

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS  
Departamento de Química e Física Molecular  
Grupo de Química Inorgânica e Analítica

VICTOR SEABRA

**Estados metastáveis em nitrosilo complexos de rutênio**

São Carlos  
2021

VICTOR SEABRA

**Estados metastáveis em nitrosilo complexos de rutênio**

**Versão Original**

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, para fins de conclusão do curso de Bacharelado em Química.

Orientador: Dr. Antonio Carlos Roveda Júnior

São Carlos

2021

Aos meus pais, Eliane e Carlos, e irmã, Carla,  
que mesmo nos momentos mais difíceis  
estiveram dispostos a me ajudar e me dar o  
suporte necessário para concluir este sonho.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, aos professores e orientador que me deram base teórica e prática para chegar onde cheguei - e irei chegar - em minha jornada profissional.

Em segundo lugar, à minha família de sangue, Eliane (minha mãe), Carlos (meu pai), Carla/Traste (minha irmã), Sônia (minha avó), José (meu avô), que me deram forças, suporte e me proporcionaram grandes momentos durante esses seis (e longos) anos de graduação.

Por fim, porém não menos importante, à família que compus ao longo dessa caminhada, que me deram suporte nos momentos mais difíceis e comemoraram nos momentos mais alegres e felizes composta por Delay, Geme, Maria Clara IQSC, Doida, Cloro, Minhoca, Bonner, Stronda, Lábia, Guelo, Bonfeio, República Open Beach e República Babilônia.

Espero uma sociedade que acredite cada vez mais na ciência e menos em Mito(s) e messias.

**Scientia vinces.**

## RESUMO

SEABRA, V. **Estados metastáveis em nitrosilo complexos de rutênio**. 2021. 37 p. Trabalho de Conclusão de Curso (em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Nitrosilo complexos octaédricos de rutênio vêm ganhando cada vez mais relevância e destaque no meio tecnológico e científico devido a sua versatilidade ao serem submetidos a irradiação com luz em baixas temperaturas, gerando estados metaestáveis. Os estados metaestáveis são estados de maior energia se comparados ao estado fundamental (GS). No caso de estados metaestáveis em nitrosilos metálicos, são formados dois tipos de estruturas,  $MS_1$  e  $MS_2$ . No estado fundamental, a ligação entre o NO e o centro metálico ocorre pelo átomo de nitrogênio ( $\eta^1$ -NO). Já no estado metaestável  $MS_1$  o ligante NO coordena-se ao centro metálico pelo átomo oxigênio ( $\eta^1$ -ON), enquanto que no estado  $MS_2$  a coordenação ocorre mutuamente pelos átomos de nitrogênio e oxigênio ( $\eta^2$ -NO). Esses fotoisômeros podem ser empregados por exemplo em *smart windows* (janelas inteligentes) e também em dispositivos de armazenamento de dados de alta capacidade, devido à característica “liga/desliga” (“*on/off*”) que pode ser induzida pela incidência de luz. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) e fotocrystalografia são algumas das técnicas comumente empregadas na determinação do rendimento de formação dos estados metaestáveis, estabilidade, e caracterização da estrutura desses fotoisômeros. Este trabalho reúne uma revisão do estado da arte na área de estados metaestáveis em nitrosilos complexos de rutênio.

**Palavras-chave:** Estado metaestáveis, Fotoisômeros, Nitrosilo complexos de rutênio, Fotocrystalografia.

## ABSTRACT

SEABRA, V. **Metastable states in nitrosyl ruthenium complexes**. 2021. 37 p. Trabalho de Conclusão de Curso (em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021.

Octahedral ruthenium nitrosyl complexes have received recent attention in the technological and scientific communities due to their versatility when subjected to light irradiation at low temperatures, generating metastable states. The metastable states are higher energy states compared to the ground state (GS). In the case of metastable states of metallic nitrosyls, two types of structures are formed, *i.e.* MS<sub>1</sub> and MS<sub>2</sub>. In the ground state, the bond between NO and the metallic center occurs through the nitrogen atom ( $\eta^1$ -NO). In the MS<sub>1</sub> metastable state, the NO ligand is coordinated through its oxygen atom ( $\eta^1$ -ON), while in the MS<sub>2</sub> state the coordination occurs mutually (side-on-bound) by the nitrogen and oxygen atoms ( $\eta^2$ -NO). These photoisomers can be used, for example, in smart windows and in high-capacity data storage devices, due to the “on/off” switch characteristic that can be induced by the incidence of light. Differential Scanning Calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (FT-IR) and photocrystallography, are some of the techniques commonly used to determine the yield of metastable state formation and its stability, and for the structure characterization of these photoisomers. This work brings together a review of the state of the art in the field of metastable states of ruthenium nitrosyl complexes.

**Keywords:** Metastable state, Photoisomers, ruthenium nitrosyl complexes, photocrystallography.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de orbitais moleculares da molécula de óxido nítrico (NO).....	11
Figura 2 – Representação simplificada dos orbitais envolvidos na ligação M–N–O com os ligantes (A) $\text{NO}^+$ , (B) $\text{NO}^0$ e (C) $\text{NO}^-$ . ....	12
Figura 3 – Frequências de estiramento do NO ( $\nu\text{NO}$ , em $\text{cm}^{-1}$ ) e de deslocamento químico ( $\delta$ , em ppm, para $^{15}\text{NO}$ ) em nitrosilo complexos para ligação M–N–O linear, angular e em ponte. ....	13
Figura 4 – Estrutura do SNP e comprimento de radiação necessário para produção de seus estados metaestáveis, $\text{MS}_1$ e $\text{MS}_2$ em baixas temperaturas. ....	15
Figura 5 – Estrutura de complexos com ligantes ambidentados em sua esfera de coordenação em seu estado fundamental e metaestáveis.....	16
Figura 6 – Estrutura do composto de coordenação $[\text{RuCl}(\text{py})_4\text{NO}]^{2+}$ estudado por CORMARY et al., 2012 desconsiderando o contraíon na estrutura. ....	17
Figura 7 – (A) Mudança na coloração dos monocristais do complexo $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ quando irradiados à $T = 180 \text{ K}$ com lasers com comprimento de onda de 476,5 m e 980 nm. A legenda ilustra o processo da conversão de GS, $\text{MS}_1$ e $\text{MS}_2$ . (B) Estrutura dos estados metaestáveis $\text{MS}_1$ e $\text{MS}_2$ para o complexo $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{BF}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (CORMARY et al., 2012). ....	18
Figura 8 – Modo esquemático de definição de Td. (A) retrata Td segundo a primeira definição. (B) retrata Td de acordo com a segunda definição. ....	20
Figura 9– Temperatura de decaimento do $\text{MS}_1$ em função do estiramento de NO do estado fundamental dos seguintes nitrosilo complexos: (1) $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})(\text{NO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})][\text{NO}_2]$ ; (2) $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})(\text{py})_4][\text{PF}_6]_2$ ; ....	21
Figura 10 – Aparecimento e desaparecimento de bandas no espectro de infravermelho (FT-IR) referentes ao GS, $\text{MS}_1$ e $\text{MS}_2$ em nitrosilo complexos de Rutênio ( $T=100\text{K}$ ). Essas análises permitem a determinação dos rendimentos na produção de estados metaestáveis via fotólise. ....	22
Figura 11– Espectros de infravermelho de nitrosilo complexos de rutênio com os isótopos do ligante NO ( $^{15}\text{NO}$ e $^{14}\text{NO}$ ) evidenciando a alteração na banda característica de NO com a alteração da massa reduzida da molécula. ....	23

Figura 12– Correlação entre os estiramentos da ligação NO ( $\nu_{\text{NO}}$ ) nos estados GS, MS <sub>1</sub> e MS <sub>2</sub> de nitrosilo complexos de rutênio listados na Tabela 1: (A) GS vs. MS <sub>1</sub> ; (B) GS vs. MS <sub>2</sub> ; (C) MS <sub>1</sub> vs. MS <sub>2</sub> . .....	25
Figura 13– Princípio de funcionamento da fotocrystalografia em monocristal a baixas temperaturas. (A) suporte contendo o monocristal montado no difratômetro de raio-X para ser fotolisado com o arrando de LED. (B) Esquema detalhado do arranjo de seis feixes de LED posicionados em um anel com 1 cm de distância do monocristal. ....	27
Figura 14– Diagrama da rota de formação de um estado metaestável de fórmula molecular genérica ML <sub>5</sub> (NO). ....	30
Figura 15– Correlação entre o volume do contra-íon e o rendimento para a obtenção de MS <sub>1</sub> a partir de GS para complexos de fórmula molecular geral [RuX(py) <sub>4</sub> NO]Y·nH <sub>2</sub> O. Esses dados estão reunidos na Tabela 2. ....	31
Figura 16– Interação do contra-íon com o ligante NO para os compostos de coordenação com fórmula molecular (a) [RuCl(NO)(py) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O, (b) [RuCl(NO)(py) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O e (c) [RuCl(NO)(py) <sub>4</sub> ]Br <sub>2</sub> ·3/2H <sub>2</sub> O. As linhas tracejadas indicam a interação do contra-íon com o átomo de oxigênio do NO ligado ao Ru. ....	32
Figura 17 - Relação linear entre o volume do contra-íon e o rendimento na obtenção de MS <sub>2</sub> (a partir de MS <sub>1</sub> ) para complexos de fórmula molecular geral [RuX(py) <sub>4</sub> NO]Y·nH <sub>2</sub> O. ....	33
Figura 18 – Estrutura de um complexo octaédrico destacando os ligantes Y e T que estão trans posicionados. L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> , L <sub>3</sub> e L <sub>4</sub> são os ligantes do plano equatorial. ....	34



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estiramentos da ligação N–O ( $\nu_{\text{NO}}$ ) para o estado fundamental (GS), e estados metaestáveis $\text{MS}_1$ e $\text{MS}_2$ de nitrosilo complexos de rutênio que possuem em seu plano xy ligantes piridínicos ou aminas.. .....	26
Tabela 2 – Rendimentos de conversão de GS a $\text{MS}_1$ e $\text{MS}_2$ em complexos de forma molecular geral $[\text{RuX}(\text{py})_4\text{NO}]\text{Y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e sua relação com o volume do contra-íon.....	31

## LISTA DE ABREVIACÕES

DFT – Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade)

DSC – Differential Scanning Calorimetry (Varredura Diferencial de Calorimetria)

GS – Ground State (Estado Fundamental)

HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia)

IR – Infravermelho

LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia)

MLCT – Metal-to-Ligand Charge Transfer

MS – Metaestado

MS<sub>1</sub> – Metaestado  $\eta^1$ -ON

MS<sub>2</sub> – Metaestado  $\eta^2$ -NO

NO – óxido nítrico

NO<sub>2</sub> – dióxido de nitrogênio

SNP – nitroprussiato de sódio

SO<sub>2</sub> – dióxido de enxofre

Td – Temperatura de decaimento

## SUMÁRIO

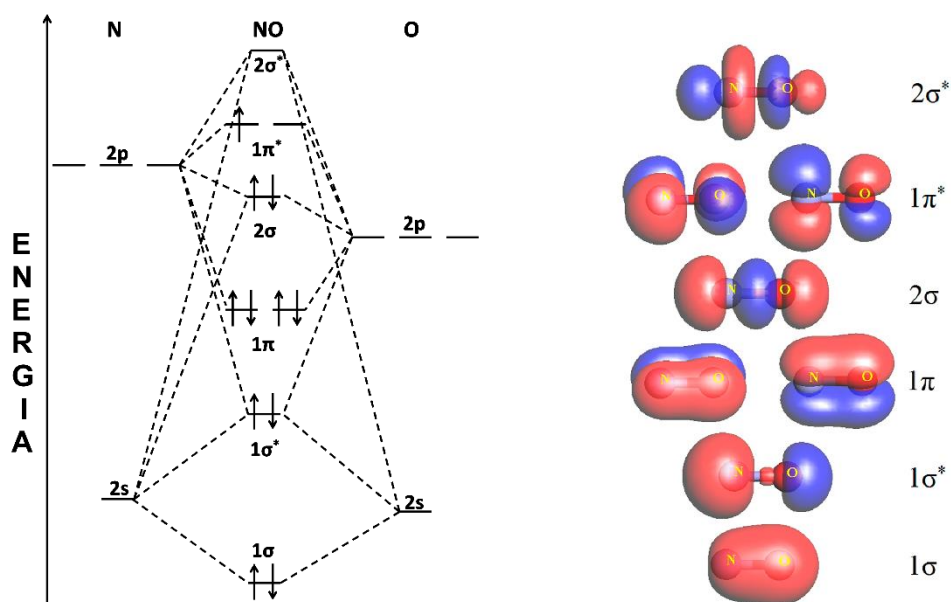
<b>1</b>	<b>ÓXIDO NÍTRICO (NO): FUNDAMENTOS E RELEVÂNCIA .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>ESTADOS METAESTÁVEIS EM NITROSILO COMPLEXOS DE RUTÊNIO: ESTRUTURA, APLICAÇÃO E SÍNTESE .....</b>	<b>14</b>
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS INSTRUMENTAIS EMPREGADAS NOS ESTUDOS DE ESTADOS METAESTÁVEIS .....</b>	<b>19</b>
3.1	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC, DO INGLÊS, <i>DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY</i> ) .....	19
3.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) À BAIXA TEMPERATURA .....	21
3.3	FOTOCRISTALOGRAFIA DE RAIOS-X A BAIXAS TEMPERATURAS .....	27
<b>4</b>	<b>FATORES QUE PODEM INFLUENCIAR NA FORMAÇÃO DOS ESTADOS METAESTÁVEIS .....</b>	<b>30</b>
4.1	EFEITO DO CONTRA-ÍON .....	30
4.2	EFEITO DO LIGANTE TRANS À LIGAÇÃO RUTÊNIO-NO .....	33
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>35</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>36</b>

## 1 ÓXIDO NÍTRICO (NO): FUNDAMENTOS E RELEVÂNCIA

Eleita a molécula do ano de 1992 pela revista *Science*, o óxido nítrico (NO) vem adquirindo cada vez mais relevância no meio científico devido a sua capacidade de regular a pressão sanguínea ao realizar a dilatação dos vasos sanguíneos, auxiliar na reposta imune contra corpos estranhos no organismo, e por ser uma das moléculas fundamentais com propriedades na memória de longo prazo (KOSHLAND, 1992).

O NO é um radical cujo elétron desemparelhado se encontra em um orbital  $\pi^*$ . Este orbital  $\pi^*$  possui maior contribuição do átomo de nitrogênio (60% - (MINGOS, 2014)) dado a maior densidade eletrônica sobre este átomo (conforme ilustrado na Figura 1). O fato de seu orbital HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) ser de caráter antiligante faz com que seu potencial de ionização seja positivo (9,26 eV - (MINGOS, 2014)), uma vez que ao perder o elétron (o que ocupa o orbital  $\pi^*$ ), há um aumento na ordem de ligação N–O, conferindo à molécula maior estabilidade. Além disso, a eletroafinidade do NO (0,024 eV - (MINGOS, 2014)) torna também possível a espécie existir na forma de  $\text{NO}^-$ .

Figura 1 – Diagrama de orbitais moleculares da molécula de óxido nítrico (NO).



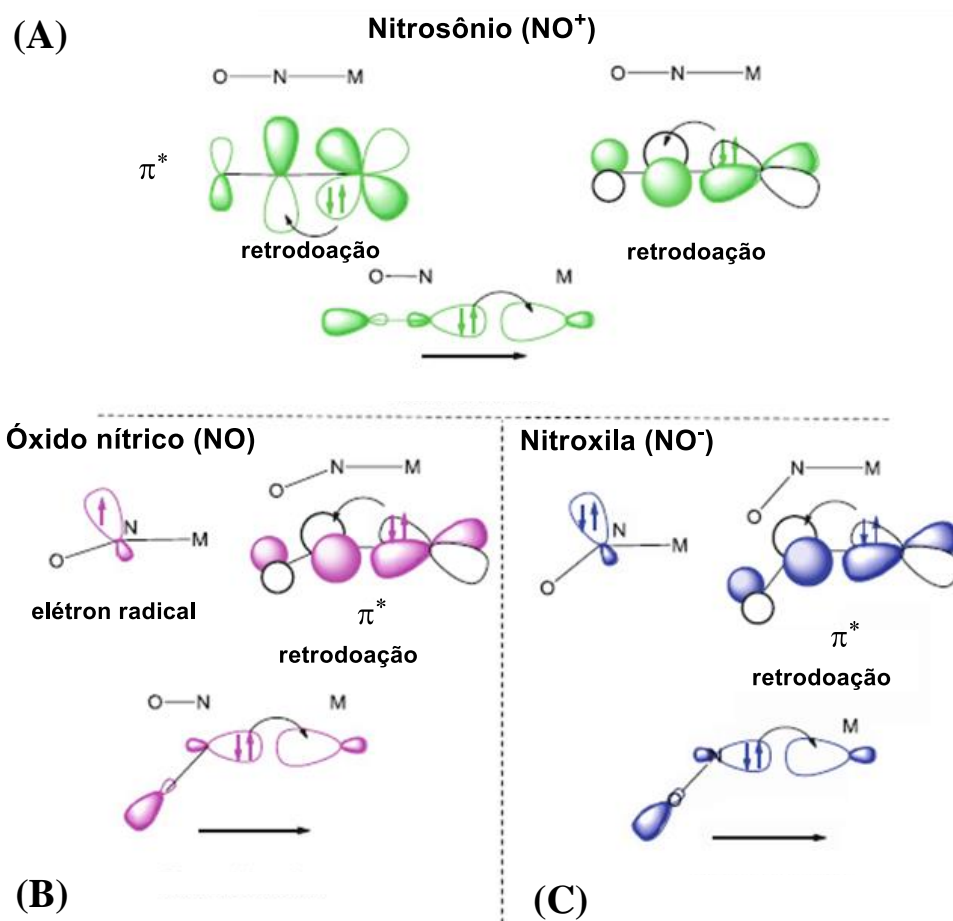
Fonte: Adaptado de ORENHA; GALEMBECK, 2014.

A molécula de NO ao ligar-se ao centro metálico para a formação de um complexo, atua como uma base de Lewis, formando uma ligação  $\sigma$  entre o nitrogênio e o metal (Figura 2A).

Devido à existência de ligação  $\pi$  no N–O, há, por consequência, orbitais do tipo  $\pi^*$  com energia e simetria para realização de retrodoação entre o metal e o ligante, conforme ilustrado na Figura 2A (MINGOS, 2014). Assim como o HOMO, o orbital LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) também possui uma maior contribuição dos orbitais atômicos do nitrogênio na molécula de NO (Figura 1), justificando a forma como este se liga a metais (pelo átomo de nitrogênio) gerando compostos inorgânicos (MINGOS, 2014).

A molécula de NO pode se coordenar a metais de três diferentes maneiras, dependendo da carga formal que possui. As três possibilidades de carga formal para o ligante NO em complexos são:  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}^0$  e  $\text{NO}^-$  (Figura 2). Dependendo do tipo de carga no NO, o ângulo da ligação M–N–O (onde M é um metal genérico) varia, podendo ser próximo de linear ( $180^\circ$ ) no caso do ligante  $\text{NO}^+$ , e angular, no caso dos ligantes  $\text{NO}^0$  e  $\text{NO}^-$ . Em geral, o ângulo da ligação M–N–O é maior nos complexos com ligante  $\text{NO}^0$  com relação ao ligante  $\text{NO}^-$  (MINGOS, 2014).

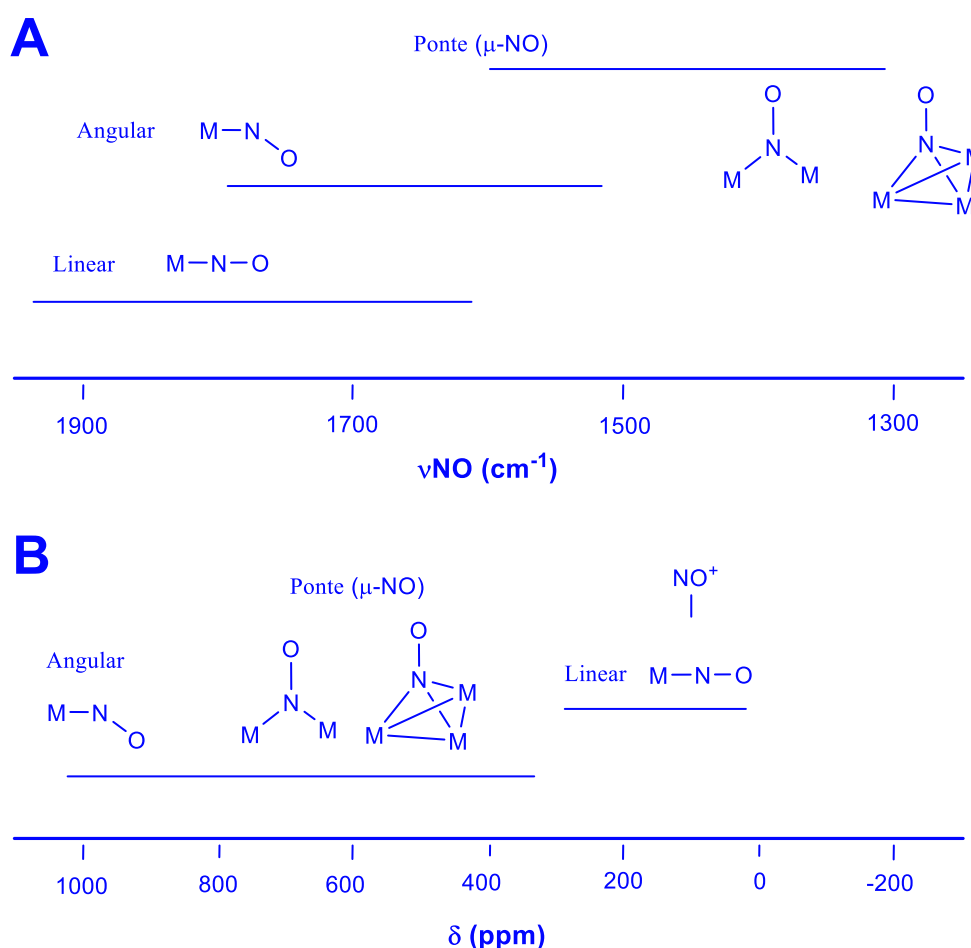
Figura 2 – Representação simplificada dos orbitais envolvidos na ligação M–N–O com os ligantes (A)  $\text{NO}^+$ , (B)  $\text{NO}^0$  e (C)  $\text{NO}^-$ .



Fonte: Adaptado de MINGOS, 2014.

Técnicas como RMN, UV-vis e infravermelho são importantes para auxiliar na determinação da geometria dos nitrosilo complexos. Apesar disso, não é possível definir inequivocamente a geometria da ligação M–N–O apenas por meio dessas técnicas (RICHTER-ADDO, 1992 e MINGOS, 2014). Esse fato está ilustrado na Figura 3, que mostra a faixa de estiramento da ligação N–O ( $\nu_{\text{NO}}$ ) e também de deslocamento químico ( $\delta$ ) do ligante  $^{15}\text{NO}$  para uma série de nitrosilo complexos (RICHTER-ADDO, 1992, MINGOS, 2014 e MANSON 2002). Pelo fato de existir sobreposição entre as regiões do espectro referentes aos modos de ligação M–N–O, a atribuição inequívoca da geometria dessa ligação não pode ser feita utilizando-se apenas essas técnicas. Apesar disso, com base nos estudos com nitrosilos complexos hexacoordenados do tipo  $\text{M}(\text{NO})_n$ , conclui-se que já existe boa correlação entre o ângulo da ligação M–N–O e a carga do ligante NO. Esse ângulo está em torno de  $180 \pm 10^\circ$  para  $\text{M}(\text{NO})^+$ ,  $145 \pm 10^\circ$  para  $\text{M}(\text{NO})^0$  e  $125 \pm 10^\circ$  para  $\text{NO}^-$ . (FELTHAM 1981)

Figura 3 – Frequências de estiramento do NO ( $\nu_{\text{NO}}$ , em  $\text{cm}^{-1}$ ) e de deslocamento químico ( $\delta$ , em ppm, para  $^{15}\text{NO}$ ) em nitrosilo complexos para ligação M–N–O linear, angular e em ponte.



Fonte: Adaptado de ROVEDA JÚNIOR, 2015, p. 11.

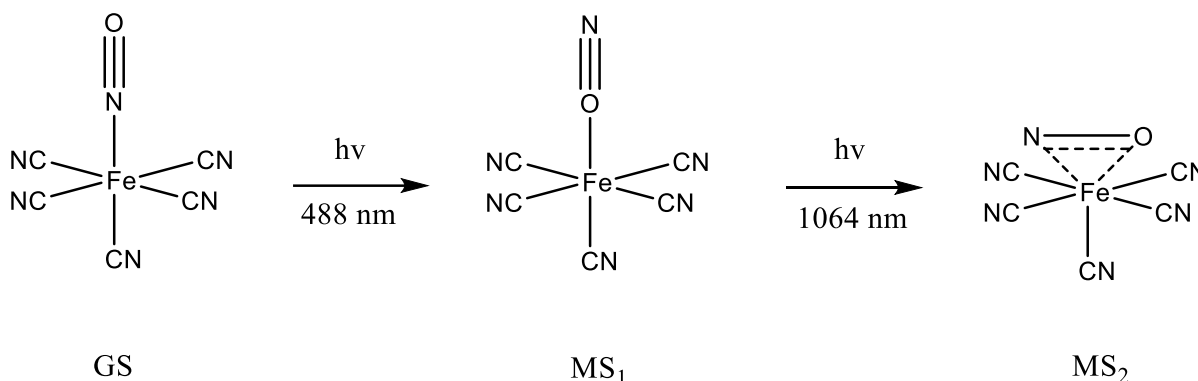
## 2 ESTADOS METAESTÁVEIS EM NITROSILO COMPLEXOS DE RUTÊNIO: ESTRUTURA, APLICAÇÃO E SÍNTESE

Compostos de coordenação com ligantes ambidentados, como é o caso do NO, têm sido cada vez mais pesquisados com objetivos tecnológicos. Complexos que possuem em sua esfera de coordenação um ligante que pode estabelecer uma ligação com o centro metálico de mais de uma maneira ganharam relevância para, por exemplo, serem empregados na produção de *smart windows* (janelas inteligentes) e também em equipamentos de armazenamento de dados de alta eficiência (HATCHER et al., 2019). A principal vantagem de alguns compostos de coordenação com ligantes ambidentados é sua capacidade de, mediante à radiação com luz de comprimento de onda específico, ter suas propriedades físico-químicas alteradas, como por exemplo, o índice de refração (KIM et al., 2000) de forma reversível.

A irradiação de alguns complexos com luz pode levar à formação de estados metaestáveis (MS). A definição de estado metaestável de acordo com a IUPAC em seu Gold Book é “um estado isomérico de maior energia que o estado fundamental”. A obtenção de estados metaestáveis de complexos com ligantes ambidentados é feita via fotólise, normalmente em temperaturas baixas. A temperatura é de grande importância dado que se a fotólise for efetuada em temperatura ambiente o MS produzido pode ser convertido novamente ao estado fundamental (GS) e/ou, o que ocorre de maneira mais geral, é a fotolabilização do ligante NO (na forma de NO gasoso) do composto de coordenação, fato indesejável nos estudos de estados metaestáveis de nitrosilo complexos.

O composto de coordenação pioneiro nos estudos sobre a formação de estados metaestáveis foi o nitroprussiato de sódio (SNP), representado na Figura 4 (HATCHER et al., 2019).

Figura 4 – Estrutura do SNP e comprimento de radiação necessário para produção de seus estados metaestáveis, MS<sub>1</sub> e MS<sub>2</sub> em baixas temperaturas.



Fonte: Adaptado de HATCHER et al., 2019.

Ao submeter o SNP à irradiação com luz com comprimento de onda de  $\lambda_{\text{irrad}} = 488 \text{ nm}$  obtém-se o estado metaestável denominado MS<sub>1</sub> (Figura 4). O MS<sub>1</sub> tem como característica marcante o modo de coordenação de seu ligante ambidentado, NO ( $\eta^1\text{-ON}$ ). Nesse estado metaestável, ao contrário do estado fundamental ( $\eta^1\text{-NO}$ ), o NO se coordena com o ferro via o átomo de oxigênio ( $\eta^1\text{-ON}$ ). Se o MS<sub>1</sub> for irradiado com  $\lambda_{\text{irrad}} = 1064 \text{ nm}$  (Figura 4), é produzido o estado metaestável MS<sub>2</sub>. Nesse isômero o modo de coordenação do ferro com o NO ocorre pela interação de ambos os átomos de nitrogênio e oxigênio da molécula de NO com o centro metálico ( $\eta^2\text{-NO}$ ).

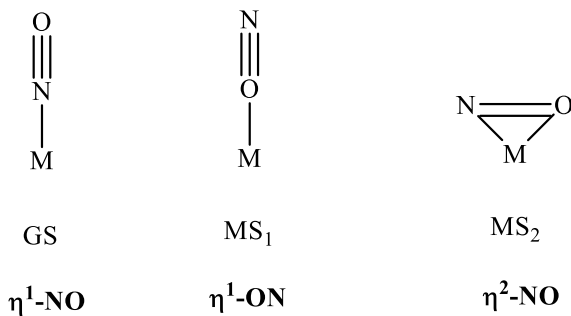
A estrutura do tipo de estado metaestável gerado dependerá de fatores como comprimento de onda utilizado na irradiação do GS, a temperatura em que a fotólise é realizada, dentre outros fatores; porém, o de maior importância é a natureza do ligante ambidentado a ser fotolisado em baixas temperaturas, visto que dependendo do ligante, há um número variado de estados metaestáveis possíveis, como por exemplo, além do NO, complexos com os ligantes SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>, conforme ilustrado na Figura 5.

Os cálculos computacionais (DFT – *Density Functional Theory*) têm sido importantes na descrição dos fenômenos de formação de estados metaestáveis em complexos. Utilizando-se DFT, investigações a respeito de como ocorrem as transições eletrônicas do complexo com ligante ambidentado na presença de luz foram desenvolvidas e assim, dois modelos de explicações puderam ser propostos. O primeiro trata da formação dos estados metaestáveis decorrente de uma transição de um orbital  $d_{xy}$  para um orbital  $\pi^*$  do NO, via uma transição do tipo MLCT (do inglês, *Metal to Ligand Charge Transfer*). O outro modelo de explicação da formação dos estados metaestáveis é via transição  $d \rightarrow d$  (DA SILVA; FRANCO, 1999).

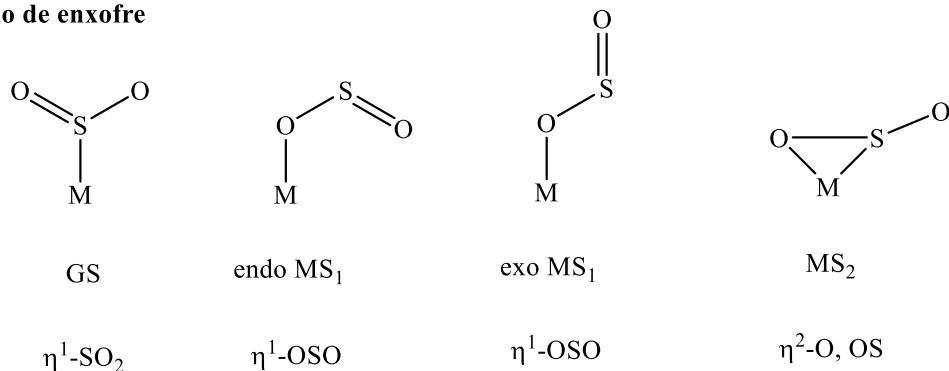


Figura 5 – Estrutura de complexos com ligantes ambidentados em sua esfera de coordenação em seu estado fundamental e metaestáveis.

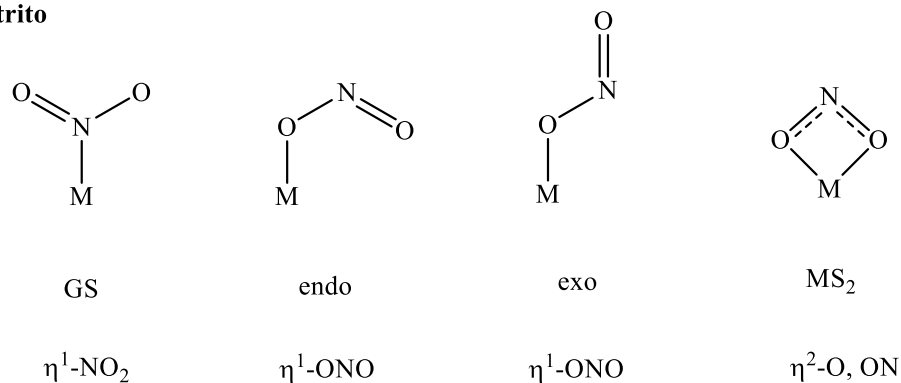
**a) Nitrosilos**



**b) Dióxido de enxofre**



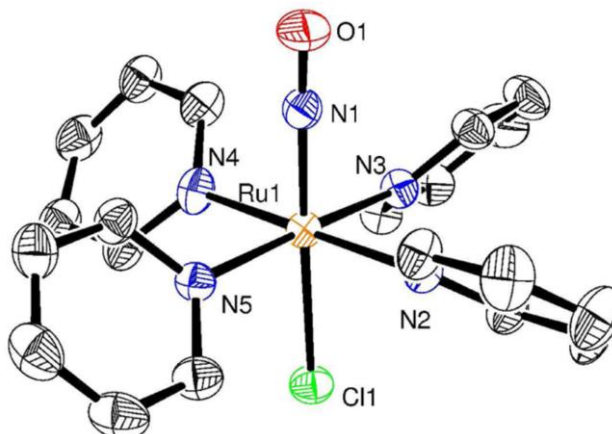
**c) Nitro/nitrito**



Fonte: Adaptado de HATCHER et al., 2019.

CORMARY et al., 2012 analisou uma série de nitrosilo complexos de fórmula molecular  $[\text{RuX}(\text{py})_4\text{NO}]\text{Y}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (em que py = piridina; X = Cl e Y =  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ; X = Br e Y =  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ), permitindo identificar a conversão do GS a seus respectivos estados metaestáveis. A Figura 6 ilustra um exemplo de composto de coordenação analisado, desconsiderando-se o contra-íon na estrutura apresentada.

Figura 6 – Estrutura do composto de coordenação  $[\text{RuCl}(\text{py})_4\text{NO}]^{2+}$  estudado por CORMARY et al., 2012 desconsiderando o contra-íon na estrutura.

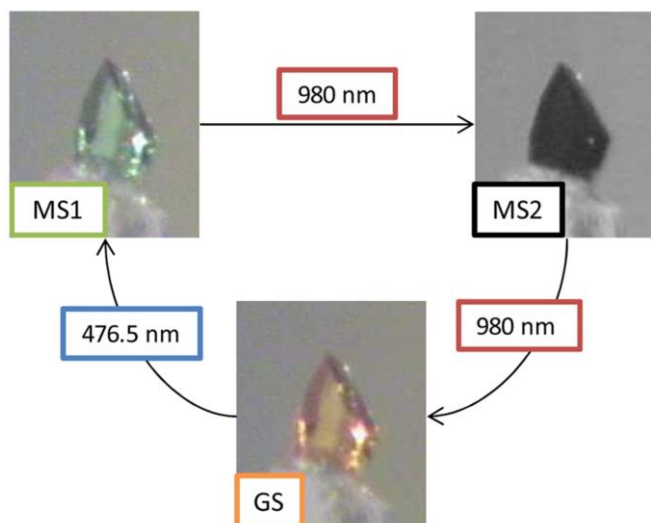


Fonte: Adaptado com permissão de CORMARY et al., 2012. Direitos de imagem (2021) American Chemical Society.

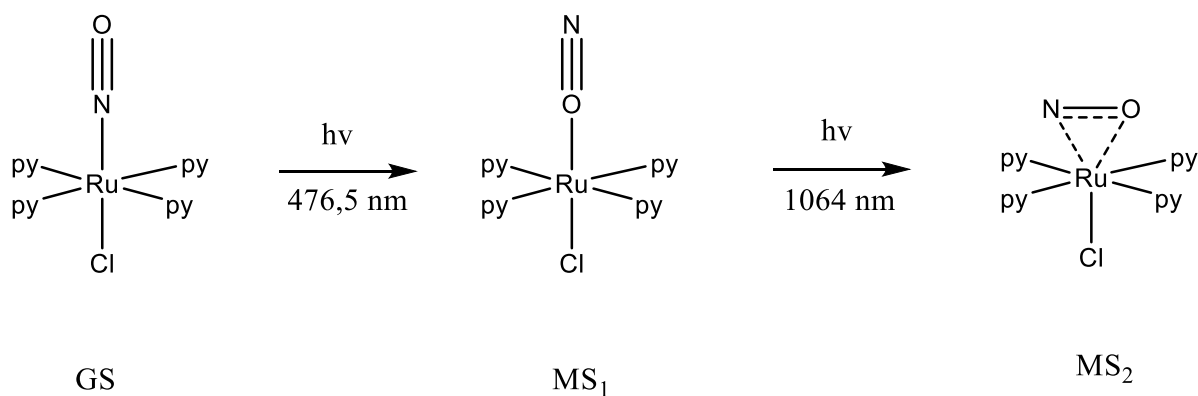
A conversão de GS a  $\text{MS}_1$  e de  $\text{MS}_1$  a  $\text{MS}_2$  para os complexos  $[\text{RuX}(\text{py})_4\text{NO}]\text{Y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  foi efetuada via irradiação de luz, ao passo que a conversão de  $\text{MS}_2$  a GS foi efetuada termicamente e, com o uso de DSC (*Differential scanning calorimetry*), a entalpia liberada foi obtida. Esse trabalho demonstrou ser possível obter a conversão de GS em  $\text{MS}_1$  próximo a 100% para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{NO})\text{py}_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , e também foi estudada a influência do contra-íon na conversão dos estados metaestáveis. Os resultados mostraram que quanto menor a distância entre o contra-íon e o ligante NO, maior a população dos estados metaestáveis. Além disso, quanto menor o caráter doador do ligante L, *trans*-posicionado ao ligante NO, maior o rendimento da fotoconversão. A Figura 7A demonstra de maneira esquemática o processo de conversão de GS,  $\text{MS}_1$  e  $\text{MS}_2$  para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{NO})\text{py}_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , destacando as alterações nas cores do monocristal. A Figura 7B demonstra esquematicamente a produção de estados metaestáveis a partir de GS para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{BF}_4)_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

Figura 7 – (A) Mudança na coloração dos monocristais do complexo  $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  quando irradiados à  $T = 180\text{ K}$  com lasers com comprimento de onda de 476,5 nm e 980 nm. A legenda ilustra o processo da conversão de GS,  $\text{MS}_1$  e  $\text{MS}_2$ . (B) Estrutura dos estados metaestáveis  $\text{MS}_1$  e  $\text{MS}_2$  para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{BF}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (CORMARY et al., 2012).

**A)**



**B)**



Fonte: **(A)** Adaptado com permissão de CORMARY et al., 2012. Direitos de imagem (2021) American Chemical Society. **(B)** autoria própria

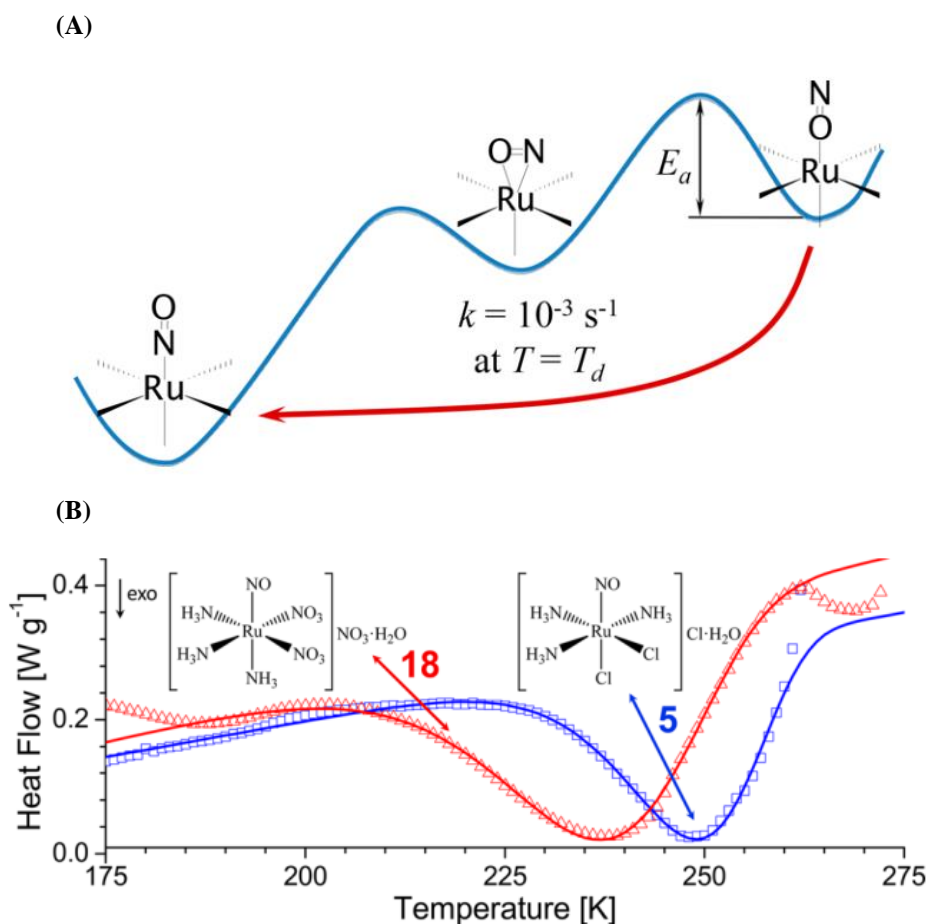
### 3 TÉCNICAS INSTRUMENTAIS EMPREGADAS NOS ESTUDOS DE ESTADOS METAESTÁVEIS

Os tópicos seguintes descrevem de maneira sucinta as principais técnicas utilizadas nos estudos de estados metaestáveis em complexos metálicos.

#### 3.1 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC, DO INGLÊS, *DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY*)

Uma das primeiras técnicas empregadas na análise de estados metaestáveis de nitrosilo complexos de rutênio é o DSC, que permite obter dados de estabilidade dos isômeros formados. É via DSC que se obtém, por exemplo, a temperatura de decaimento ( $T_d$ ), ou seja, a temperatura na qual ocorre a conversão dos estados metaestáveis ao estado fundamental. A temperatura de decaimento pode ser definida das seguintes maneiras: i) *“o ponto mínimo de uma curva de DSC feita com monitoramento de transferência de calor em um constante aumento de temperatura em uma amostra previamente irradiada a baixa temperatura”* (KIM et al., 2000); ii) *“temperatura na qual a constante de velocidade de decaimento é igual a  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ”* (VOROBYEV; ALFEROVA; EMELYANOV, 2019). A Figura 8A mostra um diagrama de energia com a estrutura do estado fundamental e dos dois estados metaestáveis  $MS_1$  e  $MS_2$ , e representa com uma seta o  $T_d$ . Já a figura 8B mostra as curvas de DSC para dois complexos de rutênio, e indica a região em que o  $T_d$  é calculado.

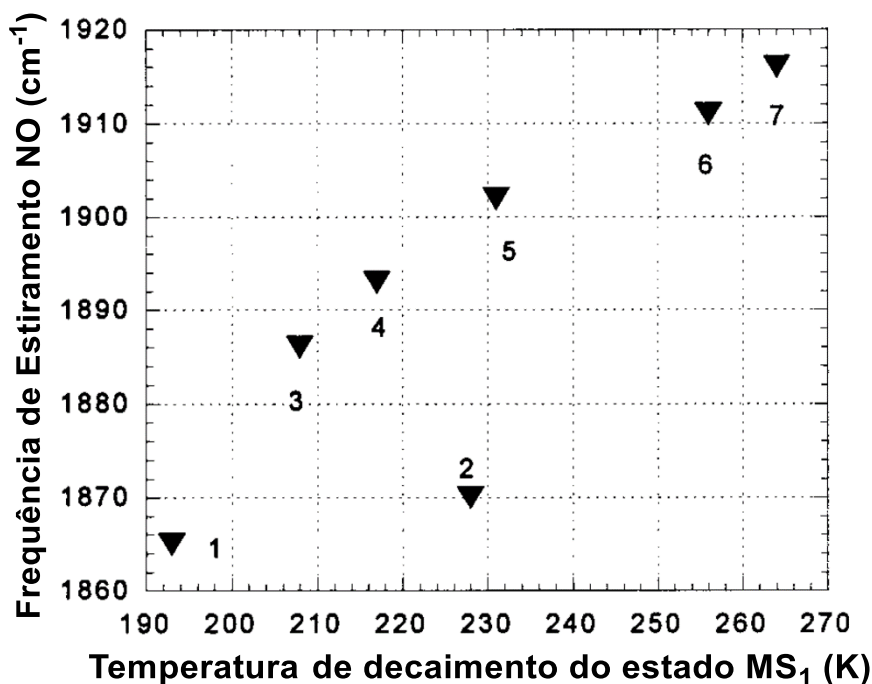
Figura 8 – Modo esquemático de definição de Td. (A) retrata Td segundo a primeira definição. (B) retrata Td de acordo com a segunda definição.



Fonte: VOROBYEV, ALFEROVA; EMELYANOV, 2019.

FOMITCHEV et al. 1999 ao estudarem uma série de nitrosilo complexos de rutênio constataram que há uma tendência de correlação linear entre os valores de Td do estado metaestável MS<sub>1</sub> com a frequência de estiramento dos complexos no estado fundamental (Figura 9).

Figura 9– Temperatura de decaimento do  $MS_1$  em função do estiramento de NO do estado fundamental dos seguintes nitrosilo complexos: (1)  $[Ru(NO)(bpy)(NO_2)(OH)(H_2O)][NO_2]$ ; (2)  $[Ru(NO)(OH)(py)_4][PF_6]_2$ ;



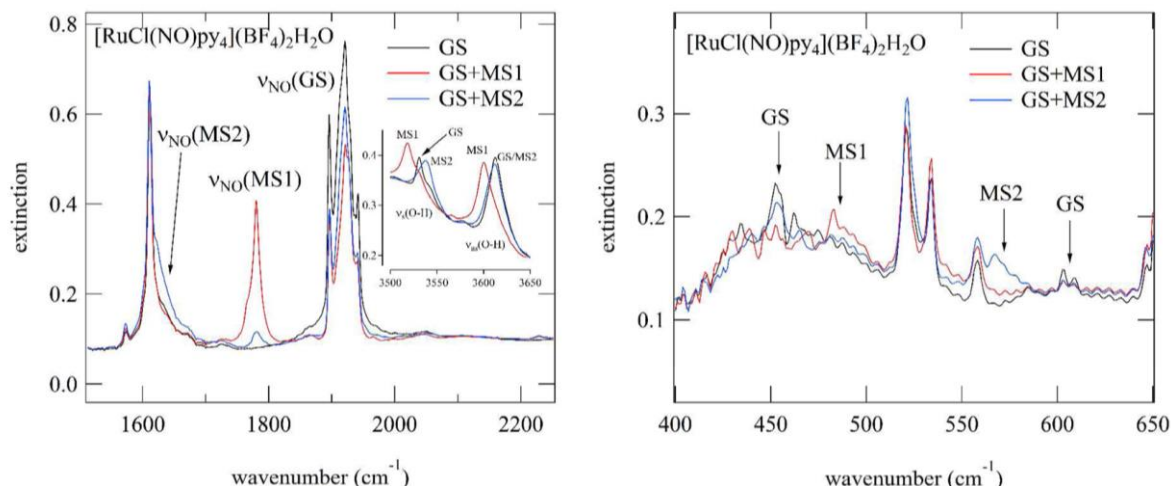
Fonte: FOMITCHEV et al. 1999.

### 3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR) À BAIXA TEMPERATURA

Uma característica única aos nitrosilo complexos é com relação ao estiramento da ligação N-O ( $\nu NO$ ), observada comumente na região entre  $1700 - 2000\text{ cm}^{-1}$ . A posição da banda  $\nu NO$  do estado fundamental é dependente da esfera de coordenação do complexo.

Realizando-se a fotólise em baixa temperatura e acompanhando a reação também por FT-IR em baixa temperatura é possível, por meio da observação de surgimento ou de desaparecimento de bandas características da ligação N–O, estimar rendimentos e a conversão de GS a um dado estado metaestável. Como representado na Figura 10, onde são destacados os picos característicos para os estados metaestáveis  $MS_1$  e  $MS_2$ , bem como para o GS, de um dado nitrosilo complexo de rutênio de geometria octaédrica; por meio da área desses picos é possível estimar o rendimento obtido na fotólise.

Figura 10 – Aparecimento e desaparecimento de bandas no espectro de infravermelho (FT-IR) referentes ao GS, MS<sub>1</sub> e MS<sub>2</sub> em nitrosilo complexos de Rutênio (T=100K). Essas análises permitem a determinação dos rendimentos na produção de estados metaestáveis via fotólise.



Fonte: CORMARY et al, 2012.

A condição de baixa temperatura é fundamental nos estudos dos estados metaestáveis, uma vez que a fotólise em temperaturas mais elevadas, como a temperatura ambiente, pode levar à fotolabilização do NO ou o decaimento do estado MS para o GS. Esse é um problema a ser superado, e muitos estudos têm focado no objetivo de aumentar a estabilidade dos estados metaestáveis em temperaturas mais elevadas, idealmente em temperatura ambiente (ou maior), principalmente para a utilização em sistemas de armazenamento de dados.

A base da espectroscopia de FT-IR pode ser entendida de acordo com as equações 1 e 2, que permite a verificação da relação entre massas dos átomos que compõem a ligação analisada e a força da ligação. Na equação 1,  $\nu$ , é o número de onda obtido com a análise de uma dada ligação,  $\mu$ , representa a massa reduzida (a qual tem direta relação com as massas dos átomos que fazem parte da ligação sob análise),  $c$ , é a velocidade da luz no vácuo e  $K$ , a constante de força da ligação.

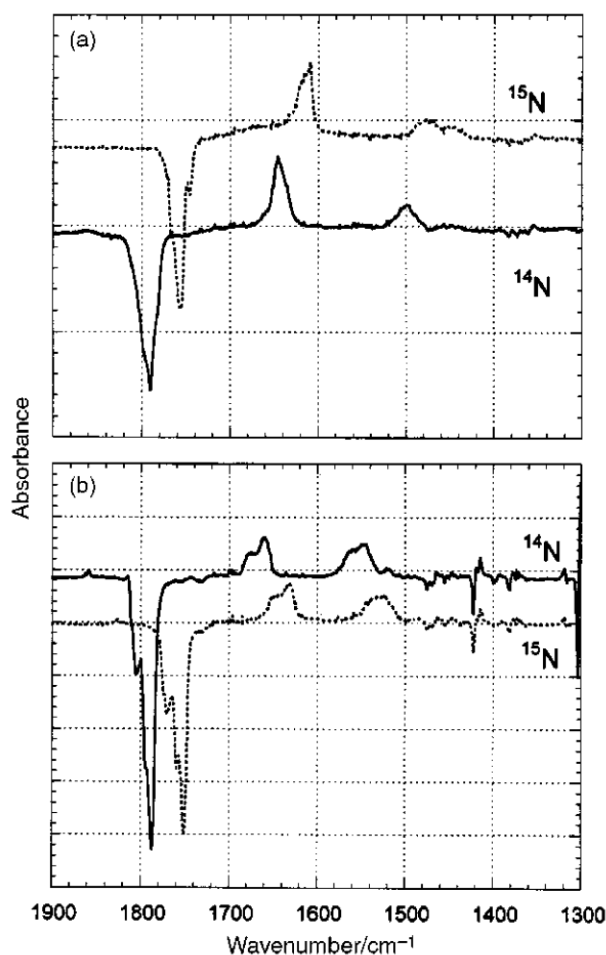
$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

Uma característica interessante, é que é possível realizar as atribuições das bandas nos espectros de FT-IR utilizando-se isótopos. Dessa forma, ao se estudar nitrosilo complexos com

$^{14}\text{NO}$  e  $^{15}\text{NO}$ , é possível atribuir as bandas referentes aos estados  $\text{MS}_1$  e  $\text{MS}_2$  de forma mais assertiva, conforme representado na Figura 11, onde observa-se o impacto gerado pela diferença da massa reduzida ao empregar um isótopo de nitrogênio ( $^{15}\text{N}$  ao invés de  $^{14}\text{N}$  – espécie mais abundante) no ligante NO, fazendo com que seu pico seja melhor distinguido das demais bandas que tem o nitrogênio compondo a ligação.

Figura 11– Espectros de infravermelho de nitrosilo complexos de rutênio com os isótopos do ligante NO ( $^{15}\text{NO}$  e  $^{14}\text{NO}$ ) evidenciando a alteração na banda característica de NO com a alteração da massa reduzida da molécula.



Fonte: FOMITCHEV et al 1999.

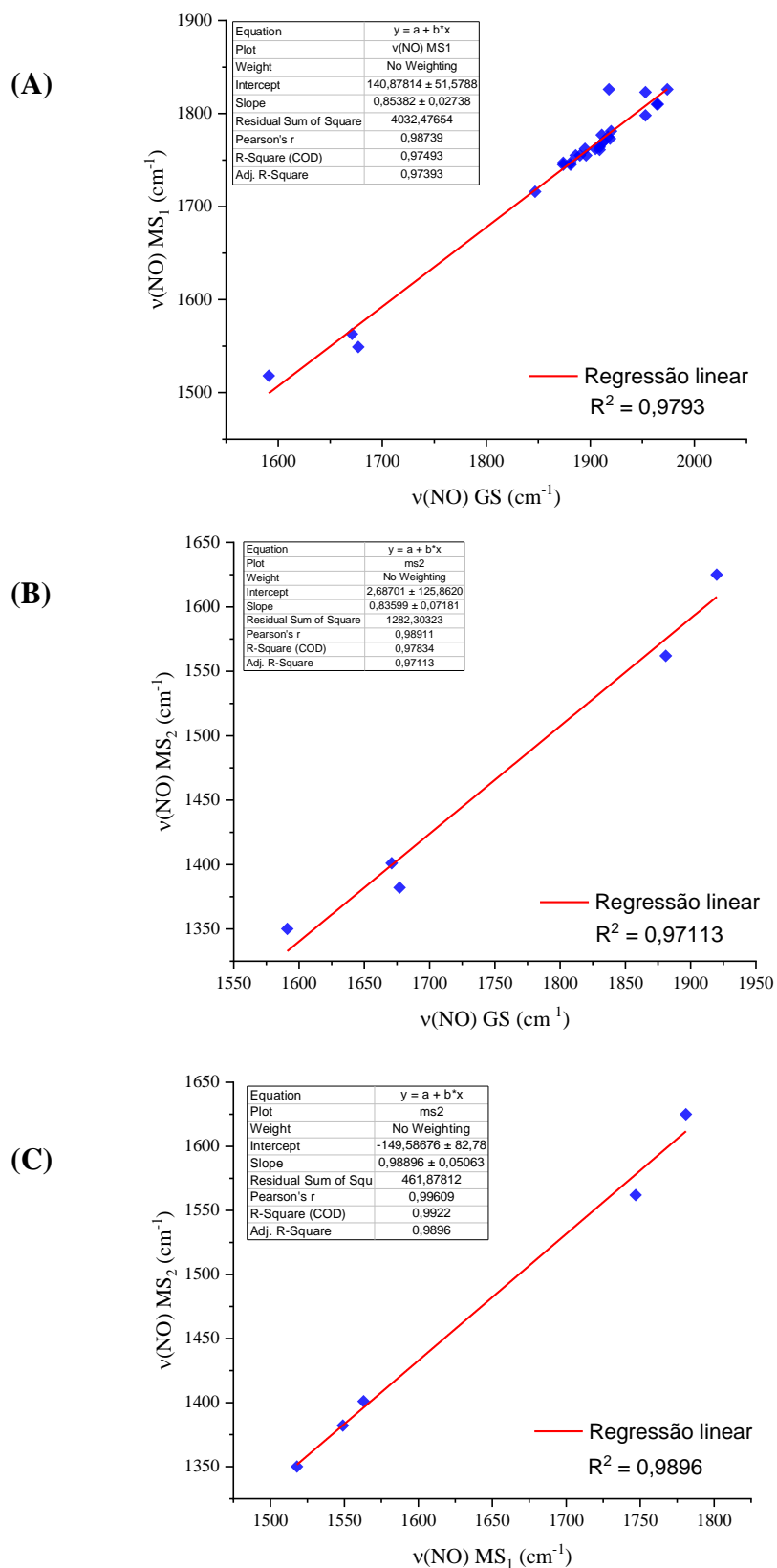
Estudos realizados por FT-IR à baixa temperatura para a formação de estados metaestáveis de nitrosilo complexos demonstrou que existe boa correlação entre o estiramento da ligação N-O ( $\nu\text{NO}$ ) no estado fundamental (GS) com o  $\nu\text{NO}$  estado  $\text{MS}_1$  (Figura 12A), e também entre GS e  $\text{MS}_2$  (Figura 12B), e entre  $\text{MS}_1$  e  $\text{MS}_2$  (Figura 12C). A Tabela 1 reúne os valores de FT-IR para os  $\nu\text{NO}$  apresentados na Figura 12. Apesar de existir um maior número de dados disponíveis para o  $\nu\text{NO}$  para o estado  $\text{MS}_1$  (Figura 12 e Tabela 1), é possível observar



que há boa correlação linear para os três casos avaliados, com  $R^2 > 0,97$  para todos as correlações da Figura 12 (para a série de complexos apresentados). Nessa série de complexos, todos tem em comum o centro metálico de Ru e o NO em posição axial (Tabela 1).

Mais dados seriam necessários para concluir-se que sempre haverá correlação linear em entre os  $\nu\text{NO}$  para os estados GS,  $\text{MS}_1$  e  $\text{MS}_2$  em qualquer nitrosilo complexo. Entretanto, com base nos dados apresentados na Figura 12, é possível concluir que há grande tendência linearidade nas relações de  $\nu\text{NO}$  para o GS,  $\text{MS}_1$  e  $\text{MS}_2$ . Essas correlações observadas por FT-IR (Figura 12), bem como por DSC (Figura 9) são relevantes e servem como base para a síntese de novos complexos com propriedades específicas desejadas, uma vez que é possível prever, com relativa segurança quais as prováveis características do complexo final.

Figura 12– Correlação entre os estiramentos da ligação NO ( $\nu$ NO) nos estados GS, MS<sub>1</sub> e MS<sub>2</sub> de nitrosilo complexos de rutênio listados na Tabela 1: (A) GS vs. MS<sub>1</sub>; (B) GS vs. MS<sub>2</sub>; (C) MS<sub>1</sub> vs. MS<sub>2</sub>.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 1 – Estiramentos da ligação N–O ( $\nu_{\text{NO}}$ ) para o estado fundamental (GS), e estados metaestáveis  $\text{MS}_1$  e  $\text{MS}_2$  de nitrosilo complexos de rutênio que possuem em seu plano xy ligantes piridínicos ou aminas.

Complexo*	$\nu_{\text{NO}}$ GS ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{NO}}$ $\text{MS}_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{NO}}$ $\text{MS}_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referência
<i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH(NO)] <sup>2+</sup>	1847	1716	-	DA SILVA; FRANCO, 1999
<i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NO)] <sup>3+</sup>	1953	1823	-	DA SILVA; FRANCO, 1999
<i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NO)] <sup>3+</sup>	1953	1798	-	DA SILVA; FRANCO, 1999
<i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO)nic](SiF <sub>6</sub> )(BF <sub>4</sub> ).2 H <sub>2</sub> O	1974	1826	-	KIM et al., 2000
<i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO)nic](SiF <sub>6</sub> )(BF <sub>4</sub> ).2 H <sub>2</sub> O	1918	1826	-	KIM et al., 2000
<i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO)nic](SiF <sub>6</sub> )(NO <sub>3</sub> ).H <sub>2</sub> O	1964	1810	-	KIM et al., 2000
<i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NO)nic](SiF <sub>6</sub> )(NO <sub>3</sub> ).H <sub>2</sub> O	1965	1810	-	KIM et al., 2000
<i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NO)] <sup>2+</sup>	1671	1563	1401	CARAMORI; FRENKING, 2007
<i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl(NO)] <sup>+</sup>	1591	1518	1350	CARAMORI; FRENKING, 2007
<i>trans</i> -[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)(NO)] <sup>2+</sup>	1677	1549	1382	CARAMORI; FRENKING, 2007
<i>trans</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F][PtCl <sub>4</sub> ]	1895	1762	-	MIKHAILOV et al., 2020
<i>trans</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F][PtCl <sub>4</sub> ]	1905	1762	-	MIKHAILOV et al., 2020
<i>trans</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F][PdCl <sub>4</sub> ]	1886	1755	-	MIKHAILOV et al., 2020
<i>trans</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F][PdCl <sub>4</sub> ]	1890	1755	-	MIKHAILOV et al., 2020
<i>trans</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F][PdCl <sub>4</sub> ]	1896	1755	-	MIKHAILOV et al., 2020
<i>trans</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F][PtCl <sub>6</sub> ]	1874	1745	-	MIKHAILOV et al., 2020
<i>trans</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F][PtCl <sub>6</sub> ]	1881	1745	-	MIKHAILOV et al., 2020
<i>trans</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1874	1747	-	MIKHAILOV et al., 2020
<i>trans</i> -[RuNO(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> F](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1881	1747	-	MIKHAILOV et al., 2020
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .(1/2)H <sub>2</sub> O	1911	1777	-	CORMARY et al., 2012
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .(1/2)H <sub>2</sub> O	1920	1781	1625	CORMARY et al., 2012
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) <sub>4</sub> ]Br <sub>2</sub> .(3/2)H <sub>2</sub> O	1911	1768	-	CORMARY et al., 2012
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> .(4)H <sub>2</sub> O	1917	1775	-	CORMARY et al., 2012
<i>trans</i> -[RuBr(NO)(py) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1909	1764	-	CORMARY et al., 2012
<i>trans</i> -[RuBr(NO)(py) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1919	1773	-	CORMARY et al., 2012
<i>trans</i> -[RuBr(NO)(py) <sub>4</sub> ]Br <sub>2</sub>	1913	1770	-	CORMARY et al., 2012
<i>trans</i> -[RuNO(py) <sub>4</sub> F](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1909	1761	1562	KOSTIN et al., 2018

\* nic = nicotinamida; py = piridina;

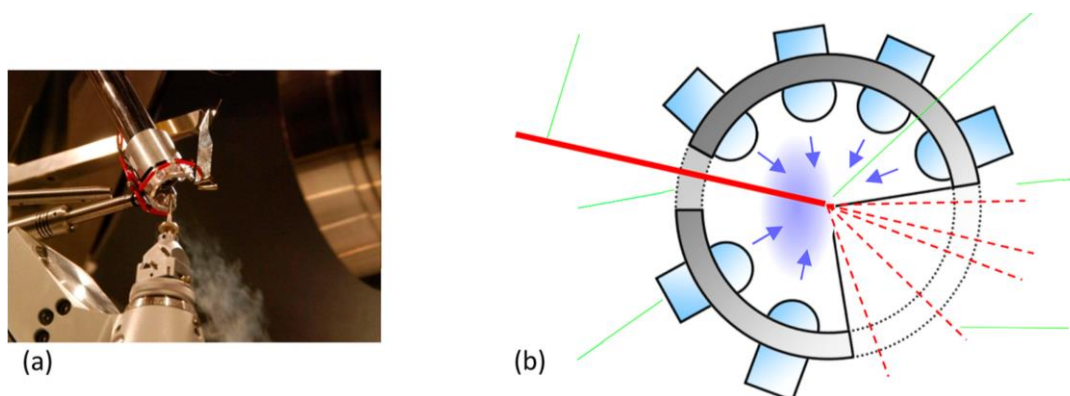
Fonte: Autoria própria.

### 3.3 FOTOCRISTALOGRAFIA DE RAIOS-X A BAIXAS TEMPERATURAS

Uma das técnicas utilizadas em estudos de estado-sólido é a fotocrystalografia. De modo simplificado o funcionamento da fotocrystalografia em baixas temperaturas se encontra ilustrado na Figura 13. O sistema é montado de forma em que é possível realizar um experimento de difratometria de raios-X de monocristal, com fotoirradiação *in situ*.

O pioneiro a empregar a fotocrystalografia na caracterização estrutural de compostos de coordenação com ligantes ambidentados foi Coppens (COPPENS et al., 1998), empregando a técnica em complexos com ligantes NO, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>. No entanto, foi Jörgensen, no século XIX, quem descobriu a existência de complexos que em solução apresentam isomerismo de ligação mediante à presença de comprimentos de luz específicos ou ainda por meio da exposição a fontes de calor (HATCHER et al., 2019). Posteriormente foi possível verificar, via métodos espectroscópicos, que o mesmo tipo de isomerismo se repetia no estado sólido. Isso permite a materiais compostos por complexos inorgânicos com capacidade de gerar estados metaestáveis atuar como um “interruptor” podendo ter sua função ativada ou desativada dependendo da condição à qual é exposto (HATCHER et al., 2019).

Figura 13– Princípio de funcionamento da fotocrystalografia em monocristal a baixas temperaturas. (A) suporte contendo o monocristal montado no difratômetro de raios-X para ser fotolisado com o arrando de LED. (B) Esquema detalhado do arranjo de seis feixes de LED posicionados em um anel com 1 cm de distância do monocristal.



Fonte: Adaptado de HATCHER et al., 2019.

Com o crescente interesse em compostos de coordenação com capacidade de sofrer fotoisomerização em um de seus ligantes ambidentados em condições específicas gerando estados metaestáveis, SCHANIEL; WOIKE, 2009, via uma corrente de estudos paralela à de

Coppens, empregaram DSC e FT-IR a baixas temperaturas acoplado com difração de raio X de monocristal com o intuito de estabelecer os parâmetros que regem a produção de estados metaestáveis.

Quando analisado o estado sólido do composto de coordenação a ser fotolisado, temos o uso do conceito de cavidade reacional, a qual seria a região do espaço ocupada pela molécula de complexo e suas vizinhas presentes em uma mesma célula unitária (COHEN, 1975). O conceito de cavidade reacional foi elaborado por COHEN, 1975 e sua relação com temperatura e flexibilidade da rede cristalina, desenvolvida por OHASHI et al., 1981. A forma de interação entre o NO e os ligantes do plano xy do composto de coordenação impacta na espontaneidade e na velocidade com que a reação pode ocorrer. Ao submeter o material a resfriamento pode se observar que a velocidade de reação era reduzida, dado que o volume da cela unitária era, também, reduzido, fazendo com que a reação de fotólise se cessasse. Logo, foi possível concluir que a cavidade reacional, assim como a temperatura, tem influência direta no processo de fotoisomerização (OHASHI et al., 1981).

Com o avanço dos estudos na área de estados metaestáveis de nitrosilo complexos de rutênio, uma série de fatores que podem influenciar no processo puderam ser listados, de modo a pesquisas futuras serem favorecidas por resultados e conclusões obtidas anteriormente, permitindo um maior sucesso em seus resultados.

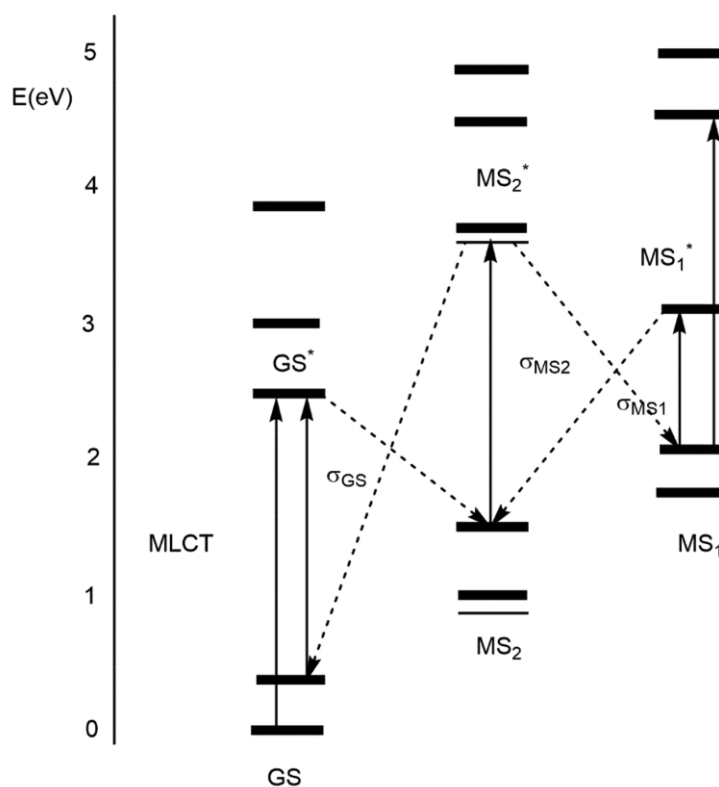
Caso todos ou a maioria desses critérios sejam seguidos, o rendimento para a formação de estados metaestáveis de nitrosilo complexos de rutênio tende, cada vez mais, a 100%. Sendo esses fatores listados a seguir (*traduzidos do artigo original* - (HATCHER et al., 2019).):

1. A isomerização é fortemente depende do comprimento de onda da luz utilizada conforme observado para diversos sistemas; a alteração do comprimento de onda resulta em um estado metaestável (ex:  $\eta^1$ -ON) convertendo-se em outro ( $\eta^2$ -NO) ou retornando ao estado fundamental (GS) (HATCHER et al., 2019).
2. A isomerização é altamente dependente da temperatura, sendo que em determinadas temperaturas ocorre o retorno do estado metaestável (MS) para o GS, e que há uma certa faixa de temperatura em que o estado excitado tem um tempo de vida finito (HATCHER et al., 2019).
3. Para que a isomerização ocorra, o ambiente ao redor o ligante que sofre a transformação é de fundamental importância. Deve haver flexibilidade suficiente na estrutura cristalina para o ligante se mover, e as interações intermoleculares entre o ligante e os grupos circundantes não deve ser forte. Existem evidências convincentes para a série de compostos  $[\text{RuX}(\text{py})_4(\text{NO})][\text{Y}]_2 \times n\text{H}_2\text{O}$  e  $[\text{Ru}(\text{SO}_2)(\text{NH}_3)_4\text{X}]$ .
4. Quando considerar-se a fotocristalografia de monocristais, a estrutura do estado fundamental e do estado metaestável devem ser determinadas, de modo que a isomerização deva envolver uma transformação do tipo monocristal para monocristal. Assim, a alteração das dimensões da célula unitária devem ser pequenas, fazendo com que haja pouca tensão na célula unitária. Em todos os exemplos discutidos a alteração no volume da célula tem um valor máximo de 2% (HATCHER et al., 2019).
5. Fatores eletrônicos também são importantes para determinar se a isomerização ocorre ou não. Para desencadear a fotoconversão nos isômeros de ligação, uma transferência de carga do tipo metal para ligante (MLCT) ou uma transição  $d \rightarrow d$  deve ocorrer para

alterar a ligação entre o ligante e o metal. Isso é geralmente atribuído a transição do tipo  $M(d) \rightarrow \pi^*(L)$  ou  $M(d) \rightarrow d_z^2$ , as quais impactam diretamente em alterações na ligação  $\sigma$  com o metal (HATCHER et al., 2019).

6. Em termos de superfície de energia para a transformação, o potencial de estado excitado deve possuir um mínimo próximo ao ponto de sela da superfície do estado fundamental entre o estado fundamental e os estados metaestáveis, ou cruzar essa superfície, de modo que o relaxamento do estado excitado para os mínimos metaestáveis possa ocorrer, como representado na Figura 14 (HATCHER et al., 2019).
7. Pelo fato do estado fundamental estar formalmente em equilíbrio com os estados metaestáveis, e dependendo de parâmetros como iluminação e temperatura, a taxa de depleção do estado metaestável deve ser menor do que a sua taxa de população, para que o estado metaestável seja mantido (HATCHER et al., 2019).
8. Um dos problemas identificados é a dificuldade em alcançar 100% de conversão para um ou mais dos estados metaestáveis dentro de um único cristal. A maioria estão abaixo de 50%. Além dos pontos (1) a (7) listados anteriormente, a baixa taxa de conversão pode ser causada pela profundidade de penetração da luz usada para fotoativar os cristais, que é claro, está relacionado ao seu tamanho. A luz absorvida pelas camadas superficiais não pode ser transmitida para as camadas mais profundas e, portanto, não está disponível para excitar as moléculas mais profundas do cristal. Normalmente, os monocristais para esses experimentos têm volumes entre 0,001-0,06 mm<sup>3</sup>. Embora os raios-X atravessem por cristais deste tamanho, a luz pode ser interrompida dentro de alguns nm da superfície do cristal se o comprimento de onda da luz usada for próximo à absorção  $\lambda_{max}$ , que para materiais com fortes bandas de transferência de carga pode ter coeficientes de extinção superiores a 50.000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Este problema pode ser reduzido se o comprimento de onda de irradiação escolhida estiver na cauda do pico de absorção pois, assim, os coeficientes de absorção são reduzidos abaixo de 20 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Nos experimentos bem-sucedidos, em que ocorrem altas conversões, a luz com um comprimento de onda na região da cauda da banda de absorção foi utilizada. A falta de penetração também depende das posições relativas das bandas de absorção das moléculas no estado fundamental e excitado, porque as espécies excitadas podem absorver os mesmos comprimentos de onda do complexo no estado fundamental, evitando que a luz penetre totalmente no cristal ou causando uma reação reversa. (HATCHER et al., 2019).

Figura 14– Diagrama da rota de formação de um estado metaestável de fórmula molecular genérica  $ML_5(NO)$ .



Fonte: HATCHER et al., 2019.

## 4 FATORES QUE PODEM INFLUENCIAR NA FORMAÇÃO DOS ESTADOS METAESTÁVEIS

### 4.1 EFEITO DO CONTRA-ÍON

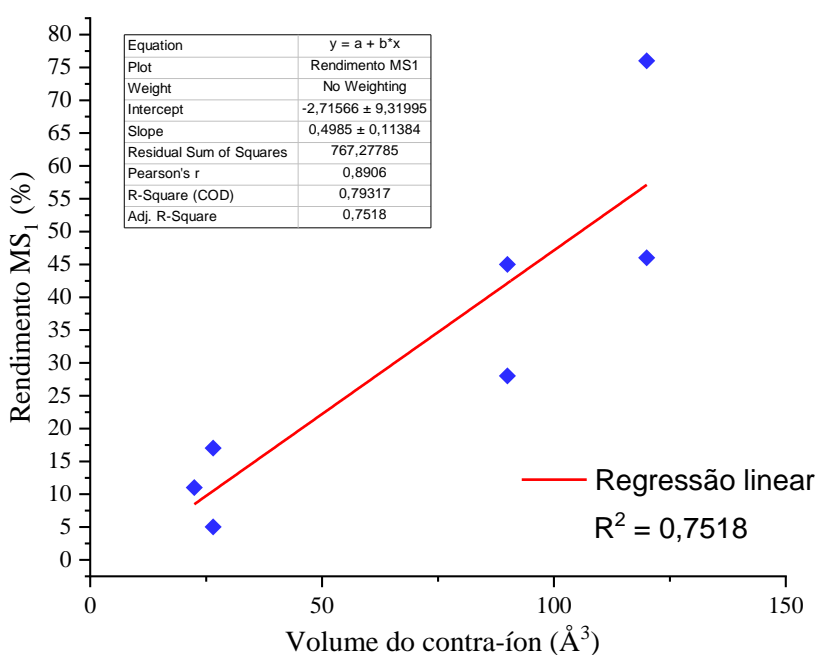
CORMARY et al., 2012 estudou a interação do contra-íon com o centro metálico de rutênio e o ligante NO em nitrosilo complexos de fórmula molecular  $[RuX(py)_4NO]Y \cdot nH_2O$ . Concluiu-se que quanto menor a distância entre o contra-íon e o ligante NO, maior os valores de rendimento para a formação de estados metaestáveis, os quais estão listados Tabela 2 e apresentados nas Figuras 15 e 16. É possível observar uma pequena tendência de correlação linear entre o volume do contra-íon com o rendimento para a formação do estado  $MS_1$  (Figura 12), com  $R^2 = 0,7518$ . A interação ente o contra-íon com o átomo de oxigênio do ligante NO nos nitrosilo complexos 1, 2 e 3 da Tabela 2 são ilustrados na Figura 16. A conclusão de que o rendimento é diretamente afetado pelo contra-íon e não pela simetria do cristal formado é reforçado pelo fato do grupo de simetria dos complexos 1 a 3 ser o mesmo, alterando-se somente o volume e o tipo do contra-íon (Tabela 2).

Tabela 2 – Rendimentos de conversão de GS a MS<sub>1</sub> e MS<sub>2</sub> em complexos de forma molecular geral [RuX(py)<sub>4</sub>NO]Y·nH<sub>2</sub>O e sua relação com o volume do contra-íon.

Complexos	Grupo espacial	Ângulo Ru-N-O (graus)	Rendimento MS1	Rendimento MS2	Contra-íon	Volume do contra-íon (Å <sup>3</sup> )
[RuCl(NO)(py) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O (1)	P21/c	178,3(2)/ 172,3(2)	76%	56%	PF <sub>6</sub>	120,02
[RuCl(NO)(py) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O (2)	P21/c	177,6(5)	45%	25%	BF <sub>4</sub>	89,99
[RuCl(NO)(py) <sub>4</sub> ]Br <sub>2</sub> · 3/2H <sub>2</sub> O (3)	P21/c	176,0(4)	17%	13%	Br	26,52
[RuCl(NO)(py) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O (4)	C2/c	180,0(1)	11%	10%	Cl	22,45
[RuBr(NO)(py) <sub>4</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (5)	Pbca	175,4(3)	46%	18%	PF <sub>6</sub>	120,02
[RuBr(NO)(py) <sub>4</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (6)	-	-	28%	-	BF <sub>4</sub>	89,99
[RuBr(NO)(py) <sub>4</sub> ]Br <sub>2</sub> (7)	-	-	5%	-	Br	26,52

Fonte: Adaptado de CORMARY et al, 2012.

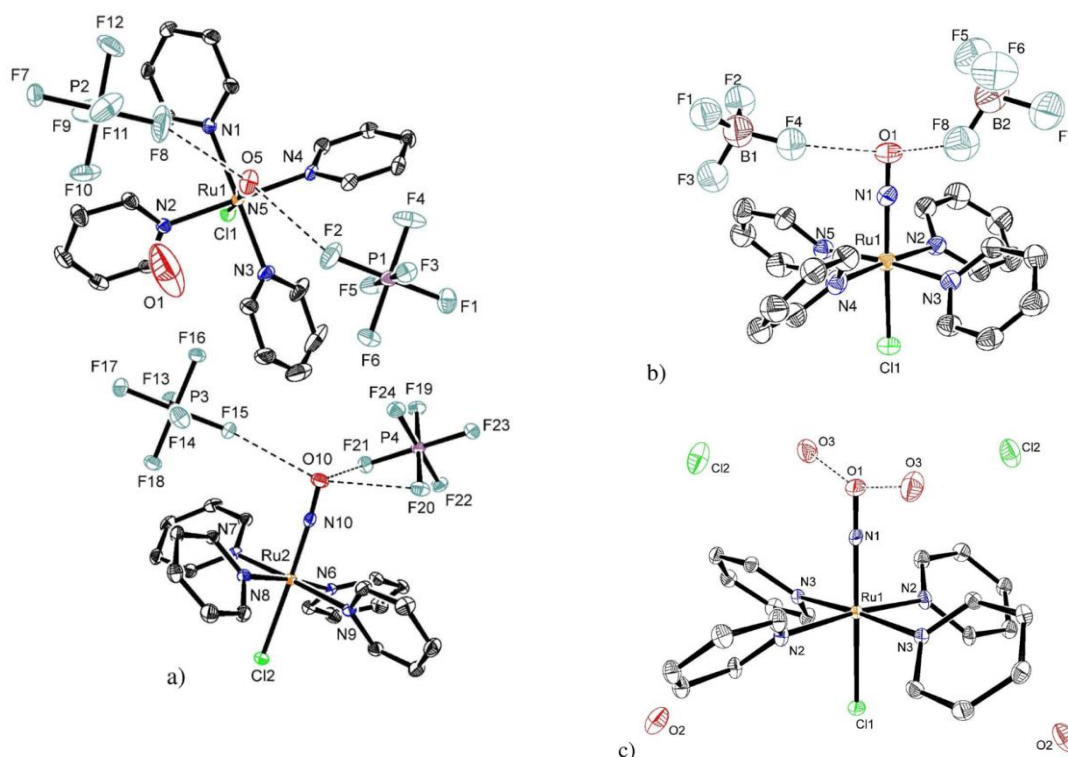
Figura 15– Correlação entre o volume do contra-íon e o rendimento para a obtenção de MS<sub>1</sub> a partir de GS para complexos de fórmula molecular geral [RuX(py)<sub>4</sub>NO]Y·nH<sub>2</sub>O. Esses dados estão reunidos na Tabela 2.



Fonte: Autoria própria.



Figura 16– Interação do contra-íon com o ligante NO para os compostos de coordenação com fórmula molecular (a)  $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ , (b)  $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{BF}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  e (c)  $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Br}_2 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ . As linhas tracejadas indicam a interação do contra-íon com o átomo de oxigênio do NO ligado ao Ru.



Fonte: Adaptado com permissão de CORMARY et al., 2012. Direitos de imagem (2021) American Chemical Society.

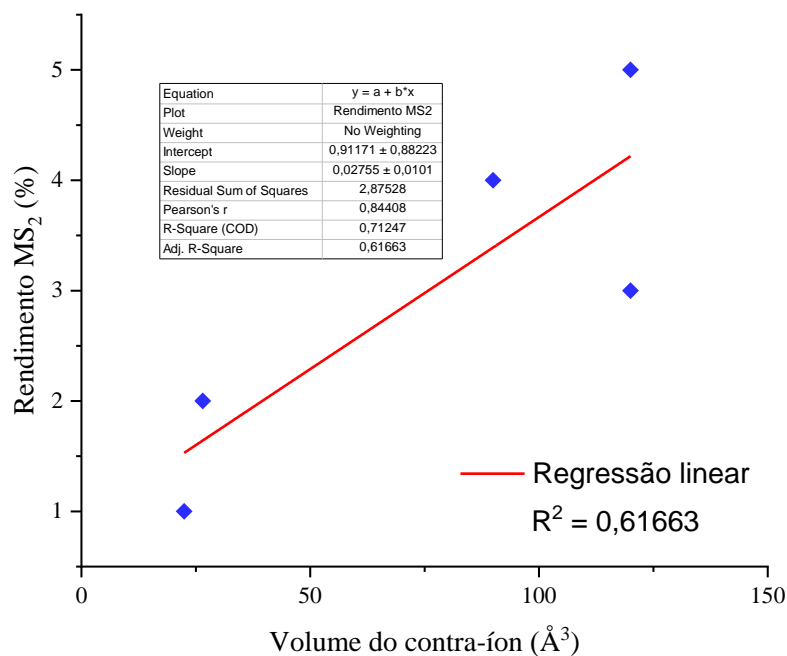
Além da relação entre o íon metálico com o contra-íon dos compostos de coordenação tratados por CORMARY et al., 2012, a relação do contra-íon (o qual se trata de um ânion nos casos analisados) com o NO coordenado no complexo apresenta influência direta no rendimento da produção de estados metaestáveis do tipo  $\text{MS}_1$ .

Quanto menor a distância entre o contra-íon com o oxigênio do ligante NO maior foi o rendimento obtido no processo de produção de estados metaestáveis do tipo  $\text{MS}_1$  - para os complexos 1 e 2 da Tabela 2 - permitindo inferir que esta interação facilita a rotação do ligante NO no processo de fotoisomerização para compostos de coordenação de fórmula molecular geral  $[\text{RuX}(\text{py})_4\text{NO}]\text{Y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

A relação entre o volume do contra-íon e o rendimento para a formação do estado  $\text{MS}_2$  está ilustrada na Figura 17, em que é possível observar uma baixa tendência de correlação linear, com  $R^2 = 0,61663$ . De forma análoga ao discutido anteriormente para a relação entre o volume do contra-íon e o rendimento para a formação de  $\text{MS}_1$ , os dados sugerem que a maior

proximidade entre o NO e o contra-íon favorece o processo de fotoisomerização, no caso dos compostos de fórmula molecular geral  $[\text{RuX}(\text{py})_4\text{NO}]\text{Y}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Figura 17 - Relação linear entre o volume do contra-íon e o rendimento na obtenção de  $\text{MS}_2$  (a partir de  $\text{MS}_1$ ) para complexos de fórmula molecular geral  $[\text{RuX}(\text{py})_4\text{NO}]\text{Y}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

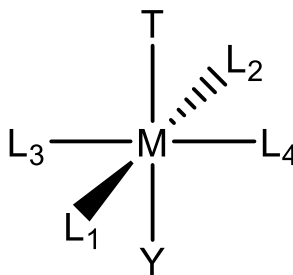


Fonte: Autoria própria.

#### 4.2 EFEITO DO LIGANTE TRANS À LIGAÇÃO RUTÊNIO-NO

Outro parâmetro que tem impacto significativo na conversão e estabilidade de estados metaestáveis em nitrosilo complexos de Ru é a influência *trans*. Com base na Figura 18, a influência *trans* é um parâmetro termodinâmico e expressa como a ligação metal-Y (sendo Y um ligante genérico) é afetada pela presença de uma ligação *trans* metal-T (sendo T um outro ligante genérico na posição *trans* ao ligante Y).

Figura 18 – Estrutura de um complexo octaédrico destacando os ligantes Y e T que estão trans posicionados. L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> e L<sub>4</sub> são os ligantes do plano equatorial.



Fonte: Autoria própria.

A influência *trans* é consequência da simetria dos orbitais  $d_{\pi}$  que permite interação com orbitais de simetria e energia adequada proveniente dos ligantes T e Y. O ligante que gera a maior interação com este(s) orbital(ais) reduz a interação do outro, reduzindo então a força da ligação metal-ligante (seja este ligante Y ou T), favorecendo, por exemplo, o processo de fotólise, e de produção de estados metaestáveis de compostos de nitrosilo complexos de rutênio.

A influência *trans* é de grande relevância no que tange o rendimento de formação de MS em nitrosilo complexos de Ru. Quanto maior o grau de retirada de densidade eletrônica do tipo  $\pi$  do rutênio, há uma redução na força da ligação metal-NO na estrutura do estado fundamental, fazendo com que a fotoisomerização seja favorecida e gerada a taxas mais favoráveis – como destacado na seção 3.2.

FOMITCHEV et al. 1999 observaram que os estados metaestáveis foram mais estáveis nos complexos em que os ligantes *trans*-posicionados ao NO são fracos doadores de densidade eletrônica  $\pi$ . E que a ligação NO se torna mais fraca quanto maior a habilidade de doação de densidade eletrônica  $\pi$  do ligante *trans*-posicionado ao NO. Os resultados também sugerem que em uma série de complexos com o mesmo ligante na posição *cis*, quanto menor a capacidade de doação de densidade  $\pi$  com relação ao NO, estabiliza-se o fragmento L–Ru–ON do estado MS<sub>1</sub>.

## 5 CONCLUSÃO

Nitrosilo complexos de rutênio vêm, cada vez mais, ganhando espaço e relevância no meio científico-tecnológico devido à sua variedade de aplicações e propriedades fotoquímicas. Existem três diferentes modos de coordenação do NO em complexos,  $\eta^1$ -NO,  $\eta^1$ -ON e  $\eta^2$ -NO. No estado fundamental, em sua grande maioria, a ligação é do tipo  $\eta^1$ -NO, em que o NO está coordenado ao centro metálico pelo átomo de nitrogênio. A formação dos estados metaestáveis, MS<sub>1</sub> com ligação  $\eta^1$ -ON (coordenado com átomo de O), e MS<sub>2</sub> com ligação  $\eta^2$ -NO (coordenado mutuamente com os átomos de N e O) dependem de diversos fatores como temperatura, comprimento de onda de irradiação, tipo e volume do contra-íon, dimensões da célula unitária, além de terem a influência do ligante *trans*-posicionado ao NO.

O modo com que o NO se coordena ao metal, seja pelo nitrogênio (GS), oxigênio (MS<sub>1</sub>) ou por ambos os átomos do ligante NO (MS<sub>2</sub>) impactam diretamente nas propriedades físico-químicas do material constituído pelo nitrosilo complexo.

O estado metaestável tem sua estabilidade dependente do efeito *trans* gerado pelo ligante *trans* posicionado ao NO. De modo geral, nos complexos em que os ligantes *trans*-posicionados ao NO são fracos doadores de densidade eletrônica  $\pi$  observou-se maior estabilidade dos estados metaestáveis.

A interação com o contra-íon é outro ponto de grande importância, uma vez que foi constatado que quanto menor a distância NO-contra-íon há um maior rendimento no processo de fotoisomerização.

A estabilidade dos estados metaestáveis pode ser mensurada via DSC, técnica esta que determina a temperatura de decaimento (Td), isto é, a temperatura na qual a conversão do estado metaestável em estado fundamental ocorre em taxas significativas. O rendimento do processo de fotoisomerização por sua vez pode ser determinado empregando-se FT-IR em baixas temperaturas e analisando-se os picos que são gerados e consumidos durante o processo. A fotocristalografia também é empregada nos estudos dos estados metaestáveis. Essa técnica permite determinar a estrutura de um monocristal de um complexo que está sob fotoativação, quando se encontra em estado metaestável.

Muitos estudos ainda são necessários para se obter sistemas metaestáveis que tenham alta eficiência de conversão, estabilidade, e a não necessidade de realização da fotoirradiação à baixas temperaturas, para que esse tipo de material alcance as propriedades necessárias para o uso em novas tecnologias.

## REFERÊNCIAS

- CARAMORI, Giovanni F.; FRENKING, Gernot. The Nature of the Ru–NO Bond in Ruthenium Tetraammine Nitrosyl Complexes. **Organometallics**, v. 26, n. 24, p. 5815-5825, 2007.
- COE, Benjamin J.; GLENWRIGHT, Susan J. Trans-effects in octahedral transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 203, n. 1, p. 5-80, 2000.
- COHEN, Mendel D. The photochemistry of organic solids. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 14, n. 6, p. 386-393, 1975.
- COPPENS, Philip et al. Crystallography of molecular excited states. Transition-metal nitrosyl complexes and the study of transient species. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 6, p. 865-872, 1998.
- COPPENS, Philip; NOVOZHILOVA, Irina; KOVALEVSKY, Andrey. Photoinduced linkage isomers of transition-metal nitrosyl compounds and related complexes. **Chemical reviews**, v. 102, n. 4, p. 861-884, 2002.
- CORMARY, Benoit et al. Structural influence on the photochromic response of a series of ruthenium mononitrosyl complexes. **Inorganic chemistry**, v. 51, n. 14, p. 7492-7501, 2012.
- DA SILVA, Sebastião C.; FRANCO, Douglas W. Metastable excited state and electronic structure of  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}$  and  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})\text{NO}]^{2+}$ . **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 55, n. 7-8, p. 1515-1525, 1999.
- FELTHAM, R. D.; ENEMARK, J. H. Structures of Metal Nitrosyls. In: Topics in Inorganic and Organometallic Stereochemistry, . New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons, 1981. v. 12, p. 352.
- FOMITCHEV, Dmitry V.; COPPENS, Philip. Light-induced metastable linkage isomers of transition metal nitrosyls. **Comments on Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 1-3, p. 131-148, 1999.
- HATCHER, Lauren E. et al. Photocrystallographic studies on transition metal nitrito metastable linkage isomers: manipulating the metastable state. **Accounts of chemical research**, v. 52, n. 4, p. 1079-1088, 2019.
- KIM, Christopher et al. On the Photochemical Behavior of the  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{nicotinamide}]^{3+}$  Cation and the Relative Stability of Light-Induced Metastable Isonitrosyl Isomers of Ru Complexes. **Inorganic chemistry**, v. 39, n. 25, p. 5791-5795, 2000.
- KOSHLAND JR, Daniel E. The molecule of the year. **Science**, v. 258, n. 5090, p. 1861-1862, 1992.
- KOSTIN, Gennadiy A. et al. High thermal stability of the Ru–ON (MS1) linkage isomer of the ruthenium nitrosyl complex  $[\text{RuNO}(\text{Py})_4\text{F}](\text{ClO}_4)_2$  with the trans NO–Ru–F coordinate. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 23, p. 18928-18934, 2018.
- MASON, J.; LARKWORTHY, L. F.; MOORE, E. A. Nitrogen NMR spectroscopy of metal nitrosyls and related compounds. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 4, p. 913-934, 2002.
- MIESSLER, Gary L.; FISCHER, Paul J.; TARR, Donald A. **Química Inorgânica**. Pearson Education do Brasil, 2014.

MIKHAILOV, Artem A. et al. The impact of counterion on the metastable state properties of nitrosyl ruthenium complexes. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 41, p. 18014-18024, 2020.

MINGOS, D. Michael P. (Ed.). **Nitrosyl Complexes in Inorganic Chemistry, Biochemistry and Medicine I**. Springer, 2014.

ORENHA, Renato P.; GALEMBECK, Sérgio E. Molecular orbitals of NO, NO<sup>+</sup>, and NO<sup>-</sup>: A computational quantum chemistry experiment. **Journal of Chemical Education**, v. 91, n. 7, p. 1064-1069, 2014.

RICHTER-ADDO, George B.; LEGZDINS, Peter. **Metal nitrosyls**. Oxford University Press, 1992. 369 p.

ROVEDA JÚNIOR, Antonio Carlos. **Reatividade química de um novo nitrosilsulfito complexo trans-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(isn)(N(O)SO<sub>3</sub>)](PF<sub>6</sub>), e desenvolvimento de filmes de amido doadores de óxido nítrico**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SANZ GARCÍA, Juan et al. A theoretical study of the N to O linkage photoisomerization efficiency in a series of ruthenium mononitrosyl complexes. **Molecules**, v. 22, n. 10, p. 1667, 2017.

SANZ GARCÍA, Juan et al. Establishing the two-photon linkage isomerization mechanism in the nitrosyl complex trans-[RuCl(NO)(py)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> by DFT and TDDFT. **Inorganic chemistry**, v. 54, n. 17, p. 8310-8318, 2015.

SCHANIEL, D. et al. Photoinduced nitrosyl linkage isomers in complexes based on the photochromic cation [RuNO (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>3+</sup> with the paramagnetic anion [Cr (CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> and the diamagnetic anions [Co (CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> and [ZrF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>. **Chemical Physics**, v. 340, n. 1-3, p. 211-216, 2007.

SCHANIEL, Dominik et al. Long-lived light-induced metastable states in trans-[Ru (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-(H<sub>2</sub>O)NO]Cl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O and related compounds. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 6, p. 1164-1170, 2005.

SCHANIEL, Dominik et al. Photoinduced nitrosyl linkage isomers uncover a variety of unconventional photorefractive media. **Advanced materials**, v. 19, n. 5, p. 723-726, 2007.

SCHANIEL, Dominik.; WOIKE, Theo. Necessary conditions for the photogeneration of nitrosyl linkage isomers. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 11, n. 21, p. 4391-4395, 2009.

TALOTTA, Francesco et al. Linkage photoisomerization mechanism in a photochromic ruthenium nitrosyl complex: new insights from an MS-CASPT2 study. **Journal of chemical theory and computation**, v. 13, n. 12, p. 6120-6130, 2017.

VOROBIEV, Vasily et al. Synthesis and crystal structure of mer-nitroaquatriminenitrosylruthenium (II) nitrate [RuNO (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (NO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 68, p. 1-3, 2016.

VOROBIEV, Vasily; ALFEROVA, Nina I.; EMEL'YANOV, Vyacheslav A. Infrared detection with temperature sweep for stability determination of Ru-ON metastable states. **Inorganic chemistry**, v. 58, n. 2, p. 1007-1011, 2019.

YAMALETDINOV, Ruslan D.; ZILBERBERG, Igor L. The Effect of trans Ligands in the NO-Linkage Reverse Isomerization for Ruthenium–Nitrosyl–Tetraammine Complexes: A DFT Study. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2017, n. 23, p. 2951-2954, 2017.