



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

GUSTAVO SOARES BEZERRA

Síntese, caracterização e formação de monocamadas sobre ouro de complexos do tipo
***trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)]²⁺**

FORTALEZA
2025

GUSTAVO SOARES BEZERRA

Síntese, caracterização e formação de monocamadas sobre ouro de complexos do tipo
***trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)]²⁺**

Trabalho de conclusão de curso ou apresentado
ao Curso de Graduação em Química do Centro
de Ciências da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B469s Bezerra, Gustavo Soares.

Síntese, caracterização e formação de monocamadas sobre ouro de complexos do tipo trans-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)]²⁺ / Gustavo Soares Bezerra. – 2025.

69 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo.

1. Complexos de rutênio. 2. SAM. 3. Efeito trans. I. Título.

CDD 540

GUSTAVO SOARES BEZERRA

Síntese, caracterização e formação de monocamadas sobre ouro de complexos do tipo
***trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)]²⁺**

Trabalho de conclusão de curso ou apresentado
ao Curso de Graduação em Química do Centro
de Ciências da Universidade Federal do Ceará,
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Química.

Aprovada em: ____/____/____

.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª. Dr^ª. Izaura Cirino Nogueira Diógenes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Norberto de Kássio Vieira Monteiro
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Francisco e Maria.

Às minhas irmãs, Talita e Waleska.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará (UFC), e todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica, por toda a estrutura e ensinamentos passados.

Aos meus pais, Francisco Humberto e Maria José, por jamais duvidarem de mim, por todo o carinho e esforço dedicados a garantir que minha única preocupação fossem os estudos. Agradeço também, acima de tudo, por me ensinarem os valores que moldaram quem sou hoje.

Às minhas irmãs, Talita e Waleska, por todas as palavras de apoio e confiança, bem como por todos os conselhos e críticas.

Ao Prof. Dr. Tércio de Freitas Paulo, pela cuidadosa orientação, tanto como aluno de Iniciação Científica (IC), quanto na realização do trabalho de conclusão. Suas instruções, sempre minuciosas e didáticas, sempre buscavam extrair o melhor do trabalho feito em laboratório.

À Prof^a Dr^a Izaura Cirino Nogueira Diógenes, e ao Prof. Dr. Dieric dos Santos de Abreu, por todos os conhecimentos passados durante nossas reuniões semanais.

Ao grupo de Bioinorgânica (LaBio), e todos os colegas do laboratório, que por vezes sacrificavam do próprio tempo para me orientar em meus momentos de inexperiência.

A todos os meus amigos do curso, Carlos, Daniel, Bruno, Henrique, João, Kayanne, Letícia, Mario, Samuel e Victor; Por todos as brigas e comemorações que compartilhamos durante esses anos da graduação. Que todos possamos nos encontrar bem nos anos que virão.

O presente trabalho foi realizado com apoio financeiro da Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP).

“Viva ao Suco!”

“Todos os erros humanos são impaciência, uma interrupção prematura de um trabalho metódico.” (Franz Kafka, 1931).

RESUMO

Os complexos *trans*-tetra(amin) de rutênio possuem ligantes (NH₃) equatoriais com características π -inocentes, os quais não afetam de maneira significativa a retrodoação π nos ligantes axiais. A preparação de uma série desse tipo de compostos possibilita a análise do efeito *trans* nas características eletrônicas dos complexos, assim como nos filmes constituídos por estes. Neste contexto, o presente trabalho visa, inicialmente, a síntese, caracterização e formação de monocamadas sobre superfícies de ouro de complexos da forma *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)](PF₆)₂, em que: pyS = 4-mercaptopiridina e L = pirazina (pz), 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy) ou 4,4'-ditiodipiridina (pySSpy). Primeiramente, os complexos precursores foram preparados e caracterizados. Em seguida, os complexos de trabalho foram elaborados e caracterizados por meio das técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis), além de voltametria cíclica. Cálculos teóricos de DFT e TD-DFT foram realizados para auxiliar nas atribuições dos modos vibracionais e das transições eletrônicas. Os valores do potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) correspondentes ao par redox Ru^{III/II} foram observados em 590, 446 e 460 mV para os complexos com L igual a pz (RuPZ), 4,4'-bpy (RuBT) e pySSpy (RuBP), respectivamente. A partir desses valores, constatou-se que o complexo RuPZ é o mais estável no estado reduzido, seguido dos complexos RuBT e RuBP. A formação das monocamadas automontadas (SAM) dos complexos foi monitorada em tempo real via Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR). Os resultados demonstraram que as SAM dos complexos apresentaram valores da quantidade de matéria adsorvida (Γ) de $8,03 \times 10^{-10}$, $5,56 \times 10^{-10}$ e $6,36 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² para RuPZ, RuBT e RuBP, respectivamente, sendo condizentes com a formação de monocamadas. A avaliação da força de interação com a superfície foi avaliada indiretamente por dessorção redutiva em meio alcalino de KOH 0,5 mol L⁻¹. Os potenciais de dessorção redutiva (E_{dr}) observados em -0,93, -0,86 e -0,87 V para as SAM de RuPZ, RuBT e RuBP, respectivamente, indicaram que quanto maior o caráter π -acceptor do ligante *trans* à pyS, maior a força da interação do complexo/superfície. No entanto, a tentativa de correlacionar esses resultados com os dados dos cálculos teóricos não foi satisfatória para o nível de teoria inicialmente selecionado.

Palavras-chave: Complexos de Rutênio; SAM; Efeito *trans*.

ABSTRACT

The *trans*-tetra(amine) ruthenium complexes have equatorial (NH₃) ligands with π -innocent characteristics, which do not significantly affect the π -backdonation of the axial ligands. The preparation of a series of such compounds allows for the analysis of the *trans* effect on the electronic properties of the complexes, as well as on the films formed by them. In this context, the present work initially aims at the synthesis, characterization, and formation of monolayers on gold surfaces of complexes of the form *trans*-Ru(NH₃)₄(pyS)(L)₂, where pyS corresponds to 4-mercaptopyridine and L can be pyrazine (pz), 4,4'-bipyridine (4,4'-bpy), or 4,4'-dithiodipyridine (pySSpy). First, the precursor complexes were prepared and characterized. Then, the target complexes were synthesized and characterized using infrared vibrational spectroscopy, ultraviolet and visible electronic spectroscopy (UV-Vis), and cyclic voltammetry. Calculations using DFT and TD-DFT were done to help identify the vibrational modes and electronic transitions. The half-wave potential ($E_{1/2}$) values corresponding to the Ru^{2+/3+} redox pair were observed at 590, 446, and 460 mV for the complexes with L equal to pz (RuPZ), 4,4'-bpy (RuBT), and pySSpy (RuBP), respectively. Based on these values, it was found that the RuPZ complex is the most stable in the reduced state, followed by the RuBT and RuBP complexes. The formation of self-assembled monolayers (SAM) of the complexes was monitored in real time via surface plasmon resonance (SPR). The results indicated that the SAMs of the complexes exhibited surface coverage (Γ) values of 8.03×10^{-10} , 5.56×10^{-10} , and 6.36×10^{-10} mol cm⁻² for RuPZ, RuBT, and RuBP, respectively, confirming monolayer formation. The interaction strength with the surface was assessed indirectly through reductive desorption in 0.5 mol L⁻¹ KOH alkaline medium. The desorption potentials (E_{dr}) were observed at -0.93, -0.86, and -0.87 V for the SAM of RuPZ, RuBT, and RuBP, respectively. The values suggest that the enhanced π -acceptor nature of the ligand *trans* to pyS leads to a stronger interaction with the surface. The attempt to correlate these results with data from the initially selected theoretical calculations was unsatisfactory.

Keywords: Ruthenium complexes; SAM; *Trans* effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Pigmentos sólidos do azul da Prússia (a) e amarelo de Cobalto (b). E as estruturas de seus respectivos sais	14
Figura 2	– Esquema ilustrativo de uma monocamada automontada	17
Figura 3	– Esquema representativo do efeito de retrodoação π	19
Figura 4	– Representação das estruturas dos complexos do tipo <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (pyS)(L)](PF ₆) ₂ em superfície de Au	20
Figura 5	– Esquema simplificado da rota de obtenção do precursor [RuCl(NH ₃)]Cl	24
Figura 6	– Esquema simplificado da rota de obtenção do precursor <i>trans</i> - [RuCl(NH ₃) ₄ (SO ₂)]Cl	25
Figura 7	– Esquema simplificado da rota de obtenção do precursor <i>trans</i> - [Ru(SO ₄)(NH ₃) ₄ (pyS)]Cl	26
Figura 8	– Esquema simplificado da rota de obtenção dos complexos do tipo <i>trans</i> - [Ru(NH ₃) ₄ (pyS)(L)](PF ₆) ₂ , com L = pz; 4,4'-bpy e pySSpy	27
Figura 9	– Esquema representativo do sistema de funcionamento do SPR	28
Figura 10	– Sensorgrama ilustrativo para um processo de adsorção hipotético.....	29
Figura 11	– Espectros vibracionais de infravermelho experimentais (linhas sólidas) dos complexos precursores em pastilha de KBr e teóricos para seus respectivos íons teóricos (linha pontilhada pretas) a nível de teoria DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p)	34
Figura 12	– Espectros eletrônicos de UV-Vis experimentais (linhas sólidas) dos complexos precursores em pastilha de KBr e teóricos para seus respectivos íons teóricos (linha pontilhada pretas) em meio aquoso a nível de teoria TD-DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p)	37
Figura 13	– Voltamogramas cíclicos a 100 mV s ⁻¹ do eletrodo de carbono vítreo em meio aquoso contendo NaTFA 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7) dos complexos precursores e isosuperfícies dos HOMOs (inferior) e LUMOs (superior) dos respectivos íons complexos (iso = 0,04)	39
Figura 14	– Espectros vibracionais de infravermelho experimentais (linhas sólidas) dispersos em pastilha de KBr e teóricos (linhas pontilhadas) dos complexos <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (pyS)(L)](PF ₆) ₂ em que L = pz (RuPZ), 4,4'-	

	bpy (RuBP) e pySSpy) (RuBT) e seus respectivos íons (a nível de teoria DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p)	41
Figura 15	– Espectros eletrônicos de UV-Vis experimentais (linhas cheias) e teóricos (linhas pontilhadas) dos complexos <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (pyS)(L)](PF ₆) ₂ em que L = pz (RuPZ), 4,4'-bpy (RuBP) e pySSpy) (RuBT) e seus respectivos íons a nível de teoria TD-DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p)	44
Figura 16	– Esquema ilustrativo da relação entre o caráter π -receptor dos ligante pz, 4,4'-bpy e pySSpy sobre o λ da banda de transição MLCT dos espectros de UV-Vis	46
Figura 17	– Voltamogramas cíclicos a 100 mV s ⁻¹ do eletrodo de carbono vítreo em N,N-dimetilformamida (DMF) contendo 0,1 mol L ⁻¹ de HTBA para os complexos de estudo e isosuperfícies dos HOMOs (inferior) e LUMOs (superior) dos respectivos íons complexos (iso = 0,04)	47
Figura 18	– Gráfico dos valores de E _{1/2} dos íons complexos RuPZ, RuBP e RuBT em função da energia de seus respectivos HOMO. Isosuperfícies dos HOMOs dos íons complexos (iso = 0,04). Identificação dos átomos representados pelas ilustrações dos íons complexos	49
Figura 19	– Sensorgramas dos processos de adsorção sobre ouro de soluções contendo 1 mmol L ⁻¹ dos complexos em solução de 0,5 mol L ⁻¹ de KOH ..	50
Figura 20	– Esquema representativo da reação de aquação de complexos do tipo <i>trans</i> -[(Ru(NH ₃) ₄ (pyS)(L)] ⁿ⁺ adsorvidos em superfície de ouro	52
Figura 21	– Dessorção Redutiva dos complexos <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (pyS)(L)] ²⁺ em solução aquosa de 0,5 mol L ⁻¹ de KOH. ν = 50 mV s ⁻¹	53
Figura 22	– Isosuperfícies e comparação das energias dos orbitais HOMO/LUMO dos íons complexos RuPZ, RuBP e RuBT (iso = 0,04) ligados a um átomo de Au nível de teoria TD-DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p). Identificação dos átomos representados pelas ilustrações dos íons complexos	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Atribuição das bandas dos espectros vibracionais dos complexos $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ (RuCl), <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$ (RuSO ₂) e <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]\text{Cl}$ (RupyS)	35
Tabela 2	– Atribuição das bandas de transição eletrônica dos complexos RuCl, RuSO ₂ e RupyS	38
Tabela 3	– Atribuição das bandas dos espectros vibracionais dos complexos <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{pz})](\text{PF}_6)_2$ (RuPZ), <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(4,4'\text{-bpy})](\text{PF}_6)_2$ (RuBP) e <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{pySSpy})](\text{PF}_6)_2$ (RuBT)	42
Tabela 4	– Atribuição das bandas de transição eletrônica dos complexos <i>trans</i> -- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{pz})](\text{PF}_6)_2$ (RuPZ), <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(4,4'\text{-bpy})](\text{PF}_6)_2$ (RuBP) e <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{pySSpy})](\text{PF}_6)_2$ (RuBT) ...	45
Tabela 5	– Valores de $\Delta\theta_{\text{SPR}}$ e Γ para as monocamadas de complexo	51
Tabela 6	– Valores de E_{dr} para os complexos <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{L})]^{2+}$ em solução aquosa de 0,5 mol L ⁻¹ de KOH. $\nu_{\text{Varredura}} = 50 \text{ mV s}^{-1}$	54
Tabela 7	– Quantidade de moléculas adsorvidas dos complexos <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{L})]^{2+}$ em solução 0,5 mol L ⁻¹ de KOH. $\nu_{\text{Varredura}} = 50 \text{ mV s}^{-1}$	56
Tabela 8	– Comprimento e ordem de ligação Au-S para os complexos RuPZ, RuBP e RuBT, em nível de teoria DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p)	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4,4'-bpy	4,4'-bipiridina
CNpy	4-cianopiridina
$\Delta\theta_{\text{SPR}}$	Variação do Ângulo de SPR
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DMF	N,N'-Dimetilformamida
E_{dr}	Potencial de Dessorção Redutiva
$E_{1/2}$	Potencial Formal de Meia-Onda
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
HTFA	Ácido Trifluoroacético
IEFPCM	<i>Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model</i>
IL	<i>Intraligand Charge-Transfer</i>
λ	Comprimento de Onda
LMCT	<i>Ligand to Metal Charge-Transfer</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>

MLCT	<i>Ligand to Metal Charge-Transfer</i>
NaTFA	Trifluoroacetato de Sódio
TCL	Teoria do Campo Ligante
TD-DFT	<i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
pyS	4-mercaptopiridina
pySSpy	4,4'-ditiodipiridina
pz	Pirazina
Q_{dr}	Carga de Dessorção Redutiva
SAM	<i>Self-Assembled Monolayers</i>
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
SPR	<i>Surface Plasmon Ressonance</i>
Γ	Recobrimento Superficial
TBAPF₆	Hexafluorofosfato de Tetrabutilamônio
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Química de Coordenação	14
1.1.2	<i>Complexos de rutênio</i>	<i>15</i>
1.2	Monocamadas Automontadas (SAM)	16
1.2.1	<i>SAM de complexos de rutênio</i>	<i>18</i>
2	OBJETIVOS	21
3	METODOLOGIA	22
3.1	Materiais	22
3.1.1	<i>Argônio</i>	<i>22</i>
3.1.2	<i>Amálgama de Zn/Hg</i>	<i>22</i>
3.1.4	<i>Reagentes de partida</i>	<i>22</i>
3.1.5	<i>Infraestrutura computacional</i>	<i>23</i>
3.2	Síntese dos Complexos	24
3.2.1	<i>Complexos precursores</i>	<i>24</i>
3.2.2	<i>Complexos do tipo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{L})](\text{PF}_6)_2$</i>	<i>26</i>
3.3	Caracterização dos Complexos	27
3.3.1	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	<i>27</i>
3.3.2	<i>Espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis</i>	<i>27</i>
3.3.3	<i>Voltametria cíclica</i>	<i>27</i>
3.4	Caracterização de SAM	28
3.4.1	<i>Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR)</i>	<i>28</i>
3.4.2	<i>Dessorção redutiva</i>	<i>30</i>
3.5	Cálculos quânticos computacionais	30
3.5.1	<i>A teoria do funcional da densidade</i>	<i>31</i>
3.5.2	<i>Otimização das estruturas</i>	<i>32</i>
3.5.3	<i>Cálculos da ordem de ligação</i>	<i>33</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	Caracterização dos Complexos Precursores	34
4.1.1	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	<i>34</i>
4.1.2	<i>Espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis</i>	<i>36</i>
4.1.3	<i>Voltametria cíclica</i>	<i>38</i>

4.2	Caracterização dos Complexos <i>trans</i>-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)](PF₆)₂	40
4.2.1	<i>Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho</i>	40
4.2.2	<i>Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do UV-Vis</i>	44
4.2.3	<i>Voltametria Cíclica</i>	47
4.3	Formação e Caracterização das SAM	50
4.3.1	<i>Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR)</i>	50
4.3.2	<i>Dessorção redutiva</i>	52
4.4	Cálculos da Ordem de Ligação	56
5.	CONCLUSÕES	58
	REFERÊNCIAS	60
	APÊNDICE A – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RuCl	63
	APÊNDICE B – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RuSO₂	64
	APÊNDICE C – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RupyS	65
	APÊNDICE D – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RuPZ	66
	APÊNDICE E – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RuBP	67
	APÊNDICE F – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RuBT	68

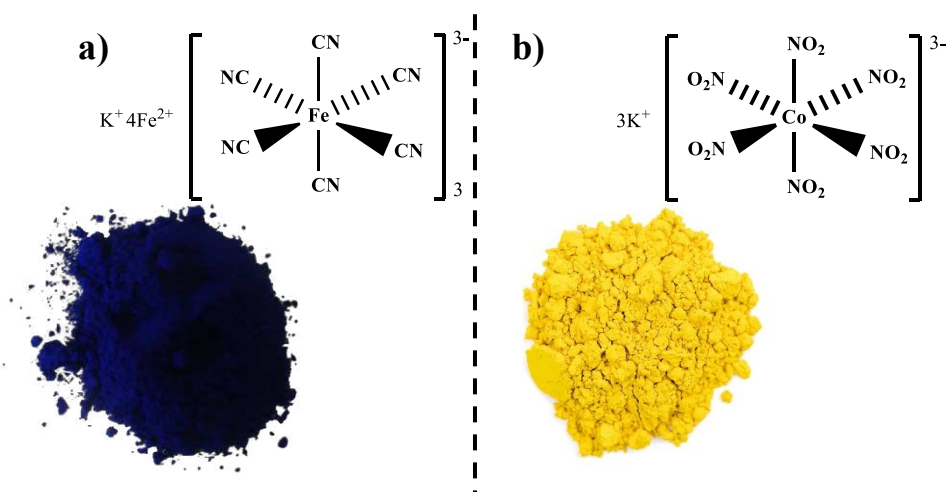
1 INTRODUÇÃO

1.1 Química de Coordenação

A Química de Coordenação é o ramo da Química responsável pelo estudo dos compostos de coordenação, ou complexos de coordenação, como são geralmente chamados (MIESSLER; TARR, 2013, p. 2). Tais compostos, podem ser definidos como espécies formadas por ligações coordenadas entre um átomo metálico central aceptor de elétrons, que se comporta como um ácido de Lewis, e por ao menos um ligante – molécula ou íon doador de elétrons – que se comportam como base de Lewis (LAWRANCE G. A., 2013, p. 11). Essas interações, podem ter como consequência a produção de substâncias com cores intensas que, inicialmente, foram usadas como pigmentos.

Os pigmentos azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) e amarelo de cobalto ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Figura 1), por exemplo, foram utilizados em pinturas e tingimento de tecidos antes dos trabalhos de Alfred Werner que serviram de base para a Química de Coordenação moderna (WERNER A., 1893). Por conta desta propriedade organoléptica, os complexos despertaram a curiosidade científica, motivando, assim, a realização de estudos visando a compreensão dos fenômenos responsáveis pela grande variedade de cores observadas para essa classe de compostos (MIESSLER; TARR, 2013, p. 313).

Figura 1. Pigmentos sólidos do azul da Prússia (a) e amarelo de cobalto (b) e as estruturas de seus respectivos sais



Fonte: Próprio autor

Essa curiosidade contribuiu para o avanço no entendimento dos mecanismos de formação dos complexos. Isso possibilitou os primeiros passos para o desenvolvimento de metodologias voltadas para a alteração estrutural desses compostos, incluindo o uso de novos centros metálicos e ligantes. Isso revelou o potencial de aplicação dos complexos em diversas áreas, tais como: farmacologia, catálise e sensores, de modo a não serem mais restritos à produção de corantes. (MOHAMMED, H. S.; 2020)

Dessa forma, a principal vantagem da Química de Coordenação é a possibilidade de adaptar os complexos ao uso pretendido. Tais adaptações se dão a partir da seleção apropriada do centro metálico e dos ligantes, ou seja, da esfera interna de coordenação. Essas alterações influenciam a forma como os complexos interagem com o meio e suas estabilidades. Quanto a essas alterações, nem todo complexo proposto virá a apresentar características que os tornem viáveis ao uso, devido às dificuldades associadas aos processos de síntese envolvendo a presença de centros metálicos. Cada novo composto apresenta desafios, não apenas em sua obtenção e purificação, mas também às etapas dos estudos de suas propriedades e potenciais aplicações. Nesse sentido, enquanto a Química Orgânica já se apresenta como um ramo bem definido da Química, a Química de Coordenação ainda se encontra em estágios de desenvolvimento (LAWRANCE, G. A.; 2013, p. 174).

1.1.2 Complexos de rutênio

Dentre as muitas séries de complexos propostas, destacam-se os compostos de coordenação baseados em Rutênio (Ru), um metal conhecido por exibir características promissoras para utilização de seus complexos como base para a criação de novos dispositivos, catalisadores e medicamentos (MOREIRA, L. M.; LYON, J. P., 2025).

A preparação de compostos de coordenação de Ru é motivada por uma série de características que os tornam potencialmente úteis como quimioterápicos, catalisadores e fotossensibilizadores. A versatilidade do uso do Ru pode ser explicada por um conjunto de fatores, incluindo sua biocompatibilidade. Semelhante ao Fe, o Ru pertence ao grupo 8 da Tabela Periódica, possibilitando seu uso em meio biológico possível graças à sua baixa toxicidade. Ademais, o Ru é capaz de mimetizar o Fe em algumas reações (MATSHWELE, J. T. P. *et al.*; 2020). Além disso, a formação dos complexos empregando Ru geralmente resultam em espécies solúveis e estáveis em meio aquoso, apresentando processos eletroquímicos e fotoquímicos bem definidos (STEIN, E. *et al.*; 2023).

Dentre os tipos de complexos de rutênio estudados, ressaltam-se os compostos do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(L')], sintetizados pela primeira vez por Gleu e Breuel, em 1938 (GLEU, V.

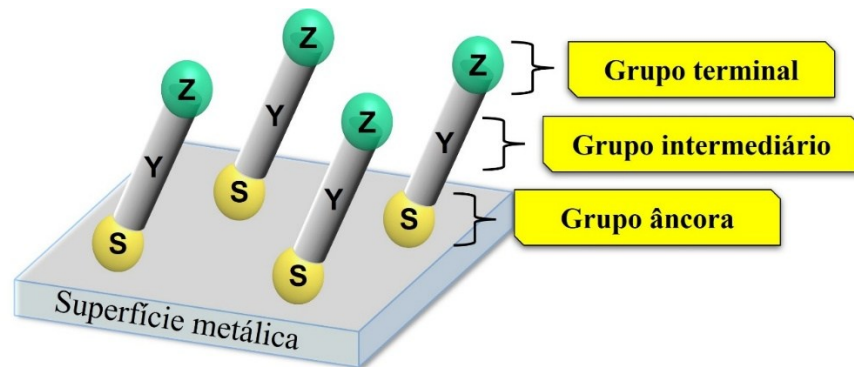
K.; BREUEL, W., 1938). Tais compostos, por apresentarem quatro ligantes amino (NH_3) nas posições equatoriais, fazem com que os efeitos de deslocalização eletrônica do eixo axial dos complexos dependam, exclusivamente, dos ligantes neste eixo. Essa característica se faz presente nesses complexos por conta da ausência de orbitais π capazes de interação com o Ru por parte dos ligantes NH_3 , classificados como ligantes π -inocentes (BUTSCHKE, B.; *et al.*, 2015). Devido a essa ausência, os ligantes NH_3 não interferem nas interações dos orbitais π dos ligantes axiais com o centro metálico. Graças a isso, os complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{L}')]]$ exibem potencial de aplicação na modificação de superfícies.

Inicialmente, em tais superfícies, o uso desses complexos de Ru se dava como modelo para o estudo da relação entre a velocidade de transferência de elétrons e a distância do centro redox ativo das superfícies de eletrodos modificados (FINKLEA, H. O; HANSHEW, D, D, 1991). Com o avanço do entendimento dessas modificações, tais compostos passaram a ser utilizados como objetos de estudo principais. Como exemplo desses estudos, pode-se citar a avaliação da reatividade e cinética de substituição dos ligantes *trans* em monocamadas automontadas formadas por complexos *trans*-tetra(amin) de rutênio(II) (LUO, J.; ISIED, S. S., 1998). Esse tipo de avaliação permitiu verificar o efeito *trans* presente em complexos do tipo discutido em monocamadas automontadas em superfície de ouro.

1.2 Monocamadas automontadas

Monocamadas automontadas (SAMs – do inglês, *Self-Assembled Monolayers*) são estruturas moleculares capazes de assumir altos níveis de organização, resultantes da adsorção espontânea de um adsorvato sobre uma superfície, que podem ser compostos por metais, como o Ni, Co, Pt e Au. Estruturalmente, as monocamadas podem ser divididas em três seções (Figura 2): O grupo cabeça ou âncora – responsável pela interação com a superfície usada, promovendo a adsorção química que gera a modificação na superfície; o grupo intermediário (Y) fundamental para a organização da monocamada formada, graças as interações laterais entre as moléculas adsorvidas e o grupo funcional ou terminal (Z) que atribui a funcionalização das SAMs. Ainda que possua uma estrutura geral bem definida, a composição das moléculas que formam as SAMs é dependente da superfície empregada, bem como do objetivo a ser atingido com o sistema formado, ou seja, quais propriedades as moléculas adsorvidas conferem à superfície modificada (ULMAN, A., 1996).

Figura 2. Esquema ilustrativo de uma monocamada automontada

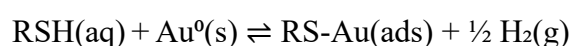


Fonte: Próprio autor

Essa característica permite que a montagem de tais sistemas abriguem um elevado potencial de aplicação no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, sensores eletroquímicos e de biossensores. Isso ocorre porque a formação de SAMs, oferece uma alternativa simples para a funcionalização personalizada de superfícies metálicas, como a de eletrodos, por meio da escolha de grupos âncora que se adequem a superfície utilizada, e grupos terminais seletivos a um grupo de moléculas específico. Referente ao último ponto, o uso de superfícies ativadas previamente pela formação de monocamadas para construção de sensores tornou-se popular ao ponto de ser conhecido como “*bottom-up*”, estabelecendo-se como uma das principais metodologias empregadas na fabricação de novos dispositivos (CHAKI, N. K.; VIJAYAMOHANAN, K.; 2002).

Desse modo, entende-se a importância de serem realizados estudos detalhados a respeito dos processos de formação das SAMs. Estes estudos tornam possível o entendimento do efeito que a mudança da superfície e/ou as moléculas empregadas possuem quanto à estabilidade da monocamada e aos fatores que afetam a otimização e funcionalização desses sistemas (ZAMANI, M.; *et al.*, 2022).

Na busca por tais sistemas, o estudo e a utilização de SAMs envolvendo o uso de moléculas contendo o grupo tiol sobre ouro, cujo mecanismo de quimissorção já é bem estabelecido, recebe atenção especial. A interação entre superfícies de Au e grupos com terminação SH é quimicamente favorável tanto em fase líquida quanto em fase gasosa (CORTÉS, E.; *et al.*, 2009). Essa interação que resulta na formação da monocamada, se processa por meio da reação abaixo:



Essa interação resulta na formação de H_2 , ao passo que a ligação Au-S é formada dando origem a monocamada. Para as SAMs baseadas em Au-S, alcanotióis (RSH) são comumente empregados, pois estes garantem a obtenção de uma monocamada com um alto nível de empacotamento. Esse empacotamento se dá pelas interações de Wan der Waals que existem entre os grupos intermediários das moléculas adsorvidas (CORTÉS, E.; *et al.*, 2009).

Graças a isso, o estudo das monocamadas baseadas em alcanotióis foi ponto de partida para a investigação dos mecanismos de adsorção de moléculas orgânicas em superfícies metálicas, fornecendo uma base teórica para a investigação dos fatores que influenciam na preparação de SAMs estáveis (SHIN-ICHIRO, I.; *et al.*, 2001). Em comparação com o que já se sabe sobre monocamadas formadas por moléculas orgânicas, o uso de compostos de coordenação para a funcionalização de superfícies metálicas é relativamente novo, sendo, portanto, um tema a ser discutido na obtenção de novas SAMs. Nesse sentido, o uso de compostos de coordenação contendo ligantes sulfurados mostra-se capaz de oferecer novas ferramentas para a funcionalização das SAMs, enquanto preserva o uso de grupos âncora cujo processo de adsorção já é conhecido (AGBOOLA, B.; NYOKONG, T., 2007).

1.2.1 SAMs de complexos de rutênio

Como consequência de suas propriedades eletrônicas bem definidas, os complexos de rutênio podem ser usados para a modificação de superfícies metálicas, mais especificamente, para a formação de monocamadas automontadas, como discutido anteriormente. Os processos eletroquímicos do centro metálico de Ru, envolvendo o par redox $Ru^{III/II}$ de complexos imobilizados em superfícies metálicas, permitem o desenvolvimento de monocamadas inorgânicas eletroquimicamente ativas. Graças a isso, essas monocamadas apresentam potencial para a fabricação de transdutores, dispositivos optoeletrônicos e sensores biológicos. Além disso, monocamadas formadas por complexos de rutênio são mais estáveis em comparação com aquelas formadas empregando outros centros metálicos, como o Fe (DIOGENES, I. C. N.; *et al.*, 2003).

Sendo assim, entender como a estrutura do complexo influenciam nas propriedades eletrônicas e na estabilidade da monocamada é fundamental para a proposta de novos complexos capazes de formar SAMs estáveis. Nesse contexto, surgem, mais uma vez, os estudos relacionados à formação de SAMs com os complexos do tipo *trans*-tetra(amin) de rutênio(II). Tais compostos, dada a dependência da deslocalização eletrônica no eixo axial somente com os ligantes neste eixo, podem ser usados para estudar a força de ligação Au-S,

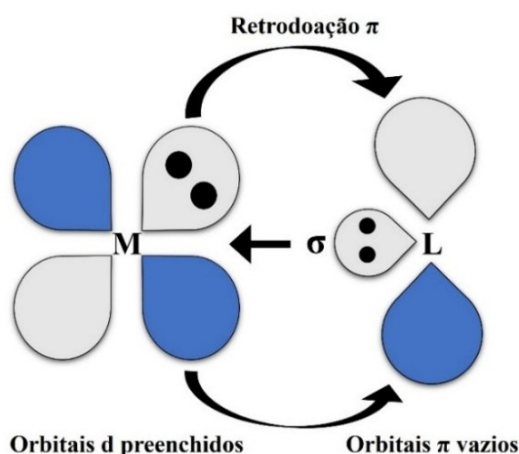
relacionando a força dessa interação aos efeitos da troca dos ligantes axiais, que incluem o ligante que age como grupo âncora e o ligante oposto a ele.

A respeito disso, a literatura apresenta trabalhos que propõem o uso de complexos de Ru contendo ligantes sulfurados, como a 4-mercaptopiridina (pyS), capazes de se adsorver quimicamente em superfícies de Au para a formação de monocamadas visando o desenvolvimento de novos dispositivos (DIOGENES, I. C. N. *et al.*; 2001). Esse trabalho demonstra, a partir de técnicas eletroquímicas simples, como os efeitos provenientes de mudanças na esfera de coordenação afetam a estabilidade da monocamada.

Dentre esses efeitos, a retrodoação- π se destaca, motivando o estudo da influência do ligante na posição *trans* ao grupo âncora como a principal variável na força de ligação Au-S da SAMs formada (DIOGENES, I. C. N. *et al.*, 2003). Por sua vez, a retrodoação- π é um fenômeno previsto pela Teoria do Campo Ligante (TCL), sendo descrito como a interação em que há a doação de densidade eletrônica entre os orbitais d preenchidos de um centro metálico, com destino a orbitais π vazios de ligantes classificados como π -aceptores (Figura 3).

A retrodoação- π culmina em uma diminuição da energia dos orbitais do metal, uma vez que, ao contrário de uma ligação coordenada, onde tipicamente o ligante doa elétrons σ para o metal, o metal que doa elétrons ao ligante (MIESSLER; TARR, 2013, p. 379).

Figura 3. Esquema representativo do efeito de retrodoação π



Fonte: Próprio autor

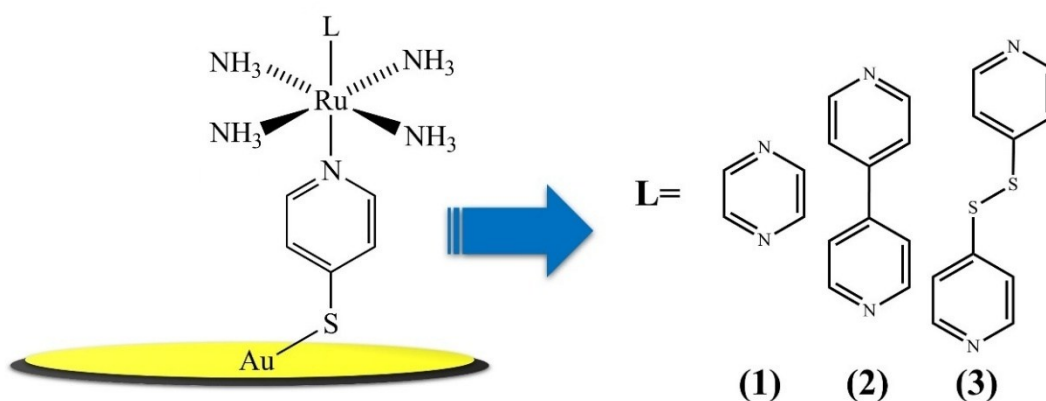
O aumento da força de interação metal-ligante nos ligantes utilizados como grupo âncora, resultante desse fenômeno, se mostra relevante na formação de SAMs. Exploraram-se evidências desse comportamento no estudo realizado por Solange e colaboradores (PINHEIRO, S. de O.; *et al.*, 2010). Neste trabalho, verificou-se o efeito da troca do ligante âncora (L') em

complexos do tipo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄(L')](PF₆)_n, em que CNpy = 4-cianopiridina, na deslocalização eletrônica intramolecular do complexo e na formação da monocamada. Neste estudo, realizado pela observação indireta da força de ligação Au-S por dessorção redutiva, observou-se que o caráter π -retirador dos ligantes L' = 1,4-ditiano, 4-mercaptopiridina e tionicotinamida em relação ao ligante axial, tem influência sobre a força de interação dos complexos com a superfície metálica.

Com a análise desse efeito para L' com caráter π -acceptor semelhante ao do ligante CNpy, observou-se o aumento da deslocalização eletrônica em todo o eixo axial, promovendo uma maior estabilidade da monocamada formada. Verificou-se, também, que para L' com efeito π -retirador menor que a CNpy, o efeito é oposto (PINHEIRO, S. de O.; *et al.*, 2010).

Tendo isso em vista, esse trabalho propôs realizar a síntese, caracterização e formação de SAMs de complexos da forma *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)](PF₆)₂, em que: pyS = 4-mercaptopiridina, L = pirazina (1), 4,4'-bipiridina (2) ou 4,4'-ditiodipiridina (3). O estudo da formação das monocamadas desses complexos, cujas estruturas são apresentadas na Figura 4, permite investigar como o efeito *trans*, causado pela presença do ligante L, afeta a formação das SAMs..

Figura 4. Representação das estruturas dos complexos do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)](PF₆)₂ em superfície de Au



Fonte: Próprio autor.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é a preparação, caracterização e a formação de monocamadas sobre superfície de ouro de íons complexos tetra(amin) de rutênio(II) do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)]²⁺, em que: pyS = 4-mercaptopiridina e L = pirazina (**RuPZ**), 4,4'-bipiridina (**RuBP**) ou 4,4'-ditiodipiridina (**RuBT**). Tenciona-se, também estudar a influência do ligante L nas propriedades eletrônicas e na estabilidade dos complexos e suas monocamadas.

Especificamente, nesse trabalho, objetivou-se:

- Sintetizar e caracterizar os complexos precursores [RuCl(NH₃)₅]Cl, [Ru(HSO₃)₂(NH₃)₄], *trans*-[RuCl(NH₃)₄(SO₂)]Cl e *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(pyS)]Cl por meio de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas, com auxílio de cálculos quânticos computacionais de DFT e TD-DFT;
- Sintetizar e caracterizar os complexos RuPZ, RuBT e RuBP, por meio de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas, com auxílio de cálculos quânticos computacionais de DFT e TD-DFT;
- Estudar a formação das SAMs dos complexos em Au em tempo real via SPR;
- Realizar a otimização das geometrias dos complexos ligados a um átomo de ouro empregando DFT e TD-DFT ao nível de teoria B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p);
- Verificar indiretamente a força de ligação Au-S por meio de dessorção redutiva em eletrodos de Au modificados com os complexos;
- Realizar cálculos quânticos computacionais de ordem de ligação Au-S empregando os modelos de Fuzzy e Wiberg.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais

3.1.1 *Argônio*

Para os experimentos que requerem o uso de atmosfera inerte, utilizou-se argônio de procedência WHITE MARTINS empregando o sistema de fluxo do gás disponível no laboratório onde executou-se o presente trabalho.

3.1.2 *Amálgama de Zn/Hg*

Utilizou-se uma amálgama de Zn para a redução do centro metálico Ru(III) durante a síntese dos complexos. Para sua obtenção, dissolveu-se o sal de cloreto de mercúrio(I) (HgCl) em uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de Zn metálico. Lavou-se a amálgama resultante exaustivamente com água, submetendo a mesma à secagem ao ar. Para garantir que a amálgama permanece em condições ideais para sua utilização, seu uso se deu logo após sua limpeza.

3.1.3 *Reagentes de partida*

Para todas as soluções preparadas em meio aquoso, empregou-se água milli-Q ® tipo 1, produzidas pelo sistema de purificação disponível no laboratório de trabalho.

Os seguintes reagentes usados neste trabalho NaHCO₃ (Synth), H₂O₂ (Synth), KOH (Synth), NH₄PF₆ (Aldrich), KCl (Aldrich), DMF (Biograde), H₂SO₄ 95% (Biograde), H₂SO₄ 99% (Aldrich), CF₃COOH (HTFA) (Acros Organics) e (C₄H₉)₄NPF₆ (TBAPF₆) (Aldrich) foram utilizados conforme recebidos.

Os reagentes usados como eletrólitos de suporte foram o trifluoroacetato de sódio (NaTFA) e o hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ((C₄H₉)₄NPF₆) (TBAPF₆) para realização de voltametria em meio aquoso e orgânico, respectivamente.

Os reagentes necessários para as reações de síntese, RuCl₃.3H₂O (Aldrich), 4-mercaptopiridina (Aldrich), pirazina (Aldrich), 4,4'-bipiridina (Acros Organics) e 4,4'-ditiodipiridina (Acros Organics) também foram utilizados sem purificação prévia.

3.1.4 *Infraestrutura computacional*

Para a realização dos cálculos quânticos computacionais, utilizou-se o cluster computacional do Centro Nacional de Processamento de Dados de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) que dispõe da infraestrutura descrita a seguir.

Servidores Dell AMD Epyc 7662/nVIDIA Tesla A100 e Dell R6525 (AMD EPYC 7443) totalizando 87 nós de processamento, divididos em:

- 58 nós contendo 2 processadores AMD Epyc 7662 e 512 GB de memória RAM;
- 5 nós com 2 processadores AMD Epyc 7662, 2 gpus NVIDIA Tesla A100 e 512 GB de memória RAM;
- 2 nós com 2 processadores AMD Epyc 7H12 e 2 TB de memória RAM;
- 22 nós com 2 processadores AMD Epyc 7443 e 128 GB de memória RAM.

A capacidade de processamento teórica atual do sistema Dell/AMD/NVIDIA é aproximadamente de 291 e 97 TFLOPs nas CPUs e GPUS, respectivamente.

Solução de armazenamento SDS (Software Defined Storage) baseada no software CEPH composta por:

- **6 servidores Dell EMC R740xd2 configurados com:**
 - 2 processadores Intel Xeon Silver 4210R
 - 384 GB de memória
 - 22 HDD de 12 TB SATA3 7200 RPM
- **1 servidor HPE DL380 Gen 11 configurado com:**
 - 2 processadores Intel Xeon Silver R4410Y 2.0GHz 12-core
 - 384 GB de memória
 - 4 x 3,84 TB NVME
 - 12 HDD de 20 TB SAS 12G
- **940 TB de espaço para armazenamento e áreas de scratch**

3.2 Síntese dos Complexos

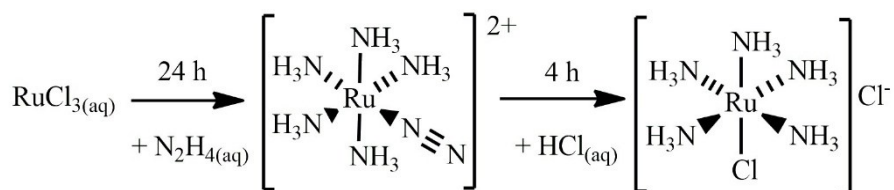
3.2.1 Complexos precursores

Realizaram-se as sínteses dos complexos precursores $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$, $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$, *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]\text{Cl}$ seguindo os métodos previamente publicados (ALLEN, A. D.; SENOFF, C. V., 1967, VOGT, L. H.; KATZ, Jr. J. L.; WIBERLEY, S. E., 1965, BROWN, G. M.; SUTTON J. E.; TAUBE, H.; 1977). Algumas modificações foram feitas de modo a viabilizar a realização dos experimentos utilizando a infraestrutura cedida pelo laboratório de trabalho.

$[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$

Dissolveram-se 2 g de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 25 mL de água em um balão de fundo redondo. Colocou-se a solução em banho de gelo e adicionou-se 25 mL de uma solução de hidrato de hidrazina 80% lentamente. Manteve-se a solução em banho de gelo, até o fim do desprendimento de gás e deixou-se a solução sob agitação durante 24 h. Após esse período, recolocou-se a solução em banho de gelo e adicionou-se 50 mL de HCl concentrado gota a gota. Refluxou-se a solução resultante a 130°C durante 4 h até a formação de um precipitado amarelo. Colocou-se a solução sob refrigeração durante 8 h. Filtrou-se o precipitado, então, usando um funil de placa porosa e lavou-se com 50 mL de HCl $1,5 \text{ mol L}^{-1}$. Devido à presença de cristais marrom-avermelhados junto ao complexo, recristalizou-se utilizando 200 mL de uma solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a 60°C . Removeu-se os sólidos insolúveis por meio de filtração à quente e precipitou-se o complexo a partir da adição de 100 mL de HCl concentrado. Refrigerou-se a solução novamente durante 8 h. Filtrou-se o precipitado amarelo usando um funil de placa porosa (ALLEN, A. D.; SENOFF, C. V., 1967). A Figura 5 apresenta um esquema ilustrativo das reações envolvida na síntese. Rendimento de 78 %.

Figura 5. Esquema simplificado da rota de obtenção do precursor $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$



Fonte: Próprio autor

[Ru(HSO₃)₂(NH₃)₄]

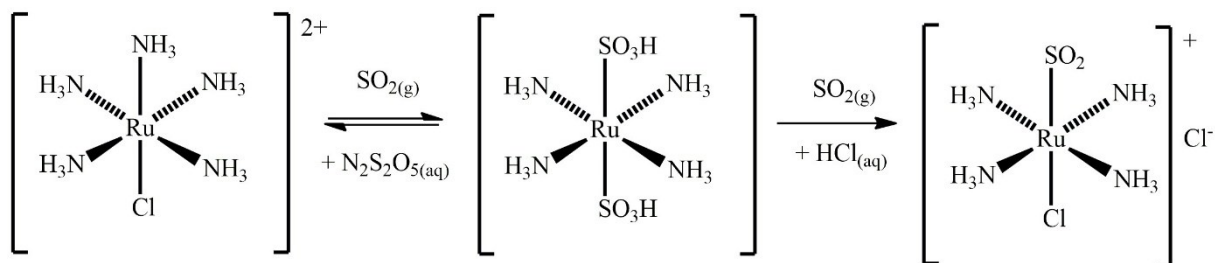
Adicionou-se, em um balão de 100 mL, 30 mL de uma solução de 0,2 mol L⁻¹ do sal metabissulfito de sódio (Na₂S₂O₅), onde iniciou-se o aborbulhamento de SO_{2(g)} por 30 min para garantir a saturação do meio. Em seguida, adicionou-se 1,0 g do complexo [RuCl(NH₃)₅]Cl na solução, mantendo um fluxo contínuo de SO_{2(g)} e mantendo a temperatura em 80 °C até que a formação de um precipitado branco, [Ru(HSO₃)₂(NH₃)₄]. Após 1 h da formação do precipitado, submeteu-se o sistema reacional a um banho de gelo, ainda sob o fluxo de SO_{2(g)} por mais 1 h. Por fim, filtrou-se o sólido branco usando um funil de placa porosa e lavou-se com etanol gelado.

Por se tratar apenas de um intermediário cuja síntese é bem estabelecida, não se realizou a análise estrutural desse precipitado.

Trans-[RuCl(NH₃)₄(SO₂)]Cl:

Dissolveu-se 1,0 g do complexo [Ru(HSO₃)₂(NH₃)₄] em 120 mL de uma solução de HCl 6 mol L⁻¹, mantendo a solução resultante em refluxo a uma temperatura de 130 °C sob agitação constante. Manteve-se o sistema reacional em refluxo até a mudança da coloração da solução para um tom de castanho escuro. Após a mudança de coloração, filtrou-se à quente a solução, mantendo ambos o sólido e a solução resultante da filtração, que foi posta sob refrigeração durante 8 h até a precipitação total do complexo. Lavou-se os sólidos obtidos com uma solução de HCl 6,0 mol L⁻¹ seguida de etanol gelado, sendo armazenado em dessecador sob vácuo (VOGT, L. H.; KATZ, Jr. J. L.; WIBERLEY, S. E., 1965). A Figura 6 apresenta um esquema ilustrativo das reações envolvida na síntese. Rendimento de 88%.

Figura 6. Esquema simplificado da rota de obtenção do precursor *trans*-[RuCl(NH₃)₄(SO₂)]Cl

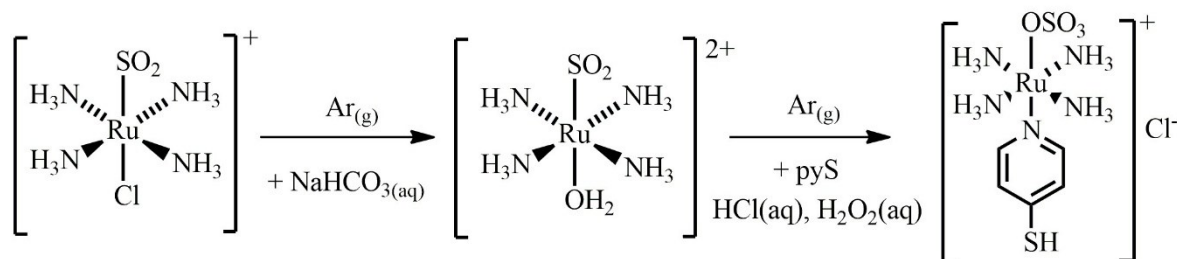


Fonte: Próprio autor

***Trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(pyS)]Cl:**

Dissolveram-se 200 mg do complexo *trans*-[RuCl(NH₃)₄(SO₂)]Cl em uma solução de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) 0,1 mol L⁻¹ em água milli-Q®, previamente submetida a purga do O_{2(g)} por fluxo de argônio, com um volume de 7 mL. Após a solubilização do complexo, adicionou-se um excesso de duas vezes do ligante pyS, com o objetivo de evitar a formação de óleo. Após passados 20 min de reação, o complexo formado foi precipitado pela adição de 100 mL de acetona. A dispersão do complexo foi mantida sob refrigeração por um período de 12 h. O complexo foi obtido por meio de filtração em funil de placa porosa e lavado com acetona. O sólido resultante foi armazenado em dessecador sob vácuo (BROWN, G. M.; JAMES E. SUTTON J. E.; TAUBE, H.; 1977). A Figura 7 apresenta um esquema ilustrativo das reações envolvida na síntese. Rendimento de 82%.

Figura 7. Esquema simplificado da rota de obtenção do precursor *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(pyS)]Cl



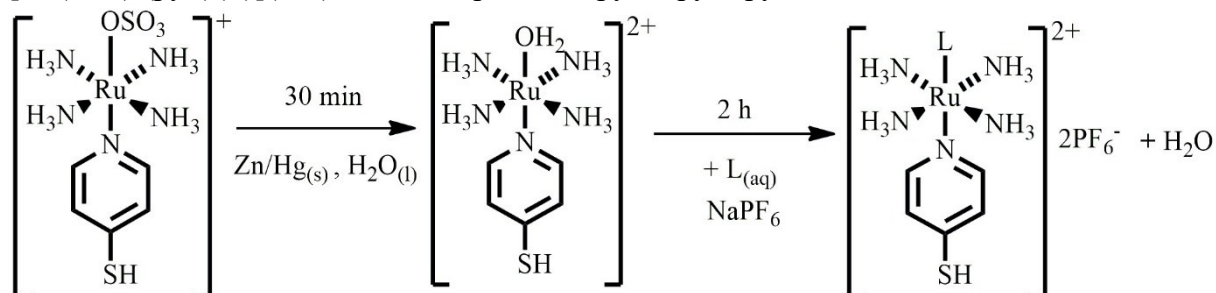
Fonte: Próprio autor

3.2.2 Complexos tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)](PF₆)₂

Um balão contendo 3 mL de água foi previamente submetido a um fluxo de Ar durante 10 min. Em seguida, colocou-se o amálgama de Zn/Hg e adicionou-se 100 mg (0,247 mmol) do complexo *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(pyS)]Cl, promovendo a redução do centro metálico de Ru(III) para Ru(II). Após 30 min de reação, acrescentou-se 0,247 mmol do ligante pirazina (pz), 4,4-bipiridina (4,4'-bpy) ou 4,4'-ditiodipiridina (pySSpy). Manteve-se o sistema reacional sob fluxo de Ar durante um período de 2 h após a adição do ligante. Precipitou-se o complexo a partir da adição de um excesso de duas vezes (0,494 mmol) do sal hexafluorofosfato de amônio (NH₄PF₆) em relação ao número de mols de Ru (PINHEIRO, S. de O., 2006).

Os rendimentos obtidos variaram com a natureza do ligante introduzido ao complexo precursor, sendo obtidos os valores de 52, 63 e 54 % para L = pz, 4,4'-bpy e pySSpy, respectivamente. A Figura 8 apresenta um esquema ilustrativo das reações envolvida na síntese.

Figura 8. Esquema simplificado da rota de obtenção dos complexos do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)](PF₆)₂, com L = pz, 4,4'-bpy ou pySSpy



Fonte: Próprio autor

3.3 Caracterização dos Complexos

3.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Obtiveram-se os espectros vibracionais na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês, *Fourier Transform Infrared*) para as amostras dispersas em pastilhas de brometo de potássio (KBr) usando um espectrofotômetro de modelo *IRTracer-100* (Shimadzu). Utilizou-se o intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹ para as medidas.

3.3.2 Espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis

Obtiveram-se os espectros eletrônicos de absorção nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) das soluções dos complexos utilizando uma célula de quartzo retangular com caminho óptico de 1,0 cm em um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453 *Diode-Array*.

3.3.3 Voltametria cíclica

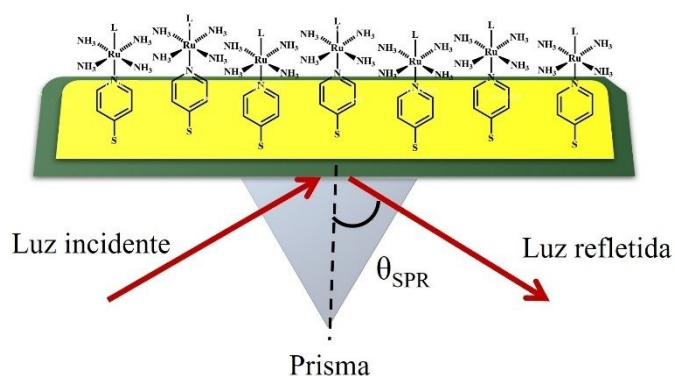
Realizaram-se as medidas eletroquímicas usando um potenciostato EC Epsilon (BAS) utilizando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um eletrodo auxiliar de Pt e um eletrodo de referência Ag(s)/AgCl(s)|Cl⁻ (3,5 mol L⁻¹). Nas medidas, utilizou-se o par redox hexacianoferrato (Fe^{III/II}) como referência. Na literatura, o E_{1/2} encontrado para o processo eletroquímico desse par já é bem conhecido para as condições experimentais empregadas. Os valores de E_{1/2} encontrados foram utilizados para a correção dos resultados obtidos (RADHI, M. M.; EMAD, A. J.; MULLA, J. A.; 2012).

3.4 Caracterização de SAMs

3.4.1 Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR)

O monitoramento do processo de formação das SAMs dos complexos sintetizados se deu por meio da Ressonância de Plásmons de Superfície (SPR – do inglês, *Surface Plasmon Resonance*). Essa técnica baseia-se em propriedades ópticas para o estudo de fenômenos em superfícies plasmônicas, ou seja, que apresentam elétrons livres como o Au, Ag, dentre outros metais. Empregando a configuração de Kretschmann, modelo padrão de funcionamento do SPR, realiza-se a medida do ângulo de reflexão total da luz incidida por um laser monocromático, localizado logo abaixo da superfície metálica plasmônica depositada sobre uma placa de vidro. Por meio do uso de uma luz incidente capaz de atravessar a camada de vidro, refletida somente ao alcançar a camada mais interna de metal, é gerada uma onda evanescente que se propaga sobre a superfície. Essa onda evanescente, cuja constante de propagação depende do ângulo em que ocorre a reflexão total, se acopla aos plásmons de superfície dando origem ao fenômeno de ressonância que dá nome à técnica (CARVALHO, R. M. de; RATH, S.; KUBOTA L. T., 2003). A Figura 9 exibe um esquema representativo do funcionamento do SPR empregando a configuração de Kretschmann.

Figura 9. Esquema representativo do sistema de funcionamento do SPR



Fonte: Próprio autor

Uma vez que a ressonância mencionada ocorre na interface entre a superfície e o meio em que será introduzido o objeto de estudo, a variação do ângulo em que o fenômeno de SPR acontece está fortemente relacionado a alterações na constante dielétrica, bem como no índice de reflexão desse meio. Essa relação permite que a variação do ângulo em que ocorre o fenômeno de SPR possa ser interpretado como um sinal analítico diretamente proporcional a

modificação da superfície (CARVALHO, R. M. de; RATH, S.; KUBOTA L. T., 2003).

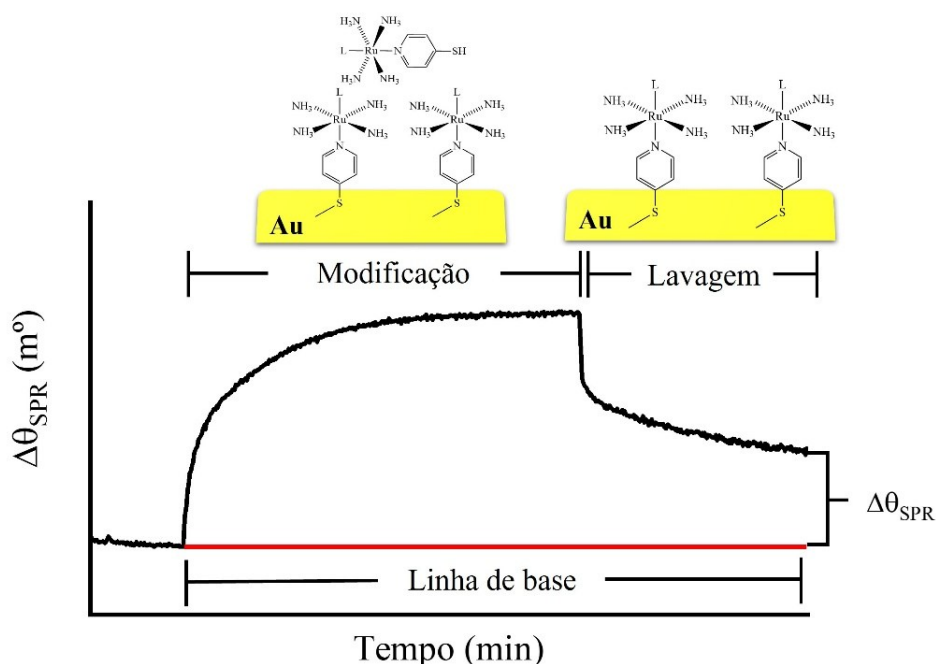
A técnica de SPR permite monitorar o processo de formação das SAMs dos complexos em tempo real. Para isso, prepararam-se soluções com concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de cada complexo em um meio aquoso contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. Para as medidas, utilizaram-se dois lasers monocromáticos de 670 nm.

Em cada análise, utilizou-se um canal para injeção das amostras dos complexos e um canal para injeção apenas da solução de KOH. O uso desse canal como referência minimiza quaisquer desvios no sinal de SPR causadas pela interação do KOH com a superfície, visto sua concentração elevada no meio. Antes da injeção da solução contendo o complexo, adicionou-se o solvente contendo KOH em ambos os canais do equipamento, visando a obtenção da linha de base do experimento.

Após a estabilização do sinal de SPR, que ocorreu em um tempo médio de 30 min, injetou-se as soluções contendo cada um dos complexos, promovendo, assim, a adsorção na superfície. Ao alcançar o equilíbrio, a superfície foi lavada com o solvente utilizado para a remoção de espécies fracamente adsorvidas na superfície. Esse procedimento permitiu a obtenção da variação de ângulo de SPR resultante apenas da modificação da superfície.

Para fins didáticos, a Figura 10 apresenta um sensorgrama ilustrativo que mostra o monitoramento de um processo de adsorção via SPR.

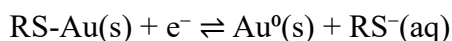
Figura 10. Sensorgrama ilustrativo para um processo de adsorção hipotético.



3.4.2 Dessorção redutiva

A dessorção redutiva consiste na realização de uma varredura de potencial linear no sentido de potenciais negativos, provocando a redução da ligação metal-adsorbato. Desse modo, o potencial em que ocorre essa redução é um parâmetro que indica, de forma indireta, a força da ligação superfície/adsorbato. (SHIN-ICHIRO, I.; *et al.*, 2001).

As medidas de dessorção redutiva foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional para 3 eletrodos usando um potenciostato EC Epsilon (BAS). Para essas medidas, empregou-se um eletrodo de trabalho de Au policristalino modificado com os complexos, um eletrodo auxiliar de Pt e um eletrodo de referência $\text{Ag(s)}/\text{AgCl(s)}|\text{Cl}^-$ (3,5 mol L⁻¹). Para a dessorção redutiva dos complexos adsorvidos, realizou-se uma varredura linear de potencial de 0 a -1,3 V na presença de KOH 0,5 mol L⁻¹, com o objetivo de determinar o potencial em que ocorre a redução da ligação Au-S, conforme a equação abaixo:



A partir da carga do processo de dessorção redutiva (Q_{dr}), dado pela razão das medidas da área do processo de dessorção observado e a velocidade de varredura empregada, calculou-se a quantidade de moléculas adsorvidas sobre a superfície (Γ), por meio da seguinte equação:

$$\Gamma = \frac{Q_{\text{dr}}}{nFA_{\text{ativa}}}$$

Em que: n é o número de elétrons envolvidos da reação, F é a constante de Faraday (96485 C mol⁻¹) e A_{ativa} é a área eletroquimicamente ativa do eletrodo.

A determinação da área eletroquimicamente ativa do eletrodo, bem como o procedimento seguido para a realização dos cálculos de Q_{dr} e Γ , encontram-se descritos no trabalho de Mary *et al* (WALCZAK, M. M.; *et al.*, 1991).

3.5 Cálculos quânticos computacionais

Os cálculos quânticos computacionais de teoria do funcional da densidade (DFT) foram realizados usando o programa *Gaussian 09*, revisão C.01 (Wallingford CT) disponível no CENAPAD-SP. Para o tratamento dos dados obtidos nos cálculos, utilizaram-se os programas *GaussView 6.0* (Wallingford CT), *GaussSum 3.0* (Noel O'Boyle) e *Multiwfn 3.7* (Tian Lu).

3.5.1 A teoria do funcional da densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT – do inglês, *Density Functional Theory*), é um método empregado para a realização de cálculos quânticos computacionais que simplifica a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos. A teoria propõe a funcionalização da equação de onda (ψ), usando como parâmetro a densidade eletrônica ($\rho(r)$). Essa modificação, permite que o tempo de processamento necessário para a otimização de sistemas químicos complexos, tais como o de compostos de coordenação, seja reduzido. Isso é possível, devido a obtenção das energias de interação núcleo-elétron e elétron-elétron por meio da densidade eletrônica. Como a densidade eletrônica é uma variável que já considera o espaço tridimensional, não é necessário realizar cálculos separados das funções de onda $\psi(x)$, $\psi(y)$ e $\psi(z)$ para cada elétron (GONIS, A.; DÄNE, M., 2017).

Devido a essa consideração, que resulta em um equilíbrio satisfatório dos resultados obtidos e o custo de processamento, o uso de DFT para a realização de cálculos teóricos com fins diversos tem se tornado comum no meio científico, oferecendo ferramentas que permitem um entendimento facilitado de fenômenos químicos, fotoquímicos e eletroquímicos, sem que haja, necessariamente, a realização de experimentos (GONIS, A.; DÄNE, M., 2017).

Como verificado no trabalho de Dayana et al (PENHA, D. P. S.; *et al.*, 2025), o uso de DFT empregando o funcional híbrido de correlação e troca B3LYP – juntamente ao conjunto de bases pseudo-potencial de núcleo efetivo do tipo duplo-ZETA (LANL2DZ), para a descrição do centro metálico de rutênio – e o conjunto de bases 6-31G(d,p) incluindo as funções difusas ++, para a descrição dos átomos de C, H, N e O, demonstrou ser adequado na descrição das propriedades vibracionais e eletrônicas de complexos de rutênio contendo ligantes polipiridínicos. O sucesso dessa descrição resulta na obtenção dos modos vibracionais e transições eletrônicas encontrados para esses complexos, auxiliando na atribuição das bandas para a caracterização dos compostos. Além disso, as descrições permitem o entendimento facilitado dos fenômenos químicos presentes nos sistemas. (PENHA, D. P. S.; *et al.*, 2025).

De modo análogo ao uso de cálculos quânticos computacionais como ferramenta de atribuição e compreensão de fenômenos químicos, o uso de *softwares* adicionais como o multiwfn 3.7, permite o estudo teórico de propriedades específicas para sistemas químicos diversos com um nível de exatidão comparável aos valores experimentais. No trabalho de N'Guessan (NOBEL, N.K.; *et al.*, 2017), observa-se que à nível de teoria DFT/B3LYP/LANL2DZ, torna-se possível determinar parâmetros como a ordem de ligação entre átomos presentes nos sistemas estudados.

Tal fato, indica que o emprego de métodos de cálculos quânticos computacionais, como

o DFT e suas extensões, podem ser utilizados para a investigação da força de ligação Au-S para os complexos estudados nesse trabalho. A partir dessa investigação, pode-se obter um parâmetro teórico capaz de auxiliar na compreensão do efeito que a deslocalização eletrônica axial dos complexos possui sobre a ligação Au-S.

Para tal, esse trabalho se utiliza do programa multiwfn 3.7, responsável pelos cálculos necessários para o estudo da ordem de ligação entre os átomos de Au e S para os três complexos ligados a um único átomo de Au, empregando duas abordagens teóricas diferentes. Para esse trabalho, realizou-se a análise da ordem de ligação pelos métodos de Fuzzy (MAYER, I.; SALVADOR, P.; 2004) e Wiberg (IOAN B.; 2019). A seleção desses dois métodos, se deu pelas considerações que cada teoria faz na determinação das ordens de ligação, que não apresentam complicações que impossibilitem o uso de bases complexas como a LANL2DZ e as funções difusas ++, necessárias para uma otimização satisfatória dos complexos.

3.5.2 Otimização das estruturas

O processo de otimização para obter os modos vibracionais dos complexos sintetizados, deu-se pela aplicação de DFT à nível de teoria B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p). O conjunto de bases LANL2DZ foi empregado para a descrição do centro metálico de Ru, bem como para o átomo de Au, na otimização considerando os complexos ligados a ele. Quanto a descrição dos demais átomos, considerou-se o conjunto de bases 6-311++G(d,p). Os cálculos foram executados obedecendo a seguinte linha de comando:

```
#p opt=tight freq=raman b3lyp/gen geom=connectivity pseudo=read scf=maxcycle=3000 test
```

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (IV) foram gerados a partir dos arquivos de saída das estruturas otimizadas dos complexos em vácuo, usando o programa computacional *GaussSum 3.0*. Para o método utilizado, multiplicaram-se as frequências obtidas por um fator de correção de 0,9679 para todos os complexos, a fim de obter maior semelhança entre o cálculo teórico realizado e o resultado experimental (ANDERSSON, M. P.; UVDAL, P., 2005).

Para conseguir realizar os cálculos das energias dos estados excitados dos complexos foi necessário, primeiramente, num mesmo nível de teoria, otimizar as geometrias dos complexos definindo a água como solvente, empregando o método polarizável contínuo (IEFPCM – do inglês, *Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Model*) para simular o efeito desse solvente sob os complexos estudados (MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.;

TOMASI, J., 1981; COSSI, M.; *et al.*, 1996). Os cálculos foram executados obedecendo a seguinte linha de comando:

```
#p opt=tight freq=raman b3lyp/gen scrf=(iefpcm,solvent=water) geom=connectivity
pseudo=read scf=maxcycle=3000 test
```

Para a obtenção das energias dos HOMO e LUMO dos complexos de estudo em DMF, referentes aos ensaios de voltametria, foi empregada uma linha de comando semelhante:

```
#p opt=tight freq=raman b3lyp/gen scrf=(iefpcm,solvent=n,n-dimethylformamide)
geom=connectivity pseudo=read scf=maxcycle=3000 test
```

A partir dos arquivos de saída das estruturas otimizadas em água, aplicaram-se os cálculos de TD-DFT, cujos resultados contêm as informações referentes as transições eletrônicas previstas para os complexos estudados. Essas informações possibilitam fazer as atribuições das bandas presentes no UV-Vis dos compostos, bem como verificar a contribuição dos orbitais eletrônicos que participam dessas transições. Os cálculos foram executados usando a seguinte linha de comando:

```
#p td=(nstates=120) b3lyp/gen scrf=(iefpcm,solvent=water) nosymm geom=connectivity
pseudo=read scf=maxcycle=3000 test
```

Extraíu-se dos arquivos de saída desses cálculos, também empregando o programa GaussSum 3.0, os dados para construção dos espectros de UV-vis dos complexos.

3.5.3 Cálculos da ordem de ligação

O cálculo das ordens de ligações pelos modelos de Fuzzy e Wiberg foram realizados com o uso do programa computacional Multiwfn 3.7, a partir dos arquivos .fchk gerados junto aos arquivos de saída dos cálculos teóricos realizados. Com base nesses arquivos, o programa gerou uma listagem contendo a ordem de ligação estimada para cada uma das ligações existentes em cada um dos complexos estudados.

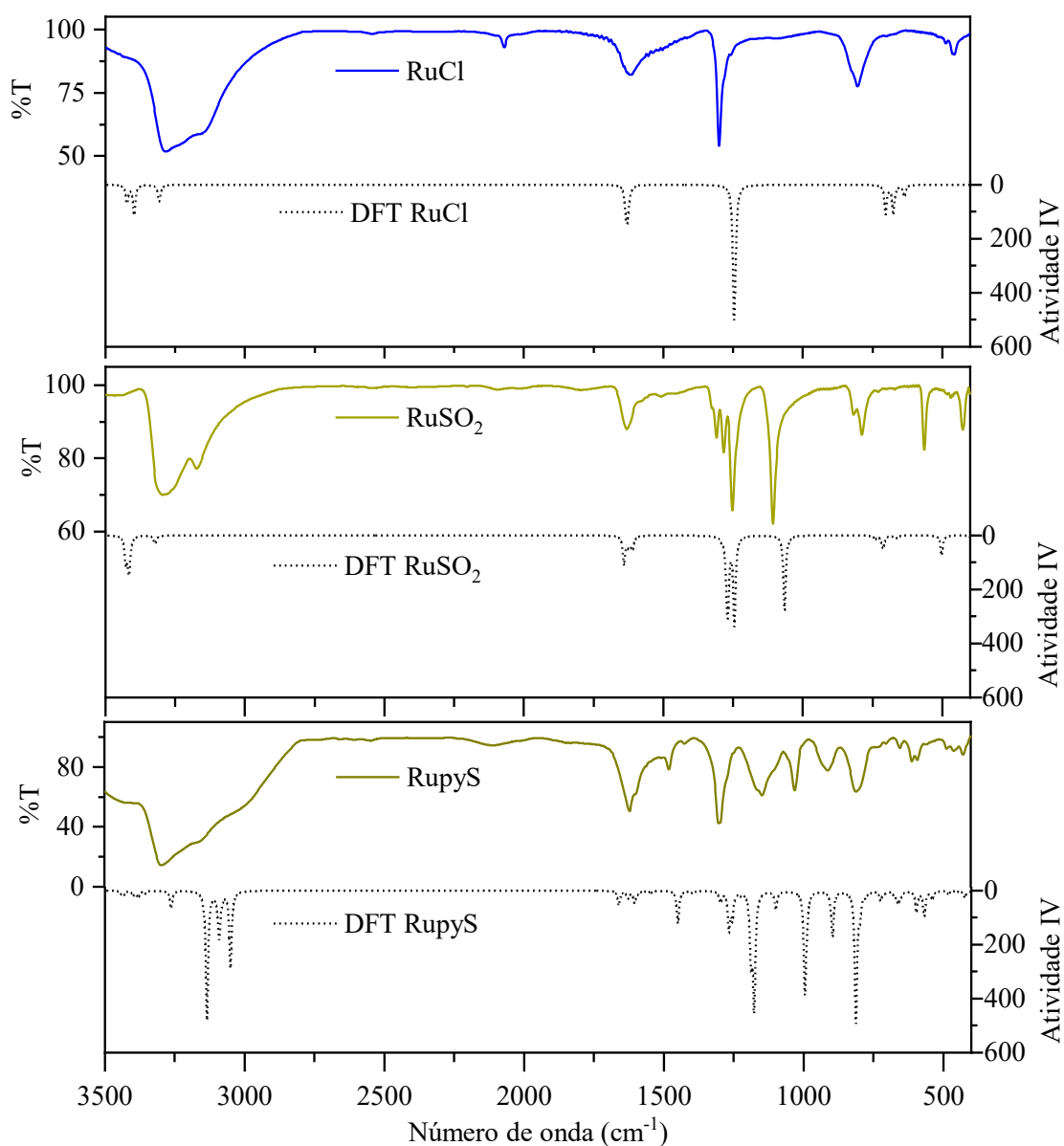
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Complexos Precursores

4.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 11 ilustra os espectros vibracionais na região do infravermelho experimentais dos complexos precursores $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ (RuCl), *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$ (RuSO₂) e *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]\text{Cl}$ (RupyS) dispersos em pastilha de KBr.

Figura 11. Espectros vibracionais de infravermelho experimentais (linhas sólidas) dos complexos precursores em pastilha de KBr e teóricos para seus respectivos íons teóricos (linha pontilhada pretas) a nível de teoria DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p)



Fonte: Próprio autor

Para fins de comparação, são apresentados na Figura 11 os espectros calculados por DFT para os íons complexos isolados no vácuo. Os espectros teóricos foram obtidos para auxiliar a atribuição das bandas observadas nos espectros experimentais (Tabela 1).

Tabela 1. Atribuição das bandas dos espectros vibracionais dos complexos $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$ (RuCl), $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$ (RuSO_2) e $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]\text{Cl}$ (RupyS)

Número de onda / cm^{-1}						
RuCl		RuSO₂		RupyS		Atribuição
Exp.	DFT	Exp.	DFT	Exp.	DFT	
450	373	425	353	425	353	$\nu(\text{RuN})_{\text{NH}_3}$
		564	500	-	-	$\delta(\text{SO}_2)$
-	-	-	-	590	568	$\delta(\text{SO}_4)$
804	677	791	714	811	803	$\tau(\text{NH}_3)$
-	-	-	-	912	899	$\nu_s(\text{SO}_4)$
-	-	-	-	1030	988	$\delta(\text{CC})_{\text{pyS}}$
-	-	-	-	1030	995	$\nu_s(\text{SO}_4)$
-	-	1108	1065	-	-	$\nu_s(\text{SO}_2)$
-	-	-	-	1095	1099	$\nu(\text{CSH})_{\text{pyS}}$
-	-	-	-	1147	1169	$\nu_a(\text{SO}_4)$
1300	1246	1250	1246	1297	1267	$\omega(\text{NH}_3)$
-	-	-	-	1480	1449	$\rho(\text{CH})_{\text{pyS}}$
1604	1628	1631	1641	1661	1627	$\delta(\text{NH}_3)$
3150	3313	3170	3323	3150	3093	$\nu_s(\text{NH})$
3230	3393	3250	3323	-	-	$\nu_s(\text{NH})$
3291	3420	3300	3415	3240	3140	$\nu_a(\text{NH})_{\text{sh}}$

Modos vibracionais de deformação angular (τ) *twisting*, (ω) *wagging*, (ρ) *rocking* e (δ) *scissoring*. Modos vibracionais de estiramento (ν_s) simétrico e (ν_a) assimétrico, (sh) ombro

Os resultados acima mostram que os espectros experimentais e teóricos apresentam uma boa concordância entre si. Todos os precursores preparados apresentaram bandas em aproximadamente 800, 1300 e 1630 cm^{-1} . Essas bandas foram atribuídas aos diferentes modos

de deformação angular dos ligantes NH_3 , conforme apresentado na Tabela 1. Os espectros também apresentam bandas largas em comum na região entre 3200 e 3400 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos das ligações N-H. Essas bandas são coerentes com resultados já publicados na literatura (ALLEN, A. D.; SENOFF, C. V., 1967) e consistentes com os resultados dos cálculos teóricos realizados neste trabalho (Tabela 1).

Dada a natureza dos complexos sintetizados, em que só há variação do eixo axial da esfera de coordenação, a presença dessas bandas referentes as vibrações dos ligantes NH_3 equatoriais é esperada para todos os precursores. Ademais, a manutenção dessas bandas serve como o primeiro indicativo da preservação do quatro ligantes NH_3 equatoriais ao longo das sínteses.

É possível observar, também, que a substituição dos ligantes no eixo axial e o estado de oxidação do metal (Ru(III) para RupyS e Ru(II) para RuCl e RuSO_2) possuem pouca ou nenhuma influência sobre a frequência destas bandas. Essa tendência é consequência da deslocalização eletrônica intramolecular ocorrer apenas no eixo axial dos complexos.

Observou-se o surgimento de novas bandas para os complexos RuSO_2 e RupyS como consequência da inclusão dos novos ligantes na esfera de coordenação. Para o complexo RuSO_2 , ressaltam-se as bandas de em 564 e em 1108 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais $\delta(\text{SO}_2)$ e $\nu_s(\text{SO}_2)$, respectivamente. Essas bandas são consistentes com resultados presentes na literatura (VOGT, L. H.; KATZ, Jr. J. L.; WIBERLEY, S. E., 1965) e com os resultados de DFT. Quanto aos modos vibracionais do complexo RupyS, destacam-se as bandas atribuídas a deformação angular das ligações S-O do sulfato, $\delta(\text{SO}_4)$, em 590 cm^{-1} , assim como seus estiramentos $\nu(\text{SO})$ em 912 e 1147 cm^{-1} . O aparecimento dessas bandas é relatado pela literatura como comprovação da coordenação do ligante SO_4^{2-} pelo átomo de O (SILVA, H.A.S.; *et al.*, 2001).

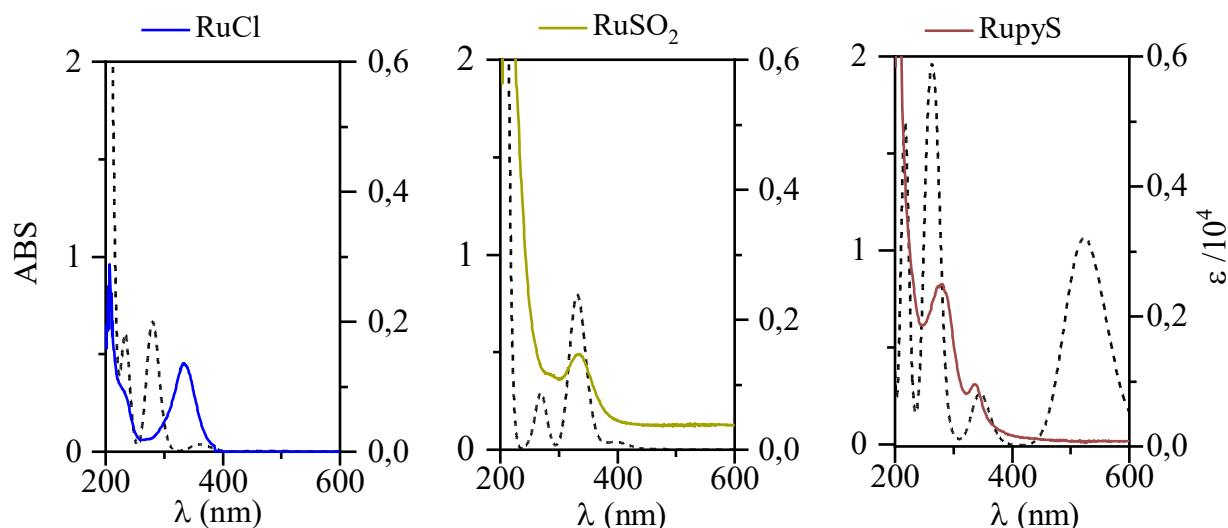
Por fim, destacam-se os modos vibracionais previstos para o ligante pyS no complexo RupyS. A presença desse ligante é essencial para a continuação deste trabalho. As bandas mais importantes são aquelas encontrados em 1030 , 1095 e 1480 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, aos modos vibracionais de $\delta(\text{CC})$, $\nu(\text{CSH})$ e $\rho(\text{CH})$. Os modos vibracionais observados são relatados pela literatura (ZHANG, L.; *et al.*, 2007), onde são associados ao fenômeno de respiração do anel aromático do ligante pyS.

4.1.2 Espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis

De modo semelhante à análise das propriedades vibracionais, além da obtenção dos espectros de UV-Vis experimentais dos complexos precursores, realizaram-se cálculos teóricos de TD-DFT para auxiliar na determinação da natureza das transições eletrônicas. Os espectros

de UV-Vis obtidos para os complexos precursores são apresentados na Figura 12.

Figura 12. Espectros eletrônicos de UV-Vis experimentais (linhas sólidas) dos complexos precursores em pastilha de KBr e teóricos para seus respectivos íons teóricos (linha pontilhada pretas) em meio aquoso a nível de teoria TD-DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p)



Fonte: Próprio autor

A partir dos arquivos de saída dos cálculos de TD-DFT, além dos espectros de UV-Vis teóricos, foram obtidos os orbitais naturais de transição (NTO – *Natural Transition Orbitals*) das principais bandas, visando auxiliar na atribuição das transições eletrônicas dos complexos. As atribuições das principais bandas dos espectros se encontram na Tabela 2.

Para o complexo RuCl, observa-se uma banda intensa com absorbância máxima menor que 200 nm (λ_{max}) com um ombro em aproximadamente 225 nm, associados a transições do tipo interligante (LLCT) e dd, respectivamente. Além disso, observa-se uma banda em 326 nm atribuída a uma transição do tipo LLCT (Tabela 2). Um perfil espectral semelhante é observado para o complexo RuSO₂ e RupyS. Contudo, para o complexo RupyS, os cálculos preveem uma banda em 525 nm que não é observada no espectro experimental. Isso porque essa transição em complexos semelhantes só é reportada quando o centro metálico se apresenta na forma de Ru(II), sendo descrita como uma transição MLCT (TRABUCO, E.; FRANCO, D. W., 1986).

Ademais, em relação à correlação existente entre os espectros experimentais e teóricos, nota-se que não há uma sobreposição exata das bandas. Todavia, os deslocamentos das bandas teóricas em relação as bandas experimentais estão na faixa esperada. Tais divergências, podem ser provenientes das aproximações feitas para possibilitar a realização dos cálculos. Para

viabilizar os cálculos quânticos computacionais, considera-se que o sistema é formado por uma única molécula dos respectivos íons, reduzindo o poder de processamento computacional necessário para a descrição do sistema. Isso faz com não sejam contabilizadas as interações intermoleculares que podem existir entre os centros absorventes dos complexos, ou seja, as regiões que contém os elétrons que interagem com a luz. Outra possível causa das divergências observadas, é a dificuldade da descrição dos efeitos do solvente para espécies volumosas usando modelos de solvatação implícita, como o IEFPCM.

Tabela 2. Atribuição das bandas dos espectros UV-Vis dos complexos RuCl, RuSO₂ e RupyS

λ (nm)		Contribuições dos OM (%)	Atribuição
Exp.	TD-DFT		
RuCl			
196	196	H-5 \rightarrow LUMO (98%)	LLCT
	(0,25)		p(Cl) \rightarrow s(N) 5NH ₃
225	234	H-1 \rightarrow L+7 (38%)	dd
	(0,04)	HOMO \rightarrow L+10 (30%)	dxz(Ru) \rightarrow dz ² (Ru)
326	277	HOMO \rightarrow L+5 (91%)	LLCT
	(0,01)		π (Ru-Cl) \rightarrow s(N) 5NH ₃
RuSO ₂			
200	207	H-5 \rightarrow L+1 (72%)	LLCT
	(0,56)		p(Cl) \rightarrow σ^* (Cl-Ru-SO ₂)
286	269	H-4 \rightarrow LUMO (91%)	dd + LLCT
	(0,05)		π (Ru-Cl) \rightarrow π^* (Ru-SO ₂)
326	331	H-2 \rightarrow LUMO (88%)	dd + IL
	(0,13)		π (Ru-SO ₂) \rightarrow π^* (Ru-SO ₂)
RupyS			
272	263	HOMO \rightarrow LUMO (38%)	IL π (pyS) \rightarrow π^* (pyS)
	(0,2)	H-3 \rightarrow LUMO (18%)	
322	346	HOMO \rightarrow LUMO (33%)	IL
	(0,04)		π (pyS) \rightarrow π^* (pyS)
-	525	H-2 \rightarrow LUMO (79%)	LMCT
	(0,18)		π (pyS) \rightarrow d π^* (Ru ^{III} -SO ₄)

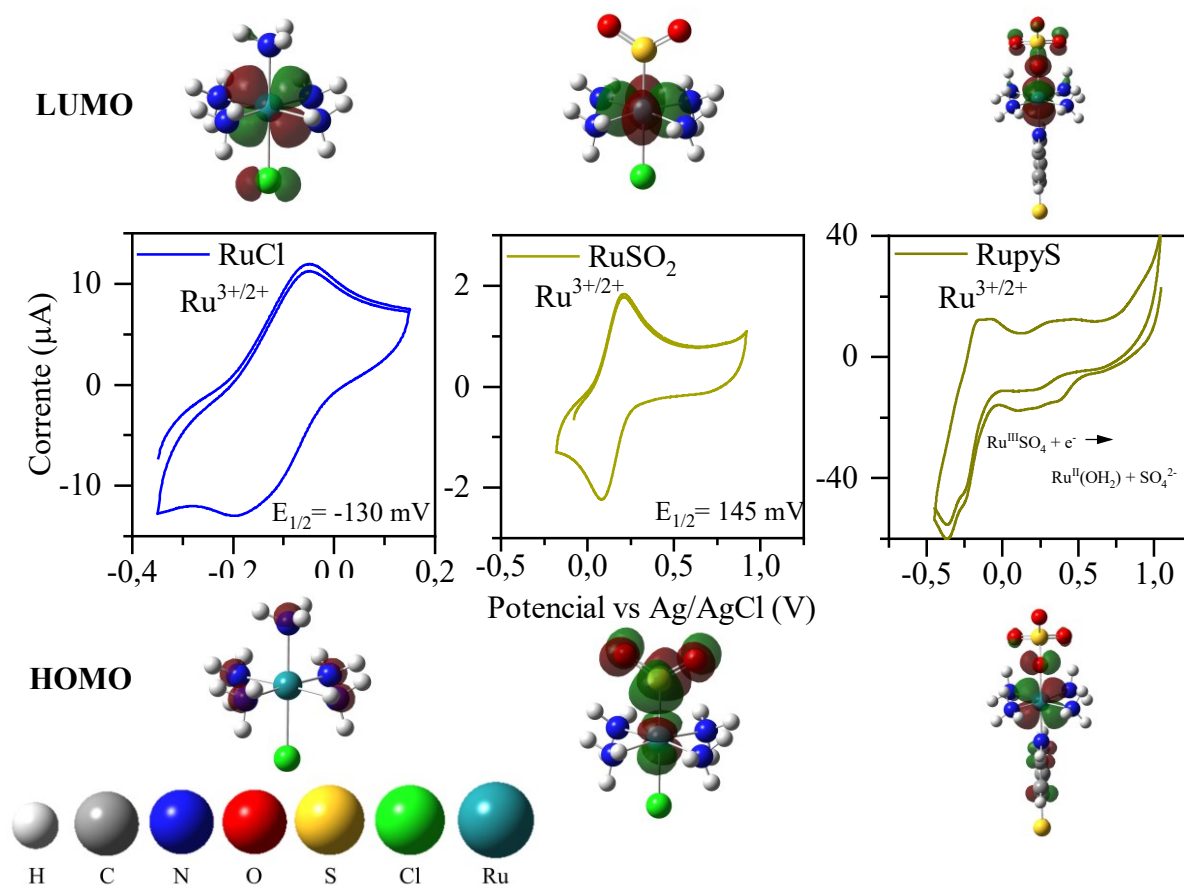
(IL) Transferência de carga intraligante; (MLCT) Transferência de carga metal-ligante; (LMCT) Transferência de

carga metal-ligante; (LLCT) Transferência de carga interligante; (dd) Transição d-d; (*) Orbital antiligante

4.1.3 Voltametria cíclica

A caracterização eletroquímica dos precursores foi feita também por meio da voltametria cíclica, empregando uma janela de potencial de -0,5 a 1,0 V que possibilitou a visualização dos processos eletroquímicos referentes ao centro metálico. Os voltamogramas cíclicos e a representação dos orbitais obtidos pelos cálculos de DFT dos precursores estão expostos na Figura 13.

Figura 13. Voltamogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} do eletrodo de carbono vítreo em meio aquoso contendo NaTFA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7) dos complexos precursores e isosuperfícies dos HOMOs (inferior) e LUMOs (superior) dos respectivos íons complexos (iso = 0,04).



Fonte: Próprio autor

A voltametria cíclica dos complexos precursores permitiu a observação dos processos redox que envolvem o centro metálico de Ru. Os resultados possibilitam constatar as trocas efetivas dos ligantes nas sínteses realizadas, por meio da avaliação do potencial de redução e/ou

oxidação verificado em cada varredura. Essa mudança ocorre devido à relação que existe entre a energia dos orbitais que contém os elétrons envolvidos nos processos redox e os potenciais em que eles ocorrem. Sendo que, quanto menor a energia, ou seja, quanto maior a estabilidade dos orbitais do centro metálico, maior será o potencial dos processos eletroquímicos.

Para os complexos RuCl e RuSO₂, observaram-se os processos atribuídos ao par redox Ru^{3+/2+} com potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) de -130 e 145 mV vs Ag/AgCl/Cl⁻, respectivamente. Esses resultados são consistentes com valores publicados na literatura (LIM, H. S.; BARCLAY, D. J.; ANSON, F. C., 1972). Para o complexo RupyS, no entanto, o perfil do voltamograma apresenta um aspecto diferente.

De acordo com a literatura, o processo de redução visto em 0,25 V é atribuído à redução do centro metálico Ru(III) que, por sua vez, resulta na labilização do ligante SO₄²⁻. Como consequência dessa labilização, o SO₄²⁻ é então substituído por uma molécula do solvente no caso H₂O) (ABREU, D. dos S. et al., 2014). Essa troca permitiria a observação de um processo redox do par Ru^{3+/2+} referente ao íon complexo trans-[Ru(NH₃)₄(OH₂)(pyS)]²⁺, com $E_{1/2}$ por volta de 370 mV segundo dados que constam na literatura (SILVA, H. A. S.; *et al.* 2001). Para o voltamograma obtido, no entanto, ainda que haja evidência do processo de redução do centro metálico na faixa de potencial indicada na literatura, não foi possível visualizar de forma bem definida, os dois processos de caráter reversível esperados para esse íon complexo. Ainda assim, dado que os resultados referentes as caracterizações por técnicas espectroscópicas apresentaram perfis idênticos ao reportado na literatura, constatou-se que a síntese do precursor RupyS foi realizada com sucesso.

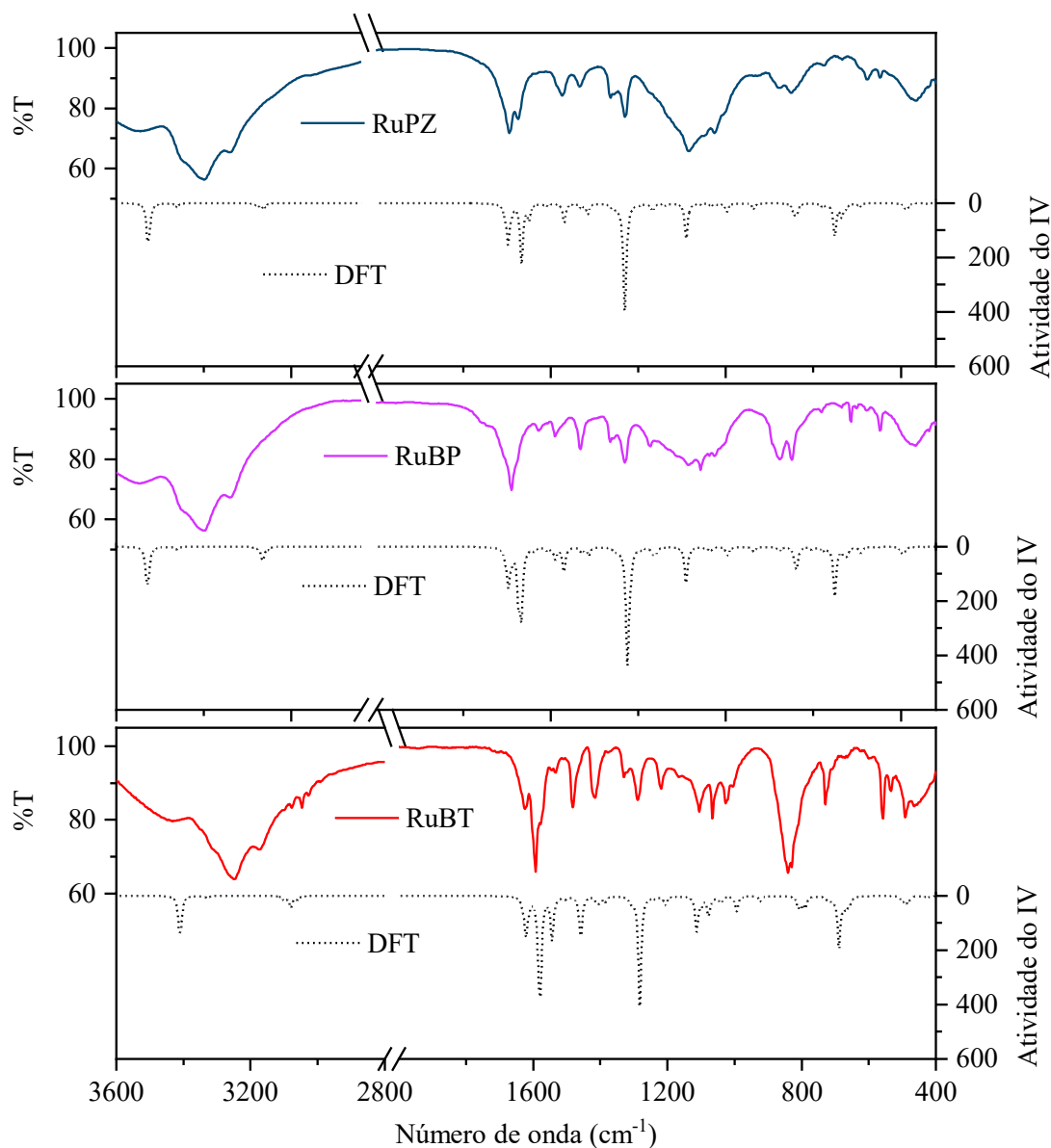
4.2 Caracterização dos complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)](PF₆)₂

4.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Na Figura 14, observam-se os espectros de infravermelho para os complexos RuPZ, RuBP e RuBT. De modo análogo à caracterização dos precursores, realizaram-se cálculos computacionais de DFT para auxiliar na atribuição das bandas obtidas.

A partir da comparação dos espectros, percebe-se que os espectros teóricos de DFT tem boa concordância com aqueles obtidos experimentalmente. Além disso, os espectros dos complexos apresentam perfis similares entre si. Esse comportamento é proveniente da semelhança entre as estruturas dos ligantes L propostos, resultando em perfis e atribuições quase idênticos para os três complexos estudados.

Figura 14. Espectros vibracionais de infravermelho experimentais (linhas sólidas) dispersos em pastilha de KBr e teóricos (linhas pontilhadas) dos complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)](PF₆)₂ em que L = pz (RuPZ), 4,4'-bpy (RuBP) e pySSpy (RuBT) e seus respectivos íons (a nível de teoria DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p)



Fonte: Próprio autor

Observa-se uma diminuição da energia nas bandas referentes aos ligantes NH₃ e uma mudança na atribuição para a deformação angular assimétrica fora do plano, $\tau(\text{NH}_3)$, vista nos precursores. Nesse complexos as bandas atribuídas a esse modo vibracional encontram-se entre 790 e 810 cm⁻¹, enquanto para os complexos RuPZ, RuBP e RuBT essas bandas são deslocadas para a região entre 715 e 730 cm⁻¹, sendo atribuídas a deformações angulares simétricas fora do plano, $\omega(\text{NH}_3)$. Esses resultados, diferentemente do observado para os precursores, indicam

que a mudança dos ligantes do eixo axial tem efeito sob os modos vibracionais dos ligantes NH_3 . Isso pode estar associado à diminuição da densidade eletrônica do centro metálico, devido ao fenômeno de deslocalização eletrônica axial esperado nesses compostos (PINHEIRO, S. de O.; *et al.*, 2010).

Quanto aos demais modos vibracionais atribuídos aos ligantes NH_3 presentes na Tabela 3, os espectros não apresentaram variação em relação ao previsto pela literatura e pelos cálculos realizados nesse trabalho. As bandas em 1300 e 1620 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, aos modos de deformação angulares $\omega(\text{NH}_3)$ e assimétrica no plano, $\delta(\text{NH}_3)$, mantiveram o padrão já discutido. A mesma observação pode ser feita para as bandas em 3200 até 3400 cm^{-1} , referentes aos estiramentos das ligações N-H (ALLEN, A. D.; SENOFF, C. V., 1967).

Tabela 3. Atribuição das bandas dos espectros vibracionais dos complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{L})](\text{PF}_6)_2$ em que L = pz (RuPZ), 4,4'-bpy (RuBP) e pySSpy (RuBT).

Número de Onda / cm^{-1}						
RuPZ		RuBP		RuBT		Atribuição
Exp.	DFT	Exp.	DFT	Exp.	DFT	
420	428	418	427	413	423	$\nu(\text{RuN})_{\text{pyS}}$
462	488	462	488	462	488	$\omega(\text{CH})_{\text{pyS+L}}$
-	-	-	-	491	491	$\nu(\text{SS})_{\text{pySSpy}}$
559	-	559	-	559	-	$\tau(\text{PF}_6)$
715	675	726	687	730	688	$\omega(\text{NH}_3)$
812	800	804 – 845	796 - 845	837	800	$\omega(\text{CH})$
1000	996	1003	999	1003	999	$\delta(\text{CC})_{\text{pyS+L}}$
1105	1112	1100	1116	1103	1111	$\nu(\text{CSH})_{\text{pyS}}$
1288	1288	1287	1279	1290	1283	$\omega(\text{NH}_3)$
1416	1393	1416	1391	1416	1405	$\delta(\text{CH})_{\text{pyS+L}}$
1470	1458	1491	1462	1483	1457	$\rho(\text{CH})_{\text{pyS+L}}$
1584	1584	1591	1584	1594	1579	$\nu(\text{CC})_{\text{pyS+L}}$
1621	1621	1613	1619	1624	1618	$\delta(\text{NH}_3)$
3250	3410	3250	3410	3250	3410	$\nu(\text{NH})$

Modos vibracionais de deformação angular (τ) *twisting*, (ω) *wagging*, (ρ) *rocking* e (δ) *scissoring*. Modos vibracionais de estiramento (ν_s) simétrico e (ν_a) assimétrico

Com relação aos modos vibracionais atribuídos aos ligantes axiais, ressaltam-se as

bandas em 1000 cm^{-1} e na região entre 1400 e 1600 cm^{-1} . Estes modos vibracionais são relatados pela literatura (ZHANG, L.; et al., 2007) como resultado dos modos vibracionais associados à respiração dos anéis piridínicos dos ligantes pyS e L, empregados no trabalho.

Dentre os modos encontrados para esses ligantes L, apenas o ligante pySSpy é capaz de provocar uma diferença significativa em relação aos demais espectros vibracionais obtidos. Essa diferença se apresenta para o complexo RuBT com o surgimento de um modo vibracional em 491 cm^{-1} , atribuído ao modo de estiramento $\nu(\text{SS})$ do ligante. A presença desse modo vibracional permite concluir que não há quebra da ligação S-S para o complexo.

Ainda que os modos vibracionais supracitados possam sinalizar presença dos ligantes propostos nos complexos sintetizados, eles não permitem afirmar que os ligantes estão, de fato, coordenados ao centro metálico de Ru na posição *trans* desejada. Para isso recorreram-se a estudos de espectroscopia na região do infravermelho em complexos *cis* e *trans* de tetra(amin) de cobalto(II) (MERRITT, P. E.; WIBERLEY, S. E., 1955) e $[\text{Co}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]$ (POON, C. K., 1971) presentes na literatura. Para esses estudos, as deformações angulares $\omega(\text{NH}_3)$ encontradas na região de 750 a 850 cm^{-1} para complexos *cis* se dividem em pelo menos cinco bandas distintas, enquanto os complexos *trans* apresentam em duas bandas, devido sua maior simetria. Como os espectros vibracionais dos complexos RuPZ, RuBP e RuBT apresentaram maior semelhança com o padrão esperado para o arranjo *trans*, concluiu-se que a coordenação ocorreu na geometria desejada.

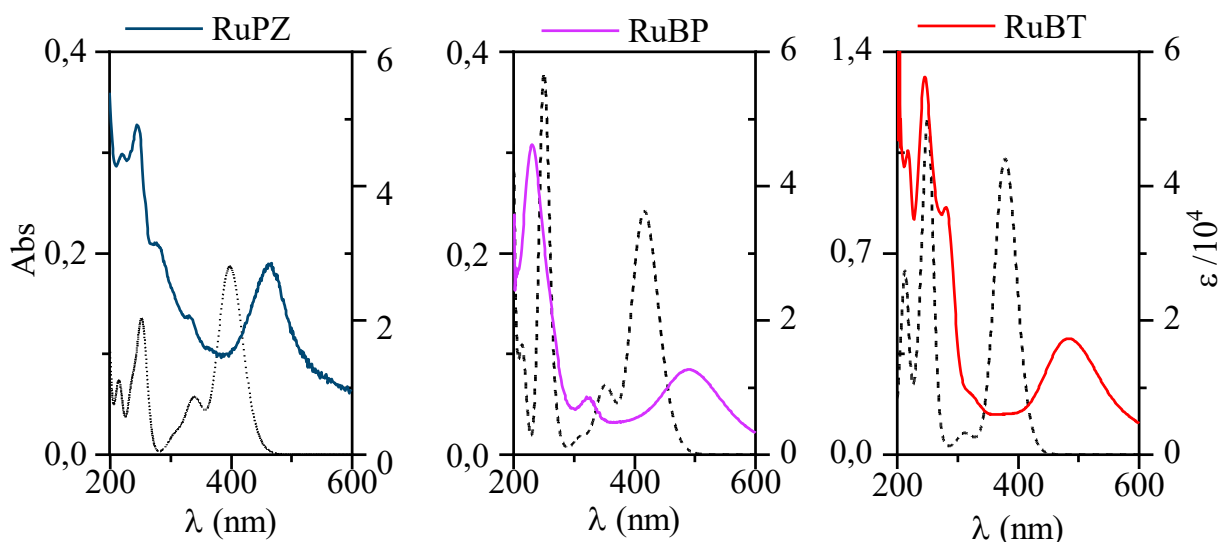
Os espectros vibracionais também podem fornecer informações sobre a capacidade π -acceptora do ligante L. As bandas atribuídas aos modos vibracionais de estiramento $\nu(\text{RuN})$ do ligante pyS permitem inferir sobre a força de ligação entre o metal e o ligante pyS. A força de ligação é afetada pelo efeito de retrodoação- π . Para uma maior retrodoação- π , a força da ligação e o número de onda desses estiramentos aumentam. Por sua vez, a retrodoação nos complexos estudados é dependente da capacidade π -acceptora do ligante *trans*, assim, quanto maior o caráter π -acceptor de L, menor o efeito de retrodoação sentido pelo ligante pyS.

Segundo os cálculos teóricos de DFT, os modos de estiramento $\nu(\text{RuN})_{\text{pyS}}$ ocorrem 428, 427 e 423 nm para os complexos RuPZ, RuBP e RuBT, respectivamente. Dado esses valores, a força de ligação Ru-N(pyS) é maior no complexo RuPZ, seguido dos complexos RuBP e RuBT. Essa tendência, também é prevista nos resultados teóricos (Tabela 3). Dessa forma, dado que o estiramento $\nu(\text{RuN})_{\text{pyS}}$ ocorre em um maior valor de frequência para o complexo RuPZ, o ligante pz deverá ter a menor capacidade π -acceptora dentre os ligantes empregados neste trabalho.

4.2.2 Espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis

Para a caracterização das propriedades eletrônicas dos complexos RuPZ, RuBP e RuBT, usou-se a espectroscopia eletrônica nas regiões do UV-Vis em conjunto com cálculos quânticos computacionais de TD-DFT. Os espectros eletrônicos de absorção obtidos por meio dos ensaios experimentais e teóricos, estão dispostas na Figura 15.

Figura 15. Espectros eletrônicos de UV-Vis experimentais em meio aquoso (linhas sólidas) e teóricos (linhas pontilhadas) dos complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)](PF₆)₂ em que L = pz (RuPZ), 4,4'-bpy (RuBP) e pySSpy (RuBT) e seus respectivos íons a nível de teoria TD-DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p)



Fonte: Próprio autor

Com base nos arquivos de saída dos cálculos de TD-DFT, obtiveram-se os espectros de UV-Vis teóricos observados acima e os orbitais naturais de transição (NTOs) das principais transições observadas, permitindo suas atribuições (Tabela 4).

Ao avaliar os espectros na Figura 15, bem como as atribuições das transições observadas para cada complexo (Tabela 4), verificou-se que os cálculos de TD-DFT são consistentes com os espectros experimentais das espécies estudadas. Em todos os espectros, existem bandas atribuídas às transições eletrônicas intraligante (IL) envolvendo o ligante pyS. Além disso, cada espectro apresenta bandas na região do visível, atribuídas às transições eletrônicas do tipo MLCT, nas quais os elétrons transitam do Ru em direção aos orbitais π^* do ligante pyS. Esse perfil, bem como os comprimentos de onda encontrados em cada espectro, é consistente com

espectros de UV-Vis encontrados para complexos similares (PINHEIRO, S. de O.; *et al.*, 2010).

Tabela 4. Atribuição das bandas de transição eletrônica dos complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)](PF₆)₂ em que L = pz (RuPZ), 4,4'-bpy (RuBP) e pySSpy (RuBT)

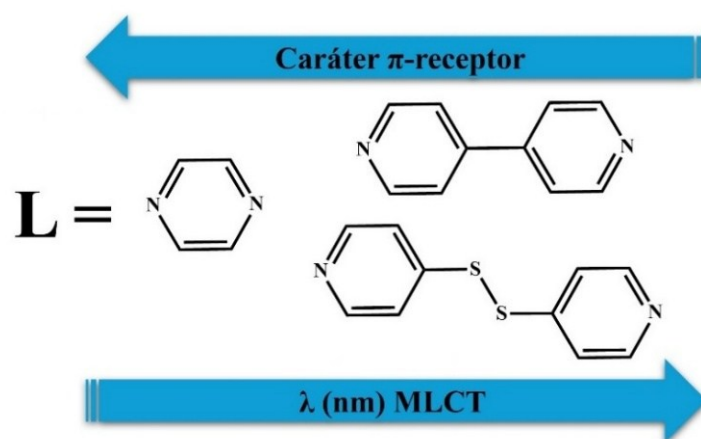
Exp.	λ (nm) TD-DFT (<i>f</i>)	Contribuições dos OM (%)	Atribuição
RuPZ			
230	214 (0,39)	H-5 \rightarrow L+1 (77%)	IL $\pi(\text{pyS}) \rightarrow \pi^*(\text{pyS})$
255	252 (0,26)	H-3 \rightarrow L+1 (95%)	IL $\pi(\text{pyS}) \rightarrow \pi^*(\text{pyS})$
338	338 (0,11)	HOMO \rightarrow L+1 (86%)	MLCT $d(\text{Ru}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{pyS})$
470	400 (0,38)	H-2 \rightarrow LUMO (87%)	MLCT $d(\text{Ru}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{pz})$
RuBP			
240	250 (0,41)	H-3 \rightarrow L+1 (80%)	IL $\pi(\text{pyS}) \rightarrow \pi^*(\text{pyS})$
332	348 (0,14)	HOMO \rightarrow L+1 (88%)	MLCT $d(\text{Ru}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{pyS})$
493	416 (0,50)	H-1 \rightarrow LUMO (90%)	MLCT $d(\text{Ru}^{2+}) \rightarrow \pi^*(4,4'\text{-bpy})$
RuBT			
228	212 (0,12)	H-8 \rightarrow L+1 (66%)	IL $\pi(\text{pyS}) \rightarrow \pi^*(\text{pyS})$
252	250 (0,35)	H-4 \rightarrow L+1 (40%) HOMO \rightarrow L+11 (23%)	IL $\pi(\text{pyS}) \rightarrow \pi^*(\text{pyS})$
309	311 (0,04)	H-2 \rightarrow L+12 (35%) H-2 \rightarrow L+8 (28%)	dd $d_{xy}(\text{Ru}^{2+}) \rightarrow d_{z^2}(\text{Ru}^{2+})$
487	378 (0,56)	H-1 \rightarrow LUMO (51%) HOMO \rightarrow L+1 (25%)	MLCT $d(\text{Ru}^{2+}) \rightarrow \pi^*(\text{pySSpy})$

(IL) Transferência de carga intraligante; (MLCT) Transferência de carga metal-ligante; (LMCT) Transferência de carga metal-ligante; (LLCT) Transferência de carga interligante; (*) Orbital antiligante

As bandas na região no visível tem $\lambda_{\text{máx.}}$ de 470 nm para o complexo com pz, 493 nm para o complexo com o ligante 4,4'-bpy e 487 nm para o complexo com o ligante pySSpy. A partir desses valores, é possível extrair algumas conclusões quanto aos efeitos que o ligante L

possui sobre o centro metálico. Isso porque, o comprimento de onda para a banda encontrada, por se tratar de uma MLCT, nos informa sobre a estabilidade relativa dos elétrons contidos nos orbitais d do Ru(II). Dado que em transições do tipo MLCT, os elétrons transitam dos orbitais d(Ru²⁺) em direção aos orbitais π^* dos ligantes, espera-se encontrar bandas em regiões mais energéticas, ou seja, de menor comprimento de onda, para complexos em que há maior estabilização do metal por parte do ligante L. A Figura 16 apresenta um esquema ilustrativo relacionando o caráter π -receptor dos ligantes e o $\lambda_{\text{máx.}}$ das MLCT encontradas.

Figura 16. Esquema ilustrativo da relação entre o caráter π -receptor dos ligante pz, 4,4'-bpy e pySSpy sobre o $\lambda_{\text{máx.}}$ da banda MLCT dos espectros de UV-Vis



Fonte: Próprio autor

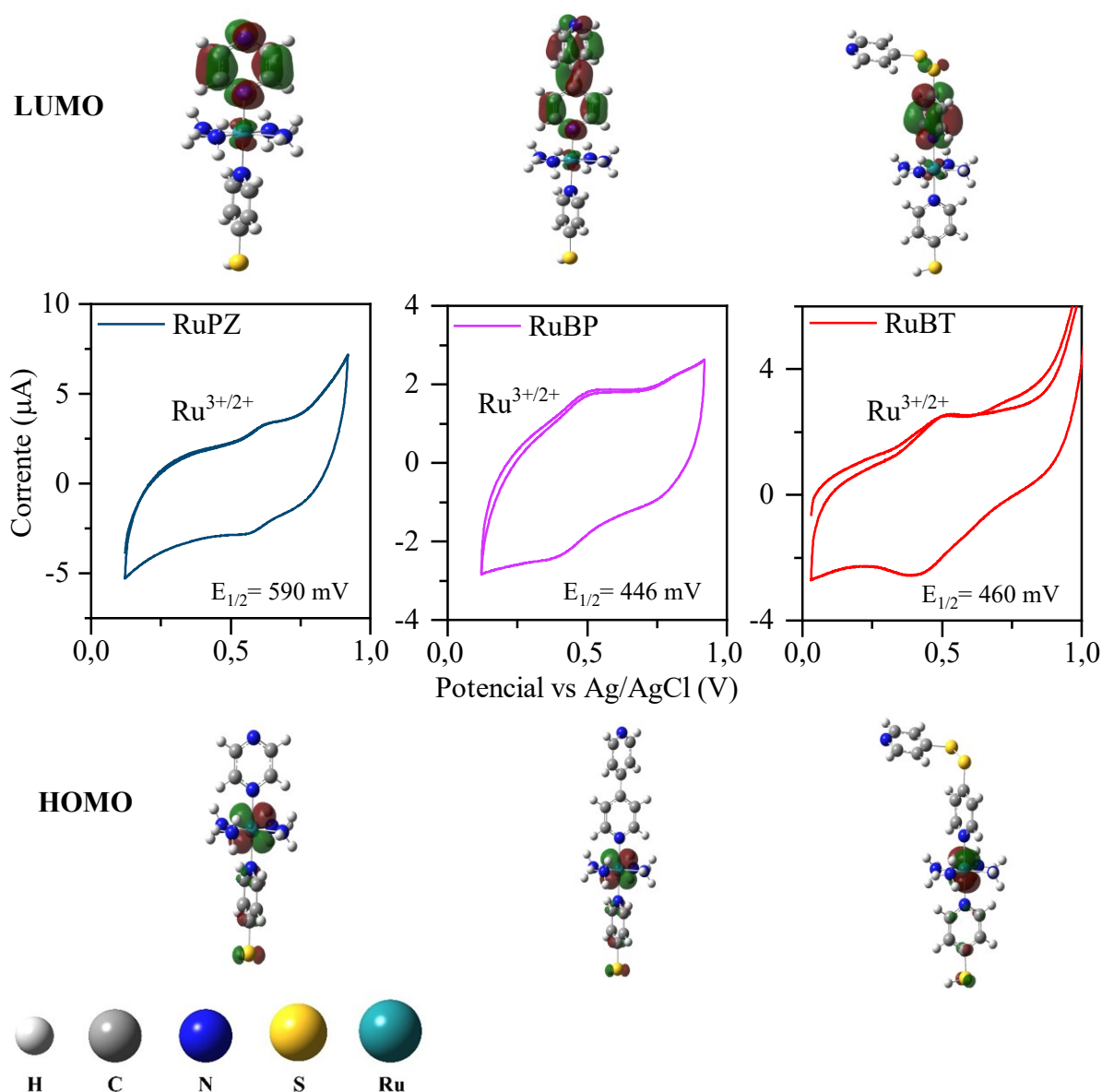
Dessa forma, o ligante pz tem o maior caráter π -receptor da série de complexos estudada, pois a transição MLCT do complexo RuPZ tem o menor valor de $\lambda_{\text{máx.}}$. De modo análogo, como a MLCT dos ligantes 4,4'-bpy e pySSpy tem $\lambda_{\text{máx.}}$ de 493 e 487 nm, respectivamente, o ligante pySSpy tem caráter π -receptor levemente superior ao ligante 4,4'-bpy.

Desse modo, os resultados obtidos por espectroscopia na região do UV-Vis parecem discordar da tendência discutida na análise dos modos vibracionais teóricos dos complexos. Na avaliação dos modos vibracionais, o complexo RuPZ apresentou o maior valor de número de onda relacionado ao $\nu(\text{RuN})_{\text{pyS}}$, o que sugere que ele possui a menor capacidade π -aceptora. Contudo, para a análise dos espectros eletrônicos de UV-Vis, o ligante pz proporcionou a MLCT de maior energia, sugerindo que ele, na verdade, é o ligante com maior poder de estabilização do centro metálico.

4.2.3 Voltametria cíclica

Realizou-se a caracterização eletroquímica dos complexos por meio da voltametria cíclica, empregando uma janela de potencial entre 0,0 e 1,0 V para permitir a visualização dos processos eletroquímicos do centro metálico. Os voltamogramas e a representação dos orbitais dos complexos de estudo obtidos pelos cálculos de DFT, estão expostos na Figura 17.

Figura 17. Voltamogramas cíclicos a 100 mV s^{-1} do eletrodo de carbono vítreo em N,N-dimetilformamida (DMF) contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HTBA para os complexos de estudo e isosuperfícies dos HOMOs (inferior) e LUMOs (superior) dos respectivos íons complexos (iso = 0,04)



Fonte: Próprio autor

Os voltamogramas cíclicos para o eletrodo de carbono vítreo na presença dos complexos apresentaram processos reversíveis atribuídos aos pares redox de $\text{Ru}^{3+/2+}$. Os valores de $E_{1/2}$ encontrados para os complexos RuPZ, RuBP e RuBT foram, respectivamente, 590, 446 e 460 mV vs Ag/AgCl. Tais valores de $E_{1/2}$ são consistentes com o que se apresenta na literatura para complexos semelhantes (PINHEIRO, S. de O.; *et al.*, 2010).

Dado que o potencial de meia-onda está relacionado diretamente com a energia dos orbitais d do metal, o complexo contendo o ligante pz que apresenta maior $E_{1/2}$ é o que promove a menor energia para os orbitais d do metal. Por meio desse parâmetro, conclui-se que a pirazina é, de fato, o ligante que possui o maior caráter π -acceptor dentre os ligantes estudados. Essa conclusão é motivada pela concordância desses resultados com o observado para os experimentos de espectroscopia eletrônica de UV-Vis.

Outra característica evidenciada pelos experimentos é a semelhança do efeito que os ligantes 4,4'-bpy e pySSpy têm sobre o centro metálico. A proximidade dos valores de $E_{1/2}$, com diferença de apenas 15 mV, indica que o caráter π -acceptor de ambos é quase idêntico, sendo o ligante pySSpy levemente superior, promovendo a menor energia dos orbitais do metal.

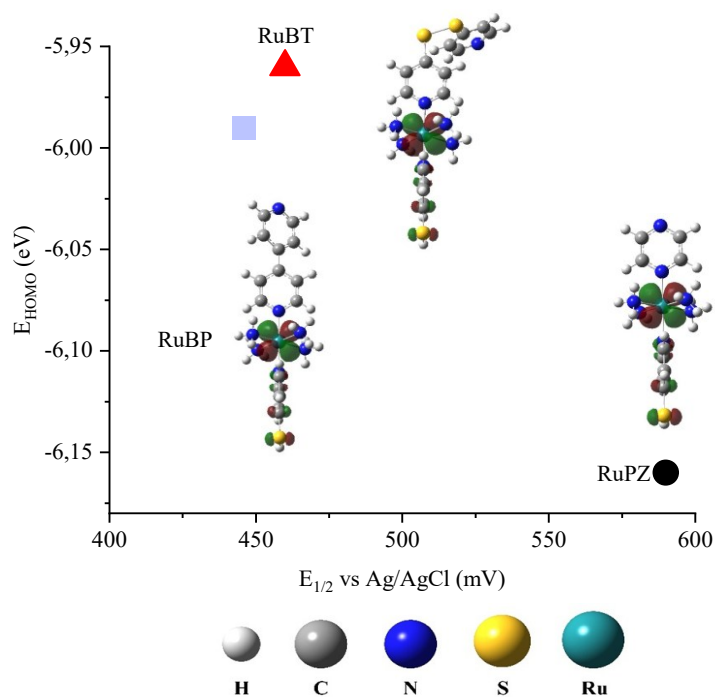
Ademais, quanto ao impacto desses resultados na caracterização, os potenciais de meia-onda encontrados em comparação ao precursor RupyS indicam que houve mudança na esfera de coordenação da espécie. Esse fato fortalece a hipótese de sucesso na síntese dos complexos propostos, que é alimentada também pelos resultados observados anteriormente, obtidos por meio de técnicas espectroscópicas.

Durante a voltametria cíclica as espécies eletroquimicamente ativas em solução sofrem processos redox, sendo estes, por sua vez, promovidos pela aplicação de potencial no eletrodo de trabalho. Durante esses experimentos, mais especificamente, quanto aos processos de oxidação sofridos por essas espécies, os HOMOs são os doadores de elétrons dos íons complexos. Sendo assim, para que a oxidação dos compostos seja efetivada, o potencial aplicado nos eletrodos de trabalho deverá corresponder a um estado de menor energia do que o encontrado no HOMO de tais espécies, ocasionando a perda de elétrons por parte desses orbitais.

Nesse contexto, sabendo que quanto menor a energia do HOMO dos íons complexos, maior será o valor de $E_{1/2}$ das espécies, foi verificada a relação dos valores de $E_{1/2}$ observados com as energias dos HOMOs pertencentes aos íons complexos RuPZ, RuBP e RuBT. Essas energias foram obtidas por meio dos cálculos de TD-DFT das espécies em DMF. O gráfico dos valores dos potenciais de meia-onda dos íons complexos em função da energia dos HOMOs

(E_{HOMO}) está exposto na Figura 18.

Figura 18. Gráfico dos valores de $E_{1/2}$ dos íons complexos RuPZ, RuBP e RuBT em função da energia de seus respectivos HOMO. Isosuperfícies dos HOMOs dos íons complexos (iso = 0,04). Identificação dos átomos representados pelas ilustrações dos íons complexos



Fonte: Próprio autor

Os valores referentes as energias dos HOMOs encontrados para os íons complexos, apresentam uma tendência próxima da linearidade esperada. Para as espécies RuPZ, RuBP e RuBT foram obtidos valores de E_{HOMO} de -6,16, -5,99 e -5,96 eV, respectivamente. As energias dos orbitais calculadas para os três compostos tem valores consistentes com os valores de $E_{1/2}$ vistos pelas voltametrias, pois notam-se menores valores de $E_{1/2}$ para maiores E_{HOMO} calculadas.

Ainda assim, há uma inversão nos valores de E_{HOMO} referentes aos íons complexos RuBP e RuBT, em que o complexo coordenado ao ligante pySSpy deveria apresentar um valor de E_{HOMO} inferior ao da espécie RuBP. Entretanto, já que durante toda a etapa de caracterização, constatou-se a semelhança das capacidades π -aceptoras dos ligantes 4,4'-bpy e pySSpy, a inversão encontrada para a energia dos HOMOs dos compostos não é significativa. Devido à proximidade dos valores de energia calculados para os dois íons complexos, essa inversão pode ser atribuída a imprecisão dos cálculos realizados.

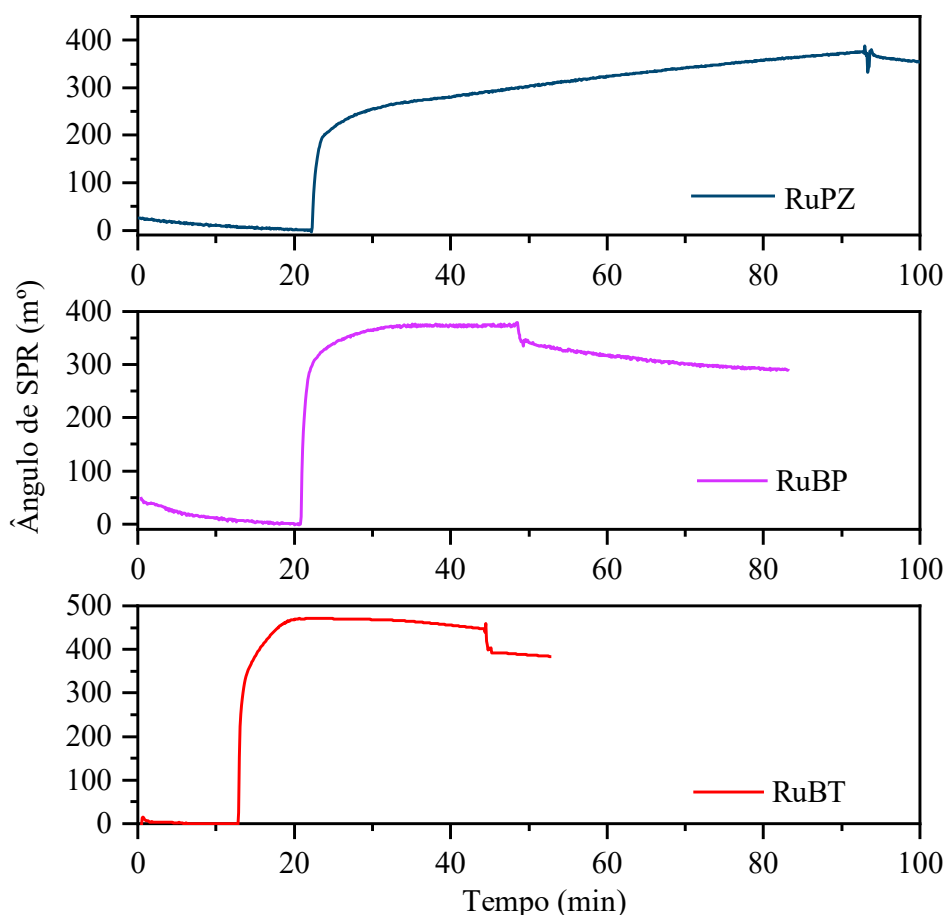
4.3 Formação e Caracterização das SAMs

4.3.1 Ressonância de plásmons de superfície (SPR)

O monitoramento da formação das monocamadas de cada complexo em tempo real ocorreu por meio do uso da técnica de SPR, permitindo verificar a quantidade de matéria adsorvida (Γ) na superfície empregada. Isso é possível pois a variação do ângulo de SPR ($\Delta\theta_{\text{SPR}}$) é diretamente proporcional a quantidade de massa presente na superfície de ouro. Essa relação entre $\Delta\theta_{\text{SPR}}$ e massa adsorvida é exposta em números concretos na literatura, que fornece um fator de conversão onde 120 m° de variação do ângulo medido equivalem a uma massa de 1 ng mm⁻² de moléculas em superfície (KAUSAITE-MINKSTIMIENE A.; POPOV A.; RAMANAVICIENE A., 2022).

Tal relação permite estimar quantas moléculas de complexo podem ocupar os sítios de adsorção da superfície, até que seja verificado seu ponto de saturação. Os sensorgramas para a adsorção dos complexos são apresentados na Figura 19.

Figura 19. Sensorgramas dos processos de adsorção sobre ouro de soluções contendo 1 mmol L⁻¹ dos complexos em solução de 0,5 mol L⁻¹ de KOH



Fonte: Próprio autor

Para os sensorgramas dos íons complexos, após os tempos de lavagem e estabilização do sinal de SPR, obtiveram-se os valores de $\Delta\theta_{\text{SPR}}$ de 347,36, 291,53 e 383,86 m° para as SAMs dos complexos RuPZ, RuBP e RuBT, respectivamente. Dado o fator de conversão já citado, determinou-se os valores de Γ para cada ensaio realizado conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de $\Delta\theta_{\text{SPR}}$ e Γ para as monocamadas de complexo

COMPLEXOS	$\Delta\theta_{\text{SPR}}$ (m°)	Γ (10^{-10} mol cm ⁻²)
RuPZ	347,36	8,03
RuBP	291,53	5,56
RuBT	383,86	6,39

Dada a ordem de grandeza observada para os valores de Γ , todos os complexos apresentam valores de recobrimento superficial condizentes com a formação de monocamadas, cujo valor é consistente com valores encontrados em trabalhos de natureza semelhante (PAULO, T. de F.; *et al.*, 2008).

Além disso, os valores de Γ indicam que os complexos podem ser capazes de formar monocamadas densas, ainda que isso não possa ser afirmado somente com os experimentos feitos nesse trabalho. Essa observação, surgiu como uma hipótese da possibilidade de interações como ligações de hidrogênio entre os grupos intermediários da SAMs. Isso porque, como a coordenação dos ligantes NH₃ ocorrem pelo eixo equatorial, esses grupos se encontram lado a lado sob a superfície. Além disso, considera-se também a influência dos grupos terminais, constituídos pelos ligantes L, que possuem anéis aromáticos aptos a realizarem interações de forças fracas entre si pelo efeito “ π -stacking”.

Nesse contexto, a diferença entre os valores de Γ obtidos pode ser atribuída pela diferença entre os arranjos geométricos que os ligantes podem assumir. Enquanto, pz tem um único anel aromático, os ligantes 4,4'-bpy e pySSpy estão sujeitos a sofrer torções e deformações angulares. Esses diferentes arranjos assumidos pelos ligantes, podem provocar efeitos de repulsão devido ao fenômeno de impedimento estérico, evitando a formação de SAMs com maior grau de empacotamento.

Quanto ao complexo RuBT, que possui três sítios passíveis de interação com a superfície de Au, devido à presença de múltiplos átomos de S em sua estrutura, os ensaios de SPR

possibilitou especular por onde se dá sua adsorção. Essa afirmação, provém dos valores massa obtidos por meio da análise dos sensorgramas. Apesar de apresentar um valor intermediário de Γ , o sensorgrama da adsorção do complexo RuBT apresenta o maior valor de $\Delta\theta_{SPR}$ e, consequentemente, maior valor de massa adsorvida. Essa tendência pode indicar que o complexo RuBT permanece como sendo a espécie de maior massa molar dentre as estudadas, o que não seria possível caso houvesse a quebra da ligação S-S em superfície.

4.3.2 Dessorção redutiva

As dessorções redutivas em eletrodo de Au modificados com os complexos foram realizadas em solução aquosa de KOH, com concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O uso do KOH na solução possui dois objetivos principais: deslocar o potencial da reação de revolução de hidrogênio dada por $\text{H}_2\text{O(l)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})} + \text{OH}^-(\text{aq})$, possibilitando a visualização dos processos de dessorção das SAMs dos complexos e assim como inibir reações de degradação da monocamada pela dimerização do ligante pyS, seguida da sulfurização da superfície de Au.

Referente ao último ponto, sabe-se que a formação de SAMs baseadas em pyS, mesmo quando coordenadas a um centro metálico, apresenta complicações. Tais complicações surgem da possibilidade de degradação da monocamada pela reação de aquação do complexo em superfície, como visto no trabalho de Izaura e colaboradores (DIOGENES, I. C. N. *et al.*; 2001), por meio da reação:

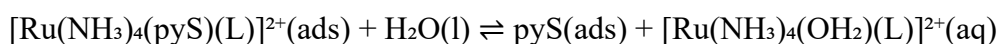
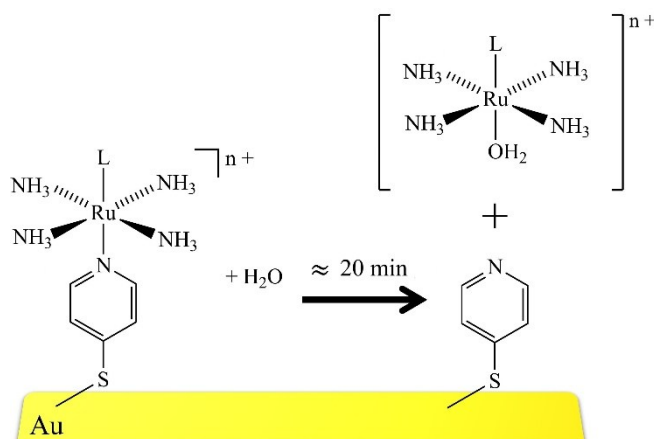
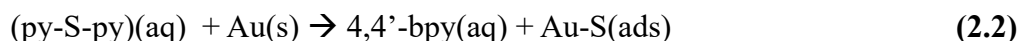
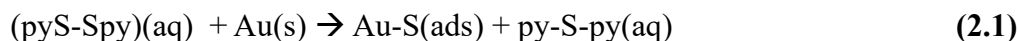
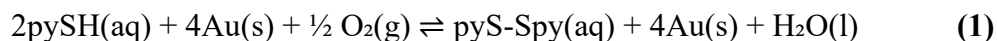


Figura 20. Esquema representativo da reação de aquação de complexos do tipo *trans*- $[(\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{L}))^{n+}]$ adsorvidos em superfície de ouro



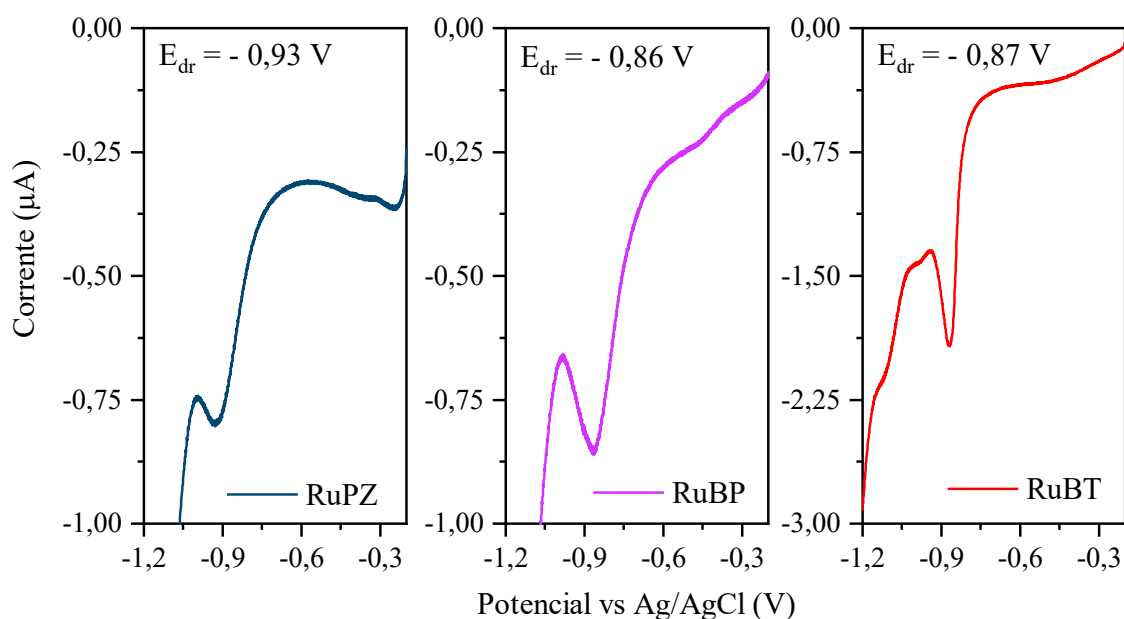
Fonte: Próprio autor

A degradação ilustrada na Figura 20, começa se tornar evidente após 20 min de modificação, resultando em uma posterior sulfurização da superfície, como também verificado por Alejandro *et al* (RAMÍREZ, E. A.; *et al.*, 2012), onde é proposta a reação de sulfurização:



A possibilidade da ocorrência dessas reações de degradação da monocamada confere certa dificuldade para realização dos experimentos de dessorção. Para garantir que o potencial de dessorção observado se deve à redução da ligação Au-S entre o complexo e a superfície, consideram-se fatores como a retirada de oxigênio por fluxo de argônio durante a modificação dos eletrodos de Au limpos, assim como o tempo de modificação das superfícies para esses sistemas. Para contornar tais complicações experimentais, as modificações das superfícies dos eletrodos foram feitas em DMF. As varreduras de potencial das dessorções redutivas (Figura 21) foram feitas para tempos de modificação de 5 minutos.

Figura 21. Dessorção Redutiva dos complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)]²⁺ em solução aquosa de 0,5 mol L⁻¹ de KOH. $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$



Fonte: Próprio autor

Por meio das curvas de dessorção observadas para as SAMs dos complexos, é possível

notar a proximidade dos potenciais atribuídos à redução da ligação Au-S. Tal comportamento era esperado devido à natureza semelhante dos ligantes empregados, cujas estruturas apresentam um certo grau de similaridade. De modo análogo, os valores de E_{dr} obtidos para as espécies estudadas também devem estar em regiões próximas de potencial. Os valores referentes aos potenciais de dessorção obtidos para os complexos estão dispostos na Tabela 6.

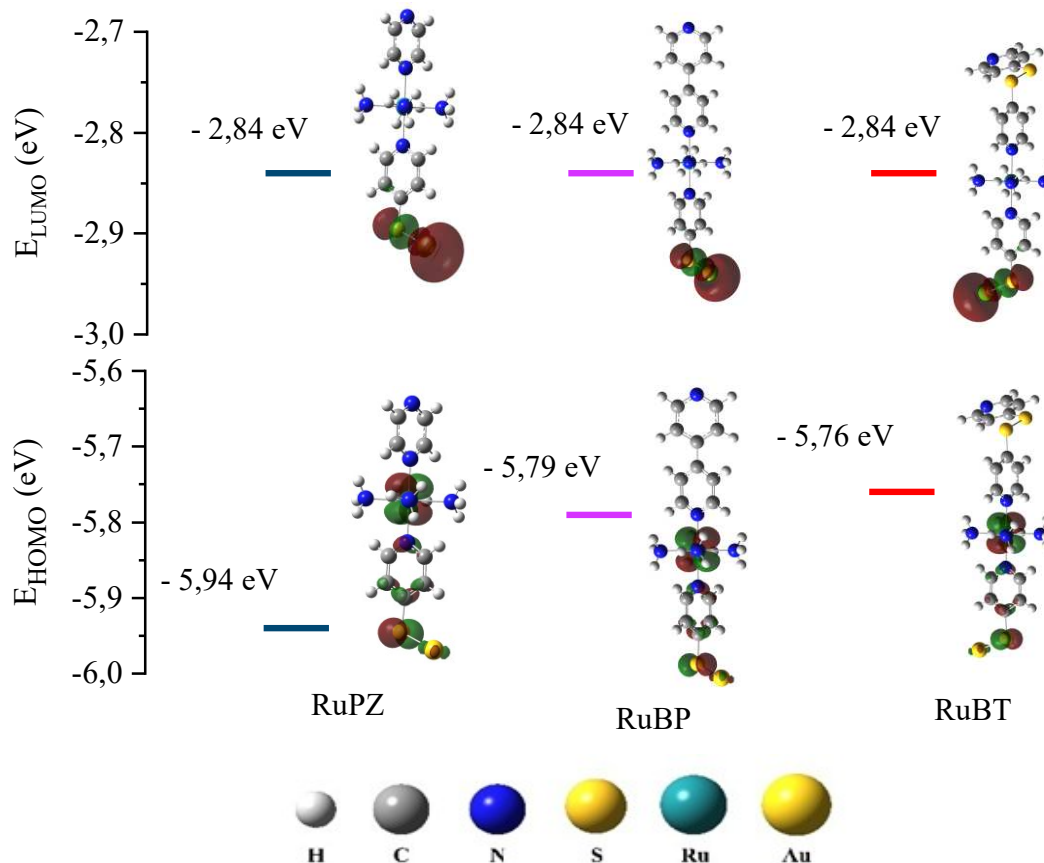
Tabela 6. Valores de E_{dr} para os complexos $trans-[Ru(NH_3)_4(pyS)(L)]^{2+}$ em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH.

COMPLEXOS	E_{dr} (V)
RuPZ	- 0,93
RuBP	- 0,86
RuBT	- 0,87

O complexo RuPZ demonstra uma diferença de cerca de 60 mV em comparação ao E_{dr} verificado para os demais complexos, exibindo um potencial de redução da ligação Au-S de - 0,93 V. Isso significa que o complexo coordenado ao ligante pz confere a maior força de ligação Au-S quando comparado aos complexos RuBP e RuBT. Com relação a esses dois últimos, observa-se novamente a semelhança que existe entre os efeitos dos ligantes 4,4'-bpy e pySSpy, dessa vez em relação a força de ligação Au-S promovida nos complexos. Essa similaridade deverá ser explicada, mais uma vez, pela proximidade do caráter π -acceptor desses dois ligantes verificada na etapa de caracterização dos complexos.

Adicionalmente, com os cálculos de DFT dos complexos ligados a um átomo de Au, foram calculadas as energias dos HOMO e LUMO para essas espécies, uma vez que são esses orbitais que deverão ter maior influência nos processos de redox que podem ser promovidos pela varredura de potencial no eletrodo modificado. Os valores das energias dos orbitais HOMO/LUMO obtidos, bem como suas respectivas isosuperfícies, estão dispostas na Figura 22.

Figura 22. Isosuperfícies e comparação das energias dos HOMO/LUMO dos íons complexos RuPZ, RuBP e RuBT (iso = 0,04) ligados a um átomo de Au a nível de teoria TD-DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p). Identificação dos átomos representados pelas ilustrações dos íons complexos



Fonte: Próprio autor

Pela comparação dos valores de energia encontrados para os orbitais, vemos que os HOMOs dos complexos possuem maior contribuição dos orbitais *d* do centro metálico. Além disso, esses orbitais demonstram níveis de energia que vão ao encontro ao já visto nos ensaios de espectroscopia na região do UV-Vis e voltametria cíclica. De acordo com os resultados, o complexo RuPZ exibe a maior estabilização do centro metálico. Do mesmo modo, a proximidade dos valores de energia dos HOMOs dos complexos RuBP e RuBT também é consistente com o esperado.

Entretanto, as energias dos LUMOs, que são os orbitais aceptores dos elétrons na redução da ligação Au-S, embora corretamente representados, sendo caracterizados como orbitais do tipo σ^* localizados entre átomo de S do ligante pyS e o Au, parecem inconsistentes.

Essa inconsistência, se dá pelo fato de a energia calculada para os LUMOs dos complexos apresentar o mesmo valor de energia para todos eles. Desse modo, a descrição desses orbitais virtuais dos complexos pelo nível de teoria empregado não descreve bem os complexos ligados ao ouro.

Após a análise dos potenciais em que ocorre a retirada das monocamadas de cada complexo, calculou-se os valores de Q_{dr} dos processos verificados. A partir desses resultados, presentes na Tabela 7, pode-se obter o valor referente a Γ para os eletrodos de ouro modificados com os complexos.

Tabela 7. Quantidade de moléculas adsorvidas dos complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄(pyS)(L)]²⁺ em solução 0,5 mol L⁻¹ de KOH.

COMPLEXOS	Γ (10 ⁻¹² mol cm ⁻²)
RuPZ	2,02
RuBP	1,87
RuBT	2,33

Dado os valores de Γ obtidos pela dessorção e pela análise dos tempos de adsorção observados nos sensorgramas de SPR (Figura 19), parece haver diferenças entre as velocidades de adsorção para os complexos. O complexo RuBT se mostra capaz de adsorver mais rapidamente que os demais complexos, seguido pelos complexos RuPZ e RuBP. Todavia, essa observação se dá apenas em caráter qualitativo, uma vez que seria necessário um maior número de experimentos para comprovar se a tendência proposta é, de fato, verdadeira.

4.4 Cálculos da Ordem de Ligação

Os valores obtidos para as ordens de ligação da interação Au-S nos complexos em superfície, feitas segundo os métodos de Fuzzy e Wiberg, além dos valores do comprimento dessa ligação obtidos pela otimização dos complexos em superfície, estão dispostos na Tabela 8.

Com esses resultados, percebe-se que os modelos teóricos empregados não são capazes de diferenciar a força da interação entre os complexos e a superfície. As ordens de ligação para ambos os modelos de Fuzzy e Wiberg, sugerem que os três complexos formam ligações Au-S de mesma intensidade. O mesmo comportamento é observado para as distâncias de ligação

calculadas após a otimização das geometrias das espécies ligadas ao Au, não apresentando diferenças significativas entre si. Sendo assim, os resultados dos cálculos obtidos são inconsistentes com o observado nos experimentos de dessorção redutiva já discutidos.

Tabela 8. Comprimento e ordem de ligação Au-S para os complexos RuPZ, RuBP e RuBT, em nível de teoria DFT/B3LYP/LANL2DZ/6-311++G(d,p)

Complexo	Comprimento de Ligação Au-S (Å)	Ordem de Ligação Au-S	
		Fuzzy	Wiberg
RuPZ	2,31	1,60	1,32
RuBP	2,32	1,60	1,32
RuBT	2,32	1,60	1,31

Uma possível explicação, é de que o nível de teoria proposto, ainda que capaz de descrever corretamente a energia dos sistemas estudados até certo ponto, como evidenciado nos cálculos usados na caracterização, falha na descrição do sistema ligado ao Au. Isso porque, de acordo com os cálculos realizados, as energias dos LUMOs associados aos três complexos ligados ao Au tem o mesmo valor. Essa proximidade, embora fosse esperada para os complexos RuBP e RuBT, devido aos seus E_{dr} semelhantes, não condiz com o observado experimentalmente para o complexo RuPZ. Desse modo, a tentativa de correlacionar a diferença da força de interação Au-S dos complexos por meio de cálculos teóricos não foi satisfatória para o nível de teoria selecionado.

5. CONCLUSÃO

Os precursores $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}$, $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$, $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})]\text{Cl}$, bem como os complexos $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{pz})](\text{PF}_6)_2$ (RuPZ), $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(4,4\text{-bipy})](\text{PF}_6)_2$ (RuBP) e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{pySSpy})](\text{PF}_6)_2$ (RuBT) foram sintetizados e devidamente caracterizados usando as técnicas de espectroscopia vibracional e espectroscopia eletrônica complementadas por cálculos de DFT e suas extensões, além de técnicas eletroquímicas. Os resultados da caracterização dos complexos sintetizados indicaram que os ligantes apresentam a seguinte ordem crescente de caráter π -aceptor: $4,4'\text{-bpy} < \text{pySSpy} < \text{pz}$.

A formação das monocamadas inorgânicas dos complexos foi monitorada por meio da técnica de SPR. Os sensorgramas obtidos sugerem uma cinética de adsorção rápida para os complexos, alcançando saturação em tempo médio de 30 min. Os valores de recobrimento superficial calculados a partir do experimento são consistentes com a formação de monocamadas densas dos complexos estudados.

Os valores de E_{dr} observados para os complexos indicaram uma maior força de ligação Au-S da monocamada para o complexo RuPZ, seguida dos complexos RuBT e RuBP. Os valores seguem a mesma tendência do aumento da capacidade π -aceptora dos ligantes. Esse comportamento indica que o aumento da deslocalização eletrônica no eixo axial da esfera de coordenação fortalece a interação entre o ligante pyS e o Au. Esse fortalecimento tem como consequência o maior potencial de redução da ligação Au-S.

Os resultados dos cálculos teóricos na verificação da ordem de ligação Au-S e as energias dos LUMOs encontrados para os complexos em superfícies, apesar de consistentes entre si, não apresentam uma relação clara com os resultados de dessorção redutivas.

Tendo isso em vista, como sugestão para a continuação da linha de pesquisa proposta nesse texto, é necessário que haja a síntese de novos complexos do tipo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pyS})(\text{L})]^{2+}$. Recomenda-se também a complementação da caracterização de suas monocamadas por meio da obtenção de espectros SERS, além de uma revisão e inclusão de métodos teóricos que possam fornecer resultados consistentes com os parâmetros de E_{dr} .

REFERÊNCIAS

- ABREU, D. DOS S. et al. Release of Cyanopyridine from a Ruthenium Complex Adsorbed on Gold: Surface-Enhanced Raman Scattering, Electrochemistry, and Density Functional Theory Analyses. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 48, p. 27925–27932, 21 nov. 2014.
- AGBOOLA, B.; NYOKONG, T. Comparative Electrooxidation of Sulphite by self-assembled Monolayers (SAM) of Co(II), Fe(II), Ni(II) and Mn(III) Tetrakis Benzylmercapto and Dodecylmercapto Metallophthalocyanines Complexes on Gold Electrodes. **Talanta**, v. 72, n. 2, p. 691–698, 30 abr. 2007.
- ANDERSSON, M. P.; UVDAL, P. New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,p). **The Journal of Physical Chemistry a**, v. 109, n. 12, p. 2937–2941, 1 mar. 2005.
- ASTA KAUSAITE-MINKSTIMIENE; POPOV, A.; ALMIRA RAMANAVICIENE. Surface Plasmon Resonance Immunosensor with Antibody-Functionalized Magnetoplasmonic Nanoparticles for Ultrasensitive Quantification of the CD5 Biomarker. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 14, n. 18, p. 20720–20728, 2 maio 2022.
- BUTSCHKE, B. et al. How Innocent Are Potentially Redox Non-Innocent Ligands? Electronic Structure and Metal Oxidation States in Iron-PNN Complexes as a Representative Case Study. **Inorganic Chemistry**, v. 54, n. 10, p. 4909–4926, 28 abr. 2015.
- CARVALHO, R. M. DE; RATH, S.; KUBOTA, L. T. SPR: Uma nova ferramenta para biossensores. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 97–104, jan. 2003.
- COSSI, M. et al. Ab Initio Study of Solvated molecules: a New Implementation of the Polarizable Continuum Model. **Chemical Physics Letters**, v. 255, n. 4-6, p. 327–335, jun. 1996.
- CHAKI, N. K.; VIJAYAMOHANAN, K. Self-assembled Monolayers as a Tunable Platform for Biosensor Applications. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 17, n. 1-2, p. 1–12, jan. 2002.
- DIOGENES, I. C. N. et al. The $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{4-}$ Complex, an Efficient Self-Assembled Monolayer for the Cytochrome *c* Heterogeneous Electron Transfer Studies. **Inorganic Chemistry**, v. 40, n. 19, p. 4884–4889, 10 ago. 2001.
- DIOGENES, I. C. N. et al. Self-assembled Monolayers Formed by $[\text{M}(\text{CN})_5(\text{pyS})]^{4-}$ (M = Fe, Ru) on gold: a Comparative Study on Stability and Efficiency to Assess the Cyt C Heterogeneous Electron Transfer Reaction. **Dalton Transactions**, n. 11, p. 2231–2236, 1 jan. 2003.
- EMILIANO CORTÉS et al. Enhanced Stability of Thiolate Self-Assembled Monolayers (SAM) on Nanostructured Gold Substrates. **Langmuir**, v. 25, n. 10, p. 5661–5666, 6 abr. 2009.
- FINKLEA, H. O.; HANSHEW, D. D. Electron-transfer Kinetics in Organized Thiol Monolayers with Attached pentaammine(pyridine)ruthenium Redox Centers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 9, p. 3173–3181, 1 abr. 1992.

FOUCAULT, R.; BIRKE, R. L.; LOMBARDI, J. R. SERS of Surfactants in Monolayer and Multibilayer Forms on an Electrified Ag Surface. **Langmuir**, v. 19, n. 21, p. 8818–8827, 19 set. 2003.

FRISCH, M. J., *et al.* Gaussian 09, Revision C.01, **Wallingford CT**, S1-S5, 2009.

GLEU, V. K.; BREUEL, W. Praseosalze des Rutheniums. Dibromoreihe. **Z. Anorg. Chem.** V.237, n. 3-4, p. 323–334, 1938.

GONIS, A.; M. DÄNE. Extension of the Kohn-Sham Formulation of Density Functional Theory to Finite Temperature. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 116, p. 86–99, 19 dez. 2017.

IOAN, B. Alternation of Singlet and Triplet States in Carbon-Based Chain Molecules and Its Astrochemical Implications: Results of an Extensive Theoretical Study. **Advanced Theory and Simulations**, v. 2, n. 9, 2 jul. 2019.

LAWRANCE, G. A. **Introduction to Coordination Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2013.

LIM, H. S.; BARCLAY, D. J.; ANSON, F. C. Formal potentials and cyclic voltammetry of some ruthenium-ammine complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 11, n. 7, p. 1460–1466, 1 jul. 1972.

Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer. **J. Comput. Chem.** 2012, 33, 580-592.

LUO, J.; ISIED, S. S. Ruthenium Tetraammine Chemistry of Self-Assembled Monolayers on Gold Surfaces: Substitution and Reactivity at the Monolayer Interface. **Langmuir**, v. 14, n. 13, p. 3602–3606, 1 jun. 1998.

MATSHWELE, J. T. P. et al. Synthesis of Mixed Ligand Ruthenium (II/III) Complexes and Their Antibacterial Evaluation on Drug-Resistant Bacterial Organisms. **Journal of Chemistry**, v. 2020, n. 1, p. 1–10, 19 mar. 2020.

MAYER, I.; SALVADOR, P. Overlap populations, bond orders and valences for “fuzzy” atoms. **Chemical Physics Letters**, v. 383, n. 3-4, p. 368–375, 1 jan. 2004.

MERRITT, P. E.; WIBERLEY, S. E. Infrared Absorption Spectra of cis-trans Isomers of Coordination Compounds of Cobalt(III). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 59, n. 1, p. 55–57, jan. 1955.

MIERTUŠ, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic Interaction of a Solute with a continuum. a Direct Utilizaion of AB Initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects. **Chemical Physics**, v. 55, n. 1, p. 117–129, fev. 1981.

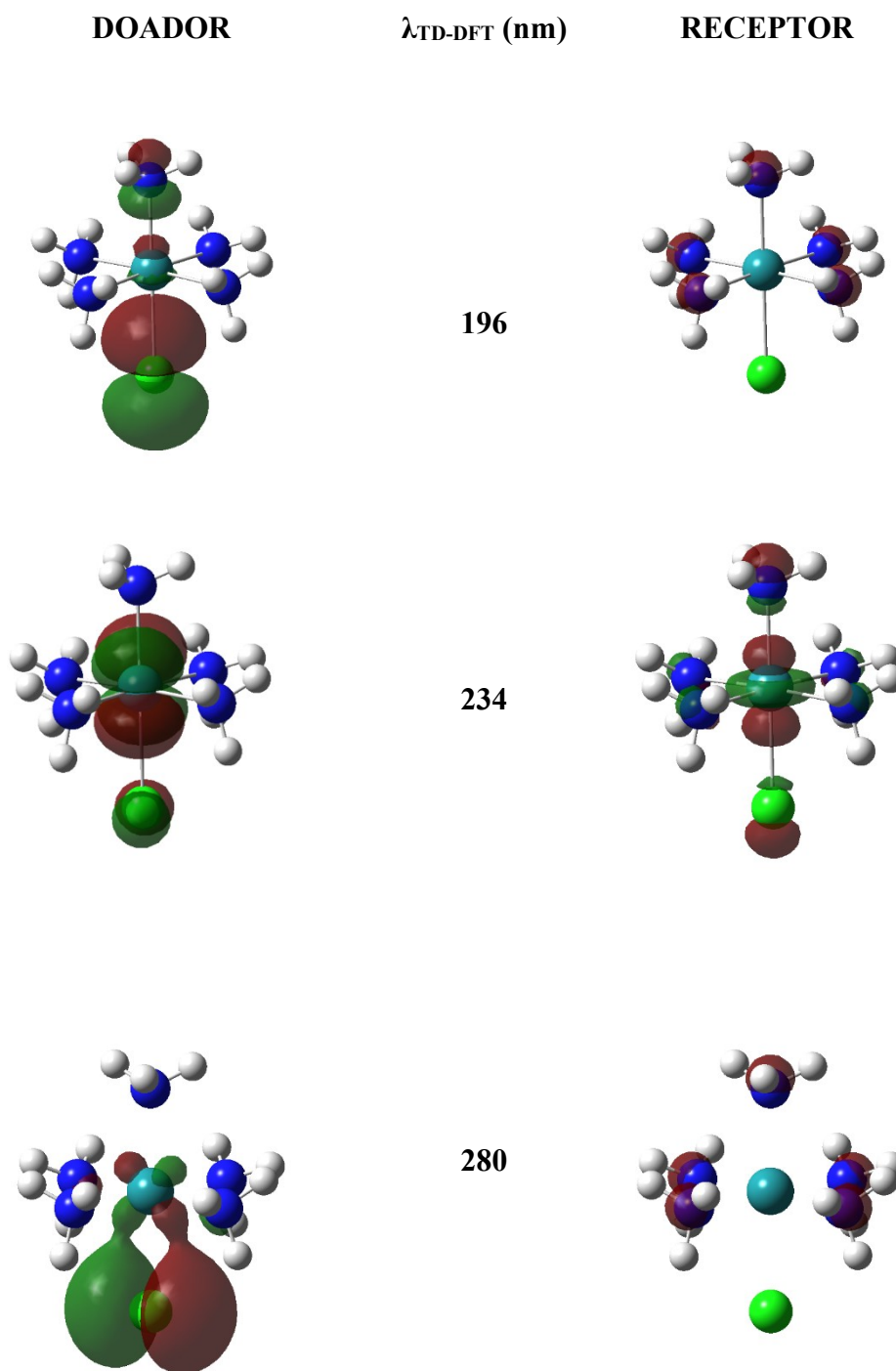
MESSLER, G. L.; TARR, D. A. **Inorganic chemistry**. Boston ; Munich: Prentice Hall, 2013.

MOHAMMED, H. S.; TRIPATHI, V. D. Medicinal Applications of Coordination Complexes. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1664, n. 1, p. 012070, 1 nov. 2020.

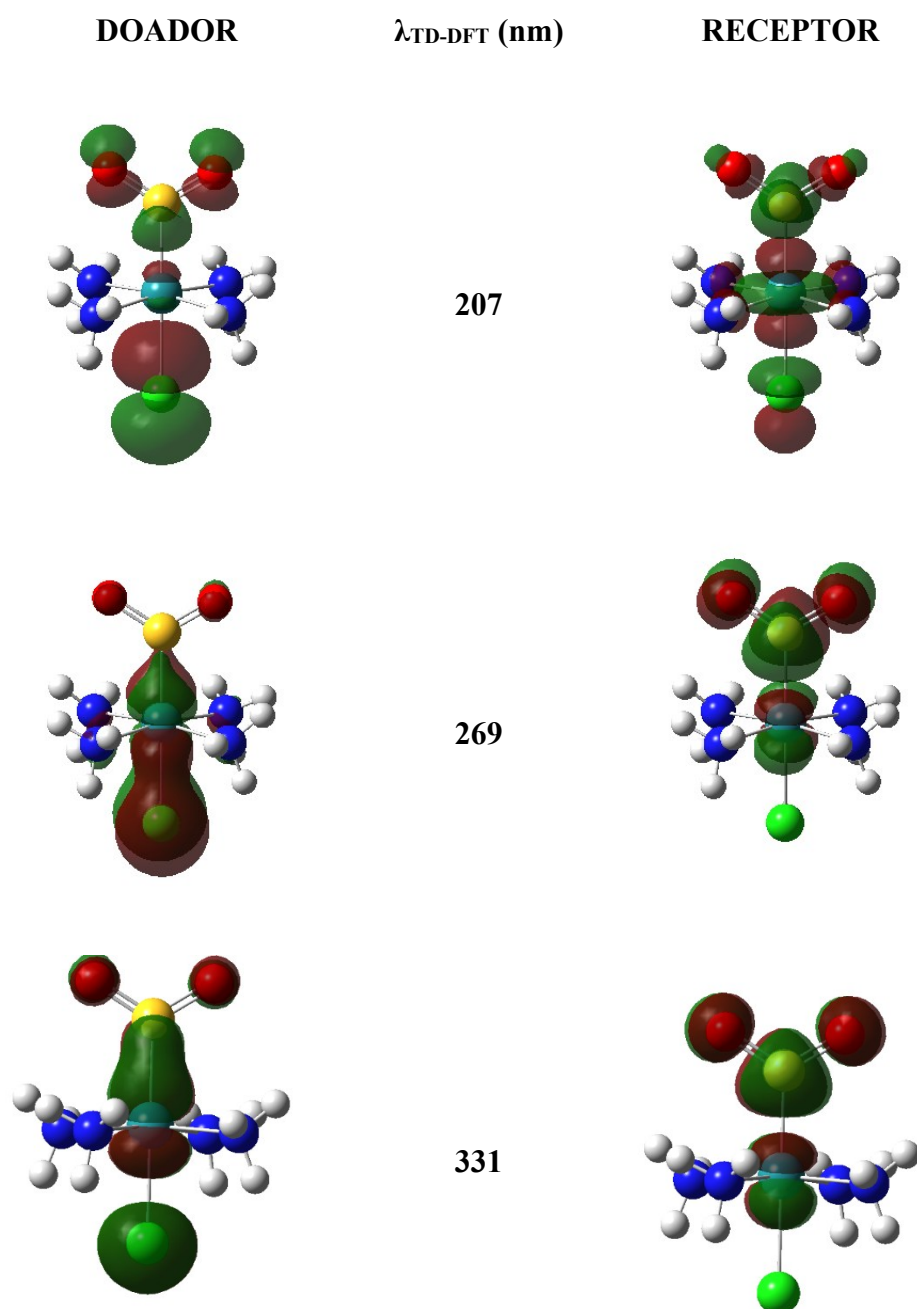
- MOREIRA, L. M.; LYON, J. P. Rutênio (Ru): Propriedades, compostos de coordenação e aplicações catalíticas e farmacológicas. **Research Society and Development**, v. 14, n. 1, p. e6114148046-e6114148046, 18 jan. 2025.
- NOBEL, N. K. et al. NBO Population Analysis and Electronic Calculation of Four Azopyridine Ruthenium Complexes by DFT Method. **Computational Chemistry**, v. 05, n. 01, p. 51–64, 2017.
- PAULO, T. DE F. et al. 5-(4-pyridinyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol on gold: SAM Formation and Electroactivity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 4, p. 711–719, 1 jan. 2008.
- PENHA, D. P. S. et al. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Ruthenium Nitrosyl Complexes Containing Polypyridyl Ligands. **Química Nova**, v. 48, n. 4, 1 jan. 2025.
- PINHEIRO, S. DE O. et al. On the correlation between electronic intramolecular delocalization and Au-S bonding strength of ruthenium tetraammine SAM. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 21, n. 7, p. 1283–1292, 1 jan. 2010.
- PINHEIRO, S. DE O. **Síntese, caracterização e eletroatividade de SAMs formadas com compostos catiônicos de tetraaminas de rutênio**. 2006. Dissertação – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2006.
- POON, C. K. The Infrared Spectra of Some cis- and trans- Isomers of Octahedral cobalt(III) Complexes with a Cyclic Quadridentate Secondary Amine. **Inorganica Chimica Acta**, v. 5, n. 5, p. 322–324, mar. 1971.
- SHIN-ICHIRO, I. et al. Reductive Desorption of carboxylic-acid-terminated Alkanethiol Monolayers from Au(111) Surfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 428, n. 1-2, p. 33–38, maio 1997.
- SILVA, H. A. S., et al. Sulfate as a ligand in ruthenium(II) and (III) amines. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 79, n. 5-6, p. 679–687, 1 maio 2001.
- STEIN, F. et al. Ruthenium Complexes of Polyfluorocarbon Substituted Terpyridine and Mesoionic Carbene Ligands: An Interplay in CO₂ Reduction. **Chemistry - a European Journal**, v. 29, n. 31, 24 abr. 2023.
- TRABUCO, E.; FRANCO, D. W. Kinetic studies on the reactions of Ru(II) tetraamines with CS₂N=3. **Polyhedron**, v. 5, n. 10, p. 1503–1508, 1 jan. 1986.
- ULMAN, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. **Chemical Reviews**, v. 96, n. 4, p. 1533–1554, jan. 1996.
- WALCZAK, M. M. et al. Reductive desorption of alkanethiolate monolayers at gold: a measure of surface coverage. **Langmuir**, v. 7, n. 11, p. 2687–2693, nov. 1991.
- WERNER, A. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. **Z. Anorg. Chem.** V.3, n. 3, p. 267–330, 1893.
- ZAMANI, M. et al. Surface Requirements for Optimal Biosensing with Disposable Gold Electrodes. **ACS Measurement Science**, v. 2, n. 2, p. 91–95, 12 nov. 2021.

ZHANG, L. *et al.* Experimental and theoretical studies of Raman spectroscopy on 4-mercaptopyridine aqueous solution and 4-mercaptopyridine/Ag complex system. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n. 9, p. 1106–1111, 1 jan. 2007.

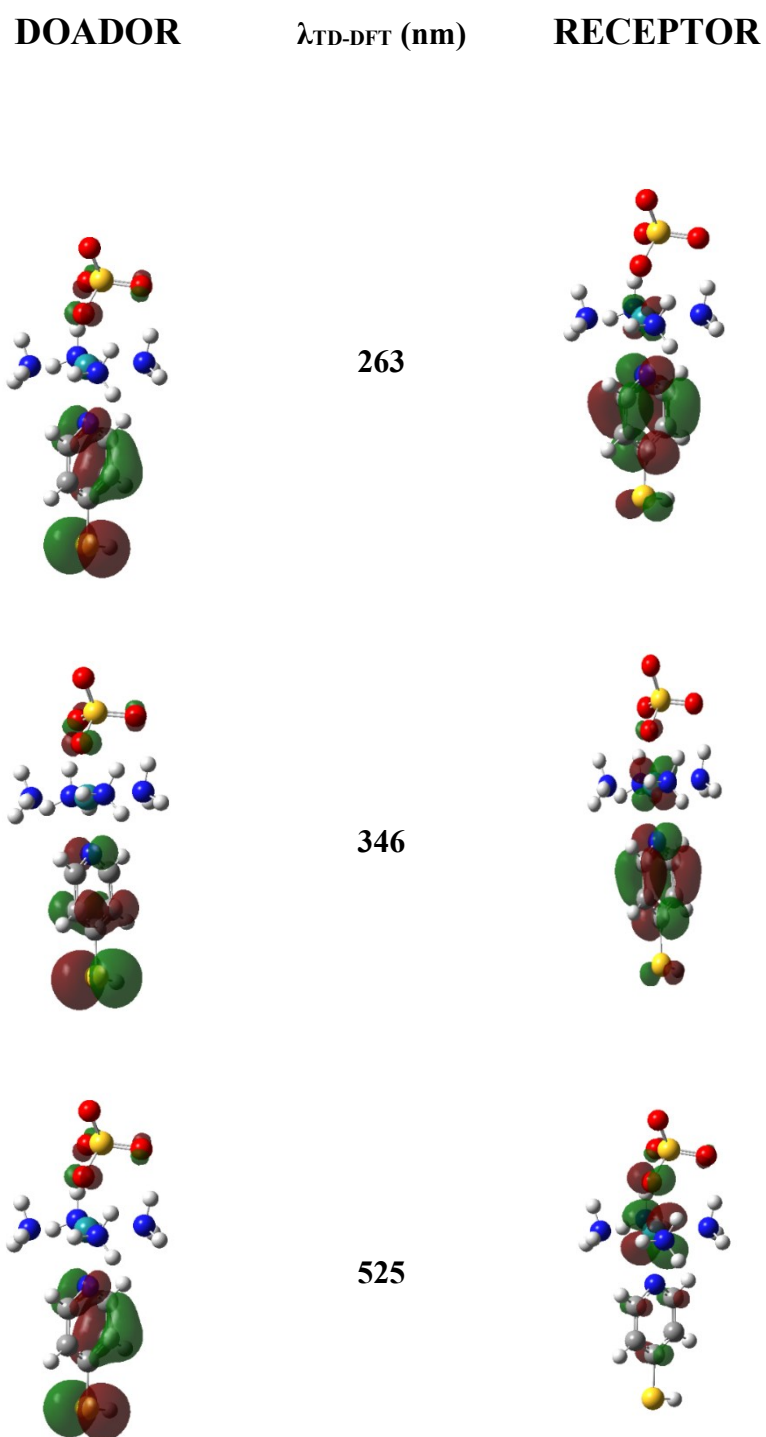
**APÊNDICE A – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES
ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RuCl**



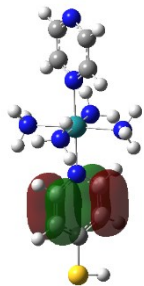
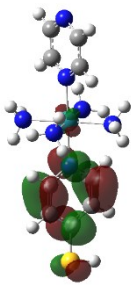
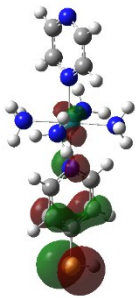
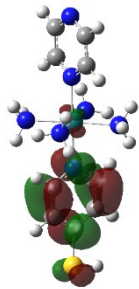
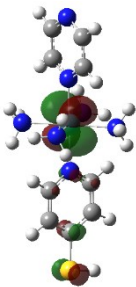
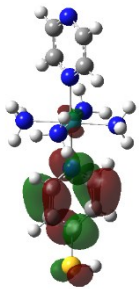
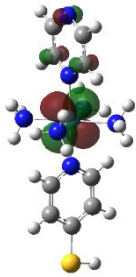
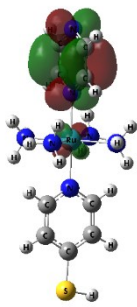
**APÊNDICE B – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES
ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RuSO₂**



**APÊNDICE C – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES
ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RupyS**

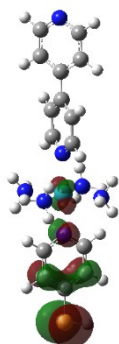


**APÊNDICE D – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES
ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RuPZ**

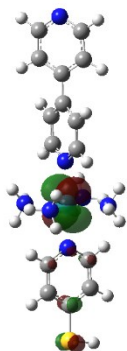
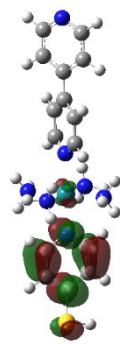
DOADOR	$\lambda_{\text{TD-DFT}}$ (nm)(nm)	RECEPTOR
	214	
	252	
	338	
	400	

**APÊNDICE E – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES
ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RuBP**

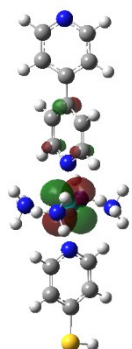
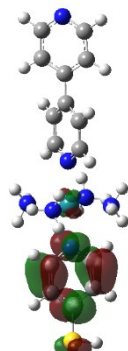
DOADOR λ_{TD-DFT} (nm) RECEPTOR



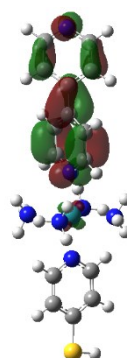
250



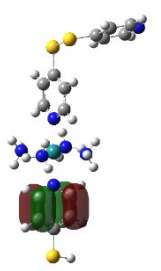
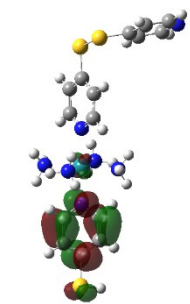
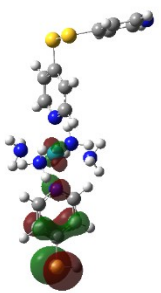
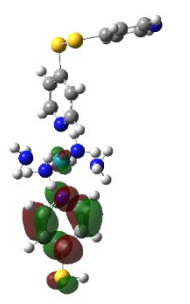
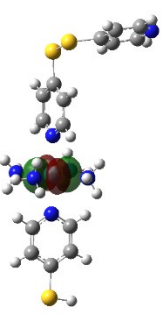
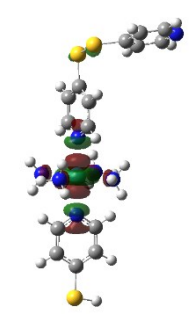
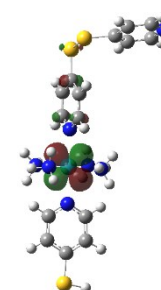
348



416



**APÊNDICE F – ORBITAIS NATURAIS DE TRANSIÇÃO PARA AS TRANSIÇÕES
ELETRÔNICAS DO COMPLEXO RuBT**

DOADOR	$\lambda_{\text{TD-DFT}}$ (nm)	RECEPTOR
	212	
	250	
	311	
	378	