



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**



1150050632



**IQ**

**T/UNICAMP R735p**

**PLANEJAMENTO, SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E  
ESTUDOS DA ATIVIDADE DE ÓPTICA NÃO-LINEAR DE  
CLUSTERS ORGANOMETÁLICOS**

**TESE DE DOUTORADO**

***Aluno:* Renato Rosseto**

***Orientador:* Profa. Dra. Maria Domingues Vargas**

**Campinas - SP**

**Abril/2002**

**UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL**

*Dedico esta tese  
aos meus pais,  
José e Terezinha,  
e aos meus irmãos,  
José Ricardo e Marcelo,  
que sempre me incentivaram  
nesta longa jornada.*

## ***Agradecimentos***

À Profa Dra Maria D. Vargas, pela orientação, incentivo, bons conselhos, liberdade e confiança durante anos.

À minha família, por sempre me oferecer apoio, carinho, compreensão e infraestrutura (física e psicológica) para a minha formação.

Ao meu irmão José Ricardo, pela hospitalidade e amizade.

À Maria Deuma, pelas inúmeras e inúmeras placas cromatográficas, solventes e afins. Obrigado Deuma, pelo conforto espiritual e do exemplo de vida que é.

Aos grandes companheiros e companheiras, Daniel (véio), Antônio Santana (Jequié), Zé Celso, Ziglio, Herbst, Vicente, Cássia e Lucimar.

Ao grande amigo-irmão Antenor, pelas ‘baladas’, companheirismo e estudos dirigidos, desde a graduação.

Aos funcionários do IQ, em especial ao Marcos (vidraria), Toninho (BIQ), Bel e André (CPG) e ao prof. Dr. Edson Stein.

Ao senhor José Roberto Cunha & família e ao Ivan, por cederem, gentilmente, moradia em Campinas, nos primeiros anos de pós-graduação.

Aos colegas da UNICAMP Ricardo, Holga, Clésia, Renato, Fábio, Cida, Cleber, Odair e Mari.

Ao pessoal da UFPe, Dr. Jordan Del Nero, Prof. Dr. Anderson, Prof. Dr. Dmitri, Prof. Dr. André Galembeck, Dr. Renato Araujo, Adriana e Raquel.

Aos órgãos de fomento CAPES, “família Rosseto” e FAEP-UNICAMP pelas bolsas concedidas.

## Resumo

Grande parte dos trabalhos sobre óptica não-linear (ONL) que emprega complexos organometálicos envolve fragmentos mononucleados atuando como grupos doadores ou receptores de densidade eletrônica, sendo poucos os exemplos em que são utilizadas espécies contendo ligação metal-metal. Clusters metálicos são bons candidatos para estudos de ONL, pois são mais polarizáveis que as espécies mononucleadas, e podem distribuir mais efetivamente a densidade eletrônica no complexo. Este trabalho visou sintetizar clusters trinucleados de rutênio conjugados eletronicamente e estudá-los para fins de ONL de 2ª e 3ª ordens.

Foram sintetizados sistemas do tipo *push-pull*, derivados do  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  coordenados a alquinos substituídos conjugados (na posição 4- ou 4-4'-) com diferentes grupos receptores ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CN}$  e piridil) e/ou doadores ( $-\text{OMe}$  e ferrocenil) de densidade eletrônica.

A grande maioria das reações dos alquinos com o cluster aniônico  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})]^-$  (**PPN1**) gerou o intermediário  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-Cl})(\text{RCCR}')^-]$  (**PPN2**), em rendimento espectroscópico quantitativo. Aos intermediários **PPN2** adicionou-se a fosfina quelante dppm [1,2-bis(difenilfosfina)metano] ( $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , atm CO) e obtiveram-se os clusters saturados  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})\text{dppm}(\text{RCCR}')]^-$  (**1**) em bons rendimentos (50 a 75%).

As reações de termólise dos clusters saturados **1** (tolueno,  $70^\circ\text{C}$ , 1h) levaram à formação dos clusters insaturados  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{RCCR}')]^-$  (**2**), em aproximadamente 80% de rendimento. As reações dos clusters insaturados **2** (em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à temperatura ambiente) com  $\text{PPh}_3$ , dppm e  $\text{H}_2$  levaram à formação dos respectivos produtos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{RCCR}')]^-$  (**3**, 90%),  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{dppm})_2(\text{RCCR}')]^-$  (**4**, 35%),  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2\text{dppm}(\text{RCCR}')]^-$  (**7**, 80%). Foram também investigadas as reações dos clusters insaturados **2** com as difosfinas dppa [1,2-(bis(difenilfosfina)acetileno)] e dppb [1,2-bis(difenilfosfina)butano], porém os produtos formados não foram estáveis. Todos os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia no IV na região de  $\nu_{\text{CO}}$  e no UV-vis e RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ .

A avaliação da interação eletrônica entre os centros redox dos compostos (poliedro metálico e o substituinte presente no alquino) foi realizada através da técnica de voltametria

cíclica. Verificou-se, para os clusters 1, 2 e 3, que o poliedro metálico funcionou como um reservatório de elétrons, e constatou-se uma deslocalização eletrônica em direção ao substituinte do alquino quando o substituinte era receptor de densidade eletrônica. No entanto, nos casos dos clusters 7 observou-se que a adição oxidativa de  $H_2$  ao poliedro metálico promoveu a quebra da comunicação eletrônica entre os centros redox.

Cálculos semi-empíricos (Hückel estendido) de orbitais moleculares foram utilizados com o intuito de associar as respostas eletroquímicas à natureza dos orbitais de fronteira dos compostos. Apesar dos cálculos serem qualitativos, observou-se grande coerência entre os resultados experimentais (voltametria cíclica) e teóricos.

Os espectros eletrônicos no UV-vis de todos os clusters estudados foram muito parecidos, independentemente do alquino coordenado ou da natureza dos demais ligantes nas esferas de coordenação do poliedro metálico.

As propriedades de ONL de 2ª ordem (geração do 2º harmônico) de alguns clusters foram investigadas pela técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS), porém nas condições empregadas ( $\lambda = 1064$  nm, 9 ns), todos os compostos foram levados à decomposição.

Os estudos de ONL de 3ª ordem de alguns dos clusters sintetizados, realizados pela técnica de z-scan ( $\lambda = 532$  nm, 70 ps) mostraram duas tendências:

i) os compostos que apresentaram deslocalização eletrônica entre o poliedro metálico e o substituinte do alquino {[ $M_3(CO)_7(\mu-CO)dppm(PhCCPh-R)$ ] [ $M = Ru, R = NO_2$  (1b),  $M = Ru, R = CN$  (1d),  $M = Ru, R = CH=CHPhNO_2$  (1e),  $M = Os, R = NO_2$  (11)]} exibiram índices de absorção ( $\alpha_2$ ) e refração ( $n_2$ ) não-lineares.

ii) os clusters eletronicamente não-conjugados {[ $Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2dppm(PhCCPh-NO_2)$ ] (7b), [ $Ru_3(CO)_8(PhCCPh-NO_2)(PhCCPh-OMe)$ ] (9d) e [ $Ru_3(CO)_{10}dppm$ ]} apresentaram apenas respostas de absorção não-linear.

## Abstract

The majority of the work on nonlinear optical (NLO) properties of organometallic complexes describe mononuclear fragments acting as electron density donor or acceptor groups, but include very few examples of metal-metal bonded fragments. Metal clusters are good candidates for NLO studies because they are more polarizable than mononuclear compounds and can distribute more effectively electronic density in the compound. The aim of this work was the synthesis of electronically conjugated trinuclear ruthenium clusters and the study of their 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> order NLO properties.

The push-pull systems contained a triangular  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  metal base linked to 4,4'- or 4- substituted alkynes containing different electron density acceptor ( $-\text{NO}_2$ ,  $E\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CN}$  and pyridyl) and/or donor groups ( $-\text{OMe}$  and ferrocenyl).

The reactions between the alkynes and the anionic cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-Cl})]^-$  (**PPN1**) yielded the cluster compounds  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-Cl})(\text{RCCR}')^-]$  (**PPN2**) in quantitative spectroscopic yields. Addition of dppm [1,2-bis(diphenylphosphine)methane] to **PPN2** ( $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ , atm CO) gave the saturated clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})\text{dppm}(\text{RCCR}')]$  (**1**) in good yields (50 to 75%).

Upon heating the saturated clusters **1** (toluene,  $70^\circ\text{C}$ , 1h) the corresponding unsaturated clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{RCCR}')]$  (**2**) were obtained in yields around 80%. The reactions of the unsaturated clusters **2** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , room temperature) with  $\text{PPh}_3$ , dppm and  $\text{H}_2$  gave  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{RCCR}')]$  (**3**, ~90%),  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{dppm})_2(\text{RCCR}')]$  (**4**, ~35%) and  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2\text{dppm}(\text{RCCR}')]$  (**7**, ~80%), respectively. The reactions of the unsaturated clusters **2** with dppa [1,2-bis(diphenylphosphine)acetylene] and dppb [1,2-bis(diphenylphosphine)butane] were also investigated, but the products were not stable. All these compounds were characterized by elemental analyses, IR ( $\nu_{\text{CO}}$ ), UV-vis and  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy.

The electronic interaction between the redox sites of these compounds (metallic polyhedron and substituent on the alkyne) was investigated by cyclic voltammetry studies. In the cases of clusters **1**, **2** and **3** it was shown that the metallic polyhedron functioned as an electron reservoir and that, when the substituent on the alkyne was an electron

withdrawing group, electron delocalisation occurred towards this substituent. In the cases of clusters **7**, however, no electronic communication between the redox sites was observed.

Molecular orbital semi-empiric calculations (extended Hückel) allowed good correlations between the nature of the frontier molecular orbitals and the cyclic voltammetry results.

The UV-vis electronic spectra of all clusters were very similar, independently of the coordinated alkyne and of the nature of the other ligands on the cluster coordination sphere.

The 2<sup>nd</sup> order NLO properties of some of the clusters were investigated by the *HRS* technique, but under the conditions employed ( $\lambda = 1064$  nm, 9 ns), all clusters underwent decomposition.

The 3<sup>rd</sup> order NLO studies of some of the clusters described above, carried out by the *z-scan* technique (532 nm, 70 ps), indicated two tendencies:

i) the compounds in which there is electronic delocalization between the metallic polyhedron and the substituent on the alkyne  $\{[M_3(CO)_7(\mu-CO)dppm(PhCCPh-R)]$  [ $M = Ru$ ,  $R = -NO_2$  (**1b**),  $M = Ru$ ,  $R = -CN$  (**1d**),  $M = Ru$ ,  $R = -CH=CHPhNO_2$  (**1e**) and  $M = Os$ ,  $R = -NO_2$  (**11**)] exhibited both nonlinear absorption ( $\alpha_2$ ) and refraction ( $n_2$ ) indexes.

ii) the electronically non-conjugated clusters  $\{[Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2dppm(PhCCPh-NO_2)]$  (**7b**),  $[Ru_3(CO)_8(PhCCPh-NO_2)(PhCCPh-OMe)]$  (**9d**) and  $[Ru_3(CO)_{10}dppm]$  showed only nonlinear absorption responses.

## **Dados Pessoais**

Nome: Renato Rosseto

Filiação: José Mariano Rosseto e Maria Terezinha Pisolato Rosseto

Nascimento: 18/06/1974, São Paulo/SP - Brasil

Endereço eletrônico: rrosseto@yahoo.com.br

## **Formação Acadêmica/Titulação**

- 1998           Doutorado em Química (passagem direta do mestrado).  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo, Brasil.  
Título: Planejamento, síntese, caracterização e estudos da atividade  
          de óptica não-linear de clusters organometálicos.  
Orientador: Profa Dra Maria D. Vargas.  
Bolsista de 03/97 a 08/01 do CAPES.
- 1992 - 1995   Graduação em Química.  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo, Brasil.



## Índice

Abreviaturas	xxi
<b>Capítulo I: Teoria e fenômeno de óptica não-linear</b>	<b>1</b>
I.1. Histórico	2
I.2. Princípios de óptica não-linear	4
I.3. Planejamento de compostos para otimizar as respostas ópticas não-lineares	9
I.3.1. Não-linearidades de 2ª ordem ( $\beta$ e $\chi^{(2)}$ )	9
I.3.2. Estratégias sintéticas de compostos para ONL de 2ª ordem	16
I.3.3. Não-linearidades de 3ª ordem [ $\gamma$ e $\chi^{(3)}$ ]	19
I.3.4. Estratégias de síntese de compostos com propriedades de ONL de 3ª ordem	21
I.4. Complexos organometálicos para ONL	23
I.4.1. Razões para a utilização de complexos organometálicos em ONL	23
I.4.2. Design de complexos organometálicos	24
I.5. Bibliografia	27
<b>Capítulo II: Alquinos</b>	<b>32</b>
II.1. Síntese de alquinos	33
II.2. Resultados e Discussão	35
II.2.1. Alquinos monossustituídos	35
II.2.2. Alquinos estendidos	36

II.2.3. Alquinos dissustituídos	38
II.3. Conclusão	41
II.4. Parte experimental	41
II.4.1. Solventes, materiais de partida e caracterização	41
II.4.2. Síntese dos alquinos	42
II.5. Bibliografia	49
 <b>Capítulo III: Clusters metálicos</b>	 52
III.1. Clusters metálicos carbonílicos	53
III.1.1. Modelos de ligação	54
III.1.2. Estabilização de clusters carbonílicos através da coordenação de alquinos	58
III.1.3. Clusters trinucleados carbonílicos do grupo 8	59
III.2. Resultados e Discussão	62
III.2.1. Clusters trinucleados de rutênio contendo alquinos coordenados	62
III.2.2. Adição de dppm em PPN2a–2i: formação de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{RCCPh-R}')] (1\text{a}–1\text{i})$	64
III.2.3. Descarbonilação dos clusters 1a–1f: formação dos clusters insaturados $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{R}'\text{-PhCCPh-R})] (2\text{a}–2\text{f})$	71
III.2.4. Reação de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{R}'\text{-PhCCPh-R})] (2\text{a}–2\text{f})$ com $\text{PPh}_3$ : formação do aduto saturado $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{R}'\text{-PhCCPh-R})] (3\text{a}–3\text{f})$	75
III.2.5. Reações de 2a–2b com outros nucleófilos	80
III.2.6. Reações de PPN1 e PPN2 com alquinos e CO	84
III.3. Polímeros para óptica não-linear	86

III.3.1. Incorporação do cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$ ( <b>2b</b> ) em polímeros	87
III.4. Conclusões	90
III.5. Parte Experimental	91
III.5.1. Solventes, materiais de partida e caracterização	91
III.5.2. Síntese dos clusters	92
III.6. Bibliografia	103
 <b>Capítulo IV: Investigações das propriedades eletrônicas dos clusters metálicos</b>	 107
IV.1. Modelos teóricos empregados para compreender as respostas de óptica não-linear	108
IV.1.1. Primeiros estudos	108
IV.1.2. Métodos de química quântica	109
IV.1.3. Análise qualitativa dos cálculos de orbitais moleculares	110
IV.1.4. Resultados e Discussão	111
IV.2. Espectroscopia eletrônica no UV-vis	114
IV.2.1. Resultados e Discussão	116
IV.3. Voltametria cíclica	119
IV.3.1. Conceitos básicos de voltametria cíclica	119
IV.3.2. Estudos de voltametria cíclica de complexos organometálicos	122
IV.3.3. Resultados e Discussão	125
IV.3.3.1. Alquinos livres	128
IV.3.3.2. Clusters insaturados ( <b>2a–2f</b> )	130

IV.3.3.3. Clusters saturados	141
IV.3.3.4. Outros clusters saturados trinucleados de rutênio	150
IV.4. Conclusões	158
IV.5. Parte experimental	160
IV.6. Bibliografia	161
<b>Capítulo V: Espectroscopia Não-linear</b>	<b>167</b>
V.1. Propriedades de óptica não-linear de 2ª ordem	168
V.1.1. Técnica de pó de Kurtz	168
V.1.2. Geração de 2º harmônico induzida a partir da aplicação de um campo externo ( <i>EFISH – Electric Field Induced Second-harmonic</i> )	171
V.1.3. Espalhamento hiper-Rayleigh ( <i>HRS</i> )	172
V.2. Propriedades de óptica não-linear de 3ª ordem	175
V.2.1. Geração de terceiro harmônico ( <i>THG</i> )	175
V.2.2. Mistura degenerada de quatro ondas ( <i>DFWM – Degenerate Four-wave Mixing</i> )	176
V.2.3. Chave óptica Kerr ( <i>OKG – Optical Kerr Gate</i> )	177
V.2.4. Técnica de <i>z-scan</i>	178
V.2.5. Conclusões sobre as técnicas	182
V.3. Resultados e Discussão	183
V.3.1. Tentativas de determinação da hiperpolarizabilidade molecular $\beta$ dos complexos trinucleados de rutênio pela técnica de espalhamento hiper-Rayleigh ( <i>HRS</i> )	183

V.3.2. Determinação dos índices de refração ( $n_2$ ) e absorção ( $\alpha_2$ ) não-lineares pela técnica de <i>z-scan</i>	184
V.4. Parte Experimental	195
V.4.1. Compostos estudados	195
V.4.2. Estudos de espalhamento hiper-Rayleigh ( <i>HRS</i> )	195
V.4.3. Estudos dos coeficientes de absorção e refração não-lineares pela técnica de <i>z-scan</i>	196
V.5. Bibliografia	197
 <b>Capítulo VI – Considerações Finais e Perspectivas</b>	 204

### Abreviaturas

$\text{PPh}_3$  – trifenilfosfina

dppa – bis(difenilfosfina)acetileno ( $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{PPh}_2$ )

dppb – 1,2-bis(difenilfosfina)butano ( $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ )

dppm – 1,2-bis(difenilfosfina)metano ( $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{PPh}_2$ )

$\text{PPh}_2\text{-py-2}$  – difenil-2-piridilfosfina

$\text{PCy}_3$  – tricicloexilfosfina

$\text{P(OMe)}_3$  – trimetilfosfito

$\text{PPh}_2\text{H}$  – difenilfosfina

$\text{PPNCl}$  – bis(trifenilfosfino)imínio

$\text{PhCCH}$  – fenilacetileno

$\text{Me}_3\text{NO}$  – óxido de trimetilamina

THF – tetraidrofurano

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  – diclorometano

ONL – óptica não-linear

HRS – espalhamento hiper-Rayleigh (*hyper Rayleigh Scattering*)

EFISH – geração do 2º harmônico induzida a partir da aplicação de um campo externo (*electric field induced second-harmonic generation*)

THG – geração de terceiro harmônico (*Third-harmonic generation*)

DFWM – mistura degenerada de quatro ondas (*degenerate four-wave mixing*)

OKG – chave óptica Kerr (*optical Kerr gate*)

CCD – cromatografia em camada delgada.

AE – análise elementar

calc.: valor calculado

exp.: valor experimental obtido

IV ( $\nu_{CO}$ ) – espectroscopia vibracional na região do infra-vermelho na região de frequência de estiramento de carbonila

vs - banda muito forte

s - banda forte

m - banda média

w - banda fraca

br - banda alargada

UV-vis – espectroscopia eletrônica na região do ultra-violeta

RMN – espectroscopia de ressonância magnética nuclear

RMN de  $^1H$  – ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN de  $^{31}P$  { $^1H$ } – ressonância magnética nuclear de fósforo desacoplado de hidrogênio

RMN de  $^{13}C$  – ressonância magnética nuclear de carbono

$\delta$  - deslocamento químico;  $J$  - constante de acoplamento em Hz

s - singleto

d - dubleto

t - tripleto

m - multipletto

*HOMO* – orbital molecular mais alto ocupado

*LUMO* – orbital molecular mais baixo desocupado

$E_{pc}$  – potencial de pico catódico

$E_{pa}$  – potencial de pico anódico

$E_{1/2}$  – potencial de meia onda

$i_{pc}$  – corrente de pico catódica

$i_{pa}$  – corrente de pico anódica

## ***Capítulo I***

# ***Teoria e Fenômeno de Óptica Não-linear***

“Faça as coisas o mais simples que você puder,  
porém não as mais simples.”

Albert Einstein, físico



## ***Teoria e Fenômeno de Óptica Não-linear***

### ***1.1. Histórico.***

Os primeiros experimentos que verificaram o princípio de óptica não-linear (ONL) foram realizados em 1875, quando John Kerr observou alterações no índice de refração do CS<sub>2</sub> ao colocar a amostra em um campo elétrico. Atualmente, esse efeito é conhecido como efeito Kerr.<sup>1</sup> Experimentos similares foram realizados por Pockels e col. entre 1883 e 1906, que verificaram o efeito do campo elétrico em quartzo, hoje denominado efeito Pockels ou eletroóptico.<sup>2</sup> Por um longo período, o fenômeno de ONL permaneceu restrito, fato que veio a se alterar a partir de 1960, com a descoberta do laser por Maiman.<sup>3</sup> O primeiro fenômeno de ONL constatado foi a geração do 2º harmônico, em 1961, quando Franken e col.<sup>4</sup> demonstraram que, ao incidir em quartzo um raio de luz vermelha proveniente de um laser de rubi ( $\lambda = 694,3$  nm), a componente emergente era ultravioleta ( $\lambda = 347,2$  nm), ou seja, a frequência do raio emergente era o dobro da inicial, e apesar da baixa eficiência do cristal como gerador de 2º harmônico, da ordem de 0,0001% nos melhores experimentos, novas perspectivas se abriram no campo de ONL.

Com o desenvolvimento de novas técnicas de espectroscopia não-linear foi possível detectar e compreender novos efeitos não-lineares, entre os quais a geração de harmônicos, as absorções multifotônicas e as amplificações paramétricas, mas sempre utilizando cristais inorgânicos (como KDP e LiNbO<sub>3</sub>) na realização dos experimentos. As primeiras experiências envolvendo espécies orgânicas foram realizadas com os benzopirenos (Rentzepis e Pao)<sup>5</sup> e posteriormente, com derivados de ácidos carboxílicos (Orlov)<sup>6</sup> e de aminas (Heilmair e col.).<sup>7</sup>

No final da década de 60, Kurtz e Perry introduziram uma técnica bastante versátil, mas de caráter semi-quantitativo, conhecida como técnica de pó de Kurtz<sup>8</sup> para analisar materiais microcristalinos com propriedades de geração de 2º harmônico. Isso possibilitou avaliar a atividade óptica de inúmeros compostos tanto inorgânicos como orgânicos, facilitando a definição, bem como a padronização da eficiência dos compostos. Em 1970, Jerphagnon e Kurtz desenvolveram uma análise quantitativa para os processos de interferências não-lineares em cristais, conhecida como método de franja de Maker.<sup>9</sup>

Estudos de geração do segundo harmônico através da indução por um campo elétrico (*EFISH*) foram iniciados por Hauchecorne e col.<sup>10</sup> para fluidos e adaptados por Levine<sup>11</sup> e Oudar<sup>12</sup> para soluções. Posteriormente, Persoons e Clays<sup>13</sup> deram nova dimensão aos estudos de geração de 2º harmônico de compostos em solução, através do espalhamento elástico de luz (técnica de *hyper-Rayleigh Scattering*). O estudo dos compostos em solução possibilitou um grande salto para a correlação entre a não-linearidade óptica e a estrutura da molécula, uma vez que a(s) incorporação(ões) dos compostos em matrizes hospedeiras sólidas não era(m) mais necessária(s).\*

Davydov e col.<sup>14</sup> desenvolveram os estudos pioneiros sobre o planejamento e a síntese de compostos orgânicos com performance para ONL e estabeleceram uma conexão entre o aumento da não-linearidade óptica e a transferência de densidade eletrônica em moléculas conjugadas assimétricas. Em 1976, Stauteret e col.<sup>15</sup> iniciaram estudos com polímeros  $\pi$ -conjugados para ONL e observaram altos coeficientes não-lineares de 3ª ordem para estes compostos. A partir desta nova abordagem que envolve o planejamento da molécula para a geração do fenômeno óptico, grandes companhias mundiais, como AT & T Bell Laboratories (EUA) e Centre d'Etudes des Télécommunications (França) passaram a investir maciçamente nesta área.

No final dos anos 70 e meados de 80, Chemla, Oudar, Levine e Bethea<sup>11,12,16</sup> estudaram uma variedade de compostos orgânicos, abrangendo sistemas com diferentes comprimentos, números de conjugações, geometrias, polaridades e grupos substituintes. Em paralelo aos estudos experimentais, tratamentos teóricos (semi-empíricos e *ab initio*) foram desenvolvidos, com o objetivo de correlacionar as susceptibilidades macroscópicas e/ou moleculares com as respectivas estruturas moleculares. Podem ser citadas, entre muitas, as modelagens desenvolvidas por Oudar e Chemla,<sup>12</sup> Pariser e Parr,<sup>17</sup> Pople,<sup>18</sup> e Hoffmann e col..<sup>19</sup>

A obtenção de novos materiais para ONL com enfoque tecnológico ou mesmo em pesquisa básica despertou a criatividade de um grande número de pesquisadores. Atualmente, sistemas derivados de complexos organometálicos,<sup>20</sup> sistemas híbridos orgânicos-inorgânicos,<sup>21,22</sup> filmes de Langmuir-Blodgett<sup>23</sup> e incorporações de cromóforos em matrizes poliméricas<sup>24</sup> e/ou vítreas<sup>21</sup> têm sido obtidos na busca de novos materiais. Embora existam

---

\* As técnicas de espectroscopia não-linear serão abordadas no capítulo V.

muitas perspectivas de utilização destes compostos em ONL, nenhum material, orgânico ou inorgânico, apresenta, atualmente, a combinação necessária para um sistema totalmente óptico. No entanto, no caso de materiais com propriedades ópticas não-lineares de 2ª ordem existem polímeros que apresentam susceptibilidades não-lineares de magnitude suficiente para serem utilizados em aplicações tecnológicas, o que fortalece as pesquisas neste ramo multidisciplinar da ciência.

## 1.2. Princípios de Óptica Não-linear.

Quando um campo eletromagnético incide em um material, pode gerar um novo campo eletromagnético alterado em amplitude, fase e frequência. No caso de meios dielétricos, o resultado é um deslocamento relativo das cargas positivas e negativas, ou seja, é induzida uma polarização. Em sistemas microscópicos (átomos ou moléculas) o deslocamento de densidade eletrônica resulta em um deslocamento das cargas, induzindo um momento de dipolo  $\mu$ , como ilustrado na figura I.1.

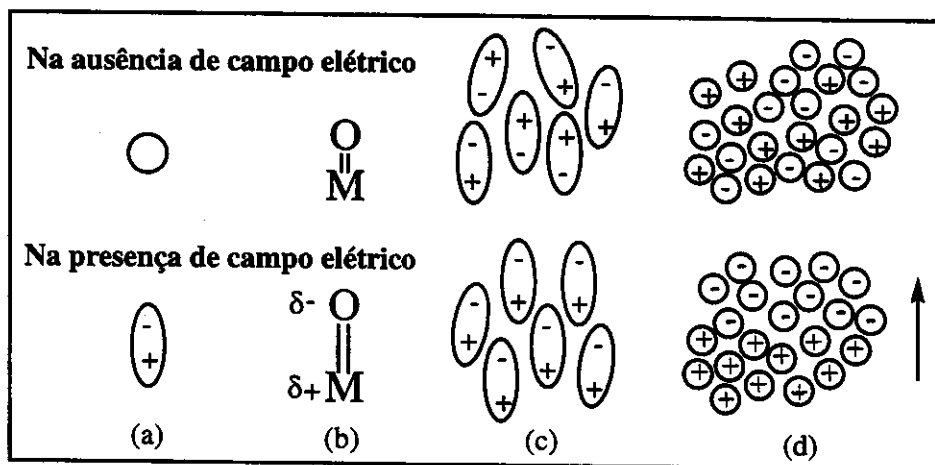


Figura I. 1. Diferentes mecanismos de indução da polarização.<sup>25</sup> a) redistribuição da densidade eletrônica; b) polarização da ligação; c) alinhamento de dipolo; d) separação de íons.

Para campos elétricos fracos, a magnitude do momento de dipolo, ou a polarização resultante ( $P$ ), é linearmente proporcional ao campo aplicado ( $E$ ).<sup>26</sup> No entanto, para campos elétricos fortes a polarização linear deixa de ser uma boa aproximação e deve ser considerada uma expansão não-linear para a polarização resultante, a qual é descrita por uma série de

potências. Assim, a polarização induzida através de um campo elétrico ( $E$ ) em um átomo ou uma molécula pode ser representada pela expansão de Taylor (equação I.1):

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} \hat{E}_j + \sum_{jk} \beta_{ijk} \hat{E}_j \hat{E}_k + \sum_{ijk} \gamma_{ijkl} \hat{E}_j \hat{E}_k \hat{E}_l + \dots \quad (I.1)$$

onde  $P_i$  é a polarização da molécula ao longo do eixo  $i$ , induzida pelas componentes do campo elétrico nas direções  $j$ ,  $k$  e  $l$ . Os coeficientes  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ijk}$ ,  $\gamma_{ijkl}$  são componentes de tensores representando as respostas moleculares:  $\alpha$  é a polarizabilidade linear,  $\beta$  e  $\gamma$  são as hiperpolarizabilidades de primeira e segunda ordens, respectivamente.

A figura I.2 ilustra, qualitativamente, as polarizações resultantes em função do campo aplicado.

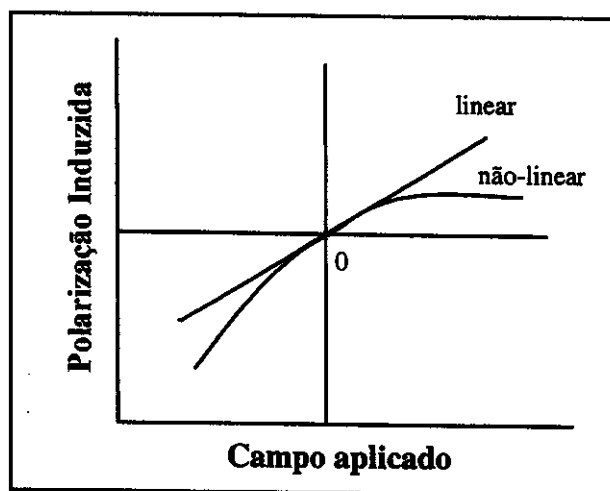


Figura I. 2. Polarizações induzidas em função do campo aplicado.<sup>25</sup>

Para descrever a polarização resultante em um meio macroscópico, ou seja, em um material, pode ser utilizada a expansão de Blombergen (equação I.2), equivalente à expressão I.1:

$$P_i = \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \hat{E}_j + \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \hat{E}_j \hat{E}_k + \sum_{ijk} \chi_{ijkl}^{(3)} \hat{E}_j \hat{E}_k \hat{E}_l \dots \quad (I.2)$$

onde  $P_i$  é a polarização do meio (material) resultante das componentes do campo  $E$  aplicado ( $\hat{E}_j, \hat{E}_k, \hat{E}_l$ ),  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade linear e  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são a segunda e a terceira susceptibilidades não-lineares, respectivamente. As susceptibilidades  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  têm origem nas correspondentes microscópicas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

Desta forma, cada termo das equações I.1 ou I.2 é responsável por diferentes formas de geração de luz, dependendo das características do meio em estudo, como a polarização, intensidade e frequência dos campos incidentes. Absorção não-linear, retificação óptica, geração de harmônicos, efeito Kerr, efeito Pockels, espalhamento Raman, Brillouin e Rayleigh são alguns dos fenômenos pertencentes ao campo da óptica não-linear.<sup>21</sup> A tabela abaixo ilustra algumas componentes dos tensores  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  e as respectivas respostas ópticas a elas associadas.

Tabela I.1. Susceptibilidades não-lineares  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  e os respectivos efeitos e aplicações.

Susceptibilidade	Processo óptico não-linear	Aplicação <sup>27,28,29</sup>
$\chi_{ijk}^{(2)}(0; \omega, -\omega)$	retificação óptica	dispositivo híbrido biestável
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	eletroóptico (efeito Pockels)	moduladores ópticos
$\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)$	duplicador de frequência	geração de 2º harmônico
$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_b; \omega_a, \omega_b)$	misturador de frequência	amplificadores paramétricos
$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_a; \omega_b, -\omega_b, \omega_a)$	espalhamento Raman, Brillouin e Raman eletrônico	espectroscopia não-linear
$\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	mistura degenerada de 4 ondas (DFWM)	transistores ópticos
$\text{Im}\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$	absorção de dois fótons	limitadores ópticos
$\chi_{ijkl}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	triplicador de frequência	geração de 3º harmônico
$\chi_{ijkl}^{(3)}(-2\omega; 0, \omega, \omega)$	Campo elétrico induzido através da geração de 2º harmônico (EFISH)	geração de 2º harmônico

Considerando o fenômeno  $\chi^{(2)}_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ , a polarização resultante induzida leva à duplicação da frequência, isto é, a  $2\omega$ . Este processo é chamado de ‘mistura de três ondas’, pois dois fótons com frequência  $\omega$  combinam-se para gerar um único fóton com frequência  $2\omega$ . Esta análise pode ser estendida para os termos de terceira ou de maior ordem, ou seja, um processo de terceira ordem envolve uma ‘mistura de quatro ondas’ e assim consecutivamente.

A seguir são ilustrados esquematicamente alguns dos efeitos ópticos descritos na tabela I.1 e as estruturas dos compostos que apresentam estes efeitos.

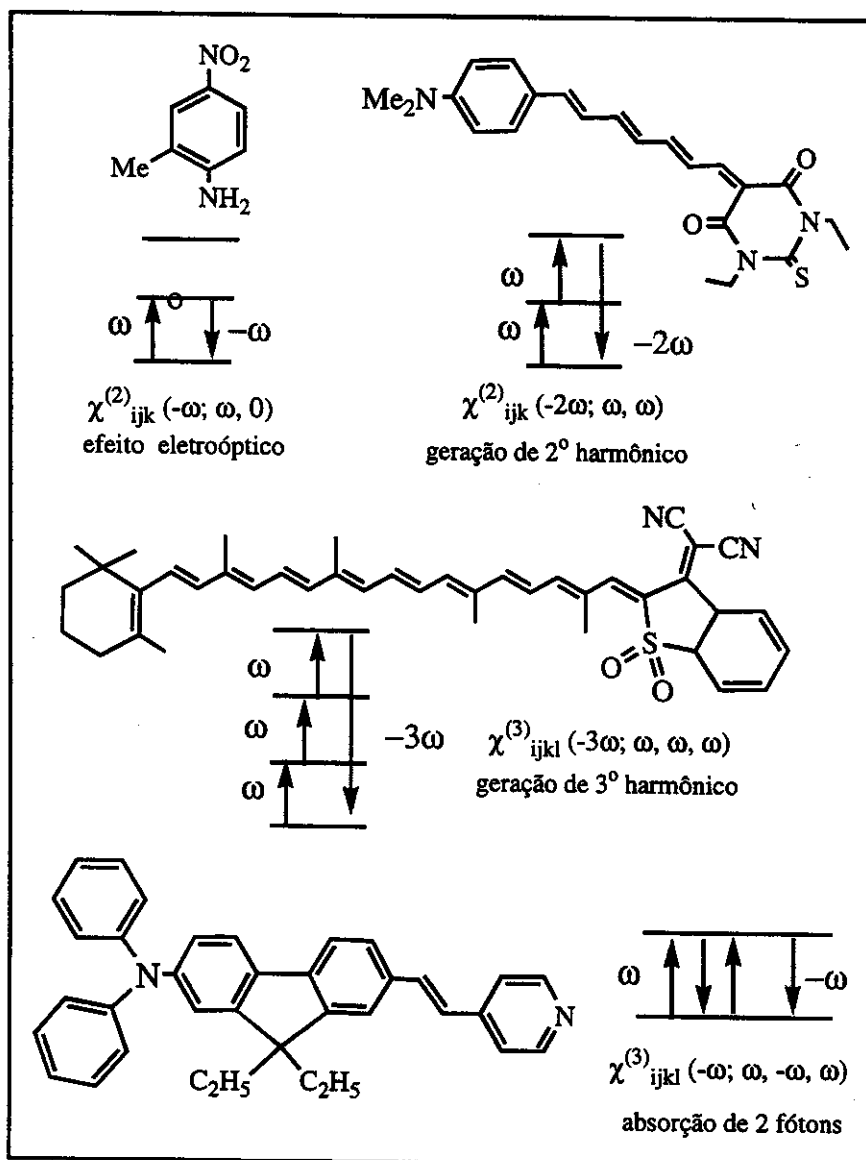


Figura I. 3. Compostos e as respectivas respostas não-lineares.<sup>20a,29,30,31</sup> Os estados virtuais de transição não foram considerados nos esquemas ilustrados.<sup>32</sup>

Para um sistema exibir os fenômenos de ONL de 2ª ordem,  $\chi^{(2)}$  (ou  $\beta$ ) tem que ser diferente de zero e para isto, é necessário que o composto não apresente centro de simetria. O mesmo não é obrigatório para  $\chi^{(3)}$  (ou  $\gamma$ ), ou seja, a espécie pode possuir centro de simetria e apresentar os efeitos de ONL de 3ª ordem.

A figura I.4 ilustra as polarizações resultantes em função da direção do campo elétrico aplicado em sistemas simétricos e assimétricos.<sup>26</sup> Nota-se que para o composto simétrico (benzeno) a polarização resultante é independente da direção do campo E. Já para o composto assimétrico (A-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-D), a polarização depende da direção do campo.

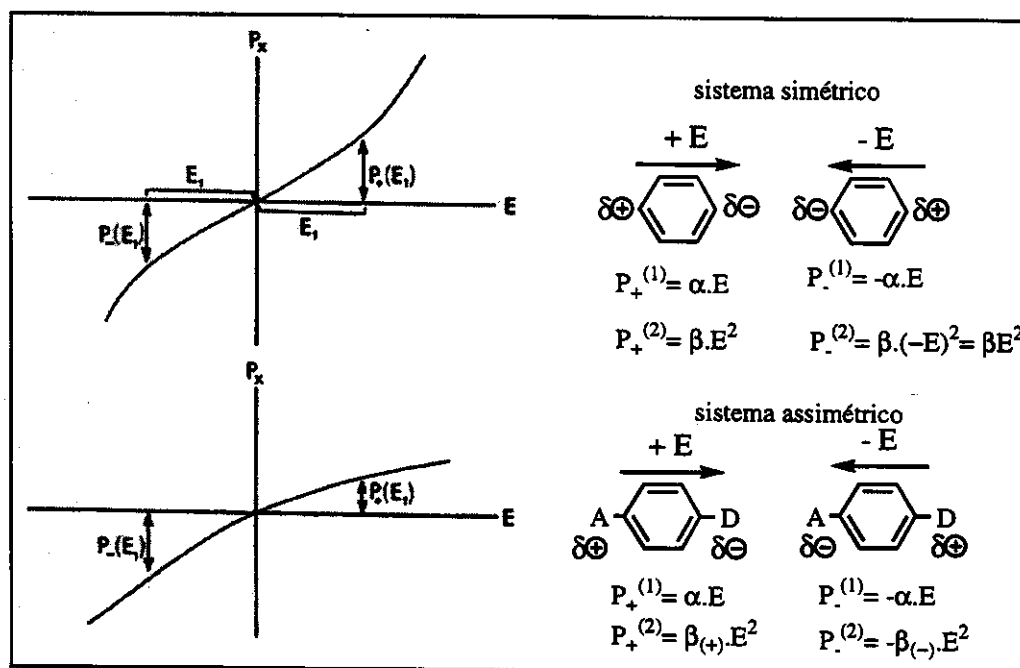


Figura I. 4. Ilustração esquemática da polarização em função do campo elétrico em sistemas centrossimétricos e não-centrossimétricos.<sup>26</sup>

Convém destacar que, do ponto de vista macroscópico, mesmo moléculas que não contêm um centro de inversão, isto é, para as quais  $\beta \neq 0$ , podem se organizar em uma estrutura simétrica, resultando em  $\chi^{(2)}_{ijk} = 0$ . Outro ponto interessante a ser notado é que todas as moléculas ou meios macroscópicos apresentam respostas não-lineares de 3ª ordem diferentes de zero, independentemente da simetria, mas é observado que para meios anisotrópicos, os tensores  $\chi^{(3)}_{ijkl}$  podem ser otimizados.

### ***1.3. Planejamento de compostos para otimizar as respostas ópticas não-lineares.***

Um grande número de materiais inorgânicos têm sido investigados para fins de ONL e utilizados como moduladores e interruptores ópticos,<sup>33</sup> entretanto, neste trabalho a abordagem se restringirá ao planejamento de compostos orgânicos e organometálicos, e quando possível, à comparações com os compostos inorgânicos.

Os materiais orgânicos mostram-se como uma alternativa viável aos sólidos inorgânicos, uma vez que podem apresentar respostas ópticas mais rápidas (ordem de ns), menores custos de preparação e maior flexibilidade nas sínteses, podendo ser obtidos na forma de filmes ultrafinos.<sup>34</sup>

De uma maneira geral, as propriedades ópticas não-lineares dos compostos orgânicos (e/ou organometálicos) resultam da deformação ou polarização das nuvens eletrônicas de cada molécula. Considerando um sistema orgânico insaturado, os elétrons  $\pi$  presentes no composto podem deslocalizar-se sobre a cadeia insaturada, promovendo altos coeficientes não-lineares, mesmo em condições não-ressonantes.<sup>26</sup>

Esses compostos diferenciam-se, portanto, dos materiais inorgânicos cujas respostas não-lineares podem ser decorrentes de distorções ou vibrações do retículo cristalino.<sup>35</sup>

#### ***1.3.1. Não-linearidades de 2ª ordem ( $\beta$ e $\chi^{(2)}$ ).***

Como mencionado anteriormente (seção I.2.), para um sistema exibir respostas não-lineares de 2ª ordem ( $\beta$  e  $\chi^{(2)}$  diferentes de zero) é necessário que a molécula não apresente centro de simetria e que não cristalize em grupos espaciais centrossimétricos. Desta forma, a investigação das propriedades ópticas microscópicas (moleculares) representa a primeira etapa do desenvolvimento de sistemas com aplicações práticas.

Estudos qualitativos relacionando as componentes da hiperpolarizabilidade microscópica do tensor  $\beta$  aos coeficientes não-lineares macroscópicos [ $\chi^{(2)}$ ] para vários sistemas cristalinos foram inicialmente realizados por Shigorin e Shipulo,<sup>32</sup> e posteriormente confirmados por Zyss e Oudar.<sup>36</sup> Os objetivos destes estudos consistiram em investigar e



determinar quais os grupos espaciais de cristalização promoviam as respostas não-lineares de 2ª ordem mais eficientes, correlacionando a dependência dos coeficientes não-lineares com a geometria da molécula no retículo cristalino.

Desde Davydov e col., muitos esforços têm sido realizados visando a compreensão entre a não-linearidade óptica e a estrutura molecular dos compostos. As seguintes propriedades estruturais, para a otimização de  $\beta$  em sistemas orgânicos, foram identificadas por Oudar.<sup>37</sup>

1) conjugação eletrônica. Quanto maior a conjugação do sistema (elétrons  $\pi$ ) maior pode ser o efeito de  $\beta$ .

2) transferência de carga. A presença de grupos substituintes doadores ou receptores de densidade eletrônica na cadeia orgânica conjugada leva a um aumento, em alguns casos, substancial do valor de  $\beta$ .

3) estrutura molecular não-centrossimétrica. Para um sistema exibir fenômeno de ONL de 2ª ordem é necessário que exista assimetria eletrônica na molécula.

A figura I.5 abaixo exemplifica de maneira genérica um sistema molecular idealizado para ONL: um substituinte doador (D) e um receptor (A) interligados por uma ponte orgânica conjugada. É interessante ressaltar que grande parte dos compostos até hoje sintetizados para fins de ONL de 2ª ordem baseia-se neste modelo.

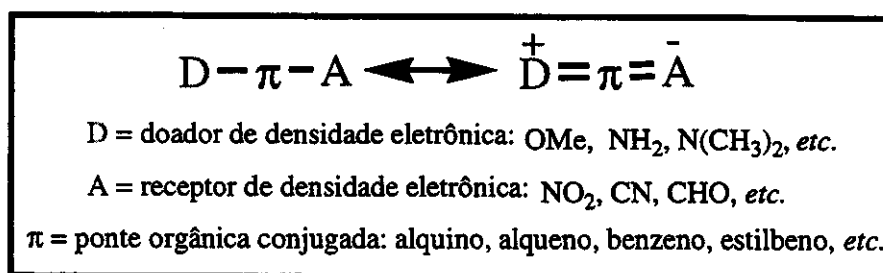


Figura I. 5. Representação de um sistema molecular assimétrico idealizado para ONL.<sup>38</sup>

Sistemas do tipo D- $\pi$ -A também são denominados sistemas *push-pull*.

As avaliações do tensor  $\beta$ , realizadas com o auxílio de modelagens cálculo-numéricas e de dados experimentais, sugerem que a componente  $\beta$  é composta de dois termos (equação I.3):<sup>32</sup>

$$\beta = \beta_{AD} + \beta_{TC} \quad (I.3)$$

onde  $\beta_{AD}$  é o termo aditivo relacionado à assimetria de carga induzida pela presença dos grupos substituintes, e  $\beta_{TC}$  é o termo relacionado à transição do estado eletrônico fundamental para o estado eletrônico excitado, induzida pela radiação eletromagnética.

As contribuições relativas de  $\beta_{AD}$  e  $\beta_{TC}$  são determinadas pelas características individuais dos grupos substituintes (doadores e receptores de densidade eletrônica) presentes na molécula.

O termo  $\beta_{TC}$  descreve o *modelo de dois níveis eletrônicos* o qual caracteriza a molécula através dos seus orbitais de fronteira (*HOMO* e *LUMO*) e considera que uma das componentes tensoriais domina a resposta não-linear (a transferência de carga ocorre em uma direção preferencial da molécula).  $\beta_{TC}$  é descrito matematicamente por:<sup>37</sup>

$$\beta_{TC} = \frac{3 e^2}{2 m} \frac{\hbar \omega_{ef} f \Delta \mu}{[(\hbar \omega_{ef})^2 - (2\hbar \omega)^2] + [(\hbar \omega_{ef})^2 - (\hbar \omega)^2] + \Gamma} \quad (I.4)$$

onde  $e$  é a carga eletrônica,  $m$  é a massa,  $\omega$  é a energia do fóton da luz incidente,  $\omega_{ef}$  é a diferença de energia entre o estado fundamental (f) e o primeiro estado excitado (e),  $f$  é a força do oscilador na transição,  $\Delta \mu$  é a diferença entre os momentos de dipolo dos estados eletrônicos excitado e fundamental e  $\Gamma$  é o fator de *damping*.

Reorganizando a equação I.4, pode-se obter as hiperpolarizabilidades associadas à geração do 2º harmônico (I.5) e ao efeito eletroóptico (I.6):

$$\beta_{TC}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{\omega_{ef}^4}{(\omega_{ef}^2 - 4\omega^2) + (\omega_{ef}^2 - \omega^2)} \beta(0) \quad (I.5)$$

$$\beta_{TC}(-\omega; \omega, 0) = \frac{\omega_{ef}^2 (3\omega_{ef}^2 - \omega^2)}{3(\omega_{ef}^2 - \omega^2)^2} \beta(0) \quad (I.6)$$

$$\beta(0) = \frac{3 \Delta\mu_{ef} W^2}{\hbar \omega_{ef}} \quad (I.7)$$

onde  $\beta(0)$  é a primeira hiperpolarizabilidade intrínseca livre de dispersão (fator estático) e  $W$  é a energia da transição óptica.

De acordo com a equação I.7, o tensor  $\beta$  é diretamente proporcional à força do oscilador e à diferença entre os momentos de dipolo dos estados eletrônicos excitado e fundamental. É evidente também que o valor de  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$  se torna maior quando a frequência da luz incidente  $\omega$  ou a frequência de geração do 2º harmônico ( $2\omega$ ) se aproxima da frequência  $\omega_{ef}$  da transição eletrônica ( $\omega \rightarrow \omega_{ef}$  ou  $2\omega \rightarrow \omega_{ef}$ ). É comum este aumento por ressonância dominar a primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$ , dificultando comparações da 1ª hiperpolarizabilidade de diferentes compostos. Portanto, com os resultados experimentais de  $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ ,  $\omega_{ef}$  e  $\omega$  pode-se calcular a primeira hiperpolarizabilidade estática (intrínseca),  $\beta(0)$ , do composto, a qual é independente da frequência da luz incidente. Deve-se ressaltar que a equação I.4, só é válida para sistemas fora da ressonância.

O mecanismo físico envolvido na não-linearidade em transferências de carga ( $\beta_{TC}$ ) pode ser esquematizado de forma simplificada em termos das estruturas de ressonância de Mulliken como ilustrado abaixo. Quando um campo oscilante é aplicado nos elétrons  $\pi$  de uma molécula do tipo D- $\pi$ -A, o fluxo de carga é induzido em uma direção. A transferência de densidade eletrônica na molécula atua como um 'diodo óptico' promovendo uma resposta não-linear assimétrica.<sup>32</sup>

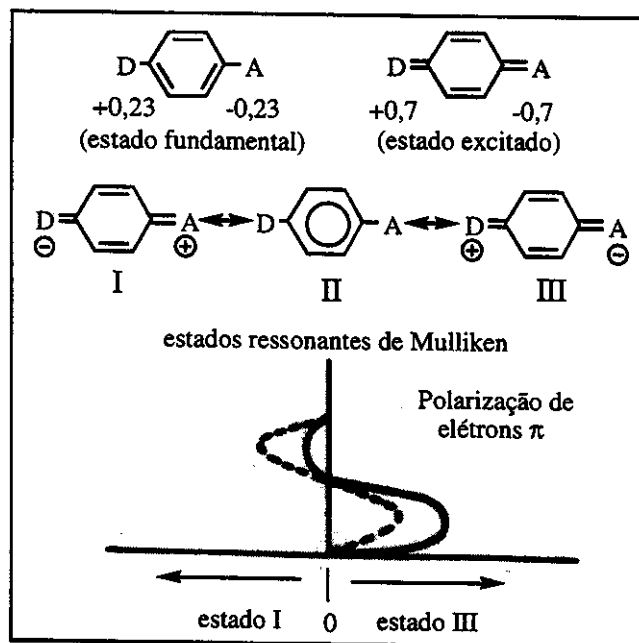
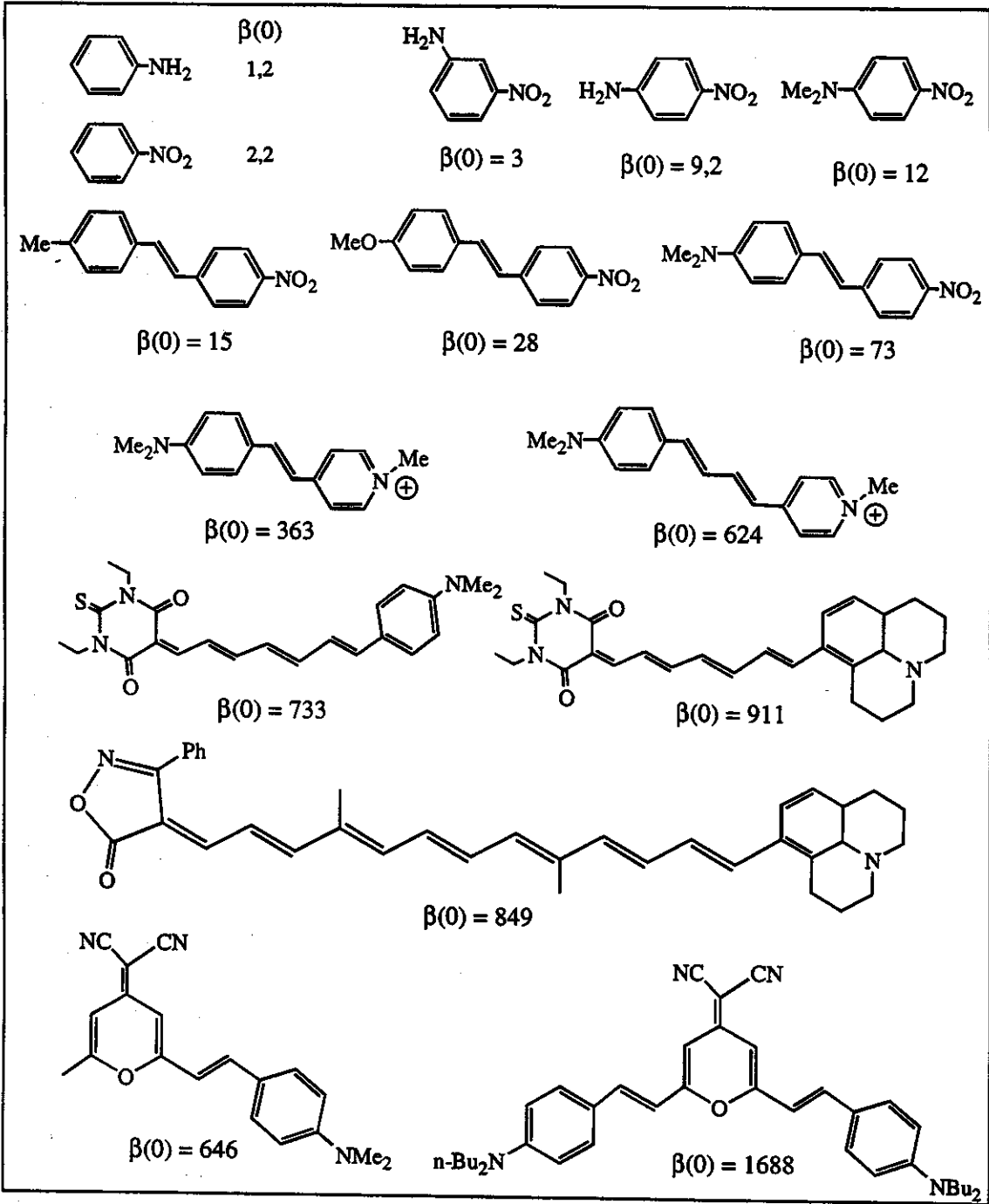


Figura I. 6. Estruturas de ressonância de Mulliken que explicam  $\beta_{TC}$ .

Os estados I, II e III correspondem a situações extremas. Caso I: um elétron é transferido de um grupo receptor para um grupo doador (extremamente improvável), caso II: estado neutro e caso III: transferência de um elétron de um grupo doador para um grupo receptor. A polarização representada pela curva pontilhada é referente a um sistema simétrico.<sup>32</sup>

Os primeiros trabalhos exemplificando o modelo de Oudar ( $\beta_{TC}$ ) com ênfase em ONL de 2ª ordem foram desenvolvidos com os derivados de benzeno e estilbeno.<sup>12,16,37</sup> Como ilustrado na figura I.7, verifica-se que ao aumentar a cadeia orgânica conjugada, valores mais acentuados de  $\beta(0)$  são observados. Alterações nos grupos substituintes também influenciam a resposta não-linear, como proposto por Oudar.<sup>37</sup>



**Figura I. 7. Hiperpolarizabilidades moleculares  $\beta(0)$  para diferentes compostos com diferentes conjugações.** <sup>12,16,39</sup> Valores de  $\beta(0) \times 10^{-30}$  esu. Não foi levado em consideração o fato de que as medidas de  $\beta$  foram realizadas em condições diferentes.

O termo  $\beta_{AD}$  é proveniente da não-linearidade intrínseca de cada substituinte que compõe a molécula e que pode contribuir para a resposta não-linear do sistema.<sup>32</sup> Encontram-se na figura I.8 alguns exemplos de valores do termo  $\beta_{AD}$ .

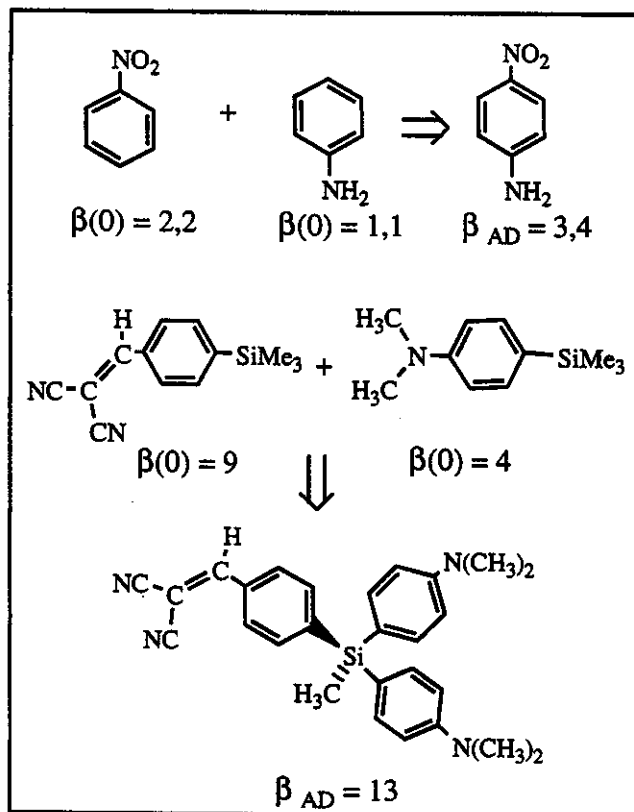


Figura I. 8. Valores de  $\beta_{AD}$  para a *p*-nitroanilina<sup>29</sup> e um composto de silício.<sup>40</sup> Coeficientes  $\beta \times 10^{-36}$  esu.

Matematicamente, o tensor  $\beta_{AD}$  pode ser representado pelo modelo vetorial aditivo representado pela soma vetorial:<sup>40</sup>

$$\beta_{AD} = \frac{(\vec{\beta}_1 + \vec{\beta}_2)(\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2)}{\|\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2\|} \quad (I.9)$$

onde  $\beta_1$  e  $\beta_2$  representam as hiperpolarizabilidades de cada porção ou grupo substituinte, e  $\mu_1$  e  $\mu_2$  os respectivos momentos de dipolo.

Em ligações heteroatômicas, o efeito indutivo promove um fluxo de carga em direção ao átomo mais eletronegativo, produzindo uma distribuição de carga assimétrica. Para pequenas diferenças de eletronegatividade, o efeito não se propaga para outras ligações e o valor da contribuição do termo aditivo é coerente, porém quando existem acentuadas diferenças de eletronegatividade entre os átomos ligados, o efeito indutivo propaga-se para as outras ligações do composto, o que induz a desvios no termo  $\beta_{AD}$ .

### 1.3.2. Estratégias sintéticas de compostos para ONL de 2ª ordem.

Em sua grande maioria, os sistemas orgânicos e organometálicos estudados para fins de ONL são compostos planos e unidimensionais, que formam sistemas do tipo *push-pull* (D- $\pi$ -A), e cuja hiperpolarizabilidade intrínseca,  $\beta(0)$ , é determinada pelo *modelo de dois níveis eletrônicos*.

As estratégias adotadas na síntese dessas moléculas visam gerar compostos que, no estado sólido, apresentem estruturas cristalinas não-centrossimétricas. Entre estas estratégias podem ser citadas:<sup>34</sup>

1) a introdução de centros quirais na molécula. Trata-se de uma estratégia bastante utilizada na obtenção de enantiômeros opticamente puros que cristalizam em grupos pontuais não-centrossimétricos.

2) a incorporação à estrutura molecular de fragmentos volumosos. Fragmentos volumosos e anfifílicos ligados à molécula normalmente levam à cristalização em grupos não-centrossimétricos.

3) a síntese de compostos contendo sítios que podem formar ligações de hidrogênio. Ligações de hidrogênio intermoleculares são eficientes ferramentas no favorecimento de empacotamentos acêntricos.

4) a inclusão das moléculas em cavidades hospedeiras. A incorporação de substratos em cavidades hospedeiras, como ciclodextrinas (CD), tiouréia, peneiras moleculares e outros pode induzir ao alinhamento molecular acêntrico do substrato convidado (sistema do tipo *guest-host*).

A figura I.9 ilustra um exemplo de cada estratégia citada.

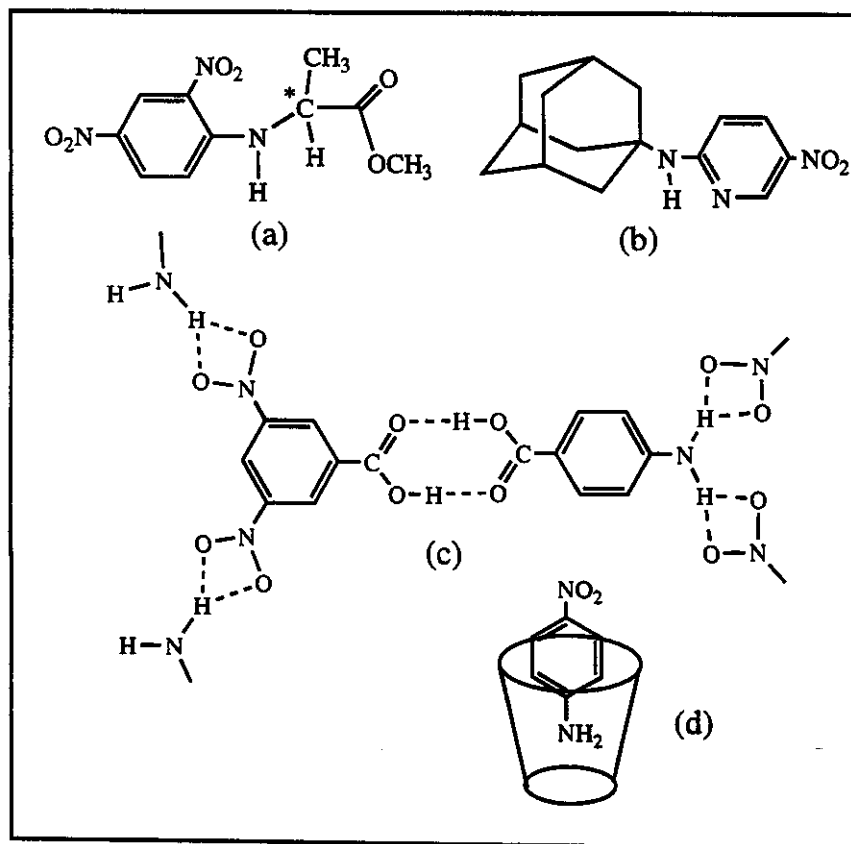


Figura I. 9. Representações:<sup>40</sup> a) centro quiral; b) grupo volumoso (adamanteno); c) ligações de hidrogênio/co-cristalização; d) sistema hospedeiro-convidado: *p*-nitroanilina em CD.

Outras alternativas aos sistemas *push-pull* convencionais incluem:

1) os sistemas *trans*-conjugados, como por exemplo os derivados de chalconas,<sup>40,41</sup> (figura I.10 a, b) que contêm três grupos funcionais na molécula (uma carbonila e dois grupos substituintes R e R'); dois grupos não são conjugados entre si, embora haja comunicação entre eles através um terceiro grupo.

2) os sistemas *octopolares*,<sup>42</sup> isto é, que não possuem momento de dipolo (figura I.10c).

3) os compostos mesoiônicos,<sup>43</sup> que apresentam separação de carga (figura I.10d).

Ainda no âmbito do design molecular é importante ressaltar que em sistemas com transferência de carga em planos unidimensionais é bem estabelecido que, mesmo para orientações moleculares não-centrossimétricas, apenas 38% da componente do tensor  $\beta$  (no



câso  $\beta_{xxx}$ ) é utilizado no processo de casamento de fases. Devido a esta perda de não-linearidade óptica, torna-se necessário buscar novas moléculas aplanares que induzam a empacotamentos não-centrossimétricos em sintonia com as propriedades de casamento de fase do composto. Alguns sistemas do 'tipo- $\Lambda$ ' 'tipo-telhado' e mistos<sup>40,44</sup> (figura I.10e, f, g) exemplificam estas classes de compostos.

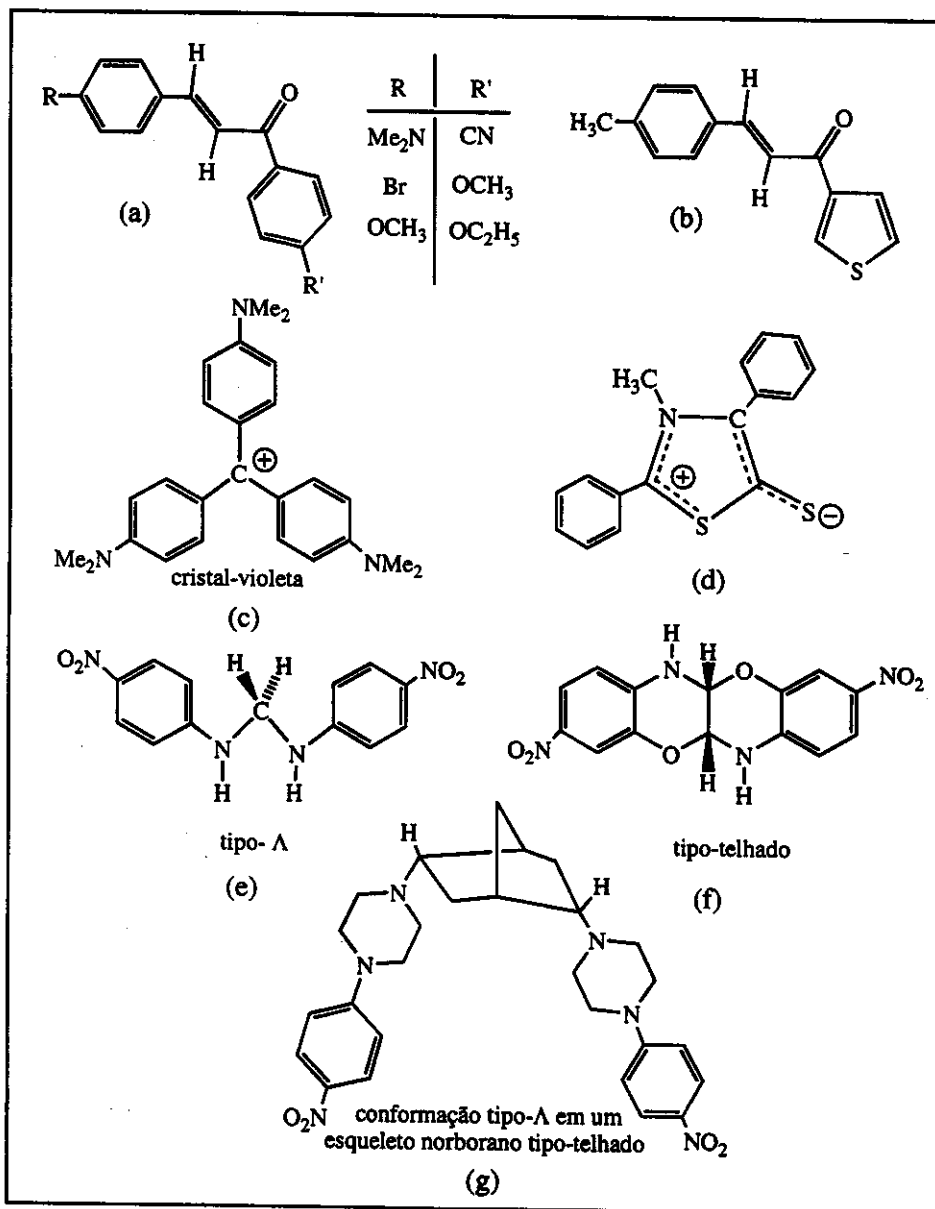


Figura I. 10. a) e b) sistemas *trans*-conjugados;<sup>41a</sup> c) molécula octopolar;<sup>42</sup> d) composto mesoiônico;<sup>43</sup> e) composto do tipo- $\Lambda$ ; f) composto do tipo telhado; e) sistema misto envolvendo conformação do tipo- $\Lambda$  e esqueleto do tipo-telhado.<sup>40,44</sup>

### 1.3.3. Não-linearidades de 3ª ordem ( $\gamma$ e $\chi^{(3)}$ ).

Embora os estudos de ONL de 3ª ordem tenham se iniciado por volta dos anos 60, através de medidas do efeito óptico Kerr, o interesse neste ramo de pesquisa tem sido menor quando comparado aos fenômenos de ONL de 2ª ordem.<sup>45,46</sup> No entanto, nos últimos 10 anos, o volume de investimentos e de investigações em novos materiais para processos de 3ª ordem tem aumentado rapidamente, devido ao forte interesse tecnológico em sistemas ou sinais totalmente ópticos.

Apesar da compreensão apenas parcial da relação entre estrutura molecular e o fenômeno óptico não-linear, sabe-se que é inerente a todos os materiais exibirem respostas não-lineares de 3ª ordem diferentes de zero, não sendo necessárias estruturas moleculares não-centrossimétricas, transferências de cargas intramoleculares ou qualquer alinhamento no material.

Hermann e Ducuing<sup>47,48</sup> foram os pioneiros nos estudos de geração de 3º harmônico, e descreveram as susceptibilidades  $\chi^{(3)}$  para o  $\beta$ -caroteno e para sistemas derivados de alcanos ( $C_nH_{2n+2}$ ) e cicloalcanos ( $C_nH_{2n}$ ). Através destes e de outros estudos<sup>49</sup> foi possível demonstrar que as não-linearidades ópticas de 3ª ordem de compostos que apresentam elétrons  $\pi$  são consideravelmente maiores que as dos compostos saturados análogos.

Rustagi e Ducuing<sup>49</sup> propuseram o *modelo do elétron livre* para a hiperpolarizabilidade  $\gamma$  em sistemas poliméricos lineares  $\pi$ -conjugados. Neste modelo, considera-se que os elétrons se movem em uma caixa unidimensional de dimensão  $L$  (eixo principal da molécula), sendo esta deslocalização susceptível ao campo elétrico aplicado. A energia da molécula é obtida através da teoria da perturbação e, a partir de aproximações adequadas, chega-se ao termo  $\gamma$ , representado pela expressão I.9:

$$\gamma = \frac{256 \cdot L^{10}}{45 a_0^3 \cdot e^2 \cdot \pi^6 \cdot N^5} \quad (I.9)$$

onde:  $L$  é o comprimento da 'caixa',  $a_0$  é o raio de Bohr,  $N$  é o número de ligações duplas e  $\pi$  é o número de elétrons  $\pi$ , sendo igual a  $2N$ .

Apesar da aparente simplicidade matemática proporcionada pelo *modelo do elétron livre*, a metodologia permite uma compreensão adequada da hiperpolarizabilidade  $\gamma$  de muitos sistemas poliméricos. As limitações do modelo<sup>50</sup> estão associadas aos efeitos de saturação (determinados pela extensão da conjugação), à geometria da molécula, à deslocalização dos elétrons  $\pi$ , à assimetria eletrônica e à presença de defeitos eletrônicos.<sup>50,51</sup>

Estudos conduzidos por Oudar e col.<sup>12,37,52</sup> na averiguação das hiperpolarizabilidades  $\gamma$  de compostos derivados do benzeno e do estilbeno, mostraram que os valores mais acentuados de  $\gamma$  foram diretamente proporcionais à conjugação eletrônica, ao efeito mesomérico dos substituintes e às transferências de carga intramoleculares, isto é, tendências semelhantes às observadas para o tensor  $\beta$ .

Cheng e col.<sup>53,54</sup> corroboraram esses resultados estudando uma variedade de compostos derivados de sistemas benzílicos, acetilênicos, estirênicos entre outros. Desta forma, mesmo que o modelo de dois níveis eletrônicos ( $\beta_{TC}$ ) seja insuficiente para prever as respostas de 3ª ordem, há inúmeros indícios, teóricos e experimentais, que constataam a forte dependência de  $\gamma$  com a deslocalização de elétrons  $\pi$  na molécula.

Mais recentemente, Marder e col.<sup>55</sup> descreveram a magnitude dos tensores  $\gamma$  para sistemas poliênicos estendidos contendo substituintes doadores e receptores de densidade eletrônica e constataam uma forte correlação entre as propriedades de óptica linear e não-linear ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) baseada na estrutura molecular dos compostos.

### 1.3.4. Estratégias de síntese de compostos com propriedades de ONL de 3ª ordem.

Há muitas perspectivas, tanto em modelagens computacionais, como no planejamento sintético de novos materiais eficientes para ONL de 3ª ordem. Porém, até o momento, os compostos mais estudados são polímeros orgânicos planos  $\pi$ -conjugados, centrossimétricos ou não, em especial os poli(diacetilenos) (PDA) e os politiofenos (PT). Alguns exemplos de polímeros  $\pi$ -conjugados (tradicionais) investigados para ONL de 3ª ordem estão ilustrados na figura I.11.<sup>46</sup>

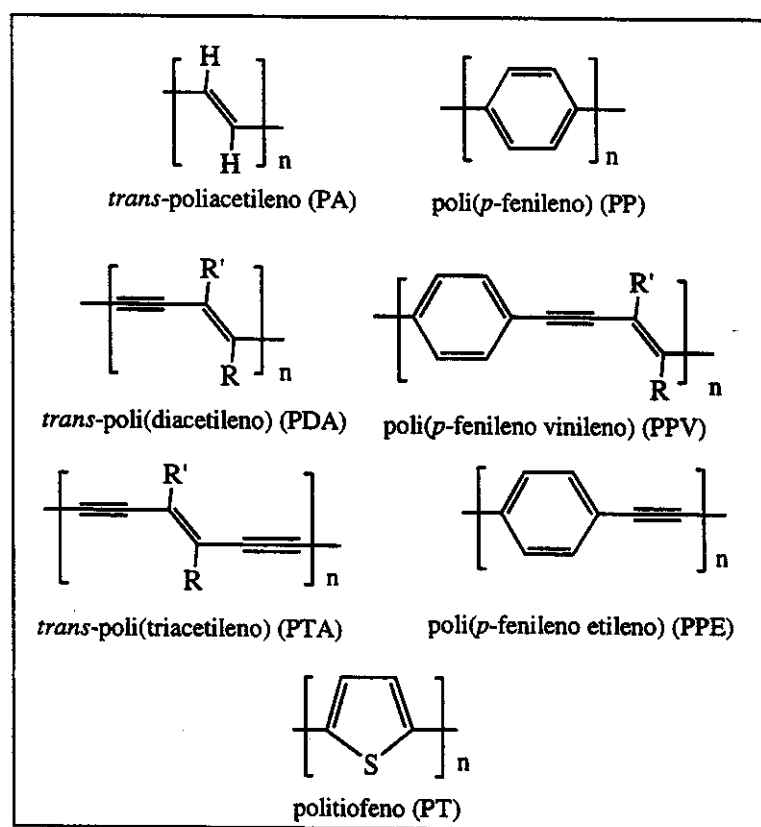


Figura I. 11. Estruturas de polímeros investigadas para ONL de 3ª ordem.<sup>46</sup>

Além dos materiais poliméricos convencionais, podem ser citadas várias classes de compostos atualmente investigadas para ONL de 3ª ordem, como os nanotubos de carbono ( $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  e outros),<sup>56</sup> cubanos metálicos,<sup>57</sup> metaloftalocianinas,<sup>58</sup> metaloporfirinas,<sup>59</sup> materiais mesogênicos (cristais líquidos),<sup>60</sup> blendas poliméricas,<sup>61</sup> complexos organometálicos<sup>20,62</sup> e metalorgânicos,<sup>63</sup> polímeros organometálicos,<sup>64</sup> polímeros não-tradicionais  $\pi$ -conjugados

(pólisilanos),<sup>21,46</sup> estruturas vítreas e outras.<sup>21</sup> Alguns exemplos destes compostos estão ilustrados na figura abaixo.

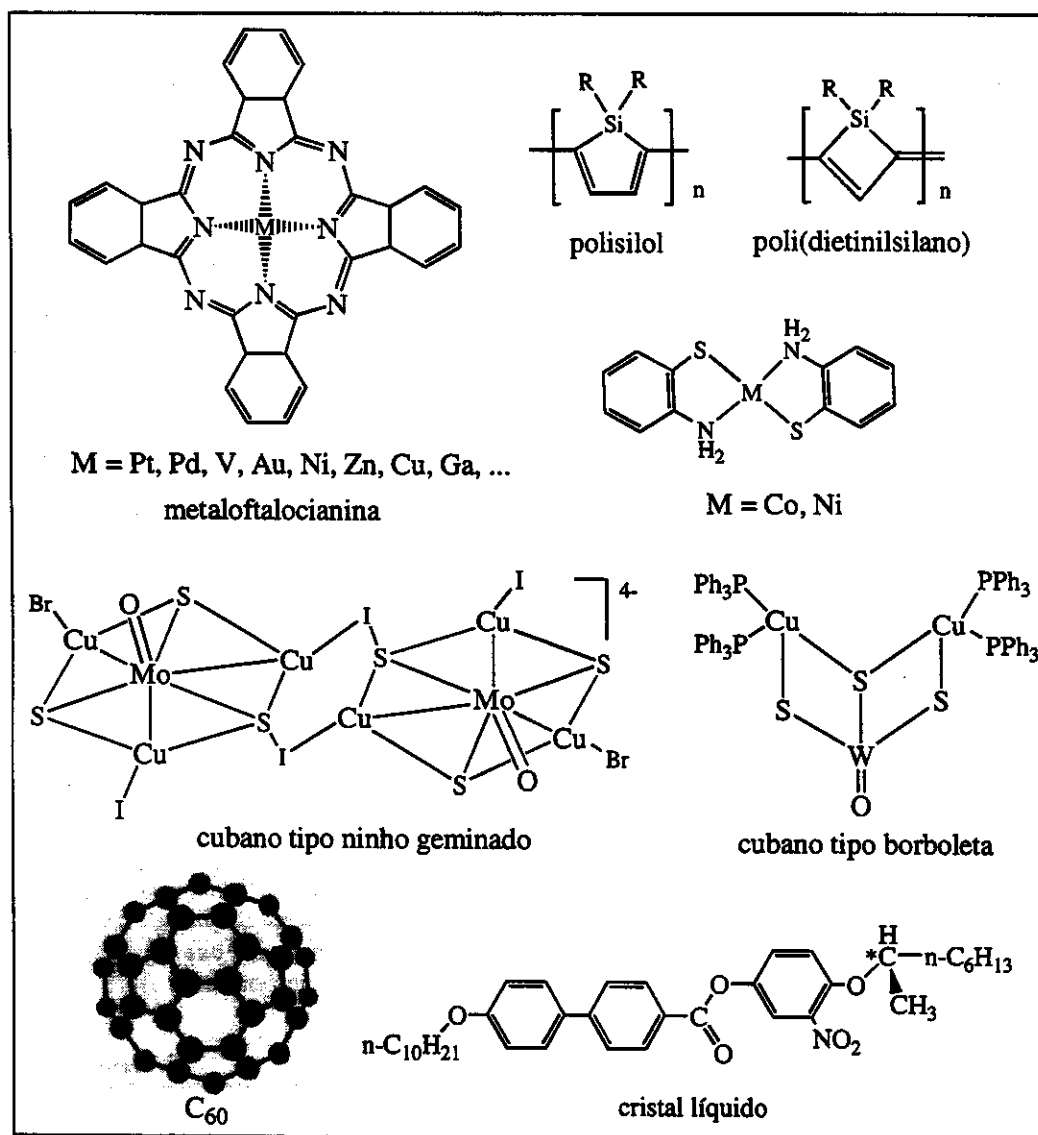


Figura I. 12. Alguns exemplos de compostos investigados para ONL de 3ª ordem.<sup>34a,46,56,57,58,60</sup>

## 1.4. Complexos Organometálicos para ONL.

### 1.4.1. Razões para a utilização de complexos organometálicos em ONL.

A utilização de complexos organometálicos para óptica não-linear tem mostrado grande potencialidade nos últimos anos.<sup>20,34</sup> A incorporação de metais em sistemas orgânicos destinados à ONL abre perspectivas únicas de estudos, pois introduzem novas variáveis no planejamento molecular de sistemas ópticos.

Complexos organometálicos podem apresentar propriedades ópticas semelhantes às dos compostos orgânicos (figuras de mérito, respostas ultra-rápidas, *etc.*) e além disto, o(s) sítio(s) metálico(s) incorporado(s) nas moléculas permitem a manipulação de variáveis interessantes para ONL, entre as quais podem ser citadas:

1) a diferença de eletronegatividade entre o metal e o ligante. Esta diferença de eletronegatividade intrínseca existente entre o(s) metal(is) e o(s) ligante(s) pode favorecer, ou mesmo acentuar a deslocalização eletrônica no composto, induzindo a polarizações. Interações intramoleculares são esperadas em complexos organometálicos devido à sobreposição entre os orbitais do ligante (elétrons  $\pi$ ) e os orbitais do metal (elétrons  $d$ ).

2) a transferência de densidade eletrônica do metal para o ligante (TCML) ou do ligante para o metal (TCLM). Quanto mais intensas as transições de transferência de carga maior pode ser a resposta não-linear ( $\beta$  ou  $\gamma$ ).

3) baixa energia do composto no estado eletrônico excitado. Muitos complexos organometálicos têm estados eletrônicos excitados de baixa energia, e com acentuados momentos de dipolo ( $\Delta\mu$ ); consequentemente intensas absorções ópticas (força do oscilador grande) são associadas a altos coeficientes não-lineares.

4) flexibilidade sintética. Os compostos organometálicos são geralmente fortes oxidantes ou redutores, pois os centros metálicos podem ser ricos ou deficientes em densidade eletrônica, dependendo do estado e oxidação e da natureza dos ligantes coordenados ao metal.

5) a introdução ou indução de centros quirais nos compostos. A quiralidade possibilita a cristalização de compostos enantioméricos opticamente puros e, em grupos espaciais não-centrossimétricos, requisito indispensável para ONL de 2ª ordem.

#### ***1.4.2. Design de complexos organometálicos.***

Os primeiros trabalhos de ONL de 2ª ordem empregando complexos organometálicos foram desenvolvidos por Frazier e col.<sup>65</sup> com os crômio-arenos, e por Green e col.<sup>66</sup> com os derivados do ferroceno, ilustrados na figura I.13a.

A grande maioria dos trabalhos descritos na literatura envolve sistemas do tipo *push-pull*, em que os fragmentos organometálicos atuam como grupos doadores ou receptores de densidade eletrônica e, comumente, as duas classes de complexos organometálicos mais investigadas na otimização do tensor  $\beta$  são os complexos derivados do ferroceno e os acetiletos metálicos.<sup>20</sup>

Fragments derivados do ferroceno são bons candidatos para a ONL de 2ª ordem, por serem polarizáveis, estáveis e, também, por atuarem como bons doadores de densidade eletrônica (doador  $\pi$ ). Os acetiletos de rutênio representam os complexos organometálicos com as respostas não-lineares mais eficientes para a geração do 2º harmônico. A figura I.13 ilustra alguns destes sistemas com os seus respectivos coeficientes não-lineares de 2ª ordem. Nota-se que em I.13a as medidas foram realizadas pela técnica de pó de Kurtz, tendo como referência  $\chi^{(2)}$  da uréia; nos demais casos, os valores de  $\beta$  foram obtidos através da técnica de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS).

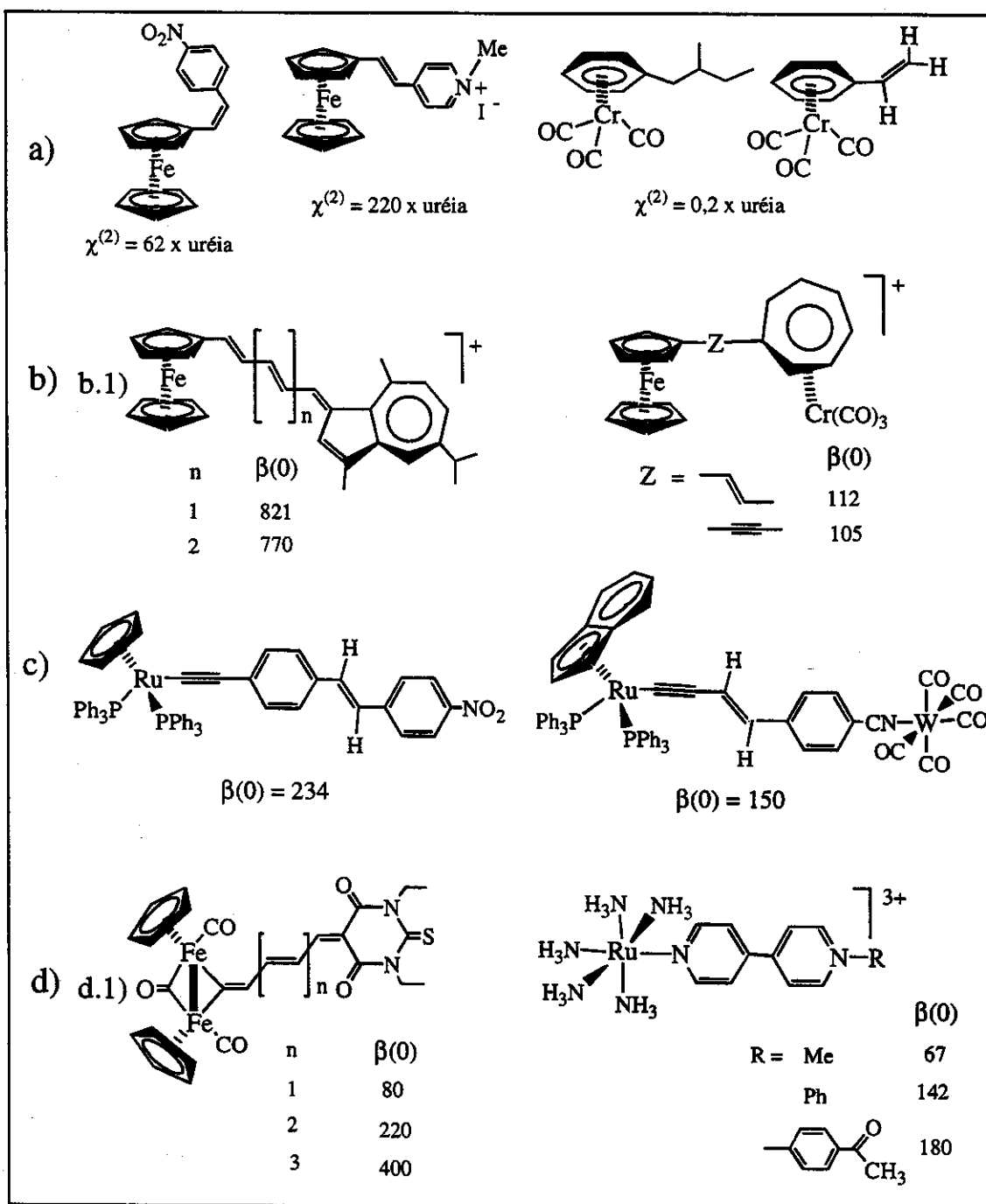


Figura I. 13. a) os primeiros complexos organometálicos investigados para a geração do 2º harmônico;<sup>65,66,67</sup> b) complexos derivados de ferroceno: prováveis valores superestimados de  $\beta(0)$  em b.1) devido à absorção de 2 fótons;<sup>20d,68</sup> c) acetiletos de rutênio;<sup>20b,c</sup> d) outras classes de compostos investigados.<sup>69</sup>  $\beta(0)$  em potência de  $10^{-30}$  esu.



Os primeiros estudos de ONL de 3ª ordem em complexos organometálicos foram conduzidos por Winter e col.<sup>70</sup> em metallocenos (ferroceno, rutenoceno, hafnoceno e zirconoceno). Atualmente, os complexos organometálicos que se destacam são os sistemas conjugados eletronicamente (polímeros organometálicos e acetiletos metálicos)<sup>20b,c</sup> e os clusters organometálicos,<sup>71</sup> como ilustrados na figura a seguir.

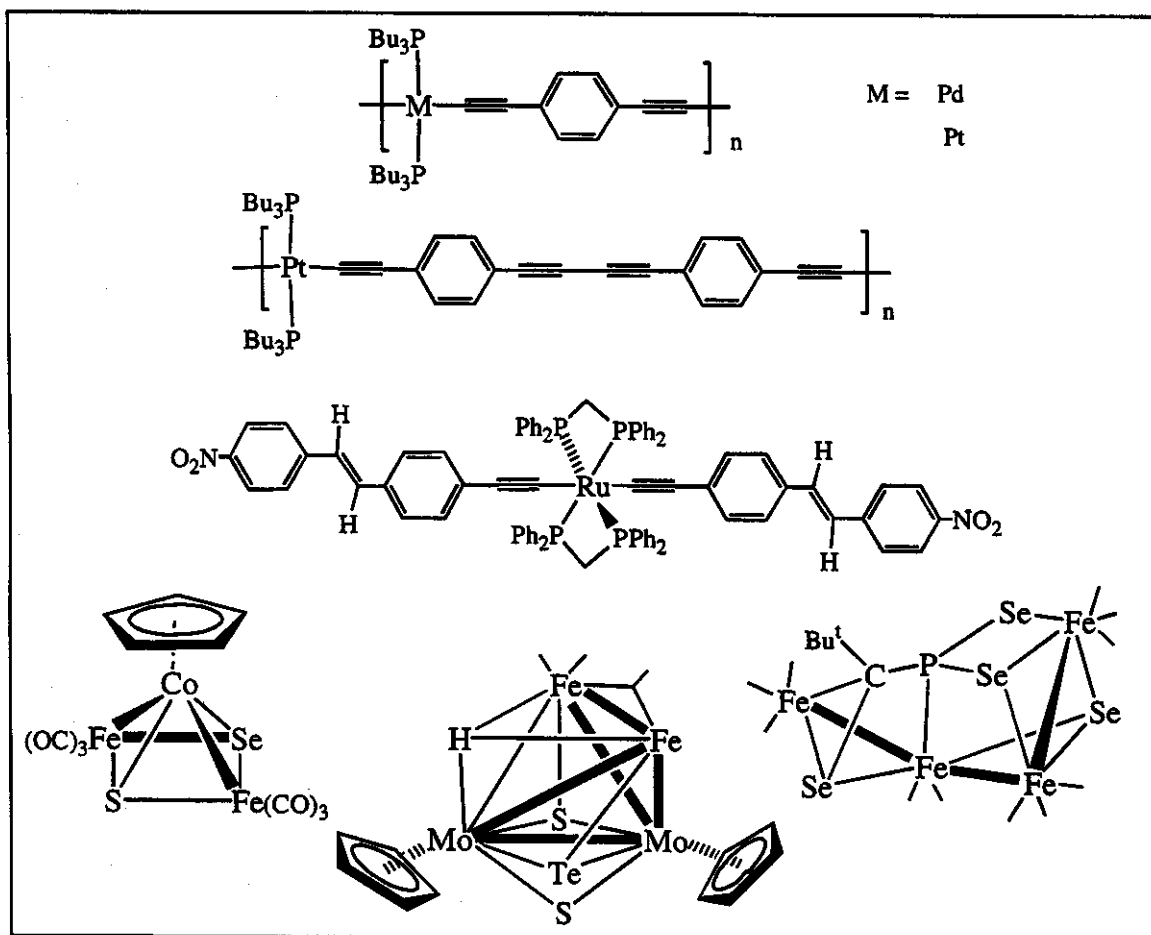


Figura I. 14. Complexos organometálicos para ONL de 3ª ordem. Sistemas conjugados poliméricos, acetiletos metálicos estendidos de rutênio e clusters organometálicos.<sup>20c,71</sup>

É importante ressaltar que vários fatores, os quais serão discutidos com maior ênfase no capítulo V, podem afetar os valores das susceptibilidades não-lineares, porém, em linhas gerais, pode-se afirmar que a aplicação específica de qualquer material está diretamente associada à transparência óptica e ao tempo das respostas não-lineares nos compostos.<sup>32</sup>

### I.5. Bibliografia.

- <sup>1</sup> J. Kerr, *Phil. Mag.* **1875**, 4, 337.
- <sup>2</sup> D. M. Burland, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1.
- <sup>3</sup> T. H. Maiman, *Nature* **1960**, 187, 493.
- <sup>4</sup> P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, 7, 118.
- <sup>5</sup> P. M. Rentzepis, Y. H. Pao, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 5, 156.
- <sup>6</sup> R. Y. Orlov, *Sov. Phys. – Crystallogr.* **1966**, 11, 410.
- <sup>7</sup> G. H. Heilmair, N. Ockman, R. Braunstein, D. A. Kramer, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 5, 229.
- <sup>8</sup> S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.* **1968**, 39, 3798.
- <sup>9</sup> J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 1667.
- <sup>10</sup> G. Hauchecorne, F. Kerherve, G. Mayer, *J. Phys.* **1971**, 32, 47.
- <sup>11</sup> a) B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 2666; b) B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 2439.
- <sup>12</sup> J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664.
- <sup>13</sup> a) K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2890. b) K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285.
- <sup>14</sup> a) B. L. Davydov, L. D. Dekacheva, V. V. Dunina, M. E. Zhabotinskii, V. F. Zolin, L. G. Koreneva, M. A. Samokhina, *JETP Lett. - USSR* **1970**, 12, 16. b) B. L. Davydov, L. D. Dekacheva, V. V. Dunina, M. E. Zhabotinskii, V. F. Zolin, L. G. Koreneva, M. A. Samokhina, *Opt. Spectrosc.* **1970**, 30, 274.
- <sup>15</sup> C. Stauteret, J. P. Herman, R. Frey, F. Pradere, J. Ducuing, R. H. Baughman, R. R. Chance, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, 36, 956.
- <sup>16</sup> a) D. S. Chemla, J. L. Oudar, J. Jerphagnon, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 4534; b) J. L. Oudar, R. Hierle, *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 2699; c) B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 2666; d) B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 1070.
- <sup>17</sup> R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 466.
- <sup>18</sup> a) J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **1953**, 49, 1375. b) J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, S129.
- <sup>19</sup> a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397. b) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1964**, 40, 2445, 2474, 2480.

- <sup>20</sup> Bons artigos de revisão são encontrados na literatura: a) N. J. Long, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 23, 690; b) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 291; c) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 43, 349; d) J. Heck, S. Dabek, T. Meyers-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1217.
- <sup>21</sup> H. S. Nalwa, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 342.
- <sup>22</sup> a) R. Signorini, M. Meneghetti, R. Bozio, G. Brusatin, P. Innocenzi, M. Guglielmi, F. Della Negra, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2001**, 22, 245; b) G. Schottner, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3422.
- <sup>23</sup> a) E. D. Mishina, T. V. Misuryaev, A. A. Nikulin, V. R. Novak, T. Rasing, O. A. Aktsipetrov, *J. Opt. Soc. Am. B* **1999**, 16, 1692; b) T. V. Murzina, G. B. Khomutov, A. A. Nikulin, T. Rasing, O. A. Aktsipetrov, *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, 17, 63.
- <sup>24</sup> M. Goodwin, D. Bloor, S. Mann em *Special Polymers for Electronics and Optoelectronics*, Eds. J. A. Chilton e M. T. Goosey, Ed.: Chapman & Hall, New York, **1995**.
- <sup>25</sup> S. R. Marder eds em *Materials for Nonlinear Optics*, ACS Symposium, Washington DC, **1991**, nº 455.
- <sup>26</sup> P. N. Prasad e D. J. Williams em *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Willey & Sons, New York, **1991**.
- <sup>27</sup> P. W. Smith, *Opt. Eng.* **1980**, 4, 456.
- <sup>28</sup> A. Yariv em *Quantum Electronics*, Wiley, New York, **1975**.
- <sup>29</sup> D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690.
- <sup>30</sup> S. R. Marder, W. E. Torruellas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G. I. Stegeman, S. Gilmour, J. -L. Brédas, J. Li, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, *Science* **1997**, 276, 1233.
- <sup>31</sup> B. A. Reinhardt, L. L. Brott, S. J. Clarson, A. G. Dillard, J. C. Bratt, R. Kannan, L. X. Yuan, G. S. He, P. N. Prasad, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1863.
- <sup>32</sup> J. Zyss, D. S. Chemla em *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Editado por D. S. Chemla e J. Zyss, Academic Press, New York, **1987**, vol 1.
- <sup>33</sup> a) Y. X. Fan, R. C. Eckhardt, R. L. Byer, R. K. Route, R. S. Fiegelson, *Appl. Phys. Lett.* **1984**, 45, 313; b) F. Marlow, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 341, 1093.
- <sup>34</sup> a) H. S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, 5, 349; b) A. Facchetti, M. E. van der Boom, A. Abbotto, L. Beverina, T. J. Marks, G. A. Pagani, *Langmuir* **2001**, 17, 5939; c) I. H.

Campbell, D. L. Smith, *Solid State Phys* **2001**, 55, 1; d) F. C. Blom, A. Driessen, H. J. W. M. Hoekstra, J. B. P. van Schoot, T. J. A. Popma, *Opt. Mater.* **1999**, 12, 327.

<sup>35</sup> A. Ulman, C. S. Willard, W. Köhler, D. R. Robello, D. J. Williams, L. Handlley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7083.

<sup>36</sup> a) J. L. Oudar, J. Zyss, *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 2016; b) J. L. Oudar, J. Zyss, *Phys. Rev. A* **1982**, 26, 2028.

<sup>37</sup> J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.

<sup>38</sup> U. Behrens, H. Brussaard, U. Hagenau, J. Heck, E. Hendrickx, J. Körnich, J. G. M. Van der Linden, A. Persoons, A. L. Spek, N. Veldman, B. Voss, H. Wong, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 98.

<sup>39</sup> T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2175.

<sup>40</sup> J. Zyss, I. Ledoux e J. -F. Nicoud em *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, Editado por J. Zyss, Academic Press, **1994**, p.129.

<sup>41</sup> a) R. J. Twieg e K. Jain em *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium, **1983**, série 233, p. 57; b) D. H. Choi, J. H. Park, J. H. Lee, S. D. Lee, *Thin Solid Films* **2000**, 360 (1-2), 213; c) N. V. Agrinskaya, V. A. Lukoshkin, V. V. Kudryavtsev, G. I. Nosova, N. A. Solovskaya, A. V. Yakimanskii, *Phys. Solid State* **1999**, 41, 1914.

<sup>42</sup> a) J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 77; b) A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, S. Houbrechts, T. Wada, H. Sasabe, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1405; c) S. A. Sarkar, J. J. Park, G. W. Rayfield, M. M. Haley, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2943; d) T. Le Bouder, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Commun.* **2001**, 2430; e) S. Di Bella, I. Fragala, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3738.

<sup>43</sup> A. G. Bezerra-Jr., A. S. L. Gomes, P. F. Athayde-Filho, G. B. da Rocha, J. Miller, A. M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 309, 421.

<sup>44</sup> T. Watanabe, T. Yamamoto, T. Hosomin e S. Miyata em *Organic Molecules for Nonlinear Optics and Photonics*, Ed. J. Messier, NATO ASI Series, **1991**, 194, 151.

<sup>45</sup> Ch. Bosshard, K. Sutter, P. Prête, J. Hulliger, M. Flörsheimer, P. Kaatz e P. Günter em *Organic Nonlinear Optical Materials*, Gordon & Breach: Basel, **1995**.

- <sup>46</sup> R. R. Tykwinski, U. Gubler, R. E. Martin, F. Diederich, Ch. Bosshard, P. Günter, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4451.
- <sup>47</sup> J. P. Hermann, D. Ricard, J. Ducuing, *Appl. Phys. Lett.* **1973**, 23, 178.
- <sup>48</sup> J. P. Hermann, J. Ducuing, *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 5100.
- <sup>49</sup> K. C. Rustagi, J. Ducuing, *Opt. Commun.* **1974**, 10, 258.
- <sup>50</sup> J. -L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, B. M. Pierce, *Chem. Rev.* **1994**, 9, 243.
- <sup>51</sup> C. P. de Melo, R. Silbey, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 140, 537.
- <sup>52</sup> J. L. Oudar, D. S. Chemla, E. J. Batifol, *J. Phys. Chem.* **1977**, 67, 1626.
- <sup>53</sup> L. -T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10631.
- <sup>54</sup> L. -T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 10643.
- <sup>55</sup> a) C. B. Gorman, S. R. Marder, *Chem. Rev.* **1995**, 7, 215; b) S. R. Marder, C. B. Gorman, F. Meyers, J. W. Perry, G. Bourhill, J. -L. Brédas, B. M. Pierce, *Science* **1994**, 265, 632; c) F. Meyers, S. R. Marder, B. M. Pierce, J. -L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10703; d) S. R. Marder, J. W. Perry, G. Bourhill, C. B. Gorman, B. G. Tiemann, K. Mansour, *Science* **1993**, 261, 186.
- <sup>56</sup> a) R. -H. Xie, J. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 280, 66; b) W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walyon, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 1423; c) S. F. Wang, W. T. Huang, R. H. Liang, Q. H. Gong, H. B. Li, H. Y. Chen, D. Qiang, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 10784; d) K. Kordatos, M. Prato, E. Menna, G. Scorrano, M. Maggini, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2001**, 22, 237.
- <sup>57</sup> a) Y. Y. Niu, Y. L. song, H. G. Zhong, D. L. Long, H. K. Fun, X. Q. Xin, *New J. Chem.* **2001**, 12, 1126; b) Q. F. Zhang, Y. Y. Niu, W. H. Leung, Y. L. Song, I. D. Williams, X. Q. Xin, *Chem. Commun.* **2001**, 12, 1126; c) W. L. tan, H. G. Zheng, Q. H. Jin, W. Ji, D. L. Long, X. Q. Xin, *Polyhedron* **2000**, 19, 1545; d) H. W. Hou, X. Q. Xin, S. Shi, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 25.
- <sup>58</sup> a) W. D. Cheng, D. S. Wu, H. Zhang, J. T. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 11221; b) D. Dini, M. Barthel, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 20, 3759; c) M. Yeung, A. C. H. Ng, M. G. B. Drew, E. Vorpagel, E. M. Breitung, R. J. McMahon, D. K. P. Ng, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7143.

- <sup>59</sup> S. M. LeCours, H. W. Guan, S. G. DiMagno, C. H. Wang, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1497.
- <sup>60</sup> a) A. J. Attias, P. Hapiot, V. Wintgens, P. Valat, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 461; b) N. Lemaitre, A. J. Attias, I. Ledou, J. Zyss, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1420; c) P. Busson, J. Ortegren, H. Ihre, U. W. Gedde, A. Hult, G. Andersson, A. Eriksson, M. Lindgren, *Macromolecules* **2002**, 35, 1663.
- <sup>61</sup> a) J. Sohn, S. Y. Park, H. Moon, J. Mun, C. S. Yoon, *React. Funct. Polym.* **2000**, 45, 109; b) X. J. Zhang, D. M. Kale, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2002**, 35, 382.
- <sup>62</sup> S. Di Bella, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 355.
- <sup>63</sup> a) O. L. Antipov, A. V. Afanas'ev, W. Douglas, A. P. Zinov'ev, L. G. Klapshina, W. Semenov, Z. Y. Fominykh, *Quantum Electron.* **2001**, 31, 432; b) S. Di Bella, I. Fragala, *Synth. Metals* **2000**, 115, 191; c) S. D. Cummings, L. T. Cheng, R. Eisenberg, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 440.
- <sup>64</sup> B. K. Teo, Y. H. Xu, B. Y. Zhong, Y. K. He, H. Y. Chen, W. Qian, Y. J. Deng, Y. H. Zou, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6794.
- <sup>65</sup> C. C. Frazier, M. A. Harvey, M. P. Cockerham, H. M. Hand, E. A. Chauchard, C. H. Lee, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5703.
- <sup>66</sup> M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, M. E. Bandy, J. A. Bloor, D. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature* **1987**, 330, 360.
- <sup>67</sup> S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, *Organometallics* **1991**, 10, 1896.
- <sup>68</sup> T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, D. Haase, W. Saak, I. Asselberghs, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, J. Heck, A. R. Manning, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 29.
- <sup>69</sup> a) T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, C. Wittenburg, J. Heck, A. R. Manning, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 32; b) B. J. Coe, S. Houbrechts, I. Asselberghs, A. Persoons, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 366.
- <sup>70</sup> C. S. Winter, S. N. Oliver, J. D. Rush, *Opt. Commun.* **1988**, 69, 45.
- <sup>71</sup> a) R. Philip, G. R. Kumar, P. Mathur, S. Ghose, *Opt. Commun.* **2000**, 178, 469; b) P. Mathur, S. Ghose, Md. M. Hossain, C. V. V. Satyanarayana, S. Banerjee, G. R. Kumar, P. B. Hitchcock, *Organometallics* **1997**, 16, 3815; c) S. Banerjee, G. R. Kumar, P. Mathur, P. Sekar, *Chem. Commun.* **1997**, 299.

## ***Capítulo II***

### ***Alquinos***

“Quando em uma organização científica, as pessoas parecem estar mais motivadas em ocultar fatos e não resolver os mistérios, é porque se o fizerem, a razão de suas existências desaparece, pois estas pessoas estão mais interessadas no poder, que na ciência...”

Jenny Randles, escritor.

## Alquinos

A síntese de derivados acetilênicos tem despertado grande atenção em diversas áreas do conhecimento, especialmente em aplicações tecnológicas, como por exemplo, nos estudos de fotoluminescência,<sup>1</sup> condutividade<sup>2</sup> e óptica não-linear.<sup>3</sup>

A coordenação de alquinos substituídos a fragmentos metálicos é potencialmente interessante para estudos de óptica não-linear, pois as propriedades dos compostos organometálicos podem ser modificadas através da sintonização da doação de densidade eletrônica do alquino para o(s) metal(is) e da retrodoação do(s) metal(is) para o alquino,\* resultando em sistemas do tipo *pushpull* eficientes.

Um dos objetivos deste trabalho consistiu em sintetizar alquinos derivados de sistemas aromáticos com diferentes grupos doadores e receptores de densidade eletrônica, para posteriormente (capítulo III) coordená-los a clusters derivados de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

### II.1. Síntese de Alquinos.

Inúmeros procedimentos para a síntese de alquinos são descritos literatura, dentre os quais: a halogenação/desidroalogenação de cetonas<sup>4</sup> ou de derivados olefínicos,<sup>5</sup> as reações de acetofenonas com o reagente de Vilsmeier ( $\text{DMF-POCl}_3$ ),<sup>6</sup> o deslocamento de halogênios com acetiletos de cobre (reação de Castro),<sup>7</sup> o acoplamento de alquinos terminais com haletos orgânicos na presença de catalisadores de paládio (reação de Sonogashira-Heck-Cassar),<sup>8</sup> entre outros.<sup>9</sup>

Em geral, os rendimentos das reações podem variar de regulares a excelentes dependendo das condições adotadas (tempo, temperatura e pressão), além da forma de isolamento e purificação dos compostos.

Os alquinos internos, sintetizados neste trabalho, foram obtidos, preferencialmente, de acordo com o método de Sonogashira-Heck-Cassar, em rendimentos superiores a 70%.

---

\* uma discussão mais ampla sobre este assunto será realizada no capítulo III – seção III.1.2.



Desde 1975, a utilização de catalisadores de paládio em reações de acoplamento tem sido um meio bastante eficaz na formação da ligação carbono-carbono.<sup>10,11,12</sup> É comum essas reações processarem-se na presença de iodeto cuproso (CuI), como co-catalisador, em solventes orgânicos nitrogenados anidros (di ou trietilamina) e aproximadamente 6h, à temperatura ambiente ou sob refluxo.<sup>13</sup>

O mecanismo aceito para as reações do gênero,<sup>12,14</sup> empregando o par de catalisadores  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]/\text{CuI}$ , encontra-se esquematizado na figura II.1 a seguir.

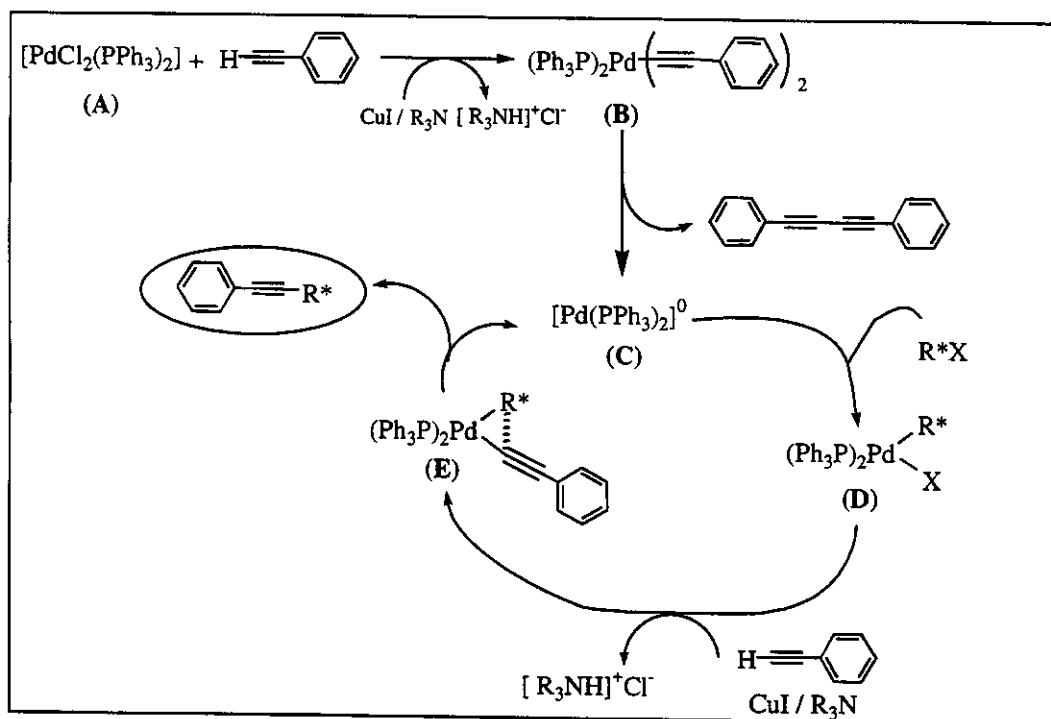


Figura II. 1. Mecanismo para a formação de alquinos pelo método de Sonogashira-Heck-Cassar.

O processo catalítico inicia-se quando os ligantes  $\text{Cl}^-$  em A são substituídos pelos acetiletos ( $\text{PhCC}^-$ ), formando o intermediário B. O equilíbrio é deslocado em direção de B devido à eliminação do sal  $[\text{NR}_3\text{H}]^+\text{Cl}^-$ .

A eliminação redutiva do butadiino ( $\text{PhCCCCPh}$ ) de B gera a espécie insaturada de  $\text{Pd}^0$ , C, cataliticamente ativa. A adição oxidativa do haleto orgânico  $\text{R}^*\text{X}$  a C leva à formação de D, o qual sofre nova substituição de haleto por acetileno para formar E.

A espécie E sofre então eliminação redutiva do acetileno substituído ( $\text{PhC}\equiv\text{CR}^*$ ), regenerando a espécie insaturada C, que entra novamente no ciclo catalítico.

## II.2. Resultados e Discussão.

Todos os compostos descritos a seguir foram sintetizados de acordo com a literatura.<sup>10,11,12</sup> Os compostos foram caracterizados por espectroscopia no IV, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e análise elementar (parte experimental – seção II.4.2).

### II.2.1. Alquinos Monossustituídos.

As condensações de fenilacetileno ( $\text{PhCCH}$ ) com diferentes haletos de arila, substituídos na posição *para*, foram realizadas em solventes livres de oxigênio e pressão positiva de argônio, com a finalidade de minimizar a autocondensação do  $\text{PhCCH}$ . A figura a seguir ilustra os tolano monossustituídos sintetizados.

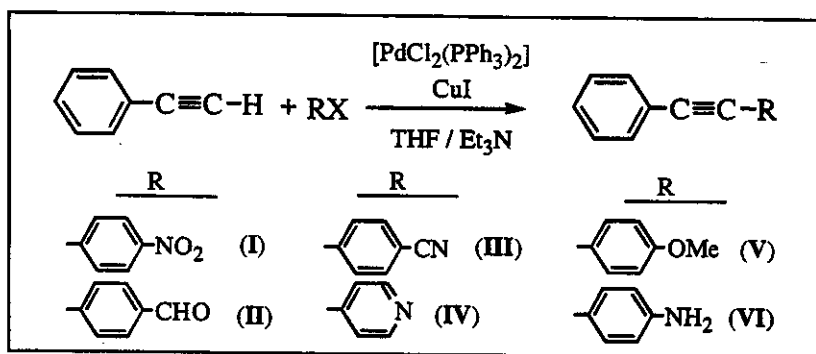


Figura II. 2. Alquinos sintetizados contendo grupos receptores ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CN}$  e  $\text{py}$ ) e doadores de densidade eletrônica ( $\text{OMe}$  e  $\text{NH}_2$ ).  $\text{X} = \text{I}$  ou  $\text{Br}$  (parte experimental – seção II.4).

Os melhores resultados foram alcançados para as reações realizadas com a mistura de solventes THF/trietilamina, na proporção aproximada de 3:1, ao invés de trietilamina pura, uma vez que os substratos (reagentes de partida e catalisadores) eram bastante solúveis em THF. Reações de acoplamento de Sonogashira em misturas contendo aminas secundárias ou terciárias e THF<sup>15</sup> ou DMF<sup>16</sup> têm sido descritas na literatura, porém raramente é enfatizado o efeito do solvente na velocidade de formação do tolano.<sup>17</sup>

Os rendimentos das reações foram bastante semelhantes ( $\approx 72$  a  $82\%$ ), exceto no caso de VI ( $\text{PhCCPh-NH}_2$ ), obtido em rendimento inferior a  $45\%$ , mesmo após investigações exaustivas que envolveram alterações nas condições reacionais (tempo e temperatura).

De todas as reações estudadas, a formação de I ( $\text{PhCCPh-NO}_2$ ) processou-se de forma mais rápida e limpa (3h à temperatura ambiente,  $82\%$ ), não sendo necessário excluir oxigênio ou mesmo a utilizar THF. Desta forma, sugere-se que o grupo  $-\text{NO}_2$ , ao contrário de  $-\text{NH}_2$ , ativa o anel benzênico, deixando-o mais susceptível à condensação com o 'acetileno' ( $\text{PhCC}$ ). A figura a seguir ilustra esquematicamente os estados de transição dos compostos I e VI, os quais se baseiam na figura II.1 (etapa E).

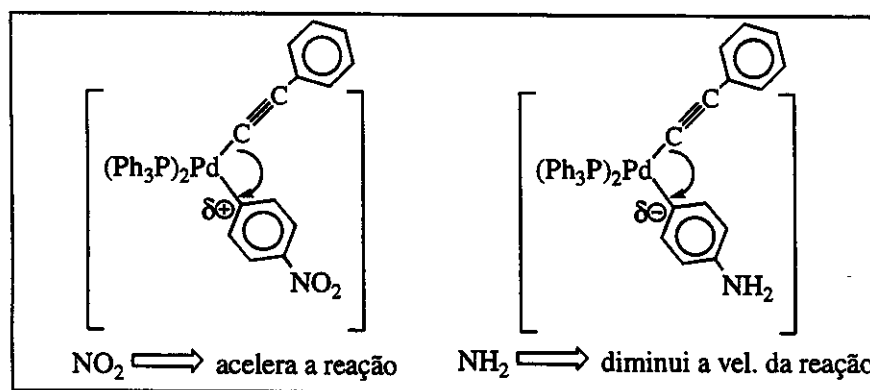


Figura II. 3. Estados de transição dos compostos I e VI baseados na figura II.1.

Além dos tolanos monossustituídos (I–VI), idealizou-se acentuar a deslocalização eletrônica na cadeia orgânica insaturada,<sup>18</sup> e deste modo, foram sintetizados alquinos estendidos  $\pi$ -conjugados além de alquinos dissustituídos.

### II.2.2. Alquinos estendidos.

Como mencionado, as sínteses dos alquinos foram realizadas sob pressão positiva de argônio, a fim de se evitar a autocondensação do  $\text{PhCCH}$ , porém em todos os casos, o difenilbutadiino ( $\text{PhC=CC=Ph}$  – VII) foi isolado como subproduto da reação. Os demais alquinos estendidos, ilustrados na figura a seguir, foram sintetizados a partir dos tolanos monossustituídos II, III e VI.

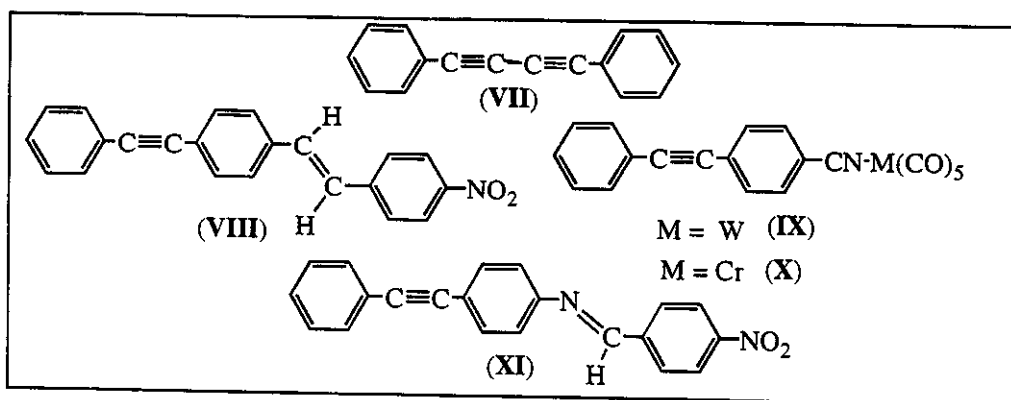
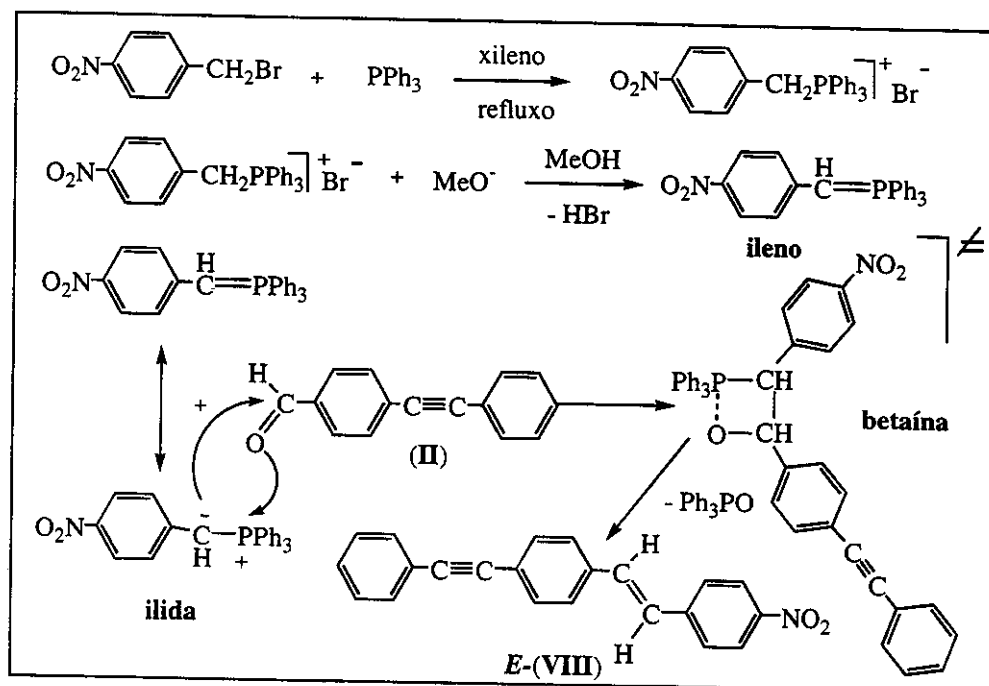


Figura II. 4. Alquinos estendidos sintetizados.

Em reações de acoplamento do tipo Wittig, como a que foi empregada na síntese do alquino **VIII**, a estereoquímica dos compostos formados é influenciada pelos grupos substituintes dos reagentes de partida, bem como pela base e pelo solvente utilizados na reação.<sup>19</sup> A obtenção do alqueno na forma *E*, na posição *para* do difenilacetileno, deu-se através da condensação da ilida  $\text{Ph}_3\text{PCH}^-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$  com **II** ( $\text{PhCCPh-CHO}$ ) em uma solução de  $\text{MeOH}/\text{MeONa}$ , à temperatura ambiente, que levou ao produto em aproximadamente 40% de rendimento, como descrito na literatura.<sup>20</sup> As reações a seguir ilustram a formação do alquino **VIII**.

Figura II. 5. Etapas envolvidas na formação do alquino *E*- $\text{PhCCPh CH=CH-PhNO}_2$  (**VIII**).

Os alquinos  $[\text{PhCCPhCN-M}(\text{CO})_5]$  [ $\text{M} = \text{W}$  (IX);  $\text{M} = \text{Cr}$  (X)] foram obtidos em bons rendimentos ( $\approx 60\%$ ) pela coordenação de III com o fragmento  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}]$ , proveniente da descarboxilação de  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  com óxido de trimetilamina ou fotólise em solução de THF.

Finalizando a série de alquinos estendidos, sintetizou-se o tolano XI através da condensação de Schiff do grupo  $-\text{NH}_2$  (alquino VI) com o 4-nitrobenzaldeído. O controle stereoquímico de uma imina depende de fatores cinéticos e termodinâmicos, porém compostos que apresentam grupo substituinte volumoso ligado ao nitrogênio, geralmente, encontram-se na forma E (em relação à ligação dupla  $\text{N}=\text{C}$ ) devido ao menor impedimento estereo.<sup>21</sup> A reação de formação de XI encontra-se esquematizada na figura abaixo.

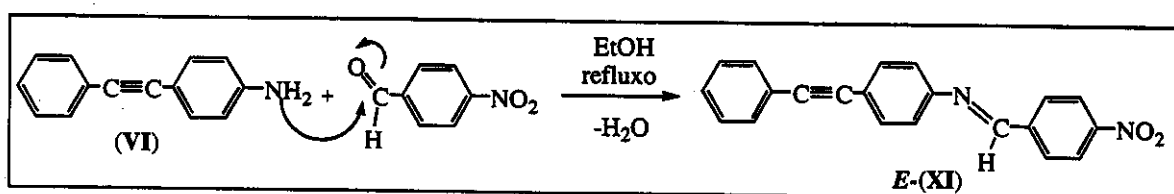


Figura II. 6. Síntese do alquino *E*-PhCCPhNCHPh-NO<sub>2</sub> (XI).

Em geral, os produtos das reações de condensação de Schiff são obtidos e purificados sem dificuldades, no entanto nem sempre em altos rendimentos, podendo variar de bons a regulares (em média  $\approx 40\%$ ), devido às polimerizações ou hidrólises dos substratos de partida. O alquino XI foi obtido em 25% de rendimento.

### II.2.3. Alquinos Dissubstituídos.

A síntese do alquino dissubstituído simétrico  $\text{O}_2\text{N-PhCCPh-NO}_2$  (XII) foi realizada em bom rendimento ( $\approx 70\%$ ), através do acoplamento do haleto de arila e excesso de gás acetileno,<sup>12</sup> à temperatura ambiente por 6h. A figura II.7 ilustra a reação de formação de XII.

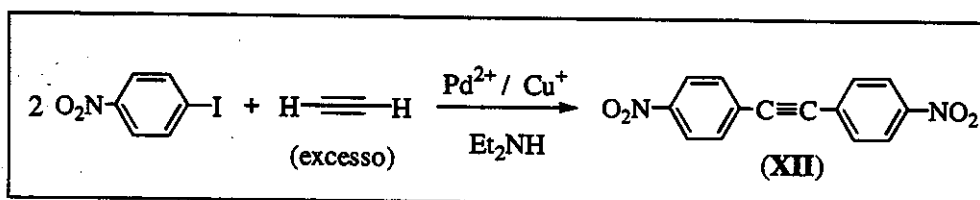


Figura II. 7. Síntese do alquino simétrico dissubstituído  $\text{O}_2\text{N-PhCCPh-NO}_2$  (XII), na presença de  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  e  $\text{CuI}$  como catalisadores.

Para a síntese de alquinos dissustituídos assimétricos fez-se uso de condensações entre alquinos terminais substituídos e os haletos de arila desejados. Há na literatura, vários procedimentos que descrevem sínteses de alquinos terminais, sejam por acoplamentos de grupos protetores susceptíveis à hidrólise,<sup>22</sup> ou através de transformações químicas de grupos funcionais.<sup>23,24,25</sup>

No primeiro caso, grupos protetores como o trimetilsilil  $[\text{HC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3]$ ,<sup>26</sup> álcool propargílico  $[\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}]$ <sup>27</sup> e derivados  $[\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]$ <sup>28</sup> são apropriados em reações de acoplamento, porém o uso de derivados propargílicos é mais interessante economicamente.

As reações envolvidas na formação do tolano 4-nitro-4'-metoxi-difenilacetileno ( $\text{O}_2\text{N-PhCCPh-OMe}$  – **XV**) encontram-se esquematizadas a seguir.

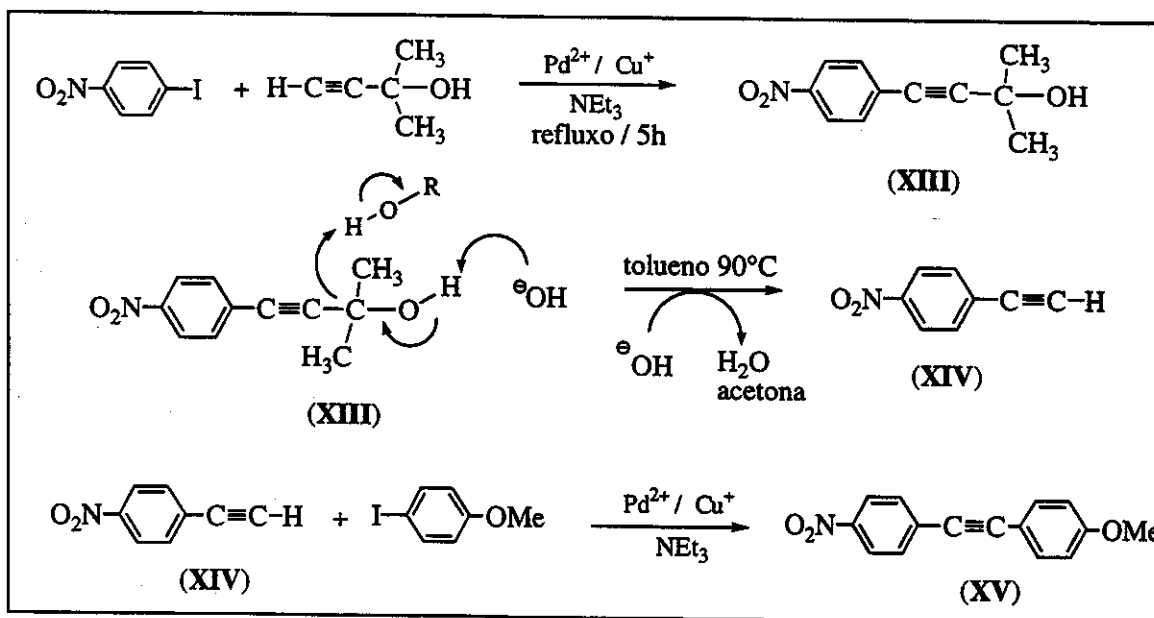


Figura II. 8. Etapas para a formação do alquino dissustituído  $\text{O}_2\text{N-PhCCPh-OMe}$  (**XV**).

O intermediário **XIII** foi preparado de forma análoga aos demais tolano. A hidrólise de **XIII** com  $\text{NaOH}$  processou-se em tolueno, a  $100^\circ\text{C}$ , levando à formação de **XIV**, em rendimento próximo a 35%. O baixo rendimento foi associado à polimerização e à sublimação do produto **XIV** no decorrer da desproteção.

A partir do alquino **XIV** chegou-se ao composto dissustituído **XV**, em rendimentos moderados (50%), com prováveis perdas devido à sensibilidade do grupo  $-\text{OMe}$  à luz.

A síntese do Fc-CCPh-NO<sub>2</sub> (XVI) deu-se através da condensação do ferrocenoetnil com 4-iodonitrobenzeno, sendo o ferrocenoetnil preparado, em bons rendimentos, a partir de acetilferroceno pelo método de Negishi.<sup>25, 29</sup>

O alquino XVI foi sintetizado em uma ampola fechada, a fim de se evitarem perdas decorrentes da sublimação do ferrocenoetnil. As reações abaixo ilustram a formação de XVI.

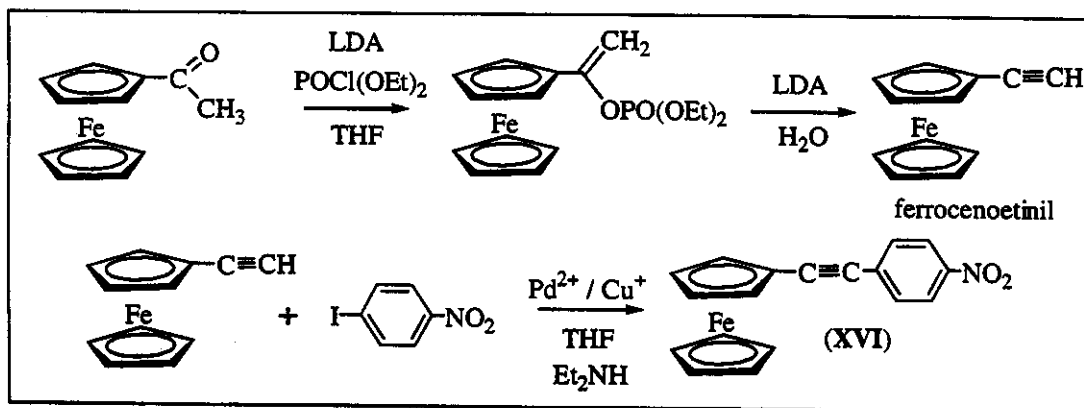


Figura II. 9. Preparação do alquino Fc-CCPh-NO<sub>2</sub> (XVI). LDA= diisopropilamina de lítio.

Sintetizou-se também o alquino Ph<sub>3</sub>SiCCPh-OMe (XVII) com a finalidade de verificar o efeito da influência estérea dos substituintes nas reações de complexação (descritas no capítulo III), e pelo fato do grupo SiPh<sub>3</sub> poder atuar como um receptor de densidade eletrônica, promovendo a polarização da espécie. A figura II.10 ilustra a síntese de XVII.

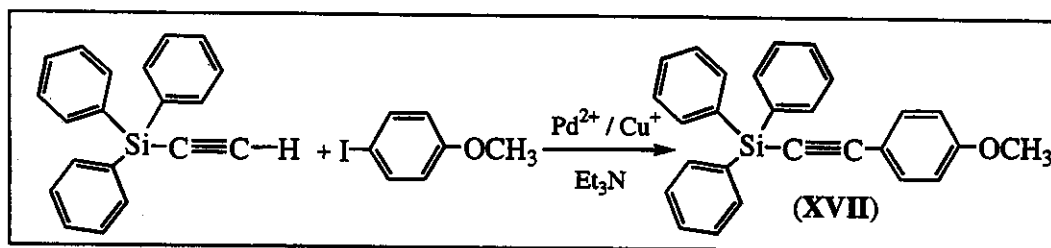


Figura II. 10. Alquino dissustituído Ph<sub>3</sub>SiCCPh-OMe (XVII) impedido espacialmente.

### II.3. Conclusão.

A utilização de catalisadores de paládio em reações de acoplamento é uma maneira bastante eficaz de obter alquinos em ótimos rendimentos, no entanto, apesar da aparente simplicidade sintética, na maioria das vezes, os bons resultados só foram obtidos após inúmeras tentativas.

### II.4. Parte Experimental.

#### II.4.1. Solventes, materiais de partida e caracterização.

Todas as sínteses descritas foram realizadas em vidraria tipo *Schlenk* sob atmosfera de argônio.

Os solventes utilizados foram previamente purificados, através de métodos adequados,<sup>30</sup> e permaneceram em refluxo antes de cada reação, por no mínimo duas horas, sobre agente secante apropriado: tetraidrofurano (Merck) com potássio metálico, diclorometano (Merck), trietilamina e dietilamina (Nuclear) com hidreto de cálcio, tolueno (Merck) com sódio metálico, n-hexano (Merck) com sódio metálico, metanol (Merck) com óxido de cálcio. As transferências de solventes foram realizadas *via* cânula com pressão positiva de argônio ou através de seringas. Os solventes deuterados foram destilados e armazenados sobre peneira molecular:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (CIL),  $\text{CDCl}_3$  (Aldrich) e  $\text{C}_6\text{D}_6$  (Aldrich).

Os seguintes reagentes foram utilizados sem tratamento prévio: fenilacetileno, 4-iodonitrobenzeno, 4-bromobenzaldeído, 4-bromobenzonitrila, hidrocloreto de 4-bromopiridina, 4-iodometoxibenzeno, 4-iodoanilina, 4-bromonitrobenzil, 4-nitro-benzaldeído, 2-metilbut-3-in-2-ol e trifenilsililacetileno (Aldrich),  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CuI}$ ,  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  e  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  (Strem).

Acetilferroceno,<sup>31</sup> etinilferroceno,<sup>25</sup>  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ <sup>32</sup> e  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}]$  ( $\text{M} = \text{W}$  ou  $\text{Cr}$ )<sup>33</sup> foram sintetizados como descrito na literatura.

A separação e a purificação dos produtos foram realizadas por cromatografia em camada delgada [CCD, placas preparativas 20 x 20 cm com espessura de 1,0 mm; sílica gel

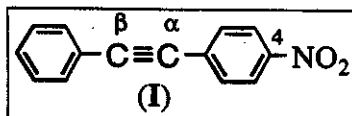


(Fluka) ou alumina (Carlos Erba)] ou cromatografia em coluna [CC, sílica gel (Merck)]. O progresso das reações foi monitorado por CCD [placa analítica; sílica gel ou alumina com indicador fluorescente (254 nm) sobre poliéster ou alumínio (Aldrich)].

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR Michelson (Bomem) modelo MB-series, com as amostras em solução, utilizando-se janelas de fluoreto de cálcio, ou em Nujol com janelas de NaCl. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos nos espectrofotômetros Bruker AC 300P e Varian Gemini 300. Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram utilizados como referência  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$  5,30) e  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta$  7,27), presentes nos respectivos solventes deuterados. RMN de  $^{13}\text{C}$  foi utilizado como referência  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta$  77,5) e nas caracterizações de RMN de  $^{13}\text{C}$  foram atribuídos apenas os carbonos mais significativos. As análises elementares dos compostos foram obtidas em um analisador Perkin-Elmer modelo CHN-2400.

#### II.4.2. Síntese dos alquinos.

##### II.4.2.1. Síntese de 4-nitrodifenilacetileno (I).



A 20 mL de  $\text{Et}_3\text{N}$  foram adicionados fenilacetileno (0,65 mL, 6 mmol), 4-iodonitrobenzeno (1,27 g, 5 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (70 mg, 2% mol) e  $\text{CuI}$  (20 mg, 2% mol). A mistura reacional foi mantida sob agitação por 3h, à temperatura ambiente. O solvente foi eliminado a vácuo e os produtos obtidos foram purificados por cromatografia em coluna [sílica – eluição: éter de petróleo/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9:1)]. Foram obtidos 82 mg (8%) de  $\text{PhCCCCPh}$  (VII) ( $R_f \approx 0,9$ ) e 0,92 g (82%) do composto, de cor amarelo palha, I.

I: IV v (Nujol) /  $\text{cm}^{-1}$ : 2190w ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 1531m, 1324m ( $\text{NO}_2$ ).

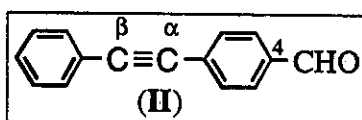
AE (calc/exp): %C (75,33/75,19), %N (6,27/6,12), %H (4,06/4,02).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,1 a 7,8 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$ ).

RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 145,2 (C-4), 94,1 ( $\text{C}\alpha$ ), 88,4 ( $\text{C}\beta$ ).

VII ( $\text{PhC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CPh}$ ): AE (calc/exp): %C (95,02/94,72), %H (4,98/4,81).

#### II.4.2.2. Síntese de 4-aldeídodifenilacetileno (II).



A 30 mL de THF e 10 mL de Et<sub>3</sub>N foram adicionados fenilacetileno (0,65 mL, 6 mmol), 4-bromobenzaldeído (0,93 g, 5 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (100 mg, 3% mol) e CuI (30 mg, 3% mol). A mistura reacional foi mantida sob agitação por 6h, a 70°C. Os solventes foram eliminados a vácuo e os produtos obtidos foram purificados por cromatografia em coluna [sílica – eluição: hexano/acetato de etila (9:1)]. Foram obtidos 210 mg (20%) de PhCCCCPh (VII) e 0,78 g (75%) de II.

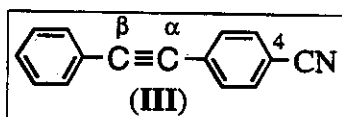
II: IV v (Nujol) / cm<sup>-1</sup>: 2210w (C≡C), 1650m (C=O).

AE (calc/exp): %C (87,36/87,21), %H (4,89/4,67).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 9,9 (s, CHO, 1H) e 7,2 a 7,8 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 9H).

RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 191,8 (CHO), 135,8 (C-4), 93,9 (Cα), 88,9 (Cβ).

#### II.4.2.3. Síntese de 4-cianodifenilacetileno (III).



Procedimento similar ao descrito para o alquino II. Substratos de partida: 4-bromobenzonitrila (0,91g, 5 mmol), PhCCH (0,65 mL, 6 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (70 mg, 2% mol) e CuI (20 mg, 2% mol) em 20 ml de THF e 5 mL Et<sub>3</sub>N, à temperatura de 80°C, por 10h. Nota-se que o R<sub>f</sub> da 4-bromobenzonitrila e de III são bastante parecidos, o que dificultou o acompanhamento da reação por CCD. Foram obtidos 210 mg (20%) de VII e 0,79 g (77%) de III.

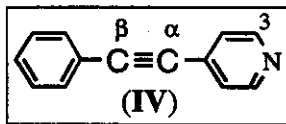
III: IV v (Nujol) / cm<sup>-1</sup>: 2222m (C≡N), 2210w (C≡C).

AE (calc/exp): %C (88,65/88,42), %N (6,89/7,1), %H (4,46/4,35).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,9 a 8,1 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 116,2 (CN), 112,5 (C-4), 91,2 (Cα), 88,5 (Cβ).

#### II.4.2.4. Síntese de $C_6H_5-C\equiv C-C_5H_4N$ (IV).



Preparação de 4-bromopiridina. A uma suspensão de hidrocloreto de 4-bromopiridina, em éter etílico, adicionou-se excesso de KOH, que de imediato promoveu a solubilização da suspensão. A fase etérea foi filtrada, e o solvente eliminado a vácuo. Obteve-se um resíduo de coloração amarela (palha), formulado como 4-bromopiridina.

A 30 mL de THF e 10 mL de  $Et_3N$  foram adicionados fenilacetileno (0,65 mL, 6 mmol), 4-bromopiridina (0,79 g, 5 mmol),  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  (70 mg, 2% mol) e CuI (20 mg, 2% mol). A mistura reacional foi mantida sob agitação por 10h, à temperatura de  $50^\circ C$ . Os solventes foram eliminados a vácuo e os produtos obtidos foram purificados por cromatografia em coluna [sílica – eluição: hexano/acetato de etila (9:1)]. Foram obtidos 101 mg (10%) de  $PhCCCCPh$  (VII) e 0,65 g (72%) do composto sólido, de cor amarelo palha, IV.

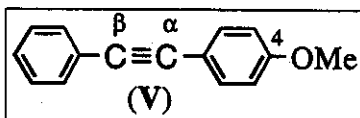
IV: IV v (Nujol) /  $cm^{-1}$ : 2210m ( $C\equiv C$ ).

AE (calc/exp): %C (87,12/86,94), %N (7,82/7,98), %H (5,06/4,95).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,2 a 8,2 (m,  $C_6H_5 + C_6H_4$ ).

RMN  $^{13}C$  { $^1H$ } (75 MHz,  $CDCl_3$ ): 150,2 (C-3), 91,4 (C $\alpha$ ), 89,9 (C $\beta$ ).

#### II.4.2.5. Síntese de 4-metoxidifenilacetileno (V).



A 30 mL de  $Et_2NH$  foram adicionados fenilacetileno (0,65 mL, 6 mmol), 4-iodometoxibenzeno (1,17 g, 5 mmol),  $[PdCl_2(PPh_3)_2]$  (100 mg, 3% mol) e CuI (30 mg, 3% mol). A mistura reacional foi mantida sob agitação por 8h, à temperatura ambiente. O solvente foi eliminado a vácuo e os produtos obtidos foram purificados por cromatografia em coluna [sílica – eluição: hexano/acetato de etila (9:1)]. Foram obtidos 202mg (20%) de  $PhCCCCPh$  (VII) e 0,75 g (72%) de V (amarelo claro).

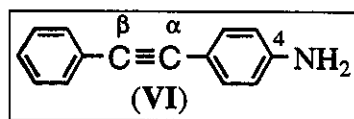
V: IV v (Nujol) /  $cm^{-1}$ : 2202m ( $C\equiv C$ ).

AE (calc/exp): %C (86,51/85,9), %H (5,81/5,67).

RMN  $^1H$  (300 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,2 a 8,2 (m,  $C_6H_5 + C_6H_4$ , 9H), 3,2 (s,  $OCH_3$ , 3H).

RMN  $^{13}C$  { $^1H$ } (75 MHz,  $CDCl_3$ ): 159,6 (C-4), 89,4 (C $\beta$ ), 88,1 (C $\alpha$ ), 55,3 ( $OCH_3$ ).

## II.4.2.6. Síntese de 4-aminodifenilacetileno (VI).



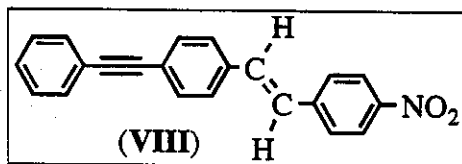
A 40 mL de THF e 15 mL de Et<sub>3</sub>N foram adicionados fenilacetileno (0,65 mL, 6 mmol), 4-iodoanilina (0,97 g, 5 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (170 mg, 5% mol) e CuI (47 mg, 5% mol). A mistura reacional foi mantida sob agitação por 10h, à temperatura de 80°C. Os solventes foram eliminados a vácuo e os produtos obtidos foram purificados por cromatografia em coluna [alumina – eluição: hexano/acetato de etila (4:1)]. Foram obtidos 252 mg (25%) de PhCCCCPh (VII) e 0,45 g (44%) do composto VI.

VI: IV v (Nujol) / cm<sup>-1</sup>: 3389m, 3279m (NH<sub>2</sub>), 2200w (C≡C).

AE (calc/exp): %C (87,01/86,29), %N (7,25/7,32), %H (5,74/5,21).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,2 a 8,2 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,2 (m, NH<sub>2</sub>).

RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 146,5 (C-4), 91,1 (Cβ), 85,4 (Cα).

II.4.2.7. Síntese do alquino estendido E-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-NO<sub>2</sub> (VIII).

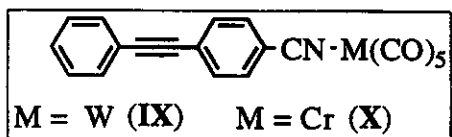
A 20 mL de xileno foram adicionados 4-bromonitrobenzil (0,45g, 2,2 mmol) e PPh<sub>3</sub> (0,57g, 2,2 mmol). Após 3h de refluxo, à temperatura de 140°C, resfriou-se a mistura à temperatura ambiente. O precipitado formado (O<sub>2</sub>NPhCH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>Br) foi filtrado e levado com porções de 30 mL de éter de petróleo (4x). Foram obtidos 0,55 g (83%) de O<sub>2</sub>NPhCH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>Br.

A uma solução de MeOH (20 mL) contendo II (104 mg, 0,6 mmol) e O<sub>2</sub>NPhCH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>Br (242 mg, 0,5 mmol) foi adicionada, gota a gota, uma solução metanólica de MeONa (10 mL – 2 mol L<sup>-1</sup>). Após a adição de MeONa, a mistura foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente, por 4h. O sistema foi colocado em banho de gelo por mais 2h e a suspensão amarela formada foi filtrada, sendo a mesma lavada com porções de 20 mL de MeOH gelado (3x). Nesta primeira etapa foram obtidos 57 mg (35%) de VIII. A porção metanólica recolhida das lavagens foi guardada no refrigerador, e após aproximadamente 4 dias foram recuperados mais 10 mg (6%) do alquino VIII. Rendimento total ≈ 40%.

VIII: AE (calc/exp): %C (81,21/80,89), %N (4,30/4,32), %H (4,65/4,52).

Devido à baixa solubilidade de VIII em solventes orgânicos comuns, a caracterização por RMN foi prejudicada.

#### II.4.2.8. Síntese dos alquinos $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_4-4-CN-M(CO)_5$ [ $M= W$ (IX); $Cr$ (X)].



A uma solução de  $[M(CO)_5THF]$  (0,2 mmol) em THF (20 mL) adicionou-se **III** (97 mg, 0,2 mmol), vagarosamente. Durante a adição de **III**, a coloração do meio passou de amarela para laranja, retornando à cor amarela (palha) após 2h de reação, à temperatura ambiente. O solvente e o  $[M(CO)_6]$  não-reagido foram eliminados a vácuo e a purificação foi realizada por cromatografia em coluna [sílica – eluição: hexano/ $CH_2Cl_2$  (3:1)].

$M= W$  (IX). Rendimento: 58%.

IV:  $\nu$  (hexano) /  $cm^{-1}$ : 2218 vw ( $C\equiv C$ ), 2074m ( $C\equiv N$ ), 1983w (CO), 1947 vs (CO), 1928s (CO).  
AE (calc/exp): %C (45,57/44,91), %N (2,66/2,45), %H (1,72/1,61).

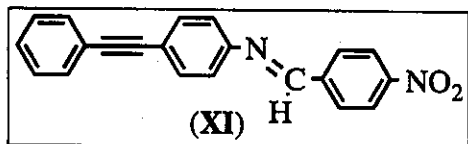
RMN  $^{13}C$  { $^1H$ }: 112,2 ( $C\equiv N$ ), 200,4 (s largo, CO).

$M= Cr$  (X). Rendimento: 53%.

IV:  $\nu$  (hexano) /  $cm^{-1}$ : 2218 vw ( $C\equiv C$ ), 2072m ( $C\equiv N$ ), 1983w (CO), 1945 vs (CO), 1925s (CO).  
AE (calc/exp): %C (60,77/59,98), %N (3,54/3,39), %H (2,29/2,12).

RMN  $^{13}C$  { $^1H$ }: 115,4 ( $C\equiv N$ ), 215,4 (s largo, CO).

#### II.4.2.9. Síntese de $E-C_6H_5C\equiv C-C_6H_4-4-N=CHC_6H_4-4-NO_2$ (XI).

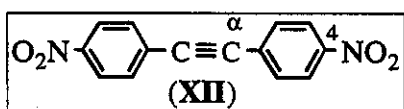


A 25 mL de EtOH foram adicionados **VI** (102 mg, 0,5 mmol) e 4-nitrobenzaldeído (130 mg, 0,6 mmol). Após 20h de refluxo, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente, ocorrendo a formação de um precipitado amarelo (**XI**). O alquino **XI** foi filtrado e lavado com porções de etanol gelado ( $\approx 25$  mL). Após secagem a vácuo por 3h foram obtidos 42 mg (25%) de **XI**.

**XI**: AE (calc/exp): %C(77,29/75,92), %N(8,58/8,41), %H(4,32/4,02).

IV:  $\nu$  (Nujol) /  $cm^{-1}$ : 1620m ( $N=CH$ ).

Semelhantemente ao alquino **VIII**, **XI** apresentou baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns, dificultando a caracterização por RMN.

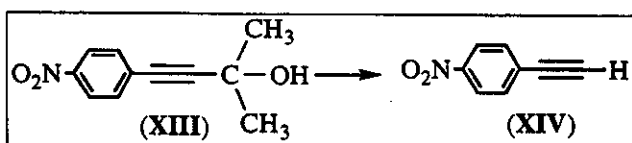
II.4.2.10. Síntese 4-4'-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub> (XII).

A 20 mL de THF e 10 mL de Et<sub>2</sub>NH foram adicionados 4-iodonitrobenzeno (0,502 g, 2 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (28 mg, 2% mol) e CuI (8 mg, 2% mol). A esta solução

borbulhou-se acetileno (HC≡CH) por 6h, à temperatura ambiente. Os solventes foram eliminados a vácuo e o produto purificado por cromatografia em coluna [sílica – eluição: hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4:1)]. Foram obtidos 380 mg (70%) de XII.

XII: AE (calc/exp): %C (62,69/62,41), %N (10,44/10,62), %H (3,01/2,89).

RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 147,8 (C-4), 91,2 (Cα).

II.4.2.11. Síntese de 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C≡CC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH (XIII) e HC≡CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-NO<sub>2</sub> (XIV).

A síntese de XIII foi realizada como no procedimento descrito para o alquino I.

Substratos de partida: 4-iodonitrobenzeno

(0,81 g, 3 mmol), 2-metil-3-butin-2-ol (0,3 mL, 3 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (42 mg, 2% mol), CuI (11 mg, 2% mol) em 30 mL de Et<sub>3</sub>N, à temperatura de refluxo por 4h.

XIII. Composto laranja-escuro. Rendimento da reação: 87%.

IV: ν (Nujol) / cm<sup>-1</sup>: 2238m (C≡C), 3177m br (OH)

AE (calc/exp): %C (64,38/63,89), %N (6,83/6,67), %H (5,40/5,01).

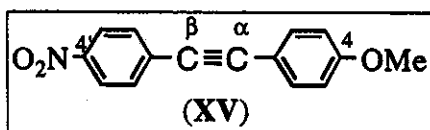
A 20 mL de tolueno foram adicionados XIII (0,41 g, 2 mmol) e excesso de NaOH. Deixou-se evaporar, aproximadamente, 15 mL de tolueno à temperatura de 100°C, sendo o restante do solvente eliminado a vácuo. O resíduo formado foi resolubilizado em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e purificado em CCD com alumina, eluído com hexano. Foram isolados 103 mg (35%) de XIV.

XIV: IV ν(Nujol) /cm<sup>-1</sup>: 2105m (C≡C), 3250m (≡CH).

AE (calc/exp): %C(65,31/65,12), %N(9,52/9,37), %H(3,43/3,11).

RMN <sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,14 (s, ≡CH, 1H).

#### II.2.4.12. Síntese de 4-O<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-OCH<sub>3</sub> (XV).



A síntese de XIV foi realizada como no procedimento descrito para o alquino I. Substratos de partida: XIV (82 mg, 0,6 mmol), 4-iodo-metoxibenzeno

(142 mg, 0,6 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (8 mg, 2% mol) e CuI (3 mg, 2% mol) em 15 mL de Et<sub>3</sub>N, à temperatura ambiente, por 3h.

XV. Composto amarelo-claro. Rendimento: 48%.

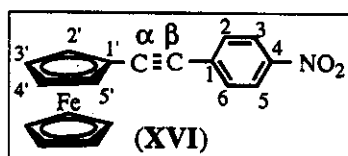
IV v (Nujol) / cm<sup>-1</sup>: 2210w (C≡).

AE (calc/exp): %C (71,14/69,87), %N (5,53/5,12), %H (4,38/4,12).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,3 a 8,2 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 8H), 3,1 (s, OCH<sub>3</sub>, 3H).

RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 158,7 (C-4), 148,2 (C-4'), 89,4 (Cβ), 88,1 (Cα), 55,3 (OCH<sub>3</sub>).

#### II.2.4.13. (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Fe(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)-C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-NO<sub>2</sub> (XVI).



Procedimento similar ao empregado na síntese do alquino II. Substratos de partida: ferrocenoetnil (225 mg, 1 mmol), 4-iodonitrobenzeno (252 mg, 1 mmol), [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (14 mg,

2% mol), CuI (4 mg, 2% mol) em 15 mL de THF e 5 mL de Et<sub>2</sub>NH, a 80°C, por 4h em ampola com tampa teflon.

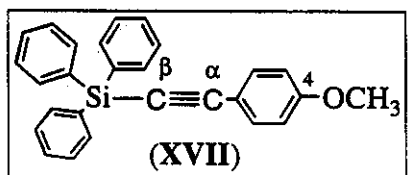
XVI. Composto de coloração vinho. Rendimento: 158 mg (48%).

IV: v (Nujol) / cm<sup>-1</sup>: 2180m (C≡C).

AE (calc/exp): %C (65,29/64,81), %N (4,23/4,08), %H (3,96/3,74).

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,27 (s, 5H, C<sub>p</sub>), 4,32 (t, J=1,8Hz, 2H, H-3' e H-4'), 4,55 (t, J=1,8Hz, 2H, H-2' e H-5'), 7,60 (d, J=8,8Hz, 2H, H-2 e H-6), 8,19 (d, J=8,8Hz, 2H, H-3 e H-5).

RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 63,6(C-1'); 69,6 (C-2' e C-5'); 70,1 (C<sub>p</sub>); 71,8 (C-3' e C-4'); 84,4 (Cα); 95,2 (Cβ); 123,5 (C-3 e C-5), 130,9 (C-1), 131,7 (C-2 e C-6), 146,2 (C-4).

II.2.4.14. Síntese de  $\text{Ph}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{-4-OCH}_3$  (XVII).

Procedimento similar ao empregado na síntese do alquino II. Substratos de partida:  $\text{Ph}_3\text{SiCCH}$  (0,51 g, 2 mmol), 4-iodometoxibenzeno (0,61 g, 2 mmol),  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (28 mg, 2% mol) e  $\text{CuI}$  (8 mg, 2% mol) em

20 mL de THF e 8 mL de  $\text{Et}_3\text{N}$ , à temperatura ambiente, por 4h. Foram obtidos 0,88 g (75%) de XVII.

XVII: IV v (Nujol) /  $\text{cm}^{-1}$ : 2212m ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

AE (calc/exp): %C (83,03/82,71), %H (5,68/5,27).

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,1 a 8,3 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_4$ , 19H), 3,2 (s,  $\text{OCH}_3$ , 3H).

RMN  $^{13}\text{C}$  ( $^1\text{H}$ ) (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 160,6 (C-4), 110,2 ( $\text{C}\beta$ ), 87,8 ( $\text{C}\alpha$ ), 55,7 ( $\text{OCH}_3$ ).

## II.5. Bibliografia.

- <sup>1</sup> a) A. P. Davey, S. Elliott, O. O'Connor, W. J. Blau, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1433; b) N. G. Pschirer, K. Byrd, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2001**, 34, 8590; c) N. G. Pschirer, T. Miteva, U. Evans, R. S. Roberts, A. R. Marshall, D. Neher, M. L. Myrick, U. H. F. Bunz, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2691.
- <sup>2</sup> a) D. Ofer, T. M. Swager, M. S. Wrighton, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 418; b) A. Tepore, A. Serra, D. P. Arnold, D. Manno, G. Micocci, A. Genga, L. Valli, *Langmuir* **2001**, 17, 8139.
- <sup>3</sup> a) C. Dehu, F. Meyers, J. -L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6198; b) P. N. Prasad, D. J. Williams em *Introduction Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1991**, cap. 7; c) H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 23, 4431, d) W. Y. Huang, W. Gao, T. K. Kwei, Y. Okamoto, *Macromolecules* **2001**, 34, 1570; e) R. Rosseto, M. D. Vargas, J. del Nero, *Int. Quant. Chem. Soc.* submetido.
- <sup>4</sup> P. J. Kocienski, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 3285.
- <sup>5</sup> R. S. Macomber, W. L. Collier, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1367.
- <sup>6</sup> H. A. Staab, K. Neunhoffer, *Synthesis* **1974**, 424.



- <sup>7</sup> a) C. E. Castro, R. Havlin, V. K. Honwad, A. Malte, S. Moje, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6464; b) C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 4071; c) C. E. Castro, R. D. Stephens, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3313.
- <sup>8</sup> K. Sonogashira em *Comprehensive Organic Synthesis*, Eds. B. M. Trost, I. Fleming; Ed. Pergamon Press, Oxford, **1991**, vol. 3, cap. 2.4, pag 521–549.
- <sup>9</sup> a) S. Patai em *The Chemistry of Carbon-carbon Triple Bond*, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1978**; b) L. Brandsma em *Preparative Acetylene Chemistry*, 2<sup>a</sup> ed, Ed. Elsevier, Amsterdam, **1988**.
- <sup>10</sup> H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 259.
- <sup>11</sup> L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253.
- <sup>12</sup> K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467.
- <sup>13</sup> a) M. E. Maier, *Synlett* **1995**, 13; b) J. W. Grissom, G. U. Gunawardena, D. Klingberg, D. Huang, *Tetrahedron* **1996**, 52, 6453.
- <sup>14</sup> P. Nguyen, Z. Yuan, L. Agocs, G. Lesley, T. B. Marder, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 289.
- <sup>15</sup> a) K. R. Buszek, J. Yeong, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 2461; b) M. W. Miller, C. R. Johnson, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1582; c) T. J. J. Müller, M. Ansorge, H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1433.
- <sup>16</sup> I. Saito, K. Yamaguchi, R. Nagata, E. Murahashi, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 7469.
- <sup>17</sup> S. Thorand, N. Krause, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 8551.
- <sup>18</sup> requisito indispensável na otimização de respostas de óptica não-linear. A. E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L. –T. Cheng, J. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7658.
- <sup>19</sup> B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863.
- <sup>20</sup> I. R. Whittall, M. G. Humphrey, A. Persoons, S. Houbrechts, *Organometallics* **1996**, 15, 1935.
- <sup>21</sup> K. N. Houk, R. W. Stozier, N. G. Rondan, R. R. Frazier, N. C. Ottermans, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1426.
- <sup>22</sup> D. R. M. Walton em *Protective Groups in Organic Chemistry*, Ed. J. F. W. McOmie, Ed: Plenum Press, London, **1973**, cap. 1.
- <sup>23</sup> a) E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3769; b) M. Matsumoto, K. Kuroda, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 4021.

- <sup>24</sup> J. Polin, H. Schottenberger, *Org. Synth.* **1996**, 73, 262.
- <sup>25</sup> E. –I. Negishi, A. O. King, J. M. Tour, *Org. Synth.* **1986**, 64, 44.
- <sup>26</sup> a) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627; b) W. B. Austin, N. Billow, W. J. Kelleghan, K. S. Y. Lau, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 2280.
- <sup>27</sup> a) N. A. Bumagin, A. B. Ponomaryov, I. P. Beletskaya, *Synthesis* **1984**, 728; b) T. E. Goodwin, E. M. Hurst, A. S. Ross, *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 74.
- <sup>28</sup> a) E. T. Sabourin, A. Onopchenko, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5135; b) A. Onopchenko, E. T. Sabourin, C. M. Selwitz, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1233; c) S. J. Havens, P. M. Hergenrother, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1763; d) D. E. Ames, D. Bull, C. Takundwa, *Synthesis* **1981**, 364.
- <sup>29</sup> G. Doisneau, G. Balavoine, T. Fillebeen-Khan, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 113.
- <sup>30</sup> T. Morita em *Manual de Soluções e Reagentes*, Ed. Edgar Blucher Ltda, 1968.
- <sup>31</sup> W. L. Jolly, *Inorg. Synth.* **1968**, 11, 120.
- <sup>32</sup> R. F. Heck em *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Ed. Academic Press, New York, **1985**.
- <sup>33</sup> a) L. Brandsma, H. D. Verkrujsse em *Preparative Polar Organometallic Chemistry I*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, **1987**; b) M. Schlosser em *Organometallic in Synthesis*, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1994**.

## *Capítulo III*

### *Clusters Metálicos*

“Dera-me ele, então dois conselhos. Primeiro, o de não me precipitar, ler muito, ver claramente em que ponto se encontrava a pesquisa, para me fixar no terreno mais fértil e num ângulo que correspondesse a meu temperamento. Depois viera a recomendação que decidi o meu futuro. Disse-me que seria bom, antes mesmo de definir um tema e seu contexto, debruçar-me imediatamente sobre um documento de fácil acesso, já editado e impresso, para praticar. Mas um belo documento, de grande consistência, um filão rico, e que ainda estivesse praticamente virgem...”

Georges Duby, historiador francês  
em *A História Continua*.

## Clusters Metálicos

Os objetivos do trabalho, discutidos neste capítulo, consistiram em:

- i) descrever as complexações dos alquinos (capítulo II) a clusters derivados de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .
- ii) estudar reações de substituição (de CO por fosfinas e alquinos) e de adição oxidativa (de  $\text{H}_2$  e HCCR) dos clusters sintetizados, a fim de induzir alterações na(s) esfera(s) de coordenação do(s) metal(is) que resultem na acentuação da comunicação eletrônica entre o poliedro metálico e os grupos substituintes presentes nos alquinos.

### III.1. Clusters metálicos carbonílicos.

Segundo a definição dada por F. A. Cotton,<sup>1,2,3</sup> em meados dos anos 60, clusters metálicos são compostos que apresentam um arranjo central de átomos metálicos unidos por ligações metal-metal (M-M) e rodeados por uma camada externa de ligantes.<sup>4,5</sup> Basicamente, os clusters metálicos diferenciam-se pelo tipo de ligante(s) coordenado(s) ao arranjo metálico e se dividem em dois grupos clássicos:

1) clusters contendo átomos metálicos em estados de oxidação médios a altos. Esses clusters contêm ligantes doadores  $\pi$ , tais como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{OR}^-$  e são formados, em geral, por metais deficientes em elétrons do início da série de transição (ex.:  $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3)_8]$ ,  $[\text{Co}_4(\text{Cp})_4(\text{H})_8]$  entre outros).

2) clusters contendo átomos metálicos em baixos estados de oxidação ( $\approx$  zero). Esses clusters estão geralmente associados a ligantes CO, NO, CNR (receptores  $\pi$ ) e fosfinas e são formados por metais do final da série de transição (ex.:  $[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$ ,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  entre outros).

A grande maioria dos compostos desta última classe apresenta ligantes carbonila e são freqüentemente chamados de *clusters carbonílicos*. O predomínio deste tipo de cluster deve-se ao fato de que a carbonila é um ligante bastante flexível que pode se coordenar através de modos terminal, em ponte ( $\mu$ -CO) ou triplamente em ponte ( $\mu_3$ -CO), o que permite estabilizar diferentes arranjos metálicos.<sup>5</sup>

Os arranjos dos átomos metálicos dos clusters carbonílicos formam figuras geométricas que variam de um triângulo, no caso de espécies trinucleadas, a poliedros complexos, em clusters de alta nuclearidade, os quais podem ser descritos como fragmentos de estruturas metálicas de empacotamentos compactos, tais como a hexagonal (hcp), a cúbica de corpo centrado (bcc) e a cúbica de face centrada (fcc). A figura a seguir ilustra alguns exemplos de clusters carbonílicos com diferentes arranjos metálicos.<sup>6</sup>

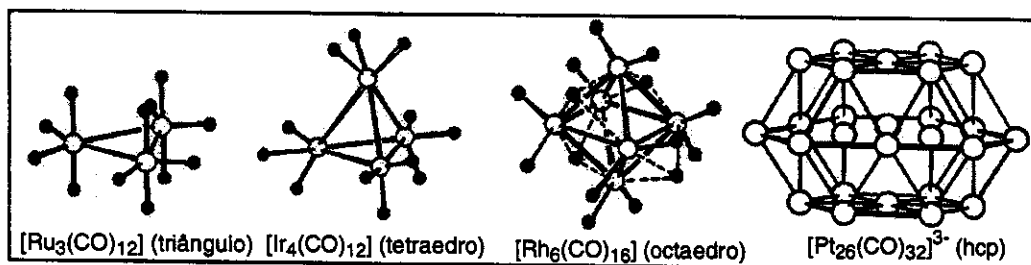


Figura III. 1. Exemplos de clusters carbonílicos com os respectivos arranjos metálicos.

### III.1.1. Modelos de ligação.

As estruturas dos clusters de metais de transição podem ser descritas com base nos modelos de ligação localizada ou deslocalizada.

No primeiro caso, as ligações M-M são definidas como interações do tipo 2 centros – 2 elétrons, as quais são localizadas exatamente nas arestas do arranjo metálico. A racionalização e a previsão das geometrias dos clusters, considerando este modelo de ligação, são possíveis através da regra do número atômico efetivo (NAE). Em muitos casos, este modelo é falho, especialmente nos clusters de alta nuclearidade ( $> 6$ ), pois as arestas do poliedro não representam necessariamente ligações formais.

Pela regra do NAE, considera-se que os átomos metálicos utilizam nove orbitais de valência para acomodar, além dos próprios elétrons de valência, os elétrons doados pelos ligantes e os provenientes das ligações M-M (cada centro metálico contribui com 1 elétron para a ligação M-M). Desta forma, é possível estabelecer quantas ligações M-M cada centro metálico forma através da contagem dos elétrons de valência do metal e dos elétrons doados pelos ligantes, considerando que cada centro metálico tende em alcançar a configuração de um gás nobre (18 elétrons).

Pode-se exemplificar o uso dessa regra no cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , o qual apresenta três centros metálicos contendo 16 elétrons cada (8 elétrons de valência do metal e 8 elétrons doados por 4 ligantes CO), indicando que cada centro metálico alcança a configuração de um gás nobre através da formação de duas ligações M-M. Entretanto, é mais conveniente contar os elétrons do cluster como um todo, visto que, em muitos casos, apesar das arestas do esqueleto metálico representarem ligações de 2 centros – 2 elétrons, cada centro metálico não satisfaz à configuração de um gás nobre isoladamente.

No caso de clusters que seguem a regra do NAE, é possível prever quantas ligações M-M clusters com nuclearidade  $n$  possuem, através da contagem do número total de elétrons de valência (nev). A equação III.1 e os exemplos a seguir ilustram o modelo empregado.

$$n_{\text{M-M}} = \frac{18.n - \text{nev}}{2} \quad (\text{III.1})$$

Onde:  $n_{\text{M-M}}$  é o número de ligações metal-metal,  $n$  é o nº de átomos metálicos (nuclearidade) do composto e nev é o número total de elétrons de valência.

Tabela III. 1. Relação entre o número de elétrons de valência (nev) e a geometria do arranjo metálico.

Composto	nev	nº ligações M-M	geometria
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$	48	3	triângulo
$[\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}]$	60	6	tetraedro
$[\text{Re}_4(\text{CO})_{16}]^{2-}$	62	5	borboleta
$[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$	72	9	bipirâmide trigonal

A regra do NAE tem limitações nos casos de clusters de maior nuclearidade ( $n$  igual ou maior que 6). Nestes casos, o modelo de ligação deslocalizada é mais adequado para explicar as ligações do poliedro, visto que, ao invés de considerá-las como ligações clássicas de 2 centros – 2 elétrons, estabelece que os elétrons de valência dos clusters carbonílicos ocupam orbitais moleculares deslocalizados sobre o esqueleto metálico. Este modelo de ligação, a “teoria dos pares de elétrons do poliedro”, é mais conhecido sob o nome de regras de Wade-Mingos.<sup>7,8</sup>

Inicialmente elaborada por Wade para racionalizar as estruturas de boranos,<sup>7</sup> a teoria dos pares de elétrons do esqueleto foi estendida por Mingos à química de clusters carbonílicos com o auxílio da analogia isolobal.<sup>7,8</sup> Os arranjos estruturais observados, tanto nos boranos, quanto em uma variedade de clusters carbonílicos, podem ser divididos em três classes: *closo*, *nido* e *aracno*. As estruturas do tipo *nido* e *aracno* são derivadas das estruturas correspondentes *closo*, através da remoção de um ou dois vértices do poliedro, respectivamente, como mostrado na figura III.2.

De acordo com as regras de Wade, as estruturas *closo*, *nido* e *aracno* correspondentes apresentam o mesmo número de pares de elétrons do esqueleto (S), e relacionam-se da seguinte forma: a estrutura *closo* contém  $S = n+1$  pares de elétrons; a estrutura *nido*,  $S = n+2$  pares de elétrons; e a estrutura *aracno*,  $S = n+3$  pares de elétrons, sendo  $n$  o número de átomos do esqueleto.

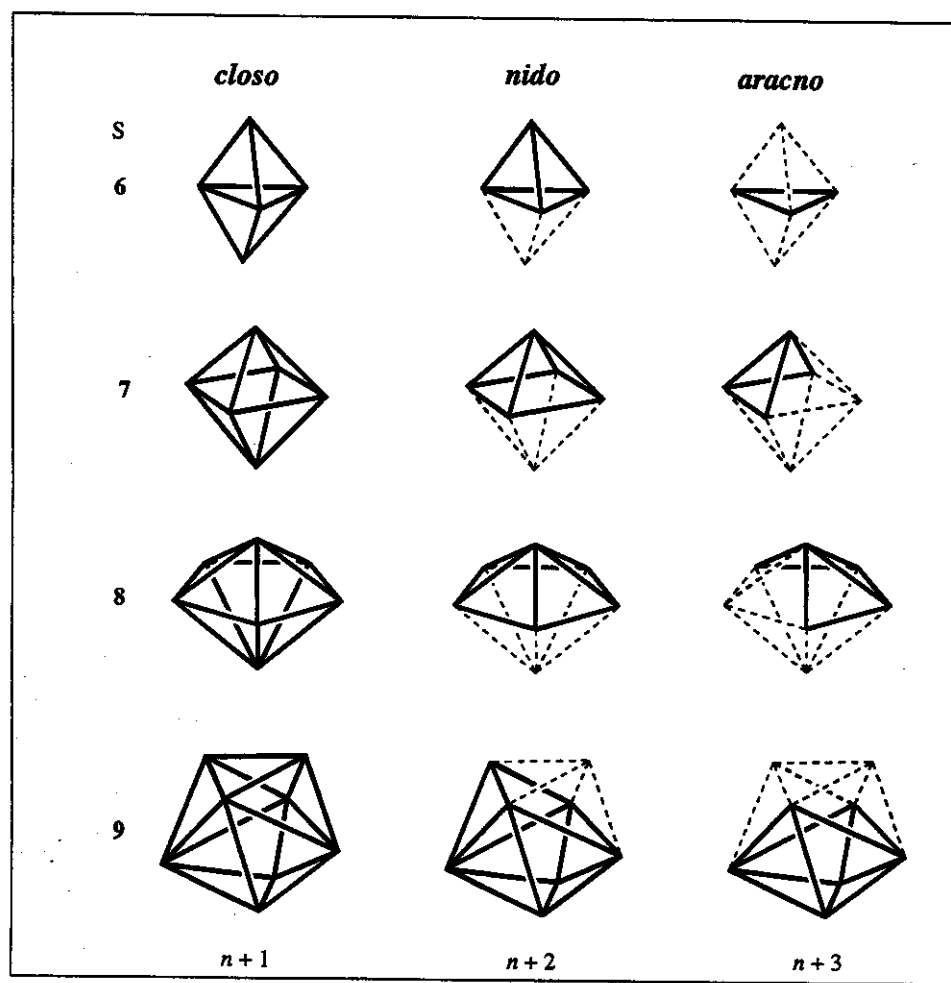


Figura III. 2. Exemplos de estrutura *closo*, *nido* e *aracno*.

No caso dos clusters carbonílicos, as regras de Wade-Mingos estabelecem que apenas três dos nove orbitais de valência de cada fragmento metálico são utilizados nas ligações do esqueleto estrutural, enquanto que os outros seis orbitais são utilizados em ligações metal-ligante ( $\sigma$  e  $\pi$ ).<sup>9</sup>

A equação III.2 a seguir é uma fórmula geral para o cálculo do número de elétrons no esqueleto (S) em clusters carbonílicos. Os exemplos seguem na Tabela III. 2.

$$S = \frac{\Sigma M + \Sigma L + z - 12.n_M}{2} \quad (\text{III.2})$$

onde:  $M$  é o número de elétrons de valência de cada centro metálico,  $L$  é o número de elétrons doados pelos ligantes,  $z$  é a carga total do cluster e  $n_M$  é o número de átomos metálicos.

**Tabela III. 2. Relação entre o número de pares de elétrons no esqueleto (S) e as respectivas estruturas.**

Composto	S	estrutura*
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	6	aracno bpt (n+3)
[Ir <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	6	nido bpt (n+2)
[Os <sub>6</sub> (CO) <sub>18</sub> ] <sup>2-</sup>	7	closo oct (n+1)
[Os <sub>5</sub> (CO) <sub>16</sub> ]	6	closo bpt (n+1)

\* n é o número de átomos metálicos (vértices dos poliedros); bpt: bipirâmide trigonal, oct: octaedro.

Através do princípio da analogia isolobal<sup>8</sup> também é possível aplicar as regras de Wade-Mingos a compostos cujo esqueleto estrutural é formado pela combinação de metais de transição e outros elementos do grupo principal. A equação III.3 abaixo permite calcular o número de elétrons de clusters deste tipo. Nota-se que III.3 é a soma da equação III.2 mais os termos referentes ao elemento do grupo principal.



$$S = \frac{\sum M + \sum L + z - 12.nM + \sum P + \sum R - 2.nP}{2} \quad (\text{III.3})$$

Onde:  $P$  é o número de elétrons de valência do elemento,  $nP$  é o número de átomos dos elementos que compõem o poliedro, e  $R$  o número de elétrons doados pelos respectivos substituintes.

A tabela a seguir ilustra alguns exemplos de compostos com os seus respectivos arranjos estruturais.

**Tabela III. 3. Exemplos de clusters e os respectivos arranjos estruturais.**

Composto	S	estrutura
$[\text{Os}_4(\text{CO})_{12}(\text{HCCEt})]$	7	closo oct (n+1)
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{EtCCEt})]$	6	closo bpt (n+1)
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$	6	closo bpt (n+1)
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$	7	nido oct (n+2)

bpt: bipirâmide trigonal, oct: octaedro.

Nos exemplos citados, cada átomo de carbono contribui com 4 elétrons para o arranjo molecular e cada ligante  $R$  ( $R = \text{H}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) é responsável pela doação de 1 elétron.

### **III.1.2. Estabilização de clusters carbonílicos através da coordenação de alquinos.**

Os alquinos são espécies versáteis que podem interagir com um ou mais centros metálicos através de diferentes modos de coordenação. Uma vez coordenados, os alquinos podem atuar na estabilização do poliedro metálico, em reações envolvendo a clivagem de ligação etal-metal e até no direcionamento da condensação de fragmentos metálicos que leva à formação de clusters de maior nuclearidade.<sup>10</sup> A figura a seguir ilustra alguns modos de coordenação de alquinos em complexos de diferentes nuclearidades.

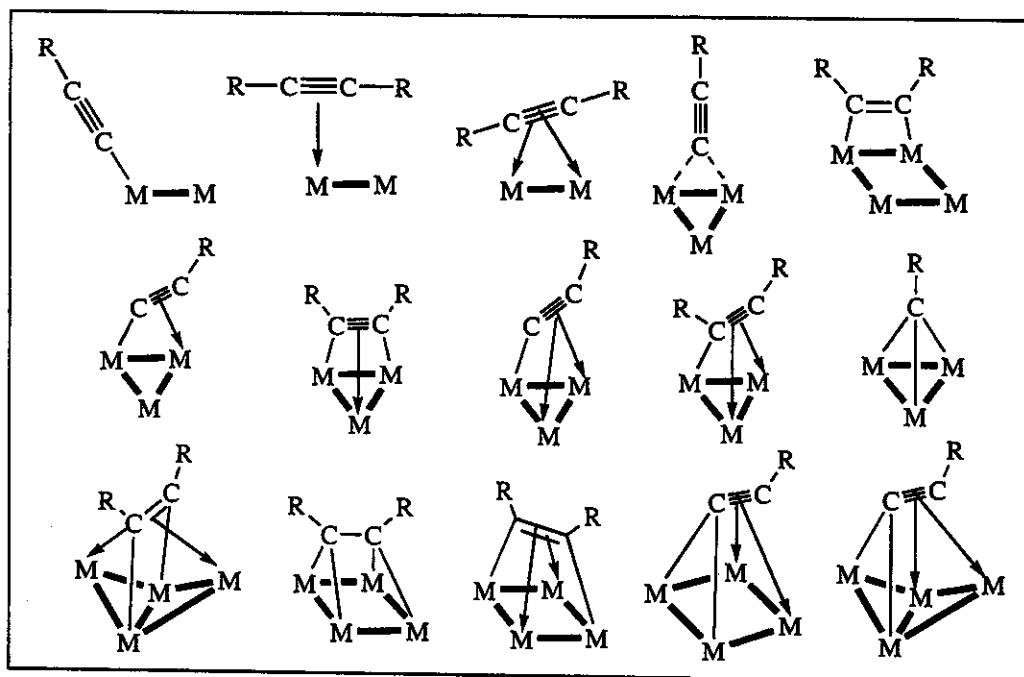


Figura III. 3. Modos de coordenação de alquinos e derivados em complexos de diferentes nuclearidades.<sup>10b</sup>

Os alquinos podem atuar como ligantes doadores  $\sigma$  e fortemente receptores  $\pi$ , interagindo com compostos metálicos mono e polinucleados. Como consequência da interação metal-alquino, ocorre uma diminuição na ordem de ligação C-C, evidenciada pela espectroscopia no IV, que mostra um deslocamento na frequência de estiramento  $\nu_{cc}$  de aproximadamente  $2200\text{ cm}^{-1}$  para  $2000$  a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , em alquinos coordenados. Estudos de difração de raios X em monocristais evidenciaram o aumento do comprimento da ligação C-C, que passa de  $1,2\text{ \AA}$  aproximadamente, no alquino livre, para  $1,30$ - $1,45\text{ \AA}$  no alquino coordenado. Os ângulos de ligação C-C-R também sofrem alterações, passando de  $180^\circ$ , no alquino livre, para valores na faixa de  $120$ - $150^\circ$ , quando coordenado.<sup>10</sup>

### III.1.3. Clusters trinucleados carbonílicos do grupo 8.

O primeiro cluster metálico carbonílico,  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ , foi descoberto por J. Dewar e col.,<sup>11</sup> no início do século XX, no entanto a estrutura deste cluster no estado sólido só foi esclarecida totalmente em 1966 por Wei e Dahl,<sup>12</sup> através de uma análise de difração de raios

X em monocristal. Atualmente, uma grande variedade de clusters carbonílicos trinucleados do grupo 8 ( $M = \text{Fe}, \text{Ru}$  e  $\text{Os}$ ) são conhecidos.<sup>10, 13, 14</sup>

Clusters metálicos contendo alquinos coordenados ( $M_3$ -alquino) mostram-se potencialmente interessantes em estudos catalíticos de reações de hidrogenação,<sup>15</sup> como modelos de superfície metálica para a ativação da ligação tripla carbono-carbono,<sup>16</sup> e no planejamento de sistemas supramoleculares, contendo sítios metálicos ativos, com finalidades tecnológicas.<sup>17</sup> A figura III.4 ilustra alguns exemplos de clusters trinucleados de rutênio contendo alquinos (ou derivados) coordenados.

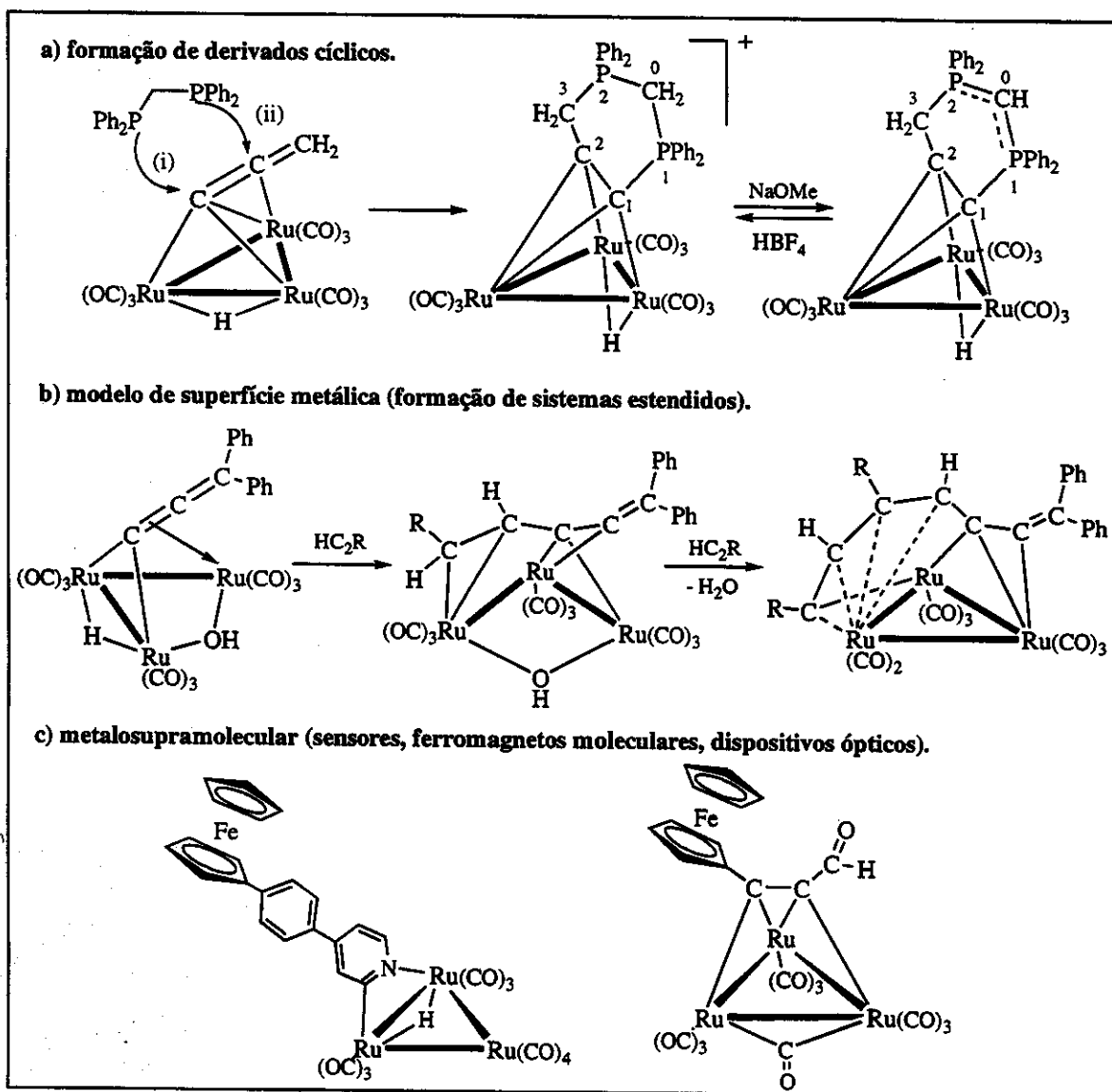


Figura III. 4. Exemplos de clusters trinucleados de rutênio e possíveis aplicações tecnológicas.

Segundo a regra dos dezoito elétrons,<sup>9</sup> clusters do tipo  $M_3$ -alquino podem ser divididos em dois grupos: aqueles que apresentam formalmente 48 elétrons de valência (clusters saturados) e aqueles com 46 elétrons de valência (clusters insaturados).<sup>18</sup>

Nas espécies saturadas, o alquino adota o modo de coordenação  $\mu_3-\eta^2$ -paralelo ( $\mu_3-\eta^2-\parallel$ ) e a interação do alquino com o poliedro metálico dá-se, formalmente, através de duas ligações  $\sigma$  e uma ligação  $\pi$ , podendo haver pequenas variações dependendo da base metálica.<sup>19</sup> Nos clusters insaturados, com poucas exceções,<sup>20</sup> o alquino interage preferencialmente com o poliedro metálico através de uma ligação  $\sigma$  e duas ligações  $\pi$ , coordenando-se na forma  $\mu_3-\eta^2$ -perpendicular ( $\mu_3-\eta^2-\perp$ ). A figura abaixo ilustra esquematicamente os dois modos de coordenação encontrados nos clusters trinucleados acima descritos.

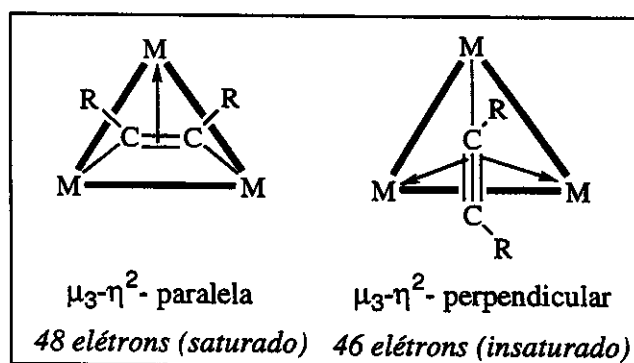


Figura III. 5. Representação dos modos de coordenação de alquinos em clusters trinucleados.

Estudos teóricos desenvolvidos por Saillard e col.,<sup>19</sup> Aime e col.,<sup>21</sup> Schilling e Hoffmann<sup>22</sup> confirmam a relação existente entre o número formal de elétrons de valência do composto e o modo de interação do alquino com a base metálica.

É importante ressaltar que o número de elétrons de valência é fator determinante na reatividade do cluster. Os clusters metálicos trinucleados contendo 46 elétrons de valência, e portanto, insaturados, são susceptíveis ao ataque nucleofílico, podendo sofrer adição de nucleófilos ( $CO$ ,  $PR_3$ ,  $NR_3$ , difosfinas,  $tBuNC$ , etc.) o que leva à formação de complexos saturados contendo, formalmente, 48 elétrons de valência. A adição de nucleófilos pode também levar à abertura do triângulo metálico com a formação de clusters contendo 50 elétrons, ou até mesmo promover a fragmentação do cluster.<sup>23</sup>

### III.2. Resultados e Discussão.

#### III.2.1. Clusters trinucleados de rutênio contendo alquinos coordenados.

A preparação dos clusters trinucleados de rutênio contendo alquinos coordenados de modo  $\mu_3-\eta^2$  foi realizada baseada em trabalhos descritos na literatura,<sup>24,25</sup> a partir de intermediários aniônicos, gerados *in situ* pela reação de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  com quantidade estequiométrica de um haleto de contra-íon volumoso, como por exemplo  $\text{PPNCl}$  [cloreto de bis(trifenilfosfino)imínio] e posterior adição do alquino desejado.<sup>26</sup> O uso do sal de  $\text{PPNCl}$  teve como objetivo ativar o cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  através da substituição seletiva de ligantes  $\text{CO}$  pelo cloreto; o contra-íon  $\text{PPN}^+$ , por ser volumoso, estabiliza o cluster aniônico, viabilizando a adição do alquino à esfera de coordenação do poliedro metálico.

A geração de intermediários estáveis, em condições brandas de reação, possibilitou a formação dos produtos desejados em bons rendimentos, de forma seletiva e sem perdas por decomposição, ao contrário de muitas reações de substituição promovidas por termólise.<sup>10,27,28</sup> A figura abaixo ilustra os intermediários sintetizados a partir de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  e  $\text{PPNCl}$ , cujas estruturas são descritas na literatura.<sup>24</sup>

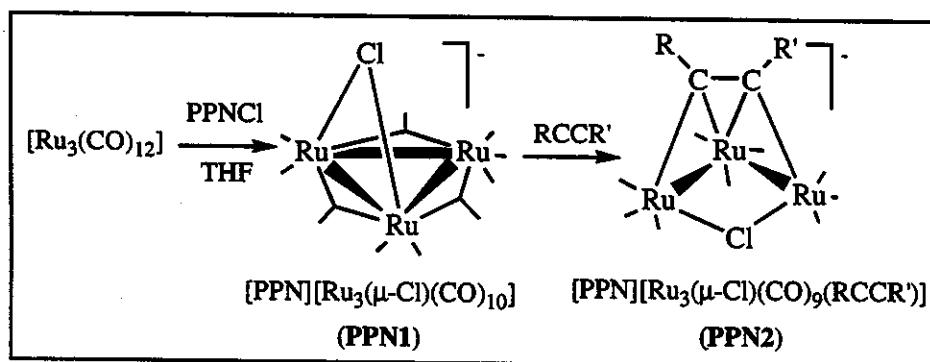


Figura III. 6. Formação dos intermediários PPN1 e PPN2 a partir de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ .

Em geral, as reações de PPN1 com os alquinos processaram-se sem dificuldades, apresentando rendimentos espectroscópicos quantitativos. Todas as reações, até esta etapa, foram realizadas à temperatura ambiente, sob um fluxo contínuo de  $\text{Ar}$ . O tempo reacional necessário para a formação de PPN2 dependeu da natureza eletrônica dos substituintes presentes no alquino: nas reações com **I** ( $\text{PhCCPh-NO}_2$ ) e **XII** ( $\text{O}_2\text{N-PhCCPh-NO}_2$ ) a

conversão para **PPN2** foi instantânea, enquanto que com **V** (PhCCPh-OMe), a reação levou em torno de 1h.

A formação dos complexos **PPN1** e **PPN2** foi monitorada por espectroscopia no IV na região de  $\nu_{\text{CO}}$ . Inicialmente, observou-se o desaparecimento da banda em  $2060\text{ cm}^{-1}$ , do  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , e a concomitante formação de um novo conjunto de bandas do cluster **PPN1**, entre as quais uma forte absorção em  $1800\text{ cm}^{-1}$ , devido à presença de carbonilas em ponte  $\mu\text{-CO}$  (figura III.7 – seta marrom). A adição do alquino a **PPN1** levou ao desaparecimento das carbonilas em ponte, e uma banda intensa apareceu em aproximadamente  $2035\text{ cm}^{-1}$  (seta azul), como pode ser observado na figura III.7 a seguir.

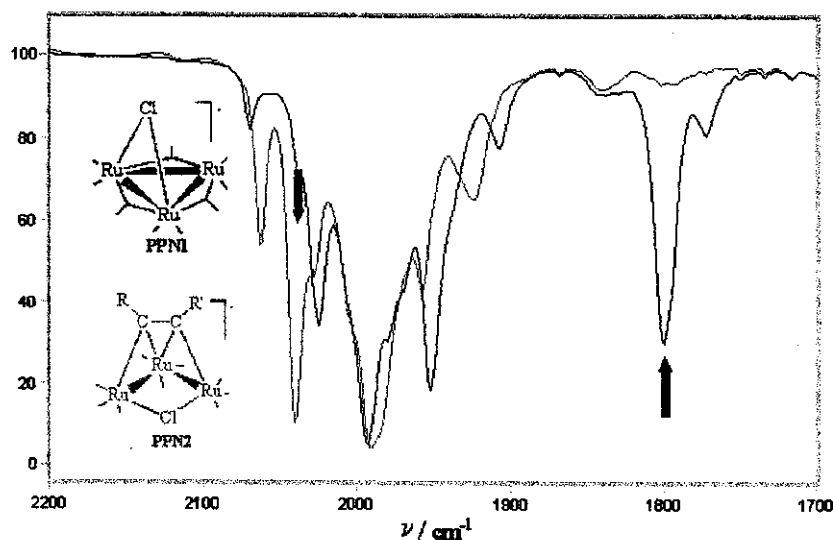


Figura III. 7. Espectros no IV na região de  $\nu_{\text{CO}}$  de **PPN1** e **PPN2** [contendo o alquino PhCCPhNO<sub>2</sub> (**I**)] em THF. Os espectros dos demais compostos **PPN2**, contendo outros alquinos coordenados, apresentaram o mesmo perfil, porém deslocados de no máximo  $\pm 6\text{ cm}^{-1}$ .

As reações de **PPN1** com os alquinos nitrogenados **IV** (PhCCpy), **VI** (PhCCPhNH<sub>2</sub>) e **XI** (PhCCPhNCHPhNO<sub>2</sub>) não se mostraram seletivas. Observou-se, através de cromatografia em camada delgada (CCD) e por espectroscopia no IV na região de  $\nu_{\text{CO}}$ , a formação (em baixíssimos rendimentos) e a posterior decomposição de vários complexos. A explicação para a grande perda por decomposição, nesses casos, pode estar associada à formação de produtos nitrogenados instáveis, gerados a partir da coordenação do par de elétrons não-ligados do nitrogênio (da piridina, amina e imina, respectivamente) ao poliedro metálico, uma vez que o nitrogênio pode se coordenar facilmente a clusters metálicos de rutênio.<sup>29</sup>

Outra tentativa frustrada de reação deu-se entre o **PPN1** e o alquino **XVII** ( $\text{Ph}_3\text{SiCCPhOMe}$ ). Neste caso, não se constatou a coordenação do alquino a **PPN1**, provavelmente devido a fatores eletrônicos (presença do grupo  $-\text{OMe}$  aumenta o tempo da reação) e ao provável impedimento estérico ocasionado pelos grupos fenila no tolano.

Nas reações de formação de **PPN2**, sugere-se que **PPN1** tenha atuado como um nucleófilo. Desta maneira, os grupos receptores de densidade eletrônica ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CN}$ ), presentes nos alquinos, foram responsáveis pela aceleração da reação de formação de **PPN2**, enquanto que o grupo  $-\text{OMe}$ , um doador de densidade eletrônica, dificultou o ataque nucleofílico, o que resultou no aumento relativo do tempo de reação.

É importante salientar que a formação dos clusters **PPN2**, contendo os alquinos **PhCCPh** (**PPN2a**), **I** (**PPN2b**), **II** (**PPN2c**), **III** (**PPN2d**), **VIII** (**PPN2e**), **XII** (**PPN2f**), **V** (**PPN2g**), **XVI** (**PPN2h**) e **VII** (**PPN2i**), foi considerada estratégica para o sucesso sintético de novos complexos, uma vez que, a partir destes intermediários, foi possível realizar uma série de transformações eletrônicas na(s) esfera(s) de coordenação do(s) metal(is) através de reações com diferentes nucleófilos.

### III.2.2. Adição de *dppm* em **PPN2a–2i**: formação de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{RCCPh-R}')] (1\text{a–1i})$ .

As reações dos clusters intermediários **PPN2a–2i** com *dppm* [bis(trifenilfosfina)-metano] em meio metanólico/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sob um pequeno fluxo de  $\text{CO}$ , levaram à formação majoritária de complexos de coloração vinho, formulados como  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})\text{dppm}(\text{RCCR}')] (1\text{a–1i})$ . A utilização de um solvente prótico, no caso o  $\text{MeOH}$ , foi essencial para promover o deslocamento do haleto presente nos clusters **PPN2**, gerando assim um sítio vago para o ataque nucleofílico.<sup>30</sup>

A figura a seguir ilustra a reação de **PPN2a–2i** com *dppm*, formando os complexos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})\text{dppm}(\text{RCCPh-R}')] (1\text{a–1i})$ . Em geral, os complexos foram estáveis quando manipulados na presença de ar, e apenas **1g** sofreu decomposição quando exposto à luz, provavelmente devido à reatividade do grupo  $-\text{OMe}$ .

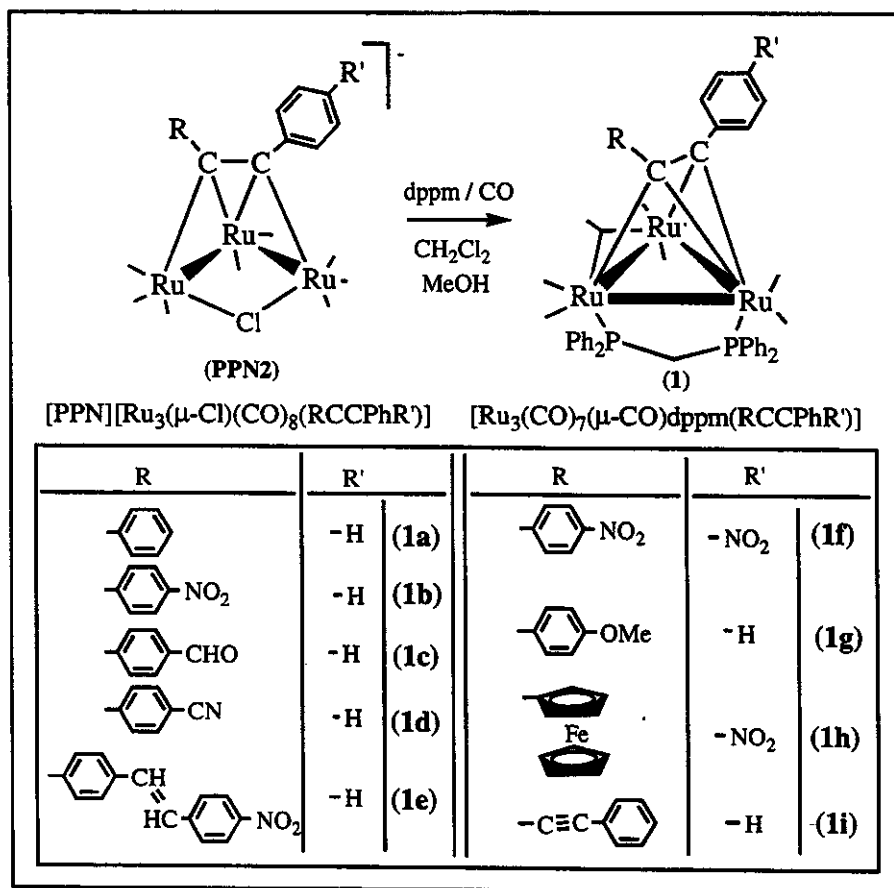


Figura III. 8. Formação dos compostos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})\text{dppm}(\text{R-CCPh-R}')] (1\text{a-1i})$ . Obs.: a estrutura proposta para 1 é baseada na estrutura molecular no estado sólido de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})\text{dppm}(\text{PhCC-C}\equiv\text{CPh})] (1\text{i})$ .<sup>31</sup>

Com exceção dos clusters 1a e 1i, todos os clusters obtidos são inéditos; os clusters 1a–1i foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia no IV, RMN de  $^1\text{H}$  e RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  (parte experimental – seção III.5.2), sendo os dados espectroscópicos dos compostos comparados com resultados descritos na literatura.<sup>24, 31</sup>

Os rendimentos das reações variaram de 50 a 70%, dependendo do alquino, da pressão de CO no meio reacional e do modo de adição da dppm. Ao se saturar demasiadamente a solução de PPN2 e dppm com CO, constatou-se a regeneração do cluster de partida  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ , e ao se adicionar, rapidamente, a dppm (1 equivalente) à solução de PPN2, observou-se a formação dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$  e  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_5(\mu\text{-CO})(\text{dppm})_2(\text{RCCR}')]$ , este último em menor quantidade.



Os melhores rendimentos de **1** foram observados nas reações de formação dos clusters **1b** (alquino PhCCPhNO<sub>2</sub>), **1f** (O<sub>2</sub>N-PhCCPh-NO<sub>2</sub>) e **1h** (Fc-CCPh-NO<sub>2</sub>), obtidos em 65, 68 e 77% de rendimento, respectivamente. Isto sugere que o grupo –NO<sub>2</sub> deixou o cluster mais deficiente em densidade eletrônica, o que favoreceu o ataque do nucleófilo doador σ (dppm).

A partir do cluster [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>dppm(PhCCPhCN)] (**1d**), sintetizou-se o aduto [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>dppm{PhCCPhCN-W(CO)<sub>5</sub>}] (**1j**), através da reação com [W(CO)<sub>5</sub>THF] que levou à coordenação de “–W(CO)<sub>5</sub>” à nitrila no alquino em **1d**.

Tentou-se isolar a espécie **PPN2** contendo o alquino PhCCPhCN-W(CO)<sub>5</sub> (**IX**) para posterior reação com dppm, entretanto como a nitrila do alquino se liga fracamente ao fragmento “W(CO)<sub>5</sub>”, a dissociação de CN–W(CO)<sub>5</sub> ocorre facilmente, o que faz gerar CO em solução através da decomposição de “W(CO)<sub>5</sub>”. A presença de CO em solução fez **PPN1** converter-se em [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], comprovando que **PPN1** reage mais rapidamente com CO do que com o alquino.<sup>24a</sup> Na figura a seguir encontra-se esquematizada a síntese de **1j**.

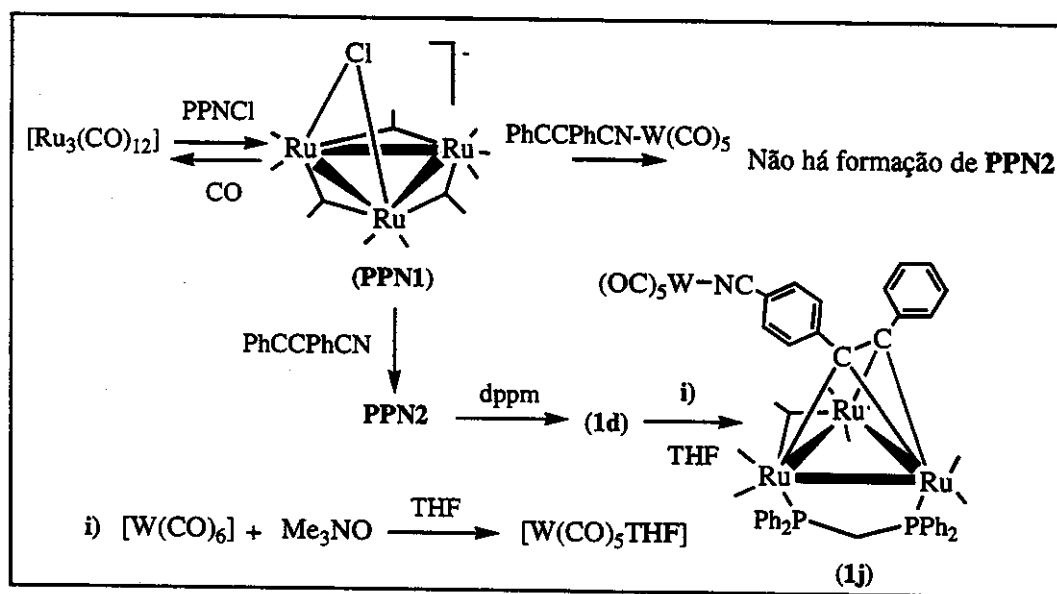


Figura III. 9. Formação do cluster **1j** através da reação de [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>dppm(PhCCPhCN)] com [W(CO)<sub>5</sub>THF].

As diversas tentativas de se obter monocristais para estudos de difração de raios X dos compostos **1** foram infrutíferas. Entretanto, a estrutura molecular do composto **1i**, contendo o alquino VII (PhC≡CC≡CPh), foi descrita na literatura<sup>31</sup> e se encontra ilustrada na figura a seguir.

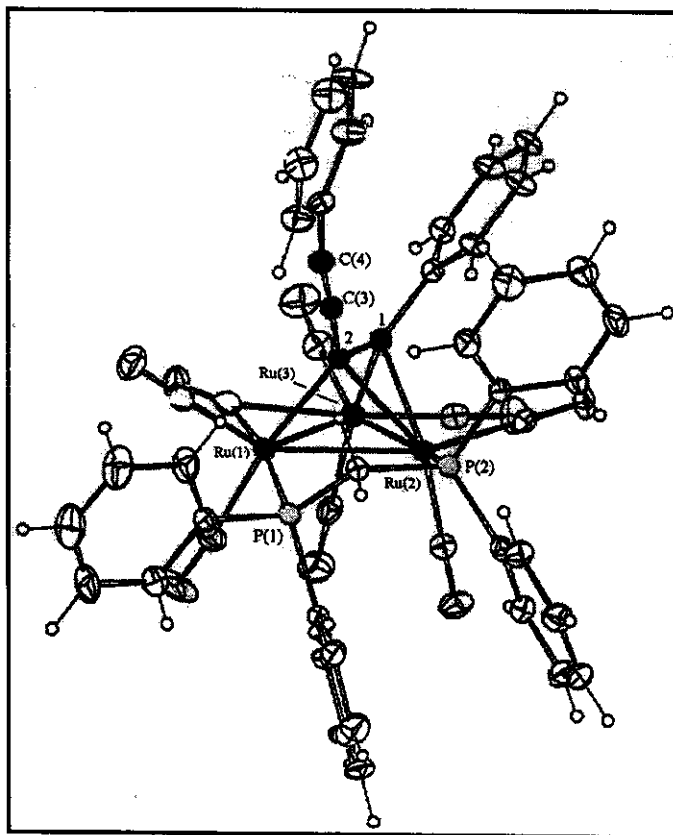


Figura III. 10. Estrutura molecular no estado sólido de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})\text{dppm}(\text{PhCCCCPh})]$  (1i).<sup>31</sup>

Como normalmente observado nos clusters trinucleados contendo 48 elétrons de valência,<sup>9</sup> o alquino encontra-se coordenado com orientação paralela a uma das arestas do poliedro metálico (Ru1–Ru3) através de duas ligações  $\sigma$  [Ru(1)–C(2): 2,123(7) e Ru(3)–C(1): 2,097(7) Å] e uma ligação  $\pi$  [Ru(2)–C(1): 2,250(0) e Ru(2)–C(2): 2,243(6) Å], sendo as interações  $\sigma$  significativamente mais curtas que a interação  $\pi$ .<sup>9</sup> A distância de ligação entre os átomos de carbono do alquino [C(1)–C(2): 1,383(8) Å] é semelhante às encontradas em outros clusters trinucleados (entre 1,33 e 1,45 Å), indicando uma ordem de ligação menor que dois.

A molécula contém um ligante CO em ponte ligado aos átomos Ru(1)–Ru(3) e as demais carbonilas encontram-se coordenadas de forma terminal. Como resultado da disposição dos ligantes no arranjo molecular, a dppm ocupa dois sítios não-equivalentes do poliedro metálico, pseudo-equatorial no Ru(1) e equatorial no Ru(2).

Os espectros no IV na região de  $\nu_{\text{CO}}$  dos clusters 1a–1j (parte experimental – seção III.5.2.2) apresentaram o mesmo perfil com bandas de carbonilas terminais em 2055 (s), 2000

(vs) e de carbonila em ponte em 1880 (w)  $\text{cm}^{-1}$ , e estão de acordo com a estrutura proposta na figura III.10.

Todos os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  exibiram deslocamentos químicos nas seguintes regiões:

- 1) multipletos entre  $\delta$  6,5 a 7,9 devidos aos hidrogênios fenílicos.
- 2) dois conjuntos de multipletos na faixa de  $\delta$  3 a 4, atribuídos aos hidrogênios metilênicos ( $-\text{CH}_2-$ ) do ligante dppm. A análise dos espectros e as comparações com outros sistemas<sup>32</sup> indicaram que os dois hidrogênios metilênicos do ligante dppm coordenado apresentam deslocamentos químicos diferentes.

Outros deslocamentos característicos foram observados nos espectros RMN de  $^1\text{H}$  de **1c** [ $\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPhCHO})$ ], em  $\approx \delta_{\text{CHO}}$  10, de **1g** [ $\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPhOMe})$ ], em  $\approx \delta_{\text{OMe}}$  3,7 e de **1h** [ $\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{Fc-CCPhNO}_2)$ ], em  $\approx \delta_{\text{Cp}}$  4,3.

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ), apresentaram deslocamentos químicos por volta de  $\delta$  35 devidos à dppm, sendo as diferenças observadas entre os espectros associadas à natureza do alquino coordenado. Na tabela a seguir, encontram-se os dados espectroscópicos de RMN de  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) para dos clusters **1a–1j**.

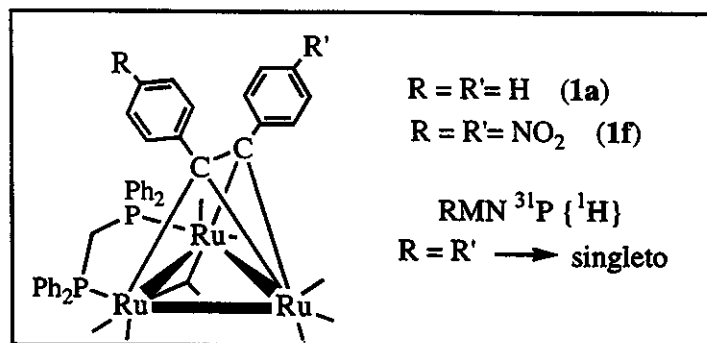
**Tabela III. 4.** Deslocamentos químicos de RMN de  $^{31}\text{P}$  ( $^1\text{H}$ ) dos clusters **1a–1j**, à temperatura ambiente.

Composto	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} / \text{CDCl}_3 (J_{PP} / \text{Hz})$	$\Delta\delta (\text{Hz})^{**}$
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$ ( <b>1a</b> )	35,5 (s)	–
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$ ( <b>1b</b> )	36,5 (d, $J_{PP} = 135$ ); 35,1(d) *	186
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-CHO})]$ ( <b>1c</b> )	36,6 (d, $J_{PP} = 130$ ); 35,2(d)	170
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-CN})]$ ( <b>1d</b> )	36,2 (d, $J_{PP} = 132$ ); 34,9 (d)	160
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPhCHCHPhNO}_2)]$ ( <b>1e</b> )	35,5 (s)	–
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{O}_2\text{N-PhCCPh-NO}_2)]$ ( <b>1f</b> )	36 (s)	–
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-OMe})]$ ( <b>1g</b> )	35,5 (s)	–
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{O}_2\text{N-PhCCFc})]$ ( <b>1h</b> )	35,7 (d, $J_{PP} = 136$ ); 33,6 (d)	257
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCCCPh})]$ ( <b>1i</b> )	33,5 (d, $J_{PP} = 40$ ); 12,6(d). 12,3 (s)	5000 –
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}\{\text{PhCCPhCN-W}(\text{CO})_5\}]$ ( <b>1j</b> )	36,5 (d, $J_{PP} = 134$ ); 34,8 (d)	197

\* os dubletos observados apresentaram-se distorcidos, exceto em **1i**. \*\* $\Delta\delta = \delta\text{P1} - \delta\text{P2}$

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  dos compostos **1a** e **1f**, os quais possuem alquinos simétricos coordenados, exibiram um único singlete em  $\delta$  35,5 e 36,0, respectivamente, indicando que os dois fósforos da dppm são equivalentes. Isto sugere que a estrutura desses compostos é diferente do composto **1i** (figura III.10), para a qual se esperariam dois dubletos, já que os dois fósforos da dppm não são equivalentes.

Sugere-se, portanto, para os compostos **1a** e **1f**, uma estrutura diferente daquela determinada no estado sólido para **1i**, ou seja, uma estrutura em que os dois átomos de fósforo da dppm são equivalentes. Nesta estrutura simétrica (figura III.11), a dppm liga-se aos dois átomos de rutênio que interagem através de ligações  $\sigma$  com os carbonos do alquino e também com uma carbonila em ponte.



**Figura III. 11.** Estrutura simétrica proposta para  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})\text{dppm}(\text{R-PhCCPh-R}')]$  [ $\text{R}=\text{R}' = \text{H}$  (**1a**),  $\text{NO}_2$  (**1f**)].

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  dos compostos **1e** e **1g**, que contêm os alquinos  $\text{PhCCPhCHCHPhNO}_2$  (**VIII**) e  $\text{PhCCPhOMe}$  (**V**), respectivamente, também apresentaram um único singlete fino. Desta maneira, sugere-se que **1e** e **1g** apresentam estrutura semelhante à dos compostos **1a** e **1f** descrita acima. O substituinte no alquino parece não alterar significativamente a densidade eletrônica nos átomos metálicos de rutênio, seja porque se encontra distante na cadeia orgânica, como no caso do composto **1e**, ou por ser um substituinte doador de densidade eletrônica (composto **1g**), competindo desfavoravelmente com a dppm.

A ausência ou a fraca comunicação eletrônica entre os substituintes  $-\text{OMe}$  e  $-\text{CHCHPhNO}_2$  e a base metálica será discutida com mais detalhes no capítulo IV (seção IV.3.3.2). No entanto, vale a pena ressaltar que comportamento semelhante foi descrito na

literatura para vários acetiletos metálicos do tipo  $[\eta^5\text{-CpRu(PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CR})]$ ,<sup>33</sup> cujas estruturas estão ilustradas na figura III.12. Verificou-se, também nesse caso, que a natureza do substituinte 'R' nas cadeias orgânicas conjugadas pouco ou nada afeta o deslocamento químico dos átomos de fósforo dos ligantes PPh<sub>3</sub>.

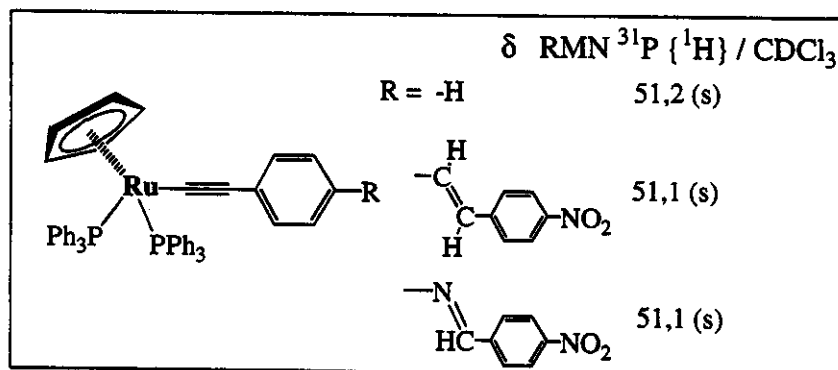


Figura III. 12. Exemplos de deslocamentos químicos de  $^{31}\text{P}$  em função do substituinte R.

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  dos compostos **1b–1d**, **1h** e **1j** exibiram dois dubletos distorcidos e com constante de acoplamento  $J$  próximas a 130 Hz. Observa-se que as diferenças nos deslocamentos químicos ( $\Delta\delta = \delta\text{P1} - \delta\text{P2}$ ) dos dois átomos de fósforo diminuem na ordem: **1h** (Fc/–NO<sub>2</sub>) > **1j** (H/CN–W(CO)<sub>5</sub>) > **1b** (H/–NO<sub>2</sub>) > **1c** (H/–CHO) = **1d** (H/–CN) (Tabela III. 4), isto é, à medida que a assimetria eletrônica no alquino diminuiu, os dubletos, nos espectros de RMN de  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ , se aproximam, e se transformam em um singlete nos clusters contendo alquinos simétricos. Esses resultados sugerem que os compostos **1b–1d**, **1h** e **1j** possuem estruturas semelhantes às dos compostos **1a**, **1e**, **1f** e **1g**, ilustrada na figura III.11.

Finalmente, o espectro de RMN de  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  do composto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})\text{dppm}(\text{PhCCCCPh})]$  (**1i**), cuja estrutura no estado sólido foi determinada (figura III.10), foi bastante diferente dos espectros dos demais complexos (Tabela III. 4), exibindo dois dubletos, em frequências e acoplamento bem diferentes dos observados anteriormente, além de um singlete.

Esses dados indicam que **1i** existe em solução na forma de dois isômeros, na proporção de 1:1, aproximadamente. Sugere-se, portanto, que os dois dubletos se devam aos átomos de fósforo da dppm do isômero cuja estrutura foi determinada no estado sólido

(figura III.10), e que o singlete se deva ao isômero com estrutura molecular semelhante à dos compostos **1a**, **1e**, **1f** e **1g**, que contêm alquinos simétricos, ou alquinos cujos substituintes não interagem com os centros metálicos (figura III.11).

No trabalho de Bruce e col.<sup>31</sup> em que foi descrita a estrutura molecular de **1i** não há qualquer menção da existência de isômeros em solução. Aliás os autores omitiram os dados de RMN de <sup>31</sup>P deste composto. Fica claro, portanto, a importância de se investigar ambas as estruturas no estado sólido e em solução, ao se caracterizarem clusters carbonílicos.

**III.2.3. Descarbonilação dos clusters 1a–1f: formação dos clusters insaturados**  
 $[Ru_3(CO)_7dppm(R'-PhCCPh-R)]$  [ $R'=R=H$  (**2a**);  $R'=H, R=NO_2$  (**2b**);  $R'=H, R=CHO$  (**2c**);  $R'=H, R=CN$  (**2d**);  $R'=H, R=CHCHPhNO_2$  (**2e**);  $R'=R=NO_2$  (**2f**)].

A termólise dos complexos **1a–1f** em tolueno, a 70°C, por aproximadamente 1h, sob um fluxo contínuo de argônio, levou aos complexos insaturados  $[Ru_3(CO)_7dppm(R'-PhCCPh-R)]$  (**2a–2f**). A formação dos compostos foi monitorada por espectroscopia no IV, através do desaparecimento da  $\nu_{CO}$  referente à  $\mu-CO$ , e pela brusca alteração de cor da mistura, de coloração vinho em **1** para verde intenso, em **2**.

Não foi possível descarbonilar os complexos **1g**, **1h**, **1i** e **1j**. O cluster **1g** (alquino coordenado PhCCPh-OMe), sofreu decomposição acima da temperatura ambiente. No caso da termólise de **1j** [alquino PhCCPhCN-W(CO)<sub>5</sub>], após 3h, chegou-se ao cluster descarbonilado **2d**, isto é, durante a descarbonilação ocorreu a dissociação do fragmento -W(CO)<sub>5</sub>. Já no caso do cluster **1i** (alquino PhCCCCPh) formou-se um novo produto, cujo espectro no IV na região de  $\nu_{CO}$  foi diferente dos das espécies descarboniladas **2**. O produto formado da termólise (70°C, tolueno) de **1i** não foi caracterizado por outras técnicas.

O complexo **1h** (Fc-CCPh-NO<sub>2</sub>) mostrou-se extremamente estável, e mesmo após 6h de termólise (70°C, tolueno), o espectro no IV ( $\nu_{CO}$ ) manteve-se inalterado. Aumentando a temperatura do meio reacional para 90°C, observou-se sua decomposição e a formação de vários produtos em baixíssimos rendimentos, o que impossibilitou a caracterização.

A figura III.13 a seguir ilustra a formação dos clusters **2a–2f** a partir da descarbonilação de **1a–1f**.

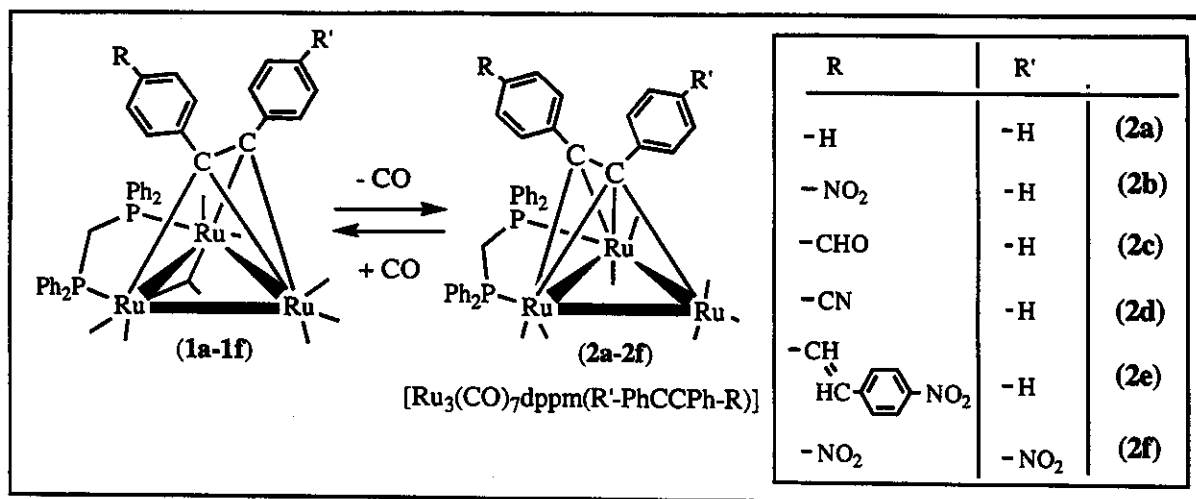


Figura III. 13. Formação dos compostos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{R}'\text{-PhCCPh-R})]$  (2a–2f). Obs.: a estrutura de 2 é baseada na estrutura molecular no estado sólido de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$  (2a).<sup>24c, 25</sup>

A formação dos clusters insaturados 2a–2f foi reversível; ao se borbulhar CO em suas soluções, os clusters 1a–1f foram regenerados quantitativamente e de forma imediata.

Os complexos 2a–2f foram caracterizados por espectroscopia no IV na região de  $\nu_{\text{CO}}$ , RMN de  $^1\text{H}$ , de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ , análise elementar (parte experimental – seção III.5.2.2) e por comparações dos dados espectroscópicos destes compostos com os do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$  (2a), já descrito na literatura.<sup>24c</sup>

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos 2a–2f foram praticamente idênticos dos compostos 1a–1f (seção III.2.2), por isso não foram descritos. Os valores dos deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  estão exibidos na Tabela III. 5.

Tabela III. 5. Deslocamentos químicos de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  dos clusters 2a–2f, à temperatura ambiente.

Composto	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} / \text{CDCl}_3$ [proporção]*	$\Delta\delta / \text{Hz}$ **
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$ (2a)	40,6 (s, 2P) [–]	–
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$ (2b)	43,1 (s, 2P); 41,3 (s, 2P) [1:3]	218
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-CHO})]$ (2c)	42,5 (s, 2P); 41,3 (s, 2P) [1:3]	145
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-CN})]$ (2d)	42,4(s, 2P); 41,3 (s, 2P) [1:3]	133
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPhCHCHPhNO}_2)]$ (2e)	41,2 (s, 2P); 41,1(s, 2P) [1:1]	12
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{O}_2\text{N-PhCCPh-NO}_2)]$ (2f)	42,2 (s, 2P) [–]	–

\*Proporção= ( $\delta$  maior frequência :  $\delta$  menor frequência). \*\* $\Delta\delta = \delta\text{P1} - \delta\text{P2}$ .

Os espectros dos compostos contendo alquinos simétricos (2a e 2f) exibiram um único singlete, indicando que os dois fósforos da dppm são equivalentes, e estão de acordo com a estrutura molecular no estado sólido do composto 2a, ilustrada na figura a seguir.

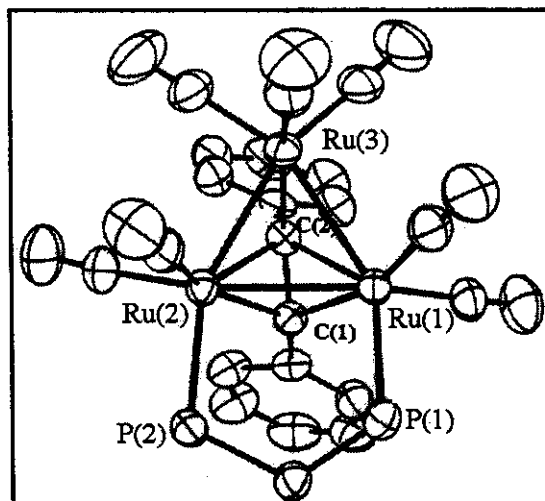


Figura III. 14. Estrutura molecular no estado sólido do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$  (2a).<sup>24c,25</sup> As quatro fenilas da dppm e os hidrogênios foram omitidos para melhor visualização da estrutura.

Na estrutura de 2a, o alquino encontra-se coordenado de forma perpendicular ( $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp$ ) à ligação Ru(1)–Ru(2) através de duas ligações  $\pi$  [Ru(1)–C(1): 2,202(4), Ru(1)–C(2): 2,108(4) e Ru(2)–C(1): 2,265(4), Ru(2)–C(2): 2,083(4) Å] e de uma ligação  $\sigma$  [Ru(3)–C(2): 2,202(4) Å]. Os átomos de fósforo da dppm também se encontram ligados aos átomos de Ru(1) e Ru(2), em posição equatorial. Por 2a ser um composto insaturado, a retrodoação de densidade eletrônica dos orbitais  $d_\pi$  cheios dos metais para os orbitais  $\pi^*$  vazios do alquino é mais pronunciada que no caso dos clusters saturados correspondentes, isto se reflete nos comprimentos da ligação C(1)–C(2) de 1,41(2) Å no cluster 2a e de aproximadamente 1,38 Å nos clusters saturados.

Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  [ $^1\text{H}$ ] dos compostos 2b–2e, que contêm alquinos assimétricos coordenados, apresentaram dois singletos, indicando a presença de dois isômeros em solução. Os deslocamentos químicos e as intensidades relativas dos sinais de  $^{31}\text{P}$  mostraram-se dependentes da natureza do alquino coordenado (Tabela III. 5). Propõe-se, portanto, que as estruturas desses isômeros diferem unicamente com relação à orientação do alquino no triângulo metálico, como ilustrado na figura III.15.



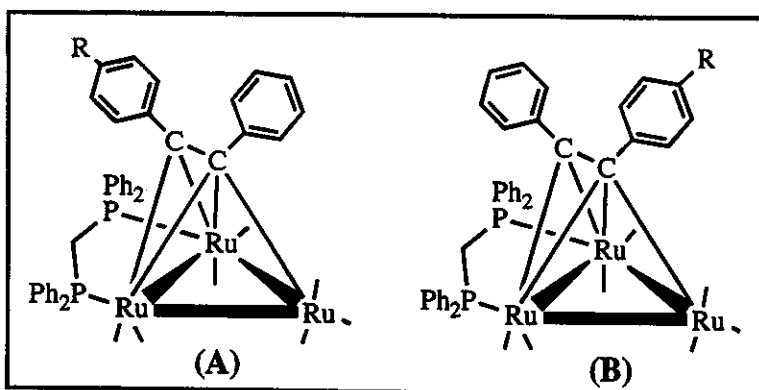


Figura III. 15. Posição do substituinte R no cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})]$   
 $[\text{R}=\text{NO}_2$  (2b),  $\text{CHO}$ , (2c),  $\text{CN}$  (2d) e  $\text{CHCHPhNO}_2$  (2e).

Como em todos os casos o substituinte “R” é um grupo receptor de densidade eletrônica, sugere-se que os átomos de fósforo do isômero B estejam mais protegidos eletronicamente do que os do isômero A, isto é, que o deslocamento químico de  $^{31}\text{P}$  em frequência mais baixa se deva aos fósforos do isômero B. Portanto, nos compostos 2b–2d o isômero B é o mais abundante.

De acordo com os dados da Tabela III. 5, quanto melhor receptor de densidade eletrônica é o grupo substituinte presente no alquino, maior é a diferença entre os deslocamentos químicos dos fósforos ( $\Delta\delta = \delta\text{P1} - \delta\text{P2}$ ), isto é, maior é a interação eletrônica entre o grupo “R” e a base metálica: 2b ( $\text{NO}_2$ ) > 2c ( $\text{CHO}$ )  $\approx$  2d ( $\text{CN}$ ) > 2e ( $\text{CHCHPhNO}_2$ ).

No caso do complexo 2e, os isômeros A e B encontram-se presentes em solução em concentrações semelhantes. Em outras palavras, efeitos estéreos e/ou eletrônicos do substituinte  $-\text{CHCHPhNO}_2$  não influenciaram a formação preferencial de um dos isômeros.

**III.2.4. Reação de  $[Ru_3(CO)_7dppm(R'-PhCCPh-R)]$  (2a–2f) com  $PPh_3$ : formação do aduto saturado  $[Ru_3(CO)_7(PPh_3)dppm(R'-PhCCPh-R)]$  (3a–3f).**

As reações de 2a–2f com  $PPh_3$ , em solução de  $CH_2Cl_2$ , à temperatura ambiente, levaram à formação dos adutos  $[Ru_3(CO)_7(PPh_3)dppm(R'-PhCCPh-R)]$  (3a–3f), instantaneamente. A formação dos clusters 3a–3f é ilustrada a seguir.

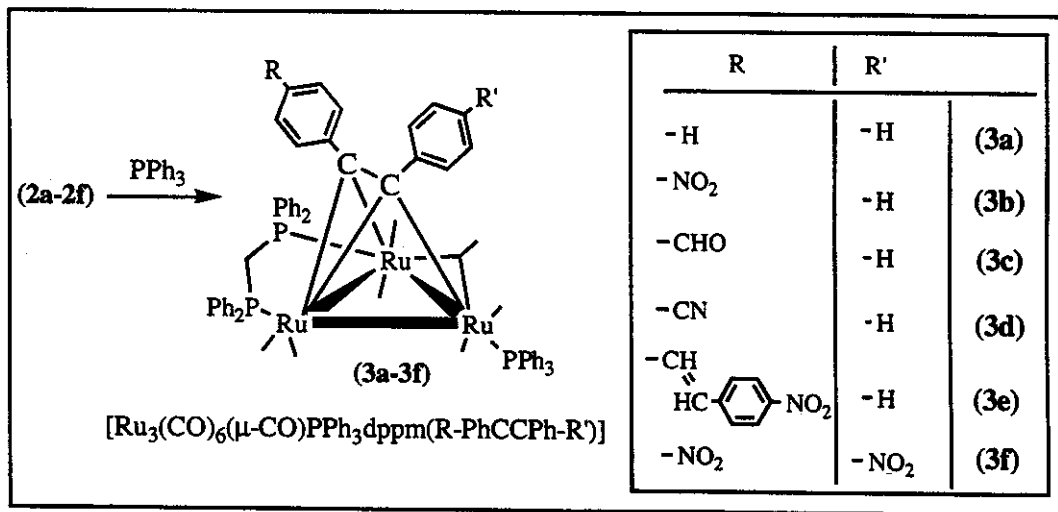
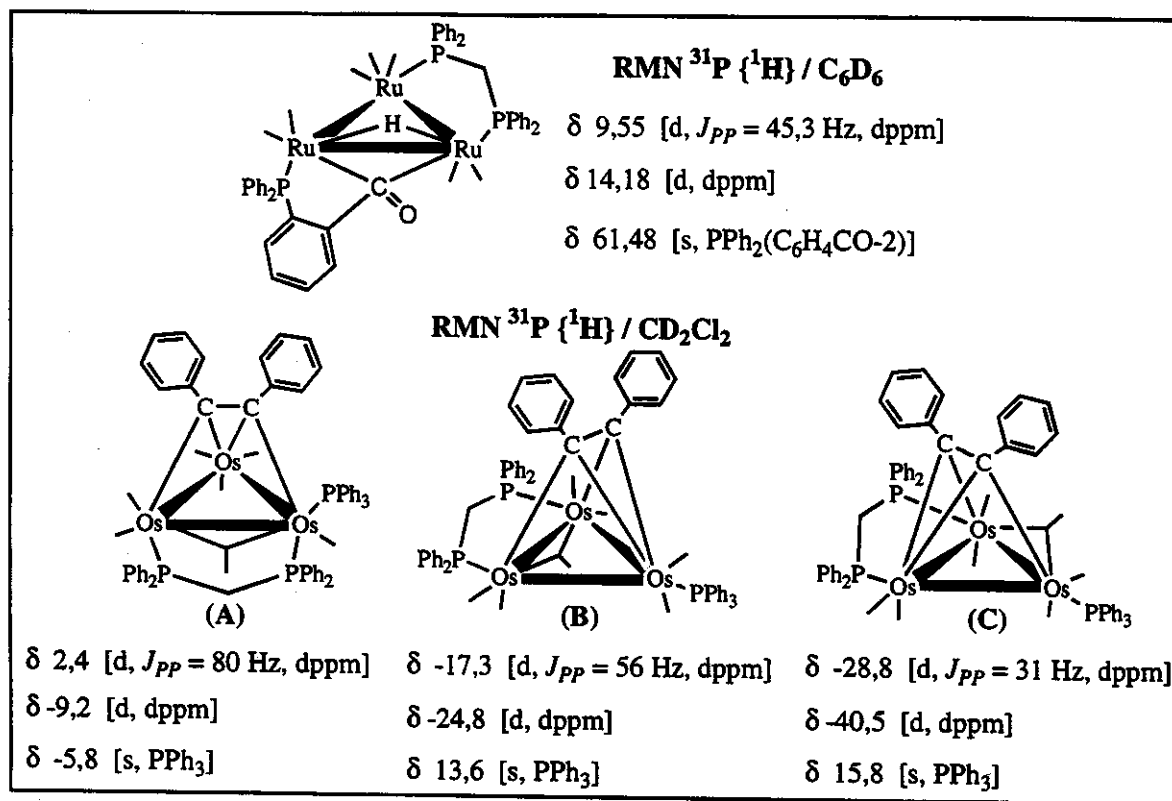


Figura III. 16. Formação dos clusters  $[Ru_3(CO)_6(\mu-CO)(PPh_3)(R-CCPh-R')]$  (3a–3f). As posições R e R' podem ser intercambiadas.

Os compostos 3a–3f foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia no IV e de RMN de  $^1H$  e de  $^{31}P$   $\{^1H\}$  (parte experimental – seção III.5.2.4).

Os resultados das análises elementares indicaram que ocorreu, em todos os casos, a adição de apenas uma molécula de  $PPh_3$ . Os espectros de RMN de  $^{31}P$   $\{^1H\}$  dos clusters 3a–3f à temperatura ambiente revelaram um conjunto de dois sinais alargados em aproximadamente  $\delta$  15 e 42.

As atribuições dos deslocamentos químicos foram baseadas em trabalhos descritos na literatura sobre clusters trinucleados derivados de ósmio<sup>34</sup> e rutênio<sup>35</sup> ilustrados na figura III.17. Deve-se ressaltar que, em muitos trabalhos da literatura sobre essa classe de compostos, os autores omitem a discussão ou até mesmo a apresentação dos dados de RMN de  $^{31}P$ .



**Figura III. 17.** Deslocamentos químicos de  $^{31}\text{P}$  dos compostos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\mu\text{-H})(\text{PPh}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})]$  e dos três isômeros de  $[\text{Os}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PPh}_3)(\text{PhCCPh})]$ .

As estruturas propostas para o complexo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$ , análogo ao cluster **3a** foram baseadas nos estudos de RMN de  $^{31}\text{P}$  { $^1\text{H}$ } dos compostos  $[\text{Os}_3(\text{CO})_7(\text{L})\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$  [ $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PBU}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$ ] e nas estruturas moleculares no estado sólido dos derivados contendo  $\text{L} = \text{PBU}_3$  (isômeros A e C).<sup>34</sup>

Não se obtiveram cristais do isômero **B**, entretanto, ao aquecerem o derivado saturado contendo  $\text{P}(\text{OMe})_3$  formou-se o composto insaturado equivalente a **2a**, contendo um ligante  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ligado ao átomo de ósmio que não está ligado aos fósforos da dppm. Ao reagirem este composto com CO, obtiveram somente os isômeros **B** e **C**, isto é, somente os isômeros que contêm o  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ligado ao átomo de ósmio que não interage com a dppm (figura III.18).

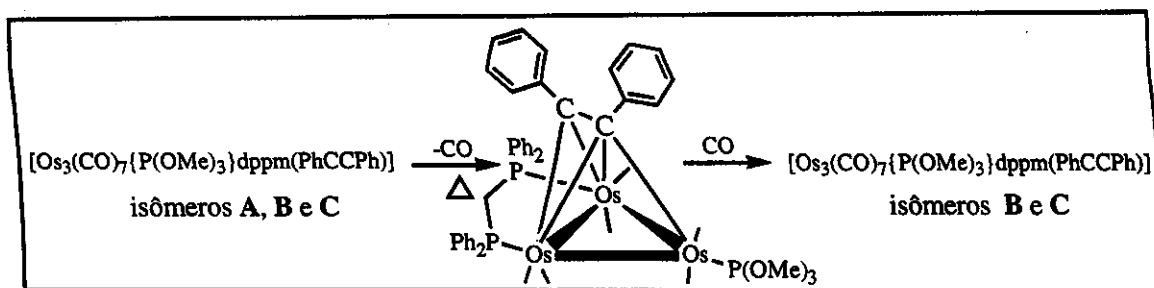


Figura III. 18. Formação dos isômeros saturados B e C a partir do cluster insaturado.<sup>34</sup>

As estruturas propostas para os isômeros do cluster  $[\text{Os}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PPh}_3)(\text{PhCCPh})]$  (figura III.17) diferem entre si com respeito à posição da  $\text{PPh}_3$  e no que se diz respeito à orientação do alquino no poliedro metálico.

No isômero A, a  $\text{PPh}_3$  está ligada ao átomo de Os que se encontra também ligado a um dos fósforos da dppm. O ligante dppm ocupa sítios de coordenação axiais no poliedro metálico. O alquino encontra-se coordenado de forma paralela ( $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel$ ) à ligação Os-Os sustentada pela dppm e por um ligante  $\mu\text{-CO}$ .

O isômero B apresenta a  $\text{PPh}_3$  coordenada ao átomo de ósmio que não contém coordenado a dppm, e o alquino se encontra coordenado de forma paralela ( $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel$ ) à ligação Os-Os, que é sustentada pela dppm e por um ligante  $\mu\text{-CO}$ .

No isômero C, todos os átomos de fósforo ocupam sítios de coordenação equatoriais, sendo que a  $\text{PPh}_3$  se encontra coordenada ao átomo de ósmio que não está ligado à dppm. O alquino coordena-se de forma paralela à ligação Os-Os sustentada por um ligante  $\mu\text{-CO}$ .

A comparação dos deslocamentos químicos dos fósforos da dppm e da  $\text{PPh}_3$  nos compostos 3a–3f com os dos exemplos mostrados na figura III.17 permitiu associar o sinal alargado em frequência mais baixa ( $\approx \delta 15$ ) aos fósforos da dppm, enquanto que o sinal em frequência mais alta ( $\approx \delta 42$ ) foi atribuído à  $\text{PPh}_3$ . Na tentativa de observar possíveis acoplamentos entre os átomos de fósforo, os espectros de RMN de  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  dos clusters 3a–3b foram obtidos a várias temperaturas (temperatura ambiente até  $-90^\circ\text{C}$ ). Os espectros de RMN de  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  de 3b a várias temperaturas encontram-se na figura III.19. Nota-se que em  $\approx \delta 35$  aparece um conjunto de sinais atribuído ao cluster 1b, presente em solução como impureza.

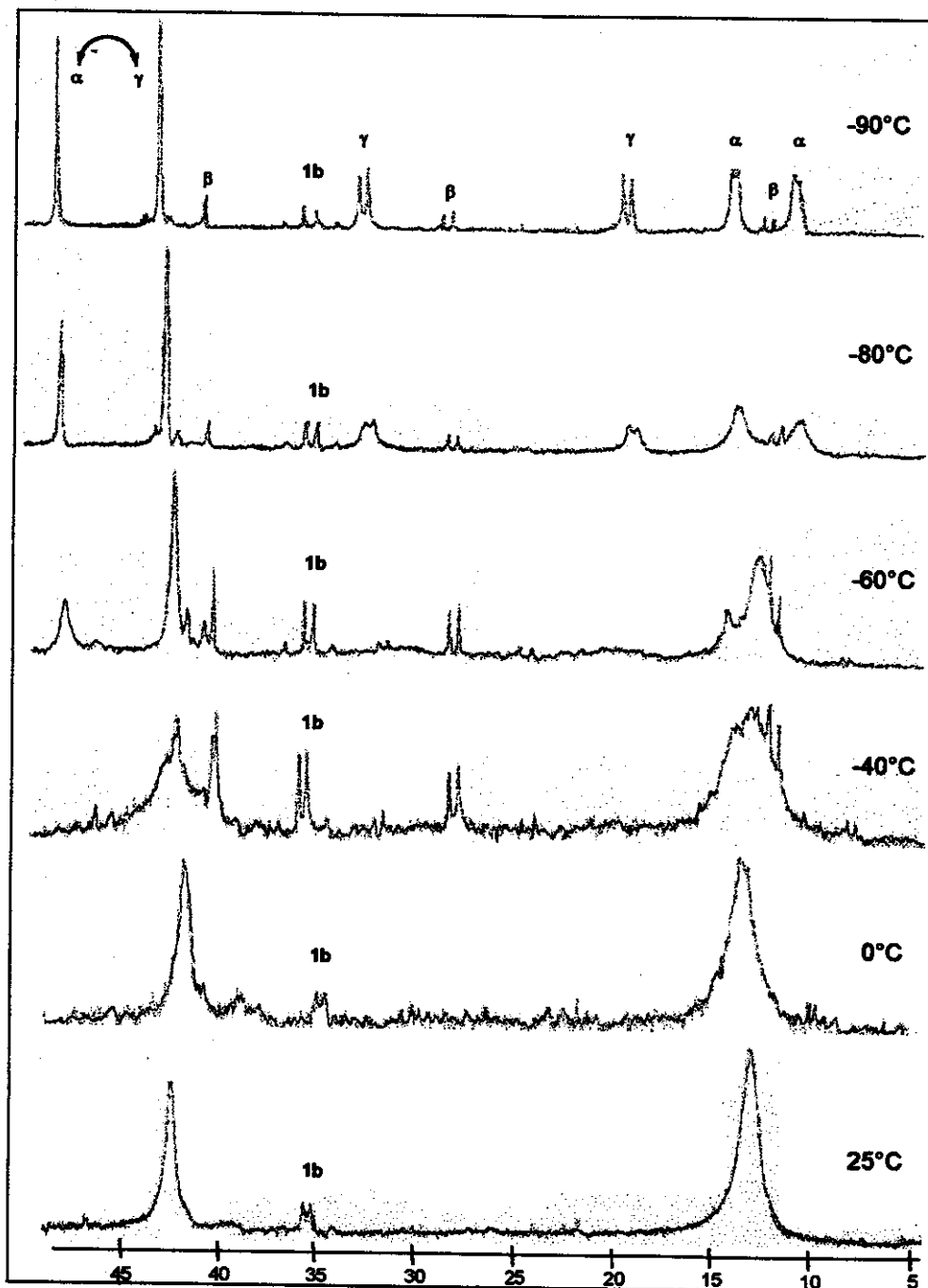


Figura III. 19. Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{PhCCPhNO}_2)]$  (3b) a várias temperaturas.

Os espectros de 3b, obtidos a 25, 0, -40, -60, -80 e -90°C, indicam que este cluster existe em solução como uma mistura de três isômeros, já que o sinal alargado da dppm ( $\approx \delta$  15, a 25°C), desdobrou-se em seis dubletos a -90°C, e o sinal da  $\text{PPh}_3$  ( $\approx \delta$  42, 25°C), em

três singletos a  $-90^{\circ}\text{C}$ . Os dados de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de **3b** encontram-se compilados na Tabela III. 6.

**Tabela III. 6.** Dados de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  a  $-90^{\circ}\text{C}$  de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)(\text{PhCCPh-NO}_2)]$  (**3b**).

Isômero*	$\delta^{31}\text{P} / \text{CD}_2\text{Cl}_2, -90^{\circ}\text{C}$
$\alpha$	6,7 (d, $J_{PP} \approx 25$ Hz, dppm); 10,1 (d, dppm) e 47,9 intercambiável com 42,2 (s, $\text{PPh}_3$ ).
$\beta$	8,3 (d, $J_{PP} \approx 64$ Hz, dppm); 26,1 (d, dppm) e 39,7 (s, $\text{PPh}_3$ ).
$\gamma$	16,2 (d, $J_{PP} \approx 55$ Hz, dppm); 30,8 (d, dppm) e 42,2 intercambiável com 47,9 (s, $\text{PPh}_3$ ).

\* proporção aproximada  $\alpha:\beta:\gamma \rightarrow 5:1:5$ .

No caso do cluster **3a**, é provável que estejam presentes em solução dois isômeros, já que o espectro obtido a  $-90^{\circ}\text{C}$  exibiu dois singletos na região da  $\text{PPh}_3$  ( $\delta$  47,6 e 41,9), além de outros dois singletos (largos) na região da dppm ( $\delta$  17,2 e 16,8). No entanto, a atribuição em **3a** não pode ser considerada definitiva, pois a  $-90^{\circ}\text{C}$  o espectro ainda apresentava indícios de fluxionalidade, isto é, os picos ainda estavam alargados.

Como descrito na literatura,<sup>34</sup> as reações do cluster insaturado  $[\text{Os}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$  com  $\text{PPh}_3$  e  $\text{P}(\text{OMe})_3$  à temperatura ambiente, em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , levaram à formação dos adutos saturados  $[\text{Os}_3(\text{CO})_7(\text{L})\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$  [ $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$ ], presentes em solução nas formas dos isômeros **B** e **C** (figura III.17). Este comportamento parece ser semelhante ao do cluster **3a**, uma vez que a reação do cluster insaturado de rutênio (**2a**) com a  $\text{PPh}_3$  foi realizada à temperatura ambiente, em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , além do mais, como descrito, o espectro de **3a**, a  $-90^{\circ}\text{C}$ , apresentou dois singletos na região da  $\text{PPh}_3$ , que podem ser associados aos dois isômeros.

Como a síntese de **3b** foi realizada de forma análoga a **3a**, propõe-se que o isômero **A** também não exista para **3b**. Desta maneira, conclui-se que **3b** se apresenta, em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , na forma de três isômeros, como ilustrado na figura a seguir.

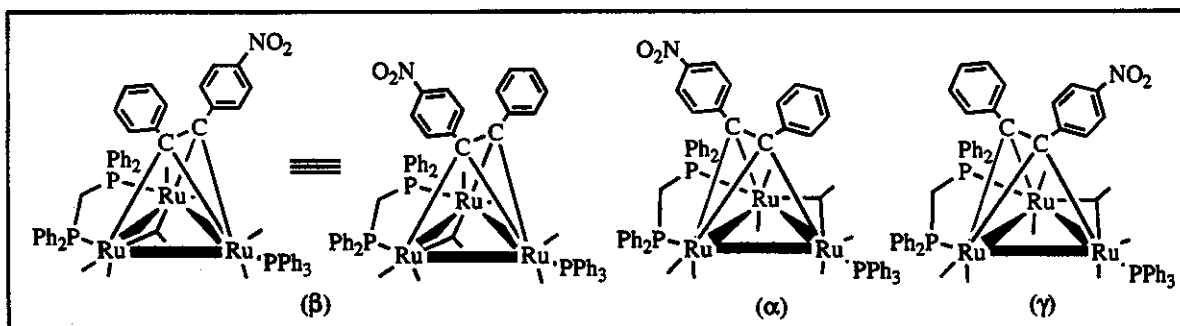


Figura III. 20. Prováveis isômeros para o composto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$  (3b).

Como nos casos dos compostos saturados **1a–1f** (figura III.8 e Tabela III. 4), cujas estruturas são semelhantes às dos isômeros **A** e **B** com CO no lugar da  $\text{PPh}_3$ , no isômero  $\beta$  (similar ao isômero **B** na figura III.17) a posição do substituinte no alquino não influencia o deslocamento químico de  $^{31}\text{P}$ . Ao contrário, nos isômeros  $\alpha$  e  $\gamma$  (similares ao isômero **C** na figura III.17) a posição do grupo  $-\text{NO}_2$  induz a diferentes  $\delta$  para os átomos de fósforo.

### III.2.5. Reações de **2a–2b** com outros nucleófilos.

Foram também investigadas as reações dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})]$  [ $\text{R} = \text{H}$  (**2a**);  $\text{NO}_2$  (**2b**)] com  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{PPh}_2\text{py-2}$ ,  $\text{dppm}$ ,  $\text{dppa}$ ,  $\text{dppb}^*$  e  $\text{H}_2$ , visando:

- 1) sintonizar a densidade eletrônica na base metálica e, portanto, a comunicação eletrônica com o substituinte no alquino, no caso de **2b**.
- 2) averiguar a formação de dímeros, no caso das difosfinas  $\text{dppm}$ ,  $\text{dppa}$  e  $\text{dppb}$ .

As reações de **2a–2b** com  $\text{PCy}_3$  e  $\text{PPh}_2\text{py-2}$ , em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , à temperatura ambiente, apresentaram comportamento similar às reações com  $\text{PPh}_3$ , descritas anteriormente, com a mudança de cor do meio reacional, de verde para vinho-escuro. Além

\*  $\text{PCy}_3$  = tricicloexilfosfina,  $\text{PPh}_2\text{py-2}$  = difenil-2-piridilfosfina,  $\text{dppa}$  = 1,2-bis(difenilfosfina)acetileno,  $\text{dppb}$  = 1,2-bis(difenilfosfina)butano e  $\text{dppm}$  = 1,2-bis(difenilfosfina)metano.

disso, os espectros no IV *in situ*, exibiram bandas de  $\nu_{CO}$  em frequências bastante semelhantes às daquelas dos adutos análogos **3a–3b**. Entretanto, os compostos isolados mostraram-se extremamente lábeis/instáveis, o que impossibilitou caracterizá-los de forma adequada. A decomposição dos produtos contendo  $PCy_3$  pode estar associada à labilidade da  $PCy_3$  coordenada por ser bastante volumosa (ângulo de cone  $\theta = 170^\circ$ ). No caso da  $PPh_2py$ , os adutos análogos a **3a–3b** podem ter reagido, em uma segunda etapa, com o nitrogênio piridínico, resultando na formação não-seletiva de outros complexos, em baixos rendimentos, evidenciada por CCD, tornando impraticáveis a caracterização dos produtos.

Das reações com as fosfinas quelantes *dppa* e *dppb* foi possível isolar dois produtos em cada caso, ambos de coloração marrom-escuro. Todos os produtos exibiram espectros no IV análogos aos dos clusters **3a–3b**, indicando a formação do monômero  $[Ru_3(CO)_7dppm(RCCR')(L-L)]$  ( $L-L = dppa; dppb$ ) em que um dos átomos de fósforo não está coordenado, e do dímero  $\{[Ru_3(CO)_7dppm(RCCR')(L-L)]\{[Ru_3(CO)_7dppm(RCCR')]\}$ , em que duas unidades do cluster estão ligadas pela difosfina. Clusters semelhantes derivados de  $[M_3(CO)_{12}]$  ( $M = Ru$  e  $Os$ ) foram descritos na literatura.<sup>36,37</sup> No entanto, estes complexos mostraram-se pouco estáveis, mesmo sob atmosfera de argônio, e não puderam ser caracterizados por análise elementar e RMN.

Os melhores resultados foram obtidos das reações de **2a–2b** com *dppm*, que levaram à formação dos compostos bissubstituídos  $[Ru_3(CO)_6(dppm)_2(PhCCPh-R)]$  [ $R = H$  (**4a**),  $NO_2$  (**4b**)]. Estes produtos foram isolados e caracterizados por análise elementar e por espectroscopia no IV (parte experimental – seção III.5.2.5), porém os compostos não se mostraram estáveis durante as manipulações e foram observadas grandes perdas, devido à decomposição, durante a purificação por CCD.

As reações com as fosfinas bidentadas (*dppa*, *dppb* e *dppm*) evidenciaram, portanto, a resistência dos clusters **3** em sofrerem substituição de um ligante CO por fosfinas. De fato, pode-se analisar as reações dos clusters **2a–2b** com essas fosfinas, como procedendo em duas etapas.

A primeira etapa envolve a adição de um dos fósforos da fosfina bidentada ao cluster insaturado, resultando na formação de um cluster saturado. Este processo foi favorecido em todos os casos. A segunda etapa envolve a substituição de um ligante CO pelo segundo átomo de fósforo da fosfina bidentada, num processo associativo ou dissociativo (somente



estudos cinéticos permitiriam dizer) e só ocorreu no caso da dppm. A reação com a dppm favorece a formação de um anel de cinco membros, estável, a qual deve ter suprido a energia necessária para a quebra da ligação Ru-CO. Porém nas reações com as difosfinas dppa e dppb, a formação de anéis análogos não é favorecida. A dppa, por ser linear, não poderia se ligar através dos seus dois átomos de fósforo a um mesmo cluster, enquanto que a dppb, ao se ligar a um único cluster, formaria um anel de 8 membros, que, embora já tenha sido descrito na literatura,<sup>38</sup> não é particularmente estável, devido ao arranjo pouco desfavorável da cadeia.

Ainda aos clusters insaturados **2a–2b**, tentou-se adicionar piridina, bipyridina, benzonitrila e isonitrilas (benzoisonitrila e 1,4-benzoisonitrila). No entanto, estes clusters reagiram de maneira pouco seletiva com essas bases de Lewis, em uma variedade de condições (solvente, tempo e temperatura), resultando apenas em produtos de decomposição.

As reações estudadas encontram-se ilustradas na figura III.21 a seguir.

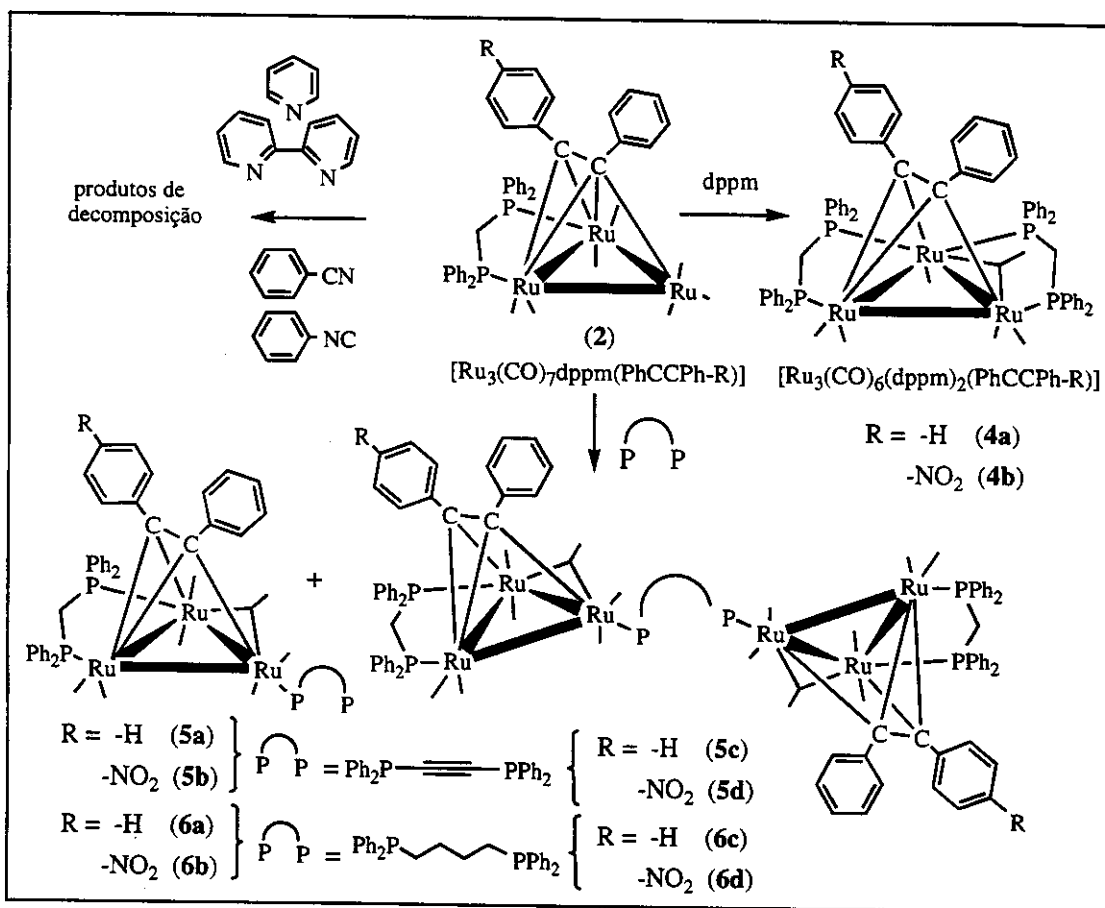


Figura III. 21. Reações de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})]$  [ $\text{R} = \text{H}$  (**2a**);  $\text{NO}_2$  (**2b**)] com dppm (**4**), dppa (**5**) e dppb (**6**), e tentativas de reações com nucleófilos nitrogenados.

Para finalizar os estudos com os clusters insaturados, foram realizadas reações de adição oxidativa de  $H_2$  aos clusters **2a–2b**. Observou-se, nos dois casos, a formação de um produto majoritário estável, de coloração laranja-amarelado, em bons rendimentos. As reações de adição oxidativa realizadas são resumidas na figura a seguir.

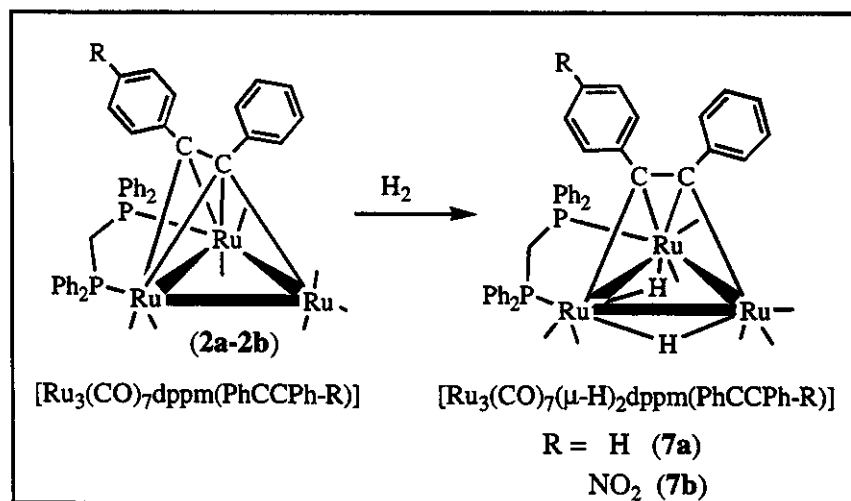


Figura III. 22. Adição oxidativa de  $H_2$  aos clusters **2a-2b**: formação de  $[Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2]dppm(PhCCPh-R)$  [ $R = H$  (**7a**),  $NO_2$  (**7b**)]. A posição do grupo 'R' em **7b** não foi levada em consideração.

Estes compostos foram purificados por CCD e caracterizados por análise elementar e espectroscopia no IV e de RMN de  $^1H$  e de  $^{31}P$   $\{^1H\}$  (parte experimental – seção III.5.2.6). Os dados de RMN de  $^1H$  e de  $^{31}P$   $\{^1H\}$  de **7a** encontram-se descritos na literatura<sup>25</sup> e ajudaram a caracterizar **7b**.

Os espectros de RMN de  $^1H$  de **7b** exibiram dois multipletos com deslocamentos químicos na região de  $\delta$  4 a 3, relativos aos hidrogênios metilênicos não-equivalentes da dppm, além de um conjunto de sinais na região de hidreto:  $\delta$  -9 (s), -14 (m) e -19 (d,  $J \approx 10$  Hz), indicando a existência de isômeros em solução. O espectro de RMN de  $^{31}P$   $\{^1H\}$  de **7b** apresentou quatro dubletos, dois em  $\approx \delta$  17 (na proporção de 2:1) e os outros dois em  $\approx \delta$  8 (2:1) com  $J_{PP}$  na faixa de 50 Hz. Estes dados indicam que **7b** se encontra na forma de dois isômeros. Como os deslocamentos químicos dos fósforos da dppm nos dois isômeros são muito semelhantes, sugere-se que estes isômeros diferenciam-se pela posição do substituinte 'R' no alquino.

Paralelamente aos estudos de adição oxidativa de  $H_2$  aos clusters insaturados **2a–2b**, investigaram-se também as reações de adição oxidativa de alguns alquinos terminais ao  $[Ru_3(CO)_{10}dppm]$ . Foi descrito na literatura,<sup>39</sup> que a reação de  $[Ru_3(CO)_{10}dppm]$  com alquinos terminais (HCCR), sob condições termolíticas, leva à formação de produtos de adição oxidativa do tipo  $[Ru_3(CO)_7dppm(\mu-H)(\mu_3-\eta^2-CCR)]$  em bons rendimentos. Foram realizadas as reações do cluster  $[Ru_3(CO)_{10}dppm]$  com os alquinos terminais  $HCCPh-R$  [ $R=H$  e  $NO_2$  (**XIV**)] (THF,  $70^\circ C$ , 2h). Os clusters  $[Ru_3(CO)_7dppm(\mu-H)(CCPh-R)]$  [ $R=H$  (**8a**),  $NO_2$  (**8b**)] foram obtidos em aproximadamente 60% de rendimento, e caracterizados por IV ( $\nu_{CO}$ ), análise elementar (parte experimental – seção III.5.2.7) e suas estruturas foram propostas baseado nas dos clusters análogos descritos na literatura.<sup>39,40</sup> A figura a seguir ilustra os compostos obtidos.

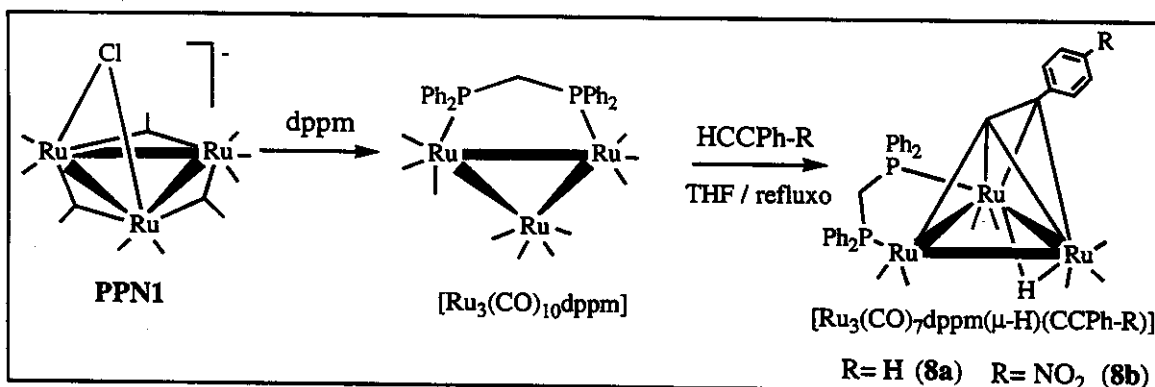


Figura III. 23. Formação dos clusters  $[Ru_3(CO)_7dppm(\mu-H)(CCPh-R)]$  [ $R=H$  (**8a**),  $NO_2$  (**8b**)]. Obs.: A estrutura dos clusters **8a–8b** é baseada na estrutura molecular no estado sólido do cluster análogo  $[Ru_3(CO)_7dppm(\mu-H)(CCC_6F_5)]$ .<sup>39</sup>

### III.2.6. Reações de PPN1 e PPN2 com alquinos e $CO$ .

Todos os compostos descritos acima possuem o ligante  $dppm$  (um bom doador  $\sigma$ ) coordenado ao poliedro metálico. A fim de concluir os estudos reacionais foram sintetizados os clusters análogos a **1a–1b**, contendo no lugar da  $dppm$  um segundo alquino coordenado (clusters **9a–9d**) ou dois ligantes  $CO$  (clusters **10a–10b**), para se investigar o efeito da variação de densidade eletrônica na base metálica, nas propriedades eletroquímicas e ópticas desta série de clusters.

A utilização dos intermediários **PPN1**, **PPN2a–b** nas reações com alquinos (doadores  $\sigma$ , forte receptores  $\pi$ ) (**9a–9d**) e com CO (fraco doador  $\sigma$ , mas bom receptor  $\pi$ ) (**10a–10b**) em meio metanólico, permitiu a obtenção destes novos produtos. Os compostos sintetizados estão ilustrados na figura III.24.

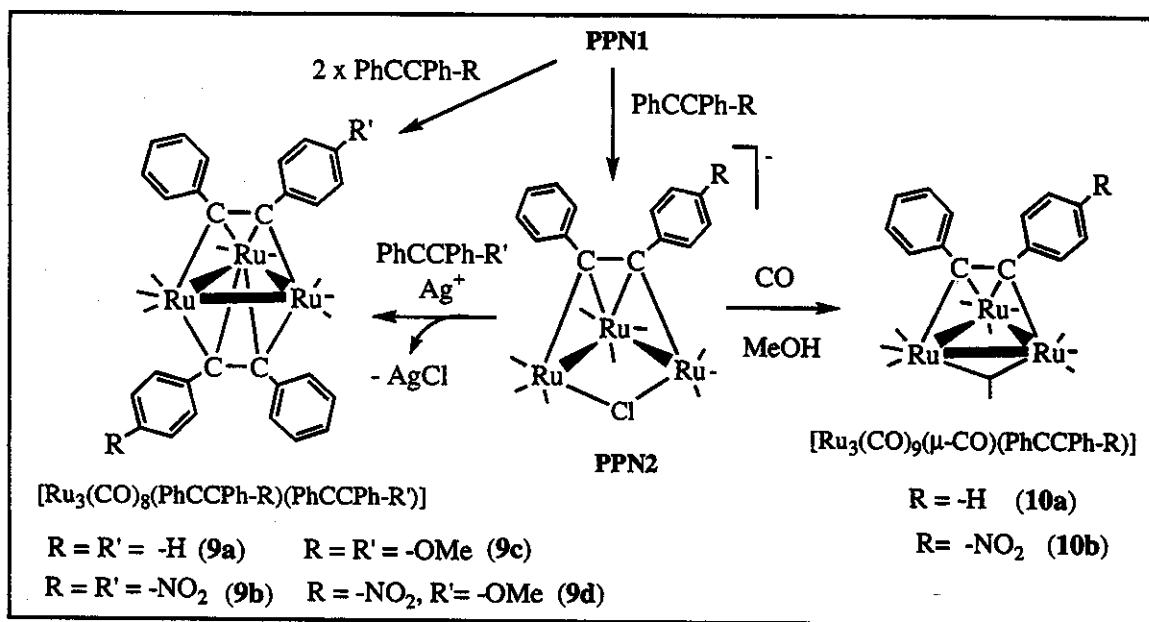


Figura III. 24. Reações de PPN1 e PPN2 com alquinos e de PPN2 com CO.

Os compostos **9a–9d** e **10a–10b** foram caracterizados por análise elementar e espectroscopia no IV ( $\nu_{CO}$ ) (seções III.5.2.8 e III.5.2.9), e as estruturas propostas em trabalhos descritos na literatura.<sup>24a,41</sup>

A formação dos complexos  $[Ru_3(CO)_8(PhCCPh-R)(PhCCPh-R')]$  [ $R = R' = -H$  (**9a**),  $-NO_2$  (**9b**) e  $-OMe$  (**9c**)] ocorreu ao se reagir um excesso do alquino ( $PhCCPh$ , I ou V) com **PPN1**. No entanto, o composto **9d** ( $R = -NO_2, R' = -OMe$ ) só se formou quando se adicionou ao meio reacional um sal de  $Ag^+$  para abstrair o cloreto coordenado em **PPN2b** e favorecer a coordenação do alquino V ( $PhCCPh-OMe$ ). Os melhores rendimentos foram observados nas sínteses dos clusters **9a** e **9b** ( $\approx 60\%$ ). Nos casos dos compostos **9c** (30%) e **9d** (47%) prováveis perdas podem estar relacionadas à sensibilidade do grupo  $-OMe$  à luz. Todos os compostos foram purificados por CCD e mostraram-se bastante estáveis, exceto **9c**.

É possível que os compostos **9b–9d** existam na forma de dois isômeros, uma vez que, nas representações esquematizadas na figura III.24, não foram levadas em consideração as posições dos substituintes R ou R' nos alquinos. A realização de experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$ , com amostras enriquecidas com  $^{13}\text{CO}$ , permitiria detectar a presença destes isômeros em solução.

As sínteses dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-CO})(\text{PhCCPh-R})]$  [ $\text{R} = -\text{H}$  (**10a**),  $-\text{NO}_2$  (**10b**)] foram realizadas borbulhando-se CO em soluções de PPN2a–b em meio bifásico de hexano/MeOH. Os rendimentos das reações ( $< 30\%$ ), principalmente de **10b**, foram bastante afetados durante as purificações por CCD, indicando que estes compostos são mais reativos quando comparados aos análogos **1a–1b**, os quais contêm a dppm coordenada no lugar de dois ligantes CO.

### III.3. Polímeros para óptica não-linear.

A utilização de sistemas poliméricos como matrizes hospedeiras tem se mostrado uma maneira eficaz de obter novos materiais, e vem despertando grande interesse em diversos campos do conhecimento com aplicações nas áreas de catálise,<sup>42</sup> opto-eletrônica,<sup>43</sup> síntese orgânica,<sup>44</sup> etc.<sup>45</sup>

Em sistemas visando propriedades de óptica não-linear (ONL), a inclusão de cromóforos em matrizes poliméricas tem sido realizada, preferencialmente, de três formas.<sup>43</sup>

1) Dopagem da matriz polimérica com o cromóforo, o que resulta em um sistema do tipo hospedeiro-convidado (*guest-host*). Um exemplo bastante estudado consiste na dopagem do poli(metilmetacrilato) [PMMA]<sup>46</sup> e da poli(vinilpiridina) [PVpy],<sup>47</sup> entre outros polímeros<sup>48</sup> com o cromóforo 2-metil-4-nitroanilina (MNA).

2) Ligação do cromóforo (covalentemente) à cadeia polimérica. Um exemplo desta estratégia consiste na coordenação do fragmento ' $-\text{W}(\text{CO})_5$ ' à PVpy.<sup>49</sup>

3) Incorporação do cromóforo à cadeia principal (no esqueleto) do polímero, como por exemplo, os sistemas metalo-poliínicos.<sup>50</sup>

A figura a seguir ilustra alguns exemplos de cromóforos em matrizes poliméricas.

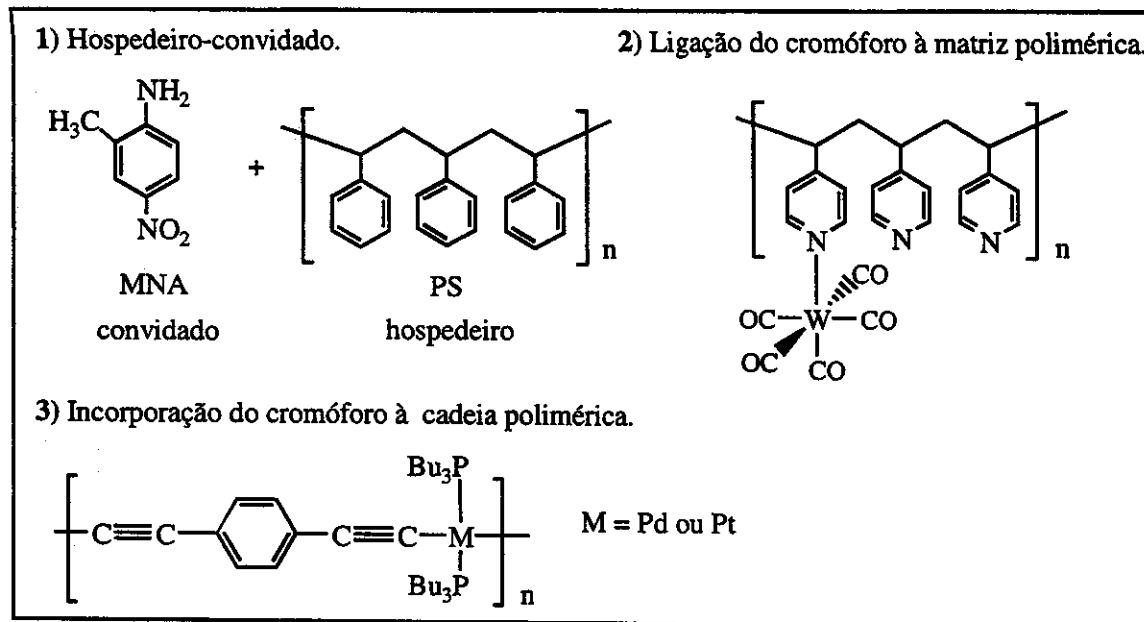


Figura III. 25. Exemplos de sistemas poliméricos estudados para óptica não-linear.

### III.3.1. Incorporação do cluster $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$ (2b) em polímeros.

Inicialmente, foi idealizada a reação de PVpy [poli(4-vinilpiridina)] com o complexo **2b**, porém, como foi observado na seção III.2.5, o cluster insaturado **2b** reage com nucleófilos nitrogenados para formar apenas produtos de decomposição.

Visto que **2b** reage de forma quantitativa com fosfinas e forma com a  $\text{PPh}_3$  um complexo bastante estável (**3b**), arquitetou-se a funcionalização do poliestireno<sup>51</sup> (PS) com  $-\text{PPh}_2$ . Optou-se pelo PS devido à estabilidade, solubilidade em solventes orgânicos comuns, tais como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e tolueno, e à transparência óptica deste polímero, além da relativa facilidade de manipulação e funcionalização.

As etapas de funcionalização do PS e a coordenação do PS- $\text{PPh}_2$  ao cluster **2b** estão ilustradas na figura III.26.

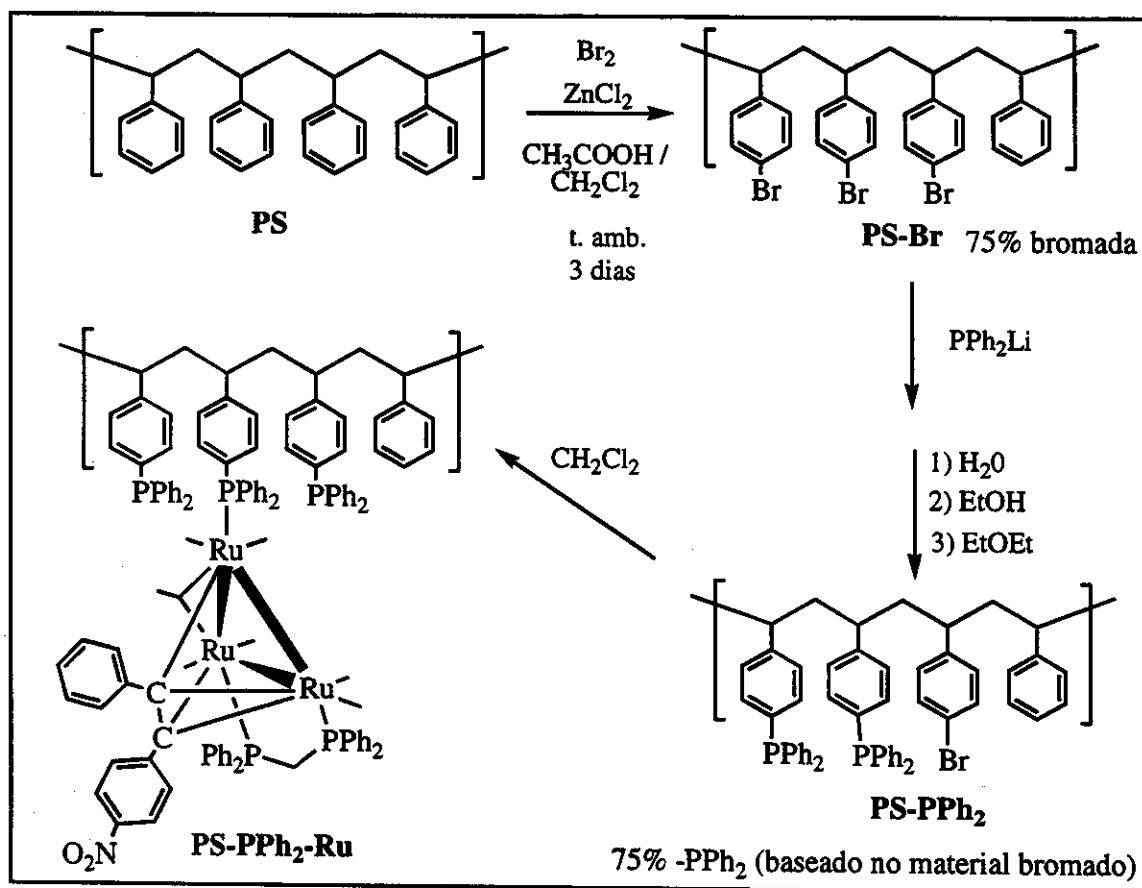


Figura III. 26. Funcionalização de PS com  $-\text{PPh}_2$  e coordenação com 2b: formação do complexo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PS-PPh}_2)\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$  (PS-PPh<sub>2</sub>-Ru). Na ilustração não foram levadas em consideração as proporções corretas das funcionalizações.

A primeira etapa da funcionalização consistiu na bromação do PS (linear, massa molecular 140000) através da reação do PS com  $\text{Br}_2$ , na presença do ácido de Lewis  $\text{ZnCl}_2$ , em meio ácido. As análises elementares do PS virgem e do material bromado (PS-Br) revelaram que a bromação se deu em, aproximadamente, 75% dos anéis benzênicos do PS. A resina contendo  $-\text{PPh}_2$  (PS-PPh<sub>2</sub>) foi obtida através da reação do PS-Br com  $\text{PPh}_2\text{Li}$ , em solução de THF, à temperatura ambiente. Os resultados da análise elementar indicam que a substituição do bromo por  $-\text{PPh}_2$  ocorreu em 75% dos anéis bromados. O fósforo do PS-PPh<sub>2</sub> exibiu deslocamento químico no espectro de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\delta -5,1$ ) igual ao da  $\text{PPh}_3$  (parte experimental – seção III.5.2.9).

A reação do **PS-PPh<sub>2</sub>** com o cluster insaturado **2b**, em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, à temperatura ambiente, levou à formação do complexo **PS-PPh<sub>2</sub>-Ru** (figura III.26) análogo ao composto **3b**. Os espectros no IV de **3b** e do composto **PS-PPh<sub>2</sub>-Ru** exibiram as mesmas frequências de estiramento na região de CO. O espectro de RMN de <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} de **PS-PPh<sub>2</sub>-Ru** exibiu dois sinais alargados, em δ 15 e 42 (similar ao espectro de **3b**), além de um sinal em δ -5, referente ao grupo -PPh<sub>2</sub> não-coordenado, e outro de menor intensidade em ≈ δ 30, atribuído ao fosfinóxido gerado pela oxidação da fosfina (-PPh<sub>2</sub>=O).<sup>52</sup>

A reação de formação do complexo **PS-PPh<sub>2</sub>-Ru** ocorreu instantaneamente, e a análise elementar do material resultante (seção III.5.2.10) indicou que a cada quatro unidades funcionalizadas com -PPh<sub>2</sub>, em média, apenas uma se coordenou ao cluster, mesmo quando se aumentou a quantidade de **2b** adicionada ao meio reacional.

O composto **PS-PPh<sub>2</sub>-Ru** mostrou-se estável durante as manipulações na ausência de atmosfera inerte. Mesmo após uma semana em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, exposto à luz e ao ar, não se observou alteração no seu espectro no IV (ν<sub>CO</sub>). Em comparação, quando **3b** foi deixado em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ao ar, constatou-se a sua decomposição em dois dias, de acordo com o espectro no IV (ν<sub>CO</sub>).

Deve-se notar que o composto **PS-PPh<sub>2</sub>-Ru**, armazenado no estado sólido por 2 meses, torna-se insolúvel em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Isto pode estar relacionado com a reticulação da cadeia polimérica, que pode ter ocorrido com a decomposição de parte do complexo organometálico.



### III.4. Conclusões.

Os estudos envolvendo a adição e as tentativas de incorporação de diferentes nucleófilos aos clusters **PPN2** e aos clusters insaturados  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})]$  (**2a–2f**) permitiram verificar a existência de uma relação ideal entre a densidade eletrônica no poliedro metálico e a estabilidade dos produtos. Constatou-se para os clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})]$  (**3a–3f**) (três átomos de fósforo coordenados) uma maior estabilidade quando comparados com os compostos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{8-n}(\text{dppm})(\text{PhCCPh-R})]$  [ $n=0$  (**1**);  $n=1$  (**2**)] (dois átomos de fósforo coordenados),  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{dppm})_2(\text{PhCCPh-R})]$  (**4**) (quatro átomos de fósforo coordenados) e/ou  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{PhCCPh-R})]$  (**10**) (sem átomos de P coordenados), sendo **4** e **10** os complexos menos estáveis entre todos.

A obtenção dos complexos **3a–3f**, estáveis e em bons rendimentos, permitiu idealizar a incorporação de **2** em matrizes poliméricas. A coordenação de **2** em poliestireno funcionalizado (**PS-PPh<sub>2</sub>**) carece de mais estudos, porém desde já, abrem-se perspectivas interessantes na sua utilização, devido à facilidade de manipulação e caracterização do produto, além da alta estabilidade do material.

A espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}$  foi uma importante ferramenta na caracterização dos complexos em solução, sendo possível estabelecer uma correlação entre a capacidade eletrofílica dos grupos substituintes R, presentes nos alquinos e os deslocamentos químicos das fosfinas coordenadas ao poliedro metálico.

### III.5. Parte Experimental.

#### III.5.1. Solventes, materiais de partida e caracterização.

Todas as sínteses descritas abaixo foram realizadas em vidraria tipo *Schlenk* sob atmosfera de argônio. Os solventes foram tratados e armazenados conforme procedimentos descritos no capítulo II (seção II.4.1)

Os seguintes reagentes foram utilizados sem tratamento prévio: bis(difenilfosfina)metano (dppm), bis(difenilfosfina)butano (dppb), bis(difenilfosfina)acetileno (dppa), difenil-2-piridilfosfina, cloreto de [bis(trifenilfosfino)imínio] (PPNCl), difenilacetileno, fenilacetileno e hexafluoroantimonato de prata (Aldrich), hidrogênio e monóxido de carbono (White Martins), trifenilfosfina e  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (Strem).

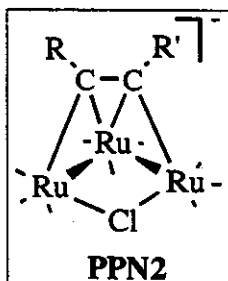
As separações, purificações e o progresso das reações foram realizados de maneira similar à descrita no capítulo II. Os compostos  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$ ,<sup>36</sup>  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$ ,<sup>53</sup>  $[\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}]$ <sup>54</sup> foram sintetizados como descrito na literatura.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR Michelson (Bomem) no intervalo de 2200 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , com as amostras em solução, utilizando-se cela de fluoreto de cálcio. Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos nos espectrofotômetros Bruker AC 300P e Varian Gemini 300. Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  foram utilizados como referência  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta$  5,30) e  $\text{CHCl}_3$  ( $\delta$  7,27), presentes nos respectivos solventes deuterados. No caso dos espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ , foi utilizado  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% ( $\delta$  0) como referência externa.

As análises elementares dos compostos foram obtidas em um analisador Perkin-Elmer modelo CHN-2400 e os espectros no UV-vis, no espectrofotômetro HP8204, em cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

### III.5.2. Síntese dos clusters.

#### III.5.2.1. Síntese dos clusters $[Ru_3(CO)_9(\mu-Cl)(RCCR')]$ (PPN 2a–2i). Procedimento Geral.

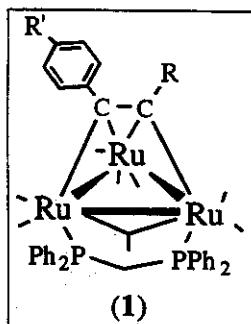


A 20 mL de THF foram adicionados  $[Ru_3(CO)_{12}]$  (50,2 mg, 0,08 mmol) e  $PPNCl$  (45,8 mg, 0,08 mmol). A reação foi mantida sob agitação constante, à temperatura ambiente, com fluxo contínuo de argônio. A reação foi monitorada por espectroscopia no IV na região de  $\nu_{CO}$  e após  $\approx 30$  min somente a espécie  $[PPN][Ru_3(CO)_{10}(\mu-Cl)]$  (PPN1) se encontrava em solução. Foi então adicionado ao meio reacional um equivalente do alquino  $RCCR'$ , resultando na formação de  $[PPN][Ru_3(CO)_9(\mu-Cl)(RCCR')]$  (PPN2), em rendimento espectroscópico quantitativo.

**PPN1:** IV ( $\nu_{CO}(THF)/cm^{-1}$ ): 2070w, 2026m, 1993vs, 1980sh, 1952s, 1908w e 1800s.

**PPN2a** (alquino coordenado:  $PhCCPh$ ): IV ( $\nu_{CO}(THF)/cm^{-1}$ ): 2056m, 2035vs, 1985vs, 1955m e 1920w. Obs.: Para os demais intermediários, **PPN2b** ( $PhCCPh-NO_2$ ), **PPN2c** ( $PhCCPh-CHO$ ), **PPN2d** ( $PhCCPh-CN$ ), **PPN2e** ( $PhCCPhCHCHPhNO_2$ ), **PPN2f** ( $O_2N-PhCCPh-NO_2$ ), **PPN2g** ( $PhCCPh-OMe$ ), **PPN2h** ( $Fc-CCPh-NO_2$ ) e **PPN2i** ( $PhCCCCPh$ ), os espectros apresentaram o mesmo perfil (frequências), porém deslocados de  $\pm 6\ cm^{-1}$ .

#### III.5.2.2. Síntese do cluster $[Ru_3(CO)_7(\mu-CO)dppm(PhCCPh)]$ (1a).



Foram solubilizados em 10 mL de  $CH_2Cl_2$  e 3 mL de MeOH, **PPN2a** (94 mg, 0,07 mmol) e  $dppm$  (26 mg, 0,07 mmol). A esta solução borbulhou-se CO por 30s. Após a eliminação dos solventes a vácuo, a mistura foi solubilizada em  $CH_2Cl_2$  e purificada por CCD [sílica gel – eluição com hexano/ $CH_2Cl_2$  (3:2)]. Foi obtido o cluster **1a** (40 mg - 50%), além de  $[Ru_3(CO)_{12}]$  (7 mg - 16%) e  $[Ru_3(CO)_{10}dppm]$  (18 mg - 26%).

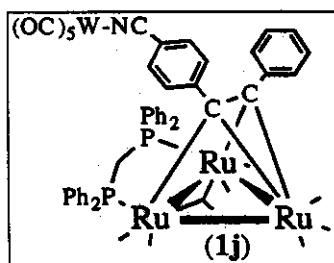
Os clusters **1b–1i** foram sintetizados e purificados de forma análoga ao cluster **1a**. Os rendimentos e os dados analíticos e espectroscópicos dos complexos **1a–1i** encontram-se na tabela III.7.

Tabela III. 7. Dados analíticos e espectroscópicos de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})\text{dppm}(\text{RCCPhR}')] (1\text{a-1i})$ .

Composto (rendimento %)	Análise elementar (calc./exp.)	IV* $\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) / $\text{cm}^{-1}$	UV-vis† / nm ( $\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\} / \text{CDCl}_3$ ( $J_{\text{PP}} / \text{Hz}$ )
R= Ph e R'= H (1a) (50 %)	%C = 51,79 / 51,12 %H = 2,96 / 2,84	2052s, 2001vs, 1972m e 1830w	234 (38705) 528 (410)	35,5 (s)
R= Ph-4-NO <sub>2</sub> R'= H (1b) (65 %)	%C = 49,74 / 50,53 %H = 2,75 / 2,87 %N = 1,23 / 1,17	2059s, 2005vs, 1974w e 1834w	234 (40233) 530 (370)	36,5 (d, $J_{\text{PP}} = 135$ ); 35,1(d)
R= Ph-4-CHO R'= H (1c) (58 %)	%C = 51,57 / 51,05 %H = 2,89 / 2,72	2057s, 2004vs, 1976sh e 1840w(br)	233 (39781) 530 (380)	36,6 (d, $J_{\text{PP}} = 130$ ); 35,2(d)
R= Ph-4-CN R'= H (1d) (56 %)	%C = 51,71 / 51,12 %H = 2,8 / 2,74 %N = 1,26 / 1,22	2225w (CN), 2057s, 2003vs, 1976m e 1835w(br)	234 (39452) 532 (395)	36,2 (d, $J_{\text{PP}} = 132$ ); 34,9 (d)
R= PhCHCHPhNO <sub>2</sub> R'= H (1e) (52 %)	%C = 53,40 / 52,92 %H = 3,01 / 2,91 %N = 1,13 / 1,06	2056s, 2002vs, 1974m e 1833w	235 (38670) 520 (470)	35,5 (s)
R= Ph-4-NO <sub>2</sub> R'= NO <sub>2</sub> (1f) (68 %)	%C = 47,84 / 46,91 %H = 2,56 / 2,48 %N = 1,13 / 1,21	2066s, 1997vs, 1972m e 1835w	236 (40255) 532 (410)	36,0 (s)
R= Ph-4-OMe R'= H (1g) (51 %)	%C = 51,43 / 48,94 %H = 3,15 / 2,92	2053s, 2001vs, 1973m e 1830vw	232 (37984) 530 (380)	35,5 (s)
R= Fc R'= NO <sub>2</sub> (1h) (77 %)	%C = 49,29 / 48,91 %H = 2,84 / 2,83 %N = 1,13 / 1,31	2055s, 2000vs, 1973m e 1826vw	237 (41026) 534 (375)	35,7 (d, $J_{\text{PP}} = 136$ ); 33,6 (d)
R= Ph R'= CCPh (1i) (56 %)	%C = 52,83 / 52,12 %H = 2,90 / 2,84	2107vw, 2061s, 20131m, 2001vs, 1972sh e 1839w	231 (38647) 528 (420)	33,5 (d, $J_{\text{PP}} = 40$ ); 12,6(d) 12,3 (s)

\* vs= muito forte, s= forte, m= média, w= fraca, vw= muito fraca. † solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Síntese de  $[Ru_3(CO)_7(\mu-CO)dppm\{PhCCPhCN-W(CO)_5\}]$  (**1j**).**



A uma solução de **1d** (45 mg – 0,04 mmol) em THF – 15 mL, adicionou-se gota à gota uma solução de  $[W(CO)_5THF]$  recém-preparado. Ao término da adição, deixou-se a mistura sob agitação por mais 20 min. O solvente foi eliminado a vácuo e o produto, purificado por CCD [sílica – eluição: hexano/ $CH_2Cl_2$

(1:1)]. Obtiveram-se **1d** (11 mg – 25%) e **1j** (23 mg – 39%).

**1j.**

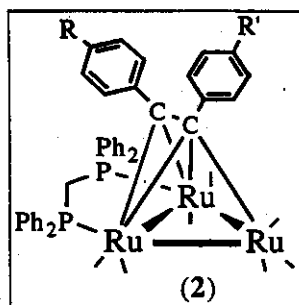
AE (calc./exp.): %C (44,24/43,17), %H (2,17/2,11) e %N (0,97/1,12).

IV  $\nu_{CO}$  ( $CH_2Cl_2$ ) /  $cm^{-1}$ : 2073w, 2058s, 2005vs, 1977sh, 1939vs, 1900m.

RMN de  $^{31}P$  { $^1H$ }: 36,5 (d,  $J_{PP} = 134$  Hz), 34,8 (d).

UV-vis  $\lambda$  ( $CH_2Cl_2$ ) / nm ( $\epsilon/L.mol^{-1}cm^{-1}$ ): 236 (39784).

**III.5.2.3. Descarbonilação de **1a**: formação do cluster insaturado  $[Ru_3(CO)_7dppm(PhCCPh)]$  (**2a**).**



A 20 mL de tolueno adicionou-se **1a** (20 mg, 0,02 mmol). A solução foi mantida à temperatura de 80°C por  $\approx 90$ min, até que sua cor (inicial) mudar de vinho para verde (produto descarbonilado **2a**). A reação foi monitorada por CCD e IV  $\nu_{CO}$ , e finalizada ao se constatar o desaparecimento da banda em  $\approx 1830w$  ( $\mu-CO$  de **1a**). Após purificação por CCD [sílica gel – eluição:

hexano/ $CH_2Cl_2$  (3:2)], obteve-se **2a** (17 mg – 82%).

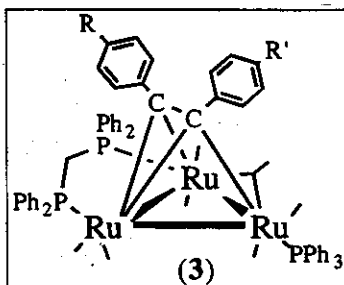
Os clusters **2b–2f** foram sintetizados e purificados de forma análoga a **2a**.

Tabela III. 8. Dados analíticos e espectroscópicos de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{R-PhCCPh-R}')] (2\text{a-2f})$ .

Composto (rendimento %)	Análise elementar (calc./exp.)	IV $\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) / $\text{cm}^{-1}$	UV-vis† / nm ( $\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\delta^{31}\text{P}\{\text{H}\}^*/$ $\text{CDCl}_3$
R = R' = H (2a) (82%)	%C = 52,03 / 51,12 %H = 3,04 / 2,77	2055s, 1987vs e 1925m	232 (39475) 530 (410)	40,6 (s, 2P) [ - ]
R = $-\text{NO}_2$ R' = H (2b) (85%)	%C = 49,91 / 50,17 %H = 2,82 / 3,10 %N = 1,27 / 1,35	2062s, 1993vs e 1929m	234 (38792) 534 (420)	43,1 (s, 2P); 41,3 (s, 2P) [1:3]
R = $-\text{CHO}$ R' = H (2c) (88%)	%C = 51,79 / 51,14 %H = 2,96 / 2,84	2059s, 1991vs, 1927m	232 (39687) 532 (390)	42,5 (s, 2P); 41,3 (s, 2P) [1:3]
R = $-\text{CN}$ R' = H (2d) (76%)	%C = 51,94 / 51,02 %H = 2,87 / 3,12 %N = 1,29 / 1,40	2225w (CN), 2058s, 1991vs e 1926w	234 (38974) 534 (420)	42,4 (s, 2P); 41,3(s, 2P) [1:3]
R = $-\text{CHCHPhNO}_2$ R' = H (2e) (78%)	%C = 53,65 / 52,42 %H = 3,08 / 2,94 %N = 1,16 / 1,31	2063s, 1992vs e 1930m	234 (40235) 532 (487)	41,2 (s, 2P); 41,1(s, 2P) [1:1]
R = $-\text{NO}_2$ R' = $-\text{NO}_2$ (2f) (86%)	%C = 47,96 / 48,72 %H = 2,63 / 2,83 %N = 2,43 / 2,62	2065s, 1993vs e 1929m	236 (40125) 534 (412)	42,2 (s, 2P) [ - ]

† em solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . \* [isômero A:isômero B].III.5.2.4. Síntese dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{R-PhCCPh-R}')] (3\text{a-3f})$ .

## Procedimento Gera



A uma solução do cluster 2 (0,025 mmol) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL), adicionou-se 1 equivalente de  $\text{PPh}_3$  (0,025 mmol). A solução imediatamente mudou de cor, passando de verde-escuro para vinho. Reduziu-se o volume do solvente e purificou-se 3 por CCD [sílica gel– eluição: hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:1)].

Tabela III. 9. Dados espectroscópicos dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{R-PhCCPh-R}')] (3\text{a-3f})$ .

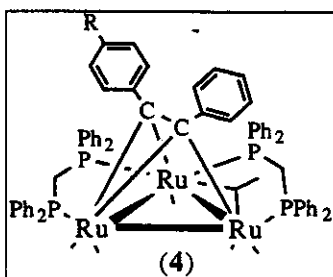
Composto (rendimento %)	Análise elementar (calc./exp.)	IV $\nu_{\text{CO}}$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) / $\text{cm}^{-1}$	UV-vis† / nm ( $\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^* /$ $\text{CDCl}_3$
R = R' = H (3a) (94%)	%C = 58,05 / 57,42 %H = 3,58 / 3,74	2021w, 1999vs, 1957vs, e 1812w	234 (38978) 534 (374)	42,5 (s) e 15 (s)
R = $-\text{NO}_2$ R' = H (3b) (95%)	%C = 56,14 / 55,57 %H = 3,39 / 2,89 %N = 1,02 / 1,10	2026m, 2004vs, 1963vs, 1912w e 1817w	236 (41240) 530 (340)	42,5 (s) e 13 (s)
R = $-\text{CHO}$ R' = H (3c) (92%)	%C = 57,74 / 56,51 %H = 3,50 / 3,23	2024m, 2001vs, 1960vs, 1910w e 1816w	234 (40235) 530 (427)	41 (s) e 12 (s)
R = $-\text{CN}$ R' = H (3d) (89%)	%C = 57,86 / 55,29 %H = 3,44 / 2,98 %N = 1,04 / 1,19	2226w (CN), 2024m, 1999vs, 1960vs, 1909w e 1815w	234 (39784) 536 (420)	42 (s) e 12,5 (s)
R = $-\text{CHCHPhNO}_2$ R' = H (3e) (87%)	%C = 58,78 / 57,51 %H = 3,56 / 3,22 %N = 0,95 / 1,12	2025m, 2002vs, 1962vs, 1910w e 1817w	236 (40125) 530 (470)	42,5 (s) e 15,5 (s)
R = $-\text{NO}_2$ R' = $-\text{NO}_2$ (3f) (96%)	%C = 54,28 / 52,88 %H = 3,35 / 2,97 %N = 1,98 / 1,77	2028m, 2005vs, 1963vs, 1910w e 1820w	236 (39780) 532 (420)	42,5 (s) e 12,5 (s)

† solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . \* todos os sinais de  $^{31}\text{P}$  apresentaram-se alargados.

RMN de  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  (3a, 121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-90^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  16,8 [s (largo), dppm]; 17,2 [s (largo), dppm]; 41,9 (s,  $\text{PPh}_3$ ); (s,  $\text{PPh}_3$ );

RMN de  $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  (3b, 121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-90^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  6,7 (d,  $J_{\text{PP}} \approx 25$  Hz, dppm); 8,3 (d,  $J_{\text{PP}} \approx 64$  Hz, dppm); 10,1 (d,  $J_{\text{PP}} \approx 25$  Hz, dppm); 16,2 (d,  $J_{\text{PP}} \approx 55$  Hz, dppm); 26,1 (d,  $J_{\text{PP}} \approx 64$  Hz, dppm); 30,8 (d,  $J_{\text{PP}} \approx 55$  Hz, dppm); 39,7 (s,  $\text{PPh}_3$ ); 42,2 (s,  $\text{PPh}_3$ ); 47,9 (s,  $\text{PPh}_3$ ).

### III.5.2.5. Reação de $[Ru_3(CO)_7dppm(PhCCPh)]$ (**2a**) com *dppm*.



mg, 0,012 mmol).

R = H (**4a**). Rendimento: 32%. AE (calc./exp.): %C (59,28/58,14) e %H (3,84/3,57).

IV  $\nu_{CO}$  ( $CH_2Cl_2$ ) /  $cm^{-1}$ : 2077vw, 2004vs, 1972m, 1940m e 1920w.

UV-vis  $\lambda$  ( $CH_2Cl_2$ ) / nm ( $\epsilon/L.mol^{-1}cm^{-1}$ ): 237 (37845).

O complexo  $[Ru_3(CO)_6(dppm)_2(PhCCPh-NO_2)]$  (**4b**) foi sintetizado e purificado de forma análoga a **4a**.

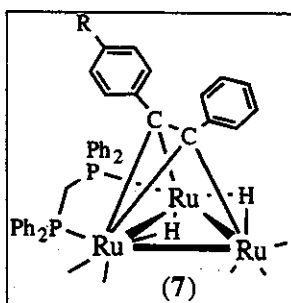
R =  $NO_2$  (**4b**). Rendimento: 23%.

AE (calc./exp.): %C (57,46/55,92), %H (3,65/3,27) e %N (0,96/1,16).

IV  $\nu_{CO}$  ( $CH_2Cl_2$ ) /  $cm^{-1}$ : 2082vw, 2011vs, 1978m e 1950s.

UV-vis  $\lambda$  ( $CH_2Cl_2$ ) / nm ( $\epsilon/L.mol^{-1}cm^{-1}$ ): 236 (39125).

### III.5.2.6. Síntese do cluster $[Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2dppm(PhCCPh)]$ (**7a**).



0,03 mmol).

R = H (**7a**). Rendimento: 78%.

AE (calc./exp.): %C (51,93/51,82) e %H (3,22/3,41).

IV  $\nu_{CO}$  ( $CH_2Cl_2$ ) /  $cm^{-1}$ : 2085w, 2055vs, 2025s, 1995vs e 1939m.

UV-vis  $\lambda$  ( $CH_2Cl_2$ ) / nm ( $\epsilon/L.mol^{-1}cm^{-1}$ ): 234 (38894).



O cluster **7b** foi sintetizado de forma similar ao cluster **7a**.

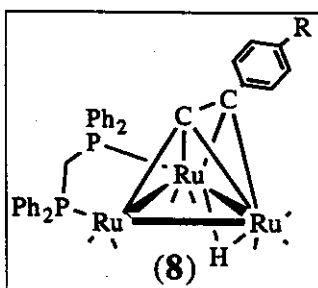
R = NO<sub>2</sub> (**7b**): AE (calc./exp.): %C (49,82/49,48), %N (1,26/1,12) e %H (3,01/2,92).

IV  $\nu_{\text{CO}}$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) / cm<sup>-1</sup>: 2091w, 2058vs, 2029s, 1997vs, 1937

RMN de <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25°C): 18,1 (d,  $J_{\text{PP}}$  = 50 Hz); 16,5 (d,  $J_{\text{PP}}$  ≈ 52 Hz); 8,7 (d,  $J_{\text{PP}}$  = 50 Hz); 82,2 (d,  $J_{\text{PP}}$  ≈ 52 Hz).

UV-vis  $\lambda$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) / nm ( $\epsilon/\text{L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 236 (40015).

### III.5.2.7. Síntese dos clusters $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{dppm})(\mu\text{-H})(\mu\text{-}\eta^2\text{-CCPh-R})]$ (**8a-8b**).



Uma solução do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{dppm})]$  (20 mg, 0,026 mmol) e ≈ 2,5 equivalentes de HCCPh-R (R= H ou -NO<sub>2</sub>) em 15 mL de THF, foi colocada sob refluxo (≈ 70°C) por 2h. O sistema foi resfriado à temperatura ambiente e o solvente eliminado a vácuo. O resíduo foi purificado por CCD [sílica – eluição: hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (7:3)], e o cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{dppm})(\mu\text{-H})\text{-}(\text{CCPh-R})]$ , obtido em ≈ 60% de rendimento.

R= H (**8a**). Rendimento: 58%. AE (calc./exp.): %C (48,74/47,9) e %H (2,86/2,9).

IV  $\nu_{\text{CO}}$  (hexano) / cm<sup>-1</sup>: 2065s, 2011vs, 2003vs, 1985m, 1958m e 1940w.

UV-vis  $\lambda$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) / nm ( $\epsilon/\text{L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 234 (39458).

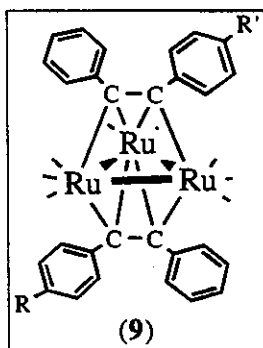
R = NO<sub>2</sub> (**8b**). Rend.: 64%.

AE (calc./exp.): %C (46,61/45,9) e %H (2,64/2,5) e %N (1,36/1,5).

IV  $\nu_{\text{CO}}$  (hexano) / cm<sup>-1</sup>: 2068s, 2015vs, 2006vs, 1988m, 1962m e 1945w.

UV-vis  $\lambda$  (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) / nm ( $\epsilon/\text{L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ): 234 (38748).

### III.5.2.8. Síntese dos clusters $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh-R})(\text{PhCCPh-R}')] \text{ (9a-9d)}$ .



A partir de uma solução de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  (50,2 mg, 0,08 mmol) e  $\text{PPNCl}$  (45,8 mg, 0,08 mmol) em 25 mL de THF gerou-se **PPN1** (item III.5.2.1). Após a formação de **PPN1** foram adicionados ao meio reacional 2 equivalentes do alquino  $\text{PhCCPh-R}$  ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$  ou  $-\text{OMe}$ ). A formação de **9** foi acompanhada por CCD e, após 40 min de reação, eliminou-se o solvente a vácuo. Em todas as reações, os produtos (de coloração vinho) foram purificados por CCD [sílica gel – eluição: hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:2)]. Obteve-se  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh})_2]$  (**9a**) em 60% de rendimento (42 mg, 0,05 mmol);  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh-NO}_2)_2]$  (**9b**) em 60% e  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh-OMe})_2]$  (**9c**) em 30% de rendimento.

### Síntese de $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh-NO}_2)(\text{PhCCPh-OMe})]$ (**9d**).

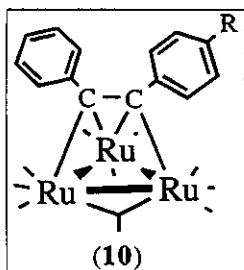
A uma solução de **PPN2b** (100 mg, 0,07 mmol; alquino coordenado:  $\text{PhCCPh-NO}_2$ ) em 15 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  foram adicionados sequencialmente  $\text{PhCCPh-OMe}$  (15 mg, 0,07 mmol) e  $\text{AgSbF}_6$  (25 mg, 0,07 mmol). Após  $\approx 30$  min de reação, o solvente foi eliminado a vácuo e o produto purificado por CCD. Obteve-se  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh-NO}_2)(\text{PhCCPh-OMe})]$  (**9d**) em 48% de rendimento (33 mg, 0,034 mmol).

Tabela III. 10. Dados analíticos e espectroscópicos de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh-R})(\text{PhCCPh-R}')] \text{ (9a-9d)}$ .

Composto (rendimento %)	Análise elementar (calc./exp.)	IV $\nu_{\text{CO}}$ (hexano) / $\text{cm}^{-1}$	UV-vis† / nm ( $\epsilon/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$\text{R} = \text{R}' = \text{H}$ ( <b>9a</b> ) (60%)	%C = 48,93 / 48,31 %H = 2,28 / 2,37	2080s, 2049vs, 2026vs, 1991m e 1962m	242 (38025)
$\text{R} = \text{R}' = \text{NO}_2$ ( <b>9b</b> ) (60%)	%C = 44,14 / 43,82 %H = 1,86 / 1,78 %N = 2,88 / 2,56	2086s, 2055vs, 2032vs, 1999m e 1970m	244 (41054)
$\text{R} = \text{R}' = \text{OMe}$ ( <b>9c</b> ) (30%)	%C = 48,36 / 47,15 %H = 2,56 / 2,14	2078s, 2047vs, 2025vs, 1993m e 1962m	242 (39784)
$\text{R} = \text{NO}_2$ $\text{R}' = \text{OMe}$ ( <b>9d</b> ) (48%)	%C = 46,35 / 45,82 %H = 2,21 / 2,42 %N = 1,46 / 1,29	2082s, 2051vs, 2030vs, 1997m e 1969m	246 (40215)

† em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### III.5.2.9. Síntese dos clusters $[Ru_3(CO)_{10}(PhCCPh-R)]$ (**10a–10b**).



**Método A.** A uma solução do cluster  $[Ru_3(CO)_{10}(MeCN)_2]$  (42 mg, 0,09 mmol) em uma mistura de THF/ $CH_2Cl_2$  (5/5 mL), à temperatura ambiente, adicionou-se vagarosamente 1 equivalente do alquino PhCCPh-R [R= H,  $NO_2$  (**1**)]. Reduziu-se o solvente a vácuo e purificou-se a purificação por CCD [sílica – eluição: hexano/ $CH_2Cl_2$  (3:1)]. Obtiveram-se **10a** (R= H) em 32% rendimento (22 mg, 0,029 mmol) e **10b** em 7% de rendimento (7 mg, 0,006 mmol).

**Método B.** A uma solução de PPN2 (58 mg, 0,04 mmol – alquino PhCCPh) em hexano (5 mL) e MeOH (3 mL), borbulhou-se CO, sob agitação constante. Imediatamente, a fase hexânica tornou-se vermelha, sendo separada do MeOH. Mais 3 mL de hexano foram adicionados ao meio sob atm de CO e consecutivamente extraídos. Esse procedimento de extração foi repetido por mais duas vezes, até que a fase hexânica não mais se colorisse. As porções de hexano foram combinadas e, após evaporação do solvente a vácuo. O resíduo foi purificado por CCD [sílica – eluição: hexano/ $CH_2Cl_2$  (2:1)]. Foram obtidos 8 mg (25%) de **10a** e 5 mg (15%) de **10b**.

R= H (**10a**): AE (calc./exp.): %C (37,85/36,9) e %H (1,32/1,4).

IV  $\nu_{CO}$  (hexano) /  $cm^{-1}$ : 2097m, 2060vs, 2054vs, 2030s, 2009m, 1885m(br).

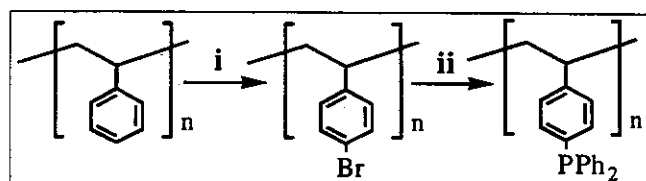
UV-vis  $\lambda$  ( $CH_2Cl_2$ ) / nm ( $\epsilon/L.mol^{-1}cm^{-1}$ ): 234 (37984).

R =  $NO_2$  (**10b**): AE (calc./exp.): %C (35,74/34,4), %H (1,12/1,4) e %N (1,74/1,9).

IV  $\nu_{CO}$  (hexano) /  $cm^{-1}$ : 2104w, 2065vs, 2058vs, 2037s, 2011m, 1887m(br).

UV-vis  $\lambda$  ( $CH_2Cl_2$ ) / nm ( $\epsilon/L.mol^{-1}cm^{-1}$ ): 236 (39458).

### III.5.2.9. Funcionalização de poliestireno de massa molar $\approx 140000$ com $-PPh_2$ .



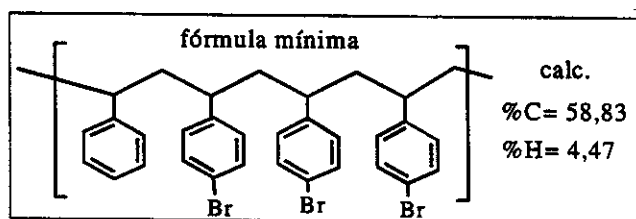
i) A uma solução de PS (2,8 g) em  $CH_2Cl_2$  (50 mL) e ácido acético glacial (30 mL) foram adicionados  $ZnCl_2$  (3,5g, 0,027 mol) e  $Br_2$  (1,6 mL, 0,032 mol).

Após 2 dias sob agitação e protegido da luz, adicionou-se mais  $\text{Br}_2$  (1,6 mL) ao meio reacional. Decorridas 24h da segunda adição de  $\text{Br}_2$ , verteu-se a reação em MeOH (400 mL), e observou-se a precipitação do poliestireno bromado (**PS-Br**). **PS-Br** foi lavado com porções de água (50 mL) até quando a água de lavagem se tornou incolor (eliminado todo o resíduo de  $\text{Br}_2$ ).

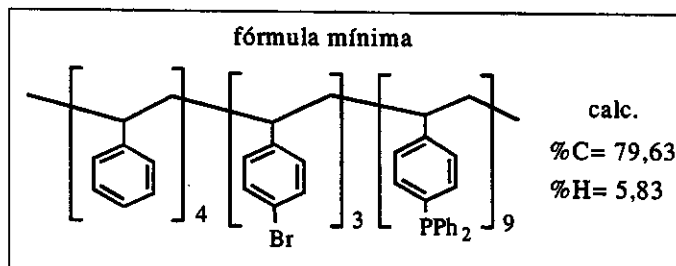
ii) A uma solução de **PS-Br** (400 mg) em THF (20 mL) adicionou-se uma solução de  $\text{PPh}_2\text{Li}$  (5 mmol em 10 mL de THF). O sistema foi mantido sob agitação e fluxo contínuo de Ar por 4h. Adicionou-se ao meio reacional MeOH (40 mL), verificou-se a imediata precipitação de um produto branco formulado como o poliestireno funcionalizado por  $-\text{PPh}_2$  (**PS-PPh<sub>2</sub>**) que foi lavado com água (porções de 20 mL), etanol (4 x 20 mL) e por fim éter etílico (4 x 20 mL) e deixado 10h sob vácuo.

**PS** (virgem): AE (calc./exp.): %C (92,26/92,13) e %H (7,74/7,31).

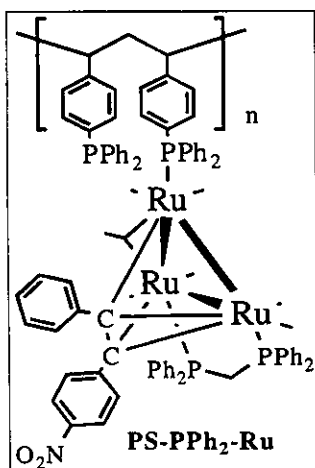
**PS-Br**: AE: dados obtidos: %C= 58,45; %H= 4,58. Pelos resultados obtidos concluiu-se que a cada quatro unidades de PS três foram bromadas.



**PS-PPh<sub>2</sub>**: AE: dados obtidos: %C= 79,19; %H= 6,67. Os resultados sugerem que  $\approx 75\%$  da resina bromada foi funcionalizada com  $-\text{PPh}_2$ .



**PS-PPh<sub>2</sub>**:  $\delta$  RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ : -5,2 [s(br),  $\text{PPh}_2$ ] e um pequeno sinal em  $\delta \approx 30$  ( $\text{PPh}_2=\text{O}$ ).

III.5.2.10. Reação entre  $[Ru_3(CO)_7dppm(PhCCPh-NO_2)]$  (**2b**) e **PS-PPh<sub>2</sub>**.


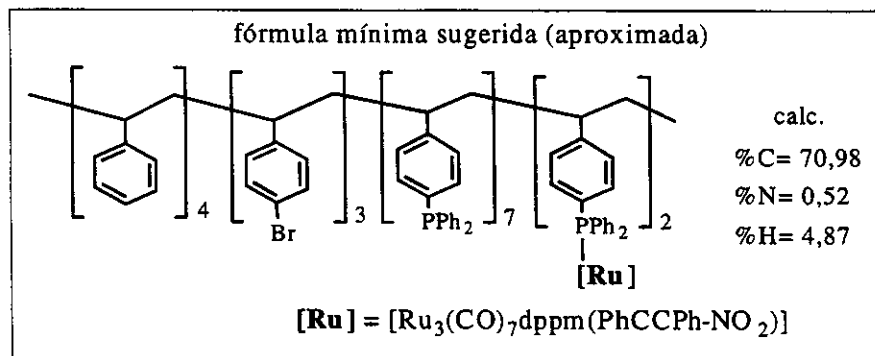
A reação entre **2b** e **PS-PPh<sub>2</sub>** processou-se de forma similar à reação de **2b** com  $PPh_3$  (item III.5.2.4).

**PS-PPh<sub>2</sub>-Ru**:  $\delta$  RMN de  $^{31}P$   $\{^1H\}$ : 42 [s(br),  $-PPh_2$  coordenada ao Ru]; 15 [s(br),  $dppm$ ] e  $-5,2$  [s(br),  $-PPh_2$ ].

IV  $\nu_{CO}$  ( $CH_2Cl_2$ ) /  $cm^{-1}$ : 2025m, 1999vs, 1961s e 1913w.

UV-vis  $\lambda$  ( $CH_2Cl_2$ ) / nm: 236.

AE dados obtidos: %C= 69,19; %N= 0,85 e %H= 5,43.



### III.6. Bibliografia.

- <sup>1</sup> F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1217.
- <sup>2</sup> F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 20, 389.
- <sup>3</sup> F. A. Cotton e R. A. Walton em *Multiple Bonds between Metal Atoms*; Oxford, **1993**.
- <sup>4</sup> B. H. S. Thimmappa, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 143, 1.
- <sup>5</sup> D. M. P. Mingos e A. S. May em *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, Eds. D. F. Shriver, H. D. Kaesz e R. D. Adams, VCH, **1990**.
- <sup>6</sup> J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 227.
- <sup>7</sup> a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1; b) K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1971**, 792.
- <sup>8</sup> a) D. M. P. Mingos, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 15, 1; b) R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3802; c) R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711.
- <sup>9</sup> R. H. Crabtree em *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; John Wiley & Sons, 2<sup>a</sup> Ed., **1987**.
- <sup>10</sup> a) P. R. Raithby, M. J. Rosales, *Adv. Inorg. Chem. and Radiochem.* **1985**, 29, 169; b) E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **1983**, 83, 203.
- <sup>11</sup> J. Dewar, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1905**.
- <sup>12</sup> a) C. H. Wei e L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 1821; b) *ibid.* *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 1351.
- <sup>13</sup> P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby em *Metal Clusters in Chemistry*, Ed. Willey – VCH, **1999**, vol. I, II e III.
- <sup>14</sup> a) S. Deabate, R. Giordano, E. Sappa, *J. Cluster Sci.* **1997**, 8, 407; b) C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, 16, 636.
- <sup>15</sup> a) J. A. Cabeza, J. M. Fernández-Colinas, A. Llamazares, V. Riera, S. García-Granda, J. F. Van der Maelen, *Organometallics* **1994**, 13, 4360; b) S. Alvarez, P. Briard, J. A. Cabeza, I. Del Río, J. M. Fernández-Colinas, F. Mulla, L. Ouahab, V. Riera, *Organometallics* **1994**, 13, 4360.

- <sup>16</sup> a) M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, N. Zaitseva, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 355; b) J. P. H. Charmant, P. J. King, R. Quesada-Pato, E. Sappa, C. Schaefer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 46.
- <sup>17</sup> W. -Y. Wong, W. -T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3209.
- <sup>18</sup> D. Boccardo, M. Botta, R. Gobetto, D. Osella, A. Tiripicchio, M. T. Camellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1249 e referências citadas.
- <sup>19</sup> J. -F. Halet, J. -Y. Saillard, R. Lissillour, M. J. McGlinchey, G. Jaouen, *Inorg. Chem.* **1985**, 25, 1631.
- <sup>20</sup> R. S. Dickson, O. M. Paravagna, *Organometallics* **1991**, 10, 721.
- <sup>21</sup> S. Aime, R. Bertoncello, V. Busetti, R. Gobetto, P. Montangero, P. Zanello, A. Cinquantini, *Organometallics* **1986**, 5, 1247.
- <sup>22</sup> B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3456.
- <sup>23</sup> a) D. Cauzzi, C. Graiff, C. Massera, G. Predieri, A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 300, 471; b) *ibid.*, *J. Clust. Sci.* **2001**, 12, 259.
- <sup>24</sup> a) S. Rivomanana, G. Lavigne, N. Lugan, J. -J. Bonnet, *Organometallics* **1991**, 10, 2285.  
b) S. Rivomanana, G. Lavigne, N. Lugan, J. -J. Bonnet, R. Yanez, R. Mathieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8959. c) S. Rivomanana, G. Lavigne, N. Lugan, J. -J. Bonnet, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4110.
- <sup>25</sup> S. Rivomanana, C. Mongin, G. Lavigne, *Organometallics* **1996**, 15, 1195.
- <sup>26</sup> G. Lavigne, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4647.
- <sup>27</sup> G. Lavigne, N. Lugan, S. Rivomanana, F. Mulla, J. -M. Soulie, P. Kalck, *J. Cluster Sci.* **1993**, 4, 49.
- <sup>28</sup> G. A. Foulds, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 147.
- <sup>29</sup> S. E. Kabir, E. Rosenberg, L. Milone, R. Gobetto, D. Osella, M. Ravera, T. McPhillips, M. W. Day, D. Carlot, S. Hajela, E. Wolf, K. Hardcastle, *Organometallics* **1997**, 16, 2674.
- <sup>30</sup> W. A. Schenk, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179, 253.
- <sup>31</sup> M. I. Bruce, N. Zaitseva, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 536-537, 93.
- <sup>32</sup> G. Predieri, A. Tiripicchio, C. Vignali, E. Sappa, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, C33.

- <sup>33</sup> a) I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. Luther-Davies, M. Samoc, S. Houbrechts, A. Persoons, G. A. Heath, D. C. R. Hockless, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 549, 127; b) I. R. Whittall, M. G. Humphrey, A. Persoons, S. Houbrechts, *Organometallics* **1996**, 15, 1935; c) I. R. Whittall, M. G. Humphrey, D. C. R. Hockless, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1995**, 14, 3970.
- <sup>34</sup> R. A. Harding, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 117.
- <sup>35</sup> C. J. Adams, M. I. Bruce, P. A. Duckworth, P. A. Humphrey, O. Köhl, E. R. T. Tiekink, W. R. Cullen, P. Braunstein, S. C. Cea, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 467, 251.
- <sup>36</sup> M. I. Bruce, B. K. Nicholson, M. L. Williams, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 221.
- <sup>37</sup> A. J. Deeming, S. Donovan-Mtunzi, S. E. Kabir, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 333, 253.
- <sup>38</sup> C. M. Ziglio, *Tese de doutorado: Uso de Ligantes Fosforados na sintonização da Reatividade de Clusters Tetranucleares de Irídio Derivados de  $[HIr_4(CO)_{10}(\mu-PPh_2)]$* , **2000**, cap. 2.
- <sup>39</sup> M. I. Bruce, P. A. Humphrey, E. Horn, E. R. T. Tiekink, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 429, 207.
- <sup>40</sup> E. Sappa, G. Predieri, A. Tiripicchio, C. Vignali, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 109.
- <sup>41</sup> S. Aime, R. Gobetto, L. Milone, D. Osella, L. Violano, *Organometallics* **1991**, 10, 2854.
- <sup>42</sup> a) F. Benvenuti, C. Carlini, M. Marchionna, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1999**, 145, 221; b) F. Sieber, P. Wentworth Jr., J. D. Toker, A. D. Wentworth, W. A. Metz, N. N. Reed, K. D. Janda, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5188; c) E. Plies, A. Mehdi, C. Reye, R. J. P. Corriu, E. Lindner, *Adv. Fuct. Mater.* **2002**, 12, 134; d) J. Matsuo, A. Kawana, K. Pudhom, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **2002**, 14, 250; e) L. Jafarpour, M. P. Heck, C. Baylon, H. M. Lee, C. Mioskowski, S. P. Nolan, *Organometallics* **2002**, 21, 671; f) Y. Yamazaki, Y. Kondo, *Chem. Commun.* **2002**, 210.
- <sup>43</sup> a) L. R. Dalton, A. W. Harper, R. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R. V. Mustacich, A. K. –Y. Jen, K. J. Shea, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1060; b) R. H. Friend, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 425; c) L. D. Lu, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2001**, 34, 6249; d) T. Nakai, Y. Ueno, K. Kaneko, S. Tanahashi, S. Takeda, *Opt. Quant. Electron.* **2001**, 33, 1113; e) O. A. Raitman, E. Katz, I. Willner, V. I. Chegel, G. V. Popova, *Angew. Chem. Int.*



- Ed. Engl.* **2001**, 40, 3649; f) M. Thakur, *J. Macromol. Sci. Pure* **2001**, 38, 1337; g) E. Kumakis, G. A. J. Amaratunga, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 112.
- <sup>44</sup> a) P. Gmeiner, M. Bergauer, *Synthesis – Stuttgart* **2002**, 274; b) V. Krchnak, M. W. Holladay, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 61.
- <sup>45</sup> T. Kaliyappan, P. Kannan, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 343.
- <sup>46</sup> M. J. Goodwin, G. Edge, C. Trundle, I. Bennion, *J. Opt. Soc. Am. B* **1988**, 5, 419.
- <sup>47</sup> M. Goodwin, D. Bloor, S. Mann em *Special Polymers for Electronics and Optoelectronics*, Eds. J. A. Chilton e M. T. Goosey, Ed.: Chapman & Hall, New York, **1995**.
- <sup>48</sup> K. D. Singer, J. E. Sohn, S. J. Lalama, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49, 248.
- <sup>49</sup> P. G. Lacroix, W. Lin, G. K. Wong, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1293.
- <sup>50</sup> a) C. C. Frazier, *Polymer* **1987**, 28, 553; b) G. E. Southard, M. D. Curtis, *Organometallics* **2001**, 20, 508.
- <sup>51</sup> a) H. M. Relles, R. W. Schluez, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6469; b) M. Kaneko, S. Nemoto, A. Yamada, Y. Kurimura, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, 44, L289; c) M. Bernard, W. T. Ford, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 326; d) S. V. McKinley, J. W. Rakshys, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 134.
- <sup>52</sup> A. J. Carty, S. A. Mac Laughlin, D. Nucciaroni em *Phosphorus 31-NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis of Organic Compounds and Metal Complexes*, ed. J. G. Verkade e L. D. Quin, VCH, **1987**.
- <sup>53</sup> G. A. Foulds, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 147.
- <sup>54</sup> L. Brandsma, H. D. Verkruijsse em *Preparative Polar Organometallic Chemistry I*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, **1987**.

## ***Capítulo IV***

# ***Investigações das Propriedades Eletrônicas dos Clusters Metálicos***

“Se não houver frutos, valeu a beleza das flores;  
se não houver flores, valeu a sombra das folhas; se não  
houver folhas, valeu a intenção da semente.”

Henfil, cartunista.

## ***Investigações das Propriedades Eletrônicas dos Clusters Metálicos***

Como foi mencionado no capítulo I, a eficiência de um material para fins de óptica não-linear (ONL) geralmente está associada à deslocalização eletrônica entre grupos substituintes presentes na molécula e à transparência óptica do material.

Os compostos descritos no capítulo III foram estudados por espectroscopia no UV-vis e voltametria cíclica, e, teoricamente, por cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares. Esses estudos tiveram como objetivo investigar as propriedades eletrônicas destes compostos, para verificar se eles se comportam como sistemas do tipo *push-pull*.

### ***IV.1. Modelos teóricos empregados para compreender as respostas de óptica não-linear.***

#### ***IV.1.1. Primeiros estudos.***

Os primeiros estudos teóricos visando a compreensão das respostas de ONL de 2ª ordem ( $\beta$ ) foram propostos por Oudar e Chemla, inicialmente, com o *modelo do campo interno equivalente* (EIF)<sup>1</sup> e, posteriormente, com o *modelo de dois níveis eletrônicos* para sistemas acoplados eletronicamente (capítulo I – seção I.3.1).<sup>2</sup> As propriedades dos compostos para ONL de 3ª ordem, por outro lado, foram investigadas por Hermann e Ducuing<sup>3</sup> que empregaram o *modelo do elétron livre* (capítulo I – seção I.3.3).

Em muitos casos, estes modelos são suficientes para descrever e racionalizar as respostas ópticas obtidas, no entanto modelos mais completos são necessárias para compreender de forma mais abrangente as propriedades moleculares, uma vez que sistemas reais são formados por diversos níveis de energia, e além disto, todos os elétrons devem ser considerados nos compostos (e não apenas os elétrons  $\pi$ ). Dada a complexidade dos sistemas reais, faz-se necessário o uso de métodos computacionais na resolução das equações.

#### IV.1.2. Métodos de química quântica.

Através de métodos de química quântica, a determinação da não-linearidade microscópica pode ser realizada por um processo derivativo (derivando a energia ou o momento de dipolo em relação ao campo), ou por um método perturbativo (teoria da perturbação da energia de Stark).<sup>4</sup> Em princípio, ambos os métodos (derivativo e perturbativo) deveriam fornecer os mesmos resultados se cálculos exatos fossem realizados, no entanto, o uso de diferentes aproximações para cada método leva, muitas vezes, a discrepâncias nos valores finais obtidos.<sup>5</sup>

Após a seleção do método, é necessário escolher o Hamiltoniano, para que se possa resolver a equação de Schrödinger. Os modelos Hamiltonianos empregados em cálculos de ONL podem ser divididos em dois grupos: os *ab initio* e os semi-empíricos.<sup>5</sup>

Os métodos *ab initio* consideram todos os elétrons de valência da molécula ( $\pi$  e  $\sigma$ ) e utilizam as leis da mecânica quântica e as constantes físicas fundamentais como base de cálculo. Os métodos semi-empíricos utilizam uma combinação de aproximações e dados experimentais para simplificar as equações. Em geral, os métodos *ab initio* fornecem resultados numéricos mais precisos, mas demandam tempo computacional maior quando comparados com os semi-empíricos.

Entre os métodos *ab initio* podem ser citados os métodos STO (*Slater-type orbitals*), STO-3G (STO expandido), 3-21G (STO expandido), *etc*; entre os métodos semi-empíricos são empregados os métodos de Hückel estendido, INDO (*Intermediate Neglect Differential Overlap*), AM1 (*Austin Model I*), MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*), *etc*.<sup>4,5</sup>

Existem vários programas disponíveis no mercado que utilizam os métodos *ab initio* e semi-empíricos para cálculos de energia, momento de dipolo, hiperpolarizabilidades moleculares, podendo ser citados o *HyperChem*, *CAChe*, *CACAO*, *GAMESS*, entre outros.

### IV.1.3. Análise qualitativa dos cálculos de orbitais moleculares.

A utilização de cálculos de orbitais moleculares para aprimorar o *design* de sistemas para ONL tem se mostrado uma ferramenta muito útil, uma vez que estes cálculos podem ajudar a compreender a relação entre arquitetura molecular e resposta óptica.

De acordo com estudos desenvolvidos por Yoshimura,<sup>6</sup> o tensor  $\beta$  para um determinado sistema não é ótimo quando os estados eletrônicos (fundamental e o primeiro excitado) estão completamente localizados ou deslocalizados sobre a molécula. Só quando há um *overlap* (mistura) entre os orbitais de fronteira é que a hiperpolarizabilidade molecular  $\beta$  pode ser otimizada. Estas observações estão ilustradas na figura IV.1 para um sistema poliênico do tipo *push-pull*.

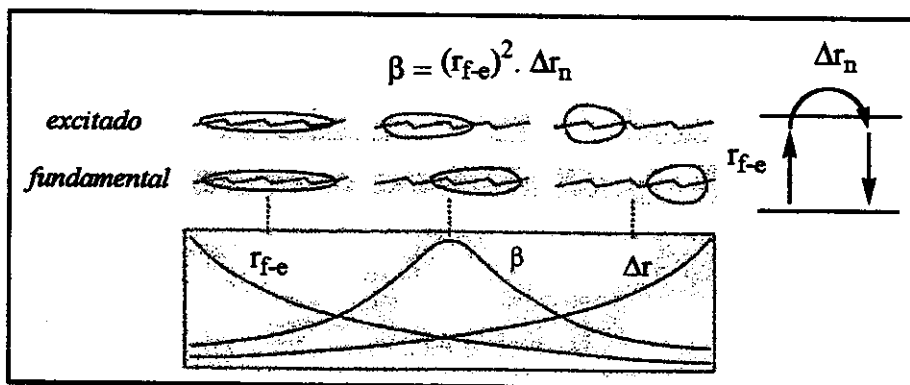


Figura IV. 1. Diagrama que descreve a otimização de  $\beta$  em função do *overlap* dos orbitais de fronteira.<sup>6a</sup> Onde:  $r_{f-e}$  é inversamente proporcional a  $\Delta r_n$ .

Existem na literatura, muitos trabalhos que descrevem as respostas de ONL em função dos orbitais de fronteira,<sup>5,7</sup> através de diversos tratamentos teóricos,<sup>8</sup> entretanto estes estudos, na maioria dos casos, limitam-se a cromóforos orgânicos tradicionais  $\pi$ -conjugados.<sup>9</sup> Nos casos de compostos contendo metais de transição e elementos do grupo principal as parametrizações têm sido realizadas com sucesso através do formalismo ZINDO (*INDO/S, intermediate neglect of differential overlap/spectroscopy*).<sup>10,11,12,13</sup>

Os complexos organometálicos mais estudados para fins de ONL são os derivados do ferroceno<sup>10,14,15</sup> e os acetiletos metálicos.<sup>16,17,18</sup> É importante ressaltar que, freqüentemente, as previsões das hiperpolarizabilidades moleculares não resultam apenas da transição

$HOMO \rightarrow LUMO$ , isto é, que outras transições podem prevalecer na não-linearidade óptica. Um exemplo disto está ilustrado na figura IV.2. Os orbitais moleculares  $HOMO-3$  e o  $LUMO$  do *trans*-Fc-CH=CHPh-NO<sub>2</sub> (Fc= ferrocenil), em que o ferrocenil atua como doador de densidade eletrônica ( $HOMO-3$ ) e o substituinte -NO<sub>2</sub> como receptor de densidade eletrônica.

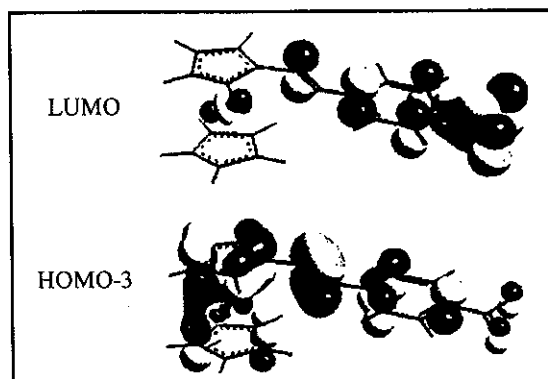


Figura IV. 2. Orbitais moleculares ( $LUMO$  e  $HOMO-3$ ) do composto *trans*-Fc-CH=CH-PhNO<sub>2</sub>, calculados por DF (Density Functional).<sup>14</sup>

#### IV.1.4. Resultados e Discussão.

Clusters metálicos podem ser considerados como reservatórios de elétrons,<sup>19</sup> ou seja, podem tanto doar, quanto receber elétrons. De acordo com cálculos de orbital molecular, o  $HOMO$  destas espécies possuiu caráter  $\sigma$  ligante, enquanto que o  $LUMO$  tem o caráter  $\sigma^*$  (anti-ligante), ambos com relação à ligação metal-metal.<sup>20</sup>

A priori, esta localização de densidade eletrônica no poliedro metálico diminui a probabilidade destes complexos apresentarem altos coeficientes não-lineares de geração de 2º harmônico, segundo o diagrama proposto na figura IV.1. Entretanto, através de manipulações na(s) esfera(s) de coordenação do(s) metal(is) (capítulo III) esperava-se obter clusters eletronicamente conjugados.

Pretendia-se estudar os complexos de rutênio descritos no capítulo III, através do método semi-empírico *ZINDO*, mas devido ao elevado número de átomos presentes nos compostos, isto foi inviável. Desta forma, os compostos foram estudados pelo método de Hückel estendido empregando o programa *HyperChem*. Mesmo assim, os cálculos foram simplificados substituindo-se as fenilas do ligante dppm por átomos de hidrogênio.

Deve-se ter em mente que os resultados dos cálculos sugerem uma tendência (qualitativa) dos orbitais de fronteira e não podem considerados definitivos.

As figuras abaixo ilustram alguns dos complexos estudados e os seus respectivos orbitais de fronteira. Nos exemplos mostrados na figura IV.3 os orbitais de fronteira *HOMO* e *LUMO* dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$  e **1a**, o qual contém o PhCCPh coordenado à base metálica, encontram-se totalmente localizados no poliedro metálico.

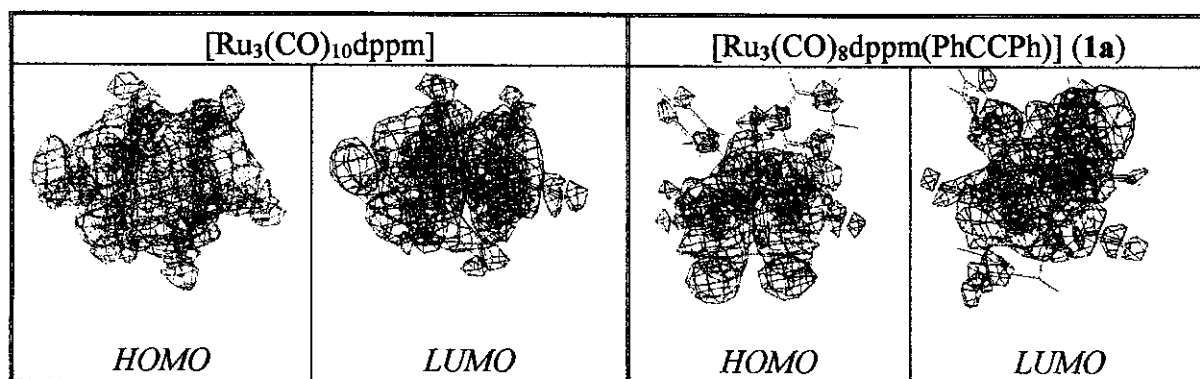


Figura IV. 3. Orbitais moleculares de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$  e  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$  (**1a**).  
Detalhes dos cálculos: seção IV.5.

Nota-se, nas ilustrações abaixo, que a presença do grupo  $-\text{NO}_2$  no alquino (composto **1b**), leva à separação dos orbitais moleculares *HOMO* e *LUMO*, a qual é ainda mais pronunciada no cluster **1c**, que contém o alquino estendido  $\text{PhCCPhCHCHPhNO}_2$  (**VIII**) coordenado ao poliedro metálico.

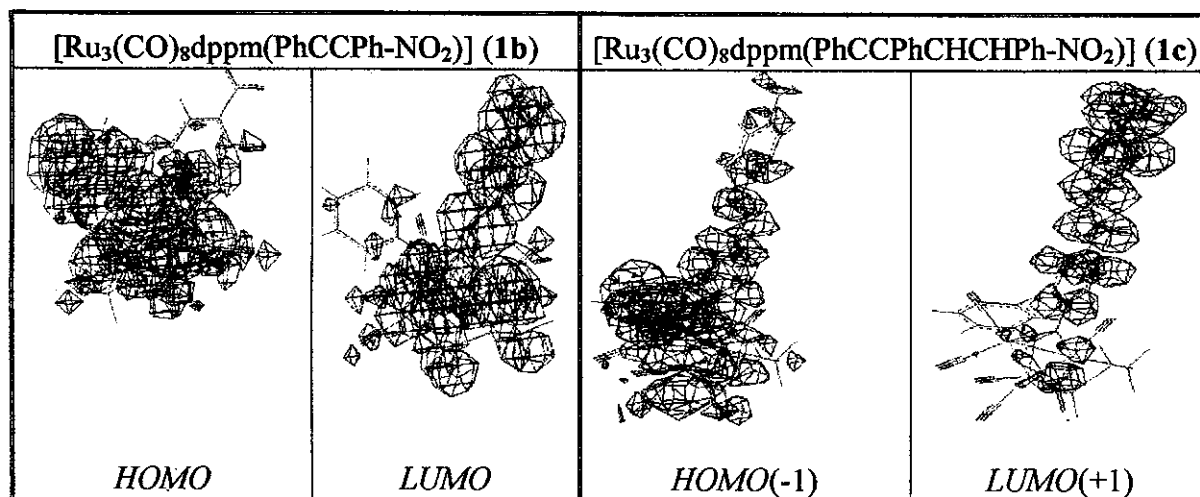


Figura IV. 4. Orbitais moleculares de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})]$  [ $\text{R} = \text{NO}_2$  (**1b**),  $\text{CHCHPhNO}_2$  (**1c**)].  
Detalhes dos cálculos: seção IV.5.

Nota-se também que o grau de separação entre os orbitais intensificou-se, ao se aumentar a capacidade receptora de elétrons do alquino, como por exemplo, através da coordenação do fragmento ‘-W(CO)<sub>5</sub>’ ao substituinte -CN do alquino (**III**), como pode ser observado na figura IV.5.

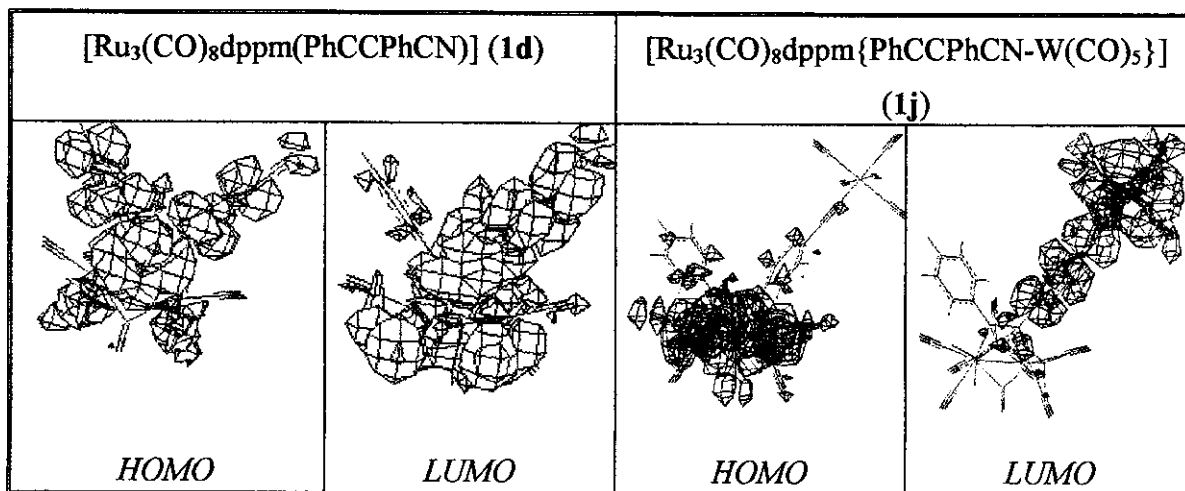


Figura IV. 5. Orbitais Moleculares de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})]$  [ $\text{R} = \text{CN}$  (**1d**),  $\text{CN-W}(\text{CO})_5$  (**1j**)].  
Detalhes dos cálculos: seção IV.5.

Esses cálculos indicam, portanto, que o *HOMO* destes compostos permanece praticamente inalterado, centrado no poliedro metálico, enquanto que o *LUMO*, embora centrado no poliedro metálico dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$  e **1a**, tende a se deslocar à medida que grupos substituintes receptores de densidade eletrônica são introduzidos no alquino coordenado, aumentando a conjugação do composto. A mesma tendência foi observada para os clusters das séries  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_n\text{dppm}(\text{R}'\text{-PhCCPh-R})]$  [ $n = 0$  (**2**, insaturados);  $n = 1$  (**3**, saturados)].

Os resultados dos cálculos de orbitais moleculares de outros compostos ainda serão discutidos neste capítulo (seção IV.3.3) e correlacionados aos estudos de voltametria cíclica (seção IV.3).



## IV.2. Espectroscopia Eletrônica no UV-vis.

Estudos de solvatocromismo, ou seja, do deslocamento do espectro de absorção eletrônica de um composto em função da polaridade do solvente, são utilizados para avaliar a magnitude da diferença do momento de dipolo entre os estados eletrônicos excitado e fundamental da espécie ( $\Delta\mu$ ). A combinação das informações obtidas com o uso do *modelo de dois níveis eletrônicos* (capítulo I – seção I.3.1) e das medidas de solvatocromismo permite estimar a hiperpolarizabilidade molecular  $\beta$ , especialmente de compostos orgânicos.<sup>4,21</sup>

O deslocamento do espectro eletrônico de absorção em função da polaridade do solvente é dado pela expressão:<sup>22</sup>

$$\Delta\nu \approx \frac{\mu_f}{\alpha^3} \Delta\mu \cdot \Delta \frac{(2\eta^2-2)}{(2\eta^2+1)} \quad (\text{IV.2.1})$$

onde:  $\Delta\nu$  é a diferença entre as absorções máximas,  $\eta$  é o índice de refração do solvente,  $\mu_f$  é o momento de dipolo da molécula no estado eletrônico fundamental e  $\alpha$  é o raio da interação solvente-soluto.

Sabendo-se que  $\beta_{TC}$  (capítulo I – equação I.4) é diretamente proporcional à diferença entre os momentos de dipolo dos estados eletrônicos excitado e o fundamental ( $\Delta\mu$ ), e à força do oscilador da transição ( $f$ ), conclui-se que, quanto maior é a diferença entre as absorções máximas ( $\Delta\nu$ ) maior poderá ser o tensor  $\beta$ .

A grande maioria dos estudos de solvatocromismo, visando a obtenção de  $\beta$ , são descritos para sistemas orgânicos, já que nesses compostos se assume que a transferência de carga entre os estados eletrônicos fundamental e excitado se dá através de uma única transição eletrônica.<sup>4,21</sup> Estudos de  $\beta$  por solvatocromismo em compostos contendo metais são raros, e os poucos exemplos referem-se a compostos metalorgânicos,<sup>23</sup> os quais se encontram exemplificados na figura IV.6 a seguir.

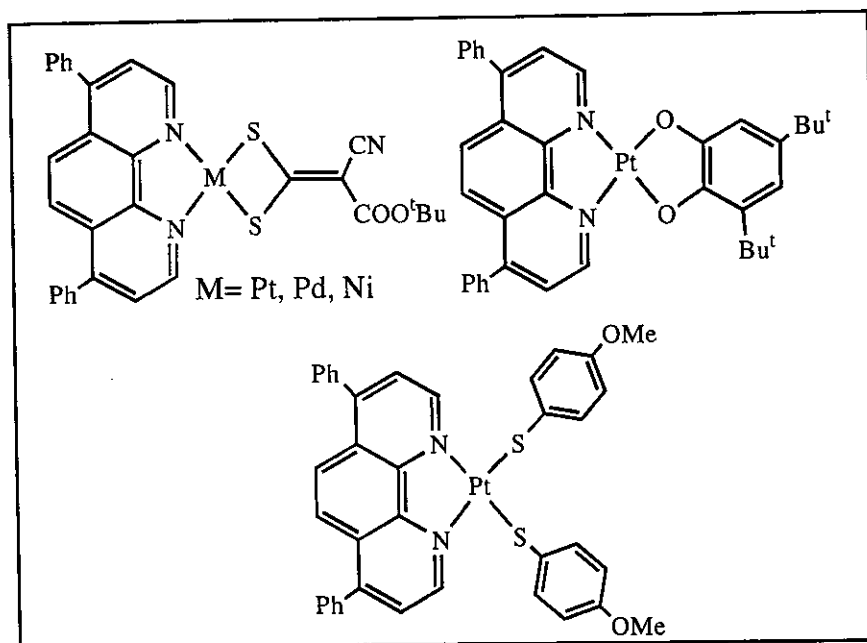


Figura IV. 6. Exemplos de complexos metalorgânicos estudados por espectroscopia eletrônica no UV-vis para determinar o solvatocromismo.

Além do deslocamento solvatocrômico decorrente da alteração da polaridade dos solventes, outras informações importantes podem ser extraídas da espectroscopia eletrônica no UV-vis.

Através dos espectros no UV-vis pode-se avaliar a transparência e/ou as transições eletrônicas dos compostos e, desta forma, é possível diminuir ou evitar contribuições multifotônicas, quando outras medidas ópticas são realizadas, utilizando lasers com comprimento de onda que não entrem na ressonância das transições.

Os espectros no UV-vis ainda podem ser utilizados para avaliar a intensidade do acoplamento eletrônico entre os grupos receptores e doadores de densidade eletrônica numa mesma molécula, assim como para analisar a eficiência da ponte orgânica conjugada em sistemas do tipo *push-pull* (D- $\pi$ -A).<sup>24</sup>

Em linhas gerais, cromóforos que apresentam absorções eletrônicas intensas em comprimentos de onda altos<sup>25,26</sup> e exibem acentuados deslocamentos solvatocrômicos<sup>27,28,29</sup> são candidatos em potencial para estudos de óptica não-linear.<sup>24</sup>

## IV.2.1. Resultados e Discussão.

Todos os compostos, cujas sínteses foram descritas no capítulo III, foram investigados por espectroscopia eletrônica no UV-vis. Os espectros no UV-vis de todas as séries de clusters **1**, **2**, **3**, **4**, **7**, **8**, **9** e **10** foram semelhantes, indiferentemente do alquino coordenado e dos demais ligantes presentes no poliedro metálico. São observadas duas bandas, uma intensa na região de 230 a 330 nm (dependendo do solvente utilizado) e outra de menor intensidade em 530 nm. A Figura IV. 7 a seguir ilustra os espectros no UV-vis do composto **1b**, do alquino livre **I** ( $\text{PhCCPh-NO}_2$ ) e do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$ , em tolueno, a fim de se verificar a influência da coordenação do alquino ao poliedro metálico de rutênio nos espectros eletrônicos.

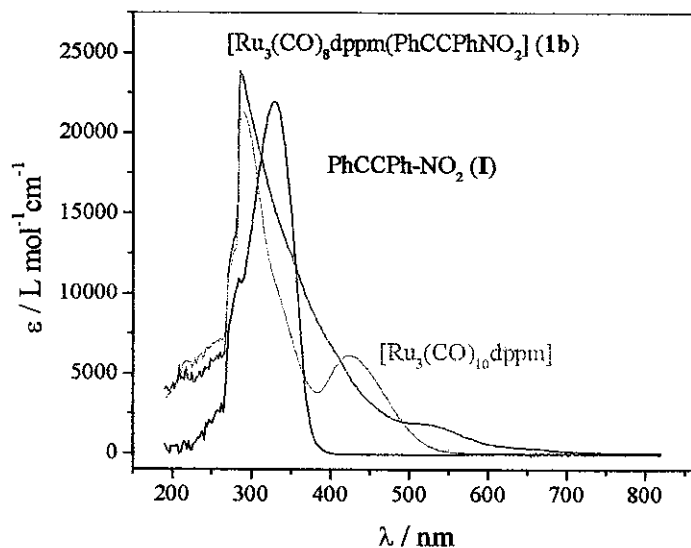


Figura IV. 7. Espectros eletrônicos no UV-vis de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$  (**1b**),  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$  e do alquino  $\text{PhCCPhNO}_2$  (**I**) em tolueno. Concentração  $\approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

A figura IV.7 mostra claramente que o espectro no UV-vis do cluster **1b** não é uma simples sobreposição dos espectros do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$  e do alquino **I**, o que está de acordo com o fato de que existe em **1b** uma interação entre os centros metálicos e o alquino. O mesmo comportamento foi observado para os outros alquinos coordenados ao poliedro metálico de rutênio.

Esperava-se que os diferentes grupos substituintes ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OMe}$ ,  $-\text{CHCHPhNO}_2$ ), presentes no alquino coordenado aos poliedros metálicos, afetassem o

comportamento eletrônico no UV-vis dos compostos, como foi descrito na literatura para uma série de clusters de ósmio.<sup>30</sup> Entretanto como isto não ocorreu, pressupõe-se que as transições localizadas no poliedro metálico estejam dominando o espectro.

As bandas na região de 300 nm ( $\epsilon$  entre 15000 e 54000 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) foram atribuídas às transições do tipo TCML (transferência de carga do metal para o ligante) e/ou  $\pi \rightarrow \pi^*$  (elétrons  $\pi$  das carbonilas e demais ligantes) não sendo possível distingui-las,<sup>31</sup> já as bandas em 530 nm ( $\epsilon \approx 500$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) foram atribuídas às transições do tipo  $d \rightarrow d$ .<sup>32</sup>

Do mesmo modo que a grande maioria dos cromóforos orgânicos,<sup>33</sup> os alquinos investigados (capítulo II) apresentaram deslocamento batocrômico, ou seja, os espectros de absorção deslocaram-se para comprimentos de onda maiores ao se aumentar a polaridade do solvente. No entanto, nos casos dos clusters (descritos no capítulo III) não foi possível associar um padrão batocrômico ou hipsocrômico às medidas, coo pode ser observado nos resultados compilados na tabela abaixo para o composto **1b**, os quais se assemelham aos resultados obtidos para os demais clusters estudados.

**Tabela IV. 1. Resultados da espectroscopia eletrônica no UV-vis do cluster [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>dppm(PhCCPhNO<sub>2</sub>)] (**1b**) em diferentes solventes.**

Solvente	polaridade <sup>22,34</sup>	cte dielétrica <sup>34</sup>	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (Lmol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
dmso	7,2	46,68	264	32453
dmf	6,4	36,71	268	32974
acetonitrila	5,8	37,5	256	51874
acetona	5,1	20,7	328	14784
metanol	5,1	32,70	226	53619
acetato de etila	4,4	6,02	256	34726
CHCl <sub>3</sub>	4,1	4,81	254	33489
THF	4,0	7,58	220	43548
isopropanol	3,9	19,92	222	47866
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,1	8,93	238	40233
1,2-diclorobenzeno	2,7	9,93	298	21728
tolueno	2,4	2,38	286	24827
n-hexano	0,1	1,88	248	35214

O gráfico abaixo resume parte dos resultados mostrados na tabela IV.1.

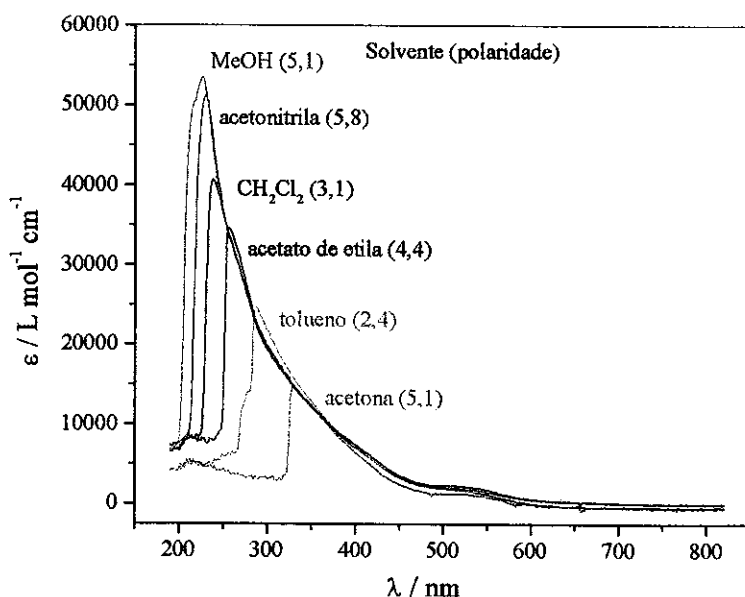


Figura IV. 8. Espectros no UV-vis do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{dppm}(\text{PhCCPhNO}_2)]$  (1b) em vários solventes.

O aumento brusco dos coeficientes de extinção  $\epsilon$ , à medida que os espectros se deslocaram para comprimentos de onda menores, deve-se, provavelmente, às contribuições eletrônicas do solvente na absorção.

As energias mais baixas de absorção foram independentes da polaridade ou constante dielétrica do solvente. Observou-se ao utilizar tolueno, 1,2-diclorobenzeno e acetona, nesta ordem, as absorções (TCML e/ou  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) deslocaram-se para comprimentos de onda maiores. Quanto maior a capacidade do composto em interagir com moléculas de solvente, mais intensa é a solvatação, ocorrendo assim um deslocamento das bandas de absorção para energias menores.<sup>35</sup>

### IV.3. Voltametria cíclica.

A partir da década de 70, a técnica eletroquímica de voltametria cíclica tornou-se uma ferramenta bastante versátil para a realização de experimentos visando a compreensão e a elucidação de mecanismos reacionais.<sup>36,37</sup> Em geral, a voltametria cíclica é uma técnica bastante eficaz para avaliar a extensão da interação eletrônica existente entre dois ou mais centros que possam sofrer processos de oxi-redução.<sup>38,39</sup>

#### IV.3.1. Conceitos básicos de voltametria cíclica.

O experimento de voltametria cíclica descreve um potencial linear variável em função do tempo, tendo como resposta resultante uma corrente elétrica.<sup>40,41</sup> Um voltamograma característico é ilustrado na figura IV.9 a seguir.

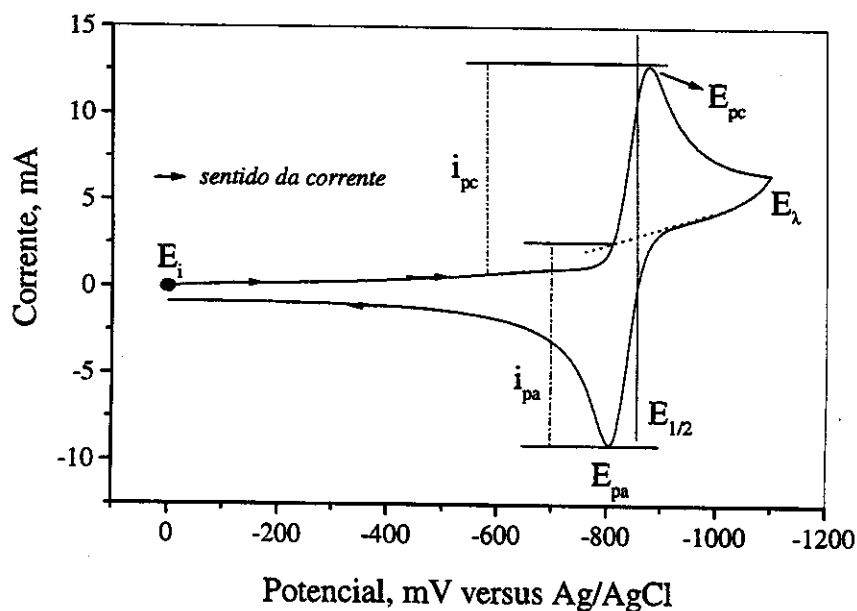


Figura IV. 9. Voltamograma cíclico típico.

Onde  $E_i$  é o potencial inicial,  $E_{pc}$  é o potencial de pico catódico (redução),  $E_{pa}$  é o potencial de pico anódico (oxidação),  $E_\lambda$  é o potencial de inversão,  $E_{1/2}$  é o potencial de meia onda,  $i_{pc}$  é a corrente de pico catódica e  $i_{pa}$  é a corrente de pico anódica.

Em um típico experimento de voltametria cíclica, é utilizada uma configuração de três eletrodos (referência, trabalho e auxiliar) para a obtenção das medidas. Sucintamente, um potencial é aplicado entre os eletrodos de referência e de trabalho, sendo que no último ocorrem as (possíveis) reações de eletrólise. O terceiro eletrodo (eletrodo auxiliar) atua no controle da corrente necessária para sustentar a eletrólise que ocorre no eletrodo de trabalho.<sup>36</sup>

Entre os eletrodos mais empregados em voltametria cíclica destacam-se o eletrodo de mercúrio gotejante (DME) e o disco de platina (ambos eletrodos de trabalho), fio de platina (eletrodo auxiliar), e o eletrodo saturado de calomelano (SCE) e o Ag/AgCl (eletrodos de referência).

Além dos eletrodos empregados, outros fatores podem influenciar as respostas eletroquímicas, entre os quais a velocidade de varredura do potencial, a concentração do analito em estudo, o eletrólito suporte utilizado na análise e a temperatura da análise.

A voltametria cíclica de espécies não-adsorvidas é descrita através de equações matemáticas adequadas que correlacionam os componentes do voltamograma ( $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$ ,  $i_{pc}$  e  $i_{pa}$ ) entre si. As respostas podem ser classificadas como reversíveis, irreversíveis ou *quasi-reversíveis*.

Matematicamente, em um processo reversível, o potencial formal de redução ou oxidação ( $E^0$ ) é centrado entre os potenciais de pico catódico ( $E_{pc}$ ) e pico anódico ( $E_{pa}$ ), sendo definido como potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ), como descrito pela equação IV.3.1:

$$E^0 = E_{1/2} = \frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \quad (\text{IV.3.1})$$

Ainda para processos reversíveis, três outras importantes características podem ser destacadas:

1) a separação entre os picos  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$ . Em um sistema reversível a separação dos potenciais é dada pela expressão:

$$\Delta E_p = \frac{E_{pc} - E_{pa}}{n} \approx \frac{0,059}{n} \quad (\text{IV.3.2})$$

onde:  $n$  é o número de elétrons transferidos.

Desta forma, para um processo em que há transferência de um elétron, como por exemplo na oxidação do ferroceno,  $\Delta E_p$  deverá ser aproximadamente 59 mV.

- 2) a relação entre  $i_{pc}$  e  $i_{pa}$  deve ser, aproximadamente, igual a 1.

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = 1 \quad (\text{IV.3.3})$$

- 3) a correlação entre  $i_p$  e a velocidade de varredura do potencial. A corrente de pico deve ser diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial.<sup>42</sup> O gráfico  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$  deve ser linear.

Para um processo irreversível, não se observa simetria entre os potenciais  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$  e em geral, os processos de oxi-redução são acompanhados da decomposição das espécies eletrogeradas. Experimentalmente, a diferença de potencial ( $\Delta E_p$ ) é muito maior que 59 mV e a relação  $i_{pa}/i_{pc}$  não respeita a unidade.

É comum um sistema ser reversível em baixas velocidades de varredura e irreversível ao se aumentar a velocidade. Nestes casos, o processo é denominado *quasi-reversível*, e apresenta as seguintes características:

- 1)  $\Delta E_p$  maior que 59 mV, aumentando gradativamente com o aumento da velocidade de varredura.
- 2) a corrente  $i_p$  aumenta com a raiz quadrada da velocidade, mas não de forma proporcional.
- 3)  $E_{pc}$  desloca-se negativamente com o aumento da velocidade de varredura.

A figura IV.10 a seguir ilustra os diferentes processos de voltametria cíclica comentados nesta seção.



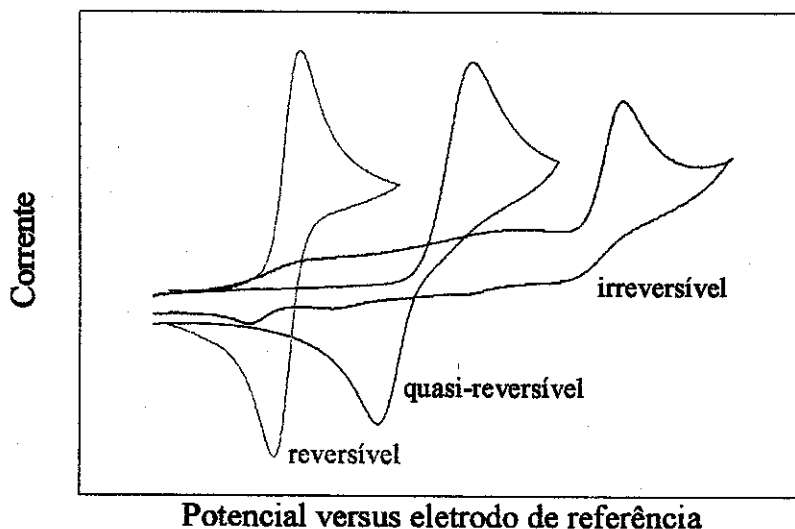


Figura IV. 10. Voltamogramas cíclicos para os diferentes processos eletroquímicos apresentados.

#### IV.3.2. Estudos de voltametria cíclica de complexos organometálicos.

Complexos que apresentam sítios redox ativos interligados por ‘pontes moleculares’ capazes de transmitir interações eletrônicas entre estes sítios têm despertado grande interesse nos últimos anos,<sup>43</sup> devido a possíveis aplicações tecnológicas.<sup>44</sup> Estudos sobre a comunicação eletrônica em sistemas organometálicos foram descritos principalmente por Gladysz,<sup>45</sup> Lapinte<sup>46</sup> e Bruce<sup>47</sup> em sistemas mononucleados e por Osella<sup>48</sup> e Robinson<sup>49,50</sup> em complexos polinucleados.<sup>51</sup> Alguns exemplos destes complexos encontram-se ilustrados na figura IV.11.

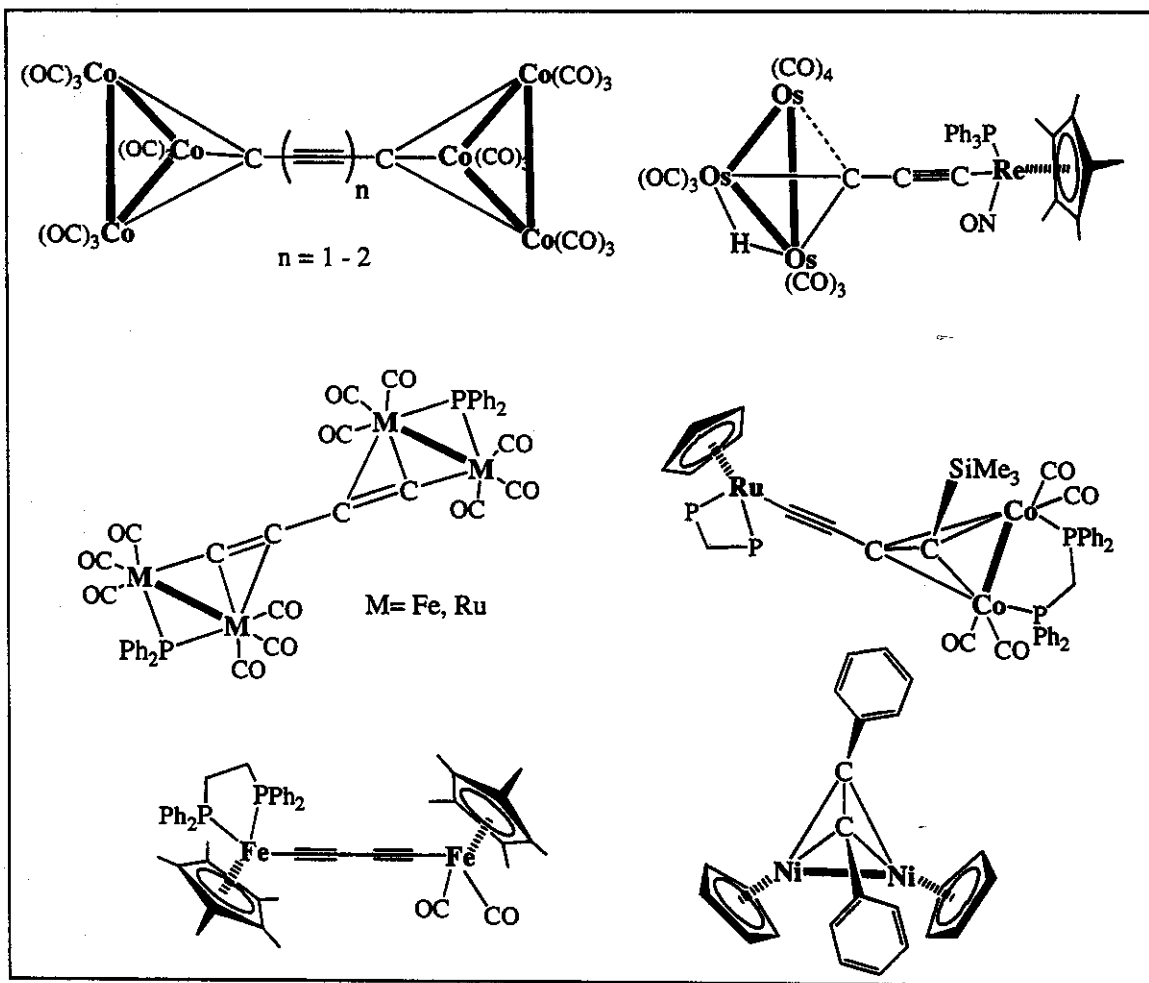


Figura IV. 11. Alguns exemplos de sistemas organometálicos com diferentes centros redox interligados por pontes orgânicas conjugadas.

Verificou-se que a presença de elementos quelantes no cluster, como por exemplo difosfinas, fosfidos, alquenos, alquinos, *etc.*) ou heteroátomos intersticiais (C, H, N, P, As, O, S, *etc.*) ajuda a manter os centros metálicos fortemente coesos,<sup>52</sup> estabilizando os intermediários ou as novas espécies eletrogeradas.<sup>51</sup>

Existem, na literatura, vários trabalhos que descrevem a influência da natureza do(s) ligante(s) coordenado(s) ao(s) metal(is) nas respostas eletroquímicas.<sup>53,54</sup> Em muitos casos, substratos orgânicos conjugados coordenados ao poliedro metálico estabilizam os fragmentos eletrogerados, na escala de tempo do experimento, podendo assim aumentar o caráter de reversibilidade do processo.<sup>55,56</sup> O tamanho da cadeia orgânica e os substituintes nela presentes também podem influir nos processos de oxi-redução.

Como mencionado (seção IV.1.4), clusters organometálicos podem ser considerados reservatórios de elétrons.<sup>19,20</sup> Desta maneira, estes compostos constituem-se numa interessante classe para estudos de oxi-redução, uma vez que possuem a capacidade de estabilizarem cargas, devido à variedade de estados de oxidação formais que podem assumir. Entretanto, normalmente, quando se aplicam potenciais a clusters de alta nuclearidade é comum ocorrer a fragmentação da molécula para gerar espécies de menor nuclearidade.<sup>57</sup> Este comportamento está de acordo com cálculos de orbital molecular que prevêem que o *HOMO* destas espécies possuiu caráter  $\sigma$  ligante, enquanto que o *LUMO* tem o caráter  $\sigma^*$  (anti-ligante) com relação à ligação metal-metal.<sup>58</sup>

Em termos eletroquímicos, muitas vezes, as energias dos orbitais de fronteira (*HOMO* e *LUMO*) dos compostos podem ser correlacionadas com os seus respectivos potenciais formais de oxidação e redução.<sup>59</sup> Para complexos organometálicos, essas associações não são triviais,<sup>60</sup> porém estudos conduzidos Fenske e col.<sup>61</sup> constataram que os potenciais formais de oxidação ( $E^0$ ) de uma série de complexos isoestruturais derivados de  $[\text{Mn}(\text{CO})_6\text{-n}(\text{CNMe})_n]^+$  se aproximam dos valores calculados das energias dos orbitais ocupados (*HOMO*).

### IV.3.3. Resultados e Discussão.

No capítulo I, foi discutido que o planejamento de materiais para óptica não-linear, em grande parte, é baseado em sistemas conjugados do tipo *push-pull* em que os grupos substituintes são acoplados eletronicamente.<sup>62</sup> Desta maneira, o intuito dos estudos de voltametria cíclica dos compostos sintetizados, neste trabalho, foi investigar se existe deslocalização eletrônica entre a porção orgânica conjugada (alquinos substituídos) e a base trinucleada de rutênio.

Os compostos estudados inicialmente pela técnica de voltametria cíclica estão ilustrados nas figuras IV.12 (alquinos) e IV.13 (clusters) a seguir. Os respectivos potenciais de redução estão compilados nas tabelas IV.2 (alquinos) e IV.3 (clusters).

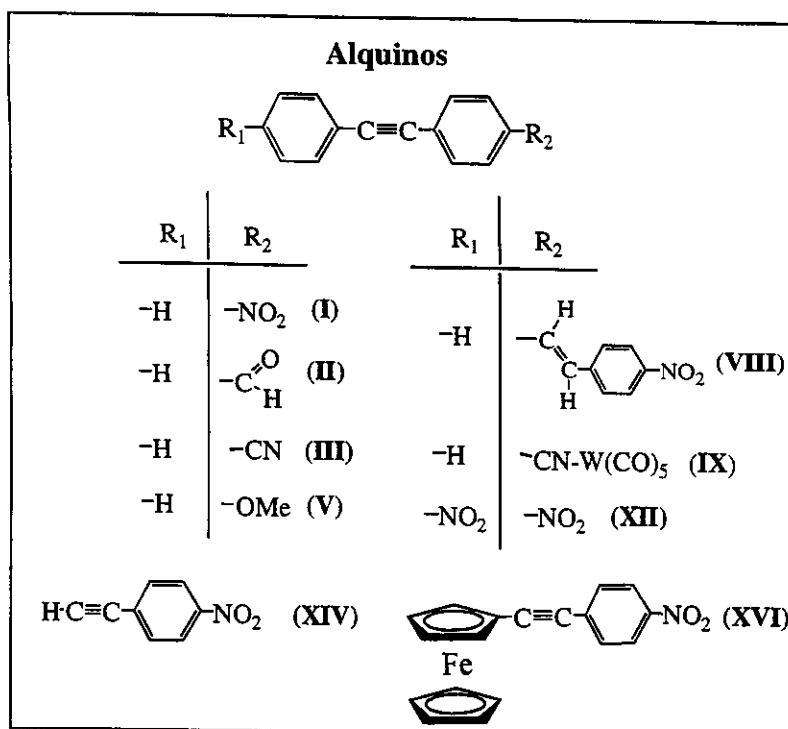


Figura IV. 12. Alquinos estudados por voltametria cíclica.

Tabela IV. 2. Potenciais de redução dos compostos estudados.

Composto	$E_{pc}$ (V)		$\Delta E$ (mV)*	
Ph-NO <sub>2</sub> (nitrobenzeno)	-1,19		98	
PhCCPh-NO <sub>2</sub> (I)	-1,06		90	
PhCCPh-CHO (II)	-1,60		-----	
PhCCPh-CH=CH-Ph-NO <sub>2</sub> (VIII)	-1,10		120	
PhCCPh-CN-W(CO) <sub>5</sub> (IX)	-1,55	-1,86	-----	
O <sub>2</sub> N-PhCCPh-NO <sub>2</sub> (XII)	-0,94	-1,83	84	1180
HCCPh-NO <sub>2</sub> (XIV)	-1,25		85	
O <sub>2</sub> N-PhCC-Fc (XVI)	-1,05	-1,89	125	1186

\* $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$  ( $E_{pa}$ : potencial anódico e  $E_{pc}$ : potencial catódico). Velocidade de varredura igual a 200 mVs<sup>-1</sup>. Os alquinos III, V e difenilacetileno (PhCCPh) não apresentaram respostas em potenciais catódicos nas condições dos experimentos (parte experimental – seção IV.5).

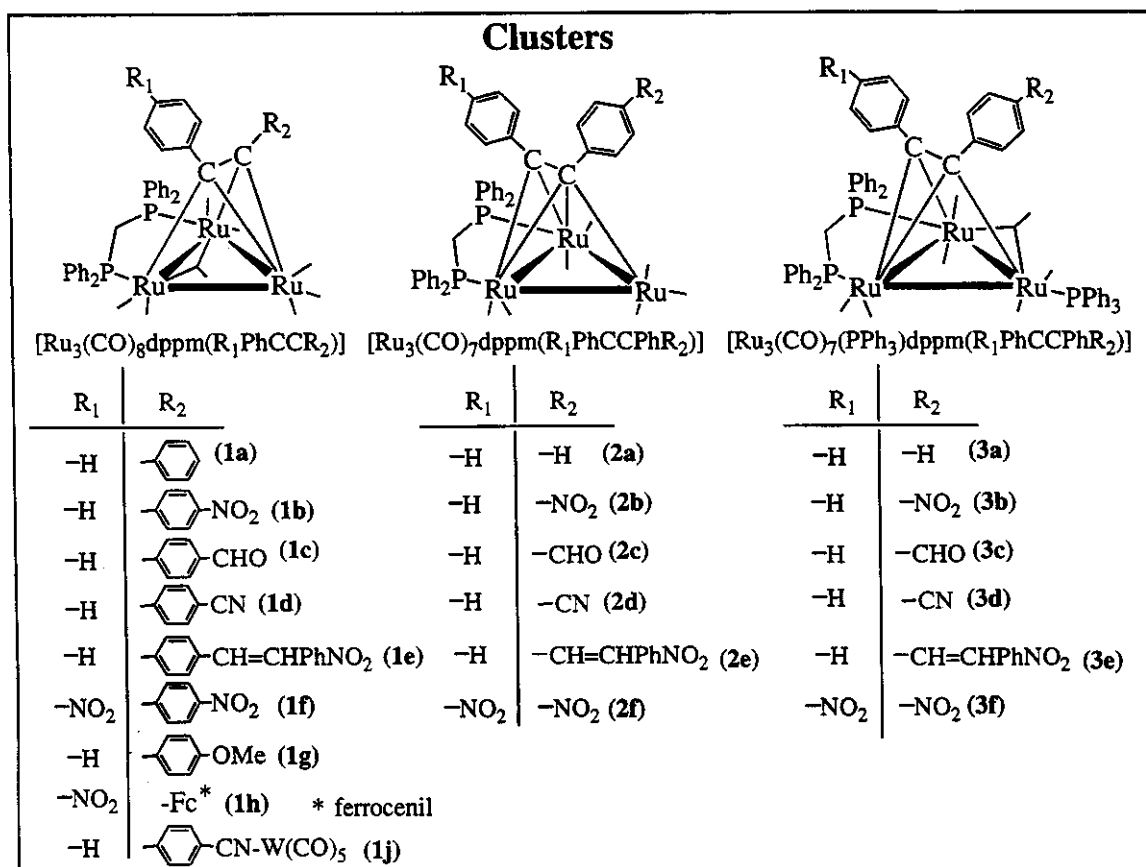


Figura IV. 13. Clusters estudados por voltametria cíclica.

Tabela IV. 3. Potenciais de redução dos clusters estudados.

Composto	$E_{pc}$ (V)		$\Delta E$ (mV) <sup>§</sup>	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPh)] (1a)	-1,54		770	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPh-NO <sub>2</sub> )] (1b)	-1,21	-1,50	430	1000
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPh-CHO)] (1c)	-1,33		540	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPh-CN)] (1d)	-1,35		640	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPhCH=CHPh-NO <sub>2</sub> )] (1e)	-1,11	-1,48	90	1469
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(O <sub>2</sub> N-PhCCPh-NO <sub>2</sub> )] (1f)	-1,07	-1,41*	437/647**	180
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPhO-Me)] (1g)	-1,53		680	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(O <sub>2</sub> N-PhCC-Fc)] (1h)	-1,30	-1,62	570	320
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(PhCCPh)] (2a)	-1,10		330	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(PhCCPh-NO <sub>2</sub> )] (2b)	-0,88	-1,45	80	110
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(PhCCPhCHO)] (2c)	-0,90		130	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(PhCCPhCN)] (2d)	-0,94		180	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(PhCCPhCH=CHPh-NO <sub>2</sub> )] (2e)	-0,96	-1,10	180	103
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(O <sub>2</sub> N-PhCCPh-NO <sub>2</sub> )] (2f)	-0,77	≈-1,52*	135	≈280
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(PPh <sub>3</sub> )(PhCCPh)] (3a)	-1,67		720/885**	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(PPh <sub>3</sub> )(PhCCPhNO <sub>2</sub> )] (3b)	-1,28	-1,77	120/510**	----
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(PPh <sub>3</sub> )(PhCCPhCHO)] (3c)	-1,52		567/750**	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(PPh <sub>3</sub> )(PhCCPhCN)] (3d)	-1,57		620/820**	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(PPh <sub>3</sub> )(PhCCPhCHCHPh-NO <sub>2</sub> )] (3e)	-1,06	-1,62/-1,91	-----	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> dppm(PPh <sub>3</sub> )(O <sub>2</sub> N-PhCCPh-NO <sub>2</sub> )] (3f)	-1,20	-1,51*	565	-----

§  $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ ; \* sinal alargado referente a duas ondas. Velocidade de varredura igual a 200 mVs<sup>-1</sup>.

\*\* Valor associado ao segundo  $\Delta E$  (dois processos de oxidação associados ao mesmo fragmento reduzido).

Utilizou-se, como referência, o potencial redox do ferroceno, obtendo-se para este sistema, nas condições dos experimentos,  $\Delta E_p = 78$  mV e um  $E_{1/2} = 0,52$  V.

Foi dada ênfase aos processos de redução dos compostos, uma vez que a grande maioria dos clusters analisados em potenciais de oxidação apresentou respostas totalmente irreversíveis, o que sugere a decomposição destes complexos em potenciais anódicos.<sup>51</sup>

#### IV.3.3.1. Alquinos livres.

A comparação dos potenciais de redução dos alquinos livres e dos mesmos alquinos coordenados ao poliedro metálico de rutênio é uma maneira objetiva de constatar a existência ou não de interação eletrônica entre os diferentes centros redox presentes na molécula.

Os ligantes PhCCPh, PhCCPh-CN (III) e PhCCPh-OMe (V) não apresentaram potenciais de redução nas condições adotadas nos experimentos, e os alquinos PhCCPh-CHO (II) e PhCCPhCN-W(CO)<sub>5</sub> (IX) exibiram apenas respostas eletroquímicas irreversíveis.

O grupo substituinte -NO<sub>2</sub>, presente nos alquinos PhCCPh-NO<sub>2</sub> (I), PhCCPhCHCHPh-NO<sub>2</sub> (VIII), O<sub>2</sub>N-PhCCPh-NO<sub>2</sub> (XII), HCCPh-NO<sub>2</sub> (XIV), e O<sub>2</sub>N-PhCC-Fc (XVI), apresentou uma eletroquímica bastante interessante, constituindo-se em uma sonda de extrema importância para as atribuições dos potenciais de oxi-redução dos compostos estudados.

Basicamente, os tolanos I, VIII e XIV apresentaram um comportamento eletroquímico semelhante ao do nitrobenzeno (Ph-NO<sub>2</sub>), ou seja, um potencial catódico atribuído a uma onda de dois elétrons (grupo -NO<sub>2</sub>) referente a um processo *quasi*-reversível ( $\Delta E \approx 90$  mV), em aproximadamente -1,2 V. A quantidade de elétrons transferidos no processo de redução foi avaliada através da voltametria de pulso normal de uma solução equimolar dos alquinos e do ferroceno (referência).

Para o alquino XII, o qual contem dois substituintes -NO<sub>2</sub> (posição 4-4'), o comportamento eletroquímico foi diferente dos demais casos. Trabalhos desenvolvidos por Taube e Creutz<sup>63,64,65</sup> mostraram que moléculas do tipo (R)-LL-(R), em que os grupos R são centros redox idênticos e LL é uma ponte entre os substituintes R, dois casos extremos podem ser considerados:

1) quando não há interação eletrônica entre os dois centros redox, ou seja, LL é considerado um isolante, os potenciais dos grupos R se diferenciam por um pequeno fator estatístico ( $\approx 36$  mV a 25°C),<sup>66</sup> e a onda eletroquímica observada corresponde a um processo de  $x$  elétrons envolvidos, mas com altura equivalente a  $2x$  elétrons.

2) quando há completa deslocalização eletrônica entre os grupos R, ou seja, LL é uma ponte condutora, a diferença entre os potenciais redox de R é de aproximadamente 600 a

700mV, e o processo corresponde a duas ondas eletroquímicas bem resolvidas envolvendo a transferência de  $x$  elétrons cada.

Na literatura, compostos que se comportam de acordo com as condições (1) e (2) são conhecidos como sistemas do tipo classe I e classe III, respectivamente. Entre estes extremos existe um grande número de compostos que apresentam centros redox fracamente acoplados, os quais são classificados como sistemas do tipo classe II.

O alquino **XII** apresentou uma diferença entre  $E_{pc1}$  e  $E_{pc2}$  igual a  $\approx 890$  mV, indicando um forte acoplamento entre os centros  $-\text{NO}_2$ , isto é de composto pertencente à classe III.

O alquino **XVI** apresentou um comportamento eletroquímico muito semelhante ao observado para **XII** na região de redução do grupo  $-\text{NO}_2$ , embora esse alquino não contenha centros redox idênticos, isto é, o segundo elétron (redução) entrou em potencial maior, o que indica que a entrada do segundo elétron na redução do grupo  $-\text{NO}_2$ , em sistemas conjugados e acoplados, como no caso do alquino **XVI**, pode ser dificultada por fatores eletrostáticos.<sup>60</sup> A figura a seguir ilustra de os voltamogramas cíclicos dos alquinos **I** e **XII** e **XVI**.

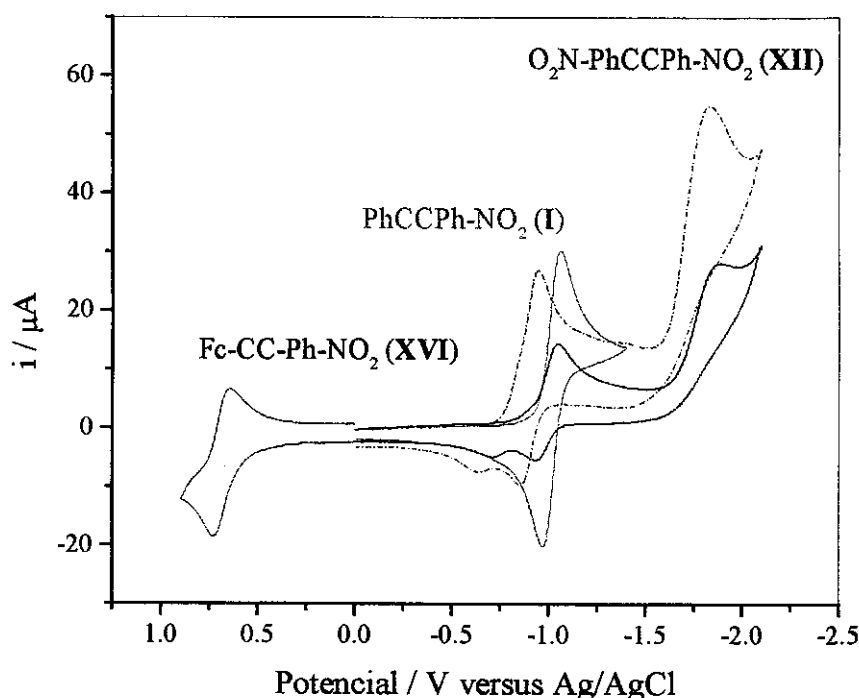


Figura IV. 14. Comportamento eletroquímico de  $\text{PhCCPh-NO}_2$  (**I**) e  $\text{O}_2\text{N-PhCCPh-NO}_2$  (**XII**).



#### IV.3.3.2. Clusters Insaturados (2a–2f).

Os clusters insaturados **2a–2f** apresentaram uma eletroquímica bastante interessante e rica. Assim como são susceptíveis ao ataque de nucleófilos (capítulo III – seção III.1.3), estas espécies também podem sofrer adição de elétrons por via eletroquímica, o que também resulta na mudança do modo de coordenação do alquino de  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-||}$  (insaturado) para  $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp$  (saturado), como descrito por Osella e col.<sup>67,68,69,70</sup>

Tentou-se analisar a influência da natureza dos substituintes R ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CH=CHPh-NO}_2$ ) dos alquinos coordenados no potencial de redução dos clusters **2a–2f**.

Os potenciais catódicos apresentados na tabela IV.3 indicam que os grupos substituintes  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CN}$  e  $-\text{CH=CHPh-NO}_2$  atuam nos clusters como receptores de densidade eletrônica, ou seja, que o poliedro metálico, de fato, pode ser considerado um ‘reservatório’ de elétrons, de onde os substituintes R retiram densidade eletrônica através da ponte orgânica benzílica conjugada.

Uma análise comparativa do comportamento dos clusters **2a–2d** mostrou que o potencial catódico ( $E_{pc}$ ) observado para o cluster **2a**  $\{[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})] - \text{‘substituinte’ R=H}\}$  deslocou-se de  $-1,10$  V para  $-0,94$  V em **2d** ( $\text{R} = -\text{CN}$ ),  $-0,90$  V em **2c** ( $\text{R} = -\text{CHO}$ ) e  $-0,88$  V em **2b** ( $\text{R} = -\text{NO}_2$ ). A diferença entre os potenciais anódico e catódico ( $\Delta E$ ) diminuiu progressivamente, passando de 330 mV no caso de **2a**, para 180 mV em **2d**, 130 mV em **2c** e 80 mV em **2b**. Esses deslocamentos dos potenciais de redução estão associados ao aumento da capacidade retiradora de densidade eletrônica dos grupos substituintes R presentes nos alquinos, a qual segue a ordem:  $-\text{H} < -\text{CN} \approx -\text{CHO} < -\text{NO}_2$ .<sup>71</sup>

No voltamograma do complexo **2b**, foram observadas duas ondas de redução: uma em  $-0,88$  V, decorrente da redução da base metálica, e outra em  $-1,45$  V, atribuída à redução do grupo  $-\text{NO}_2$ . Como mencionado, este grupo retira densidade eletrônica da base metálica reduzida, tornando-se mais rico em elétrons, o que dificulta a sua redução. No caso do alquino I não-coordenado, o potencial de redução do grupo  $-\text{NO}_2$  foi de  $-1,06$  V (Tabela IV. 2), ou seja, 390 mV mais anódico quando comparado com o da espécie coordenada. Esses dados sugerem, portanto, que existe um considerável acoplamento eletrônico entre o substituinte nitro e o fragmento metálico.

Para o cluster **2c** ( $R = -CHO$ ), também eram esperadas duas ondas eletroquímicas de redução, no entanto é bem provável que a onda de redução do substituinte  $-CHO$  ( $-1,60$  V no alquino livre **II**) tenha se deslocado para potenciais próximos à descarga elétrica do solvente e por isso não foi observada.

A figura a seguir, ilustra os potenciais de oxi-redução dos complexos **2a–2d**.

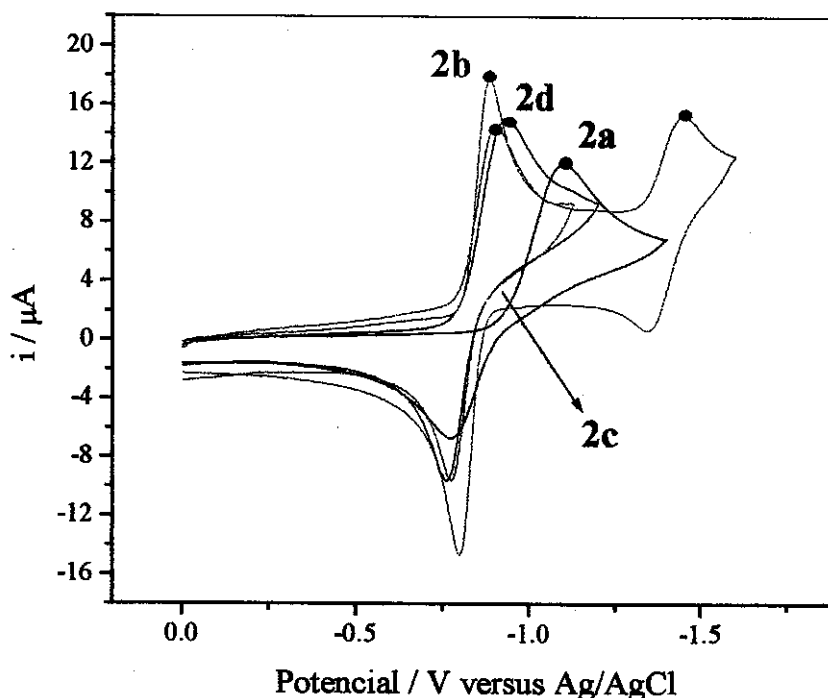


Figura IV. 15. Voltamogramas cíclicos dos clusters  $[Ru_3(CO)_7dppm(PhCCPh-R)]$   
 $R = -H$  (**2a**),  $-NO_2$  (**2b**),  $-CHO$  (**2c**) e  $-CN$  (**2d**).

A constatação de que o grupo  $-NO_2$  atua como um eficiente receptor de densidade eletrônica indicou o caminho a ser tomado no planejamento de novos alquinos a serem coordenados à base metálica polinucleada. Idealizou-se, desta forma, o estudo de complexos contendo o alquino estendido **VIII** ( $PhCCPhCHCHPh-NO_2$ ) e o alquino dissustituído **XII** ( $O_2N-PhCCPh-NO_2$ ).

Foi descrito na literatura,<sup>72</sup> que sistemas estendidos  $\pi$ -conjugados podem contribuir para diminuir o *gap* de energia entre os orbitais de fronteira *HOMO* e *LUMO*, proporcionando respostas de óptica não-linear mais eficientes. Em termos eletroquímicos, alterações no *gap* de energia significam modificações nos potenciais redox do composto.

O estudo eletroquímico do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-CHCHPh-NO}_2)]$  (**2e**) permitiu avaliar a contribuição da cadeia orgânica conjugada na comunicação eletrônica entre o poliedro metálico e o grupo  $-\text{NO}_2$ . A redução do poliedro metálico em **2e** ( $\approx -0,96$  V) ocorreu em potencial muito próximo àquele observado para o cluster **2d**  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-CN})]$  ( $-0,94$  V). O potencial de redução do grupo  $-\text{NO}_2$  no ligante estendido **VIII** ( $-1,1$  V, tabela IV.2) e no cluster **2e** ( $-1,1$  V, tabela IV.3), são idênticos, ou seja, não há comunicação eletrônica entre o fragmento polinucleado e o grupo  $-\text{NO}_2$ . Os resultados de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  descritos no capítulo III (seções – III.2.2 e III.2.3) já haviam sugerido a ausência de comunicação. Os voltamogramas cíclicos dos clusters **2b**, **2e** e do ligante estendido **VIII** estão ilustrados na figura a seguir.

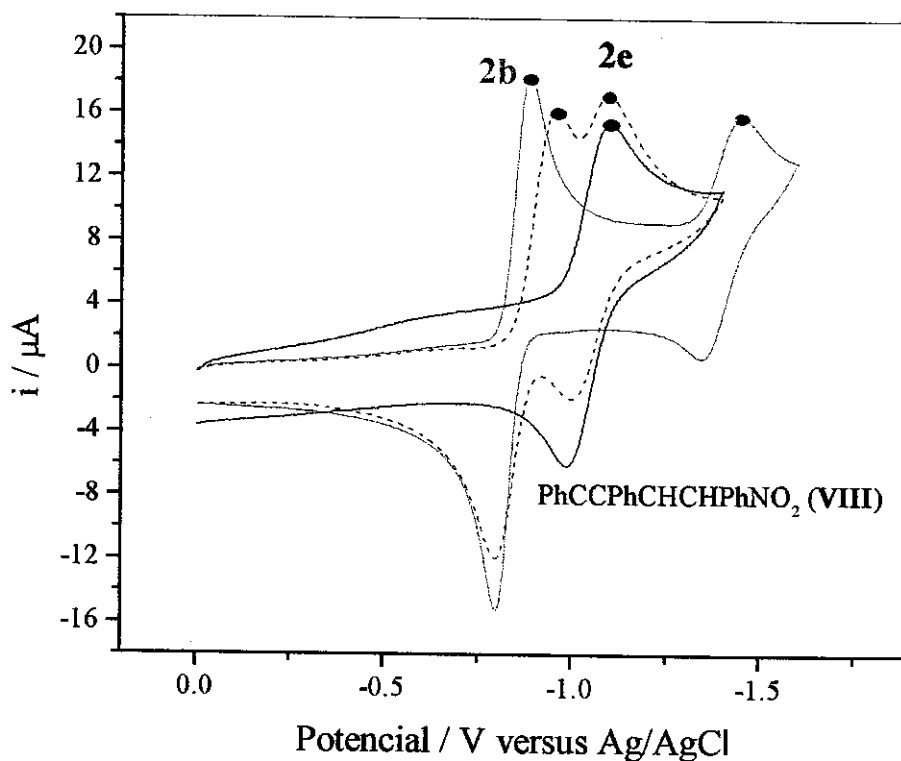


Figura IV. 16. Voltamogramas cíclicos do alquino  $\text{PhCCPhChCHPhNO}_2$  (**VIII**) e dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})]$   $\text{R} = -\text{NO}_2$  (**2b**),  $\text{R} = -\text{CHCH-Ph-NO}_2$  (**2e**).

O deslocamento do potencial de redução do poliedro metálico em  $2e$  ( $\approx -0,96$  V,  $\Delta E \approx 180$  mV), com relação ao do cluster **2a** ( $\approx -1,10$  V,  $\Delta E \approx 330$  mV), pode estar associado à existência de comunicação eletrônica entre o fragmento metálico e parte da cadeia insaturada do alquino (fragmento  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), mas não com o grupo  $-\text{NO}_2$ .

Na literatura, afirma-se comumente que sistemas ótimos para óptica não-linear são aqueles com acentuada conjugação eletrônica entre os grupos substituintes doadores e receptores de densidade eletrônica.<sup>73</sup> Humphrey e col.<sup>74</sup> estudaram uma série de compostos derivados de acetiletos de rutênio<sup>75</sup> e níquel<sup>76</sup> para fins de óptica não-linear e verificaram uma otimização nos tensores  $\beta$  e  $\gamma$  com o aumento da extensão da conjugação dos ligantes.

O acréscimo nas respostas, segundo os autores, é decorrente da delocalização eletrônica existente entre os centros doadores e receptores de elétrons presentes nas moléculas. No entanto, comparações entre os potenciais redox destes acetiletos metálicos indicaram que, em sistemas estendidos, a presença do substituinte  $-\text{NO}_2$  não influencia os potenciais redox dos metais, ou seja, não há comunicação eletrônica entre o centro metálico e o grupo  $-\text{NO}_2$ , como pode ser observado na figura abaixo.

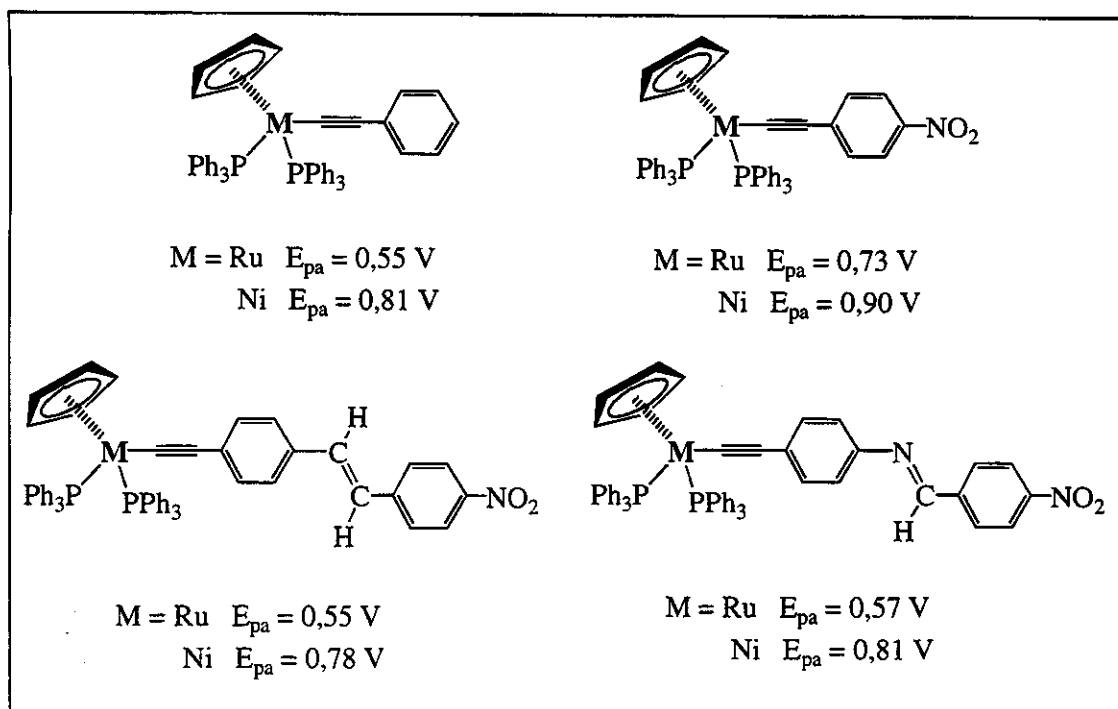


Figura IV. 17. Compostos estudados por Humphrey e col.: acetiletos de rutênio e níquel e os respectivos potenciais anódicos do metal.

Os dados eletroquímicos dos compostos estudados por Humphrey e col. (Figura IV. 17) mostraram que o sistema em que há maior comunicação eletrônica entre o metal (doador) e o grupo  $-\text{NO}_2$  (receptor) foi justamente o menos estendido  $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{-Ru}(\text{C}\equiv\text{CPh-NO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ , similarmente ao que foi observado para os clusters **2b** vs. **2e**.

O estudo eletroquímico do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{O}_2\text{N-PhCCPh-NO}_2)]$  (**2f**) mostrou um deslocamento anódico de 110 mV em relação ao do composto **2b** [ $E_{\text{pc}} \approx -0,77$  V (**2f**) e  $E_{\text{pc}} \approx -0,88$  V (**2b**)]. Entre os clusters **2a–2d** observou-se uma diminuição do  $\Delta E$  com o deslocamento anódico dos potenciais de redução do poliedro metálico. A mesma tendência não foi constatada para **2f**, ou seja, mesmo possuindo  $E_{\text{pc}}$  mais anódico que **2b**, o  $\Delta E$  foi  $\approx 65$  mV maior [ $\Delta E \approx 145$  mV (**2f**) e  $\Delta E \approx 80$  mV (**2b**)].

Os resultados obtidos para o cluster **2f** indicam que o forte acoplamento eletrônico (890 mV – Figura IV. 14) existente entre os dois centros redox  $-\text{NO}_2$  no alquino livre **XII** desapareceu com a coordenação ao poliedro metálico. Outros complexos descritos na literatura, contendo alquinos simétricos coordenados, como por exemplo  $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-Fc}$  (Fc= ferrocenil) tiveram comportamento análogo.<sup>49</sup>

A diminuição, ou mesmo a ausência de comunicação eletrônica entre os dois substituintes  $-\text{NO}_2$  no cluster **2f**, sugere que estes grupos receptores de densidade eletrônica atuam de forma independente junto ao cluster. Ao se comparar os potenciais redox referentes aos grupos  $-\text{NO}_2$  em **2b** e **2f** constata-se que, em ambos os complexos, a redução ocorre praticamente nos mesmos potenciais ( $\approx -1,5$  V). Esse resultado confirma, mais uma vez, que as bases metálicas, nestes complexos, atuam como reservatórios de elétrons e, no caso do substituinte  $-\text{NO}_2$ , existe um limite na capacidade receptora de elétrons. Os voltamogramas cíclicos dos compostos **2b**, **2f** e do alquino **XII** estão ilustrados na figura a seguir.

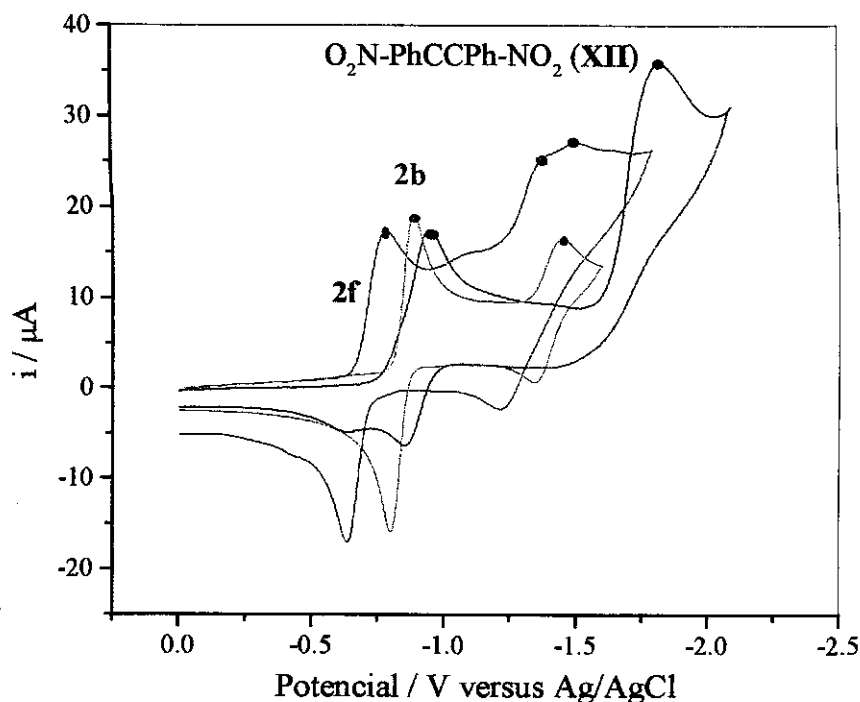


Figura IV. 18. Voltamogramas cíclicos do alquino  $\text{O}_2\text{N-PhCCPh-NO}_2$  (XII) e dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{R}_1\text{-PhCCPh-R}_2)]$   $\text{R}_1=\text{H}$ ,  $\text{R}_2=\text{NO}_2$  (2b),  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{NO}_2$  (2f).

A quantidade de elétrons transferidos no processo de redução foi avaliada através da voltametria de pulso normal (uma solução equimolar dos alquinos não-coordenados, do ferroceno (referência) e dos clusters em estudo) e também por comparações entre as correntes de pico catódica ( $i_{pc}$ ) dos compostos.

Para todos os clusters insaturados estudados (2a–2f) confirmou-se um processo de transferência de dois elétrons, em uma mesma onda eletroquímica, para a redução do poliedro metálico. De acordo com resultados descritos na literatura,<sup>77,78</sup> esse processo só ocorre quando a entrada do segundo elétron é facilitada termodinamicamente, podendo o rearranjo molecular, no caso a reorientação do alquino no poliedro metálico, auxiliar a adição deste segundo elétron.<sup>67,79</sup>

Encontram-se descritos na literatura,<sup>69</sup> modelos que explicam o mecanismo de transferência de elétrons em processos redox. Para clusters trinucleados análogos a 2a–2f, o mecanismo aceito é ilustrado a seguir.

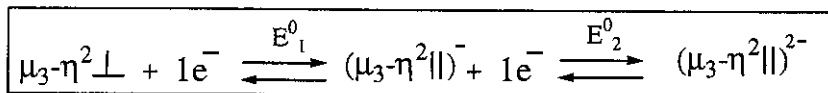


Figura IV. 19. Mecanismo aceito da transferência de dois elétrons em complexos análogos a **2a–2f**.

Inicialmente, ocorre a adição de um elétron à base metálica, promovendo a reorientação do alquino coordenado, que passa de  $\mu_3\text{-}\eta^2\perp$  para  $\mu_3\text{-}\eta^2\parallel$ , no entanto a reorientação do alquino só se completa com a entrada do segundo elétron.<sup>40,69</sup> Para uma onda eletroquímica de dois elétrons foi mostrado que  $E_2^0 < E_1^0$ . Uma discussão mais detalhada sobre mecanismos de transferência de elétrons pode ser encontrada na literatura.<sup>40</sup>

O grau de reversibilidade da redução dos clusters estudados apresentou a seguinte ordem: **2b** (–NO<sub>2</sub>) > **2c** (–CHO)  $\approx$  **2f** (–NO<sub>2</sub>/–NO<sub>2</sub>) > **2d** (–CN) > **2f** (–CHCHPhNO<sub>2</sub>) > **2a** (–H), indicando a influência do substituinte ‘R’ na resposta eletroquímica. De acordo com a equação IV.3.2 (seção IV.3.1), uma resposta eletroquímica é considerada reversível, para um processo de transferência de um elétron, quando apresenta  $\Delta E_p \approx 59$  mV, e portanto, se for considerada uma onda de dois elétrons, o processo é reversível se  $\Delta E_p$  é de aproximadamente 30 mV.<sup>70</sup>

O potencial do ferroceno, nas condições dos experimentos, apresentou  $\Delta E_p$  igual a 78 mV, portanto, as respostas eletroquímicas dos clusters metálicos (ondas com dois elétrons) só seriam reversíveis ao apresentar um  $\Delta E_p$  de aproximadamente 40 mV. Apenas o cluster **2b** ( $\Delta E_p = 40$  mV, à velocidade de 200 mVs<sup>-1</sup>) exibiu resposta reversível, já os demais compostos (**2a**, **2c–2f**) foram considerados sistemas *quasi*-reversíveis.

Foram investigadas as respostas eletroquímicas do cluster **2b** em diferentes velocidades de varredura, a fim de constatar a reversibilidade do processo redox. A Tabela IV. 4 reúne os resultados de  $\Delta E_p$ ,  $i_{pc}$  e  $i_{pa}$  obtidos para o cluster **2b** em função da velocidade.

Observa-se que  $\Delta E_p$  variou ao aumentar a velocidade de varredura, o que não é esperado para um sistema reversível. Entretanto, a relação  $|i_{pc}/i_{pa}|$  foi praticamente constante e igual a um, além do gráfico de  $i_{pc}$  em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (Figura IV. 20) apresentar uma reta de coeficiente de correlação R próximo à unidade, requisitos para que um sistema seja reversível (seção IV.3.1).

Tabela IV. 4. Valores de  $\Delta E_p$ ,  $i_{pc}$ ,  $i_{pa}$ , em diferentes velocidades de varredura, para o cluster  $[Ru_3(CO)_7dppm(PhCCPh-NO_2)]$  (2b).\*

Veloc. de varred. ( $Vs^{-1}$ )	$\Delta E$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV) <sup>#</sup>	$i_{pc}$ ( $\mu A$ )	$i_{pa}$ ( $\mu A$ )	$ i_{pc}/i_{pa} $
0,1	72	36	15,71	-16,78	0,93
0,2	80	40	17,75	-18,09	0,98
0,3	122	61	19,69	-19,75	0,99
0,4	151	75	21,22	-21,33	0,99
0,5	203	102	22,81	-22,92	0,99
0,6	209	104	24,22	-24,18	1,00
0,8	240	120	26,52	-26,72	0,99

\* referentes aos valores do poliedro metálico. <sup>#</sup>  $\Delta E_p = (E_{pc} - E_{pa})/n$ , onde  $n = 2$ .

Os valores de  $i_{pc}$  e  $i_{pa}$  referentes ao grupo  $-NO_2$  não puderam ser medidos devido à largura dos picos e à distorção das ondas.

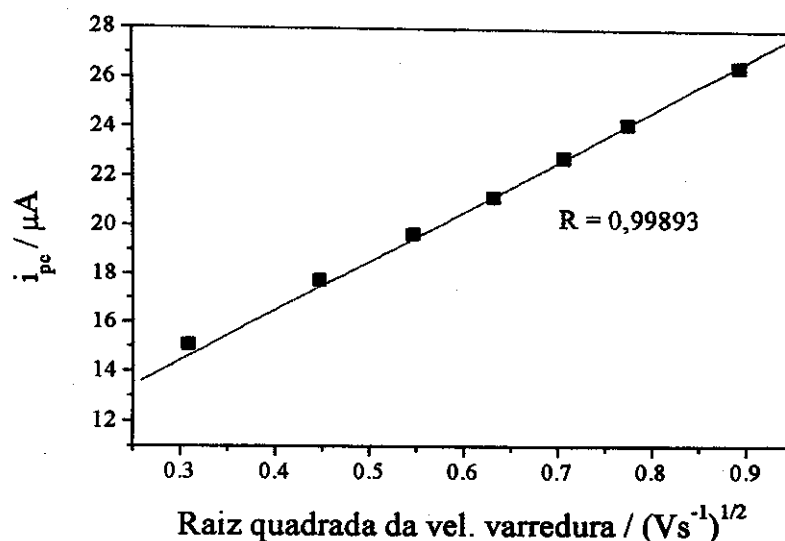


Figura IV. 20.  $i_{pc}$  versus (velocidade de varredura)<sup>1/2</sup> de  $[Ru_3(CO)_7dppm(PhCCPh-NO_2)]$  (2b), características de um sistema eletroquimicamente reversível.



Até o momento, todas as discussões trataram dos potenciais catódicos dos clusters insaturados. Nos casos dos potenciais anódicos, as respostas eletroquímicas observadas sempre foram irreversíveis, com o primeiro potencial de oxidação variando em torno de +0,7 a +1 V e ondas de transferência de elétrons menores que um, o que indica que os fragmentos eletrogerados sofreram decomposição.<sup>40</sup>

Tentativas de se obter respostas com maior grau de reversibilidade, na escala de tempo do experimento, foram realizadas, como por exemplo, modificando-se a velocidade de varredura do potencial aplicado e abaixando-se a temperatura do sistema durante a medida, no entanto, em todos os casos, os voltamogramas não sofreram qualquer modificação, indicando que os processos de oxidação, nestes complexos, sempre foram associados às decomposições dos fragmentos eletrogerados, como ilustrado na figura abaixo. A adsorção de fragmentos eletrogerados na superfície do eletrodo pode provocar picos de corrente, como o que foi notado no voltamograma do composto **2f** (indicado pela seta – figura IV.21).

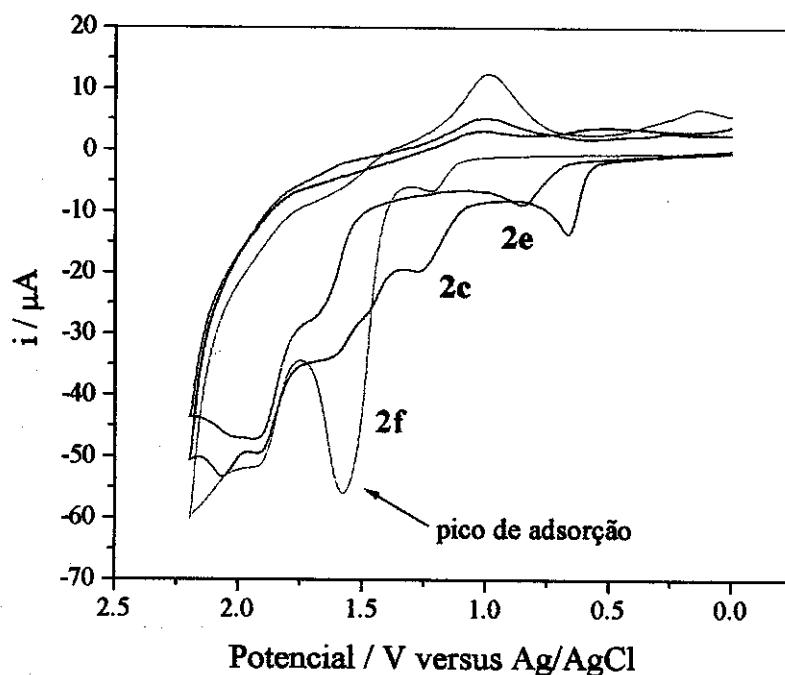


Figura IV. 21. Exemplos de voltamogramas cíclicos em potenciais anódicos dos clusters estudados.

As reações de decomposição destes clusters, durante o processo de oxidação, podem ser entendidas através dos estudos de orbitais moleculares de clusters metálicos desenvolvidos por Hoffmann<sup>80</sup> e Mingos.<sup>81</sup> Ao se retirar elétrons do *HOMO* (processo de oxidação) e ao se adicionar elétrons ao *LUMO* (redução) ocorre um alongamento da ligação metal-metal,<sup>60</sup> podendo ocasionar a sua quebra. Um diagrama de orbitais moleculares simplificado, envolvendo os processos redox, é ilustrado no esquema a seguir.

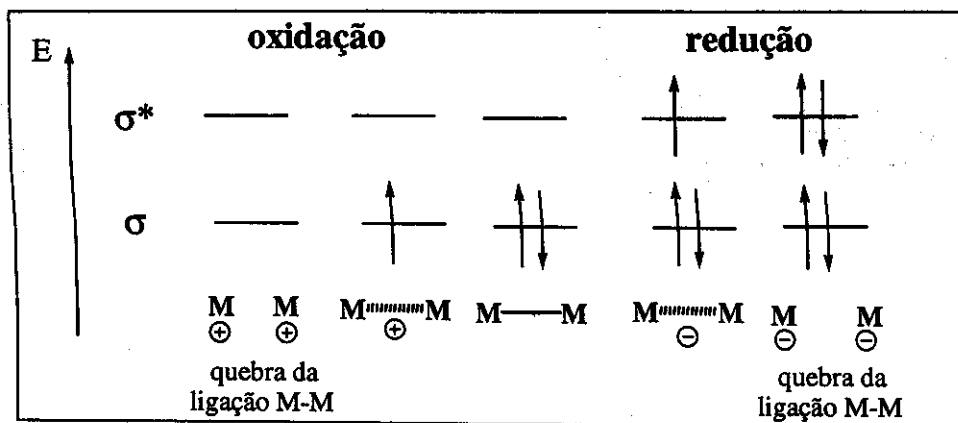


Figura IV. 22. Diagrama esquemático de orbitais moleculares para os processos de oxidação e redução envolvendo a cisão da ligação metal-metal.

Os compostos **2a–2f** investigados são insaturados, e por esta razão, a adição de elétrons (redução eletroquímica) não levou à decomposição das espécies.

Cálculos de orbitais moleculares desenvolvidos pelo método de Hückel estendido (seção IV.1.4) para os clusters **2b** e **2f**, os quais apresentam dois centros redox distintos (poliedro metálico e o grupo  $-\text{NO}_2$ ) mostraram uma boa correlação entre os valores dos potenciais redox e a natureza dos orbitais de fronteira.

Os orbitais de fronteira (*HOMO*, *LUMO* e *LUMO+1*) dos complexos **2b** e **2f** estão mostrados na figura IV.23 a seguir.

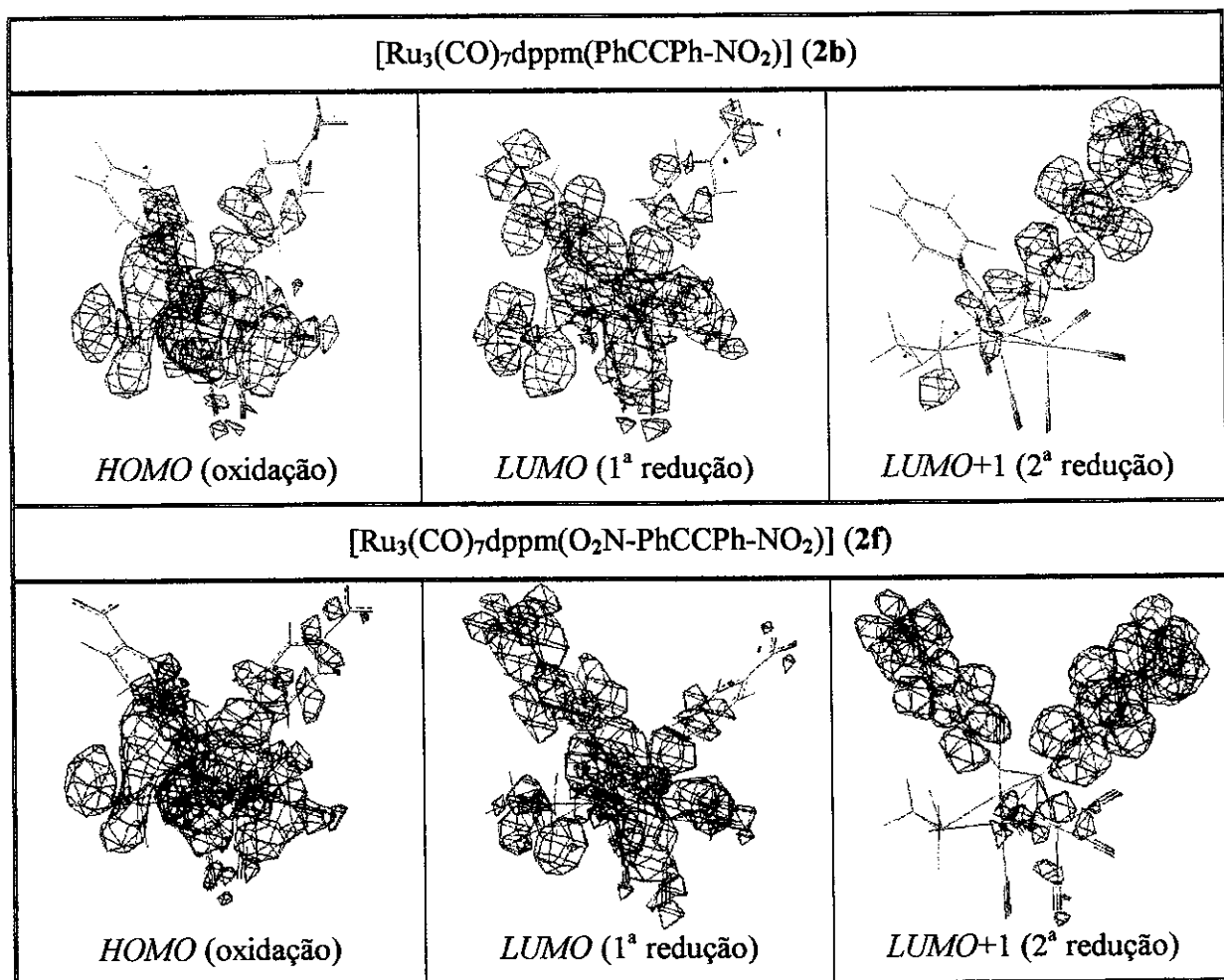


Figura IV. 23. Orbitais de fronteira para o composto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{R}_1\text{-PhCCPh-R}_2)]$  [ $\text{R}_1 = \text{-H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{-NO}_2$  (2b) e  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{-NO}_2$  (2f)] e as respectivas respostas eletroquímicas. Detalhes dos cálculos: seção IV.5.

As ilustrações acima indicam que, tanto 2b, quanto 2f apresentam o *HOMO* localizado principalmente no poliedro metálico de rutênio, o que justifica a decomposição das espécies em potenciais anódicos. Para os processos de redução, associou-se a primeira redução (referente à base metálica) ao *LUMO* e a segunda redução (grupos  $\text{-NO}_2$ ) ao *LUMO+1* em ambos os complexos (2a e 2f).

### IV.3.3.3. Clusters Saturados.

#### Estudos dos clusters saturados $[Ru_3(CO)_7(\mu-CO)dppm(R_1-PhCCPh-R_2)]$ (1a–1h e 1j).

Os potenciais de redução dos clusters saturados 1a–1h encontram-se na tabela IV.3. Nota-se que, em comparação com os clusters insaturados 2a–2f, os potenciais dos clusters saturados correspondentes 1a–1f foram deslocados para potenciais mais negativos ( $\approx 400$  mV para o poliedro metálico) e os valores no  $\Delta E$  aumentaram, isto é, as respostas eletroquímicas tenderam a irreversibilidade.

O deslocamento dos voltamogramas para potenciais mais catódicos era esperado. Tipicamente, a adição sequencial de elétrons a uma molécula torna-se cada vez mais difícil em decorrência de repulsões eletrostáticas, portanto quanto mais rico em densidade eletrônica for o fragmento metálico, mais difícil será a redução do complexo. Os voltamogramas dos clusters saturados 1a–1f estão ilustrados nas figuras a seguir.

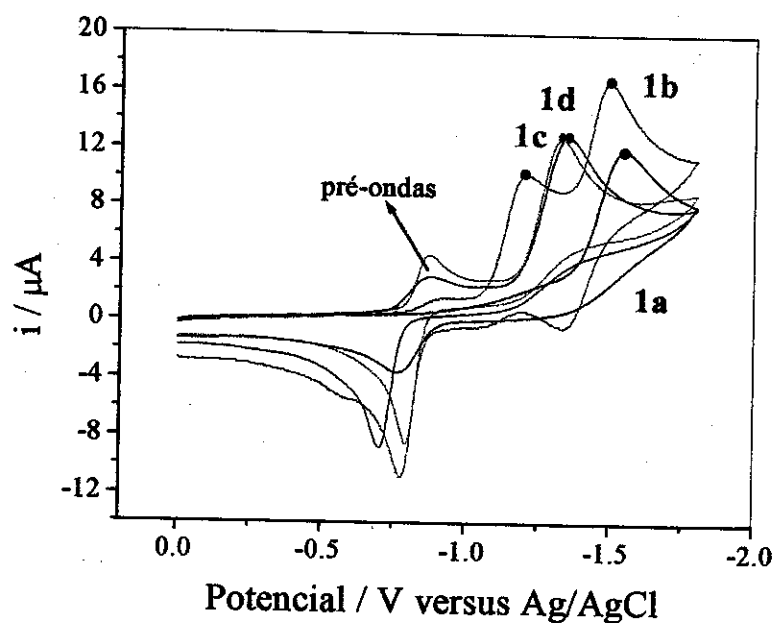
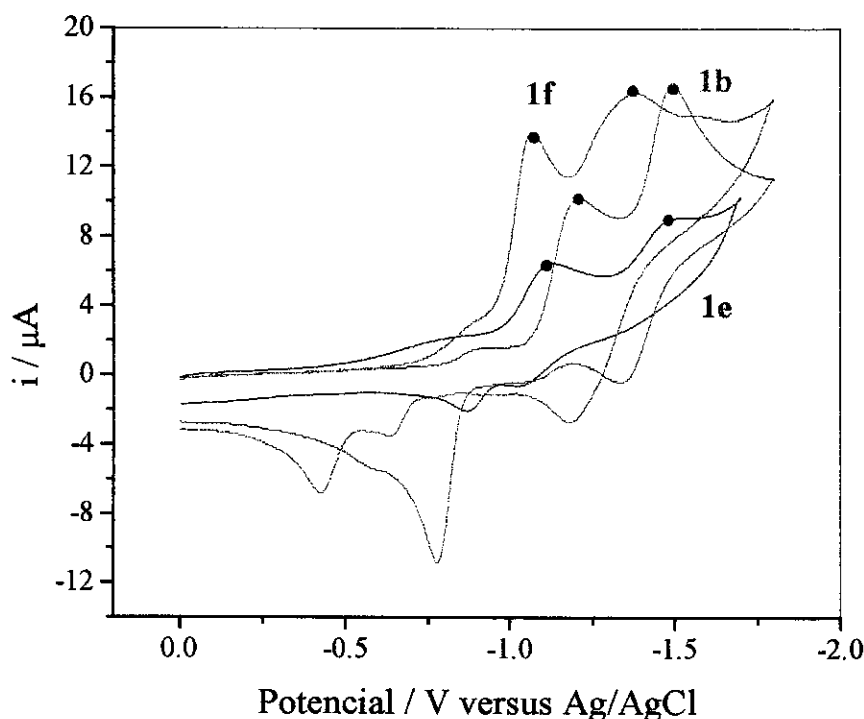


Figura IV. 24. Voltamogramas cíclicos dos clusters  $[Ru_3(CO)_7dppm(PhCCPh-R)]$   
 $R = -H$  (1a),  $-NO_2$  (1b),  $-CHO$  (1c) e  $-CN$  (1d).



**Figura IV. 25.** Voltamogramas cíclicos dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{R}_1\text{-PhCCPh-R}_2)]$   
 $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{NO}_2$  (1b),  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CHCHPhNO}_2$  (1e) e  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{NO}_2$  (1f).

Os resultados ilustrados na figura IV.24 (e tabela IV.3) mostram que a saturação da base metálica fez diminuir a diferença entre os potenciais de redução dos clusters **1c** ( $-\text{CHO}$ :  $E_{pc} \approx -1,33 \text{ V}$ ) e **1d** ( $-\text{CN}$ :  $E_{pc} \approx -1,35 \text{ V}$ ), mas a diminuição do  $\Delta E$  seguiu a mesma ordem observada para os clusters insaturados  $-\text{H} > -\text{CN} > -\text{CHO} > -\text{NO}_2$  [**1a** ( $\Delta E = 770 \text{ mV}$ ) > **1d** ( $640 \text{ mV}$ ) > **1c** ( $540 \text{ mV}$ ) > **1b** ( $430 \text{ mV}$ )], respectivamente].

As ‘pré-ondas’ assinaladas nos voltamogramas da Figura IV. 24 foram atribuídas às respectivas espécies insaturadas que podem ter sido geradas no meio pela perda de CO induzida pela passagem de um fluxo contínuo de argônio antes de cada medida. Estudos de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  comprovaram que em solução, nessas condições, o composto saturado perde carbonila facilmente, formando o composto insaturado.

No caso do cluster **1e**, à primeira vista, poderia-se atribuir o potencial em  $-1,1 \text{ V}$  à redução do poliedro metálico, porém isto não é correto. Como observado para o composto insaturado análogo (**2e**), não há comunicação eletrônica entre o grupo  $-\text{NO}_2$ , presente no

alquino, e a base metálica. O  $E_{pc}$  em  $-1,1$  V refere-se, portanto, à redução do grupo  $-\text{NO}_2$  e o  $E_{pc}$ , em  $-1,47$  V, atribuiu-se à redução da base metálica, que foi muito próxima do potencial observado para **1a** ( $\approx -1,54$  V).

O comportamento eletroquímico do cluster **1f** foi semelhante ao do análogo insaturado **2f**, ou seja, os grupos  $-\text{NO}_2$  presentes no alquino atuaram de forma independente junto ao poliedro metálico.

Na tentativa de se obterem sistemas que apresentassem alta deslocalização eletrônica entre a base metálica e o fragmento retirador de densidade eletrônica, o cluster saturado  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}\{\text{PhCCPhCNW}(\text{CO})_5\}]$  (**1j**) foi avaliado por cálculos de orbitais moleculares (seção IV.1.4). Esses cálculos sugeriram acentuada deslocalização eletrônica entre a base metálica (reservatório de elétrons) e o fragmento  $-\text{W}(\text{CO})_5$ , um bom retirador de densidade eletrônica. Entretanto, **1j** mostrou comportamento eletroquímico idêntico ao do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPhCN})]$  (**1d**), indicando que a espécie (**1j**) contendo o grupo  $-\text{W}(\text{CO})_5$  foi bastante lábil nas condições de estudo.

A decomposição do poliedro metálico em solução, leva à dissociação de CO o qual substituiu a nitrila (do alquino) da esfera de coordenação do tungstênio, para gerar  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  e o cluster **1d**. Foi verificado que a redução de  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  cai na região de descarga elétrica do solvente. A outra possibilidade seria que a nitrila do alquino se descoordenasse do  $-\text{W}(\text{CO})_5$  em **1j** no instante da aplicação do potencial. Entretanto, como o alquino livre **IX**  $[\text{PhCCPhCN-W}(\text{CO})_5]$  apresentou potenciais redox diferentes de **III** ( $\text{PhCCPhCN}$ , tabela IV.2) esta hipótese foi desconsiderada.

Todos os clusters descritos acima apresentaram alquinos substituídos contendo grupos receptores de densidade eletrônica  $[-\text{NO}_2, -\text{CHO}, -\text{CN}, -\text{CN-W}(\text{CO})_5]$ . O estudo dos clusters **1g** [alquino coordenado  $\text{PhCCPh-OMe}$  (**V**)] e **1h** [alquino coordenado  $\text{Fc-CCPh-NO}_2$  (**XVI**)] permitiu analisar a influência dos grupos doadores de densidade eletrônica ( $-\text{OMe}$  e ferroceno) ao poliedro metálico. Os voltamogramas cíclicos de **1g** e **1h** e do alquino **XVI** estão ilustrados na figura IV.26.

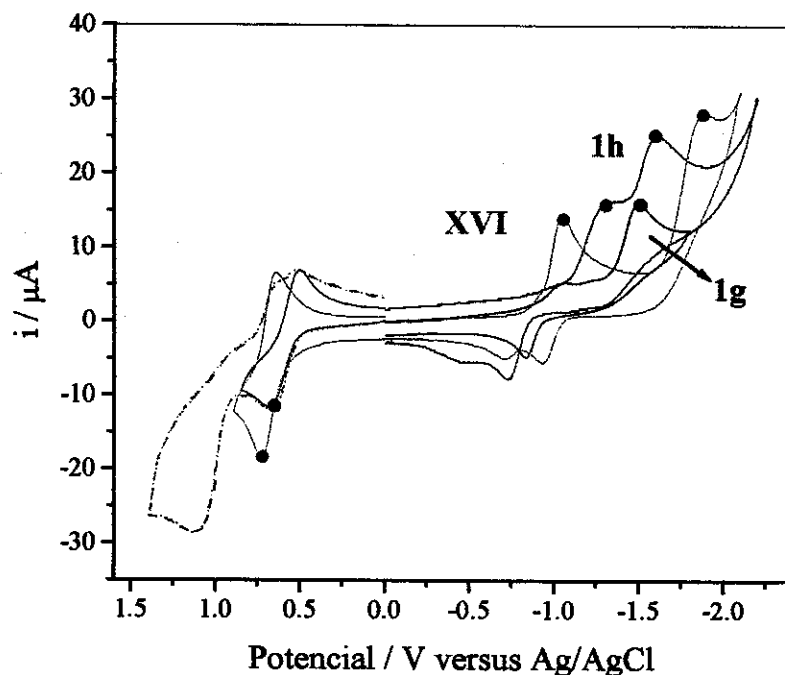


Figura IV. 26. Voltamogramas cíclicos do alquino  $\text{FcCCPhNO}_2$  (XVI) e dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{R}_1\text{-CCPh-R}_2)]$   $\text{R}_1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}_2 = \text{-OMe}$  (1g),  $\text{R}_1 = \text{-Fc}$ ,  $\text{R}_2 = \text{-NO}_2$  (1h).

O potencial de redução de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-OMe})]$  (1g) ( $\approx -1,53$  V) é semelhante ao do cluster 1a ( $\approx -1,54$  V), indicando que o grupo  $\text{-OMe}$ , apesar de ser considerado um grupo doador de densidade eletrônica, neste tipo de sistema não exerceu função doadora de elétrons. Esta ausência de comunicação eletrônica entre o grupo  $\text{-OMe}$  e o poliedro metálico está de acordo com os resultados obtidos de RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  de 1g descritos no capítulo III (seção III.2.2).

No caso do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{Fc-CCPh-NO}_2)]$  (1h), a presença de dois centros redox ativos no alquino coordenado ( $\text{-NO}_2$  e ferroceno) possibilitou verificar a capacidade doadora-receptora de densidade eletrônica de cada grupo.

A interação eletrônica existente entre o ferroceno e o grupo  $\text{-NO}_2$  no alquino não-coordenado XVI extinguiu-se com a coordenação ao poliedro metálico, de modo semelhante ao observado para o alquino XII ( $\text{O}_2\text{N-PhCCPh-NO}_2$ ) nos clusters 1f e 2f. Em 1f e 2f, foi proposto que os grupos  $\text{-NO}_2$  atuam junto aos clusters de forma independente, fato que se

comprovou pela observação do mesmo potencial de redução ( $\approx -1,5$  V) dos grupos  $-\text{NO}_2$  nos clusters **1b**, **1f**, **2b** e **2f**. Em **1h**, o potencial redox do grupo  $-\text{NO}_2$  foi  $\approx -1,62$  V, ou seja, 120 mV mais negativo que nestes clusters, indicando que o grupo nitro no composto (**1h**) retirou mais densidade eletrônica da base metálica.

Ao se analisar o potencial de oxidação de **1h**, uma vez que o ferroceno é um centro ativo em potenciais anódicos, pôde-se verificar que o substituinte ferroceno presente no alquino coordenado doou densidade eletrônica para o poliedro metálico, já que o  $E_{\text{pa}}$  de **1h** (referente ao grupo ferrocenil) foi de +0,66 V, diferindo-se do  $E_{\text{pa}}$  do ferroceno padrão (+0,56 V) e do  $E_{\text{pa}}$  do ferrocenil no alquino **XVI** não-coordenado (+0,73 V) (figura IV.27).

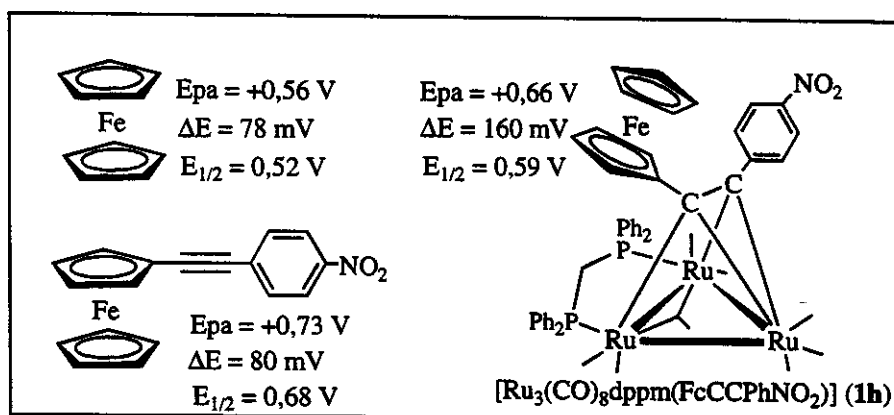


Figura IV. 27. Representação dos potenciais dos compostos derivados do ferroceno.  $E_{\text{pa}}$ : potencial anódico;  $\Delta E = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$ ;  $E_{1/2}$ : potencial de meia-onda.

Caso o ferroceno não doasse densidade eletrônica para o poliedro, o potencial de redução da base metálica em **1h** deveria ser aproximadamente igual ao do complexo **1b** ( $\approx -1,20$  V), no entanto foi observado que o potencial de redução atribuído ao fragmento metálico foi de  $-1,3$  V, ou seja, 100 mV mais catódico (Tabela IV. 3).

Comparar, quantitativamente, as respostas eletroquímicas obtidas com resultados descritos na literatura pode levar a conclusões errôneas, pois muitos fatores podem levar a desvios (seção IV.3.1). Além disto raros são os exemplos de clusters contendo derivados de ferroceno coordenados<sup>82,83,84</sup> e poucos são os trabalhos que exploram suas eletroquímicas.<sup>50,84</sup> A Figura IV. 28 mostra um exemplo de cluster trinucleado de rutênio contendo um ferrocenil alquino coordenado e os respectivos potenciais anódicos de meia-onda ( $E_{1/2}$ ) do alquino livre e do alquino coordenado para comparação.



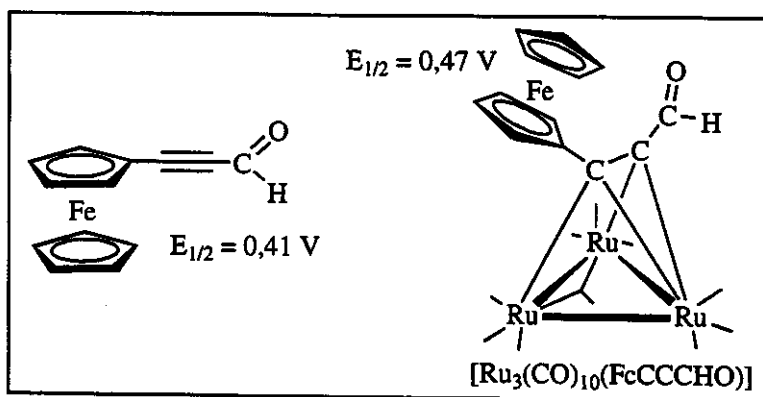


Figura IV. 28. Cluster de rutênio contendo ligante derivado do ferroceno e os seus respectivos potenciais anódicos, referentes ao grupo ferroceno.

No exemplo acima, os autores omitiram os valores de  $\Delta E$  e  $E_{\text{pa}}$  do grupo ferrocenil, dando ênfase apenas ao  $E_{1/2}$ . Mesmo assim, observa-se que a diferença entre os valores de  $E_{1/2}$  do ferrocenilalquino coordenado e do alquino livre ( $\Delta E_{1/2} = 60 \text{ mV}$ ) foi menor que a observada entre os valores de  $E_{1/2}$  de **XVI** e **1h** ( $\Delta E_{1/2} = 90 \text{ mV}$ ). Este dado sugere que o cluster **1h** apresenta uma comunicação eletrônica mais efetiva entre o grupo ferrocenil e o poliedro metálico quando comparado com exemplo da Figura IV. 28

Na figura IV.26, a região pontilhada em potencial anódico do voltamograma do cluster **1h** mostra que o comportamento eletroquímico observado em potenciais anódicos é semelhante ao observado para os clusters insaturados.

#### *Estudos dos clusters saturados $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{R}_1\text{-PhCCPh-R}_2)]$ (3a–3f).*

As respostas eletroquímicas dos clusters saturados com  $\text{PPh}_3$  (**3a–3f**) (tabela IV.3) foram semelhantes às dos clusters análogos **1**, porém deslocadas para potenciais catódicos, de 100 a 180 mV, o que era esperado, ao se substituir uma carbonila (receptor  $\pi$ ) por um ligante  $\text{PPh}_3$  (doador  $\sigma$ ).<sup>85</sup> Os voltamogramas obtidos estão ilustrados nas figuras a seguir.

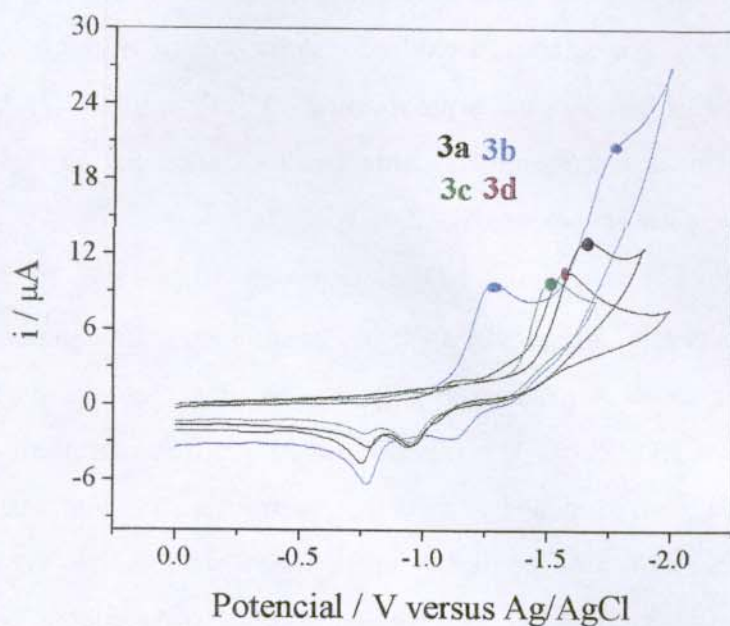


Figura IV. 29. Voltamogramas cíclicos dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{PPh}_3\text{dppm}(\text{PhCCPh-R}_1)]$  [ $\text{R} = -\text{H}$  (3a),  $-\text{NO}_2$  (3b),  $-\text{CHO}$  (3c) e  $-\text{CN}$  (3d)].

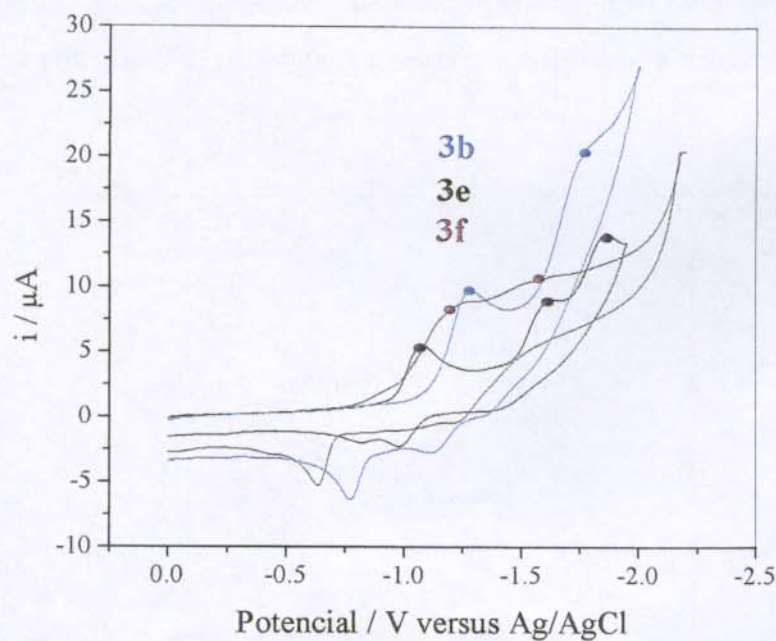


Figura IV. 30. Voltamogramas cíclicos dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{PPh}_3\text{dppm}(\text{R}_1\text{-PhCCPh-R}_2)]$  [ $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{NO}_2$  (3b),  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CHCHPhNO}_2$  (3e) e  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{NO}_2$  (3f)].

Para **3a–d**, o processo de redução eletroquímica apresentou o mesmo perfil observado para os clusters análogos **1**. No entanto, a oxidação do fragmento eletrogerado exibiu duas ondas distintas de oxidação, em potenciais próximos a  $-0,77$  V e  $-0,96$  V. A diferença no processo redox sugere que o mecanismo de oxidação dos ânions eletrogerados a partir de **3a–d** não é o mesmo que para os análogos **1a–d**.

A comparação dos  $E_{pc}$  dos grupos  $-\text{NO}_2$  presentes em **3b** ( $\approx -1,75$  V), **3e** ( $\approx -1,07$  V) e **3f** ( $\approx -1,55$  V) com os observados para os análogos **1** e **2** indicou que o maior deslocamento catódico, também nesta série, ocorreu para o cluster **3b**. Para **3e**, que contém o ligante estendido **VIII** ( $\text{PhCCPhCHCHPhNO}_2$ ), ficou confirmado que, também neste caso, o grupo  $-\text{NO}_2$  não se comunica com o poliedro metálico, mesmo ao se aumentar a densidade eletrônica no poliedro com a substituição de CO em **1e** por  $\text{PPh}_3$  em **3e**.

No capítulo III (seção III.3.1), descreveu-se o produto da coordenação da matriz polimérica de poliestireno funcionalizada com  $-\text{PPh}_2$  ao cluster insaturado **2b**. O produto **PS-PPh<sub>2</sub>-Ru** exibe características espectroscópicas (IV  $\nu_{\text{CO}}$  e RMN de  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$ ) análogas às dos cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$  (**3b**). Desta forma, a eletroquímica de **PS-PPh<sub>2</sub>-Ru** também foi investigada e os resultados comparados com aqueles obtidos para o complexo **3b**. A figura a seguir ilustra os voltamogramas cíclicos dos compostos **3b** e **PS-PPh<sub>2</sub>-Ru**.

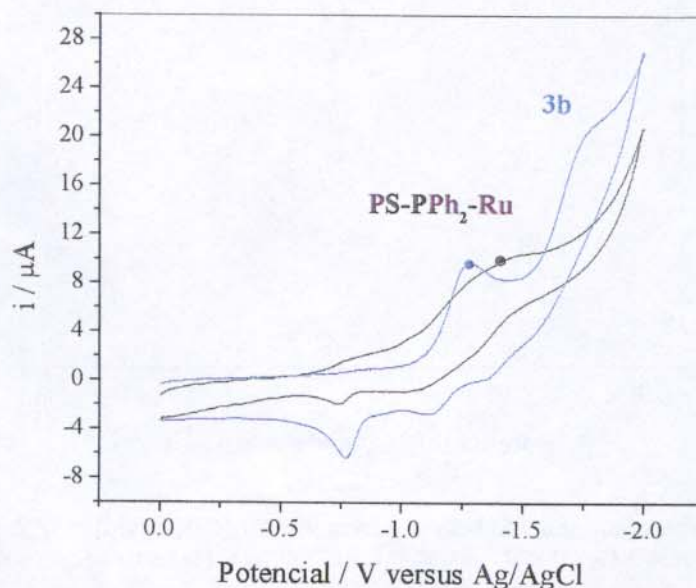


Figura IV. 31. Voltamogramas cíclicos de  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_2\text{X})\text{dppm}(\text{PhCCPhNO}_2)]$  [ $\text{X} = \text{Ph}$  (**3b**),  $\text{X} = \text{PS}$  (**PS-PPh<sub>2</sub>-Ru**)].

Como pode ser observado na Figura IV. 31, as respostas eletroquímicas de **3b** e **PS-PPh<sub>2</sub>-Ru** foram semelhantes no que diz respeito ao processo redox envolvendo o poliedro metálico (oxidação dos fragmentos eletrogerados:  $E_{pa} \approx -0,75$  e  $-1,2$  V). Em sistemas poliméricos é comum que as ondas eletroquímicas se tornem difusas (mais alargadas), devido à diminuição da mobilidade eletrônica no meio. A dificuldade de detecção dos fragmentos eletrogerados pelos eletrodos em uso deve-se ao polímero PS-PPh<sub>2</sub>, que pode ser considerado um isolante, além de ser inativo eletroquimicamente nas condições dos experimentos.

#### IV.3.3.4. Correlações entre potenciais redox e propriedades espectroscópicas.

Existem, na literatura, trabalhos que correlacionam os potenciais redox de compostos orgânicos e/ou organometálicos com suas propriedades espectroscópicas, como por exemplo, espectros no IV,<sup>56,86</sup> no UV-vis<sup>87</sup> e deslocamentos químicos nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e <sup>31</sup>P.<sup>48a,56,86,88</sup> Procurou-se, portanto, correlacionar os dados espectroscópicos dos compostos **1-3** com os valores dos potenciais de redução.

Os espectros no IV ( $\nu_{CO}$ ) de cada uma das séries de composto (**1**, **2** ou **3**) apresentaram o mesmo perfil e as pequenas diferenças observadas ( $\pm 6$  cm<sup>-1</sup>) caem, praticamente, dentro do erro experimental da medida.

Os espectros de absorção no UV-vis de todos os clusters também foram muito semelhantes (seção IV.2), independentemente da série.

Os estudos de RMN de <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} dos compostos **1b-d**, **1h**, **1j** mostraram que nos casos em que os dois fósforos do ligante dppm não eram equivalentes a separação entre os dois dubletos ( $\Delta\delta$ ) desses fósforos dependeram da natureza eletrônica do substituinte no alquino (capítulo III – seção III.2.2). A tabela IV.5 a seguir encontram-se os valores de  $\Delta\delta$  calculados para os clusters **1a-1d**, **1g-1h** e os valores dos potenciais de redução (do poliedro metálico) dos respectivos compostos.

**Tabela IV. 5. Potenciais de redução dos clusters 1a–1, 1g –1h e os respectivos  $\Delta\delta$  dos deslocamentos químicos da dppm.**

Composto	$E_{pc}^*$ (Volts)	$\Delta\delta$ (Hz)
$[Ru_3(CO)_8dppm(PhCCPh)]$ (1a)	-1,54	0
$[Ru_3(CO)_8dppm(PhCCPh-NO_2)]$ (1b)	-1,21	186
$[Ru_3(CO)_8dppm(PhCCPh-CHO)]$ (1c)	-1,33	170
$[Ru_3(CO)_8dppm(PhCCPh-CN)]$ (1d)	-1,35	160
$[Ru_3(CO)_8dppm(PhCCPhCH=CHPh-NO_2)]$ (1e)	-1,48	0
$[Ru_3(CO)_8dppm(PhCCPhO-Me)]$ (1g)	-1,53	0
$[Ru_3(CO)_8dppm(O_2N-PhCC-Fc)]$ (1h)	-1,30	257

\* potenciais de redução (poliedro metálico).

Os resultados exibidos na tabela IV.5 indicam que quanto mais catódico é o potencial de redução do poliedro metálico menor é a diferença entre os deslocamentos químicos ( $\Delta\delta$ ) dos dois fósforos da dppm, ou seja, que a interação eletrônica entre o substituinte no alquino e o poliedro metálico diminui com o aumento do  $E_{pc}$ .

O único ponto fora da reta, é aquele que correlaciona o  $E_{pc}$  e o  $\Delta\delta$  do cluster 1h. Isto era de se esperar, pois o alquino coordenado, neste caso, apresenta dois grupos substituintes com propriedades eletrônicas diferentes (Fc: doador,  $-NO_2$ : receptor de densidade eletrônica).

#### IV.3.3.4. Outros clusters saturados trinucleados de rutênio.

A adição oxidativa de hidrogênio ( $H_2$ ) e da ligação H–C (alquino PhCCH e XIV) aos clusters 2a–2b e a substituição da dppm por um segundo alquino nesses clusters levaram a alterações significativas nas respostas eletroquímicas destes complexos. Os compostos estudados estão ilustrados na figura IV.32 e os respectivos potenciais redox encontram-se na tabela IV.6.

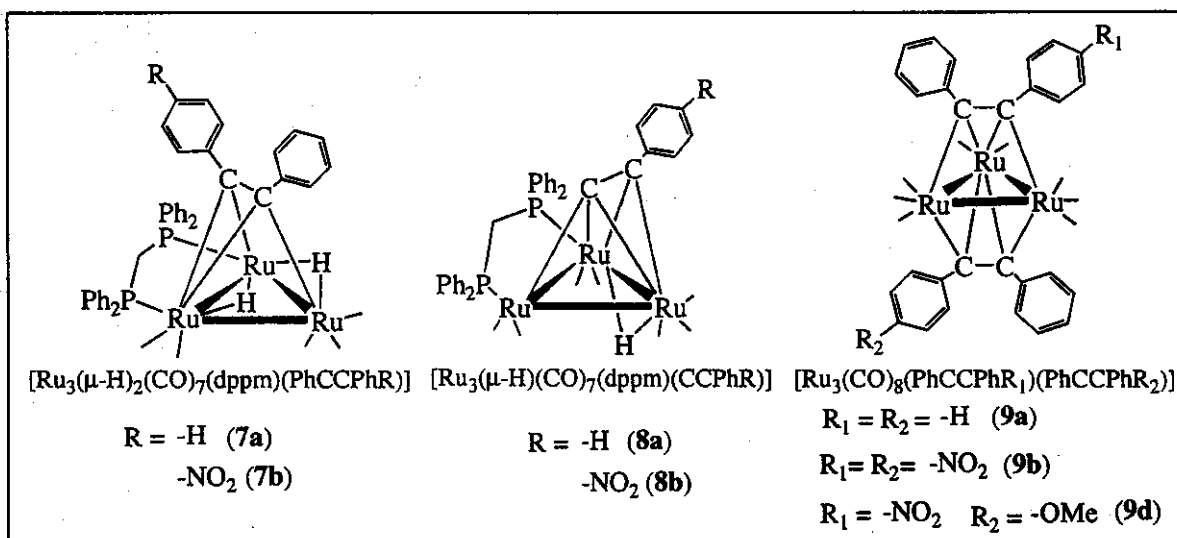


Figura IV. 32. Outros complexos trinucleados de rutênio contendo alquinos coordenados.

Tabela IV. 6. Potenciais de redução para os diferentes compostos estudados.

Composto	$E_{pc}$ (V)	E (mV)
HCCPhNO <sub>2</sub> (XIV)	-1,04	90
$[Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2dppm(PhCCPh)]$ (7a)	-1,92*	----
$[Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2dppm(PhCCPhNO_2)]$ (7b)	-1,21    -1,90*	120    ----
$[Ru_3(CO)_7(\mu-H)dppm(CCPh)]$ (8a)	-1,87*	----
$[Ru_3(CO)_7(\mu-H)dppm(CCPhNO_2)]$ (8b)	-1,12	224    ----
$[Ru_3(CO)_8(PhCCPh)_2]$ (9a)	-1,10	380
$[Ru_3(CO)_8(PhCCPhNO_2)_2]$ (9b)	-0,85    -1,22/-1,41	----    ≈197
$[Ru_3(CO)_8(PhCCPhNO_2)(PhCCPhOMe)]$ (9d)	-0,98*    -1,39    -1,81*	----

\* processos irreversíveis.

Ao se comparar o potencial de redução da base metálica do cluster insaturado  $[Ru_3(CO)_7dppm(PhCCPh)]$  (2a) e do cluster saturado resultante da adição oxidativa de H<sub>2</sub>,  $[Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2dppm(PhCCPh)]$  (7a), nota-se que ocorreu um deslocamento para potenciais catódicos de aproximadamente 800 mV, passando de -1,10 V em 2a para -1,92 V em 7a.

Para o complexo 7b foram observadas duas ondas no voltamograma, uma em -1,21 V e outra em -1,90 V. Analogamente a 7a e aos resultados descritos para os clusters



insaturados 2, concluiu-se que o potencial em  $-1,2$  V está associado ao grupo  $-\text{NO}_2$  do ligante. Em ambos os clusters 7a–7b o processo redox referente à base metálica apresentou comportamento irreversível, diferente do que se observou para os clusters 1a–1b, para os quais se constataram processos *quasi*-reversíveis.

O potencial de redução do grupo  $-\text{NO}_2$  no cluster 1b, igual a  $-1,50$  V (tabela IV.3), foi deslocado para  $-1,21$  V, em 7b, aproximando-se do potencial de redução do alquino livre I ( $-1,06$  V, tabela IV.2). Esses resultados indicam que a adição oxidativa de  $\text{H}_2$  ao poliedro metálico levou à quebra da comunicação eletrônica entre o poliedro metálico e o grupo substituinte  $-\text{NO}_2$  do ligante. Os resultados de voltametria cíclica estão ilustrados na figura IV.33 a seguir.

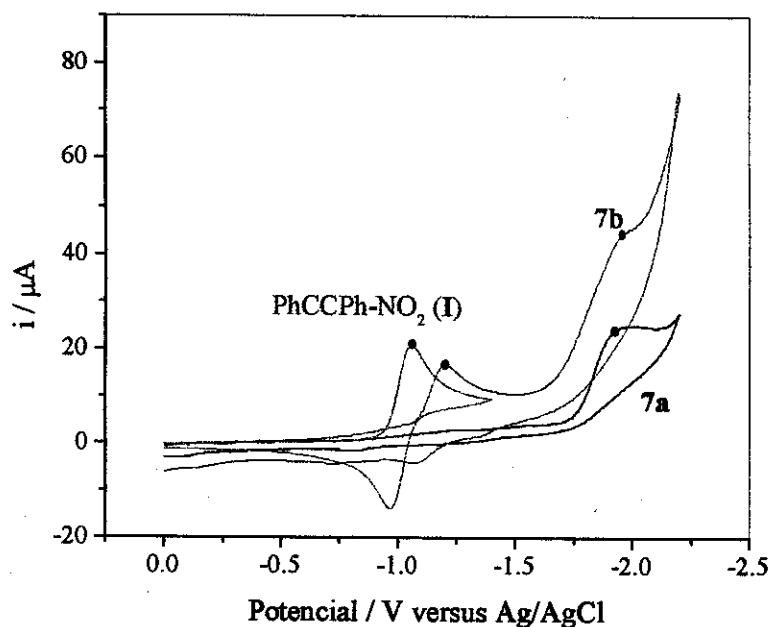


Figura IV. 33. Voltamogramas cíclicos do alquino  $\text{PhCCPh-NO}_2$  (I) e dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})]$  [ $\text{R} = \text{H}$  (7a),  $-\text{NO}_2$  (7b)].

Os cálculos de orbitais moleculares pelo método de Hückel estendido mostraram-se coerentes com os resultados experimentais de voltametria cíclica. Por exemplo, enquanto que o *LUMO* do cluster 2b (figura IV.23) encontra-se concentrado no poliedro metálico (1ª redução) e o *LUMO*+1 no grupo  $-\text{NO}_2$  (2ª redução), no caso do cluster 7b constatou-se o

inverso, isto é, o *LUMO* encontra-se concentrado no grupo  $-\text{NO}_2$  (1ª redução) e o *LUMO*+1 no poliedro metálico (2ª redução), como ilustrado na figura IV.34.

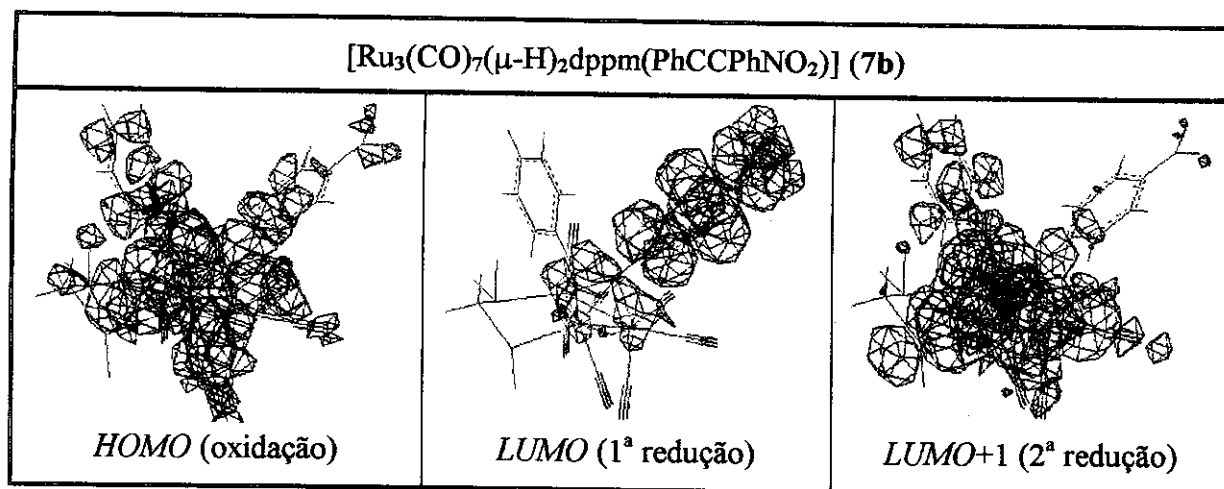


Figura IV. 34. Representação dos orbitais de fronteira do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2\text{dppm}(\text{PhCCPhNO}_2)]$  (**7b**). Detalhes dos cálculos: seção IV.5.

Para analisar a influência da adição oxidativa de hidrogênio ao poliedro trinucleado de rutênio na perda da comunicação eletrônica entre o poliedro metálico e o grupo substituinte presente no alquino coordenado, outros clusters saturados contendo hidreto foram estudados. Os clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2\text{dppm}(\text{CCPh-R})]$  [ $\text{R} = \text{H}$  (**8a**),  $\text{NO}_2$  (**8b**)] foram avaliados por voltametria cíclica e apresentaram respostas semelhantes às dos complexos **7a–7b**.

A redução atribuída à base metálica em **8a** ocorreu em  $-1,87$  V, apresentando uma onda bastante difusa, o que pode estar associado à decomposição do fragmento eletrogerado. Para **8b**, constatou-se uma única redução em  $-1,12$  V, referente ao grupo nitro presente no alquino coordenado, similarmente a **7b**. Não se observou onda de redução para o poliedro metálico de **8b**, podendo a mesma ter caído na descarga elétrica do solvente. Os voltamogramas de **8a–8b** e do alquino livre **XIV** estão ilustrados na figura IV.35 a seguir.



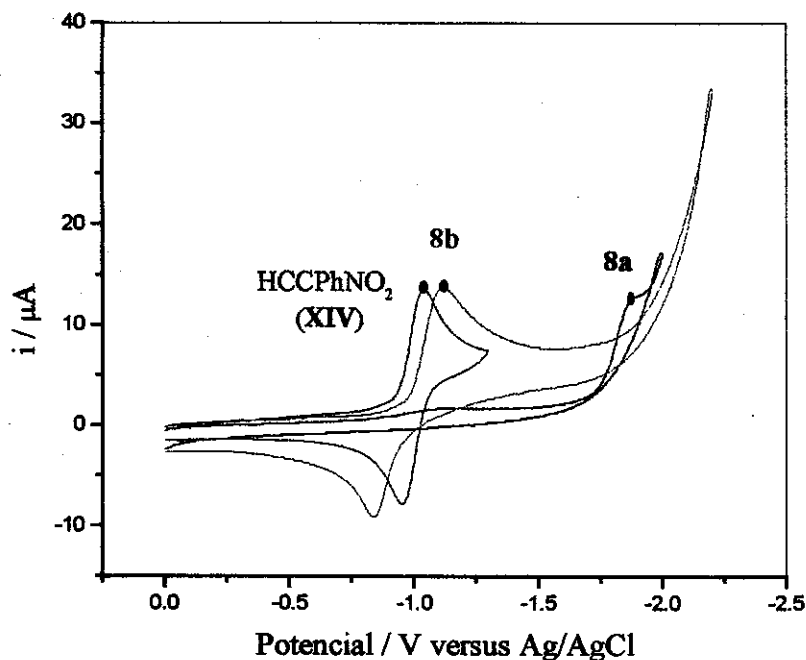


Figura IV. 35. Voltamogramas do alquino HCCPh-NO<sub>2</sub> (XIV) e dos clusters [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub>(μ-H) dppm(CCPh-R)] R= H (8a), -NO<sub>2</sub> (8b).

Cálculos de orbitais moleculares realizados para estes complexos forneceram resultados bastante semelhantes aos obtidos para os clusters 7a–7b, ou seja, também nos clusters 8a–8b o *LUMO* encontra-se centrado no grupo –NO<sub>2</sub> e o *LUMO*+1, no poliedro metálico, o que equivale à primeira e à segunda reduções eletroquímicas, respectivamente.

A análise dos potenciais redox de outros complexos trinucleados de rutênio contendo hidreto coordenado ao poliedro metálico descritos na literatura<sup>89,90</sup> indicou, também nesses casos, a ausência de comunicação eletrônica entre os centros redox, independentemente da extensão do ligante coordenado, ou do centro redox em estudo. A figura a seguir ilustra dois exemplos desses tipo de complexos.

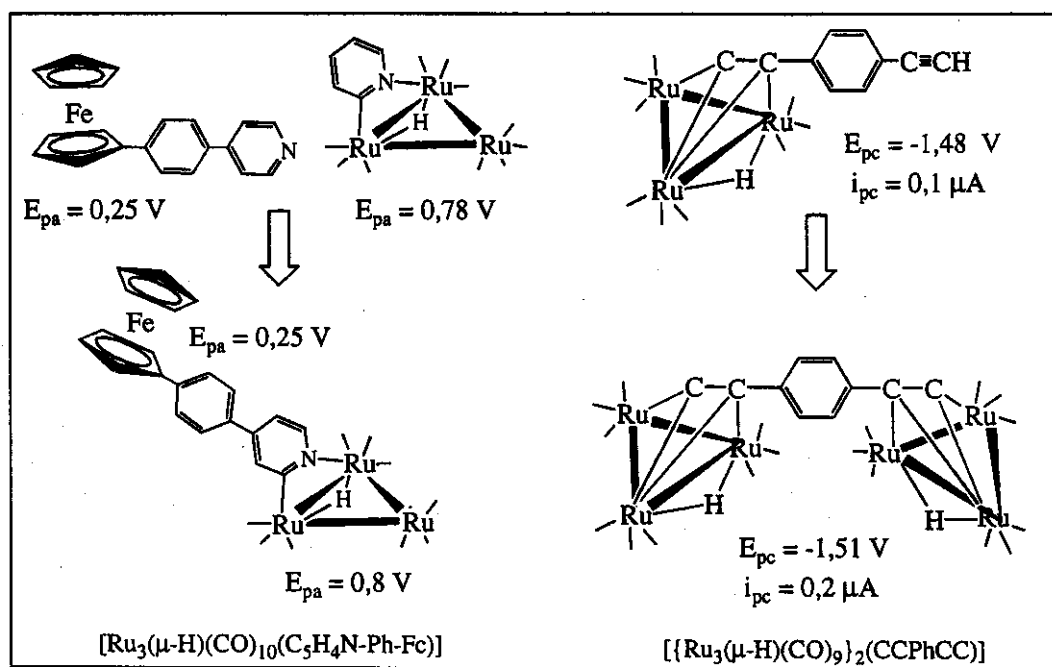


Figura IV. 36. Complexos apresentando hidreto coordenado ao poliedro metálico de rutênio.

No caso dos clusters  $\{[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}(\mu\text{-C}_5\text{H}_3\text{R})] \text{ R= H ou } -\text{C}_6\text{H}_4\text{-Fc}\}$ , o potencial da base metálica é independente da extensão da cadeia do ligante coordenado e os potenciais de oxidação do complexo  $[\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_{10}(\mu\text{-C}_5\text{H}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Fc})]$  são idênticos aos das espécies isoladas que o compõe.

No segundo exemplo, isto é, do dímero  $[\{\text{Ru}_3(\mu\text{-H})(\text{CO})_9\}_2(\text{CC-C}_6\text{H}_4\text{-CC})]$ , o potencial de redução permanece praticamente inalterado ( $E_{pc} \approx -1,5 \text{ V}$ ) em comparação com o do monômero, e a intensidade do pico catódico ( $i_{pc}$ ) foi duplicada quando comparada com a intensidade do monômero, indicando que não existe comunicação entre os dois poliedros metálicos. Essa ausência de interação eletrônica entre os centros redox foi atribuída à não-linearidade da cadeia orgânica conjugada, que anularia a deslocalização de elétrons  $\pi$  entre os fragmentos presentes na molécula.<sup>90</sup> Entretanto, os estudos dos complexos **7a–7b** e **8a–8b** indicam que essa quebra de comunicação é decorrente de alterações na natureza/energia dos orbitais moleculares e não de fatores estéreos.

Para finalizar, realizou-se o estudo eletroquímico dos complexos contendo dois alquinos coordenados no mesmo poliedro trimetálico de rutênio. Através de comparações entre os diferentes complexos até então estudados observou-se que os clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh-R}_1)(\text{PhCCPh-R}_2)]$  [ $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$  (**9a**);  $\text{NO}_2$  (**9b**);  $\text{R}_1 = \text{NO}_2$ ,  $\text{R}_2 = \text{OMe}$  (**9d**)] apresentaram potenciais de redução ( $E_{pc}$ ), tanto do poliedro metálico quanto do grupo  $-\text{NO}_2$ , na mesma faixa dos potenciais dos clusters 1 e 2. A Figura IV. 37 ilustra os voltamogramas dos complexos contendo os dois alquinos coordenados.

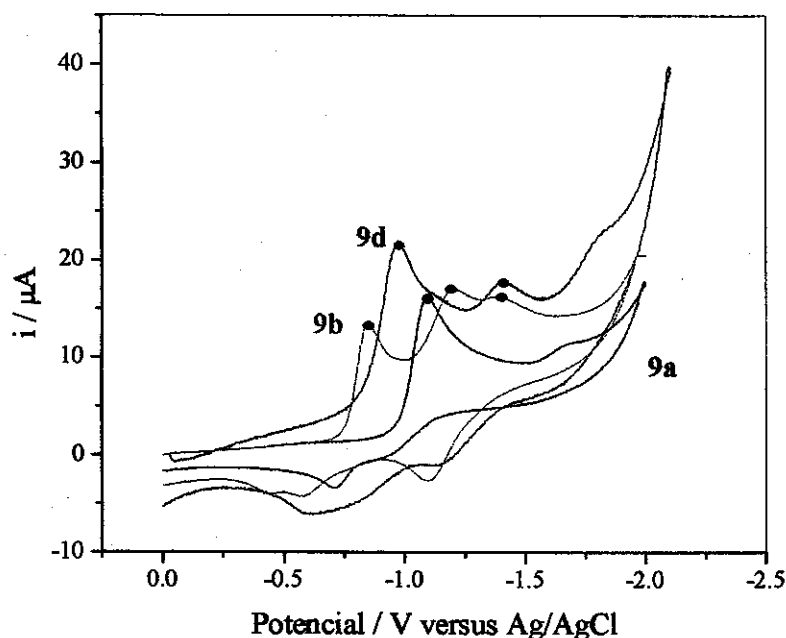


Figura IV. 37. Voltamogramas cíclicos dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh-R}_1)(\text{PhCCPh-R}_2)]$   $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$  (**9a**);  $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{NO}_2$  (**9b**);  $\text{R}_1 = \text{NO}_2$  e  $\text{R}_2 = \text{OMe}$  (**9d**).

O voltamograma cíclico do composto  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh})_2]$  (**9a**) mostrou uma onda em  $\approx -1,1$  V a qual foi atribuída à base trimetálica de rutênio. Observou-se uma pós-onda em  $-1,7$  V, que pode ser decorrente da redução do primeiro fragmento eletrogerado.

Para o cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh-NO}_2)_2]$  (**9b**) observou-se um deslocamento catódico de 250 mV da onda referente à redução do poliedro metálico, que passou de  $-1,1$  V (**9a**) para  $-0,85$  V (**9b**). As reduções dos grupos  $-\text{NO}_2$  em **9b** podem estar associadas aos

potenciais em  $-1,22$  e  $-1,41$  V, o que sugere que apenas um dos grupos  $-\text{NO}_2$  se comunica com poliedro metálico ( $E_{pc} \approx -1,4$  V), uma vez que a redução do segundo grupo  $-\text{NO}_2$  é semelhante à do alquino livre I ( $\approx -1,1$  V). Se houvesse comunicação eletrônica efetiva dos dois grupos  $-\text{NO}_2$  com o poliedro metálico, os potenciais de redução seriam semelhantes aos dos clusters **1f**, **2f** e **3f** (tabela IV.3), ou seja, haveria uma onda alargada em  $E_{pc}$  em aproximadamente  $-1,5$  V.

Para o cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh-NO}_2)(\text{PhCCPh-OMe})]$  (**9d**) associou-se os potenciais em  $-0,97$  e  $-1,39$  V às reduções da base metálica e do grupo  $-\text{NO}_2$ , respectivamente.

O valor atribuído à redução do poliedro metálico ( $-0,97$  V) foi intermediário entre os valores observados para os clusters **9a** ( $-1,1$  V) e **9b** ( $-0,85$  V), o que sugere um balanço eletrônico entre os substituintes presentes nos alquinos coordenados ( $-\text{NO}_2$  e  $-\text{OMe}$ ) e o poliedro metálico. Entretanto, nota-se que a  $i_{pc}$  do composto **9d** é praticamente o dobro da  $i_{pc}$  de **9b** (figura IV.37); este resultado pode estar indicando que a onda referente à redução da base metálica apresenta contribuição do grupo  $-\text{NO}_2$ , o que implica na ausência de comunicação eletrônica entre os centros redox  $-\text{NO}_2$  e a base metálica.

Os resultados dos cálculos de orbitais moleculares de fronteira dos clusters **9a**, **9b** e **9d** não apresentaram a mesma coerência com os dados eletroquímicos observada nos casos anteriores. Os orbitais moleculares *HOMO*, *HOMO-1*, *HOMO-2*, *LUMO*, *LUMO+1*, *LUMO+2* encontram-se deslocalizados sobre os compostos, impossibilitando analogias com as respostas eletroquímicas.

Para esta classe de compostos, as atribuições não podem ser consideradas concluídas. Para uma atribuição inequívoca seria necessário estudar a eletroquímica dos clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh})(\text{PhCCPh-NO}_2)]$ ,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh})(\text{PhCCPh-OMe})]$  e  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8(\text{PhCCPh-OMe})_2]$  (**9c**).

#### IV.4. Conclusões.

Os estudos teóricos, apesar de simplificados, possibilitaram visualizar tendências na otimização da deslocalização eletrônica dos compostos. A separação entre os orbitais de fronteira acentuou-se ao se aumentar:

- i) a capacidade receptora de elétrons do grupo substituinte do alquino coordenado.
- ii) a conjugação do alquino coordenado.

Esperava-se constatar, através dos espectros eletrônicos no UV-vis, um deslocamento solvatocrômico (batocrômico ou hipsocrômico) das bandas de absorção em função das transformações químicas realizadas no poliedro metálico e/ou em função dos diferentes alquinos coordenados. Entretanto não se observaram tais modificações eletrônicas, indicando que as transições localizadas no poliedro metálico podem estar dominando o espectro eletrônico.

A técnica de voltametria cíclica mostrou-se muito mais sensível às alterações químicas nos poliedros metálicos, do que a espectroscopia eletrônica no UV-vis.

A voltametria cíclica pode ser considerada uma ferramenta muito útil na verificação de interações eletrônicas entre vários sítios doadores e/ou receptores de densidade eletrônica presentes na molécula, no entanto para evitar conclusões errôneas é necessário que se tenha um bom conjunto de dados para comparações.

Os resultados obtidos permitem chegar à conclusão de que o poliedro metálico atuar como um reservatório de elétrons, podendo, tanto doar, como receber densidade eletrônica. Os compostos estudados estão divididos basicamente em dois grupos: aqueles em que há comunicação eletrônica entre o fragmento metálico e o grupo substituinte R, formando um sistema do tipo *push-pull* e aqueles em que não apresentam comunicação eletrônica entre o fragmento metálico e o substituinte do alquino.

Os clusters 1, 2 e 3 podem ser considerados como um sistema conjugado (D- $\pi$ -A), diferentemente dos clusters 7 e 8 (sistemas não-conjugados); nestes casos a adição oxidativa de hidrogênio ao poliedro metálico quebrou a comunicação eletrônica entre os sítios redox. Para os clusters 9a-9b e 9d, os resultados sugerem que haja interação eletrônica entre os centros redox (poliedro metálico e o alquino), porém mais estudos são necessários para corroborar esta afirmação.

Os dois sistemas estudados (conjugados e não-conjugados) são representados na figura IV.38 a seguir.

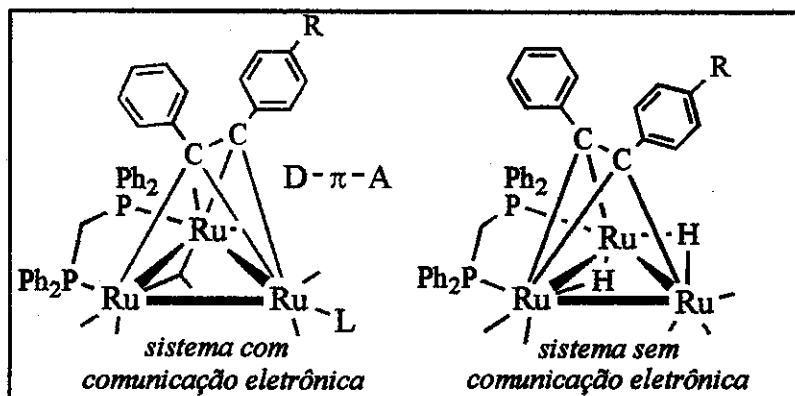


Figura IV. 38. Representação genérica dos clusters estudados.

A associação de cálculos de orbitais moleculares (*HOMO* e *LUMO*) aos potenciais redox dos clusters 1, 2, 3, 7 e 8 mostrou-se bastante coerente, indicando possíveis passos a serem tomados na busca de sistemas hiper-conjugados.

#### IV.5. Parte Experimental.

Os cálculos de orbitais moleculares foram realizados com o programa *HyperChem* versão 5.1 *Pro for Windows* em um PC com processador *pentium* II. Inicialmente, as estruturas moleculares foram otimizadas utilizando mecânica molecular (MM+) e, em seguida, os orbitais moleculares foram obtidos através de cálculos semi-empíricos de Hückel-estendido. Nos cálculos, as fenilas da dppm e da PPh<sub>3</sub> foram substituídas por hidrogênio.

As medidas de UV-vis foram realizadas no espectrofotômetro HP 8204. Os valores das absorções máximas encontram-se descritos no capítulo III (seção III.5.2).

As medidas eletroquímicas foram realizadas no equipamento Pontentiostat/Galvanostat Model 273A, utilizando disco de platina de 2 mm, fio de platina e Ag/AgCl como eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência, respectivamente.

Os voltamogramas foram obtidos em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (concentração média de  $1.10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), previamente destilado e purgado com argônio, utilizando como eletrólito suporte o sal Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>. Ferroceno foi utilizado como padrão nas medidas, apresentando  $E_{1/2} = 0,52$  V e  $\Delta E_p = 78$  mV. A velocidade de varredura padrão adotada foi de 200 mVs<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente. Para o composto [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub>dppm(PhCCPh-NO<sub>2</sub>)] (**2b**) foram realizadas medidas com as seguintes velocidades de varredura: 100, 200, 300, 400, 500, 600 e 800 mVs<sup>-1</sup>.

#### IV.6. Bibliografia.

- <sup>1</sup> a) J. L. Oudar, D. S. Chemla, *Opt. Commun.* **1975**, 13, 164; b) J. L. Oudar, H. Le Person, *Opt. Commun.* **1975**, 15, 258; c) D. S. Chemla, J. L. Oudar, J. Jerphagnon, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 4534.
- <sup>2</sup> J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.
- <sup>3</sup> a) J. P. Hermann, D. Ricard, J. Ducuing, *Appl. Phys. Lett.* **1973**, 23, 178; b) J. P. Hermann, J. Ducuing, *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 5100; c) K. C. Rustagi, J. Ducuing, *Opt. Commun.* **1974**, 10, 258.
- <sup>4</sup> P. N. Prasad e D. J. Williams em *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Willey & Sons, New York, **1991**.
- <sup>5</sup> D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195.
- <sup>6</sup> a) T. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, 55, 534; b) T. Yoshimura, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 6292; c) T. Yoshimura, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 182, 43.
- <sup>7</sup> a) D. G. Allis, J. T. Spencer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3373; b) D. R. Kanis, P. G. Lacroix, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10089; c) D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10338; d) A. E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L. -T. Cheng, J. W. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7658.
- <sup>8</sup> a) P. Jorgensen, J. Simons em *Second Quantization-Based Methods in Quantum Chemistry*, Academic Press: New York, **1981**; b) C. E. Dykstra, P. J. Jasien, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 109, 388; c) K. R. Subbaswamy, G. D. Mahan, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 3317.
- <sup>9</sup> D. Li, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1707.
- <sup>10</sup> G. G. A. Balavoine, J. -C. Daran, G. Iftime, P. G. Lacroix, E. Manoury, J. A. Delaire, I. Maltey-Fanton, K. Nakatani, S. Di Bella, *Organometallics* **1999**, 18, 21.
- <sup>11</sup> D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8203.
- <sup>12</sup> W. P. Anderson, T. R. Cundari, R. S. Drago, M. C. Zerner, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1.
- <sup>13</sup> D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 19.
- <sup>14</sup> S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Commun.* **2000**, 1555.
- <sup>15</sup> S. Barlow, H. E. Bunting, C. Ringham, J. C. Green, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, J. W. Perry, S. R. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3715.



- <sup>16</sup> I. R. Whittall, M. G. Humphrey, D. C. R. Hockless, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1995**, 14, 3970.
- <sup>17</sup> I. R. Whittall, M. G. Humphrey, A. Persoons, S. Houbrechts, *Organometallics* **1996**, 15, 1935.
- <sup>18</sup> a) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 291; b) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 43, 349.
- <sup>19</sup> a) J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2604; b) P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 169; c) S. R. Drake, *Polyhedron* **1990**, 9, 455; d) P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 47, 56;
- <sup>20</sup> R. Hoffmann, B. E. R. Schilling, R. Bau, H. D. Kaesz, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6088.
- <sup>21</sup> a) M. S. Paley, J. M. Harris, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3774. b) R. N. DeMartino, E. W. Choe, G. Khanarian, D. Haas, T. Leslie, G. Nelson, J. Stamatoff, D. Stutz, C. C. Teng, H. Yoon em *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Eds. P. N. Prasad e D. R. Ulrich, Ed. Plenum, New York, **1988**, p. 169.
- <sup>22</sup> a) P. Suppan, N. Ghoneim em *Solvatochromism*, Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1997**; b) C. Reichardt em *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Ed. VCH, Weinheim, **1988**.
- <sup>23</sup> a) S. D. Cummings, L. -T. Cheng, R. Eisenberg, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 440; b) K. Base, M. T. Tierney, A. Fort, J. Muller, M. W. Grinstaff, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 287.
- <sup>24</sup> O. -K. Kim, J. -M. Lehn, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 255, 147.
- <sup>25</sup> S. Gilmore, S. R. Marder, J. W. Perry, L. -T. Cheng, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 494.
- <sup>26</sup> V. P. Rao, A. K. -Y. Jen, K. Y. Wang, K. Drost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1118.
- <sup>27</sup> F. Effenberger, F. Wuerthner, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **1993**, 32, 719.
- <sup>28</sup> S. L. Gilat, S. H. Kawai, J. -M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 275.
- <sup>29</sup> T. Farrell, T. Meyer-Friedrichsen, M. Malessa, D. Haase, W. Saak, I. Asselberghs, K. Wostyn, K. Clays, A. Persoons, J. Heck, A. R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 29.

- <sup>30</sup> a) W. –Y. Wong, W. –T. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 584, 48; b) W. –Y. Wong, W. –T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1853; c) W. –Y. Wong, S. Chan, W. –T. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 493, 229; d) W. –Y. Wong, W. –T. Wong, K. –K. Cheung, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1379; e) B. F. G. Johnson, F. J. Lahoz, J. Lewis, N. D. Prior, P. R. Raithby, W. –T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1701.
- <sup>31</sup> T. J. J. Müller, M. Ansorge, H. J. Lindner, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1433.
- <sup>32</sup> A. B. P. Lever em *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Ed. Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- <sup>33</sup> F. Effenberger, F. Würthner, F. Steybe, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2082.
- <sup>34</sup> Burdick & Jackson solvents: <http://www.bandj.com>
- <sup>35</sup> E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 499.
- <sup>36</sup> G. A. Mabbott, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 697.
- <sup>37</sup> J. M. Bobbitt, J. P. Wills, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1978.
- <sup>38</sup> G. H. Worth, B. H. Robinson, J. Simpson, *Appl. Organomet. Chem* **1990**, 4, 481.
- <sup>39</sup> J. W. Merkert, W. E. Geiger, M. N. Paddon-Row, A. M. Oliver, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1992**, 11, 4109.
- <sup>40</sup> Ótimos livro-textos são encontrados: a) A. J. Bard e L. R. Faulkner em *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Ed. John Willey & Sons, New York, **1980**; b) Z. Galus em *Fundamentals of Electrochemical Analysis*, John Willey & Sons, New York, **1976**.
- <sup>41</sup> P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 702.
- <sup>42</sup> K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, M. Gratzel, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 2720.
- <sup>43</sup> P. J. Low, R. Rousseau, P. Lam, K. A. Udachin, G. D. Enright, J. S. Tse, D. D. M. Wayner, A. J. Carty, *Organometallics* **1999**, 18, 3885.
- <sup>44</sup> a) M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 21; b) V. Grosshenny, A. Harriman, M. Hissler, R. Ziessel, *Platinum Met. Rev.* **1996**, 40, 26; c) F. Paul, C. Lapinte, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178-180, 431; d) R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science* **1996**, 273, 1690.
- <sup>45</sup> a) M. Brady, W. Weng, Y. Zhou, J. W. Seyler, A. J. Amoroso, A. M. Arif, M. Böhme, G. Frenking, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 775; b) T. Bartik, B. Bartik, M. Brady, R. Dembinski, J. A. Gladysz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 414; c) R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 112, 810.

- <sup>46</sup> a) N. Le Narvor, L. Toupet, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7129; b) F. Paul, W. E. Meyer, L. Toupet, H. J. Jiao, J. A. Gladysz, C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9405.
- <sup>47</sup> M. I. Bruce, P. J. Low, K. Costuas, J. -F. Halet, S. P. Best, G. A. Health, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1949.
- <sup>48</sup> a) D. Osella, R. Rossetti, C. Nervi, M. Ravera, M. Moretta, J. Fiedler, L. Popsisil, E. Samuel, *Organometallics* **1997**, 16, 695; b) D. Osella, L. Milone, C. Nervi, M. Ravera, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1473.
- <sup>49</sup> a) N. W. Duffy, C. J. MacAdam, C. Nervi, D. Osella, M. Ravera, B. H. Robinson, J. Simpson, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 247, 99; b) G. H. Worth, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1992**, 11, 3863.
- <sup>50</sup> C. J. McAdam, N. W. Duffy, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1996**, 15, 3935.
- <sup>51</sup> W. E. Geiger, N. G. Connelly, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 87.
- <sup>52</sup> M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem.* **1986**, 30, 123.
- <sup>53</sup> a) M. R. Bradford, N. G. Connelly, N. C. Harrison, J. C. Jeffery, *Organometallics* **1989**, 8, 1829; b) D. Osella, M. Ravera, C. Nervi, C. E. Housecroft, P. R. Raithby, P. Zanello, F. Laschi, *Organometallics* **1991**, 10, 3253.
- <sup>54</sup> a) H. Shen, T. J. Williams, S. G. Bott, M. G. Richmond, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 505, 1; b) H. Shen, S. G. Bott, M. G. Richmond, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 241, 71.
- <sup>55</sup> D. Osella, O. Gambino, R. Gobetto, P. Zanello, F. Laschi, C. E. Housecroft, S. M. Owen, *Organometallics* **1990**, 9, 1792.
- <sup>56</sup> P. Zanello, S. Aime, D. Osella, *Organometallics* **1984**, 3, 1374.
- <sup>57</sup> C. V. Pittman, M. G. Richmond, M. Absi-Halibi, H. Vahrenkamp, F. Richter, H. Beurich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 786.
- <sup>58</sup> R. Hoffmann, B. E. R. Schilling, R. Bau, H. D. Kaesz, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6088.
- <sup>59</sup> J. H. Zagal, M. A. Gulppi, G. Cárdenas-Jirón, *Polyhedron* **2000**, 19, 2255.
- <sup>60</sup> M. -H. Baik, T. Ziegler, C. K. Schauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9143.
- <sup>61</sup> A. C. Sarapu, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **1975**, 12, 247.

- <sup>62</sup> J. Heck, S. Dabek, T. Meyers-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1217.
- <sup>63</sup> Y. Hoshino, *Platinum Metals Rev.* **2001**, 45 (1), 2.
- <sup>64</sup> C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3988.
- <sup>65</sup> C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1.
- <sup>66</sup> F. Ammar, J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 47, 115.
- <sup>67</sup> D. Osella, R. Gobetto, P. Montangero, P. Zanello, A. Cinquantini, *Organometallics* **1986**, 5, 1247.
- <sup>68</sup> L. Pospíšil, J. Fiedler, D. Osella, C. Nervi, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 412, 147.
- <sup>69</sup> D. Osella, L. Pospíšil, J. Fiedler, *Organometallics* **1993**, 12, 3140.
- <sup>70</sup> M. P. Brown, P. A. Dolby, M. M. Harding, A. J. Mathews, A. K. Smith, D. Osella, M. Arbrun, R. Gobetto, P. R. Raithby, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 827.
- <sup>71</sup> D. R. Kanis, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 195.
- <sup>72</sup> E. M. Maya, P. Vásquez, T. Torres, L. Gobbi, F. Diederich, S. Pyo, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 823.
- <sup>73</sup> a) N. J. Long, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 21. b) H. S. Nalwa, *Appl. Organomet. Chem.* **1991**, 5, 349.
- <sup>74</sup> a) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 291; b) I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.*, **1999**, 43, 349.
- <sup>75</sup> I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. Luther-Davies, M. Samoc, S. Houbrechts, A. Persoons, G. A. Heath, D. C. R. Hockless, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 549, 127.
- <sup>76</sup> I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. Luther-Davies, M. Samoc, S. Houbrechts, A. Persoons, G. A. Heath, D. Bogsányi, *Organometallics* **1997**, 16, 2631.
- <sup>77</sup> D. H. Evans, M. W. Lehmann, *Acta Chem. Scand.* **1999**, 53, 765.
- <sup>78</sup> D. H. Evans, K. Hu, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 3983.
- <sup>79</sup> W. E. Geiger, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, 33, 275.
- <sup>80</sup> B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3456.
- <sup>81</sup> J. C. Green, D. M. P. Mingos, E. A. Seddon, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2595.
- <sup>82</sup> G. H. Worth, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **1992**, 11, 501.

- <sup>83</sup> A. J. Deeming, M. S. B. Felix, D. Nuel, N. I. Powell, D. A. Tocher, K. I. Hardcastle, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 384, 181.
- <sup>84</sup> C. S. –W. Lau, W. –T. Wong, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 588, 113.
- <sup>85</sup> a) M. G. Richmond, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 656; b) P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 169 e referências citadas.
- <sup>86</sup> A. M. Bond, R. Colton, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 166, 161.
- <sup>87</sup> P. J. Skabara, I. M. Serebryakov, I. F. Perepichka, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 505.
- <sup>88</sup> A. M. Bond, S. W. Carr, R. Colton, D. P. Kelly, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 989.
- <sup>89</sup> W. –Y. Wong, W. –T. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1996**, 3209.
- <sup>90</sup> D. Osella, O. Gambino, C. Nervi, M. Ravera, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, 123, 579.

## ***Capítulo V***

### ***Espectroscopia Não-linear***

“A esperança adquire-se. Chega-se à esperança através da verdade, pagando o preço de repetidos esforços e de uma longa paciência. Para encontrar a esperança é necessário ir além do desespero...”

Georges Bernanos, escritor

## ***Espectroscopia Não-linear***

Com o desenvolvimento de lasers de alta potência e sintonizáveis, várias técnicas espectroscópicas foram desenvolvidas, permitindo obter informações sobre diversos sistemas as quais não seriam acessíveis por técnicas baseadas em efeitos lineares.

Neste capítulo, encontram-se descritos os estudos envolvendo a investigação de propriedades de óptica não-linear (ONL) de alguns clusters avaliados no capítulo IV, através das técnicas de espectroscopia não-linear de espalhamento hiper-Rayleigh (2ª ordem) e *z-scan* (3ª ordem), visando estabelecer possíveis relações entre estrutura-propriedade.

### ***V.1. Propriedades de óptica não-linear de 2ª ordem.***

Como mencionado no capítulo I, os efeitos não-lineares de 2ª ordem são descritos pelo tensor  $\chi^{(2)}$  e só existem em sistemas não-centrossimétricos. Dentre as técnicas mais utilizadas para medir coeficientes não-lineares de 2ª ordem podem ser citadas:

- 1) a técnica de pó de Kurtz;
- 2) o solvatocromismo (descrito no capítulo IV – seção IV.2);
- 3) a geração do 2º harmônico induzida a partir da aplicação de um campo externo (*EFISH – Electric Field Induced Second-harmonic Generation*);
- 4) o espalhamento hiper-Rayleigh (*HRS – Hyper-Rayleigh Scattering*).

A seguir serão resumidos os fundamentos destas técnicas.

#### ***V.1.1. Técnica de pó de Kurtz.<sup>1,2</sup>***

A técnica de pó de Kurtz é um método bastante versátil para se determinar a atividade de óptica não linear na geração do 2º harmônico (GSH) de materiais policristalinos. Esta metodologia, desenvolvida por Kurtz e Perry no final dos anos 60, representou um grande avanço nas técnicas de medida de  $\chi^2$ , uma vez que os materiais a serem analisados não precisam ser cristais perfeitos, mas sim estarem na forma de pó policristalino.

Nesta técnica, um laser é direcionado à amostra pulverizada, compactada numa cela, a qual define a espessura da camada a ser analisada. Supondo que o material apresente

atividade ONL de 2ª ordem, a luz emitida na frequência do 2º harmônico é coletada por um tubo fotomultiplicador, filtrada e comparada com uma luz emitida pela referência. Alguns artifícios podem ser utilizados para otimizar e melhorar a reprodutibilidade das análises, entre os quais podem ser citados a homogeneização na granulometria do meio através do auxílio de peneiras adequadas e a imersão do pó em um meio líquido transparente (com índice de refração próximo ao do material) com a finalidade de atenuar possíveis espalhamentos dos raios emergentes da amostra.

Kurtz e Perry desenvolveram uma teoria semi-quantitativa para classificar e explicar o comportamento de vários materiais investigados, levando em consideração a intensidade do 2º harmônico gerado e sua relação com o tamanho médio das partículas. A correlação dessas grandezas possibilitou o agrupamento dos materiais em duas categorias: as espécies com casamento de fase (*phase matchable*) e as espécies sem casamento de fase (*non-phase matchable*).

Para avaliar a capacidade desses materiais quanto à atividade de ONL é necessário conhecer o raio médio das partículas e os índices de refração linear e não-linear do material. Para isto, é empregado o termo comprimento coerente ( $l_c$ ), que possibilita normalizar os índices de refração do material no estado fundamental e no 2º harmônico. O termo  $l_c$  é expresso por:

$$l_c = \frac{\lambda_\omega}{4 \cdot (n_{2\omega} - n_\omega)} \quad (V.1)$$

onde:  $l_c$  é o comprimento coerente,  $\lambda_\omega$  é o comprimento de onda incidente,  $n_\omega$  é o índice de refração do material e  $n_{2\omega}$  é o índice de refração no 2º harmônico.

Para materiais que não apresentam casamento de fase, os melhores efeitos de GSH ocorrem apenas quando o raio médio das partículas ( $r$ ) é da ordem de grandeza do comprimento coerente ( $l_c$ ) ( $r/l_c \approx 1$ ). Observa-se, para esta classe de materiais, que o valor da intensidade do 2º harmônico é inversamente proporcional ao tamanho da partícula, tendendo a zero para partículas maiores. O mesmo não acontece com os sistemas apresentando casamento de fase, em que a intensidade do 2º harmônico é essencialmente independente do tamanho da partícula. A figura a seguir ilustra o comportamento das duas categorias de materiais citadas.



Geralmente, os compostos usados como referência nas medidas de  $\chi^2$  são a uréia (para compostos orgânicos e organometálicos) e o quartzo (para cristais inorgânicos).

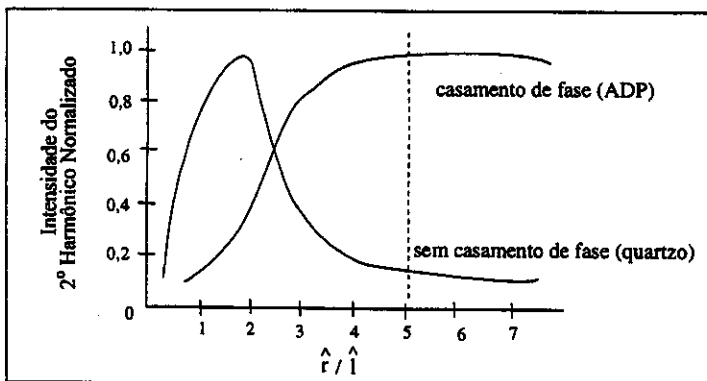


Figura V. 1. Respostas típicas para cristais com e sem casamento de fase em função do tamanho da partícula (raio da partícula / comprimento coerente).<sup>1,2</sup> ADP: di-hidrogênio fosfato de amônio.

A eficiência de várias séries de complexos organometálicos<sup>3,4</sup> (mais de 300 compostos) na geração do 2º harmônico foi testada pela técnica do pó de Kurtz que forneceu valores de  $\chi^2$  próximos de zero para a grande maioria das respostas. Em geral, os resultados mais promissores estão associados aos derivados do ferroceno, devido à sua capacidade doadora de elétrons  $\pi$  e ao baixo potencial redox do centro metálico.<sup>5</sup>

Sabendo-se que altos valores de  $\chi^2$  são intrínsecos aos empacotamentos cristalinos não-centrossimétricos, a introdução de contra-íons<sup>6</sup> e/ou a incorporação de fragmentos espacialmente impedidos na estrutura dos compostos<sup>7</sup> são algumas das estratégias adotadas para se obter retículos acêntricos. A figura abaixo ilustra alguns compostos estudados por Marder e col.<sup>8</sup> e Balavoine e col.<sup>9</sup> que descrevem as estratégias mencionadas.

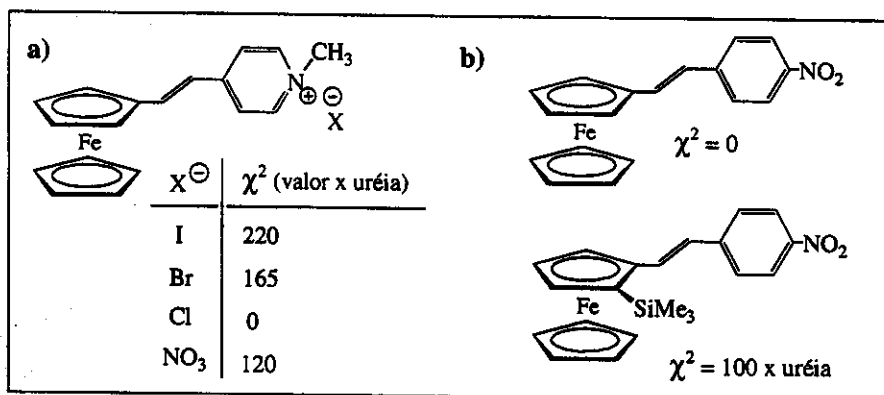


Figura V. 2. Estratégias utilizadas na formação de estruturas acêntricas. a) utilização de diferentes contra-íons;<sup>8</sup> b) incorporação de um substituinte volumoso.<sup>9</sup>

### V.1.2. Geração de 2º harmônico induzida a partir da aplicação de um campo externo (EFISH – Electric Field Induced Second-harmonic).<sup>10</sup>

Um dos métodos mais utilizados para medir a primeira hiperpolarizabilidade molecular,  $\beta$ , é a técnica de *EFISH*. Este método, adaptado por Oudar, Levine e Bethea<sup>10</sup> permite estudar espécies em solução sem que seja necessário incorporá-las em estruturas cristalinas não-centrossimétricas.

Nesta técnica, um campo elétrico externo é aplicado à solução para remover a simetria isotrópica do líquido através da interação do campo com o dipolo permanente das moléculas. Estando as moléculas orientadas é possível promover a geração do 2º harmônico coerente ao incidir um feixe de laser na solução.<sup>11</sup>

O processo de *EFISH* é descrito por um fenômeno não-linear de terceira ordem com susceptibilidade  $\chi^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0)$ , assim, a determinação da hiperpolarizabilidade  $\beta$  é obtida de forma indireta pela equação:<sup>12</sup>

$$\gamma^0 = \gamma + \frac{\mu_z \cdot \beta_z}{5 kT} \quad (\text{V.2})$$

onde:  $\gamma^0$  é a hiperpolarizabilidade efetiva,  $\gamma$  é a segunda hiperpolarizabilidade molecular,  $k$  é a constante de Boltzman,  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $\beta_z$  é a parte vetorial da primeira hiperpolarizabilidade na direção do momento de dipolo  $\mu_z$  da molécula.

Desta maneira, quando são realizadas análises para a determinação de  $\beta$  por *EFISH*, o que se determina é o valor da projeção do vetor  $\mu\beta$ , considerando-se que para sistemas conjugados  $\mu_z \beta_z / 5kT \gg \gamma$ .<sup>12</sup> A componente  $\mu$  pode ser determinada por métodos tradicionais já bem estabelecidos.<sup>13</sup>

Apesar de ser utilizada com frequência, a técnica de *EFISH* apresenta limitações como a necessidade de se utilizarem cubetas especiais e tensões da ordem de 10KV para gerar o campo elétrico externo, além da impossibilidade de medir materiais iônicos, macromoléculas e proteínas.

Mais detalhes sobre a técnica de *EFISH* podem ser encontrados na literatura.<sup>14</sup>

### V.1.3. Espalhamento hiper-Rayleigh (HRS).

O espalhamento hiper-Rayleigh é definido como um espalhamento de luz elástico em um meio macroscópico isotrópico, gerado através de flutuações orientacionais em um conjunto de moléculas distribuídas aleatoriamente, em um dado volume. Este fenômeno foi verificado em meados dos anos 60,<sup>15</sup> logo após a introdução do laser pulsado de MW, e descrito teoricamente por vários autores.<sup>16,17</sup> Adaptada por Persoons e col.,<sup>18,19</sup> a técnica de *HRS* constitui-se num dos métodos mais modernos de determinação da primeira hiperpolarizabilidade  $\beta$ . O uso da técnica de *HRS* não se restringe a compostos neutros, podendo ser analisadas soluções iônicas,<sup>20</sup> moléculas octopolares,<sup>21</sup> filmes,<sup>22</sup> polímeros<sup>23</sup> e proteínas.<sup>24,25</sup>

Na técnica de *HRS*, o controle da intensidade do raio incidente na amostra é monitorado por um fotodiodo, que recebe parte da energia do raio fundamental.<sup>3</sup> Pulsos de laser são focalizados em uma cela contendo a espécie solubilizada, e um conjunto de lentes, espelhos e filtros são utilizados na detecção do espalhamento incoerente com frequência  $2\omega$ . Um esquema simplificado do aparato para a medida de  $\beta$  por *HRS* é ilustrado abaixo.

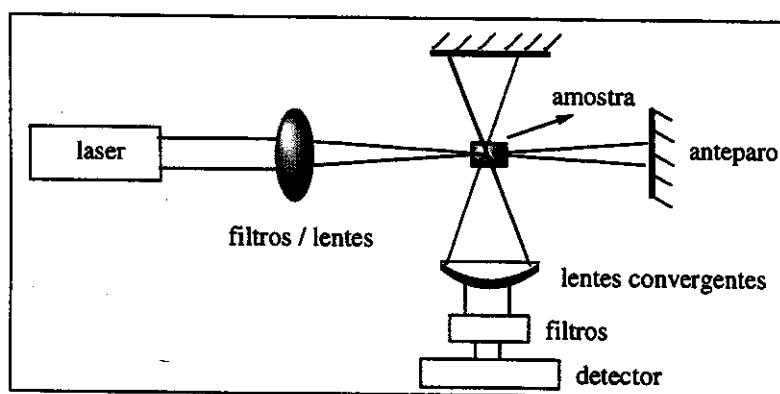
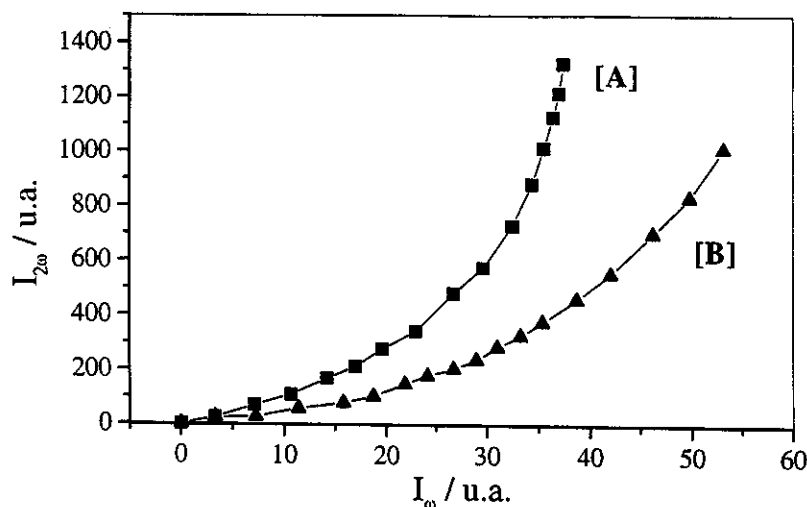


Figura V. 3. Esquema simplificado de um equipamento de espalhamento hiper-Rayleigh (*HRS*).<sup>19</sup>

Experimentalmente, pode ser observada uma correlação quadrática entre o sinal de *HRS* gerado (frequência duplicada –  $I_{2\omega}$ ) e a intensidade da luz incidente na amostra, sendo esta relação dependente da concentração do soluto analisado. A figura a seguir ilustra a

dependência quadrática entre  $I_{2\omega}$  e  $I_\omega$  para o complexo organometálico  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  estudado por Humphrey e col.<sup>3,26</sup>



**Figura V. 4.** Dependência quadrática da intensidade do 2º harmônico incoerente gerado ( $I_{2\omega}$ ) em função da intensidade fundamental ( $I_\omega$ ) do complexo  $[(\eta^5\text{-Cp})\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  em  $\text{CHCl}_3$  em diferentes concentrações. Concentração  $[A] > [B]$ .<sup>26</sup>

A partir do gráfico acima é possível estabelecer uma correlação entre a concentração das espécies e a não-linearidade molecular, expressa por:<sup>27</sup>

$$I_{2\omega} = G \langle B^2 \rangle I_\omega^2 \quad (\text{V.3})$$

$$B^2 = N_{(\text{solvente})} \beta_{(\text{solvente})}^2 + N_{(\text{solute})} \beta_{(\text{solute})}^2 \quad (\text{V.4})$$

onde:  $I_{2\omega}$  é a intensidade da luz gerada com frequência  $2\omega$ ,  $I_\omega$  é a intensidade da frequência incidente;  $\langle \rangle$  indica a média orientacional do tensor da susceptibilidade de 2ª ordem,  $G$  é um fator que depende da geometria do espalhamento e de correções do campo local,  $N_{(\text{solvente})}$  e  $N_{(\text{solute})}$  representam a densidade molecular (concentração molecular) do solvente e do soluto, respectivamente.

A determinação de  $\beta$  pode ser realizada pelos métodos de referência interna<sup>18</sup> ou externa.<sup>28</sup>

Em sistemas em que as espécies se encontram diluídas, isto é, em que as interações solvente-soluto são minimizadas, é possível, pelo método de referência interna, estabelecer uma relação linear entre a concentração do soluto e o quadrado da não-linearidade das moléculas no sistema e, desta forma, conhecendo o valor de  $\beta$  do solvente é possível determinar a hiperpolarizabilidade do soluto.<sup>29</sup> O gráfico abaixo ilustra uma reta com coeficiente angular  $\beta^2_{\text{soluto}}$  e coeficiente linear  $N_{\text{solvente}}\beta^2_{\text{solvente}}$ .

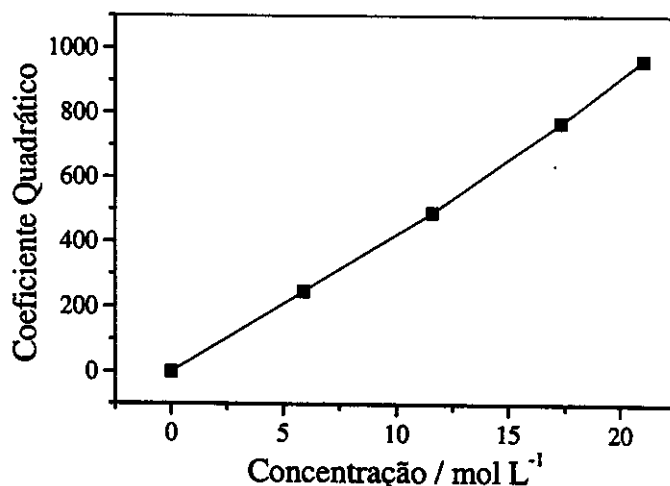


Figura V. 5. Coeficiente quadrático  $GB^2 = [N_{\text{solvente}}\beta^2_{\text{solvente}} + N_{\text{soluto}}\beta^2_{\text{soluto}}]$ , obtido da Figura V. 4, em função da concentração do soluto ( $N_{\text{soluto}}$ ) para o complexo  $[\text{Ru}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2)(\text{PPh}_3)_2(\eta^5-\text{Cp})]$ .<sup>26</sup>

Ao se empregar o método de referência externa, o sinal obtido da solução soluto-solvente é comparado diretamente com o  $\beta$  do solvente puro ou com o  $\beta$  de um composto padrão nas mesmas condições.\*

Um problema observado em experimentos de *HRS* consiste na possibilidade do sinal detectado apresentar contribuições relativas às fluorescências induzidas por absorção multifotônica,<sup>30,31</sup> tornando superestimados os valores de  $\beta$ .<sup>32,33</sup>

Um modo de contornar os efeitos decorrentes da absorção multifotônica consiste em utilizar lasers com comprimento de onda mais distantes das frequências de ressonância de um, dois e/ou três fótons (dependendo do composto),<sup>34,35</sup> ou empregar lasers com duração de fs, o que permite distinguir temporalmente o sinal instantâneo de *HRS* da absorção multifotônica.<sup>31,36,37,38</sup>

\* É comum o uso de 4-nitroanilina como padrão nas medidas de *HRS*.

## V.2. Propriedades de óptica não-linear de 3ª ordem.

Processos ópticos não-lineares de 3ª ordem podem ser vistos como fenômenos resultantes da mistura de quatro ondas.<sup>39</sup> Os termos  $\chi^{(3)}$  distinguem-se através das frequências de entrada e saída, o que torna muito complicadas comparações entre as diferentes respostas de hiperpolarizabilidade cúbica.<sup>40,41</sup>

Entre as técnicas<sup>42</sup> mais utilizadas para medir coeficientes não-lineares de 3ª ordem podem ser citadas:

- 1) a geração de terceiro harmônico (*THG – Third-harmonic Generation*).
- 2) a mistura degenerada de quatro ondas (*DFWM – Degenerate Four-wave Mixing*).
- 3) a chave óptica Kerr (*OKG – Optical Kerr Gate*).
- 4) o z-scan.

### V.2.1. Geração de Terceiro Harmônico (THG).

Os primeiros experimentos de *THG* foram descritos por Maker e col.<sup>43</sup> que investigaram cristais inorgânicos. Posteriormente, esta técnica foi empregada, por Hermann e col.<sup>44</sup> e Sauteret e col.,<sup>45</sup> para estudar soluções de compostos orgânicos. Atualmente, um vasto número de compostos, entre os quais polímeros, filmes de Langmuir-Blodgett, porfirinas e ftalocianinas, organometálicos, *etc.* tem sido estudados por esta técnica.<sup>41,46</sup>

A geração do terceiro harmônico (*THG*) [ $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ ] é um processo coerente e a hiperpolarizabilidade molecular de 2ª ordem gerada apresenta apenas contribuições eletrônicas, o que exclui das respostas não-lineares<sup>39</sup> prováveis contribuições térmicas, orientacionais ou outras formas de não-linearidade dinâmica.

As seguintes limitações da técnica podem ser apontadas:

- 1) Possíveis contribuições do ar ou das paredes da cela<sup>47</sup> na resposta não-linear, especialmente quando as amostras possuem baixos valores de  $\chi^{(3)}$ .
- 2) Um considerável aumento da resposta não-linear através da ressonância de um ( $\omega$ ), dois ( $2\omega$ ) e três fótons ( $3\omega$ ).
- 3) O experimento não dá qualquer informação sobre o tempo de resposta da não-linearidade.

### V.2.2. Mistura degenerada de quatro ondas (DFWM – Degenerate Four-wave Mixing).

A descrição física de um processo de mistura degenerada de quatro ondas (DFWM) pode ser tratada semelhantemente ao processo THG, exceto que na técnica de DFWM três ondas de frequência  $\omega$  interagem para gerar uma quarta onda de mesma frequência, porém com direção de propagação diferente [ $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ], como ilustra a figura abaixo.<sup>39,48</sup>

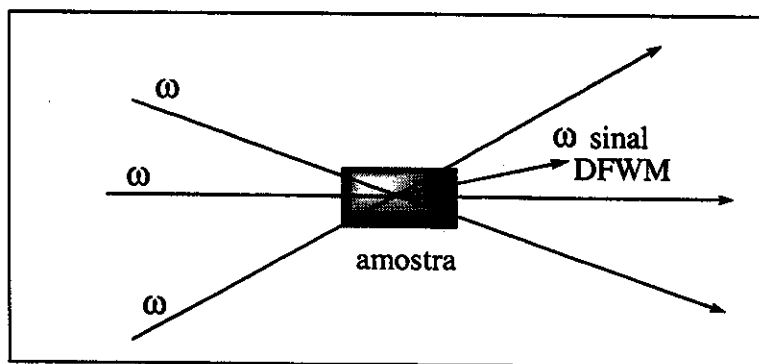


Figura V. 6. Ilustração esquemática para uma resposta de DFWM [ $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ ].<sup>48</sup>

Uma importante característica da técnica de DFWM é que ela permite avaliar a contribuição dos diferentes processos não-lineares na intensidade do índice de refração<sup>49</sup> de um meio, através do tempo de resposta do experimento.<sup>50</sup> As limitações da técnica de DFWM estão associadas ao tempo de resolução do experimento (da ordem de ps) e à necessidade de se controlar as condições experimentais (tipo de laser, duração do pulso, posição da amostra, etc.), uma vez que não-linearidades dinâmicas podem ser detectadas.

Desde a sua implementação por Hellwarth,<sup>51</sup> a técnica de DFWM tem sido utilizada por vários grupos de pesquisa na caracterização dos índices de refração não-lineares ( $n_2$ ) de diversas classes de compostos.<sup>41,52</sup>

### V.2.3. Chave óptica Kerr (OKG – Optical Kerr Gate).

A chave óptica Kerr é baseada na teoria do efeito eletro-óptico Kerr,<sup>†</sup> porém, na técnica de OKG a birefringência do meio é induzida através de uma fonte de luz.

Em linhas gerais, o experimento consiste em um feixe intenso de laser produzir uma birefringência óptica na amostra, que por sua vez, altera a polarização de um feixe de prova de pequena intensidade, permitindo a determinação do índice de refração não-linear ( $n_2$ ) do meio. A figura abaixo ilustra o esquema de um aparato para experimentos de OKG.

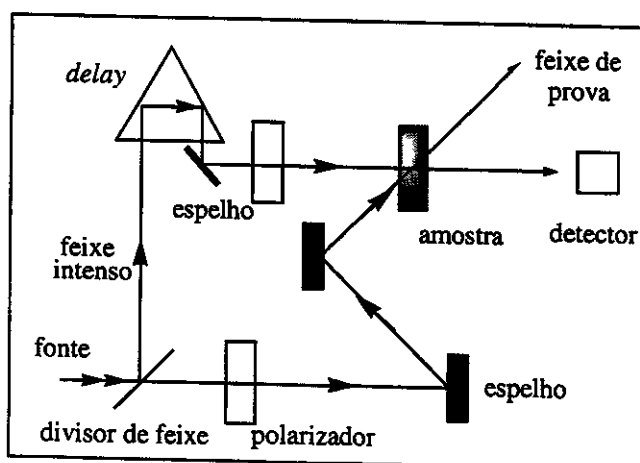


Figura V. 7. Esquema simplificado para um experimento de chave óptica Kerr (OKG).<sup>39</sup>

Nota-se que o atraso do feixe de maior intensidade permite obter informações sobre o tempo de resposta do meio.

Uma das dificuldades encontradas no uso desta técnica é a necessidade de se usar uma fonte de laser bastante estável com alta polarização, além de um meio isotrópico.

Mais detalhes a respeito da técnica<sup>53</sup> e sobre os compostos estudados com OKG podem ser encontrados na literatura.<sup>54</sup>

<sup>†</sup> Efeito eletro-óptico Kerr um campo elétrico de alta voltagem induz a birefringência do material.



#### V.2.4. Técnica de z-scan.

A técnica de *z-scan* foi introduzida em 1989 por Sheik-Bahae e col.<sup>55,56</sup> e, desde a sua implementação, tem sido muito utilizada no estudo do tensor  $\chi^{(3)}$ , pois além de ser bastante sensível, é capaz de fornecer, com relativa simplicidade, o sinal e a magnitude das partes real (refrativa) e imaginária (absortiva) da não-linearidade óptica. Ao longo dos anos, a técnica de *z-scan* tem sido empregada na caracterização das propriedades ópticas não-lineares de semicondutores,<sup>57</sup> vidros,<sup>58</sup> dendrímeros,<sup>59</sup> compostos orgânicos,<sup>60</sup> complexos organometálicos,<sup>40,61,62</sup> entre outros.<sup>63</sup>

Um experimento de *z-scan* consiste em passar um feixe de laser em uma amostra que se desloca ao longo do eixo focal de uma lente (eixo *z*), sendo o índice de refração não-linear ( $n_2$ ) do material alterado pela intensidade deste feixe incidente (equação V.5).

$$n = n_0 + n_2 \cdot I \quad (V.5)$$

Onde:  $n$  é o índice de refração total,  $n_0$  é o índice de refração linear,  $I$  é a intensidade da potência do feixe incidente na amostra e  $n_2$  é o índice de refração não-linear do material, associado à parte real de  $\chi^{(3)}$ .

Uma amostra com  $n_2$  maior que zero ( $n_2 > 0$ ) terá o comportamento de uma lente convergente, na qual a luz transmitida tende a se autofocalizar (*self-focusing*). Já o efeito de autodesfocalização (*self-defocusing*) é observado para amostras com  $n_2 < 0$ .

Em linhas gerais, o que se detecta na técnica de *z-scan* é a potência transmitida dada como a transmissão normalizada,  $[T(z)]$ , em função da posição da amostra. A Figura V. 8 a seguir ilustra esquematicamente um experimento de *z-scan* e a respectiva resposta não-linear para uma amostra com  $n_2 > 0$ .

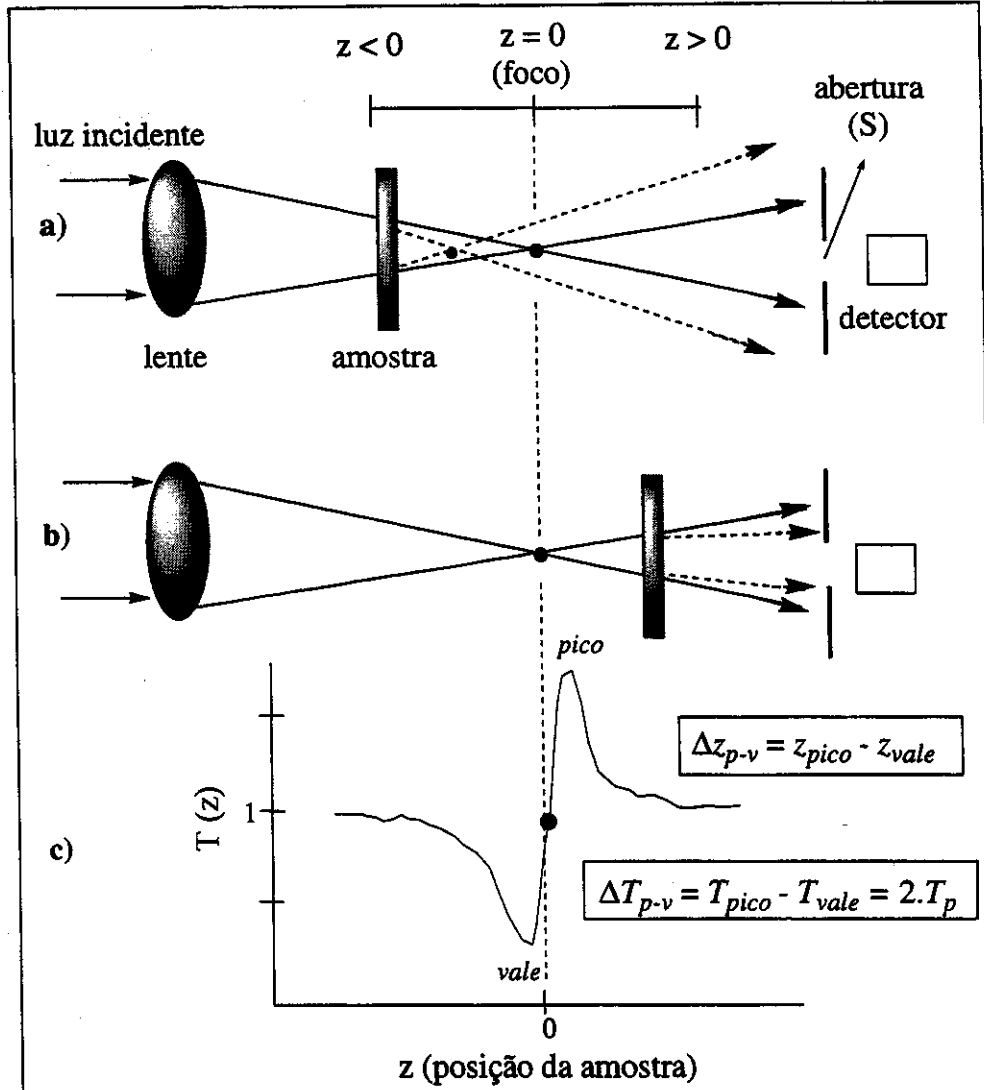


Figura V. 8. Experimento de z-scan em função da posição da amostra: a) antes do foco ( $z < 0$ ) e b) depois do foco ( $z > 0$ ); c) a respectiva resposta não-linear para uma amostra com  $n_2 > 0$ . Nestes experimentos considera-se uma abertura infinitesimal do diafragma ( $S \rightarrow 0$ ).<sup>55,56</sup>

Nas regiões mais distantes do foco ( $z \gg 0$  e  $z \ll 0$ ) e no foco ( $z = 0$ ) o efeito não-linear pode ser desprezado, resultando em  $T(z) \approx 1$ .

Considerando uma abertura (S) do diafragma infinitesimal ( $S \rightarrow 0$ ), quando uma amostra com  $n_2 > 0$  é colocada antes do plano focal ( $z < 0$ ), a focalização da luz ocorrerá antes de  $z = 0$ , o que faz com que o feixe se torne mais divergente, resultando numa diminuição na  $T(z)$  (vale na Figura V. 8.c). Por outro lado, se a amostra for colocada após o foco, o efeito não-linear provocará um aumento na intensidade da luz que chega ao detector, aumentando  $T(z)$  (pico na Figura V. 8.c).

O comportamento de uma amostra com  $n_2 < 0$  será exatamente oposto ao observado para  $n_2 > 0$ , ou seja, as posições de máximo e de mínimo de  $T(z)$  serão invertidas.

Através de aproximações adequadas, o índice não-linear  $n_2$  pode ser obtido por:

$$n_2 = \frac{\lambda \cdot \alpha_0}{0,812 \cdot \pi \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-\alpha_0 \cdot L})} \Delta T_{v-p} \quad (V.6)$$

onde:  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser incidente,  $\alpha_0$  é a absorção linear do composto,  $\Delta T_{v-p}$  é a diferença nos valores de transmissão nas regiões de *vale-pico*,  $I_0$  é a intensidade do laser incidente e  $L$  é a espessura da amostra (caminho óptico).

O coeficiente  $n_2$  pode também ser calculado através de comparações do  $\Delta T_{v-p}$  da amostra com o  $\Delta T_{v-p}$  de um composto padrão de  $n_2$  já conhecido, como por exemplo  $CS_2$ ,  $n_2^{(r)}$ , (para pulsos com duração de ps) ou sílica (pulsos de fs). A expressão V.7 abaixo descreve a relação entre  $n_2$  e  $n_2^{(r)}$ .

$$n_2 = n_2^{(r)} \cdot \frac{\Delta T_{v-p}}{\Delta T_{v-p}^{(r)}} \cdot \frac{L_{ef}^{(r)}}{L_{ef}} \cdot \frac{P^{(r)}}{P} \quad (V.7)$$

$$L_{ef} = \frac{(1 - e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0} \quad (V.8)$$

Onde:  $L_{ef}$  é o comprimento efetivo da amostra,<sup>64</sup>  $P$  é a potência da radiação incidida. O expoente (r) indica os valores da referência.

Se a abertura do diafragma (vide Figura V. 8) for ajustada de maneira que toda a luz possa ser detectada ( $S = 1$ ), o efeito de refração deixa de prevalecer e a transmissão será afetada, principalmente, pela absorção. Da mesma forma que a equação V.5 rege a parte real da não-linearidade óptica (refração), existe uma equação análoga que descreve a não-linearidade imaginária (absorção) do tensor  $\chi^{(3)}$ , a qual é mostrada a seguir.

$$\alpha \approx \alpha_0 + \alpha_2 \cdot I \quad (\text{V.9})$$

Onde:  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear e  $\alpha_2$  é o coeficiente de absorção não-linear associado à parte imaginária de  $\chi^{(3)}$ .

Uma curva típica de *z-scan* (com  $S = 1$ ) apresentando absorção não-linear maior que zero ( $\alpha_2 > 0$ ) é ilustrada abaixo.

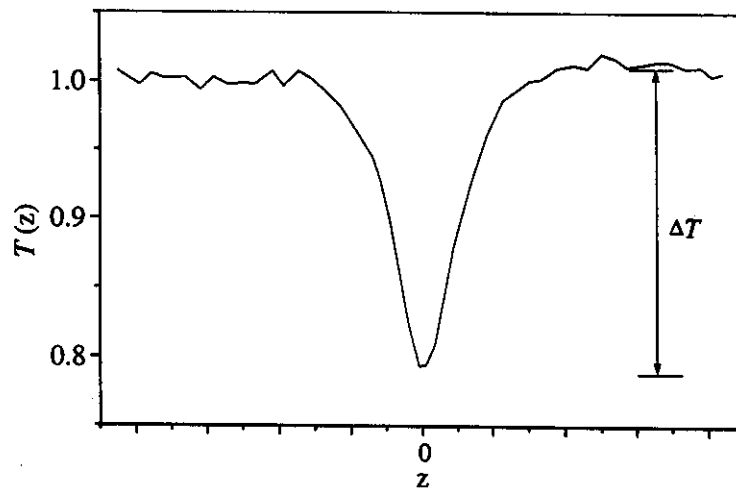


Figura V. 9. Curva de *z-scan* para uma amostra com  $\alpha_2 > 0$  ( $S = 1$ ).

Nos casos em que ocorrem efeitos de saturação, caracterizados por  $\alpha_2 < 0$ , o pico da curva de transmissão é dado no sentido contrário.

Conhecendo o valor de  $\Delta T$  ( $S = 1$ ) é possível, através de aproximações, calcular a absorção não-linear  $\alpha_2$  pela equação:

$$\alpha_2 = \frac{2^{2/3} \Delta T^{S=1}}{I_0 L_{ef}} \quad (\text{V.10})$$

onde:  $\Delta T^{S=1}$  é a transmissão normalizada para uma abertura  $S$  igual a 1,  $I_0$  é a intensidade do laser incidente e  $L_{ef}$  é o comprimento efetivo.

A técnica de *z-scan* é um método simples e rápido de medir uma mudança de fase do campo elétrico da luz, entretanto ela não fornece informações sobre o tempo de resposta e existem diversos fatores que podem prejudicar a confiabilidade dos dados por ela fornecidos, como por exemplo:<sup>65</sup>

1) a utilização incorreta do laser. Flutuações na intensidade e na potência do laser, e características temporais (tempo de duração e taxa de repetição) inadequadas são alguns fatores a serem observados.

2) a má qualidade das amostras, isto é, espessuras inadequadas e presença de defeitos.

Uma maneira de contornar algumas das limitações mencionadas consiste em comparar diretamente o valor da transmissão da amostra em estudo com valores padrão de transmissão,<sup>66</sup> como apontado na equação V.7.

#### V.2.5. Conclusões sobre as técnicas.

Todas as medidas são relativas a um material de referência, e diferentes técnicas podem requerer diferentes padrões: *EFISH* (quartzo), *THG* (vidro 'BK-7'), *DFWM* e *OKG* ( $\text{CS}_2$ ) e *z-scan* ( $\text{CS}_2$  ou sílica).

É muito difícil comparar diretamente as respostas não-lineares dos materiais examinados com as diferentes técnicas de espectroscopia não-linear de 3ª ordem, porque:

1) a susceptibilidade de 3ª ordem depende fortemente do comprimento de onda, da taxa de repetição e da duração do pulso do laser. Entre vários fenômenos, a absorção multifotônica, contribuições térmicas e orientacionais podem dificultar a análise de  $\chi^{(3)}$ .<sup>39,41,67</sup>

2) diferentes mecanismos de não-linearidade proporcionam diferentes contribuições à susceptibilidade  $\chi^{(3)}$ .<sup>50</sup>

Por fim, a avaliação da resposta não-linear de um composto torna-se mais confiável quando se combinam resultados provenientes das diferentes técnicas, em diferentes condições experimentais (frequência de excitação do laser, taxas de repetição, etc.).

### V.3. Resultados e Discussão.

#### V.3.1. Tentativas de determinação da hiperpolarizabilidade molecular $\beta$ dos complexos trinucleados de rutênio pela técnica de Espalhamento hiper-Rayleigh (HRS).

Concluiu-se, no capítulo IV, que os clusters  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{RCCR}')] \text{ (1)}$  e  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_n\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})] \text{ [n= 0 (2); n=1 (3)]}$  comportam-se como sistemas do tipo *push-pull* (D- $\pi$ -A), desta maneira objetivou-se estudar o espalhamento incoerente de geração de 2º harmônico por estes clusters.

As medidas de HRS foram realizadas com um laser de Nd:YAG 1064 nm, operando com uma taxa de repetição de 5 Hz e pulsos de 10 ns. Os experimentos, utilizando laser com pulsos de ns e energia na faixa de 20 mJ, não foram bem sucedidos, levando todas as amostras à decomposição, instantaneamente. Foi portanto, impossível realizar as medidas, mesmo filtrando a amostra continuamente.<sup>68</sup> A potência máxima suportada pelos complexos ficou na faixa de 3 mJ, no entanto para tal energia não foi possível constatar a geração do 2º harmônico.

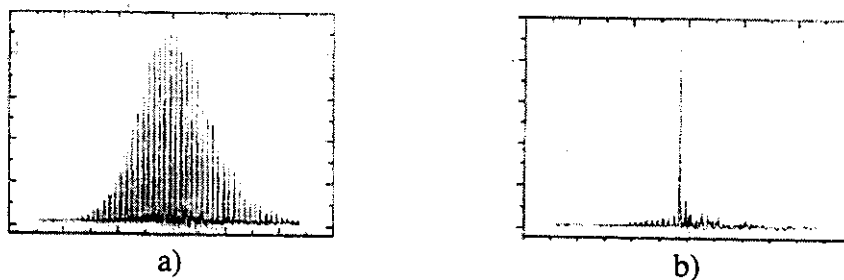
Trens de pulsos da ordem de ns podem promover efeitos de lente térmica nas amostras.<sup>69</sup> Ligações metal-metal e a relativa facilidade dos compostos em sofrer reações fotolíticas, com a dissociação do CO e clivagem da ligação metal-metal,<sup>70</sup> podem ter contribuído para o efeito da lente térmica e a posterior decomposição dos produtos.

Além do efeito térmico, outro fator que poderia ter levado à decomposição dos complexos seria uma possível absorção linear destas espécies na região de 1100 nm. No entanto, esta hipótese foi descartada, pois foi constatado, por espectroscopia no IV próximo, que as amostras são transparentes nesta faixa espectral.

Para se contornar esses problemas, poderia se utilizar um laser pulsado com duração temporal de fs (Ti:Safira) nos estudos da hiperpolarizabilidade  $\beta$  destes compostos, uma vez que pulsos de fs não levariam o aquecimento da amostra,<sup>71</sup> e permitiriam separar temporalmente o sinal de HRS das outras contribuições ressonantes (seção V.1.3).

### V.3.2. Determinação dos índices de refração ( $n_2$ ) e absorção ( $\alpha_2$ ) não-lineares pela técnica de z-scan.

Para os experimentos de z-scan utilizou-se como fonte de luz o segundo harmônico ( $\lambda = 532$  nm) de um laser de Nd:YAG, emitindo trens de aproximadamente 20 pulsos, sendo a separação entre os pulsos de 10 ns. Para se medir coeficientes não-lineares associados a processos rápidos (ps) de origem eletrônica ou nuclear e evitar prováveis efeitos de lente térmica na amostra, empregou-se um modulador eletroóptico, cuja função foi selecionar um único pulso com duração temporal de 70 ps. As figuras abaixo ilustram esquematicamente a seleção mencionada.



**Figura V. 10.** Utilização de pulsos selecionados na técnica de z-scan para eliminar efeitos térmicos na amostra. a) trem de pulsos; b) seleção de um único pulso, com duração temporal de ps. A magnitude do pulso selecionado é cerca de duas ordens de grandeza maior que os pulsos extintos.

A seleção de pulsos individuais da ordem de ps possibilitou a realização das medidas, evitando a decomposição dos complexos, diferentemente do que aconteceu com a técnica de HRS.

Como os complexos apresentaram comportamento eletrônico no UV-vis (capítulo IV – seção IV.2) bastante semelhante, independentemente do alquino coordenado ou das alterações eletrônicas realizadas no poliedro metálico de rutênio, a possibilidade das respostas de óptica não-linear serem semelhantes era significativa. Por esta razão, optou-se por estudar alguns compostos representativos ilustrados na Figura V. 11 a seguir.

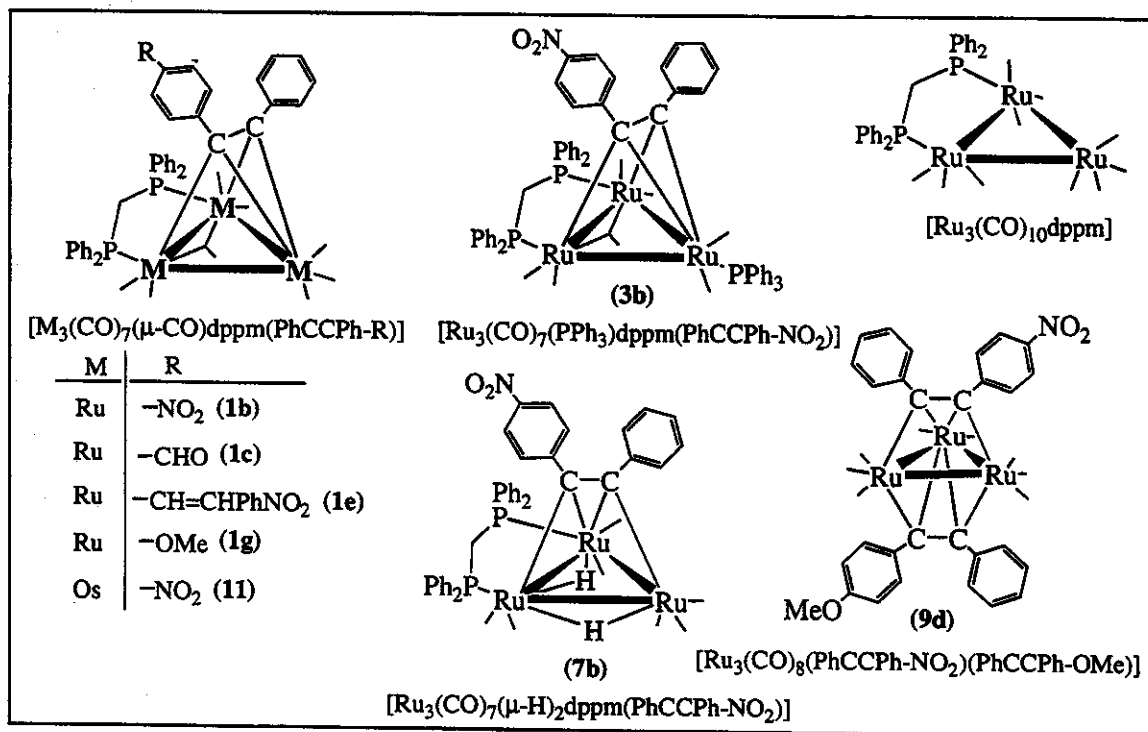


Figura V. 11. Clusters investigados pela técnica de z-scan.

A série  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-R})]$  (1) foi escolhida devido ao menor número de etapas envolvidas nas sínteses destes compostos e por serem obtidos em bons rendimentos (capítulo III). Resolveu-se investigar os clusters 3b, 7b e 9d para comparação, visto que eles apresentaram comportamentos eletroquímicos bastante diferentes (capítulo IV – seção IV.3.3.3). Para analisar o efeito do metal nos coeficientes não-lineares estudou-se o derivado de ósmio  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$  (11) iso-estrutural ao composto 1b. E por último, o cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$  foi investigado para verificar a contribuição desempenhada pelo alquino coordenado.

As medidas dos compostos foram realizadas em solução de tolueno de concentração média de  $10^{17}$  moléculas/cm<sup>3</sup>. Todos os compostos exibiram coeficientes de absorção linear ( $\alpha_0$ ) inferiores a  $1 \text{ cm}^{-1}$  no comprimento de onda de 532 nm e, nas condições estudadas, o sinal não-linear referente ao solvente foi desprezado.

Empregou-se CS<sub>2</sub> como referência para as medidas, o qual exibiu um coeficiente não-linear  $n_2$  igual a  $3,1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2\text{W}^{-1}$ .



Através das curvas obtidas com a abertura do diafragma  $S \rightarrow 0$  e  $S = 1$ , pôde-se dividir os resultados obtidos em dois grupos.

1) Os clusters  $[M_3(CO)_8dppm(PhCCPh-R)]$  [ $M = Ru$  (**1**);  $M = Os$  e  $R = -NO_2$  (**11**)] e  $[Ru_3(CO)_7PPh_3dppm(PhCCPh-NO_2)]$  (**3b**) apresentaram curvas características de coeficientes  $n_2 < 0$  (autodesfocalizador) e  $\alpha_2 > 0$ .

2) Nos casos dos clusters  $[Ru_3(CO)_7(\mu-H)_2dppm(PhCCPh-NO_2)]$  (**7b**),  $[Ru_3(CO)_8(PhCCPh-NO_2)(PhCCPh-OMe)]$  (**9d**) e  $[Ru_3(CO)_{10}dppm]$ , as curvas referentes a  $n_2$  e  $\alpha_2$  exibiram apenas um vale.

As figuras abaixo ilustram as curvas obtidas para **3b**, de perfis similares às curvas dos compostos **1** e **11**.

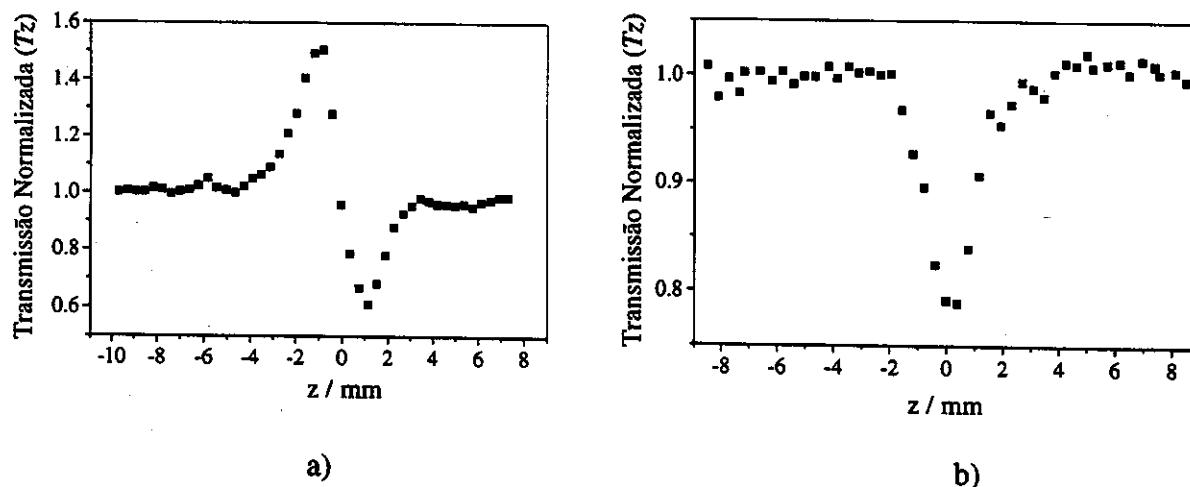


Figura V. 12. Curvas de z-scan: a) refração não-linear ( $n_2$ ,  $S \rightarrow 0$ ); b) absorção não-linear ( $\alpha_2$ ,  $S = 1$ ) de  $[Ru_3(CO)_7PPh_3dppm(PhCCPh-NO_2)]$  (**3b**).

Há casos em que o efeito de absorção não-linear se manifesta tornando assimétrica a curva de z-scan com  $S \rightarrow 0$ , como por exemplo, aumentando o vale e diminuindo o pico. Muitas vezes, para contornar este problema, basta dividir a curva obtida com  $S \rightarrow 0$  pela curva com  $S = 1$  e, a partir do gráfico resultante, simétrico, determinar  $n_2$ . No entanto, para os clusters **7b**, **9d** e  $[Ru_3(CO)_{10}dppm]$ , a divisão da curva  $S \rightarrow 0$  pela curva  $S = 1$  não gerou uma curva simétrica, e levou apenas à diminuição da intensidade da transmissão (*vale*), como pode ser observado na figura a seguir.

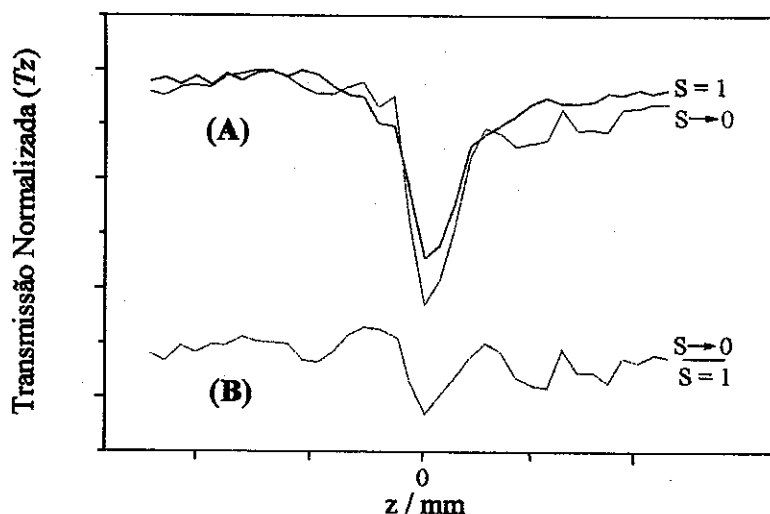


Figura V. 13. Curvas de *z-scan* do complexo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$  (7b) (A) similares às dos compostos 9d e  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$ . A divisão da curva  $S \rightarrow 0$  pela curva  $S=1$  não gerou uma curva simétrica com *pico e vale* (B).

Esses resultados indicam que a parte imaginária (absorção) de  $\chi^{(3)}$  para esses complexos {7b, 9d e  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$ } domina a não-linearidade óptica,<sup>72</sup> embora outros mecanismos associados a transições próximas à ressonância ou interações elétron-fóton não estejam descartados.<sup>73</sup>

Os estudos desenvolvidos pela técnica de voltametria cíclica (capítulo IV – seção IV.3) mostraram que os clusters 1 e 3b<sup>†</sup> apresentam comunicação eletrônica entre o poliedro metálico e o grupo substituinte presente no alquino, e que a adição oxidativa de  $\text{H}_2$  ao poliedro metálico, formando o complexo 7b, anula esta interação. Como não exhibe comunicação eletrônica entre os seus centros redox, 7b apresenta-se eletronicamente como uma molécula composta por dois fragmentos isolados, o poliedro metálico e o alquino  $\text{PhCCPhNO}_2$  (I). Cromóforos não-estendidos apresentam baixos coeficientes não-lineares,<sup>74</sup> o que explica que as respostas não-lineares de 7b e do cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$  tenham sido semelhantes. O mesmo raciocínio pode ser aplicado ao complexo 9d, embora neste caso, ainda haja dúvida à respeito da ausência de comunicação eletrônica entre os alquinos e a base metálica.

<sup>†</sup> Os resultados relatados na literatura para o cluster  $[\text{Os}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$  são semelhantes aos observados para o cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\text{dppm}(\text{PhCCPh})]$ . L. Pospisil, J. Fiedler, D. Osella, C. Nervi, *J. Electroanal. Chem.* 1996, 412, 147.

Baseado nos dados eletroquímicos e sabendo-se que as absorções lineares  $\alpha_0$  (em 532 e 262 nm) dos compostos são semelhantes, sugere-se que a deslocalização eletrônica entre os sítios redox foi pelo menos em parte o fator responsável pelo acréscimo do índice de refração não-linear, nos casos dos compostos **1b**, **1c**, **1e**, **1g**, **3b** e **11**.

Conhecendo os valores de  $\Delta T^{S \rightarrow 0}$ ,  $\Delta T^{S=1}$ , dos coeficientes de absorção linear ( $\alpha_0$ ) e da intensidade do laser incidente ( $I_0$ ), é possível, empregando-se as equações V.7, V.8 e V.10, chegar aos coeficientes de refração ( $n_2$ ) e absorção ( $\alpha_2$ ) não-lineares dessas amostras. A Tabela V. 1 mostra os coeficientes não-lineares obtidos.

Para o cálculo da intensidade do laser incidente utilizou-se a expressão aproximada:

$$I_0 \cong \frac{10 \Delta T^{CS_2}}{L} \quad (V.11)$$

onde:  $\Delta T^{CS_2}$  é a transmissão normalizada do  $CS_2$  (referência),  $L$  é o caminho óptico em mm.  $I_0$  em unidade de  $GW/cm^2$ . Nas medidas utilizou-se uma cubeta de caminho óptico de 1 mm.

Tabela V. 1. Índices de refração ( $n_2$ ) e absorção ( $\alpha_2$ ) não-lineares obtidos pela técnica de *z-scan*.

Composto	$\alpha_0$ ( $m^{-1}$ ) 532 nm	$\alpha_2$ ( $10^{-11} mW^{-1}$ )	$n_2$ ( $10^{-18} m^2W^{-1}$ )
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPh-NO <sub>2</sub> )] ( <b>1b</b> )	60	1	-2,4
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPh-CHO)] ( <b>1c</b> )	60	0,7	-2,4
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPhCH=CHPh-NO <sub>2</sub> )] ( <b>1e</b> )	90	1,2	-2,5
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPh-OMe)] ( <b>1g</b> )	60	0,8	-2,4
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> PPh <sub>3</sub> dppm(PhCCPh-NO <sub>2</sub> )] ( <b>3b</b> )	70	0,7	-4,2
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> ( $\mu$ -H) <sub>2</sub> dppm(PhCCPh-NO <sub>2</sub> )] ( <b>7b</b> )	40	1,4	—
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPh-NO <sub>2</sub> )(PhCCPh-OMe)] ( <b>9d</b> )	60	1,5	—
[Os <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPh-NO <sub>2</sub> )] ( <b>11</b> )	100	0,6	-2,8
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> dppm]	20	1,4	—

$I_0 \approx 6.10^{13} Wm^{-2}$ . Em tolueno, concentração média igual a  $2.10^{17}$  moléculas/cm<sup>3</sup>.  $\lambda_{laser} = 532$  nm. Erros experimentais nos coeficientes não-lineares  $\pm 15\%$ .

Os resultados obtidos indicam que os compostos **1b**, **1c**, **1e**, **1g** e **11** apresentaram as mesmas respostas não-lineares, independentemente do alquino coordenado ou do metal da base metálica, estando as pequenas diferenças dentro do erro experimental da medida. Para **3b** a maior densidade eletrônica no poliedro metálico pode ter causado o pequeno aumento observado no  $n_2$ .

As absorções não-lineares dos clusters **7b**, **9d** e  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$  foram as mais intensas, o que pode estar associada a maior capacidade de absorção de dois fótons destes complexos.

Como mencionado na seção V.2.5, a comparação numérica entre as respostas não-lineares de 3ª ordem não é uma tarefa trivial, uma vez que inúmeros fatores (efeitos térmicos, absorção multifotônica, comprimento de onda do laser incidente, etc) podem levar a discrepâncias nos valores experimentais, inclusive quando se utiliza a mesma técnica. Para efeito de ilustração, encontram-se na figura a seguir alguns exemplos descritos na literatura com os respectivos coeficientes não-lineares.<sup>75,76,77,78</sup>

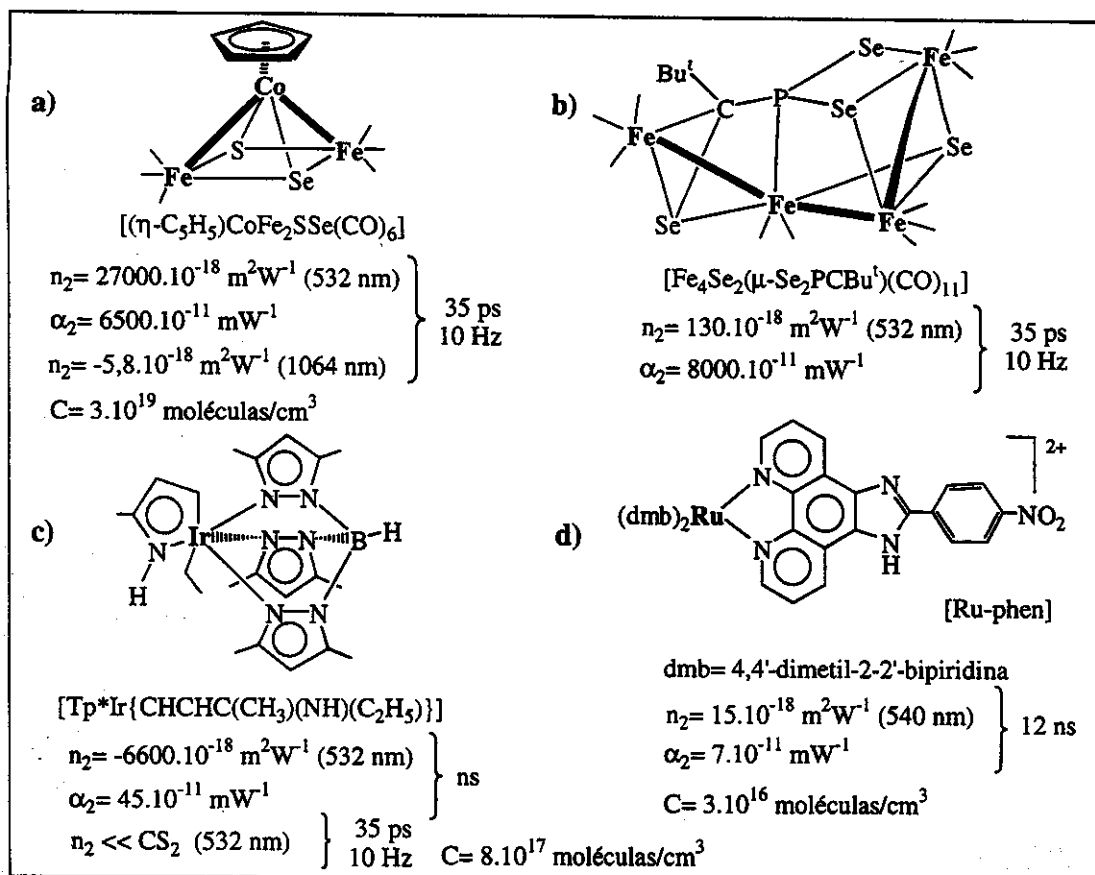


Figura V. 14. Compostos estudados pela técnica de *z-scan* e os respectivos coeficientes não-lineares.

O composto  $[\text{CpCoFe}_2\text{SSe}(\text{CO})_6]$  (Figura V. 14a) estudado por Mathur e col.<sup>75</sup> apresenta um dos maiores índices  $n_2$  verificados na literatura,<sup>75,79</sup> em torno de quatro ordens de grandeza superior ao de 3b. No entanto, a medida foi realizada empregando uma solução bem mais concentrada ( $\approx 100$  vezes). Outra observação importante relativa à medida do composto  $[\text{CpCoFe}_2\text{SSe}(\text{CO})_6]$  refere-se ao comprimento de onda do laser utilizado na medida. Quando a medida não-linear foi realizada com um laser de  $\lambda = 1064$  nm, o índice  $n_2$  diminuiu quatro ordens de grandeza, indicando que a contribuição ressonante em 532 nm é bastante intensa.

No caso do segundo exemplo  $\{[\text{Fe}_4\text{Se}_2(\mu\text{-Se}_2\text{PCBu}^t)(\text{CO})_{11}]\}$  – Figura V. 14b} os coeficientes  $n_2$  e  $\alpha_2$  também são bastante elevados, porém os autores não chegaram a mencionar a concentração da amostra na medida.<sup>76</sup>

É comum, a realização de experimentos utilizando lasers com pulsos de duração de ns, porém nesta escala de tempo, a contribuição térmica pode levar a coeficientes superestimados. O composto  $[\text{Tp}^*\text{Ir}\{\text{CHCHC}(\text{CH}_3)(\text{NH})(\text{C}_2\text{H}_5)\}]$  (Figura V. 14c) pode se enquadrar neste exemplo, uma vez que apresentou um valor de  $n_2$  elevado, quando foram empregados pulsos com duração de ns, mas quando foram utilizados pulsos de ps, a resposta não-linear foi bem menor que a do  $\text{CS}_2$ .<sup>77</sup>

Diante da dificuldade de se comparar diferentes respostas obtidas em diferentes condições de análise é importante definir figuras de mérito. Stegeman<sup>41,80</sup> definiu várias figuras de mérito adimensionais que correlacionam grandezas lineares e não-lineares, que são úteis quando se deseja otimizar compostos que visam aplicações ópticas.

Baseada na equação V.9 ( $\alpha \approx \alpha_0 + \alpha_2 I$ ), duas figuras de mérito podem ser definidas.

- 1) Quando  $\alpha_0 \gg \alpha_2 I$ :

$$W = \frac{n_2 \cdot I}{2\alpha_0 \lambda} \quad (\text{V.12})$$

- 2) Quando  $\alpha_2 I \gg \alpha_0$ :

$$T = \frac{2\alpha_2 \lambda}{n_2} \quad (\text{V.13})$$

onde:  $I$  é intensidade do laser ( $1 \text{ GW/cm}^2$ ) e  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser. Utiliza-se para o cálculo das figuras de mérito o módulo dos coeficientes  $n_2$  e  $\alpha_2$ .

Outras figuras de mérito podem ser definidas para absorções de três ou quatro fótons, porém as contribuições das absorções multifotônicas de ordens superiores a três são geralmente insignificantes.<sup>41</sup>

Geralmente, as condições exigidas para sistemas totalmente ópticos são:  $W > 1$  e  $T < 1$ , além de tempos de resposta ultra-rápidos ( $< \text{ps}$ ). A tabela a seguir mostra alguns compostos estudados e as respectivas figuras de mérito.

Tabela V. 2. Figuras de mérito de diferentes classes de compostos.

Composto	$n_2 \times 10^{-18}$ ( $\text{m}^2\text{W}^{-1}$ )	$\alpha_0$ ( $\text{m}^{-1}$ )	W	T	$\lambda$ (nm)	Ref.
GaAs	-30	100	$< 2,8$	$> 17$	1064	41
AlGaAs ( <i>bandgap</i> 750 nm)	20	10	8	$< 0,3$	1560	41
SiO <sub>2</sub>	0,02	$10^{-4}$	$> 103$	$<< 1$	$> 1064$	41
RN <i>Corning</i>	1,3	1	12	$< 0,1$	1064	41
DANS (polímero) <sup>a</sup>	8	$< 20$	$> 3,8$	$\approx 1$	1060	41
Poli-4BCMU -(RC-C $\equiv$ C-CR)- <sup>b</sup>	5	$< 20$	$> 2,5$	$< 1$	1310	41
PTS (cristal) <sup>c</sup>	-200	80	23	4	1064	41
[CpCoFe <sub>2</sub> SSe(CO) <sub>6</sub> ]	27000	—	—	2,56	532	75
[Fe <sub>4</sub> Se( $\mu$ -Se <sub>2</sub> PCBu <sup>†</sup> )(CO) <sub>11</sub> ]	130	380	6,5	3,2	532	76
{Tp*Ir[CHCHC(CH <sub>3</sub> )(NH)(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )]}	-6600	—	—	0,07	532	77
[Ruphen] (Figura V. 14d)	-15	140	$\approx 1$	5,3	540	78
[W <sub>2</sub> Ag <sub>4</sub> S <sub>8</sub> (AsPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	60	11	50	50,5	532	79
[Et <sub>4</sub> N][WOS <sub>3</sub> (CuI) <sub>3</sub> ( $\mu_2$ -I)].2H <sub>2</sub> O	-5	8,3	5,6	21,3	532	81
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPhNO <sub>2</sub> )] ( <b>1b</b> )	-2,4	60	0,4	4,4	532	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPhCHCHPhNO <sub>2</sub> )] ( <b>1e</b> )	-2,5	90	0,2	5,1	532	
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> (PPh <sub>3</sub> )dppm(PhCCPhNO <sub>2</sub> )]( <b>3b</b> )	-4,2	70	0,6	1,7	532	
[Os <sub>3</sub> (CO) <sub>8</sub> dppm(PhCCPhNO <sub>2</sub> )] ( <b>11</b> )	-2,8	100	0,3	2,3	532	

Objetivos:  $W > 1$  e  $T < 1$ , considerando  $I_0 = 1.10^{-13} \text{ W/m}^2$ . a) DANS: diaminanitroestilbeno;

b) R= n-BuO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>NHCO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-; c) PTS: polidiacetileno *p*-tolueno sulfonato.

De acordo com os dados apresentados na tabela V.2, observa-se que a maior limitação dos compostos orgânicos e organometálicos é que, em geral, não fornecem baixos valores de T, ou seja, a limitação está associada à absorção não-linear.

Apesar dos valores das figuras de mérito obtidos para os derivados de rutênio não serem comparativamente altos, constatou-se uma tendência de otimização em direção ao complexo  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{PhCCPhNO}_2)]$  (3b). Aumentando a concentração dos compostos ou incorporando-os em uma matriz sólida de forma orientada ao longo de um eixo principal é possível promover um aumento substancial do índice de refração não-linear<sup>73</sup> e consecutivamente obter melhores valores para a figura de mérito T.

Outra grandeza de interesse que pode ser calculada conhecendo-se os índices  $n_2$  e  $\alpha_2$  é a susceptibilidade efetiva de  $\chi^{(3)}$ , a qual é definida pela equação V.14 a seguir:<sup>78,81</sup>

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{\left| \frac{c \cdot \lambda \cdot n_0^2}{64 \pi^3} \alpha_2 \right|^2 + \left| \frac{c \cdot n_0^2}{16 \pi^2} n_2 \right|^2} \quad (\text{V.14})$$

onde:  $|\chi^{(3)}|$  é o módulo da susceptibilidade de 3ª ordem,<sup>§</sup> c é a velocidade da luz,  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser utilizado na medida e  $n_0$  é o índice de refração linear da amostra.

O módulo da susceptibilidade  $\chi^{(3)}$  é composto pelas partes real  $[\text{Re}\chi^{(3)}]$  e imaginária  $[\text{Im}\chi^{(3)}]$  da não-linearidade óptica, sendo esta relação descrita pela equação V.15 abaixo:<sup>56,82</sup>

$$\text{Re}\chi^{(3)} = \frac{4\pi n_2}{\lambda \alpha_2} \cdot \text{Im}\chi^{(3)} \quad (\text{V.15})$$

onde:  $\text{Re}\chi^{(3)}$  é a parte real da susceptibilidade  $|\chi^{(3)}|$ ,  $\text{Im}\chi^{(3)}$  é a parte imaginária de  $|\chi^{(3)}|$  e  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser.

A substituição dos coeficientes  $n_2$  e  $\alpha_2$  de 1b, 1c, 1e, 1g, 3b e 11, na equação V.15, permitiu concluir que o  $|\chi^{(3)}|$  destes complexos é praticamente igual à sua parte real, pois

<sup>§</sup>  $\chi$  (esu) =  $\chi/4\pi$  (SI).

$\text{Re}\chi^{(3)}$  é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que  $\text{Im}\chi^{(3)}$ . Já para os complexos **7b**, **9d** e  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$  o  $|\chi^{(3)}|$  é dominado pela  $\text{Im}\chi^{(3)}$ .

A partir de  $|\chi^{(3)}|$ , é possível avaliar o módulo da hiperpolarizabilidade molecular cúbica efetiva, dada por:

$$|\chi^{(3)}| = N f^4 |\gamma| \quad (\text{V.16})$$

$$f = \left( \frac{n_0^2 + 2}{3} \right) \quad (\text{V.17})$$

onde:  $|\gamma|$  é o módulo da hiperpolarizabilidade molecular efetiva cúbica,  $f$  é o fator de campo local,  $N$  é o número de moléculas na solução por  $\text{cm}^3$  e  $n_0$  é o índice de refração linear da amostra.

Na equação V.16, a contribuição  $|\gamma|$  do solvente foi desprezada, e por se tratar de soluções diluídas, utilizou-se o índice de refração linear do solvente como  $n_0$ . A tabela V.3 exibe os resultados obtidos de  $|\chi^{(3)}|$  e  $|\gamma|$  a partir das equações V.15 e V.16.

Tabela V. 3. Módulo da susceptibilidade efetiva  $|\chi^{(3)}|$  e a hiperpolarizabilidade molecular efetiva  $|\gamma|$ .

Composto	$ \chi^{(3)} $ ( $10^{-13}$ esu)	$ \gamma $ ( $10^{-30}$ esu)
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$ ( <b>1b</b> )	8,3	1
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-CHO})]$ ( <b>1c</b> )	8,2	1
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPhCH=CHPh-NO}_2)]$ ( <b>1e</b> )	8,6	1
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-OMe})]$ ( <b>1g</b> )	8,2	1
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$ ( <b>3b</b> )	14,2	1,9
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_7(\mu\text{-H})_2\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$ ( <b>7b</b> )	2	0,25
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)(\text{PhCCPh-OMe})]$ ( <b>9d</b> )	2	0,25
$[\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$ ( <b>11</b> )	9,5	1,1
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$	2	0,25

Concentração média igual a  $2 \cdot 10^{17}$  moléculas/ $\text{cm}^3$ .



Existem muitas controvérsias sobre a magnitude de  $\chi^{(3)}$  e  $\gamma$ , na literatura,<sup>83</sup> e flutuações nos valores podem chegar a até seis ordens de grandeza, como pode ser observado na tabela V.4 para o composto C<sub>60</sub>. Como já foi mencionado (seção V.2.5), a medida de  $\chi^{(3)}$  depende do estado do material, da técnica empregada, do comprimento de onda do laser, entre outros fatores. A Tabela V. 4 mostra os valores de  $\gamma$  de alguns compostos.

Tabela V. 4. Exemplos de compostos com os seus respectivos  $\gamma$ .

Composto	$\gamma \cdot 10^{-30}$ esu	técnica ( $\lambda$ )*	Ref.
$\beta$ -caroteno	0,01	THG (1064)	84
C <sub>60</sub> (solução)	110	DFWM (1064)	85
C <sub>60</sub> (solução)	0,00075	EFISH (1064)	86
C <sub>60</sub> (filme)	0,00043	THG (1320)	87
C <sub>60</sub> (filme)	0,0003	DFWM (1064)	88
[CpRu(C $\equiv$ CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C $\equiv$ CC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> )(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,00047	z-scan (800)	61, 89
[Cp <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> ( $\mu$ -S)( $\mu$ -Te)( $\mu$ -SPh) <sub>2</sub> ]	1,21	DFWM (532)	62
[CpCoFe <sub>2</sub> SSe(CO) <sub>6</sub> ]	90	z-scan (532)	75
[Ruphen] (Figura V. 14d)	65	z-scan (540)	78
[Et <sub>4</sub> N][WOS <sub>3</sub> (CuI) <sub>3</sub> ( $\mu$ -I)].2H <sub>2</sub> O	28	z-scan (532)	81
cis-[Mo(CO) <sub>4</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,17	z-scan (532)	61, 90
[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> (PPh <sub>3</sub> )dppm(PhCCPhNO <sub>2</sub> )] (3b)	1,9	z-scan (532)	

\*  $\lambda$ = comprimento de onda do laser incidente. Para solventes, em geral, o valor de  $\gamma$  é de aproximadamente  $10^{-36}$  esu.<sup>10a, 47a</sup>

O  $\beta$ -caroteno tem sido estudado por vários grupos de pesquisa,<sup>84,91</sup> e é, reconhecidamente, uma das moléculas com maior hiperpolarizabilidade molecular  $\gamma$  ( $10^{-32}$  esu) quando as medidas são realizadas com laser de Nd:YAG ( $\lambda$ : 1064 nm). Os demais valores, em  $\lambda$  igual a 532 nm, podem estar associados a contribuições ressonantes.

Para definir se a origem da não-linearidade dos compostos de rutênio estudados é ressonante ou não-ressonante, seria necessário realizar os experimentos com lasers de

diferentes comprimentos de onda. Quando o efeito não-linear depende do  $\lambda$  do laser incidente, a não-linearidade óptica apresenta contribuições ressonantes.<sup>77</sup>

Comparando os valores obtidos de  $\gamma$ , com lasers de  $\lambda$  igual a 532 nm, observa-se que o cluster **3b** apresenta resposta não-linear de magnitude próxima à dos demais compostos mostrados na tabela V.4, sugerindo que estudos de outras propriedades óptica deste composto (**3b**) deveriam ser realizadas.

#### ***V.4. Parte Experimental.***

##### ***V.4.1. Compostos estudados.***

As sínteses dos clusters de rutênio estão descritas no capítulo III. O complexo  $[\text{Os}_3(\text{CO})_8\text{dppm}(\text{PhCCPh-NO}_2)]$  (**11**) foi sintetizado de acordo com procedimentos descritos na literatura.<sup>92</sup>

##### ***V.4.2. Estudos de espalhamento hiper-Rayleigh (HRS).***

As medidas de *HRS* foram realizadas no departamento de química fundamental da UFPe, sob a supervisão do Prof. Dr. Dmitri Petrov. Foi utilizado um laser de Nd:YAG (1064 nm), operando com uma taxa de repetição de 5 Hz e pulsos de 10 ns, com energia na faixa de 20 mJ.

Os clusters **1b**, **1e**, **3b**, **7b**, **11** e  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\text{dppm}]$  foram escolhidos para se realizar as medidas de *HRS*. Os compostos foram solubilizados em tolueno, resultando em soluções com concentração média de  $10^{18}$  moléculas/cm<sup>3</sup>. Também foram realizadas medidas em soluções de  $10^{19}$  a  $10^{20}$  moléculas/cm<sup>3</sup>. Antes de iniciar as medidas, todas as soluções foram filtradas com filtro do tipo *millipore* ( $< 5\mu\text{m}$ ), para se retirar possíveis impurezas não solubilizadas pelo tolueno. Cubetas de quartzo de caminho óptico de 1cm foram utilizadas.

Todas as amostras decompuseram-se instantaneamente sob radiação de energia de 20 mJ. Variou-se a potência do laser incidida no composto, alterando a posição da amostra em relação ao foco do laser. Apenas quando a energia incidente ficou na faixa de 3 mJ, as amostras não foram levadas à decomposição, no entanto, nesta energia, não foi possível detectar a geração do 2º harmônio incoerente.

#### ***V.4.3. Estudos dos coeficientes de absorção e refração não-lineares pela técnica de z-scan.***

Os experimentos de *z-scan* foram realizados no departamento de física da UFPe, em colaboração com o Dr. Renato E. Araújo, e supervisão do Prof. Dr. Anderson Gomes.

Para os experimentos de *z-scan* utilizou-se como fonte de luz o segundo harmônico (532 nm) de um laser de Nd:YAG (*Quantronix*, modelo 416), operando em regime *Q-switched* e *mode-locked*, com taxas de repetição variando entre 1 e 10 Hz, emitindo trens de aproximadamente 20 pulsos, cada pulso com duração de 70 ps. Foi utilizado um modulador eletroóptico a fim de selecionar pulsos individuais de 70 ps a partir dos trens emitidos pelo laser. Os pulsos foram detectados por um fotodetector de silício rápido acoplado a um osciloscópio digital. Foi utilizado um *Boxcar* acoplado a um microcomputador para o processamento das respostas.

As medidas foram realizadas em solução de tolueno, com concentração molecular média de  $2.10^{17}$  moléculas/cm<sup>3</sup>, em uma cela de 1mm de espessura, utilizando CS<sub>2</sub> como referência para o ajuste da potência do laser. As medidas foram realizadas em triplicata, sendo os erros experimentais ( $\pm 15\%$ ) calculados a partir da média das três medidas.

### V.5. Bibliografia.

- <sup>1</sup> S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **1968**, 39, 3798.
- <sup>2</sup> S. K. Kurtz, J. Pougherty, *J. Appl. Cryst.* **1976**, 9, 145.
- <sup>3</sup> I. R. Whittall, M. G. Humphrey, A. M. McDonagh, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 291.
- <sup>4</sup> a) W. Chiang, D. Vanengen M. E. Thompson, *Polyhedron* **1996**, 15, 2369; b) C. C. Frazier, M. A. Harvey, M. P. Cockerham, H. M. Hand, E. A. Chauchard, C. H. Lee, *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 5703; c) D. F. Eaton, A. G. Anderson, W. Tam, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1886.
- <sup>5</sup> a) M. L. H. Green, S. R. Marder, M. E. Thompson, J. A. Bandy, D. Bloor, P. V. Kolinsky, R. J. Jones, *Nature* **1987**, 330, 360; b) J. Heck, S. Dabek, T. Meyer-Friedrichsen, H. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1217.
- <sup>6</sup> A. R. Dias, M. H. Garcia, J. C. Rodrigues, M. L. H. Green, S. M. Kuebler, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 241.
- <sup>7</sup> J. Zyss, I. Ledoux, J. -F. Nicoud em *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices*, Ed.: J. Zyss, Academic Press, **1994**, p. 129.
- <sup>8</sup> S. R. Marder, J. W. Perry, B. G. Tiemann, W. P. Schaefer, *Organometallics*, **1991**, 10, 1896.
- <sup>9</sup> G. G. A. Balavoine, J. -C. Daran, G. Iftime, P. G. Lacroix, E. Mamoury, J. A. Delaire, I. M. Fanton, K. Nakatani, S. Di Bella, *Organometallics* **1999**, 18, 21.
- <sup>10</sup> a) B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1975**, 63, 2666; b) B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 2429; c) B. F. Levine, C. G. Bethea, *J. Chem. Phys.* **1976**, 65, 2439; d) J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 446.
- <sup>11</sup> D. S. Chemla, J. L. Oudar, J. Jerphagnon, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 4535.
- <sup>12</sup> D. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 690.
- <sup>13</sup> a) C. Cojan, G. P. Agrawal, C. Flytzanis, *Phys. Rev. B* **1977**, 15, 909; b) Ch. Bosshard, G. Knopfle, P. Pietre, P. Günter, *J. Appl. Cryst.* **1992**, 71(4), 1594; c) E. G. McRae, *J. Chem. Phys.* **1957**, 61, 562; d) E. A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.* **1949**, 58, 1486.
- <sup>14</sup> a) C. G. Bethea, *Appl. Opt.* **1975**, 14, 1447; b) J. L. Oudar, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 2664; c) G. R. Meredith, J. G. Van Dusen, D. J. Williams, *Macromolecules* **1982**, 15, 1385; d) I. Maltey, J. A. Delaire, K. Nakatani, P. Wang, X. Shi, S. Wu, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1996**, 6, 233.

- <sup>15</sup> R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, 14, 681.
- <sup>16</sup> J. A. Giordmaine, *Phys. Rev.* **1965**, 138, 1599.
- <sup>17</sup> S. J. Cyvin, J. E. Rauch, J. C. Decius, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 4083.
- <sup>18</sup> K. Clays, A. Persoons, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2980.
- <sup>19</sup> K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1992**, 63, 3285.
- <sup>20</sup> M. W. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature* **1993**, 363, 58.
- <sup>21</sup> a) J. Zyss, I. Ledoux, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 77; b) A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, S. Houbrechts, T. Wada, H. Sasabe, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1405; c) S. A. Sarkar, J. J. Park, G. W. Rayfield, M. M. Haley, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2943; d) T. Le Bouder, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Commun.* **2001**, 2430; e) S. Di Bella, I. Fragala, I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3738.
- <sup>22</sup> a) E. D. Mishina, A. A. Fedyanin, D. Klimkin, A. A. Nikulin, O. A. Aktsipetrov, S. L. Vorob'eva, V. R. Novak, M. A. C. Devillers, Th. Rasing, *Surf. Science* **1997**, 382, L-696; b) E. D. Mishina, T. V. Misuryaev, A. A. Nikulin, V. R. Novak, T. Rasing, O. A. Aktsipetrov, *J. Opt. Soc. Am. B* **1999**, 16, 1692; c) T. V. Murzina, G. B. Khomutov, A. A. Nikulin, T. Rasing, O. A. Aktsipetrov, *J. Opt. Soc. Am. B* **2000**, 17, 63.
- <sup>23</sup> a) T. Verbiest, C. Samyn, C. Boutton, S. Houbrechts, M. Kauranen, A. Persoons, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 756; b) C. -C. Hsu, T. -H. Huang, S. Liu, F. -F. Yeh, B. -Y. Jin, J. A. Sattigeri, C. -W. Shiau, T. -Y. Luh, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 311, 355; c) J. A. Sattigeri, C. -W. Shiau, C. C. Hsu, F. -F. Yeh, S. Liou, B. -Y. Jin, T. -Y. Luh, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1607; d) M. Kauranen, T. Verbiest, C. Boutton, M. N. Teerenstra, K. Clays, A. J. Schouten, R. J. M. Nolte, A. Persoons, *Science* **1995**, 270, 966.
- <sup>24</sup> K. Clays, E. Hendrickx, M. Triest, T. Verbiest, A. Persoons, C. Dehu, J. -L. Brédas, *Science*, **1993**, 262, 1419.
- <sup>25</sup> E. Hendrickx, K. Clays, A. Persoons, C. Dehu, J. -L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3547.
- <sup>26</sup> I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. Luther-Davies, M. Samoc, S. Houbrechts, A. Persoons, G. A. Heath, D. C. R. Hockless, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 549, 127.

- <sup>27</sup> K. Clays, A. Persoons, L. DeMaeyer, *Adv. Chem. Phys.* **1994**, 85, 455.
- <sup>28</sup> S. Stadler, G. Bourhill, C. Brüchle, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 6927.
- <sup>29</sup> B. J. Coe, G. Chadwick, S. Houbrechts, A. Persoons, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1705.
- <sup>30</sup> M. C. Flipse, R. de Jonge, R. H. Woudenberg, A. W. Marsman, C. A. van Walree, L. W. Jenneskens, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 245, 297.
- <sup>31</sup> O. F. J. Noordman, N. F. Vam Hulst, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 253, 145.
- <sup>32</sup> Neste trabalho os valores de  $\beta$  estão superestimados: W. M. Laidlaw, R. G. Denning, T. Verbiest, E. Chauchard, A. Persoons, *Nature* **1993**, 363, 58.
- <sup>33</sup> T. J. J. Müller, A. Netz, M. Ansorge, E. Schmälzlin, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Organometallics* **1999**, 18, 5066.
- <sup>34</sup> M. A. Pauley, C. H. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 280, 544.
- <sup>35</sup> S. Stadler, R. Dietrich, G. Bourhill, Ch. Bräuchle, *Opt. Lett.* **1996**, 21, 251.
- <sup>36</sup> G. Olbrechts, K. Clays, A. Persoons, *Opt. Mater.* **1998**, 9, 313.
- <sup>37</sup> E. Schmälzlin, U. Bitterer, H. Langhals, C. Bräuchle, K. Meerholz, *Chem. Phys.* **1999**, 245, 73.
- <sup>38</sup> K. Clays, A. Persoons, *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, 65, 2190.
- <sup>39</sup> P. N. Prasad, D. J. Williams em *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, Ed. John Wiley & Sons, Inc, New York, **1991**, caps. 8 e 9.
- <sup>40</sup> I. R. Whittall, A. M. McDonagh, M. G. Humphrey, M. Samoc, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, 43, 349.
- <sup>41</sup> J. -L. Brédas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 243.
- <sup>42</sup> R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, Ed. Marcel Dekker: New York, **1996**.
- <sup>43</sup> R. W. Terhune, P. D. Maker, C. M. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1962**, 8, 404.
- <sup>44</sup> a) J. P. Hermann, D. Ricard, J. Ducuing, *J. Appl. Phys.* **1973**, 23, 178; b) J. P. Hermann, J. Ducuing, *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 5100.
- <sup>45</sup> C. Sauteret, J. P. Hermann, R. Frey, F. Pradère, J. Ducuing, R. H. Baughman, R. R. Chance, *Phys. Rev. Lett.* **1976**, 36, 956.
- <sup>46</sup> a) H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4431; b) G. Rojo, G. de la Torre, J. Garcia-Ruiz, I. Ledoux, T. Torres, J. Zyss,

- F. Agullo-Lopez, *Chem. Phys.* **1999**, 245, 27; c) P. Siemsen, U. Gubler, C. Bosshard, P. Gunter, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1333; d) W. D. Cheng, D. S. Wu, H. Zhang, J. T. Chen, *Phys. Rev. B* **2001**, 6412, 5109.
- <sup>47</sup> a) G. R. Meredith, B. Buchalter, C. Hanzli, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 1533; b) G. R. Meredith, B. Buchalter, C. Hanzli, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 1543.
- <sup>48</sup> P. N. Prasad, J. Swiatkiewicz, J. Pfleger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, 160, 53.
- <sup>49</sup> a) P. A. Fleitz, R. L. Sutherland, L. V. Natarajan, M. G. Schmitt, B. L. Epling, R. L. Crane, *Appl. Opt. Lett.* **1992**, 17, 716; b) M. Zhao, Y. Cui, M. Samoc, P. N. Prasad, M. R. Unroe, B. A. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3991.
- <sup>50</sup> C. K. Wu, P. Agostini, G. Petite, F. Fabre, *Opt. Lett.* **1983**, 8, 67.
- <sup>51</sup> R. W. Hellwarth, *J. Opt. Soc. Am.* **1977**, 67, 1.
- <sup>52</sup> a) M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies, U. Scherf, *Synt. Metals* **1997**, 87, 197; b) M. Samoc, P. N. Prasad, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 6643; c) C. Maloney, W. Blau, *J. Opt. Soc. Am. B* **1987**, 4, 1035; d) B. Champagne, M. Spassova, J. B. Jadin, B. Kirtman, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 3935; e) X. W. Zhan, Y. Q. Liu, D. B. Zhu, X. C. Liu, G. Xu, P. X. Ge, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 343, 493; f) C. L. Yang, J. G. Qin, J. Zhao, J. H. Si, F. Z. Dong, Y. G. Wang, P. X. Ye, C. Ye, *Synthetic Met.* **2001**, 120, 789.
- <sup>53</sup> P. P. Ho em *Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*, Ed.: R. R. Alfano, Academic, New York, **1984**, vol. 2, p. 410.
- <sup>54</sup> a) A. G. Bezerra Jr., A. S. L. Gomes, P. F. Athayde-Filho, G. B. da Rocha, J. Miller, A. M. Simas, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 309, 421; b) P. Foggi, V. F. Kamalov, R. Righini, R. Torre, *Opt. Lett.* **1992**, 17, 775; c) S. Guha, C. C. Frazier, P. L. Porter, K. Kang, S. E. Finberg, *Opt. Lett.* **1989**, 14, 952; d) J. Takeda, K. Nakajima, S. Kurita, S. Tomimoto, S. Saito, T. Suemoto, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 10083.
- <sup>55</sup> M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. -H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **1989**, 14, 955.
- <sup>56</sup> M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. -H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **1990**, 26, 26.
- <sup>57</sup> a) A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, J. Wang, Y. Young, E. W. Van Stryland, *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, 9, 405; b) T. D. Krauss, F. W. Wise, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, 65, 1739;

- c) K. S. Bindra, A. K. Kar, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 3761; d) T. Hashimoto, T. Yamamoto, T. Kato, H. Nasu, K. Kamiya, *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 533.
- <sup>58</sup> a) S. M. Lima, A. A. Andrade, T. Catundra, R. Lebullenger, F. Smektala, Y. Jestin, M. L. Baesso, *J. Non-cryst. Solids* **2001**, 284, 203; b) C. Quemard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthelemy, J. Lucas, *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, 62, 1435; c) H. Ma, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, *Opt. Commun.* **1992**, 87, 19.
- <sup>59</sup> a) A. M. McDonag, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Organometallics* **1999**, 18, 5195; b) O. Varnavski, A. Leanov, L. Liu, J. Takacs, T. Goodson, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 179.
- <sup>60</sup> a) R. R. Tykwinski, U. Gubler, R. E. Martin, F. Diederich, C. Bosshard, P. Günter, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4451; b) A. G. Bezerra-Jr, A. S. L. Gomes, C. P. de Melo, C. B. de Araújo, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 276, 445; c) J. Hein, H. Bergner, M. Lenzner, S. Rentsch, *Chem. Phys.* **1994**, 179, 543; d) C. Desroches, S. Parola, F. Vocanson, N. Ehlinger, P. Miele, R. Lamartine, J. Bouix, A. Eriksson, M. Lindgren, C. Lopes, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 3014; e) T. Cassano, R. Tommasi, M. Ferrara, F. Babudri, G. M. Farinda, F. Naso, *Chem. Phys.* **2001**, 272, 111.
- <sup>61</sup> a) W. Sun, C. M. Lawson, G. M. Gray, *Opt. Commun.* **2000**, 180, 361; b) I. R. Whittall, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, B. Luther-Davies, M. Samoc, S. Houbrechts, A. Persoons, G. A. Heath, D. Bogsányi, *Organometallics* **1997**, 16, 2631; c) S. K. Hurst, M. P. Cifuentes, J. P. L. Morrall, N. T. Lucas, I. R. Whittall, M. G. Humphrey, I. Asselberghs, A. Persoons, M. Samoc, B. Luther-Davies, A. C. Willis, *Organometallics* **2001**, 20, 4664; d) J. A. Mata, E. Peris, R. Llusar, S. Uriel, M. P. Cifuentes, M. G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2113; e) R. D'Amato, A. Furlani, M. Colapietro, G. Potalone, M. Casalboni, M. Falconieri, M. V. Russo, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 13; f) A. V. Afanas'ev, A. P. Zinoviev, O. L. Antipov, B. A. Bushuk, S. B. Bushuk, A. N. Rubinov, J. Y. Fominih, L. G. Klapshina, G. A. Domrachev, W. E. Douglas, *Opt. Commun.* **2002**, 201, 207.
- <sup>62</sup> P. Mathur, S. Ghose, R. Trivedi, M. Gelinsky, M. Rombach, H. Vahrenkamp, S. Banerjee, R. Philip, G. R. Kumar, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 140.
- <sup>63</sup> a) H. G. Zheng, W. L. Tan, M. K. L. Low, W. Ji, D. L. Long, W. T. Wong, K. B. Yu, X. Q. Xin, *Polyhedron* **1999**, 18, 3115; b) Y. Song, C. Zhang, Y. Wang, G. Fang, C. Duan, S. Liu,



- X. Xin, H. Ye, *Opt. Commun.* **1999**, 168, 131; c) C. Zhang, Y. L. Song, F. E. Kuhn, Y. X. Wang, H. Fun, X. Q. Qin, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 239.
- <sup>64</sup> M. Helbig, J. Hein, S. Rentsch, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 312, 415.
- <sup>65</sup> a) P. B. Chapple, J. Staromlynska, J. A. Hermann, T. J. Kay, R. G. McDuff, *J. Nonlin. Opt. Phys. Mater.* **1997**, 6, 251; b) R. de Nalda, R. del Corso, J. Requejo-Isidro, J. Olivares, A. Suarez-Garcia, J. Solis, C. N. Afonso, *J. Opt. Soc. Am. B* **2002**, 19, 289.
- <sup>66</sup> R. E. Bridges, G. L. Fischer, R. W. Boyd, *Opt. Lett.* **1995**, 20, 1821.
- <sup>67</sup> F. Kajzar, C. Taliani, R. Zamboni, S. Rossini, R. Danieli, *Synth. Metal* **1996**, 77, 257.
- <sup>68</sup> I. D. Morrison, R. G. Denning, W. M. Laidlaw, M. A. Stammers, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, 67, 1445.
- <sup>69</sup> a) Y. R. Shen em *The Principles of Nonlinear Optics*, Ed. Wiley & Sons, New York, **1984**;  
b) M. D. Levenson em *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy*, Ed. Academic Press, New York, **1982**.
- <sup>70</sup> Ch. Elschenbroich, A. Salzer em *Organometallics*, Ed.: VCH, Weinheim, **1989**.
- <sup>71</sup> K. Clays, G. Olbrechts, A. Persoons, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 288, 171.
- <sup>72</sup> R. Philip, G. R. Kumar, P. Mathur, S. Ghose, *Opt. Commun.* **2000**, 178, 469.
- <sup>73</sup> S. Shi, H. W. Hou, X. Q. Xin, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4050.
- <sup>74</sup> J. Zyss, D. S. Chemla em *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Ed.: D. S. Chemla e J. Zyss, Academic Press, New York, **1987**, vol I e II.
- <sup>75</sup> S. Banerjee, G. R. Kumar, P. Mathur, P. Sekar, *Chem. Commun.* **1997**, 299.
- <sup>76</sup> b) P. Mathur, S. Ghose, Md. M. Hossain, C. V. V. Satyanarayana, S. Banerjee, G. R. Kumar, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *Organometallics* **1997**, 16, 3815.
- <sup>77</sup> d) F. E. Hernández, A. Marcano, Y. Alvarado, A. Biondi, H. Maillotte, *Opt. Commun.* **1998**, 152, 77.
- <sup>78</sup> H. Chao, R. -H. Li, B. -H. Ye, H. Li, X. -L. Feng, J. -W. Cai, J. -Y. Zhou, L. -N. Ji, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3711.
- <sup>79</sup> G. Sakane, T. Shibahare, H. W. Hou, X. Q. Xin, S. Shi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4785.
- <sup>80</sup> M. Samoc, A. Samoc, B. Luther-Davies, Z. Bao, L. Yu, B. Hsieh, U. Scherf, *J. Opt. Soc. Am. B* **1998**, 15, 817.
- <sup>81</sup> H. Hou, B. Liang, X. Q. Xin, K. Yu, P. Ge, W. Ji, S. Shi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 2343.

- <sup>82</sup> A. G. Bezerra-Jr., A. S. L. Gomes, D. A. da Silva-Filho, L.H. Acioli, C. B. de Araujo, C. P. de Melo, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 5102.
- <sup>83</sup> H. S. Nalwa, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 341.
- <sup>84</sup> S. R. Marder, W. E. Torruellas, M. Blanchard-Desce, V. Ricci, G. I. Stegeman, S. Gilmour, J. -L. Brédas, J. Li, G. U. Bublitz, S. G. Boxer, *Science* **1997**, 276, 1233.
- <sup>85</sup> W. J. Blau, H. J. Byrne, D. J. Cardin, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 1423.
- <sup>86</sup> X. K. Wang, T. G. Zhang, W. P. Lin, S. Z. Liu, G. K. Wong, M. M. Kappes, R. P. H. Chang, J. B. Ketterson, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, 60, 810.
- <sup>87</sup> Z. H. Kafafi, J. R. Lindle, R. G. S. Pong, F. J. Bartoli, L. J. Lingg, J. Milliken, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 188, 492.
- <sup>88</sup> Y. Wang, L. T. Chen, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1530.
- <sup>89</sup> I. R. Whittall, M. G. Humphrey, J. Swiatkiewicz, B. Luther-Davies, *Organometallics* **1995**, 14, 5493.
- <sup>90</sup> T. Zhai, C. M. Lawson, D. C. Gale, G. M. Gray, *Opt. Mater.* **1995**, 4, 455.
- <sup>91</sup> a) G. Puccetti, M. Blanchard-Desce, I. Ledoux, J. -M. Lehn, J. Zyss, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 9385; b) K. J. Atherton, G. P. Keogh, G. Rombles, *Synthetic Met.* **1997**, 84, 945; c) D. Beljonne, J. Cornil, Z. Shuai, J. -L. Bredas, F. Rohlfig, D. D. C. Bradley, W. E. Torruellas, V. Ricci, G. I. Stegeman, *Phys. Rev.* **1997**, 55, 1505.
- <sup>92</sup> a) J. A. Clucas, P. A. Dolby, M. M. Harding, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1829; b) J. A. Clucas, D. F. Foster, M. M. Harding, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 949.

## ***Capítulo VI***

### ***Considerações Finais e Perspectivas***

“mais inteligente é aquele que sabe que não sabe.”

Sócrates, filósofo

## Considerações Finais e Perspectivas

Em muitos trabalhos que versam sobre óptica não-linear, empregam-se alquinos ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ) e alquenos ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) como ponte orgânica conjugada entre grupos doadores e receptores de densidade eletrônica. Neste projeto, os alquinos derivados de sistemas aromáticos tiveram dupla função:

- i) estabilizar o cluster, através da coordenação da ligação tripla à base metálica.
- ii) servir como ponte na comunicação eletrônica entre o substituinte neste alquino e o poliedro metálico de rutênio.

Um sistema do tipo *push-pull* foi idealizado e os compostos foram planejados com base em cálculos de orbitais moleculares e estudos de voltametria cíclica. Como as propriedades de ONL de 3ª ordem são menos compreendidas quando comparadas com as de 2ª ordem, sintetizaram-se várias séries de clusters com a finalidade de estabelecer possíveis relações entre estrutura e propriedade.

Os resultados obtidos pela técnica de *z-scan* indicam que a presença ou não de deslocalização eletrônica, nestes clusters de rutênio, tem influência na natureza dos coeficientes de refração ( $n_2$ ) e absorção não-lineares ( $\alpha_2$ ), entretanto dentro de cada série de composto (conjugados e não-conjugados) os coeficientes não-lineares são muito semelhantes. Isto sugere ainda ser necessário realizar outras modificações na base metálica ou nos ligantes coordenados. A incorporação de elementos do grupo 16 (S, Se e Te) ao poliedro metálico, por exemplo, poderá levar a índices não-lineares mais acentuados.

Os coeficientes não-lineares ( $n_2$  e  $\alpha_2$ ) obtidos podem ser considerados moderados, quando comparados com outros sistemas descritos na literatura. Entretanto, uma característica muito importante destes complexos é a alta solubilidade em solventes orgânicos comuns (tolueno,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , etc.), o que permite realizar medidas em maiores concentrações e, conseqüentemente, alcançar respostas não-lineares mais pronunciadas.

De maneira geral, os clusters de rutênio estudados contribuem de forma positiva na busca de novos sistemas organometálicos para ONL.

Os resultados obtidos neste projeto de doutoramento abriram perspectivas interessantes para futuros trabalhos, comentadas brevemente a seguir.

Um dos resultados preliminares interessantes e que necessita de mais investigações é a reação do cluster insaturado **2b** com a matriz polimérica **PS-PPh<sub>2</sub>**. Estudos de termogravimetria, medidas de condutividade, obtenção de filmes finos e realização de medidas ópticas são tópicos a serem explorados.

Ainda no âmbito da coordenação de clusters insaturados a matrizes modificadas, polímeros condutores podem ser funcionalizados com -PPh<sub>2</sub>. A utilização de polímeros condutores como matrizes hospedeiras poderá melhorar a comunicação eletrônica entre os sítios redox dos clusters, ou até mesmo permitir comunicação entre o cluster e a matriz polimérica.

Os estudos de cálculos de orbitais moleculares (Hückel estendido) de grande parte dos compostos estudados foram realizados de maneira bastante qualitativa. Desta forma, outros modelos teóricos, como por exemplo cálculos de densidade populacional de Mülliken podem ser utilizados na correlação entre as cargas dos átomos e os potenciais eletroquímicos.

No que se diz respeito aos estudos das propriedades de óptica não-linear destes compostos, deveriam ser realizadas as medidas de espalhamento hiper-Rayleigh (*HRS*) com laser pulsado de Ti:safira com pulsos de duração temporal de fs. Medidas de *HRS* utilizando esta configuração podem promover a obtenção do 2º harmônico incoerente, evitando perdas por decomposição, como observado para o laser de Nd:YAG (ns).

Outros estudos de óptica não-linear, envolvendo, por exemplo, a investigação do tempo de resposta dos compostos através de experimentos de chave óptica Kerr (*OKG*), a exploração da capacidade de limitação óptica dos compostos dariam sequência aos estudos ópticos destes clusters organometálicos.