.

[10] WOHNATH, K.; PESSOA, C.A.; SANTOS, P.M.; GARCIA, J.R.; BATISTA, A.A.; OLIVEIRA Jr., O.N. **Electrochemical properties of a ruthenium complex immobilized as thin films and in carbon paste electrodes**. *Progress in Solid State Chemistry*, v.33, p.243-252, 2005.

[11] SILVA, A.L.R.; SANTIAGO, M.O.; DIÓGENES, I.C.N.; PINHEIRO, S.O.; CASTELLANO, E.E.; ELLENA, J.; BATISTA, A.A.; NASCIMENTO, F.B. do; MOREIRA, I.S. **The $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}$ complex: A new metal-assisted oxidative dehydrogenation of the o-phenylenediamine ligand**. *Inorganic Chemistry Communications*, v.8, p.1154-1158, 2005.

[12] SANTIAGO, M.O.; SOUSA, J.R.; DIOGENES, I.C.N.; LOPES, L.G.FR.; MEYER, E.; CASTELLANO, E.E.; ELLENA, J.; BATISTA, A.A.; MOREIRA, I.S. **The versatility of the 1,4-dithiane ligand towards the coordination chemistry of ruthenium-phosphine complexes**. *Polyhedron*, v.25, p.1543-1548, 2006.

- [13] PINHEIRO, S.O.; DE SOUSA, J.R.; SANTIAGO, M.O.; CARVALHO, I.M.M.; SILVA, A.L.R.; BATISTA, A.A.; CASTELLANO, E.E.; ELLENA, J.; MOREIRA, I.S.; DIOGENES, I.C.N. **Synthesis, characterization and structure of ruthenium(II) phosphine complexes with N-heterocyclic thiolate ligands.** *Inorganic Chimica Acta*, v.359, p.391-400, 2006.
- [14] GRAMINHA, A.E.; RODRIGUES, C.; BATISTA, A.A.; TEIXEIRA, L.R.; FAGUNDES, E.S.; BERALDO, H. **Ruthenium(II) complexes of 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones with cytotoxic activity against human tumor cell lines.** *Spectrochimica Acta Part A*, v.69, p.1073–1076, 2008.
- [15] GRAMINHA, A.E.; BATISTA, A.A.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; TEIXEIRA, L.R.; MENDES, I.C.; BERALDO, H. **Ruthenium(II) complexes containing N(4)-tolyl-2-acetylpyridine thiosemicarbazones and phosphine ligands: NMR and electrochemical studies of cis–trans isomerization.** *Journal of Molecular Structure*, v.875, p.219–225, 2008.
- [16] ARAÚJO, A.S. **Síntese e Caracterização de complexos de Rutênio com ligantes fenólicos.** Dissertação de mestrado. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade Estadual de São Paulo. Programa de Pós Graduação em Química. Ribeirão Preto/SP, 2008.
- [17] ARAÚJO, M.P.; VALLE, E.M.A.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; SANTOS, E.N. dos; BATISTA, A.A. **mer-[RuCl₃(P–P)H₂O] (P–P = dppb or diop) as a starting material for the synthesis of binuclear complexes. Crystallographic structures of [(dppb)ClRu–μ(Cl)₃–RuCl(dppb)] and [(η⁶-C₆H₆)Ru– μ (Cl)₃–RuCl(dppb)]. Imine hydrogenation using mono- and binuclear ruthenium complexes.** *Polyhedron*, v.23, p.3163–3172, 2004.
- [18] WOHNATH, K.; SANTOS, P.M.; SANDRINO, B.; GARCIA, J.R.; BATISTA, A.A.; OLIVEIRA Jr., O.N. **Novel Binuclear Ruthenium Complex: Spectroscopic and Electrochemical Characterization, and Formation of**

Langmuir and Langmuir-Blodgett Films. J. Braz. Chem. Soc., v.17, p.1634-1641, 2006.

[19] WOHNATH, K.; DINELLI, L.R.; MELLO, S.V.; CONSTANTINO, C.J.L.; LEBLANC, R.M.; BATISTA, A.A.; OLIVEIRA Jr., O.N. **Langmuir and Langmuir-Blodgett Films Containing a Porphyrin-Ruthenium Complex.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, p.1-8, 2005.

[20] DINELLI I.R.; VON POELHSITZ G.; CASTELLANO E.E; ELLENA J.; GALEMBECK S.E.; BATISTA A.A. **On an Electrode Modified by a Supramolecular Ruthenium Mixed Valence (Ru^{II}/Ru^{III}) Diphosphine-Porphyrin Assembly.** Inorganic Chemistry, v.48, p.4692-4700, 2009.

[21] MATOS, J.M.E.; BATISTA, N.C.; CARVALHO, R.M.; SANTANA, S.A.A.; PUZZI, P.N.; SANCHES, M.; LIMA-NETO, B.S. **Metátese de Olefinas no Brasil: -“Brazil Is Romping It!”.** Química Nova, v.30, p.431-435, 2007.

[22] FRANCO, C.V.; PAULA, M.M. DA S.; GOULART, G.; LIMA, L.F.C.P. de; NODA, L.K.; GONÇALVES, N.S. **Thermal analysis, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy of new polymeric material containing in-chain ruthenium complex: Poly-{trans-[RuCl₂(VPy)₄]-co-styrene} and poly-{trans-[RuCl₂(VPy)₄]-4 vinylpyridine-styrene}.** Materials Letters, v.60, p. 2549-2553, 2006.

[23] RIUL Jr., A. e colaboradores. **Artificial Taste Sensor: Efficient Combination of Sensor Made from Langmuir-Blodgett Films of Conducting Polymer and Ruthenium Complex and Self-Assembled Films of an Azobenzene-Containing Polymer.** Langmuir, v.18, p.239-245, 2002.

[24] PAULA, M.M.S.; MORAES, V.N. de; MOCELLIN, F.; FRANCO, CV. **Electroreductive deposition of polymeric coatings having Ru-II redox centers on Pt, Pd and sintered Fe-(5-10)%Ni electrodes.** J. Mater. Chem., v.8, p.2049-2054, 1998.

[25] DENISEVICH, P; ABRURA, H.D.; LEIDNER, C.R.; MEYER, T.J.; MURRAY, R.W. **Electropolymerization of Vinylpyridine and Vinylbipyridine Complexes of Iron and Ruthenium: Homopolymers, Copolymers, Reactive Polymers** . Inorganic Chemistry, v.21, 1982.

[26] LIU, X-X; WONG, W-T. **Synthesis, characterization and copolymerization of ruthenium 1,2-naphthoquinone-1-oxime complexes containing 4-vinylpyridine ligands**. Inorganic Chimica Acta, v.312, p.231–238, 2001.

[27] BANDEIRA, M.C.E.; PROCHNOW, F.D.; NODA L.K.; GONÇALVES, N.S.; ICOSTA, I.; MELO, H.G. de; CRAYSTON J.A.; FRANCO C.V.; **Electroreductive polymerization of trans-[RuCl₂(VPy)₄] on Nd-Fe-B magnets: electrochemical impedance spectroscopy interpretation, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and scanning electron microscopy analysis**. J Solid State Electrochem., v.8, p.244–251, 2004.

[28] SOBRAL, A.V.C., RISTOW Jr., W., DOMENECH, S.C., FRANCO, C.V. **Characterization and corrosion behavior of injection molded 17-4PH steel electrochemical coated with poly[trans-dichloro(4-vinylpyridine) ruthenium]**. J Solid State Electrochem.;, v.4, p.417-423, 2000.

[29] BANDEIRA, M.C.E.; CRAYSTON, J.A.; FRANCO, C.V.; GLIDLE, A. **Electrochemical deposition of poly(trans-[RuCl₂(4-vinylpyridine)₄]) and its reductive desorption: cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance studies**. Phys. Chem., v.9, p.1003–1012, 2007.

[30] BANDEIRA, M.C.E.; CRAYSTON, J.A.; GONÇALVES, N.S.; NODA, L.K.; GLIDLE, A.; FRANCO, C.V. **Electropolymerization of trans-[RuCl₂(VPy)₄] complex—EQCM and Raman studies**. J Solid State Electrochem., v.11, p.231–239, 2007.

[31] SEGALA, K.; DUTRA, R.L.; OLIVEIRA, E.N.; ROSSI, L.M.; MATOS, J.R.; PAULA, M.M.S.; FRANCO, C.V. **Characterization of Poly-{trans-**

[RuCl₂(VPy)₄]-styrene-4-vinylpyridine} Impregnated with Silver Nanoparticles in Non Aqueous Medium. J. Braz. Chem. Soc., v.17, p.1679-1682, 2006.

[32] ARAÚJO, M.P.; FIGUEIREDO, A. T.; BOGADO, A. L.; POELHSITZ, G.V.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; DONNICI, C.L.; COMASSETO, J.V.; BATISTA, A.A. **Ruthenium Phosphine/Diimine Complexes: Syntheses, Characterization, Reactivity with Carbon Monoxide and Catalytic Hydrogenation of Ketones.** Organometallics, v.24, p.6159-6168, 2005.

[33] FERREIRA, M.; WOHNATH, K.; RIUL, A.; GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA Jr., O.N. **Interactions at the Molecular Level between Biphosphine Ruthenium Complexes and Stearic Acid in Langmuir and Langmuir Blodgett Films.** J. Phys. Chem. B., v.106, p.7272- 7277, 2002.

[34] WOHNATH, K.; CONSTANTINO, C.J.L.; ANTUNES, P.A.; SANTOS, P.M.; BATISTA, A.A.; AROCA, R.F.; OLIVEIRA Jr., O.N. **Molecularly Organized Langmuir Blodgett Films from a Ruthenium Biphosphine Complex.** J. Phys. Chem. B., v.109, p.4959-4964, 2005.

[35] WOHNATH, K. GARCIA, J.R.; NART, F.C.; BATISTA, A.A.; OLIVEIRA Jr., O.N. **Electrochemical characterization of Langmuir–Blodgett films from the ruthenium complex mer-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy).** Thin Solid Films, v.402, p.272–279, 2002.

[36] SOUZA, N.C.; FERREIRA, M.; WOHNATH, K.; SILVA, J.R.; OLIVEIRA, Jr., O.N.; GIACOMETTI, J.A. **Morphological characterization of Langmuir–Blodgett films from polyaniline and a ruthenium complex (Rupy): influence of the relative concentration of Rupy.** Nanotechnology, v.18, 2007.

[37] FERREIRA, M.; WOHNATH, K.; OLIVEIRA, Jr., O.N. **Electrochemical Properties of Mixed Films of Polyaniline and Ruthenium Complex.** Synthetic Metals, v.135, p.455–456, 2003.

[38] FERREIRA, M.; RIUL, A.; WOHNATH, K.; FONSECA, F.J.; OLIVEIRA Jr., O.N.; MATTOSO, L.H.C. **High-Performance Taste Sensor Made from Langmuir Blodgett Films of Conducting Polymers and a Ruthenium Complex**. Anal. Chem., v.75, p.953-955, 2003.

[39] FERREIRA, M.; CONSTANTINO, C.J.L.; RIUL Jr., A.; WOHNATH, K.; AROCA, R.F.J.A.; GIACOMETTI, J.A.; OLIVEIRA Jr., O.N.; MATTOSO, L.H.C. **Preparation, characterization and taste sensing properties of Langmuir-Blodgett Films from mixtures of polyaniline and a ruthenium complex**. Polymer, v.44, p. 4205–4211, 2003.

[40] FERREIRA, M.; CAETANO, W.; ITRI, R.; TABAK, M.; OLIVEIRA Jr., O.N. **Técnicas de Caracterização para Investigar Interações no Nível Molecular em Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)**. Química Nova, v.28, p.502-510, 2005.

[41] PETTY M.C. **Langmuir-Blodgett Films - An introduction**. First published. Cambridge University Press, 1996.

[42] SHIMIZU F.M. **Fabricação e Caracterização de filmes finos e ultrafinos de coroas de éter azobenzênio incorporado e estudo da birefringência fotoinduzida**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita”. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Presidente Prudente /SP, 2008.

[43] BONARDI C. **Potencial de Superfície e Filme Langmuir e Langmuir-Blodgett**. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, Instituto de Física. Programa de Pós Graduação em Ciência- Física Aplicada. São Carlos/SP, 1995.

[44] De GIOVANI W. F. et. al. **Modified Electrodes Using Mixed Langmuir-Blodgett Films Containing a Ruthenium Complex: Features of the**

Monolayers at Air-Liquid Interface. J. Phys. Chem. B., v.105, p.1780-1785, 2001.

[45] GIRARD-EGROT A.P. e colaboradores. **Enzyme association with lipid Langmuir–Blodgett films: Interests and applications in nanobioscience.** Advances in Colloid and Interface Science, v.116, p.205–225, 2005.

[46] TRASFERETTI B.C. e DAVANZO C.U. **Introdução as Técnicas de Reflexão Especular e de Reflexão-Absorção no Infravermelho: (2) Reflexão-Absorção.** Química Nova, v.24, p.99-104, 2001.

[47] CASELI L. **Influência da Âncora de Glicosilfosfatidilinositol na Imobilização da Fosfatase Alcalina Imobilizada em Sistemas Miméticos de Membranas Celulares: Monocamadas de Langmuir e Filmes Langmuir-Blodgett de Fosfolipídios.** Tese de doutorado. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Programa de Pós Graduação em Química. Ribeirão Preto /SP, 2005.

[48] BLAUDEZ D., BUFFETEAU T., CORNUT J.C., DESBAT B., ESCAFRE N., PEZOLET M.; TURLET J.M. **Polarization-Modulated FT-IR Spectroscopy of a Spread Monolayer at the Air/Water Interface.** Society for Applied Spectroscopy, v.47, p.869-874, 1993.

[49] BLAUDEZ D., BUFFETEAU T., CORNUT J. C., DESBAT B., ESCAFRE N., PEZOLET M.; TURLET J.M. **Polarization modulation FTIR spectroscopy at the air-water interface.** Thin Solid films, v.242 p.146-150, 1994.

[50] PAVINATTO F. e colaboradores. **Cholesterol Mediates Chitosan Activity on Phospholipid Monolayers and Langmuir-Blodgett Films.** Langmuir, v.25, p.1051–1061, 2009.

[51] PASCHOLATI C.P. e colaboradores. **The interaction of an antiparasitic peptide active against African Sleeping Sickness with cell membrane models.** Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v.74, p.504–510, 2009.

[52] MINGOTAUD C. e colaboradores. **Monolayers of Salen Derivatives as Catalytic Planes for Alkene Oxidation in Water**. Chemistry European Journal, v.11, p.6032–6039, 2005.

[53] NOBRE T.M. **Estudo da interação entre polissacarídeos sulfatados e substâncias anfifílicas**. Tese de doutorado. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Programa de Pós Graduação em Química. Ribeirão Preto /SP, 2008.

[54] VARELA H.; MALTA M.E TORRESI R.M. **Técnicas in Situ de Baixo Custo em Eletroquímica: A Microbalança A Cristal De Quartzo**. Química Nova, v.23, p.664-679, 2000.

[55] O'SULLIAN C.K.; GUILBAULT G.G., **Commercial quartz crystal microbalances – theory and applications**: Biosensors & Bioelectronics, v.14, p.663–670, 1999.

[56] DAMOS F.S.; MENDES R.K. e KUBOTA L.T. **Aplicações de QCM, EIS e SPR na Investigação de Superfícies e Interfaces para o Desenvolvimento de (Bio)Sensores**. Química Nova, v. 27, p.970-979, 2004.

[57] PAVINATTO F.; CASELLI L.; PAVINATTO A.; SANTO Jr, D. S. dos; NOBRE T.M.; ZANIQUELLI M.E.D.; SILVA H.S.; MIRANDA P.B.; OLIVEIRA Jr., O.N. **Probing Chitosan and Phospholipid Interactions Using Langmuir and Langmuir-Blodgett Films as Cell Membrane Models**. Langmuir, v.23, p.7666-7671, 2007.

[58] CASELI L.; PAVINATTO F.; NOBRE T.M.; ZANIQUELLI M.E.D.; VIITALA T.; OLIVEIRA Jr., O.N. **Chitosan as a Removing Agent of α -Lactoglobulin from Membrane Models**. Langmuir, v.24, p.4150-4156, 2008.

- [59] CASELI L. e colaboradores. **Fabrication of Phytic Acid Sensor Based on Mixed Phytase-Lipid Langmuir-Blodgett Films**. *Langmuir*, v.22, p.8501-8508, 2006.
- [60] BRETT C.M.A.; BRETT A.M.O. **Electrochemistry Principles, Methods, and Applications**. Oxford University Press Inc., New York, USA, 1994.
- [61] SUSSUCHI M.E.; LIMA A.A.; DE GIOVANI W.F. **Synthesis and electrochemical, spectral and catalytic properties of diphosphine-polypyridyl ruthenium complexes**. *Polyhedron*, v.25, p.1457–1463, 2006.
- [62] SUSSUCHI M.E.; LIMA A.A.; DE GIOVANI W.F. **Effect of the cis- and trans-[1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene] ligands in the properties of diphosphine-polypyridyl complexes of ruthenium(II) Application to electrocatalytic oxidations of organic compounds**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.259, p.302–308, 2006.
- [63] BARD, A.J.; FAUKNER L.R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons, New York, USA, 1980
- [64] WOHNATH, K. **“Aplicações do [RuCl₃(dppb)H₂O] na Obtenção do Complexo Mono e Binucleares”**. Tese de doutorado Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. Instituto de Química de Araraquara, 1999.
- [65] STOCKEL W. and SCHUMACHER R., **“In situ Microweighing at the Junction Metal/Electrolyte”**, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.91, p.345, 1987.
- [66] VRUBEL H.; CIUFFI K.J.; RICCI G.P.; NUNES F.S.; NAKAGAKI S. **Highly selective catalytic epoxidation of cyclohexene and cyclooctene with t-butyl hydroperoxide by molybdenum(VI) compounds heterogenized in silica produced by the sol-gel process**. *Applied Catalysis A: General*, v.368, p.139–145, 2009.

- [67] MACHADO G.S.; CASTRO K.A.P.D. de F.; LIMA O.J. de; EDUARDO JOSÉ NASSAR E.J.; CIUFFI K.J.; NAKAGAKI S. **Aluminosilicate obtained by sol-gel process as support for an anionic iron porphyrin: Development of a selective and reusable catalyst for oxidation reactions.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. v.349, p.162–169, 2009.
- [68] NIKOLAOU S., TOMAZELA D.M., EBERLIN M.N. , TOMA H.E. **Synthesis and characterization of the $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{py})_2\text{-(BPE)Ru(bpy) Cl}](\text{PF})$ dimer.** Transition Met Chem, v.33, p.1059–1065, 2008.
- [69] VARELA H., MALTA M. E TORRESI R.M. **Técnicas in Situ de Baixo Custo em Eletroquímica: a Microbalança de Cristal de Quartzo.** Química Nova, v.23, p.664-679, 2000.
- [70] SANTOS M.C.; MIWA D.W.; MACHADO S.A.S.; AVACA L.A. **Estudos da Deposição em Subtensão de Cádmio sobre Ouro Policristalino Na Presença de Diferentes Ânions Co-Adsorvidos.** Química Nova, v.24, p.465-472, 2001.
- [71] QUEIROZ S.L., BATISTA A.A., OLIVA G., GAMBARDILLA M.T.P., SANTOS R.H.A., MACFARLANE K.S., RETTIG S.J., JAMES B.R. **The reactivity of five-coordinate Ru (II) (1,4-bis (diphenylphosphino) butane) complexes with the N-donor ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridine, 2,2'-bipyridine, bis(o-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine.** Inorganic Chimica Acta, v.267, p.209-221, 1998.
- [72] FELICISSIMO M.P.; BATISTA A.A.; FERREIRA A.G., ELLENA J.; CASTELLANO E.E. **Ruthenium complexes containing the hemilabile ligand $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)\text{P}(\text{O})\text{PPh}_2$ (dppmO): reactivity towards CO and X-ray molecular structures of $tcc\text{-RuCl}_2(\eta^2\text{-dppmO})_2$ and $mer\text{-RuCl}_3(\eta^1, \eta^2\text{-dppmO})_2$.** Polyhedron, v.24, p.1063–1070, 2005.

- [73] TOMA S.H. **“Química Supramolecular e Aplicações Nanotecnológicas de Compostos Polipiridínicos de Rutênio”**. Tese de doutorado Universidade de São Paulo. Instituto de Química, São Paulo, 2007.
- [74] WYPYCH F., BAIL A., HALMA M., NAKAGAKI S., **Immobilization of iron(III) porphyrins on exfoliated Mg–Al layer double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl)triethoxysilane**. J. Catal., v.234, p.431, 2005.
- [75] PAPACÍDERO A.T., ROCHA L.A., CAETANO B.L., MOLINA E., SACCO H.C., NASSAR E.J., MARTINELLI Y., MELLO C., NAKAGAKI S., CIUFFI K.J.. **Preparation and characterization of spherical silica–porphyrin catalysts obtained by the sol–gel methodology**. Colloid Surf. A: Physicochem. Eng Asp., v.275, p.27-35, 2005.
- [76] FRISCH C. e colaboradores. **GAUSSIAN 03**, Revision Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- [77] X.-W. LIU e colaboradores. **Synthesis, characterization, DNA-binding and photocleavage of complexes $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-OH-dppz})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{phen})_2(6\text{-NO}_2\text{-dppz})]^{2+}$** . Journal of Inorganic Biochemistry, v.99, p.2372–2380, 2005.
- [78] FLÜKIGER P.H.P.; LÜTHI S.; PORTMANN J.; WEBER, **“MOLEKEL 5.3” Swiss Center for Scientific Computing**, Manno, Switzerland, 2000–2002.
- [79] ARGUELLO E. e colaboradores. **Synthesis, Characterization and Some Catalytic Properties of Ruthenium Complexes $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(\text{L})_2]$ onde $\text{L} = 4\text{-Bu}^t\text{-py}$, 4-vinil-py , 4-CN-py , 4-Me-py , $\text{L}_2 = 4,4'\text{bipy}$, Kinetics of Cyclohexene Hydrogenation Catalysed by $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(4\text{-Bu}^t\text{-py})_2]$** . Polyhedron, v.15, p.909-915, 1996.
- [80] ARAÚJO, M.P. **“Complexos Cofaciais de Dirutênio Contendo Haletos em Ponte e Fosfinas como Ligantes: Estudos Espectrais, Eletroquímicos**

e de Reatividade". Tese de doutorado Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho". Instituto de Química de Araraquara, 2001.

[81] JOSHI A.M., MACFARLANE K.S., JAMES B.R. **Kinetics and mechanism of H₂-hydrogenation of styrene catalyzed by [RuCl(dppb)(μ-Cl)]₂ (dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane). Evidence for hydrogen transfer from a dinuclear molecular hydrogen species.** Journal of Organometallic Chemistry, v.488, p.161-167, 1995.

[82] JAMES B.R.; WANG K.W. **Catalysis by Chlorohydrido-bis(triphenylphosphine)ruthenium (II) Species. Novel Kinetics and their Implications for Saturated Hydrocarbons.** J.C.S.Chem. Comm., p.550-551, 1977.

[83] JAMES B.R.; HALPERN J. **Homogeneous Catalysis of D₂-H₂O Exchange by Ruthenium (III) Chloride: Evidence for the Heterolytic Splitting of Hydrogen.** Canadian Journal of Chemistry, v.44, p.671-675, 1966.