

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

**“ESTUDOS CINÉTICOS E FOTOQUÍMICOS DE
COMPOSTOS DE Ru(II) COM LIGANTES BIPIRIDÍNICOS E
BIFOSFÍNICOS DE FÓRMULA GERAL *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)]
(P-P = bifosfinas e N-N – N-heterocíclicos bidentados)”**

Fábio Batista do Nascimento*

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

Orientador: Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista

*** bolsista CNPq**

**São Carlos - SP
2010**

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

N244ec

Nascimento, Fábio Batista do.

Estudos cinéticos e fotoquímicos de compostos de Ru(II) com ligantes bipyridínicos e bifosfínicos de fórmula geral *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (P-P = bifosfinas e N-N – N-heterocíclicos bidentados) / Fábio Batista do Nascimento. -- São Carlos : UFSCar, 2013.

191 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Química inorgânica. 2. Complexos de rutênio. 3. Cinética. 4. Reações de substituição. 5. Reatividade (Química). I. Título.

CDD: 546 (20^a)

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

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Fábio Batista do Nascimento**, realizada em 14 de outubro de 2010:*



Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista



Prof. Dr. Luiz Antonio Andrade de Oliveira



Prof. Dr. Sergio de Paula Machado



Prof. Dr. Edward Ralph Dockal



Prof. Dr. Victor Marcelo Deflon

Dedico esta tese a minha avó Elvina (in memoriam), por seu amor incondicional, e por sempre me incentivar a seguir este caminho. À minha mãe Ludovina, minha irmã Flávia e meu sobrinho Flávio, pois sem família não somos e não conquistamos nada. À minha esposa Camilla, por seu amor, ajuda, paciência, incentivo, por ser a pessoa mais importante em minha vida. À minha sogra Helena, minha segunda mãe, por cuidar de mim e me incentivar sempre.

AGRADECIMENTOS

Ao **Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista** por um dia me dar a oportunidade de iniciar esta caminhada, pela orientação durante esses cinco anos de trabalho por toda estrutura física e financeira oferecida. Agradeço principalmente por ser das principais pessoas que contribuíram tanto para meu crescimento profissional quanto pessoal durante o tempo em que passamos juntos.

Aos **Prof. Dr. Clezio Aniceto e Profa. Dra. Salete L. Queiroz**, pois sem dúvida são as pessoas que me deram confiança e me ensinaram a acreditar que com dedicação eu seria capaz de alcançar este objetivo.

Aos **Profs. Dr. Javier Ellena e Dr. Eduardo Ernesto Castelano** pela atenção e pelo competente trabalho na resolução das estruturas cristalográficas. Ao **Prof. Dr. Antônio Gilberto Ferreira** pelos ensinamentos de RMN e pela amizade. Ao **Prof. Dr. Edward Ralph Dockal** por sempre ajudar com importantes discussões teóricas.

Aos técnicos e amigos do Departamento de Química da UFSCar **Luciana Vizotto, Paulo Lambertucci e Ademir Sartori** pela amizade, e por serem sempre prestativos e eficientes em todos os momentos.

Às secretárias da pós-graduação: **Ariane, Cristina e Luciani**, por serem sempre atenciosas e prestativas a nos atender.

Aos amigos e colegas do Laboratório: **André, Angélica, Augusto, Claudia, Edjane, Eliana, Giovanna, Gustavo, Inara, João Paulo, José, Leonardo, Lincoln, Lucas, Márcio, Mariana, Marília, Melina, Patrick e Tiago** pela amizade e pelo agradável ambiente de trabalho estando sempre dispostos a colaborar. Agradeço em especial aos amigos que muito contribuíram no meu aprendizado, dia a dia, e hoje com mérito são Professores em outras instituições: **Prof. Dr. André Bogado, Prof. Dr. Gustavo V. Poelhsitz, Prof. Dr. Lincoln L. Romualdo e Prof. Dr. Márcio P. de Araújo**.

Aos amigos e companheiros que são como irmãos **Fábio B. Rodrigues, Ana Paula B. Lambertucci e todos meus AAm.: Ilrm.: MMAç.:.**, que estiveram ao meu lado em todos os momentos, me apoiando nos momentos de dificuldade e saudade, causada pela distância de familiares e amigos.

A todos os funcionários e proprietários da empresa **SINC do Brasil** onde hoje sou funcionário e dou continuidade a minha vida profissional.

À Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela oportunidade de aprendizado e ao CNPq, pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	mecanismo associativo
2-acpy	2-acetilpiridina
bipy	2,2'-bipiridina
X-bipy	bipiridina substituída
2-bzpy	2-benzoilpiridina
C	corrente
C_o	corrente inicial
C_∞	corrente no infinito (final da reação)
C_t	corrente medida no tempo
CHN	teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio
Cl-bipy	4,4'-dicloro-2,2'-bipiridina
CO	monóxido de carbono (ligante carbonil)
D	mecanismo dissociativo
DFT	<i>density functional theory</i>
dcype	1,2-bis(diciclohexilfosfina)etano
dppb	1,4-bis(difenilfosfina)butano
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
dppm	bis(difenilfosfina)metano
2-dpk	di-2-piridilcetona
E_a	energia de ativação
E_{ox}	potencial de oxidação
E_{1/2}	potencial de meia onda
fen	1,10-fenantrolina
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
Hz	Hertz, ciclos por segundo
I	mecanismo de intercâmbio
I_a	mecanismo de intercâmbio associativo
I_d	mecanismo de intercâmbio dissociativo
i_{pa}	corrente do pico anódico
i_{pc}	corrente do pico catódico
J	constante de acoplamento, em Hz (RMN)
K_{diss}	constante de dissociação

k_{obs}	constante observada
k_{isom}	constante de isomerização
L	representa um ligante genérico
ln	logaritmo neperiano
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	átomo de metal central em um complexo
Me-bipy	4,4'-dimetilbipiridina
MeO-bipy	4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina
MV²⁺	metilviologênio
nm	nanômetro
N-N	N-heterocíclicos bidentados
N-O	N,O-doadores
4-pic	4-metilpiridina (4-picolina)
P	fósforo
³¹P{¹H}	fósforo-31 desacoplado de hidrogênio (RMN)
PF₆⁻	íon hexafluorofosfato
py	piridina
X-py	piridina substituída
PhCN	benzonitrila
Phen	1,10-fenantrolina
P-P	bifosfinas
PTBA	perclorato de tetrabutylamônio
R	constante universal dos gases
SN₁	Substituição nucleofílica unimolecular
SN₂	Substituição nucleofílica bimolecular
T	temperatura
t	tempo
t_{1/2}	meia-vida
TEOA	trietanolamina
VC	voltametria Cíclica
VPD	voltametria de pulso diferencial
vs	versus
δ	deslocamento químico (ppm) em RMN
λ	comprimento de onda (nm)

∠
[°]

ângulo
grau

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Dados de análise elementar (CHN) para os compostos do tipo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(X-bipy)].....	24
TABELA 2. Dados de análise elementar (CHN) para os compostos do tipo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (P-P)(N-N)] (P-P = dpmm, dppe e dppp; N-N = bipy e fen).....	25
TABELA 3. Valores dos deslocamentos químicos do ³¹ P{ ¹ H} para os complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (P-P)(N-N)], (onde P-P = dpmm, dppe, dppp e dppb; N-N = bipy, Me-bipy, MeO-bipy, Cl-bipy e fen) em CH ₂ Cl ₂	32
TABELA 4. Valores dos deslocamentos químicos do ³¹ P{ ¹ H} para os complexos <i>cis</i> -[RuCl(dppb)(N-N)(L)]PF ₆ em CH ₂ Cl ₂	34
TABELA 5. Valores dos deslocamentos químicos do ³¹ P{ ¹ H} para os complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(N-O)] e para [RuCl(dppb)(N-O)(L)]PF ₆ em CH ₂ Cl ₂	36
TABELA 6. Parâmetros eletroquímicos dos complexos sintetizados.....	39
TABELA 7. Parâmetros eletroquímicos dos complexos sintetizados.....	41
TABELA 8. Dados Cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados de refinamento das estruturas dos complexos [RuCl(dppb)(fen)(4-pic)]PF ₆ .1/2(H ₂ O), [RuCl(dppb)(Me-bipy)(4-pic)]PF ₆ e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-acpy)]	44
TABELA 9. Principais distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) para os complexos [RuCl(dppb)(fen)(4-pic)]PF ₆ , [RuCl(dppb)(Me-bipy)(4-pic)]PF ₆ e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-acpy)].....	45
TABELA 10. Valores de k _{obs} (s ⁻¹) para a formação dos complexos [RuCl(dppb)(N-N)(L)] ⁺ (N-N = Cl-bipy, bipy, Me-bipy, MeO-bipy e fen; L = py e 4-pic) obtidos dos coeficientes angulares dos gráficos de ln(C _∞ - C _t) versus tempo (s), onde [Ru] = 1X10 ⁻³ mol/L e [L] = 2, 5, 10, 15, 20, 40 e 100X10 ⁻³ mol/L, T = 20°C, em CH ₂ Cl ₂ , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.....	51
TABELA 11. Valores de k _{obs} (s ⁻¹) para a formação dos complexos [RuCl(P-P)(N-N)(L)] ⁺ (P-P = dpmm, dppe e dppp; N-N = bipy e fen; L = py e 4-pic) obtidos dos coeficientes angulares dos gráficos de ln(C _∞ - C _t) versus tempo (s), onde [Ru] = 1X10 ⁻³ mol/L e [L] = 2, 5, 10, 15 e 20, T = 20°C, em CH ₂ Cl ₂ , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.....	52
TABELA 12. Valores de k _{diss} (s ⁻¹) para as reações com os ligantes 4-pic e py; Valores de potencial de oxidação E _{ox} (mV); Valores de pka para os ligantes N-N livres.....	61
TABELA 13. Valores de k _{diss} (s ⁻¹) para as reações com os ligantes 4-pic e py; Valores de potencial de oxidação E _{ox} (mV); Valores de pka para os ligantes P-P livres.....	61
TABELA 14. Valores de k _{diss} (s ⁻¹) para as reações com os ligantes 4-pic e py; Valores de potencial de oxidação E _{ox} (mV); Valores de pka para os ligantes P-P livres.....	62

TABELA 15. Valores de k_{obs} (s^{-1}) para a formação dos complexos $[RuCl(dppb)(N-O)(L)]^+$ (N-O = 2-acpy, 2-bzpy e 2-dpk; L = py e 4-pic) obtidos dos coeficientes angulares dos gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s), onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20 \text{ e } 40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.....	70
Tabela 16. Valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com os ligantes 4-pic e py; Valores de potencial de oxidação E_{ox} (mV).....	73
TABELA 17. Meia-vidas ($t_{1/2}$) para as reações de substituição de um cloro nos complexos do tipo $cis-[RuCl_2(P-P)(N-N)]$ (P-P = dpmm, dppe, dppp e dppb; N-N = Cl-bipy, bipy, Me-bipy, MeO-bipy e fen) e $cis-[RuCl_2(dppb)(N-O)]$ (N-O = 2-acpy e 2-bzpy) por um ligante L (L= py e 4-pic).....	74
TABELA 18. Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo $cis-[RuCl(P-P)(N-N)(py)]^+$ e $-[RuCl(P-P)(N-N)(4-pic)]^+$ (P-P = dpmm, dppe, dppp e dppb; N-N = Cl-bipy, Me-bipy, MeO-bipy, bipy e fen); a)kcal.mol ⁻¹ , b)cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	76
TABELA 19. Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo $cis-[RuCl(dppb)(N-O)(L)]^+$ (N-O = 2-acpy, 2-bzpy e 2-dpk; L = py e 4-pic); a)kcal.mol ⁻¹ , b)cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	78
TABELA 20. Valores percentuais da participação dos átomos presentes na esfera de coordenação do rutênio, do rutênio e dos orbitais <i>d</i> na formação do orbital <i>HOMO</i> para os complexos do tipo $cis-[RuCl_2(dppb)(N-N)]$	84
TABELA 21. Valores experimentais de constantes de velocidade de dissociação (k_{diss}) dos átomos de Cl nos complexos nas reações de substituição pelos ligantes py e 4-pic (s^{-1}); valores em mV de potenciais de oxidação (E_{ox}) e de meia-onda ($E_{1/2}$); para os complexos do tipo $cis-[RuCl_2(dppb)(N-N)]$	85
TABELA 22. Valores percentuais da participação dos átomos presentes na esfera de coordenação do rutênio, do rutênio e dos orbitais <i>d</i> na formação do orbital <i>HOMO</i> para os complexos do tipo $cis-[RuCl_2(P-P)(N-N)]$	91
TABELA 23. Valores experimentais de constantes de velocidade de dissociação (k_{diss}) dos átomos de Cl nos complexos nas reações de substituição pelos ligantes py e 4-pic (s^{-1}); valores em mV de potenciais de oxidação (E_{ox}) e de meia-onda ($E_{1/2}$); para os complexos do tipo $cis-[RuCl_2(P-P)(N-N)]$	91
TABELA 24: Valores de k_{diss} (s^{-1}) para os experimentos de substituição de um Cl ⁻ no complexo $cis-[RuCl_2(dppb)(bipy)]$ pelo ligante piridina (py) em diferentes irradiações, $T = 10^{\circ}\text{C}$	97
TABELA 25. Valores de k_{isom} (s^{-1}) para os experimentos de isomerização do complexo $trans-[RuCl_2(dppb)(bipy)]$ em diferentes irradiações e temperaturas(erro das medidas $\pm (1.0 \times 10^{-4} s^{-1})$).....	100
Tabela 26. Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo $cis-[RuCl_2(dppb)(bipy)]$, com irradiação de luz em 350 nm, 420 nm, 575 nm e luz branca; a)kcal.mol ⁻¹ , b)cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	101

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Representação esquemática dos possíveis mecanismos de substituição de ligantes em compostos de coordenação (ERRAS-HANAUER <i>et al</i> , 2003).....	3
FIGURA 2: Esquema para a redução fotoquímica de H ₂ O, utilizando [Ru(bipy) ₃] ²⁺ (KUTAL, 1983).....	5
FIGURA 3: Correlações entre potenciais redox de complexos <i>trans</i> -[RuCl ₂ (P-P)(X-bipy)] com a basicidade do ligante livre (pKa), onde X-bipy = bipyridina substituída, onde P – P; a) <i>c,t</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (X-bipy)]; b) <i>t</i> -[RuCl ₂ (dppb)(X-bipy)] (SANTIAGO, 2004).....	6
FIGURA 4: Correlações entre o potencial redox do centro metálico e o pKa do ligante piridínico para os complexos: a) [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (X-py) ₂]; b) [RuCl ₂ (dppb)(X-py) ₂] (BATISTA <i>et al</i> , 2001).....	6
FIGURA 5: Representação das interações metal-ligante: 1 = ligação σ ; 2 = retrodoação π (VALLE, <i>et al</i> , 2008).....	8
FIGURA 6: Ângulo de cone de Tolman (TOLMAN, 1977).....	9
FIGURA 7: Correlações entre a velocidade de substituição obtida experimentalmente ln k e: (a) ângulos de cone das fosfinas {1 = P(Pr) ₃ ; 2 = P(<i>n</i> -Pr) ₃ ; 3 = P(<i>n</i> -Bu) ₃ ; 4 = P(<i>i</i> -Pr) ₃ ; 5 = P(Cy) ₃ }; (b) potencial de meia onda (E _{1/2}) dos complexos {1 = P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂) ₃ ; 2 = P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ OCH ₃) ₃ ; 3 = P(<i>p</i> -C ₆ H ₃ CH ₃) ₃ ; 4 = PPh ₃ ; 5 = P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ F) ₃ ; 6 = P(<i>p</i> -C ₆ H ₄ CF ₃) ₃ }; (LEISING <i>et al</i> , 1988).....	10
FIGURA 8: Possíveis geometrias para complexos do tipo [RuCl ₂ (P-P)(N-N)]; (A) geometria com os átomos de Cl na posição <i>trans</i> ; (B) geometria com os átomos de Cl na posição <i>cis</i>	30
FIGURA 9: Espectro de RMN de ³¹ P{ ¹ H} para o <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)] em CH ₂ Cl ₂	31
FIGURA 10: Esquema geral para a reação de obtenção de complexos do tipo [RuCl(dppb)(N-N)(L)]PF ₆ (L= py ou 4-pic).....	33
FIGURA 11: Espectro de RMN de ³¹ P{ ¹ H} para <i>cis</i> -[RuCl(dppb)(<i>me</i> -bipy)(py)]PF ₆ em CDCl ₃ , T = 20°C.....	33
FIGURA 12: Espectros de RMN ³¹ P{ ¹ H} com variação de temperatura do complexo <i>cis</i> -[RuCl(dppb)(<i>me</i> -bipy)(py)]PF ₆ em CDCl ₃	34
FIGURA 13: Espectro de RMN de ³¹ P{ ¹ H} para o <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-acpy)] em CH ₂ Cl ₂	36
FIGURA 14: Espectro de RMN de ³¹ P{ ¹ H} para o <i>cis</i> -[RuCl(dppb)(2-bzpy)(4-pic)]PF ₆ em CH ₂ Cl ₂	37

FIGURA 15: (a) Voltamograma cíclico e (b) voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeO-bipy})]$ em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, em PTBA 0,1 M em CH_2Cl_2	38
FIGURA 16: Correlações entre potenciais redox (Tabela 6) dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ com a basicidade do ligante N-N livre (pKa).....	40
FIGURA 17: Correlações entre potenciais redox (Tabela 6) dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ com a basicidade do ligante bifosfínico livre (pKa), onde P-P = dppm, dppe, dppp e dppb. (a) N-N = bipy; (b) N-N = fen.....	40
FIGURA 18: (a) Voltamograma cíclico e (b) voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(2\text{-acpy})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$ em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, em PTBA 0,1 M em CH_2Cl_2	41
FIGURA 19: ORTEPS das estruturas cristalográficas dos complexos: (A) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$; (B) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Me-bipy})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$ (elipsóides com 50% de probabilidade).....	42
FIGURA 20: ORTEP da estrutura cristalográfica do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-acpy})]$ (elipsóides com 50% de probabilidade).....	43
FIGURA 21: Voltametria de pulso diferencial para a reação de substituição do cloro no complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})]$ pelo ligante 4-picolina, em CH_2Cl_2 , a 20°C. Concentração 1/10 complexo/ligante.....	48
FIGURA 22: Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 , a 20°C. Concentração complexo/ligante (10^{-3} mol/L): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.....	49
FIGURA 23: Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 , a 20°C. Concentração complexo/ligante (10^{-3} mol/L): (a) 1/2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.....	50
Figura 24: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})(\text{L})]^+$; (b) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{L})]^+$; (c) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Me-bipy})(\text{L})]^+$; (d) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Meo-bipy})(\text{L})]^+$; (f) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(\text{L})]^+$; Sendo L = 4-pic onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e 40×10^{-3} mol/L, T = 20°C, em CH_2Cl_2 , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.....	54
Figura 25: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})(\text{L})]^+$; (b) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{L})]^+$; (c) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Me-bipy})(\text{L})]^+$; (d) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Meo-bipy})(\text{L})]^+$; (f) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(\text{L})]^+$; Sendo L = py onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e 40×10^{-3} mol/L, T = 20°C, em CH_2Cl_2 , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.....	55
Figura 26: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) $[\text{RuCl}(\text{dppp})(\text{bipy})(\text{L})]^+$; (b) $[\text{RuCl}(\text{dppp})(\text{fen})(\text{L})]^+$; (c) $[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{bipy})(\text{L})]^+$; (d) $[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{fen})(\text{L})]^+$; (e) $[\text{RuCl}(\text{dppm})(\text{bipy})(\text{L})]^+$; (f)	

[RuCl(dppm)(fen)(L)]⁺; Sendo L = 4-pic onde [Ru] = 1X10⁻³ mol/L e [L] = 2, 5, 10, 15, 20 e 40X10⁻³ mol/L, T = 20°C, em CH₂Cl₂, 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vsAg/AgCl..... 56

Figura 27: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) [RuCl(dppp)(bipy)(L)]⁺; (b) [RuCl(dppp)(fen)(L)]⁺; (c) [RuCl(dppe)(bipy)(L)]⁺; (d) [RuCl(dppe)(fen)(L)]⁺; (e) [RuCl(dppm)(bipy)(L)]⁺; (f) [RuCl(dppm)(fen)(L)]⁺; Sendo L = py onde [Ru] = 1X10⁻³ mol/L e [L] = 2, 5, 10, 15, 20 e 40X10⁻³ mol/L, T = 20°C, em CH₂Cl₂, 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl..... 57

Figura 28: Gráficos de correlação: (a) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante 4-pic (r = 0,9603); (b) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante py (r = 0,9334); (c) Correlação entre o pka dos ligantes N-N livres com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante 4-pic (r = 0,8664); (d) Correlação entre o pka dos ligantes N-N livres com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante py (r = 0,8567)..... 62

Figura 29: Gráficos de correlação: (a) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante 4-pic (r = 0,7550); (b) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante py (r = 0,7346); (c) Correlação entre o pka dos ligantes P-P livres com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante 4-pic (r = 0,7891); (d) Correlação entre o pka dos ligantes P-P livres com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante py (r = 0,8153)..... 65

Figura 30: Gráficos de correlação: (a) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante 4-pic (r = 0,2344); (b) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante py (r = 0,2534); (c) Correlação entre o pka dos ligantes P-P livres com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante 4-pic (r = 0,7681); (d) Correlação entre o pka dos ligantes P-P livres com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante py (r = 0,7559)..... 66

FIGURA 31: Gráficos de ln(C_∞ - C_t) versus tempo (s) para a reação de substituição de um íon cloreto no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b)1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40..... 68

FIGURA 32: Gráficos de ln(C_∞ - C_t) versus tempo (s) para a reação de substituição de um íon cloreto no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b)1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40..... 69

Figura 33: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) [RuCl(dppb)(2-acpy)(L)]⁺; (b) [RuCl(dppb)(2-bzpy)(L)]⁺; (c) [RuCl(dppb)(2-dpk)(L)]⁺; Sendo L = 4-pic onde [Ru] = 1X10⁻³ mol.L⁻¹ e [L] = 2, 5, 10, 15, 20 e 40X10⁻³ mol.L⁻¹, T = 20°C, em CH₂Cl₂, 0,1 mol.L⁻¹ de PTBA em

eletrodo de platina vs Ag/AgCl.....	71
Figura 34: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) $[RuCl(dppb)(2-acpy)(L)]^+$; (b) $[RuCl(dppb)(2-bzpy)(L)]^+$; (c) $[RuCl(dppb)(2-dpk)(L)]^+$; Sendo L = py onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20 \text{ e } 40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.....	72
Figura 35: Gráficos de correlação: (a) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante 4-pic ($r = 0,9596$); (b) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante py ($r = 0,9467$).....	73
FIGURA 36: (a) Gráfico de Arrhenius; (b) Gráfico de Eyring; para a reação de substituição do cloro no complexo <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(Cl-bipy)]$ pelo ligante 4-picolina, em CH_2Cl_2 , a 10, 15, 20 e 25°C . Concentração 1:10 complexo/ligante	79
FIGURA 37: Correlações entre potenciais de oxidação, E_{ox} e: (a) E_a (kcal.mol ⁻¹) e (b) ΔG^\ddagger para a formação dos complexos $[RuCl(dppb)(N-N)(py)]^+$, onde N-N = biperidina substituída e fenantrolina; (c) E_a (kcal.mol ⁻¹) e (d) ΔG^\ddagger para a formação dos complexos $[RuCl(dppb)(N-N)(4-pic)]^+$, onde N-N = biperidina substituída e fenantrolina.....	80
FIGURA 38: Representações gráficas dos orbitais <i>HOMO</i> para os complexos: (a) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(MeO-bipy)]$; (b) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$; (c) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(Cl-bipy)]$; (d) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(Me-bipy)]$	82
FIGURA 39: Representações gráficas dos orbitais <i>LUMO</i> para os complexos: (a) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(MeO-bipy)]$; (b) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$; (c) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(Cl-bipy)]$; (d) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(Me-bipy)]$	83
FIGURA 40: Correlações de k_{diss} vs % de participação dos orbitais d do Ru em <i>HOMO</i> : A) ligante de entrada py; B) ligante de entrada 4-pic; (1) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(MeO-bipy)]$; (2) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(Me-bipy)]$; (3) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$; (4) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(Cl-bipy)]$	85
FIGURA 41: A) Correlações entre as % de participação dos orbitais d do Ru em <i>HOMO</i> vs potenciais de oxidação dos complexos <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(X-bipy)]$; B) a mesma correlação utilizando os potenciais de meia onda $E_{1/2}$	86
FIGURA 42: Representações gráficas dos orbitais <i>HOMO</i> para os complexos: (a) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppe)(bipy)]$; (b) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppe)(fen)]$; (c) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppm)(bipy)]$; (d) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppm)(fen)]$; (e) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppp)(bipy)]$; (f) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppp)(fen)]$; (g) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$; (h) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(fen)]$	88
FIGURA 43: Representações gráficas dos orbitais <i>LUMO</i> para os complexos: (a) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppe)(bipy)]$; (b) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppe)(fen)]$; (c) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppm)(bipy)]$; (d) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppm)(fen)]$; (e) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppp)(bipy)]$; (f) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppp)(fen)]$; (g) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$; (h) <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppb)(fen)]$	90

FIGURA 44: Correlações de k_{diss} vs densidade eletrônica nos orbitais d do Ru em <i>HOMO</i> : A) e C) ligante de entrada py; B) e D) ligante de entrada 4-pic; para A) e B) (1) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)]; (2) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)]; (3) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]; (4) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)]; para C) e D) (1) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)]; (2) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(fen)]; (3) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)]; (4) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)];.....	92
FIGURA 45: A) e C) Correlações de E_{ox} vs densidade eletrônica nos orbitais d do Ru em <i>HOMO</i> ; B) e D) Correlações de $E_{1/2}$ vs densidade eletrônica nos orbitais d do Ru em <i>HOMO</i> ; para A) e B) (1) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)]; (2) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)]; (3) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]; (4) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)]; para C) e D) (1) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)]; (2) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(fen)]; (3) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)]; (4) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)];.....	93
FIGURA 46: Voltametria de pulso diferencial para a reação de substituição do cloro no complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] pelo ligante piridina (py), em CH ₂ Cl ₂ , a 10°C. Concentração 1/10 complexo/ligante. Irradiando a solução em $\lambda = 350$ nm.....	94
FIGURA 47: Gráfico logarítmico de primeira ordem para a reação de substituição do cloro no complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] pelo ligante py, em CH ₂ Cl ₂ , a 10°C. Concentração 1/10 complexo/ligante. Irradiando a solução em $\lambda = 350$ nm.....	95
FIGURA 48: Gráfico logarítmico de primeira ordem para a reação de substituição do cloro no complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] pelo ligante py, em CH ₂ Cl ₂ , a 10°C. Concentração 1/10 complexo/ligante. Irradiando a solução em $\lambda = 420$ nm.....	95
FIGURA 49: Gráfico logarítmico de primeira ordem para a reação de substituição do cloro no complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] pelo ligante py, em CH ₂ Cl ₂ , a 10°C. Concentração 1/10 complexo/ligante. Irradiando a solução em $\lambda = 575$ nm.....	96
FIGURA 50: Gráfico logarítmico de primeira ordem para a reação de substituição do cloro no complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] pelo ligante py, em CH ₂ Cl ₂ , a 10°C. Concentração 1/10 complexo/ligante. Experimento realizado na luz ambiente.....	96
FIGURA 51: Gráfico logarítmico de primeira ordem para a reação de substituição do cloro no complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] pelo ligante py, em CH ₂ Cl ₂ , a 10°C. Concentração 1/10 complexo/ligante. Experimento realizado no escuro.....	97
FIGURA 52: Espectro eletrônico do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] em diclorometano; $C = 4 \times 10^{-4}$ mol.L ⁻¹	98
FIGURA 53: Monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] (1×10^{-3} mol.L ⁻¹) em diclorometano em eletrólito 0,1 M PTBA em CH ₂ Cl ₂ , na ausência de luz, a 20°C por 3 h.....	99

FIGURA 54: Monitoramento da reação de fotoisomerização do composto t-[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] (1 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹) em diclorometano em eletrólito 0,1 M PTBA em CH ₂ Cl ₂ , sob luz branca, a 20°C.....	99
FIGURA 55: Gráficos de ln(C _∞ - C _t) versus tempo (s) para a reação de isomerização do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]. Concentração complexo = 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em eletrólito 0,1 M PTBA em CH ₂ Cl ₂ , sob luz incidente de comprimento de onda de 420 nm, t = (a) 10°C; (b) 15°C; (c) 20°C; (d) 25°C.....	100
FIGURA 56: (a) Gráfico de Arrhenius; (b) Gráfico de Eyring; para a reação de isomerização do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]. Concentração complexo = 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em eletrólito 0,1 M PTBA em CH ₂ Cl ₂ , sob luz incidente de comprimento de onda de 350 nm, à 10, 15, 20 e 25°C.....	101
FIGURA 57: ORTEP do composto <i>cis</i> -[RuCl(PhCN)(dppb)(fen)]PF ₆ (elipsóides com 30% de probabilidade) (VALLE <i>et al</i> , 2009).....	102
FIGURA 58: Espectros de RMN de ³¹ P{ ¹ H}, em CH ₂ Cl ₂ , seguindo a reação do precursor <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)] com o ligante PhCN, em excesso de 20 vezes em relação ao complexo.....	103
FIGURA 59: Espectro de RMN de ³¹ P{ ¹ H}, em CH ₂ Cl ₂ , seguindo a reação do precursor <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)] com o ligante CH ₃ CN em excesso de 20 vezes em relação ao complexo.....	104
FIGURA 60: Espectros de RMN de ³¹ P{ ¹ H}, em CH ₂ Cl ₂ , seguindo a reação do precursor <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)] com o ligante 4-pic, em excesso de 20 vezes em relação ao complexo.....	105
FIGURA 61: Voltamograma de Pulso Diferencial, em CH ₂ Cl ₂ , seguindo a reação do precursor <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)] com o ligante PhCN (Pt vs AgCl, 0,1 M PTBA; [Ru] = 1.0 x 10 ⁻³ mol/L; [bzCN] = 20 x 10 ⁻³ mol/L; T = 20°C). Intervalo entre as medidas de 7 min.....	106

RESUMO

“ESTUDOS CINÉTICOS E FOTOQUÍMICOS DE COMPOSTOS DE Ru(II) COM LIGANTES BIPIRIDÍNICOS E BIFOSFÍNICOS DE FÓRMULA GERAL *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (P-P = bifosfinas e N-N – N-heterocíclicos bidentados)”

Nesta tese de doutorado foram estudadas reações de substituição em complexos de rutênio do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)] (P-P = dppm, dppe, dppp e dppb; N-N = bipy, Me-bipy, MeO-bipy, Cl-bipy e fen; N-O = 2-acpy, 2-bzpy e 2-dpk). Para todos os complexos, num período de 24 horas, observou-se apenas a substituição de um cloreto (Cl⁻) coordenado ao metal. Os ligantes usados nas reações de substituição e nos estudos cinéticos foram: py, 4-pic e solventes coordenantes (CH₃CN e PhCN). Apenas o Cl⁻ *trans* posicionado ao átomo de P das bifosfinas foi labilizado, dando lugar ao ligante de entrada, confirmando o maior efeito *trans* da fosfina em relação aos ligantes N-N e N-O. O mecanismo atribuído para as reações de substituição foi dissociativo, pois as reações não apresentam dependência do ligante de entrada. Cálculos de DFT mostraram a participação efetiva, apenas do átomo de Cl *trans* ao átomo de P da bifosfina na formação dos orbitais *HOMO*. Este fato nos mostra que a reatividade desses átomos de Cl é diferente e os mesmos podem ser substituídos de maneira seletiva. Boa linearidade foi observada em relação à porcentagem de participação dos orbitais d do rutênio na formação de *HOMO* em relação às constantes de dissociação de Cl⁻ nos complexos, indicando que a força da ligação Ru-Cl⁻ é devido à interação direta dos orbitais de Cl⁻ e os orbitais d do rutênio. Estudos exploratórios, utilizando irradiação de luz em comprimentos de onda fixados, foram realizados a fim de se observar o efeito da mesma na velocidade de troca de Cl⁻ e também na reação de isomerização *trans/cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]. Apenas nas cinéticas de substituição foi observado um aumento na velocidade da reação de troca e nas reações de isomerização não observamos nenhum efeito. Nas reações de substituição de Cl⁻ nos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] (N-N = bipy e fen), pelos ligantes nitrila (PhCN e CH₃CN), observou-se a formação de complexos onde o ligante L estava coordenado *trans* ao átomo de nitrogênio dos ligantes N-N no complexo final. Contudo, estudos de RMN ³¹P{¹H} e voltametria cíclica confirmaram que a reação se dá, inicialmente com a substituição de L *trans* ao átomo de P seguido por uma isomerização. Este efeito foi

atribuído à forte competição π entre os ligantes nitrila e fosfínicos, sendo sua posição final decidida por este efeito.

ABSTRACT

“KINETICS AND PHOTOCHEMICAL STUDIES OF Ru(II) COMPOUNDS WITH DIIMINE AND DIPHOSPHINE LIGANDS OF GENERAL FORMULAE cis -[RuCl₂(P-P)(N-N)] (P-P = DIPHOSPHINES and N-N – BIDENTADES N-HETEROCICLIC LIGANDS)”

In this thesis it were studied substitution reactions in ruthenium complexes of the type cis -[RuCl₂(P-P)(N-N)] and cis -[RuCl₂(dppb)(N-O)] (P-P = dppm, dppe, dppp and dppb; N-N = bipy, Me-bipy, MeO-bipy, Cl-bipy and fen; N-O = 2-acpy, 2-bzpy and 2-dpk). For all complexes, in a period of 24 hours, there was only the substitution of a chloride (Cl⁻) coordinated to the metal. The ligands used in substitution reactions and kinetic studies were: py, 4-pic and coordenant solvents (CH₃CN and PhCN). Only the Cl⁻ *trans* positioned to P of diphosphines was labilized giving rise to the entering ligand, confirming the greater *trans* effect of phosphine ligands in relation to N-N and N-O. The mechanism attributed to substitution reactions was dissociative because the reactions do not show dependence of ligand entry. DFT calculations showed the effective participation of the Cl atom *trans* to the P atom of the diphosphines in the formation of the *HOMO* orbital. This fact shows that the reactivity of Cl atoms is different and they can be replaced selectively. Good linearity was observed for the percentage of participation of d orbitals of ruthenium in the formation of *HOMO* for the dissociation of Cl⁻ complex indicating that the strength of the Ru-Cl⁻ bond is due to the direct interaction of the orbitals of Cl⁻ and the d orbitals of ruthenium. Exploratory studies using irradiation of light at fixed wavelengths were performed to study possible influence of the effect of the exchange rate of Cl⁻ and also on the isomerization reaction *trans/cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]. An increase in the rate of exchange reaction was observed in the kinetics of substitution. In the isomerization processes were not observed. The substitution reactions of Cl⁻ in the complexes cis -[RuCl₂(dppb)(N-N)] (N-N = bipy and phen) by nitrile ligands (e.g. PhCN and CH₃CN), lead to the formation of complexes in which *trans* ligands L were coordinated by the nitrogen atom of the ligands N-N in the final complex. However, studies of ³¹P{¹H} NMR and cyclic voltammetry confirmed that the reactions take place initially with the replacement of L *trans* to P atom followed by an isomerization process. This is attributed to the strong competition of π between nitrile and phosphine ligands, and its final position is determined by this effect.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	2
1.1 - Características Gerais dos Mecanismos de Reações de Substituição em Complexos Metálicos.....	2
1.2 - Importância dos Ligantes Nitrogenados e Fosfínicos em Complexos de Rutênio.....	4
1.2.1 - Ligantes Nitrogenados.....	4
1.2.2 - Ligantes Bifosfínicos.....	7
2- OBJETIVOS	14
3- PARTE EXPERIMENTAL	16
3.1 - Atmosfera inerte.....	16
3.2 - Solventes.....	16
3.3 - Reagentes químicos.....	16
3.3.1 - Perclorato de Tetrabutilamônio.....	16
3.3.2 - Ligantes.....	16
3.3.3 - Tricloreto de Rutênio.....	17
3.4 - Instrumentação e Técnicas Experimentais	17
3.4.1 - Análise elementar.....	17
3.4.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do UV-vis.....	17
3.4.3 - Eletroquímica - Voltametria Cíclica (VC) e de Pulso Diferencial (VPD).....	18
3.4.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)....	18
3.4.5 - Difração de Raios X.....	18
3.4.6 - Banho termostático com circulação/demanda de água.....	19
3.4.7 - Balança.....	19
3.4.8 - Evaporador Rotatório.....	19
3.5 - Experimentos cinéticos.....	19
3.5.1 - Métodos de cálculos.....	20
3.5.1.1 - Cálculos dos parâmetros cinéticos.....	20
3.5.1.2 - Parâmetros de ativação.....	21
3.5.1.3 - Tratamento dos Gráficos cinéticos.....	22

3.6 – Síntese dos complexos.....	22
3.6.1 - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	22
3.6.2 - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$, N-N = bipy e fen.....	22
3.6.3 - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$	22
3.6.4 - <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]$	23
3.6.5 - <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$, X = H, Me, MeO, Cl.....	23
3.6.6 - <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$, P-P = dppm, dppe e dppp; N-N = bipy e fen;.....	24
3.6.7 - <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-dpk})]$	25
3.6.8 - <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-acpy})]$	25
3.6.9 - <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-bzpy})]$	26
3.6.10 - <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{N-N})(\text{L})]\text{PF}_6$ (N-N = Me-bipy, fen).....	26
3.6.11 - <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{dppb})(2\text{-acpy})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$	27
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	30
4.2 - Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial.....	38
4.3 - Difração de raios X.....	42
4.4 - Experimentos cinéticos.....	47
4.4.1 - Resultados do Estudo Cinético das Reações de Substituição nos complexos <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$	48
4.4.2 - Resultados do Estudo Cinético das Reações de Substituição nos complexos <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-O})]$	67
4.4.3 - Cálculo da meia-vida das reações de substituição.....	74
4.4.4 - Cálculos dos parâmetros termodinâmicos.....	75
4.5 - Estudos de DFT para os complexos de fórmula geral <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$	81
4.5.1 - Estudos de DFT para os complexos de fórmula geral <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ (N-N = bipy, Me-bipy, MeO-bipy e Cl-bipy).....	81
4.5.2 - Estudos de DFT para os complexos de fórmula geral <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ (P-P = dppm, dppe, dppp e dppb; N-N = bipy e fen).....	87
4.6 - Experimentos fotoquímicos.....	93

4.7 - Estudos das reações de complexos do tipo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(N-N)] com nitrilas.....	102
5- CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	107
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	111
7- Apêndices.....	120



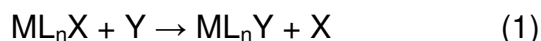
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1. Introdução

1.1 – Características Gerais dos Mecanismos de Reações de Substituição em Complexos Metálicos

Estudos cinéticos e de mecanismos de reações constituem um dos mais interessantes e importantes temas em Química de Coordenação. Na literatura podemos encontrar diversos trabalhos retratando estudos cinéticos em vários campos, como por exemplo, bioinorgânica, catálise, fotoquímica e, especialmente, na compreensão das propriedades dos íons metálicos e sua química de coordenação (VAN ELDIK, 1999; VAN ELDIK, 2007; BOESE *et al*, 1997; FORD & LAVERMAN, 2005; COE & GLENWRIGHT, 2000).

Dentro dos tópicos que norteiam este vasto assunto, as reações de substituição de ligantes em complexos metálicos têm um papel importante em estudos de mecanismos (ERRAS-HANAUER *et al*, 2003). Considerando uma reação geral de substituição (1):



onde X é o ligante de saída e Y o ligante de entrada, podemos considerar três caminhos simples para a reação (ATWOOD, 1997; JORDAN, 1998; BASOLO & PEARSON, 1967; HUHEEY *et al*, 1993):

- (i) um processo dissociativo, **D**, com um intermediário de número de coordenação menor;
- (ii) um processo associativo, **A**, com um intermediário de número de coordenação maior;
- (iii) e um processo de intercâmbio, **I**, no qual nenhum intermediário de número de coordenação maior ou menor pode ser observado. O intercâmbio dos ligantes X e Y pode ser de natureza mais associativa (**I_a**) ou mais dissociativa (**I_d**).

As representações desses mecanismos podem ser observados na Figura 1. Nos casos dos mecanismos limites **D** e **A**, os estados de transição

demonstram a quebra ou formação de uma ligação, respectivamente. Para os mecanismos I_a e I_d , é sugerido que os reagentes formam um complexo precursor em um rápido equilíbrio prévio na etapa determinante na velocidade de intercâmbio de X e Y.

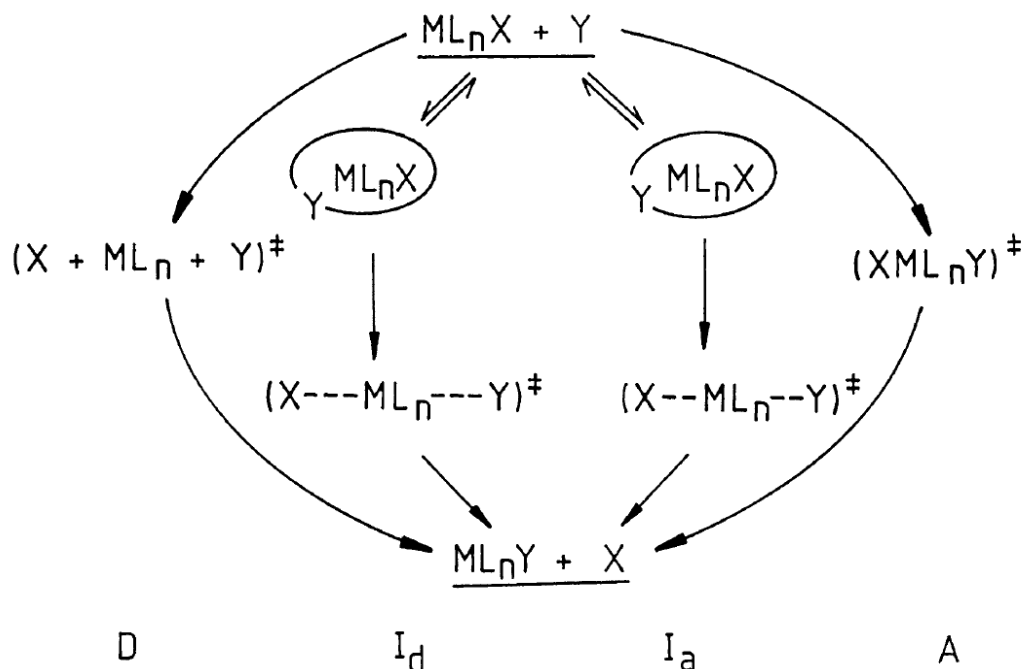


FIGURA 1: Representação esquemática dos possíveis mecanismos de substituição de ligantes em compostos de coordenação (ERRAS-HANAUER *et al*, 2003).

O conhecimento do mecanismo das reações de substituição em complexos é de grande importância. Como exposto por Wang e colaboradores (2005), o sucesso da segunda e terceira geração de complexos de platina como drogas anticancer, que estão sendo largamente usados na clínica, tem demonstrado que o conhecimento detalhado dos fatores que controlam a substituição de ligantes e as reações redox são muito valiosos no desenho de novas drogas. A reatividade química dos complexos pode ser escolhida para balancear a inércia requerida para drogas que reagem com sítios marcados, ex. DNA, e assim minimizar o ataque a outros sítios. Outro enfoque importante em estudos cinéticos de reações de substituição em complexos tem se dado na área catalítica, pois podem indicar a reatividade dos catalisadores. É importante conhecer como as reações catalíticas ocorrem; em que velocidade; em que temperatura podem ser favorecidas; qual o mecanismo, etc. Este tipo de estudo foi observado em compostos de Ru(II) com o ligante aquo, o qual pode ser substituído rapidamente (CHANG *et al*, 1988).



sendo NN = 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina; L = acetonitrila e piridina.

1.2 – Importância dos Ligantes Nitrogenados e Fosfínicos em Complexos de Rutênio

Os ligantes presentes na esfera de coordenação dos metais têm importante papel. Taube (1952), em importante revisão, coloca que tanto em complexos inorgânicos, quanto nos compostos orgânicos, variações nos grupos que serão trocados ou nos grupos de entrada, e de grupos residuais nos complexos podem ser realizadas e os efeitos dessas variações na velocidade de substituição estudadas. Nas reações inorgânicas, a influência da variação destes parâmetros em complexos com o mesmo centro metálico, ou a variação do estado de oxidação do metal podem ser estudados e comparados.

1.2.1 – Ligantes Nitrogenados

Entre os ligantes nitrogenados, os mais utilizados estão as aminas e os ligantes N-heterocíclicos. Os ligantes N-heterocíclicos são muito versáteis, pois podem variar suas propriedades físicas e químicas com suas estruturas: sistemas aromáticos ou não, anéis de diferentes composições, compostos com anéis conjugados ou não, adição de grupos substituintes em diferentes posições, etc (GERASIMCHUK & BOWMAN-JAMES, 1994).

Um grande número de complexos de rutênio(II) com ligantes N-heterocíclicos tem sido extensivamente estudado. Uma das características destes compostos é a possibilidade de mimetizar estruturas biológicas que possuem propriedades particulares no metabolismo geral: ácidos nucleicos, proteínas, enzimas, alcalóides, etc (KAIM & SCHWEDERSKI, 1994). São também muito estudados devido ao seu envolvimento em catálise redox e reações de transferência eletrônica (JURIS *et al*, 1988). Dentre os ligantes N-Heterocíclicos, pode-se destacar os ligantes piridínicos e bipyridínicos, em especial o ligante 2,2'-bipiridina e seus derivados.

Sabe-se que complexos contendo moléculas aromáticas como bipyridinas, fenantrolinas e derivados destes ligantes são particularmente importantes para reações de transferência de elétrons no estado excitado, sendo o complexo mais investigado o $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, por apresentar propriedades potenciais particulares para a solução do problema da conversão de energia solar (BALZANI *et al*, 1978).

A química redox apresentada pelo complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ tem promovido diversas investigações para o uso deste complexo como fotosensibilizador de reações de oxi-redução (KUTAL, 1983). A tris(bipiridina) de rutênio no estado excitado ($E_{1/2} = 0,84\text{V}$) é um agente redutor mais forte que no estado fundamental ($E_{1/2} = 1,26\text{V}$) e portanto mais susceptível a participar de reações de transferência de elétrons. A Figura 2 mostra um exemplo do mecanismo da fotodissociação da água pela luz visível. Neste processo, a absorção de luz pela tris(bipiridina) de rutênio leva o complexo ao estado excitado, o qual então sofre supressão oxidativa pelo metilviologéno, MV^{2+} . Então, na presença de platina coloidal, o MV^{2+} reduz a água ao gás H_2 . Para evitar a rápida reação de retorno, é adicionado ao sistema um doador de elétrons, neste caso a trietanolamina (TEOA), que é capaz de reduzir o complexo de rutênio, regenerando o sistema.

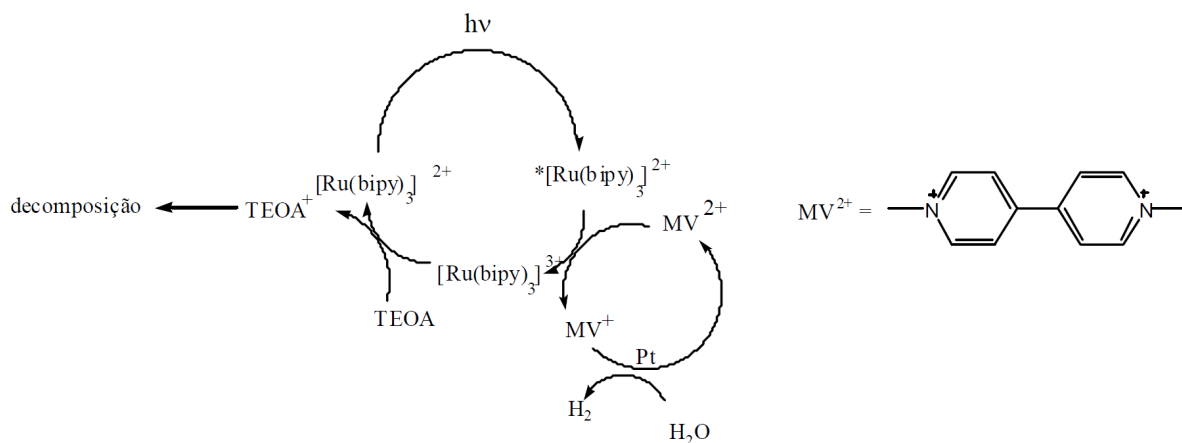


FIGURA 2: Esquema para a redução fotoquímica de H_2O , utilizando $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (KUTAL, 1983).

Assim, conhecendo e explorando as propriedades do ligante 2,2'-bipiridina, uma grande quantidade de variações deste ligante já foram preparados e sua química estudada (KAES *et al*, 2000). Santiago (2004), em sua tese de doutorado, sintetizou uma série de complexos de rutênio com ligantes derivados do 2,2'-bipiridina. Os ligantes apresentam vários grupos substituídos nas posições 4 dos anéis aromáticos da bipiridina, mudando suas propriedades químicas, em relação à bipiridina não substituída. Uma importante correlação foi então

apresentada para duas classes de complexos sintetizados, contendo mono e bifosfinas, mostrando uma correlação linear entre os pKas dos ligantes x-bipy livres e os potenciais redox dos complexos sintetizados (Figura 3).

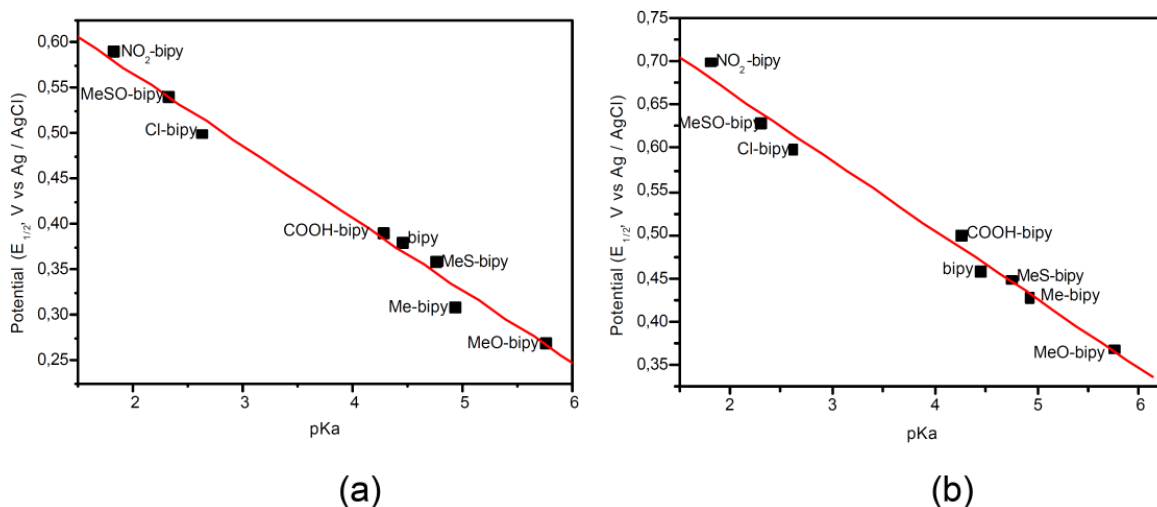


FIGURA 3: Correlações entre potenciais redox de complexos $trans$ -[RuCl₂(P-P)(X-bipy)] com a basicidade do ligante biperidínico livre (pKa), onde X-bipy = biperidina substituída, onde P – P; a) c,t -[RuCl₂(PPh₃)₂(X-bipy)]; b) t -[RuCl₂(dppb)(X-bipy)] (SANTIAGO, 2004).

Batista e colaboradores (2001), anteriormente, mostraram a mesma correlação utilizando ligantes piridínicos ao invés dos biperidínicos (Figura 4).

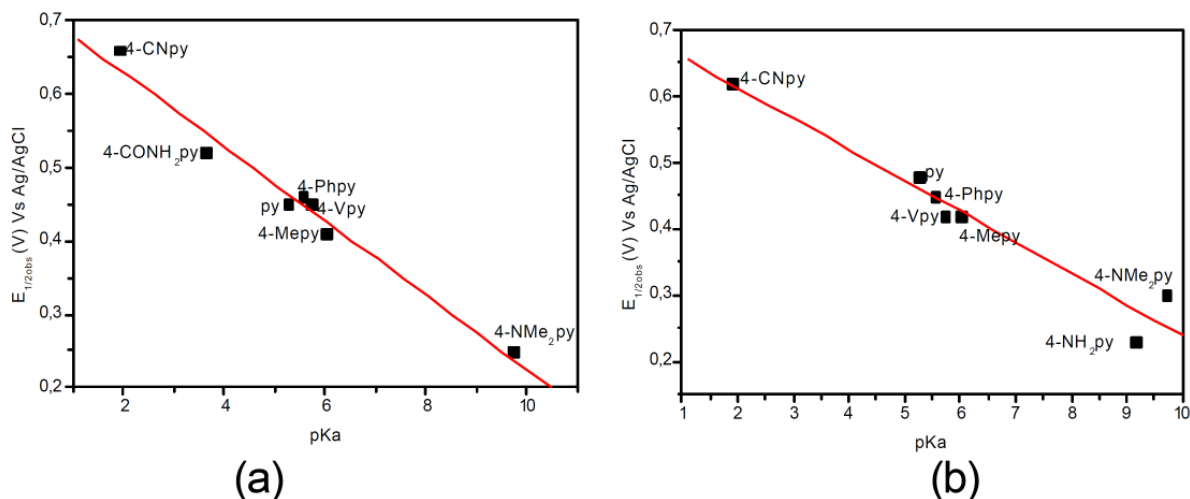


FIGURA 4: Correlações entre o potencial redox do centro metálico e o pKa do ligante piridínico para os complexos: a) [RuCl₂(PPh₃)₂(X-py)₂]; b) [RuCl₂(dppb)(X-py)₂] (BATISTA *et al*, 2001).

Devido a estabilidade do ligante 2,2'-biperidina e à labilidade dos átomos de cloro, o complexo [Ru(bipy)₂Cl₂] tem sido muito utilizado no preparo de uma grande variedade de complexos do tipo [Ru(bipy)₂L₂]ⁿ⁺, (L=ligantes diversos,

monodentados), com a finalidade de investigar suas propriedades redox, fotoquímicas e fotofísicas, modificando o ligante (L) e seus substituintes (HATHCOCK *et al*, 1997; DURHAM *et al*, 1980). Estudos realizados por Birchall e colaboradores (1979) mostraram a troca do cloro, em solvólise, a dar o produto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Cl})(\text{L})]\text{Cl}$ (L = DMSO e py), numa reação de primeira ordem, onde a configuração do produto se mantém igual à do composto de partida. Em particular, complexos desse tipo, onde tem-se L = ligantes polipiridínicos, estão entre os compostos de metais de transição mais extensivamente estudados por praticamente três décadas, devido a uma combinação de estabilidade química e redox, propriedades físicas e fotoquímicas.

Ao final dos anos 60, início de 70, vários complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L}_2]^{n+}$ já eram preparados, por outras rotas sintéticas, e suas propriedades eletrônicas e mecanismos de reações de substituição foram estudados (BOSNICH & DWYER, 1966; DAVIES & MULLINS, 1967; DAVIES & MULLINS, 1968; BRYANT & FERGUSSON, 1971; BRYANT *et al*, 1971).

Em nosso grupo, Bogado, em seu trabalho de doutorado, realizou estudos objetivando avaliar propriedades fotoquímicas e fotofísicas para vinilidenos complexos contendo ligantes bipyridínicos em sua estrutura, como o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})(=\text{C}=\text{CHPh})]^+$. Como conclusão, verificou-se que o complexo $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})(=\text{C}=\text{CHPh})]^+$, quando excitado em 300-400 nm, a temperatura ambiente, em solução (CH_2Cl_2 ou CH_3CN), produz uma intensa emissão em 460 nm. O interesse nesses estudos é devido ao fato de que complexos contendo fosfinas e piridinas, como ligantes, apresentam alta absorção na região do visível (BOGADO, 2007).

Podemos destacar, também, segundo Sizova e colaboradores, que o interesse nesta classe de compostos é pela perspectiva de seus usos em conversão de energia solar, biotecnologia, sensores luminescentes e dispositivos moleculares fotoquímicos (SIZOVA *et al*, 2003).

1.2.2 – Ligantes Bifosfínicos

O número de estudos de compostos de coordenação vem se multiplicado devido à síntese de complexos com mistura de ligantes em sua esfera de coordenação, ou seja, ligantes que estejam coordenados ao rutênio(II) através de

outros átomos que não o nitrogênio (C, P, O, S, halogêneos, etc) (KLASSEN & DELPUP, 2001). Quando bifosfínicas quelantes são usadas, suas propriedades estéricas exercem grande influência na geometria desses complexos, e desta forma, a combinação de fatores eletrônicos e estéricos determinam a reatividade e estabilidade na esfera de coordenação do centro metálico (LENERO *et al*, 2002).

As fosfinas possuem um par de elétrons capaz de formar ligações σ estáveis, e orbitais híbridos, do tipo $3p\sigma^*d\pi$ vazios capazes de receber elétrons (MARYNICK, 1984; PACCHIONI & BAGUS, 1992). Assim, são adequados à retrodoação. Este tipo de interação entre metais e ligantes ocorre quando o metal possui orbitais preenchidos, ou com razoável número de elétrons, e pode doar estes a orbitais vazios do ligante, com simetria adequada. Neste sistema, a densidade eletrônica é sinergisticamente compartilhada do ligante para o metal e do metal para o ligante, originando ligações mais estáveis (Figura 5) (DEKOCK & GRAY, 1989).

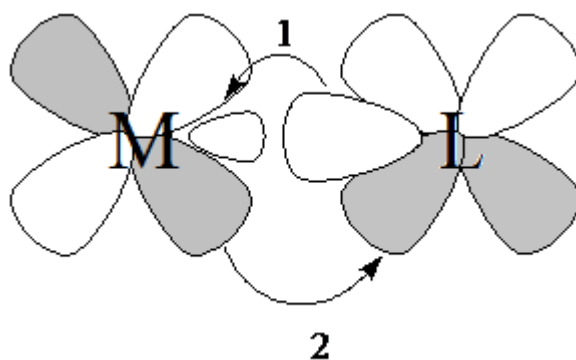


FIGURA 5: Representação das interações metal-ligante: 1 = ligação σ ; 2 = retrodoação π (VALLE, *et al*, 2008).

As fosfínicas conseguem combinar as propriedades da ligação σ doadora fortes, como as aminas, com as ligações π aceitadoras, semelhantes ao monóxido de carbono, tornando-se ligantes muito versáteis, capazes de estabilizar as valências mais altas e as mais baixas de metais de transição (MCAULIFFE & MACKIE, 1994).

Os ligantes de fósforo(III), quando coordenados a um metal, exercem alterações fundamentais sobre a reatividade do centro metálico, labilizando a posição *trans* e estabilizando estados de oxidação mais baixos (MCAULIFFE & MACKIE, 1994). A possibilidade de variar os grupos substituintes ligados ao átomo de fósforo com grupos doadores ou aceitadores de densidade eletrônica torna as fosfinas interessantes para o estudo dos efeitos dos ligantes (L) na labilidade da ligação de alguns complexos do tipo P - M - L, bem como na afinidade do centro

metálico por tais ligantes (FRANCO & TAUBE, 1978). Outro aspecto interessante da versatilidade das fosfinas refere-se ao impedimento estérico. Aumentando-se o tamanho do substituinte R em compostos do tipo $P(OR)_3$ ou PR_3 , é possível aumentar os ângulos R–P–R (Figura 6); variar os ângulos entre L e outros ligantes associados ao metal; aumentar a distância M-P e M-L; reduzir o caráter doador dos pares isolados do fósforo; favorecer baixos estados de oxidação; favorecer reações de adição oxidativa e intramolecular; favorecer a coordenação e a formação de isômeros, onde o impedimento estérico seja menor. Por estas razões, complexos de rutênio contendo fosfinas em sua constituição são amplamente usados na catálise homogênea (BOSNICH, 1994), seja pelo envolvimento de reações de transferência de elétrons ou aproveitando a força do ligante para estabilizar o complexo.

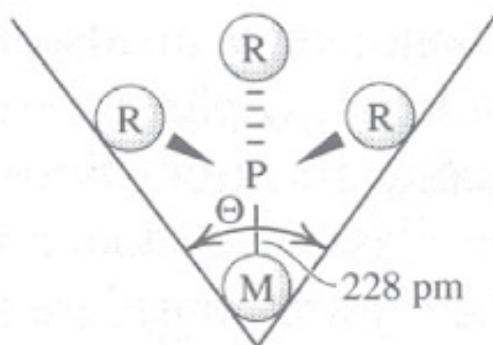


FIGURA 6: Ângulo de cone de Tolman (TOLMAN, 1977).

Desde a década de 70, época áurea para o desenvolvimento da química de coordenação, estudos foram realizados a fim de se medir a importância de efeitos estéricos e eletrônicos com carbonilo complexos e ligantes que apresentem ângulos de cone acentuados, os quais mostraram que o efeito estérico pode ser tão importante quanto o efeito eletrônico, e em alguns casos pode até dominar, como foi descrito por Tolman (1977). Estrutura molecular, constantes de velocidade e de equilíbrio e deslocamentos químicos têm sido correlacionados com ângulo de cone. Um ligante pode influenciar a conduta de um catalisador de metal de transição pela modificação de fatores estéricos e eletrônicos, o qual exerce profunda influência sobre a estabilidade e reatividade dos centros metálicos (CONSTABLE, 1996). Na prática, esta conduta é influenciada pela combinação destes dois fatores (estérico e eletrônico). Porém, existem conceitos isolados que

podem ajudar a prever o efeito dos ligantes não-participantes, como influência e efeito-*trans*, propriedades doadoras-aceitadoras de elétrons e ângulo de cone.

Leising e colaboradores em um estudo da velocidade de troca de aquo ligantes no complexo $[Ru^{II}(OH_2)(bipy)_2(L)]^{2+}$, onde L são fosfinas terciárias mostraram correlações lineares entre a velocidade de substituição obtida experimentalmente vs os ângulos de cone das fosfinas; e vs potencial de meia onda ($E_{1/2}$) dos complexos (Figura 7).

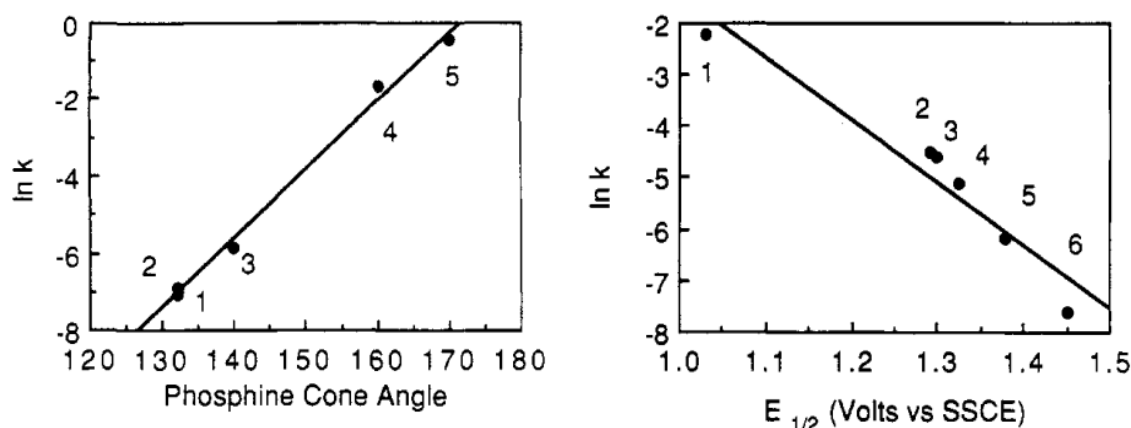
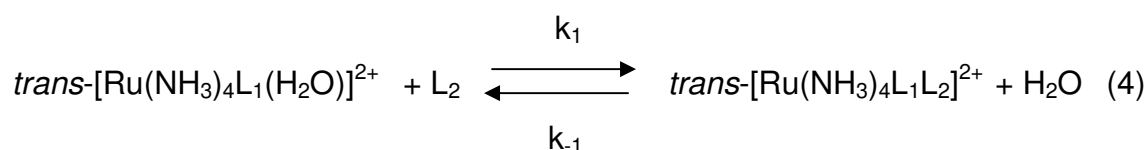


FIGURA 7: Correlações entre a velocidade de substituição obtida experimentalmente $\ln k$ e: (a) ângulos de cone das fosfinas {1 = PEt_3 ; 2 = $P(n-Pr)_3$; 3 = $P(n-Bu)_3$; 4 = $P(i-Pr)_3$; 5 = $P(Cy)_3$;} (b) potencial de meia onda ($E_{1/2}$) dos complexos {1 = $P(p-C_6H_4N(CH_3)_2)_3$; 2 = $P(p-C_6H_4OCH_3)_3$; 3 = $P(p-C_6H_3CH_3)_3$; 4 = PPh_3 ; 5 = $P(p-C_6H_4F)_3$; 6 = $P(p-C_6H_4CF_3)_3$;} (LEISING *et al*, 1988).

Efeito-*trans* é definido como sendo o efeito do ligante (L) sobre a velocidade de substituição do ligante oposto a ele (Y) (BASOLO & PEARSON, 1967). O efeito-*trans* é de natureza puramente cinética, enquanto a influência *trans* é uma função puramente termodinâmica (BOWSER, 1993), e, assim, podemos definir como Pidcock e colaboradores (1966) que a influência *trans* de um ligante L em um complexo metálico é o grau em que esse ligante enfraquece a ligação *trans* a si no estado fundamental do complexo. Este fenômeno influencia propriedades, como o comprimento de ligações M-L, frequência vibracional das ligações, constantes de acoplamento em RMN, por exemplo. Pode-se destacar que o efeito *trans* pode ser grande de tal forma que, uma ordem de 10^6 ou mais na velocidade de reação pode ser encontrada em complexos que apresentam ligantes que são bons labilizantes *trans* quando comparado a outros que contenham grupos com efeito *trans* menos acentuado. Sendo assim, de todos os efeitos específicos de um ligante na velocidade de reações de substituição em complexos, este é o mais acentuado

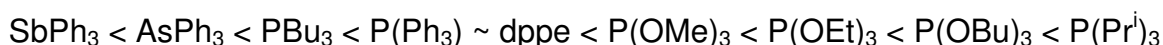
(BASOLO & PEARSON, 1967). Em vista de sua importância na cinética das reações químicas, este efeito tem assumido suma importância no estudo dos mecanismos de reações de substituição em complexos, principalmente de metais de transição (HUHEEY *et al*, 1993).

Lima-Neto e colaboradores estabeleceram, experimentalmente, uma série de efeito e influência *trans* para ligantes fosfínicos em estudos realizados em complexos do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄L₁(H₂O)]²⁺, segundo a reação abaixo:

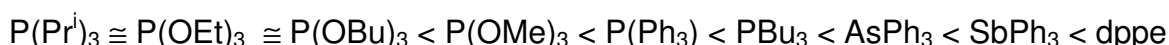


L₁ = fosfina e fosfito; L₂ = imidazol.

A constante de velocidade de segunda ordem k_1 , para a substituição da molécula de água pelo ligante L₂ foi proposta como a medida relativa de efeito *trans* dos ligantes de fósforo(III), e o quociente recíproco da reação, $k_1/k_{-1} = K_{\text{eq}}$, foi proposto, como medida da influência *trans* relativa. Seguindo a metodologia proposta foi construída a seguinte série de efeito *trans*:



e a série de influência *trans*:



A unidade “Ru(P-P)” é reconhecida como uma espécie de catalisador ativo para a hidrogenação de compostos orgânicos insaturados. Tendo isso em vista, várias rotas sintéticas baseadas em precursores diferentes foram desenvolvidas para obter complexos contendo esse tipo de unidade. Nos últimos anos, nosso laboratório tem preparado e isolado complexos contendo essa unidade, a fim de aplicá-los em catálise (BARBOSA *et al*, 2010). Bogado e colaboradores (2003) mostraram que os complexos *cis* e *trans*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] apresentam atividade catalítica na epoxidação de olefinas, sendo o isômero *cis* mais ativo que o isômero *trans*. A epoxidação de alquenos utilizando estes complexos se mostrou dependente de: a) habilidade da bifosfina no precursor catalítico e b) capacidade de quelação de ligantes que permanecem coordenados ao

metal após a dissociação da bifosfina. De Araújo e colaboradores (2005) mostraram que os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] apresentam bons resultados em catálise de hidrogenação de cetonas. Desde a publicação da síntese e caracterização estrutural do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] vários trabalhos foram desenvolvidos, tanto na área catalítica como citado, mas também utilizando o mesmo como precursor na síntese de novos complexos para aplicações em sensores e também na avaliação de propriedades citotóxicas *in vitro* em diversas linhagens celulares (QUEIROZ *et al*, 1998; SANTIAGO, *et al*, 2003; BRITO, *et al*, 2007; DO NASCIMENTO, *et al*, 2008; ROMUALDO *et al*, 2008; VALLE *et al*, 2009; BARBOSA *et al*, 2010).

Devido à grande versatilidade desses ligantes (fosfínicos e piridínicos) associados a um centro metálico como o rutênio é que se tem o interesse em estudar seu comportamento eletroquímico e espectroscópico, bem como seu comportamento cinético.

A partir de estudos cinéticos pode-se identificar a espécie catalítica e definir o mecanismo envolvido no processo. Em alguns casos o catalisador propriamente dito pode ser o produto de um processo de isomerização que antecede o processo catalítico.

O presente trabalho faz parte de uma linha de pesquisa em desenvolvimento em nosso grupo que busca compostos de coordenação contendo ligantes fosfínicos e piridínicos em suas estruturas, visando assim aplicações catalíticas e bioinorgânicas. Assim, esta tese tem como objetivo ampliar pesquisas já iniciadas em nosso laboratório sobre a reatividade de compostos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] e *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-O)] (P-P = 1,4-bis(difenilfosfino)butano (**dppb**), 1,3-bis(difenilfosfino)propano (**dppp**), 1,2-bis(difenilfosfino)etano (**dppe**) e bis(difenilfosfino)metano (**dppm**); N-N = ,2'-bipiridina (**bipy**), 4,4'-di(metil)-2,2'-bipiridina (**Me-bipy**), 4,4'-di(cloro)-2,2'-bipiridina (**Cl-bipy**), 4,4'-di(metóxi)-2,2'-bipiridina (**MeO-bipy**) e fenantrolina (**fen**); N-O = di-2-piridilcetona (**2-dpk**), 2-acetilpiridina (**2-acpy**), 2-benzoilpiridina (**2-bzpy**)). Vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos em nosso laboratório empregando esses complexos, desde a publicação da síntese e estrutura do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], na área catalítica e desenvolvimento de potenciais fármacos inorgânicos, utilizando novos compostos de rutênio com ligantes bipiridínicos e bifosfínicos.



CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Desta forma nos propomos a:

- Sintetizar e caracterizar, por meio de técnicas como Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial, Microanálise e, se possível, Difração de Raios X, os complexos citados;
- Realizar um estudo cinético, pela técnica de voltametria de pulso diferencial, da reação de substituição nestes complexos por ligantes N-heterocíclicos ou solventes, com o objetivo de se analisar o mecanismo de troca do átomo de cloro por L e a ordem da reação envolvendo estes complexos. Neste estudo buscamos correlacionar as velocidades de labilização do átomo de cloro *trans* ao átomo de fósforo com as propriedades dos complexos como um todo e de seus ligantes, como por exemplo, pKa dos ligantes fosfínicos e piridínicos;
- Realizar um estudo exploratório das propriedades fotoquímicas desses complexos, a fim de verificar a influencia da luz, em determinados comprimentos de onda, e a velocidade de labilização do átomo de cloro *trans* ao átomo de fósforo, bem como em um estudo da cinética de isomerização do complexo *trans* para *cis*-[RuCl₂(P-P)(bipy)].

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL



3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Atmosfera Inerte

Todas as sínteses foram realizadas sob atmosfera livre de oxigênio. A atmosfera inerte foi obtida pela passagem de um fluxo de argônio por um sistema de colunas contendo sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador BTS - R - 3 - 11 (Fluka Chemika, mantido a 60°C para aumentar a eficiência do catalisador). Estes procedimentos foram necessários para desaerar e secar o gás comercial de procedência da AGA ou White Martins.

3.2 – Solventes

Todos os solventes, Synth P.A. ou Merck P.A, foram previamente purificados segundo métodos usuais da literatura (PERRIN & ARMAREGO, 1980). A purificação visa principalmente a eliminação de água dos solventes.

Os solventes mais utilizados neste trabalho foram: diclorometano, éter etílico, metanol, hexano e benzeno.

3.3 – Reagentes Químicos

3.3.1 – Perclorato de Tetrabutilamônio

Perclorato de Tetrabutilamônio (PTBA), de procedência Fluka, foi utilizado como eletrólito de suporte nos experimentos de eletroquímica.

3.3.2 – Ligantes

Os ligantes N-Heterocíclicos: 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4'-di(metil)-2,2'-bipiridina (Me-bipy), fenantrolina (fen), di-2-piridilcetona (2-dpk), 2-acetilpiridina (2-acpy), 2-benzoilpiridina (2-bzpy), piridina (py), 4-metilpiridina (4-pic), benzonitrila (PhCN), de procedência Aldrich ou Fluka, foram utilizados sem qualquer purificação prévia. Os ligantes 4,4'-di(cloro)-2,2'-bipiridina e 4,4'-di(metóxi)-2,2'-bipiridina foram

sintetizados pelo grupo do Prof. Dr. Cláudio Luis Donnici da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais).

Os ligantes trifenilfosfina, 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb), 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp), 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe) e bis(difenilfosfino)metano (dppm) de procedência Aldrich, também foram utilizados sem qualquer purificação prévia.

3.3.3 – Tricloreto de Rutênio

O composto $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de procedência Aldrich, foi utilizado na síntese do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

3.4 – Instrumentação e Técnicas Experimentais

3.4.1– Análise elementar

A determinação do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, foi realizada em um analisador CHN modelo EA 1108 da FISONs, no laboratório de microanálise do Departamento de Química da UFSCar.

3.4.2– Espectroscopia de Absorção na Região do UV-vis

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível (UV/vis) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro HEWLETT PACKARD DIODE ARRAY - 8452A. Os compostos foram dissolvidos em CH_2Cl_2 de modo a se obter soluções de concentração da ordem de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo posteriormente diluídas para concentrações desejadas. As medidas foram feitas utilizando-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm na região compreendida entre 190 e 800 nm.

3.4.3 – Eletroquímica - Voltametria Cíclica (VC) e de Pulso Diferencial (VPD)

As medidas eletroquímicas foram feitas utilizando um potenciostato BAS-100B com tratamento de dados no software BAS 100W versão 1.0. As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica que permite usar um volume de 3 mL. O sistema de eletrodos usado consiste de um eletrodo de referência Ag/AgCl, contido em um tubo de vidro pirex com as extremidades inferiores terminadas em capilar de Luggin-Harber, na presença do eletrólito dissolvido em solvente apropriado, eletrodos auxiliar e de trabalho constituído de tarugo de platina (Degusa).

3.4.4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos em um espectrômetro BRUKER ARX200 ou BRUKER DRX400 pertencentes ao Departamento de Química da UFSCar, Laboratório do Prof. Dr. Antônio Gilberto Ferreira. Os dados foram processados empregando-se o software UXWIN – NMR versão 1.3. Para a análise de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos sintetizados, as amostras foram dissolvidas em CH_2Cl_2 , usando um capilar contendo D_2O , efetuando a determinação dos deslocamentos químicos em relação ao H_3PO_4 (85%).

3.4.5 – Difração de Raios X

As medidas foram feitas utilizando um difratômetro automático NONIUS KAPPA CCD, com radiação da linha $\text{K}\alpha$ do molibdênio ($0,71073 \text{ \AA}$) à temperatura de 20°C . As medidas foram feitas no Instituto de Física de São Carlos - USP, no laboratório do Grupo de Cristalografia, pelos Profs. Drs. Eduardo Ernesto Castellano e Javier Alcides Ellena.

3.4.6 - Banho termostático com circulação/demanda de água

Gabinete construído em aço inox AISI 304 com pintura anti-corrosiva, cuba e fundo falso em aço inox AISI 304 polido, bomba de água com circulação, controle de temperatura micro-processado digital, sensor de temperatura PT 100, resistência blindada em aço inox e sistema de refrigeração por compressor hermético, da SOLAB, tendo como faixa de temperatura de trabalho -10°C à 100°C e resolução de 0,1°C.

3.4.7 – Balança

As pesagens dos reagentes foram realizadas em uma balança analítica Metler H 20T.

3.4.8 – Evaporador Rotatório

Nos processos de evaporação do solvente foi utilizado um evaporador rotatório Büchi RE 121.

3.5 – Experimentos cinéticos

Os experimentos cinéticos de reações de substituição nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] e *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-O)] (onde P-P = 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb); N-N = 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4'-di(metil)-2,2'-bipiridina (Me-bipy), 4,4'-di(cloro)-2,2'-bipiridina, 4,4'-di(metóxi)-2,2'-bipiridina e fenantrolina (fen); N-O = di-2-piridilcetona (dpk), 2-acetilpiridina (2-acpy) e 2-benzoilpiridina (2-bzpy);), por ligantes N-Heterocíclicos (piridina (py) e 4-metilpiridina (4-pic)), foram acompanhadas por voltametria de pulso diferencial (VPD), onde foi observado o decaimento do processo de oxidação Ru^{III/II} do complexo de partida em 600 mV e o surgimento do pico do produto da reação em torno de 1200 mV. As reações foram efetuadas em condições de pseudo-primeira ordem, utilizando excesso dos ligantes N-Heterocíclicos. A concentração do complexo de partida foi de 1,0x10⁻³ mol.L⁻¹; a concentração dos ligantes chegou até 100 vezes este valor. A variação de temperatura durante os experimentos, 5°C a 25°C aumentando de 5 em

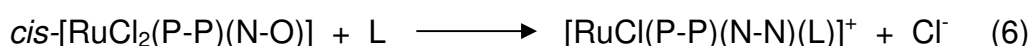
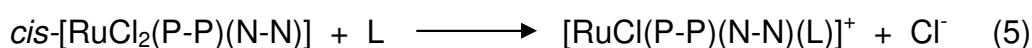
5°C, foi possível utilizando um termostato. As soluções foram preparadas solubilizando o complexo em solução de CH₂Cl₂ contendo PTBA 0,1 mol.L⁻¹ com posterior adição do ligante. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de argônio com a finalidade de evitar oxidação do complexo.

A velocidade de varredura foi de 170 mV/s, num intervalo de tempo entre 5 e 120 segundos, dependendo do complexo estudado, numa janela eletroquímica de 200 mV a 1600 mV.

3.5.1 – Métodos de cálculos

3.5.1.1 – Cálculos dos parâmetros cinéticos

As reações de substituição do tipo:



foram estudadas sob condições de pseudo-primeira ordem. Os valores das constantes de velocidade observada (k_{obs}) foram calculados a partir da inclinação da reta dos gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s), no qual foi usada a expressão de velocidade:

$$\begin{aligned} [Ru]_o &\propto (C_\infty - C_o) ; []_o = X(C_\infty - C_o) \\ [Ru] &\propto (C_\infty - C_t) ; [] = X(C_\infty - C_t) \end{aligned} \quad (7)$$

onde C = corrente e X = constante de proporcionalidade.

Substituindo a equação (7) na equação de velocidade integrada para reações de primeira ordem (8), teremos:

$$\begin{aligned} \ln[Ru] - \ln[Ru]_o &= -kt \\ \ln(C_\infty - C_t) - \ln(C_\infty - C_o) &= -kt \\ \ln(C_\infty - C_t) &= \ln(C_\infty - C_o) - kt \end{aligned} \quad (8)$$

3.5.1.2 – Parâmetros de ativação

Os valores de Energia de ativação, E_a , foram obtidos a partir do gráfico de $\ln(k_{obs})$ versus $1/T$ (temperatura, em Kelvin), a partir da equação de Arrhenius ($k = A.e^{-E_a/RT}$), onde o coeficiente angular da reta = $-E_a/R$ e o coeficiente linear = $\ln A$.

Os valores de entalpia de ativação, $\Delta H^\#$, foram determinadas a partir do gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, onde o coeficiente angular = $\Delta H^\#/R$, de acordo com a equação de Eyring:

$$(9) \quad \ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{fk_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^\#}{R} - \frac{\Delta H^\#}{RT}$$

Onde:

k = velocidade específica;

T = temperatura absoluta (K);

f = coeficiente de transmissão, suposto unitário;

k_b = constante de Boltzman ($3,3 \times 10^{-24}$ cal.K⁻¹);

h = constante de Plank ($1,584 \times 10^{-34}$ cal.s⁻¹);

R = constante dos gases ($1,9872$ cal.K⁻¹);

$\Delta S^\#$ = entropia de ativação;

$\Delta H^\#$ = entalpia de ativação.

Os valores de $\Delta S^\#$ também foram obtidos através da equação de Eyring (1), ou através do coeficiente linear do gráfico anterior:

$$(10) \quad \ln\left(\frac{kb}{h}\right) + \frac{\Delta S^\#}{R} = A$$

A partir dos valores de $\Delta H^\#$ e $\Delta S^\#$, a energia livre de ativação, $\Delta G^\#$, pode ser calculada diretamente através da equação:

$$(11) \quad \Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#$$

3.5.1.3 – Tratamento dos Gráficos cinéticos

As constantes cinéticas, bem como os parâmetros de ativação para as reações de substituição, foram avaliadas por procedimentos gráficos, sendo submetidos a este tratamento, empregando-se o programa da Microcal Origin 6.0.

3.6 – Síntese dos complexos

3.6.1 – [RuCl₂(PPh₃)₃]

O precursor [RuCl₂(PPh₃)₃], foi sintetizado como descrito na literatura (STEPHENSON & WILKINSON, 1966; HOFFMAN & CALTON, 1975) onde 1,00 g de RuCl₃.3H₂O (4,80 mmol) foi dissolvido em 200 mL de metanol previamente deaerado, sob refluxo e atmosfera inerte por aproximadamente 15 minutos. Em seguida, 5,75 g de PPh₃ (21,9 mmol) foram adicionados. A solução continuou sob refluxo e atmosfera inerte por três horas. O precipitado marrom formado foi filtrado, utilizando um funil de placa porosa, lavado com metanol e hexano para a retirada de excesso de fosfina livre (PPh₃) e seco à vácuo.

3.6.2 - [RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)], N-N = bipy e fen

Os precursores do tipo [RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)] foram sintetizados como descrito na literatura (BATISTA *et al*, 2001). Em um Schlenk contendo de 2 mL de diclorometano previamente deaerado foram dissolvidos 0,100 g (0,1 mmol) de [RuCl₂(PPh₃)₃]. Em seguida foram adicionados 0,11 mmol de ligante N-heterocíclico. A mistura reacional foi mantida sob agitação e atmosfera de Ar por aproximadamente 30 minutos. O volume da solução foi reduzido para aproximadamente 0,5 mL e éter etílico deaerado foi utilizado para precipitar o complexo. Este foi filtrado e seco a vácuo. Rendimento: (80-90%)

3.6.3 – [RuCl₂(dppb)(PPh₃)]

O precursor [RuCl₂(dppb)(PPh₃)], foi sintetizado como descrito na literatura (JUNG *et al*, 1984), onde 1,004 g de [RuCl₂(PPh₃)₃] (1,047 mmol) foram

dissolvidos em 20 mL de CH₂Cl₂ previamente deaerado, e foram adicionados 0,449 g de dppb (1,053 mmol); estes permaneceram sob atmosfera inerte por 30 minutos. Em seguida é adicionado 40 ml de etanol previamente deaerado, e então o precipitado verde formado foi filtrado utilizando-se um funil de placa porosa, lavado com hexano para a retirada de excesso de fosfina livre (dppb) e seco a vácuo (75-90%).

3.6.4 – *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)]

O complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)], foi sintetizado como descrito na literatura (QUEIROZ *et al*, 1998), onde 0,2 g de [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (0,232 mmol) foram dissolvidos em 40 mL de CH₂Cl₂ previamente deaerado, e foram adicionados 0,138 g de 1,10'-fenantrolina (fen) (0,697 mmol). Estes permaneceram sob refluxo em atmosfera inerte por 48 horas. A solução foi rotoevaporada até o volume de 5 ml, aproximadamente, e adicionou-se 30 ml de éter-etílico previamente deaerado. Em seguida o precipitado vermelho formado foi filtrado, utilizando-se um funil de placa porosa, lavado com éter-etílico e seco a vácuo. Rendimento = 95,52%. Análise Elementar CHN para **C₄₀H₄₀Cl₂N₂P₂Ru**: **exp. (calc.)**: C, 61,54(60,71); H, 4,91(5,20); N, 3,59(4,46);

3.6.5 – *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)], X = H, Me, MeO, Cl

Os complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)], foram sintetizados utilizando-se o método descrito na literatura (QUEIROZ *et al*, 1998), onde 0,5 g de [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (0,581 mmol) foram dissolvidos em 40 mL de CH₂Cl₂ previamente deaerado, e então adicionado quantidade suficiente do ligante X-bipy (1,7427 mmol). Estes permaneceram sob refluxo em atmosfera inerte por 48 horas. A solução foi rotoevaporada até o volume de 5 ml, aproximadamente, e adicionou-se 30 ml de éter-etílico previamente deaerado. Em seguida os precipitados vermelhos formados foram filtrados, utilizando-se um funil de placa porosa, lavado com éter-etílico e seco a vácuo. Rendimento ≅ 84%. Dados de análise elementar dos complexos:

TABELA 1. Dados de análise elementar (CHN) para os compostos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)]

X-bipy / Fórm. Molecular	C, exp. (calc.)	H, exp. (calc.)	N, exp. (calc.)
H / C ₃₈ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru	60,50(60,48)	4,85(4,81)	3,75(3,71)
Me / C ₄₀ H ₄₀ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru	60,93(61,38)	5,56(5,15)	3,54(3,58)
MeO / C ₄₀ H ₄₀ Cl ₂ N ₂ O ₂ P ₂ Ru	58,63(58,97)	4,56(4,95)	3,54(3,44)
Cl / C ₃₈ H ₃₄ Cl ₄ N ₂ P ₂ Ru	58,63(57,92)	4,02(4,16)	3,61(3,40)

3.6.6 – *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)], P-P = dppm, dppe e dppp; N-N = bipy e fen;

As sínteses dos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] estão descritas na dissertação de mestrado da Msc. Cláudia Rodrigues. A rota de síntese destes complexos foi adaptada da metodologia publicada na literatura por DE ARAÚJO *et al*, 2005, onde 0,101 g de [RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)] (0,118 mmol) foram dissolvidos em 20 mL de CH₂Cl₂ previamente deaerado, e então adicionada quantidade suficiente do ligante P-P (0,118 mmol). A mistura permaneceu sob refluxo em atmosfera inerte pelo tempo necessário para obtenção dos complexos. O fim da reação foi determinado acompanhando por RMN ³¹P{¹H}. Apenas na reação com a bifosfina dppm, houve a necessidade de proteger a reação da luz branca devido ocorrer um equilíbrio reacional entre as formas isoméricas *cis* e *trans* do complexo final. Após detectado o final da reação a solução foi rotoevaporada até o volume de 2 ml, aproximadamente, e adicionou-se 30 ml de éter-etílico previamente deaerado. Em seguida o precipitado vermelho formado foi filtrado, utilizando-se um funil de placa porosa, lavado com éter-etílico e seco a vácuo. Rendimento ≅ 84%. Dados de análise elementar dos complexos:

TABELA 2. Dados de análise elementar (CHN) para os compostos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (P-P = dppm, dppe e dppp; N-N = bipy e fen).

Complexo / Fórm. Molecular	C, exp. (calc.)	H, exp. (calc.)	N, exp. (calc.)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)] / C ₃₅ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru	58,82(59,00)	4,19(4,24)	3,70(3,93)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(fen)] / C ₃₇ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru	62,68(63,39)	4,52(4,45)	3,33(3,44)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] / C ₃₆ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru	59,78(59,52)	4,50(4,44)	3,86(3,86)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)] / C ₃₈ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru	59,65(60,80)	4,33(4,30)	3,66(3,73)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)] / C ₃₇ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru	60,31(60,01)	4,72(4,66)	3,83(3,78)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)] / C ₃₉ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru	62,81(62,77)	4,90(4,64)	3,03(3,48)

3.6.7 – *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-dpk)]

Em um balão de duas bocas 0,100 g do precursor [RuCl₂(dppb)PPh₃] (0,1 mmol) foram dissolvidos em 20 mL de CH₂Cl₂ previamente deaerado. Adicionou-se à solução 0,0642 g (0,349 mmol) do ligante di-2-piridilcetona. A reação permaneceu sob atmosfera de argônio, agitação e refluxo por aproximadamente 48 horas, sendo acompanhada por ressonância magnética nuclear de ³¹P{¹H}. Após, realizou-se a precipitação com hexano, obtendo um precipitado azul escuro que foi filtrado e lavado com hexano e éter etílico, e então, seco sob vácuo. Rendimento = 86%. Análise Elementar CHN para **C₃₇H₃₆Cl₂N₂OP₂Ru**: **exp. (calc.):** C, 56,15(56,85); H, 4,40(4,64); N, 4,19(3,58);

3.6.8 – *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)]

O complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)], foi sintetizado utilizando-se o método descrito na literatura (QUEIROZ *et al*, 2003(a)). Em um balão de duas bocas 0,097g (0,113 mmol) do precursor [RuCl₂(dppb)PPh₃] foram dissolvidos em 20 mL de CH₂Cl₂ previamente deaerado. Em seguida adicionou-se à solução 0,1 mL (0,89 mmol) do ligante 2-acetilpiridina. A reação permaneceu sob agitação à temperatura ambiente, por aproximadamente 2 horas, sendo acompanhada por ressonância magnética nuclear de ³¹P{¹H}. Realizou-se a precipitação com hexano, obtendo um

precipitado púrpura que foi filtrado e lavado com hexano e éter etílico, e então, seco sob vácuo. Rendimento = 86%.

3.6.9 – *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bzpy)]

O complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bzpy)], foi sintetizado utilizando-se o método descrito na literatura (QUEIROZ *et al*, 2003(a)). Em um balão de duas bocas 0,097g (0,113 mmol) do precursor [RuCl₂(dppb)PPh₃] foram dissolvidos em 20 mL de CH₂Cl₂ previamente deaerado. Em seguida, adicionou-se à solução 0,060g (0,32 mmol) do ligante 2-benzoilpiridina. A reação permaneceu sob agitação, à temperatura ambiente, por aproximadamente 2 horas sendo acompanhada por ressonância magnética nuclear de ³¹P{¹H}. Realizou-se a precipitação com hexano, obtendo um precipitado azul escuro que foi filtrado e lavado com hexano e éter etílico, e então, seco sob vácuo. Rendimento = 86%.

3.6.10 – *cis*-[RuCl(dppb)(N-N)(L)]PF₆ (N-N = Me-bipy, fen; L = py, 4-pic)

Para a obtenção dos complexos [RuCl(dppb)(N-N)(L)]PF₆, foi utilizado o método descrito por Valle (2005) em seu trabalho de mestrado. Dissolveu-se 0,050 g de *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] (≅0,064 mmol) em 20 mL de CH₂Cl₂; em seguida foi adicionado ≅0,022 mg do sal NH₄PF₆ (numa proporção de 1:2 complexo/sal) dissolvido em um pouco de metanol, pois este não é solúvel em CH₂Cl₂. Os solventes foram previamente deaerados com argônio.

Foram adicionados à solução 0,0162 mL (0,199 mmol) do ligante L numa proporção de 1:3 (complexo/ligante). A solução ficou sob agitação em atmosfera inerte durante 3 h. Passadas as 3 h, a solução foi filtrada, para a retirada de NH₄Cl formado, em seguida concentrada (aproximadamente 1 mL) e acrescentou-se hexano para a precipitação do complexo. Este foi filtrado e lavado com H₂O destilada para retirar excesso de NH₄PF₆ e NH₄Cl e seco à vácuo. Rendimento = ≅64%.

3.6.11 – *cis*-[RuCl(dppb)(2-acpy)(4-pic)]PF₆

0,05 g (0,069 mmol) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] foram dissolvidos em CH₂Cl₂ previamente deaerado; em seguida foi adicionado 0,023 g do NH₄PF₆ (0,14 mmols, numa proporção de 1:2) dissolvido em um pouco de metanol previamente deaerado, pois este não é solúvel em CH₂Cl₂.

Após adição do sal, foram adicionados 0,020 mL (0,20 mmols, de 4-picolina, numa proporção de 1:3. A solução ficou sob agitação em atmosfera inerte e à temperatura ambiente, por aproximadamente 3 h. Passadas as 3 h, a solução foi filtrada para a retirada do sal NH₄Cl formado e então concentrada. Foi adicionado hexano previamente deaerado para a precipitação do complexo. Este foi filtrado e lavado com hexano, para evitar a presença de fosfina oxidada. Em seguida foi lavado com H₂O destilada para retirar excesso de NH₄PF₆ e seco a vácuo. Rendimento = 65%.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

- ✓ Caracterização dos complexos sintetizados

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

Os complexos sintetizados neste trabalho, do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$, onde P-P são bifosfinas e N-N, bipyridinas, podem apresentar dois produtos geometricamente diferentes, ilustrados na Figura 8.

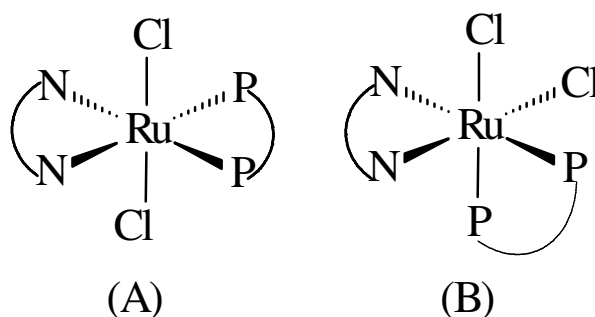


FIGURA 8: Possíveis geometrias para complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$; (A) geometria com os átomos de Cl na posição *trans*; (B) geometria com os átomos de Cl na posição *cis*.

As sínteses dos complexos contendo a bifosfina dppb e os ligantes bipyridínicos é de fácil condução e obtém-se um alto rendimento dos mesmos. No caso das sínteses com as outras bifosfinas, dificuldades foram encontradas na obtenção dos complexos com a bifosfina dppm, pois a mesma apresenta a tendência a um equilíbrio entre os isômeros *cis* e *trans*, fato este resolvido isolando a mistura da luz branca e deixando a mesma sobre refluxo por tempo suficiente para a total conversão do isômero *trans* para *cis*. Sullivan e Meyer (1982) publicaram um trabalho onde apresentam um estudo detalhado da isomerização, *cis/trans*, em complexos de rutênio e ósmio com a bifosfina dppm.

Em trabalhos de nosso grupo de pesquisa, demonstramos que a técnica RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ é uma poderosa ferramenta para a caracterização de isômeros geométricos em complexos fosfínicos como os mostrados na figura acima (QUEIROZ *et al*, 2001a; SANTIAGO *et al*, 2005). Foi caracterizado também que complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{bipy})]$ (com P e P-P = mono e bifosfinas),

apresentam deslocamentos químicos em espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em torno de 40 ppm para átomos de fósforo *trans* a átomos de cloro e deslocamento em torno de 30 ppm para fósforo *trans* a ligantes N-doadores (QUEIROZ *et al*, 1998; SANTIAGO *et al*, 2005; QUEIROZ *et al*, 2001a; DE ARAUJO *et al*, 2005). Os complexos estudados neste trabalho, do tipo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ (P-P = dppm, dppe, dppp e dppb; N-N = bipy, Me-bipy, MeO-bipy, Cl-bipy e fen), apresentam dois dubletos do tipo AX, o clássico sistema de dois spins (GUNTHER, 1996), como pode ser observado na figura abaixo:

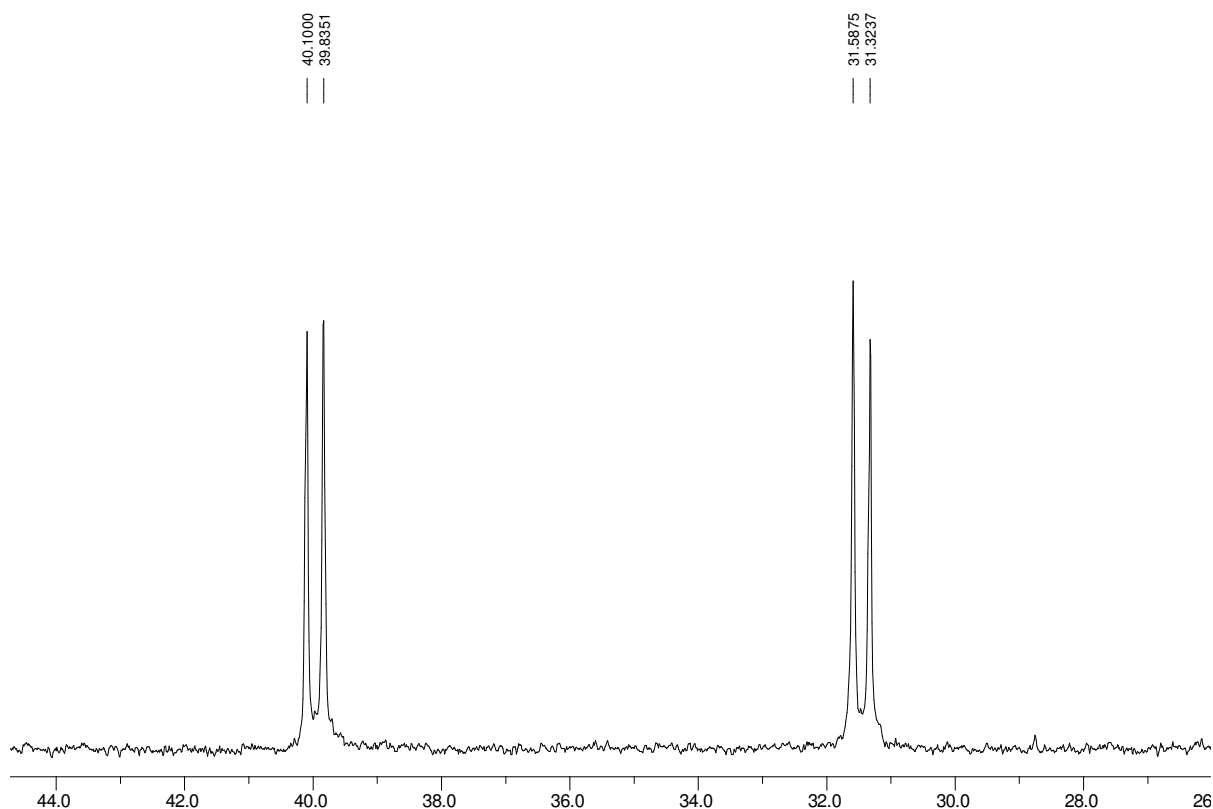


FIGURA 9: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{bipy})]$, em CH_2Cl_2 .

Os dubletos demonstram a não equivalência dos átomos de fósforo apontando a formação do complexo com geometria *cis* (Figura 8 (B)), enquanto que para os complexos com geometria *trans* é observado apenas um singlete por volta de 30 ppm indicando a equivalência dos átomos de fósforo *trans* aos átomos de nitrogênio (QUEIROZ *et al*, 1998) (Figura 8 (A)).

Os deslocamentos químicos observados para cada um dos complexos são apresentados na Tabela 3.

Pode-se ressaltar que através das rotas sintéticas propostas o que ocorre inicialmente é a formação do isômero *trans*, podendo este ser facilmente isolado e caracterizado, e o isômero *cis* correspondente, objeto de estudo deste trabalho, é facilmente obtido pela sua isomerização fotoquímica e/ou térmica. O processo de isomerização pode ser facilmente seguido pelas técnicas de UV-vis (QUEIROZ *et al*, 2003b), RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (SANTIAGO *et al*, 2005; QUEIROZ *et al*, 2001a), ou Voltametria Cíclica (QUEIROZ *et al*, 2001b).

TABELA 3. Valores dos deslocamentos químicos do $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$, (onde P-P = dpmm, dppe, dppp e dppb; N-N = bipy, Me-bipy, MeO-bipy, Cl-bipy e fen) em CH_2Cl_2 .

Composto	$\delta^{31}\text{P}$, ppm		$^2J_{\text{P-P}}$, Hz
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})]$	43,1	30,4	31,6
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$	43,0	31,3	32,4
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Me-bipy})]$	49,4	32,1	33,3
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeO-bipy})]$	46,7	32,3	32,4
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]$	44,7	31,1	33,6
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dpmm})(\text{bipy})]$	13,1	5,8	64,5
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dpmm})(\text{fen})]$	9,8	3,1	66,4
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$	69,3	62,3	21,7
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{fen})]$	67,2	60,7	21,0
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{bipy})]$	40,2	32,3	42,1
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{fen})]$	39,1	26,3	39,3

Em termos de deslocamentos químicos, a série de complexos, do tipo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$, seguem a bem estabelecida relação com o tamanho do anel quelato da fosfina (GARROU, 1975), da mesma maneira que outras séries de complexos reportados na literatura (BATISTA *et al*, 1997; MASON *et al*, 1976), onde complexos contendo bifosfinas que formam anéis quelatos de cinco membros, como a dppe, apresentam os fósforos mais desprotegidos. Os complexos com a dpmm

apresentam os sinais mais protegidos e os derivados com dppp e dppb apresentam valores intermediários.

Os complexos do tipo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{N-N})(\text{L})]\text{PF}_6$ sintetizados, como mostrado na Figura 10, a partir dos precursores com os ligantes N-N apresentam, no espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, dois dubletos do tipo AB (Tabela 4), Figura 11, indicando a substituição do ligante cloro *trans* ao átomo de fósforo, como apresentado na figura abaixo:

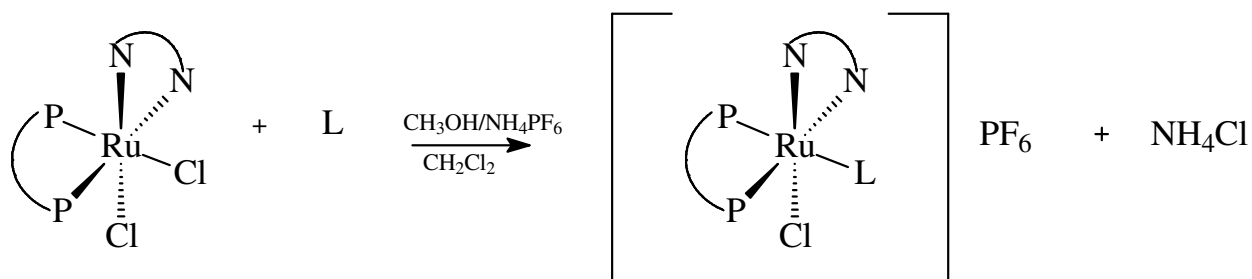


FIGURA 10: Esquema geral para a reação de obtenção de complexos do tipo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{N-N})(\text{L})]\text{PF}_6$ (L= py ou 4-pic).

Este sistema foi estudado recentemente em nosso laboratório por Valle (2005) em seu trabalho de mestrado, onde uma série de complexos com diferentes ligantes piridínicos foram sintetizados e caracterizados a partir do precursor *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ e suas estruturas confirmadas, pela resolução de monocristais obtidos, através da técnica de Difração de Raios X.

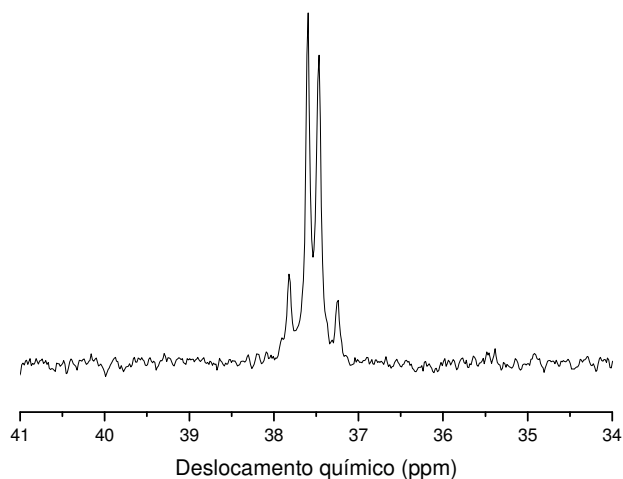


FIGURA 11: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para *cis*- $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{me-bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ em CDCl_3 , $T = 20^\circ\text{C}$.

TABELA 4. Valores dos deslocamentos químicos do $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos *cis*- $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{N-N})(\text{L})]\text{PF}_6$ em CH_2Cl_2 .

Composto	$\delta^{31}\text{P}$, ppm		$^2J_{\text{P-P}}$, Hz
$[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Me-bipy})(\text{pic})]\text{PF}_6$	38,2 (singleto)		
$[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(\text{pic})]\text{PF}_6$	37,9	37,3	38,8

Como investigado por Valle (2005) (VALLE *et al*, 2008), em um experimento onde se variou a temperatura, este sistema apresenta certa “degenerescência” do sinal de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em função da temperatura. Por este motivo realizamos um experimento de ressonância com variação de temperatura, onde o mesmo comportamento foi observado para o complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Me-bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ e está apresentado na Figura 12.

Comportamento semelhante foi reportado por Cyr e colaboradores (2001) em complexos que apresentam dois átomos de fósforos, um *trans* a um halogênio e o outro *trans* a um N-doador. Nesse trabalho o autor ressalta a importância do solvente visto que alguns sistemas não apresentaram esta “degenerescência”, considerada acidental pelo mesmo, em determinados solventes.

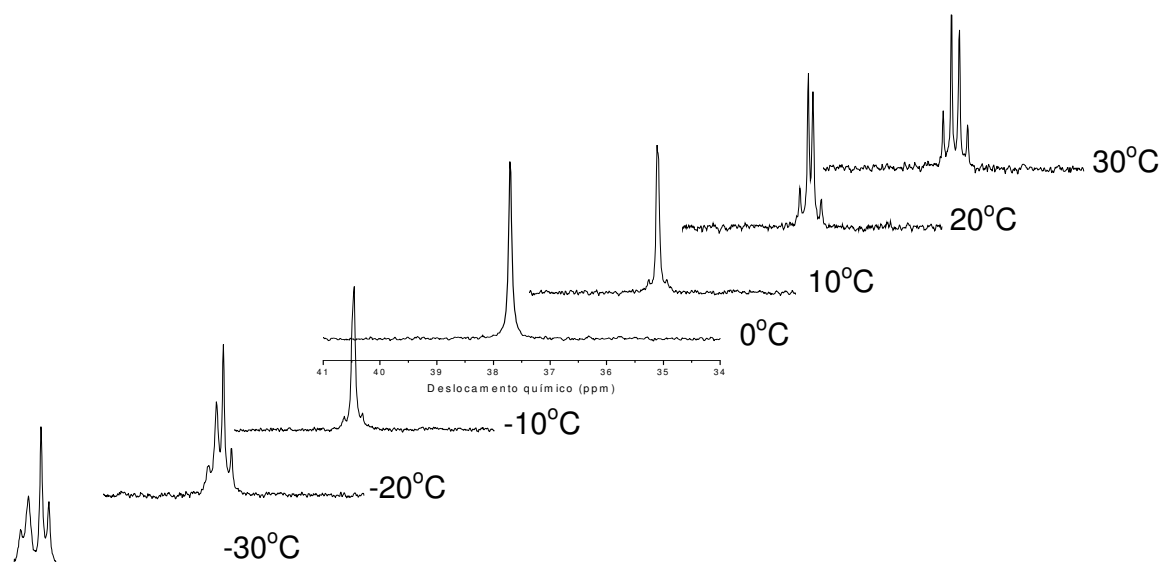


FIGURA 12: Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ com variação de temperatura do complexo *cis*- $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{me-bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ em CDCl_3 .

Na figura acima, se observa a inversão na intensidade do sinal dos dubletos com a variação de temperatura. À -30°C o dubleto do lado direito apresenta maior intensidade e o inverso é notado a 30°C . Inicialmente, entendemos que devido o pouco tempo de análise no RMN o sinal apresentado se referia a uma espécie em maior quantidade na amostra o que nos levava a crer que ao invés de uma casual “degenerescência” podia-se ter um equilíbrio entre duas espécies já que voltando a temperatura de -30 para 30°C o sinal volta a apresentar maior intensidade do lado esquerdo. Assim, a fim de tentarmos confirmar tal expectativa realizamos experimentos de voltametria cíclica à baixa temperatura para se esclarecer melhor este resultado e detectar a existência destas duas espécies, porém não obtemos resultados conclusivos neste sentido o que nos leva a concordar com a acidental “degenerescência” proposta por Cyr e colaboradores (2001).

Os complexos do tipo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-O})]$ também apresentam em seus espectros de ressonância de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dois dubletos do tipo AX (Figura 13) como nos complexos análogos com as bipyridinas. Observa-se, porém uma mudança no deslocamento químico para campo mais baixo, mostrando uma maior desblindagem dos átomos de fósforo. Os deslocamentos químicos encontrados para os complexos estudados estão listados na Tabela 5.

O complexos do tipo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-O})]$ são facilmente obtidos como reportado por Queiroz e colaboradores (2003a). Nesse trabalho também foi caracterizado, via RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, a formação inicial do isômero *trans* para o complexo com o ligante 2-bzpy, mas devido sua rápida isomerização em solução este não pode ser isolado e caracterizado. A estrutura de raios X para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-bzpy})]$, apresentada neste trabalho, confirma a geometria *cis* para os cloretos, também caracterizado pela presença de dois dubletos no seu espectro de ressonância de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

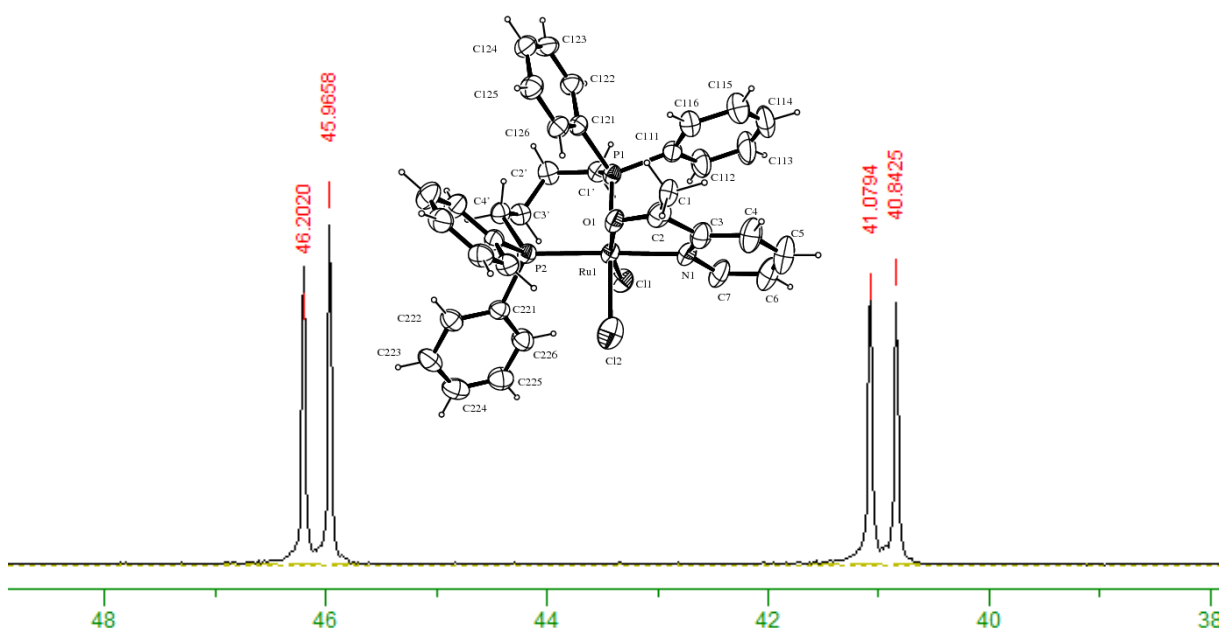


FIGURA 13: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] em CH₂Cl₂.

A troca de um átomo de cloro por um ligante L (4-pic) não altera significativamente os deslocamentos químicos dos fósforos no espectro de ressonância de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, como observado na Tabela 5 e também na Figura 14. Este fato, inicialmente, pode nos sugerir que o átomo de cloro que está sendo substituído no complexo seja o *trans* ao átomo de oxigênio do ligante N-O. Porém, devido ao forte efeito *trans* da fosfina acreditamos que a reação ocorra como nos complexos contendo ligantes N-N, onde a substituição do cloro ocorre na posição *trans* ao átomo de fósforo.

TABELA 5. Valores dos deslocamentos químicos do $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)] e para [RuCl(dppb)(N-O)(L)]PF₆ em CH₂Cl₂.

Composto	$\delta^{31}\text{P}$, ppm		$^2J_{\text{P-P}}$, Hz
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-acpy)]	46,1	40,9	38,9
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-bzpy)]	45,1	40,5	38,4
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-dpk)]	43,8	38,9	37,7
[RuCl(dppb)(2-acpy)(4pic)]PF ₆	43,1	37,1	32,4

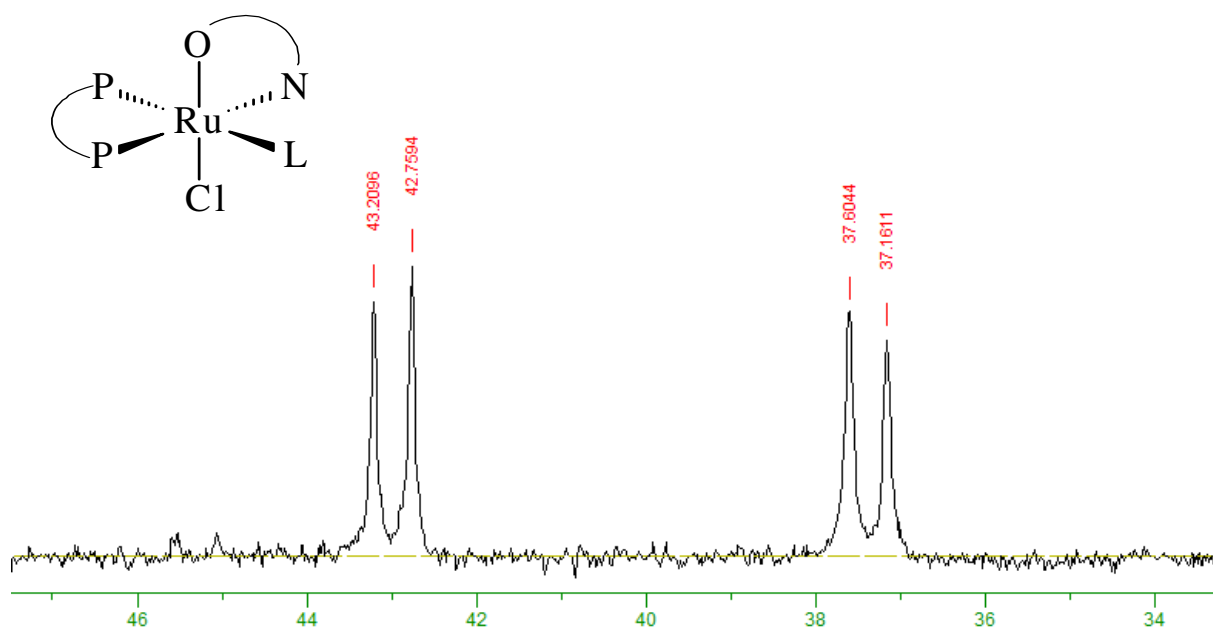


FIGURA 14: Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ para o $cis-[RuCl(dppb)(2-bzpy)(4-pic)]PF_6$ em CH_2Cl_2 .

Em geral os deslocamentos químicos dos átomos de fósforo são sensíveis à natureza dos ligantes *trans* posicionados a eles. De Araújo e colaboradores (2005) mostraram que complexos do tipo $cis-[RuCl_2(dcpye)(N-N)]$ em solução de CH_2Cl_2 e em presença de monóxido de carbono, rapidamente um dos cloretos é substituído pelo CO. A grande diferença dos deslocamentos químicos, inicialmente em δ 64.8 e 57.2 (ppm) para o complexo $cis-[RuCl_2(dcpye)(bipy)]$, para δ 64.9 e 32.5 (ppm) do novo complexo $[RuCl(dcpye)(bipy)(CO)]^+$ mostra claramente a substituição do cloreto *trans* ao átomo de fósforo. Essa proteção do átomo de fósforo é explicada pelo enfraquecimento da ligação Ru-P causada pelo grupo carbonil devido este ser um grupo forte π -aceitador. Este efeito tem sido reportado na literatura (QUEIROZ *et al*, 1998; LOPES *et al*, 2005).

4.2 – Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial

Exemplos de ciclo - voltamograma e voltamograma de pulso diferencial das espécies estudadas estão ilustrados na Figura 15. Os valores de potenciais formais de meia onda dos complexos, atribuídos ao par redox $\text{Ru}^{(\text{III})}/\text{Ru}^{(\text{II})}$, estão relatados na Tabela 6. Os voltamogramas mostram um processo redox quase-reversível, pois não foram observadas variações dos potenciais anódicos e/ou catódicos à diferentes velocidades de varreduras e as intensidades das correntes de pico anódico e catódico serem aproximadamente iguais (VAN BENSCHOTEN *et al*, 1983), como ilustrado na Tabela 6.

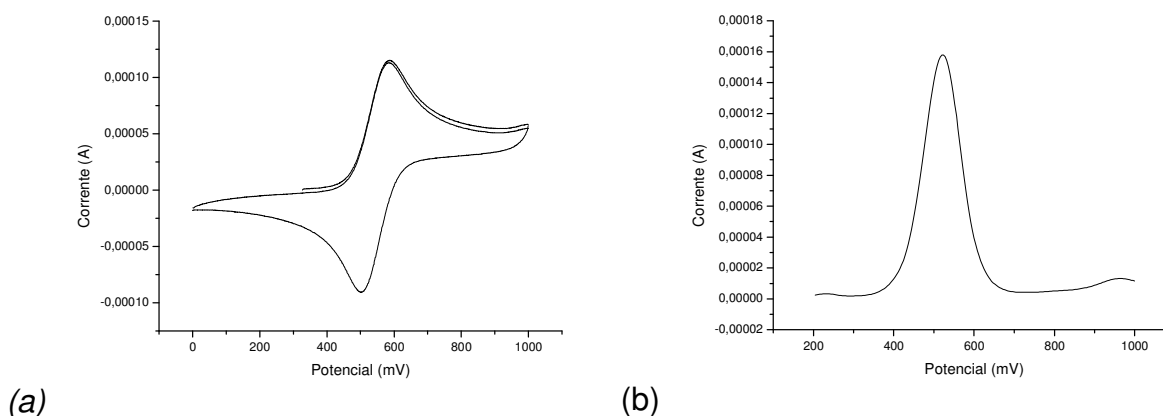


FIGURA 15: (a) Voltamograma cíclico e (b) voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeO-bipy})]$ em eletrodo de platina vs Ag/AgCl , em PTBA 0,1 M em CH_2Cl_2 .

Os valores de potenciais formais de meia-onda dos complexos aqui apresentados (Tabela 6), contendo a bifosfina na esfera de coordenação, são maiores que o do processo redox do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$, evidenciando a basicidade dos grupos fosfínicos coordenados pela estabilização do centro reduzido, mais fortemente que a bipyridina.

TABELA 6. Parâmetros eletroquímicos dos complexos sintetizados.

Complexo	$E_{1/2}/\text{mV}$	i_{pa}/i_{pc}	pKa^b	pKa^c
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (bipy) ₂] ^a	290	xx	4,44	xxx
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(Cl-bipy)]	733	1,3	2,61	4,72
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(Me-bipy)]	585	1,1	4,92	4,72
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(MeO-bipy)]	546	1,0	5,74	4,72
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]	592	1,0	4,44	4,72
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)]	660	1,1	4,86	4,72
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)]	600	1,1	4,44	3,81
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(fen)]	730	1,1	4,86	3,81
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)]	610	1,2	4,44	3,86
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)]	610	1,2	4,86	3,86
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)]	580	1,3	4,44	4,50
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)]	600	1,1	4,86	4,50
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-acpy)]	676	1,0	xxx	4,72
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-bzpy)]	689	1,0	xxx	4,72

^a INGLEZ *et al*, 2007, eletrodo de platina vs Ag/AgCl, em CH₃CN

^b pKa dos ligantes N-N (SANTIAGO, 2004)

^c pKa dos ligantes P-P (SOWA JR. & ANGELICI, 1991)

Como mostrado por Santiago em sua tese de doutorado (2004) a substituição no anel piridínico promove alterações significativas na interação entre o ligante e o centro metálico. Por isso as medidas de potenciais redox dos complexos refletem as mudanças de basicidade dos ligantes X-bipy, onde os grupos substituintes eletronegativos nas posições 4 diminuem a densidade eletrônica dos mesmos, em relação à 2,2'-bipiridina não substituída, favorecendo interações de retrodoação e diminuindo a basicidade do átomo de nitrogênio, deslocando a densidade eletrônica dos orbitais dπ do metal e desfavorecendo sua oxidação. Uma boa correlação linear é mostrada no gráfico entre os valores de potencial e os valores de pKa do ligante livre (Figura 16). Uma tentativa de se estabelecer uma correlação entre os potenciais de meia onda dos complexos e a basicidade das bifosfinas livres foi realizada, neste trabalho, indicando uma tendência, como pode ser visto na Figura 17.

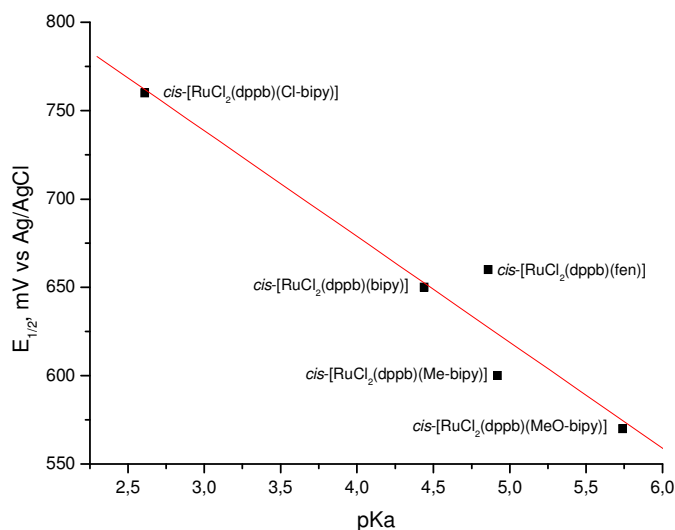


FIGURA 16: Correlações entre potenciais redox (Tabela 6) dos complexos [RuCl₂(dppb)(N-N)] com a basicidade do ligante N-N livre (pKa).

(a)

(b)

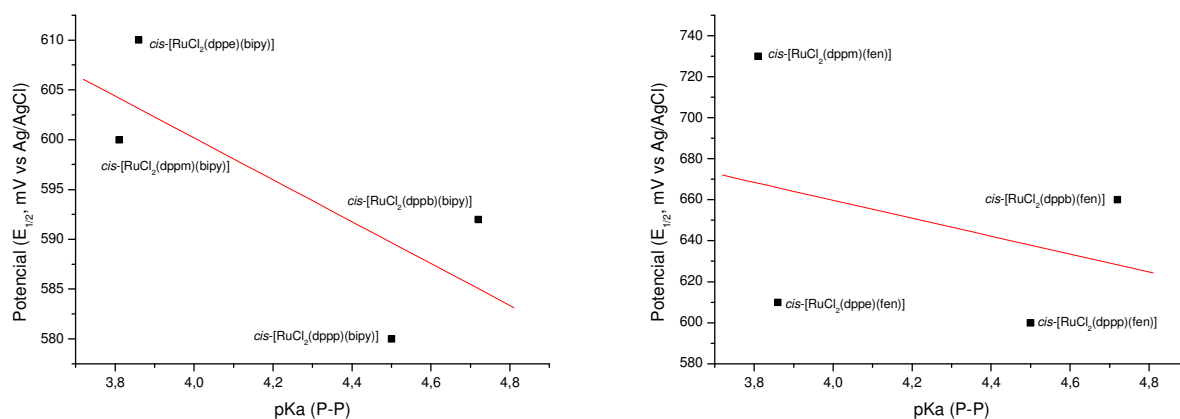


FIGURA 17: Correlações entre potenciais redox (Tabela 6) dos complexos [RuCl₂(P-P)(N-N)] com a basicidade do ligante bifosfínico livre (pKa), onde P-P = dppm, dppe, dppp e dppb. (a) N-N = bipy; (b) N-N = fen;

Como observado na Tabela 6, os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)] apresentam potenciais de meia-onda entre 500 e 740 mV. Através da reação de troca de um cloreto por um ligante L (py e 4-pic), estes potenciais são deslocados em aproximadamente 500 mV, como mostrado na Tabela 7. Por exemplo, o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Me-bipy)], que apresenta potencial de meia onda igual a 585 mV (Tabela 6), quando reagido com o ligante piridina para a formação do complexo [RuCl(dppb)(Me-bipy)(py)]PF₆, apresenta um processo quasi-reversível próximo a 1100 mV (Figura 18). A Tabela 7 apresenta os parâmetros

eletroquímicos encontrados para os complexos sintetizados. O aumento do potencial redox em relação ao precursor *cis*-[RuCl₂(dppb)(Me-bipy)] é explicado pelo fato de estarmos trocando um ligante σ/π -doador por um ligante π -aceitador fazendo com que o centro metálico (Ru^(II)) fique empobrecido de elétrons, necessitando de uma maior energia para a oxidação do mesmo.

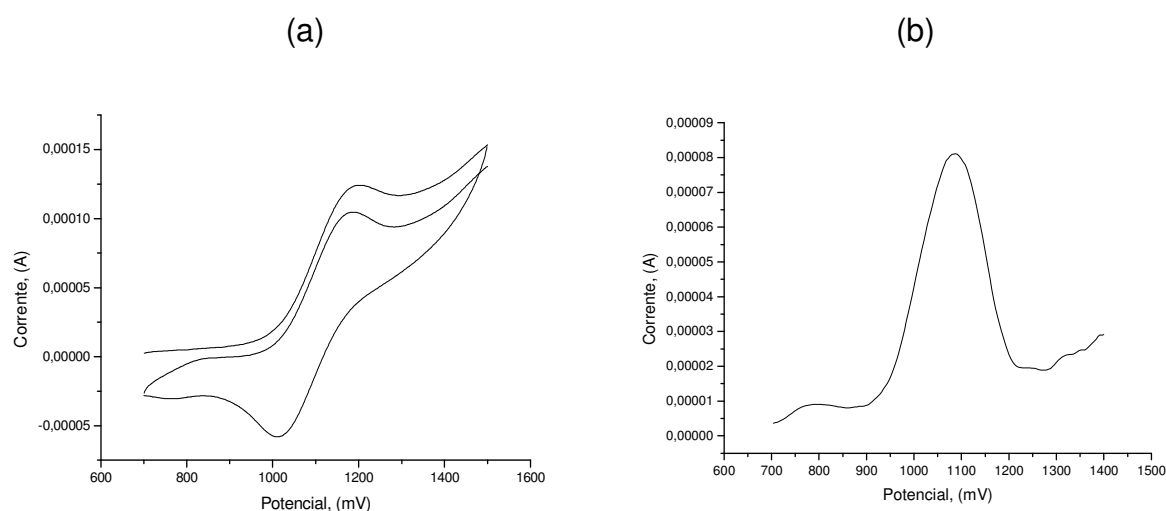


FIGURA 18: (a) Voltamograma cíclico e (b) voltamograma de pulso diferencial do complexo [RuCl(dppb)(2-acpy)(4-pic)]PF₆ em eletrodo de platina vs Ag/AgCl, em PTBA 0,1 M em CH₂Cl₂.

TABELA 7. Parâmetros eletroquímicos dos complexos sintetizados.

Complexo	E _{1/2} /mV	i _{pa} /i _{pc}
[RuCl(dppb)(Me-bipy)(4-pic)]PF ₆	1036	1,4
[RuCl(dppb)(fen)(4-pic)]PF ₆	1096	1,3
[RuCl(dppb)(2-acpy)(4-pic)]PF ₆	1110	1,8
[RuCl(dcype)(bipy)(CO)]PF ₆	1152 ^a	xx
[RuCl(dcype)(Me-bipy)(CO)]PF ₆	1150 ^a	xx
[RuCl(dcype)(fen)(CO)]PF ₆	1153 ^a	xx

^a DE ARAUJO *et al*, 2005.

A presença de um grupo π -aceitador mais forte aumenta ainda mais o potencial redox do rutênio como mostrado por De Araújo e colaboradores (2005) na reação do complexo *cis*-[RuCl₂(dcype)(N-N)] (N-N = bipy, Me-bipy e fen) com o gás monóxido de carbono, CO, que resulta na troca de um cloreto pelo grupo CO. Observamos na Tabela 7 que quando temos a troca do cloreto pelo ligante CO, o

potencial de meia onda dos complexos aumenta 100 mV, do que quando a troca é feita pelo ligante 4-pic.

4.3 – Difração de raios X

A técnica de difração de raios X aplicada à resolução de cristais crescidos adequadamente tem sido utilizada extensivamente para confirmação estrutural de compostos inorgânicos, no estado sólido. Inúmeros artigos encontrados na literatura que tratam da caracterização de complexos metálicos têm explorado tal técnica a fim de se confirmar, muitas vezes, informações obtidas por outras técnicas, tornando assim, além de importante, uma informação indispensável e complementar na melhor caracterização de tais complexos.

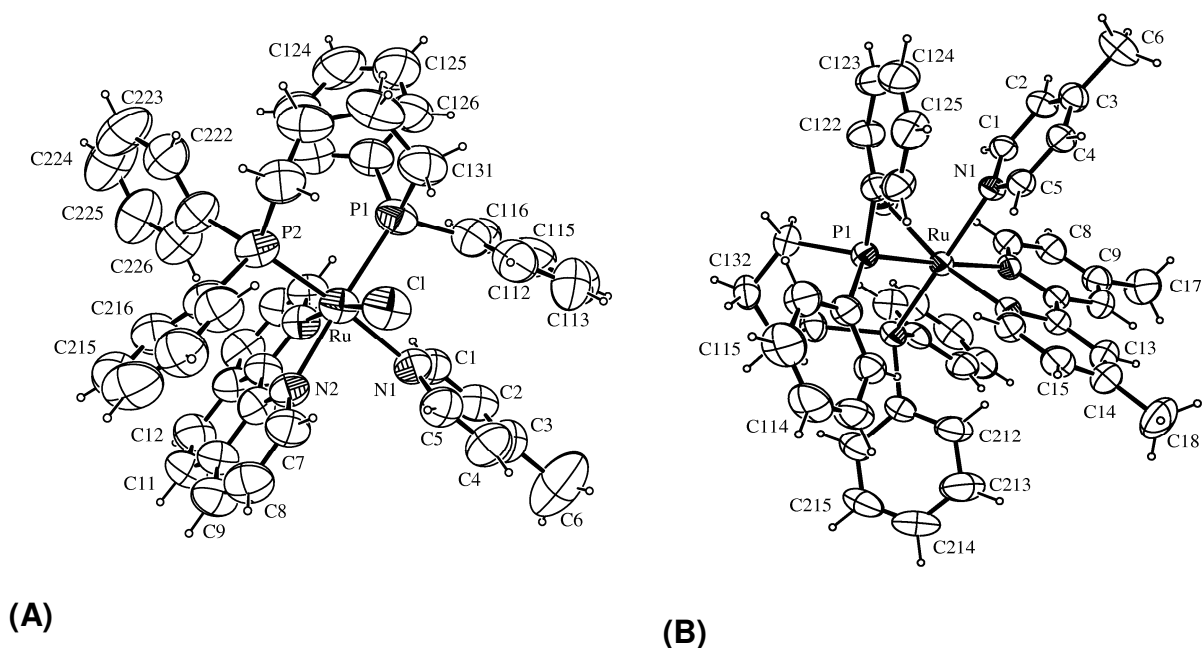


FIGURA 19: ORTEPS das estruturas cristalográficas dos complexos: (A) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$; (B) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Me-bipy})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$ (elipsóides com 50% de probabilidade).

Neste trabalho, três cristais, dos complexos $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$, $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Me-bipy})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-acpy})]$, adequados à resolução, foram obtidos pela difusão lenta de uma mistura dos solventes dicloro metano e n-hexano, onde se encontrava solubilizado o complexo já sintetizado. Os ORTEPS de cada estrutura estão representados nas Figuras 19 e 20, e as

informações estruturais encontram-se nas Tabelas 8 e 9. Os desvios padrões calculados para cada valor estão dispostos entre parênteses.

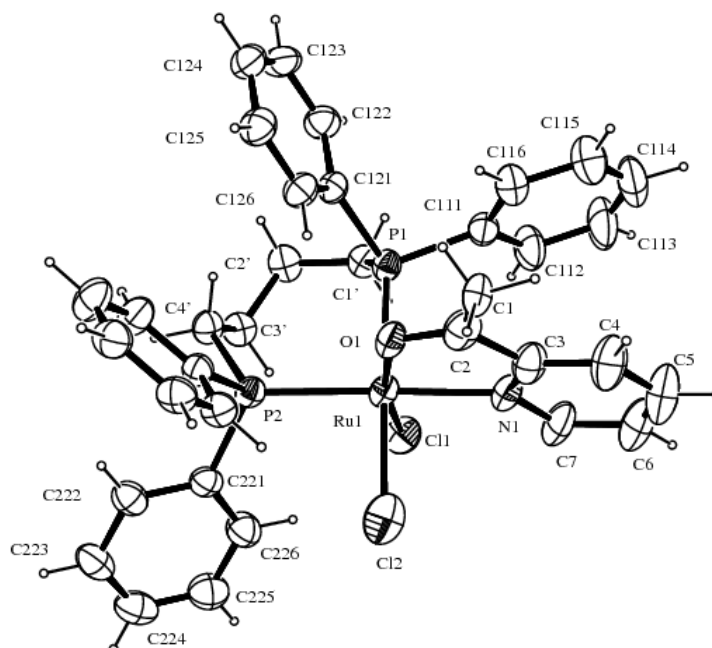


FIGURA 20: ORTEP da estrutura cristalográfica do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] (elipsóides com 50% de probabilidade).

Os três complexos apresentam um ambiente de coordenação octaédrica levemente distorcido no sistema cristalino monoclinico, e grupo espacial $P2_1/n$. Cada cela unitária apresenta quatro unidades monoméricas discretas, bem separadas. Nos complexos [RuCl(dppb)(fen)(4-pic)]PF₆ e [RuCl(dppb)(Me-bipy)(4-pic)]PF₆ os átomos de fósforo estão *trans* a um átomo de nitrogênio do ligante N-N (2,2'-bipiridina e 1,10'-fenantrolina) e outro *trans* ao nitrogênio do ligante 4-metilpiridina. No complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)], os átomos de fósforo estão *trans* a um átomo de nitrogênio do ligante 2-acetilpiridina e outro *trans* a um íon cloreto. Os átomos de nitrogênio nos ligantes bipy e fen estão coordenados de forma bidentada no plano equatorial do complexo, assim como os átomos de oxigênio e nitrogênio no ligante 2-acpy.

TABELA 8. Dados Cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados de refinamento das estruturas dos complexos [RuCl(dppb)(fen)(4-pic)]PF₆.1/2(H₂O), [RuCl(dppb)(Me-bipy)(4-pic)]PF₆ e *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)].

	[RuCl(dppb)(fen)(4-pic)]PF ₆	[RuCl(dppb)(Me-bipy)(4-pic)]PF ₆	<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-acpy)]
Fórmula Molecular	[C ₄₆ H ₄₃ N ₃ P ₂ ClRu].PF ₆ .1/2(H ₂ O)	C ₄₇ H ₄₉ N ₃ F ₆ P ₃ Cl ₃ Ru	C ₃₅ H ₃₅ Cl ₂ N O P ₂ Ru
Massa Molar	990.27	1070.22	719.55
Dimensões do Cristal (mm)	0.339 x 0.092 x 0.075 mm ³	0.32 x 0.19 x 0.07 mm ³	0.043 x 0.202 x 0.213 mm ³
Sistema Cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
a (Å)	10.6530(8) Å	13.0500(2) Å	11.8980(3) Å
b (Å)	30.366(3) Å	16.7160(2) Å	9.9060(3) Å
c (Å)	16.513(1) Å	22.6260(4) Å	27.4550(7) Å
β (°)	94.032(3)°	100.059(1)°	100.6830(10)°
Volume da cela, V (Å ³)	5328.6(7) Å ³	4859.9(1) Å ³	3179.80(15) Å ³
Cela Unitária, Z	4	4	4
Densidade _{calculado} (Mg/m ³)	1.234 Mg/m ³	1.463 Mg/m ³	1.503 Mg/m ³
Temperatura (K)	293(2) K	293(2) K	293(2) K
Limites de θ para coleta de dados	2.47 to 25.00°	2.92 to 27.48°	3.06 to 25.42°
Coleta até θ = 25.00° (%)	96.6 %	99.7 %	99.6 %
Faixa de índices (h, k, l)	-12–12, -36–36, -19–19	-16–16, -21–18, -29–29	-14–13, -11–11, -33–31
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0.487 mm ⁻¹	0.646 mm ⁻¹	0.792 mm ⁻¹
F(000)	2020	2184	1472
Dados / Parâmetros	9072 / 570	11121 / 571	5842 / 380
Reflexões Coletadas	25677	36044	18681
Reflexões Independentes	9072 [R(int) = 0.1256]	11121 [R(int) = 0.0542]	5842 [R(int) = 0.0703]
Fatores de transmissão (max; min)	0.981 e 0.887	0.946 e 0.778	0.965 e 0.852
Residual Max, min (e.Å ³)	0.912 e -0.637 e.Å ³	0.729 e -0.693 e.Å ³	0.575 e -0.611 e.Å ³
R1; wR2 [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0858, wR2 = 0.2274	R1 = 0.0471, wR2 = 0.1197	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1153
R1; wR2 [Total]	R1 = 0.1141, wR2 = 0.2418	R1 = 0.0789, wR2 = 0.1352	R1 = 0.1156, wR2 = 0.1397

As distâncias interatômicas encontradas entre o metal e os átomos doadores dos ligantes encontram-se dentro das faixas estabelecidas para complexos de rutênio (II) (BATISTA *et al*, 1998; BATISTA *et al*, 2001; QUEIROZ *et al*, 2003(A); SANTIAGO, 2004; VALLE, 2005; ROMUALDO, 2007). O comprimento de ligação do Ru-N(4-pic), [2,197(2) Å] e [2,185(2) Å], é mais longo que os das

ligações Ru-N(N-N), [2,083(2) e 2,120(2) Å] e [2,072(5) e 2,130(4) Å], respectivamente, para os complexos com fen e Me-bipy. Este fato era de se esperar devido ao efeito quelante do ligante N-N, o que torna a ligação mais forte e mais curta que com os ligantes monodentados. Observa-se também que a distância da ligação Ru-N *trans* ao átomo de fósforo é mais longa que Ru-N quando o nitrogênio se encontra *trans* ao átomo de cloro, o que se deve à manifestação do forte efeito *trans* do fósforo, quando comparado com o mesmo efeito do cloro. Devido ao maior efeito competitivo entre o átomo de nitrogênio da 2,2'-bipiridina e o átomo de fósforo da 1,4-bis(difenilfosfina)butano, a distância da ligação Ru-P *trans* ao nitrogênio do ligante N-N é ligeiramente mais longa que a mesma distância, quando o nitrogênio *trans* ao átomo de fósforo é do ligante monodentado.

TABELA 9. Principais distâncias interatômicas (Å) e ângulos (°) para os complexos [RuCl(dppb)(fen)(4-pic)]PF₆, [RuCl(dppb)(Me-bipy)(4-pic)]PF₆ e *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)]

[RuCl(dppb)(fen)(4-pic)]PF ₆		[RuCl(dppb)(Me-bipy)(4-pic)]PF ₆		<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-acpy)]	
Ru-N(4)	2.083(2)	Ru-N(3)	2.072(5)	Ru-O(1)	2.058(4)
Ru-N(3)	2.120(2)	Ru-N(2)	2.130(4)	Ru-N(1)	2.140(4)
Ru-N(1)	2.197(2)	Ru-N(1)	2.185(5)	Ru-P(1)	2.4156(15)
Ru-P(2)	2.3325(8)	Ru-P(2)	2.3245(18)	Ru-P(2)	2.3293(15)
Ru-P(1)	2.3381(8)	Ru-P(1)	2.3416(17)	Ru-Cl(1)	2.3705(15)
Ru-Cl(1)	2.4247(8)	Ru-Cl	2.4338(15)	Ru-Cl(2)	2.383(2)
N(4)-Ru-N(3)	77.73(10)	N(3)-Ru-N(2)	78.10(17)	O(1)-Ru-N(1)	78.90(17)
N(4)-Ru-N(1)	84.41(9)	N(3)-Ru-N(1)	85.78(19)	O(1)-Ru-P(2)	96,25(11)
N(3)-Ru-N(1)	82.93(9)	N(2)-Ru-N(1)	84.03(18)	N(1)-Ru-P(2)	173,97(13)
N(4)-Ru-P(2)	100.43(7)	N(3)-Ru-P(2)	99.84(14)	O(1)-Ru-Cl(1)	167,50(11)
N(3)-Ru-P(2)	89.50(7)	N(2)-Ru-P(2)	89.78(13)	N(1)-Ru-Cl(1)	89.81(14)
N(1)-Ru-P(2)	169.98(7)	N(1)-Ru-P(2)	170.63(13)	P(2)-Ru-Cl(1)	95.34(6)
N(4)-Ru-P(1)	102.53(8)	N(3)-Ru-P(1)	101.23(13)	O(1)-Ru-Cl(2)	91.32(12)
N(3)-Ru-P(1)	177.11(7)	N(2)-Ru-P(1)	177.27(13)	N(1)-Ru-Cl(2)	85.66(13)
N(1)-Ru-P(1)	94.22(7)	N(1)-Ru-P(1)	93.29(13)	P(2)-Ru-Cl(2)	90.91(6)
P(2)-Ru-P(1)	93.28(3)	P(2)-Ru-P(1)	92.95(7)	Cl(1)-Ru-Cl(2)	93.16(6)
N(4)-Ru-Cl(1)	167.99(7)	N(3)-Ru-Cl	168.33(13)	O(1)-Ru-P(1)	87.29(11)
N(3)-Ru-Cl(1)	92.14(7)	N(2)-Ru-Cl	91.38(13)	N(1)-Ru-P(1)	92.87(13)
N(1)-Ru-Cl(1)	87.99(6)	N(1)-Ru-Cl	88.12(14)	P(2)-Ru- P(1)	90.46(5)
P(2)-Ru-Cl(1)	85.74(3)	P(2)-Ru-Cl	85.00(6)	Cl(1)-Ru- P(1)	87.96(5)
P(1)-Ru-Cl(1)	87.27(3)	P(1)-Ru-Cl	89.04(6)	Cl(2)-Ru- P(1)	178.15(6)

Analisando as distâncias de ligação no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] verificamos que as distâncias de ligação Ru-N [2.140(4) Å] e Ru-O [2.058(4) Å] encontram-se são muito similares as reportadas na literatura para os complexos [RuCl₂(DMSO)₂(2-acpy)] (PAL & PAL, 2002), o qual apresenta Ru-N [2.122(3) Å] e Ru-O [2.084(3) Å], e *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bzpy)] o qual apresenta Ru-N [2.126(4) Å] e Ru-O [2.035(3) Å] (QUEIROZ *et al*, 2003(a)). Observa-se também que a distância da ligação Ru-P *trans* ao átomo de cloro é ligeiramente mais longa que a do fósforo *trans* ao átomo de nitrogênio do ligante 2-acpy, o que podemos atribuir ao fato, de no primeiro caso, a menor interação do átomo de fósforo com o rutênio ser devido o átomo de cloro, *trans* posicionado a ele, ser um bom doador σ e π e assim a retrodoação do rutênio com o fósforo é enfraquecida. O mesmo efeito é observado mais discretamente no complexo com o ligante 2-bzpy, onde as distâncias Ru-P são muito próximas, 2.286(1) Å para fósforo *trans* ao átomo de cloro e 2.292(1) Å para fósforo *trans* ao átomo de nitrogênio. A distância Ru-Cl(1), onde o átomo de cloro está *trans* posicionado ao átomo de oxigênio, 2.3705(15) Å, é ligeiramente mais curta que nos complexos análogos com os ligantes 2,2'-bipiridina (bipy), 2.428 (3) Å, e 1,10'-fenantrolina (fen), 2.417 (1) Å (QUEIROZ *et al*, 1998). O mesmo ocorre no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bzpy)] (QUEIROZ *et al*, 2003(a)). Isto se deve provavelmente ao fato do oxigênio dos ligantes 2-acpy e 2-bzpy serem mais eletronegativos que o nitrogênio dos ligantes bipy e fen.

4.4 – Experimentos cinéticos

A velocidade de uma reação química é a velocidade de transformação dos reagentes, consumo de sua concentração, em produtos. Tendo este conceito em mente, as técnicas voltamétricas podem ser muito eficientes, pois segundo a equação proposta por Randles-Sevcik (KISSINGER & HEINEMAN, 1983) a corrente medida no experimento é proporcional à concentração das espécies em solução:

$$i_p = (2,69 \times 10^5)n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad (12)$$

onde i_p é a corrente do pico, n é a estequiometria eletrônica, A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão (cm^2/s), C é a concentração (mol/cm^3) e v é a velocidade de varredura. Resolveu-se, então, fazer os experimentos cinéticos utilizando a voltametria de pulso diferencial, devido os seguintes fatores:

a) a medida de corrente é proporcional à concentração das espécies em solução; portanto adequada para uma medida cinética;

b) a diferença de potencial de oxidação entre os complexos é adequada para a distinção dos picos de cada um, reagente e produto, podendo-se estimar com boa precisão as proporções dos mesmos em solução;

Este estudo foi realizado com a finalidade de verificar a velocidade de troca do cloro da esfera de coordenação do metal por um ligante N-heterocíclico e o tipo de mecanismo envolvido nesta reação.

4.4.1 – Resultados do Estudo Cinético das Reações de Substituição nos complexos *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)]

Como escrito anteriormente, os estudos cinéticos foram realizados em condições de pseudo primeira ordem, fixando a concentração dos complexos de rutênio ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) e variando a concentração de L (L = 4-pic e py) em 2, 5, 10, 15, 20 e $40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ para a obtenção dos valores de k_{obs} (velocidade de primeira ordem da saída do Cl⁻ da esfera de coordenação do metal). Os valores de k_{obs} foram extraídos dos gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s), realizados para cada reação mencionada, onde os valores de C_{∞} (corrente medida no final da reação) e C_t (corrente medida no tempo) foram obtidos pelo experimento ilustrado na Figura 21. As Figuras 22 e 23 mostram os gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s), de onde são calculados os valores de k_{obs} , com as diferentes concentrações de 4-pic (Figura 22) e py (Figura 23), para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)] (os gráficos para o restante dos complexos encontram-se no anexo).

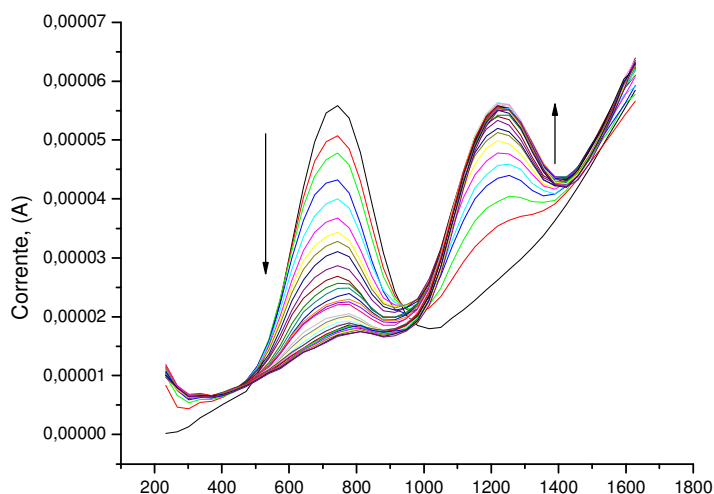
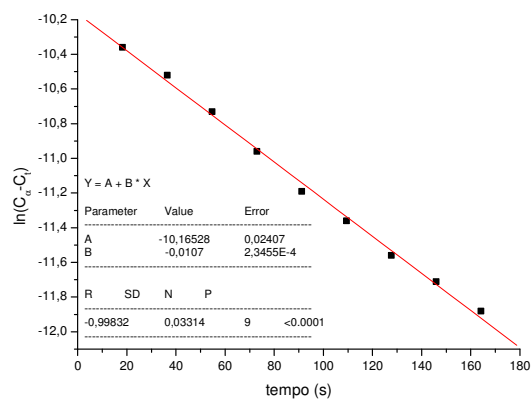
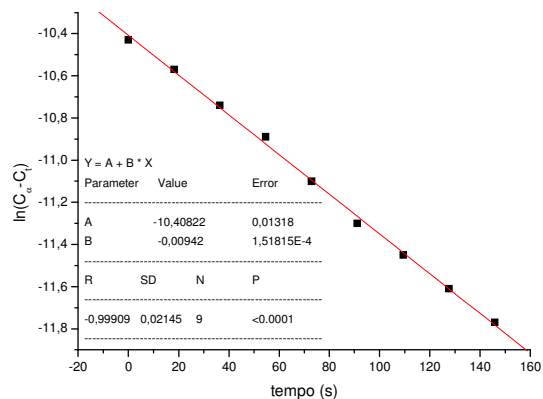
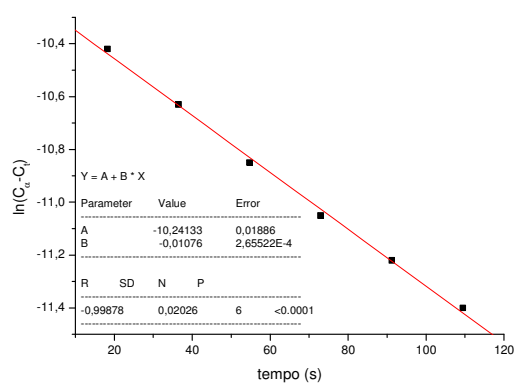
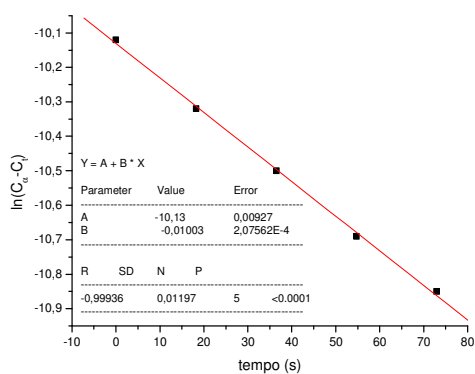


FIGURA 21: Voltametria de pulso diferencial para a reação de substituição do cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)] pelo ligante 4-picolina, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração 1/10 complexo/ligante.



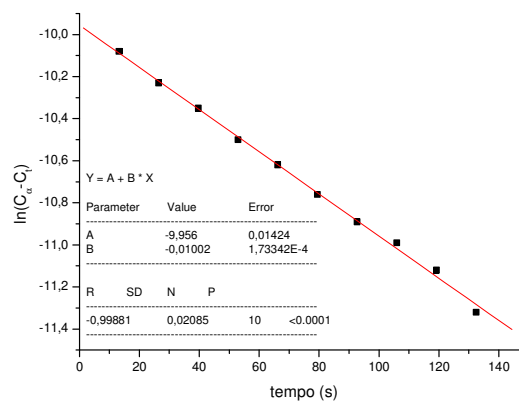
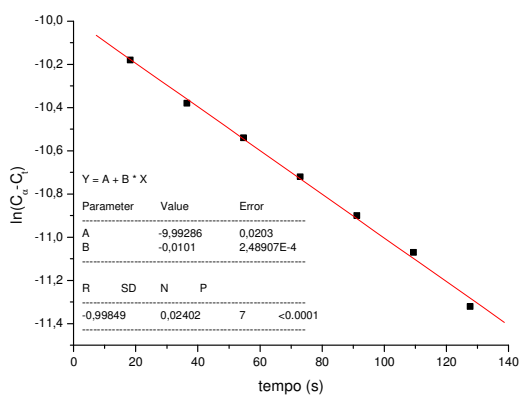
(a)

(b)



(c)

(d)

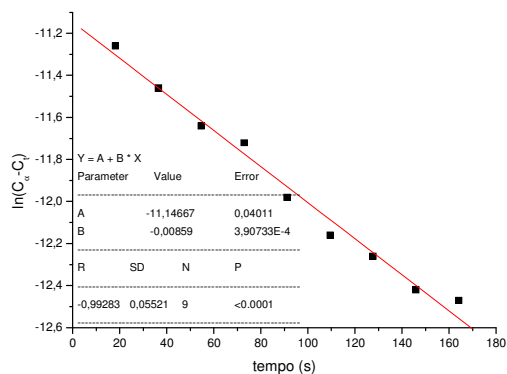


(e)

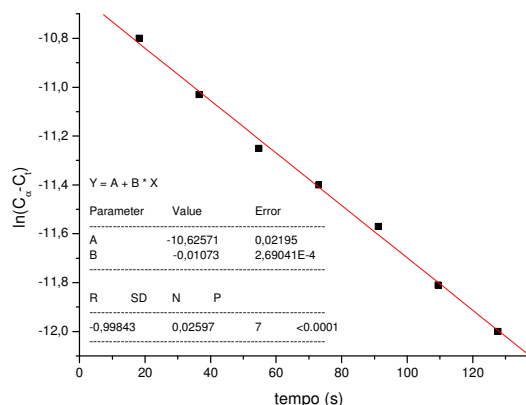
(f)

FIGURA 22: Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

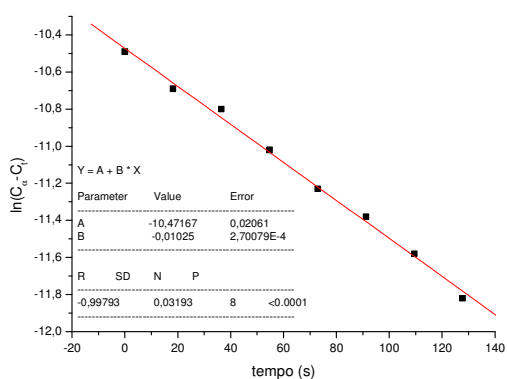
Os gráficos das Figuras 22 e 23 mostram um caráter linear.



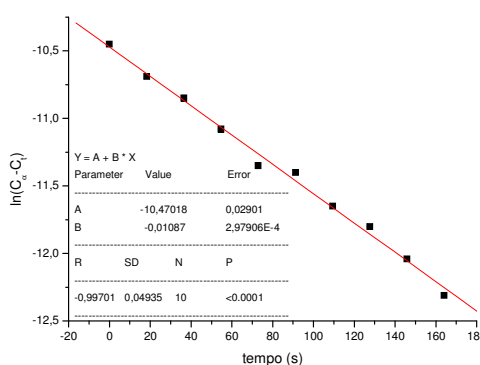
(a)



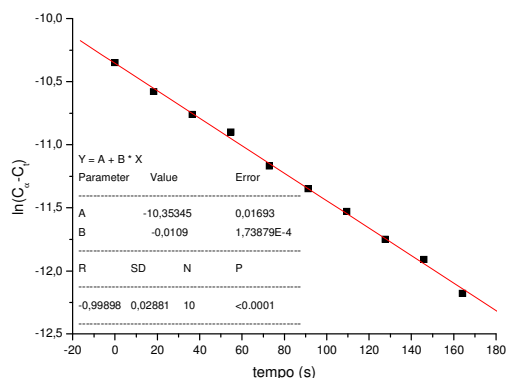
(b)



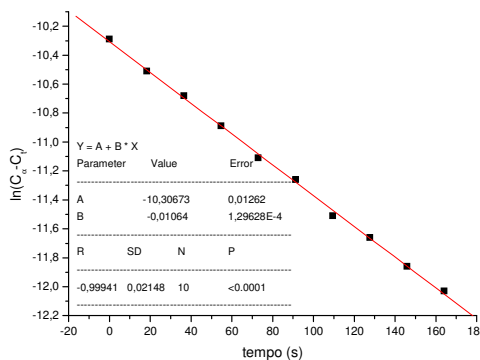
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 23: Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

As Tabelas 10 e 11 apresentam os valores de k_{obs} encontrados para os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] (N-N = X-bipy e fen; Tabela 10) e *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (P-P = dppm, dppe e dppp; N-N = bipy e fen; Tabela 11) obtidos dos gráficos como os mostrados acima, onde o coeficiente angular = - k_{obs} .

TABELA 10. Valores de k_{obs} (s^{-1}) para a formação dos complexos $[RuCl(dppb)(N-N)(L)]^+$ (N-N = Cl-bipy, bipy, Me-bipy, MeO-bipy e fen; L = py e 4-pic) obtidos dos coeficientes angulares dos gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s), onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20, 40$ e 100×10^{-3} mol/L, $T = 20^{\circ}C$, em CH_2Cl_2 , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

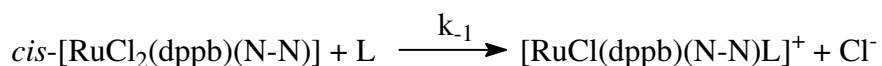
$[RuCl(dppb)(N-N)(L)]^+$										
	N-N = Cl-bipy		N-N = bipy		N-N = Me-bipy		N-N = MeO-bipy		N-N = fen	
	k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)	
[L]	py	4-pic	py	4-pic	py	4-pic	py	4-pic	py	4-pic
2×10^{-3}	0,0086 (0,0004)	0,0094 (0,0001)	0,0339 (0,0011)	0,0331 (0,0008)	0,0461 (0,0019)	0,0451 (0,0019)	0,0670 (0,0026)	0,0578 (0,0024)	0,0285 (0,0003)	0,0284 (0,0005)
5×10^{-3}	0,0107 (0,0003)	0,0107 (0,0002)	0,0529 (0,0005)	0,0506 (0,0016)	0,0661 (0,0015)	0,0700 (0,0018)	0,0890 (0,0032)	0,0870 (0,0055)	0,0408 (0,0006)	0,0415 (0,0010)
10×10^{-3}	0,0103 (0,0003)	0,0100 (0,0002)	0,0532 (0,0004)	0,0502 (0,0011)	0,0660 (0,0028)	0,0696 (0,0022)	0,0889 (0,0030)	0,0865 (0,0052)	0,0405 (0,0009)	0,0418 (0,0004)
15×10^{-3}	0,0109 (0,0003)	0,0108 (0,0003)	0,0527 (0,0005)	0,0499 (0,0014)	0,0659 (0,0022)	0,0698 (0,0033)	0,0888 (0,0019)	0,0869 (0,0028)	0,0409 (0,0008)	0,0416 (0,0010)
20×10^{-3}	0,0109 (0,0002)	0,0101 (0,0002)	0,0531 (0,0008)	0,0504 (0,0026)	0,0660 (0,0012)	0,0699 (0,0035)	0,0890 (0,0013)	0,0871 (0,0049)	0,0406 (0,0005)	0,0415 (0,0011)
40×10^{-3}	0,0106 (0,0001)	0,0100 (0,0002)	0,0528 (0,0006)	0,0505 (0,0019)	0,0660 (0,0014)	0,0704 (0,0010)	0,0888 (0,0030)	0,0871 (0,0056)	0,0409 (0,0005)	0,0415 (0,0011)
100×10^{-3}	XXX	XXX	0,0531 (0,0016)	0,0502 (0,0021)	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX	XXX

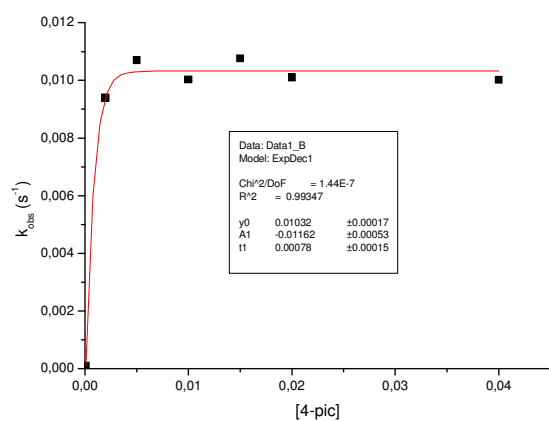
TABELA 11. Valores de k_{obs} (s^{-1}) para a formação dos complexos $[\text{RuCl}(\text{P-P})(\text{N-N})(\text{L})]^+$ (P-P = dppm, dppe e dppp; N-N = bipy e fen; L = py e 4-pic) obtidos dos coeficientes angulares dos gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s), onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15$ e 20 , $T = 20^{\circ}\text{C}$, em CH_2Cl_2 , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

$[\text{RuCl}(\text{P-P})(\text{N-N})(\text{L})]^+$												
	<i>P-P = dppm</i>				<i>P-P = dppe</i>				<i>P-P = dppp</i>			
	N-N = bipy		N-N = fen		N-N = bipy		N-N = fen		N-N = bipy		N-N = fen	
	k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)	
[L]	py	4-pic	py	4-pic	py	4-pic	py	4-pic	py	4-pic	py	4-pic
2×10^{-3}	$1,52 \times 10^{-3}$ $0,06 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$ $0,03 \times 10^{-3}$	$1,33 \times 10^{-3}$ $0,03 \times 10^{-3}$	$1,12 \times 10^{-3}$ $0,04 \times 10^{-3}$	$6,73 \times 10^{-4}$ $0,10 \times 10^{-4}$	$6,61 \times 10^{-4}$ $0,07 \times 10^{-4}$	$7,61 \times 10^{-4}$ $0,08 \times 10^{-4}$	$6,96 \times 10^{-4}$ $0,09 \times 10^{-4}$	0,0787 (0,0016)	0,0783 (0,0037)	0,0735 (0,0013)	0,0800 (0,0017)
5×10^{-3}	$2,36 \times 10^{-3}$ $0,05 \times 10^{-3}$	$2,87 \times 10^{-3}$ $0,04 \times 10^{-3}$	$2,56 \times 10^{-3}$ $0,03 \times 10^{-3}$	$2,93 \times 10^{-3}$ $0,07 \times 10^{-3}$	$8,64 \times 10^{-4}$ $0,15 \times 10^{-4}$	$8,01 \times 10^{-4}$ $0,14 \times 10^{-4}$	$9,41 \times 10^{-4}$ $0,09 \times 10^{-4}$	$9,18 \times 10^{-4}$ $0,12 \times 10^{-4}$	0,0916 (0,0036)	0,0979 (0,0053)	0,0860 (0,0017)	0,0867 (0,0043)
10×10^{-3}	$2,95 \times 10^{-3}$ $0,05 \times 10^{-3}$	$2,82 \times 10^{-3}$ $0,04 \times 10^{-3}$	$2,52 \times 10^{-3}$ $0,03 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-3}$ $0,06 \times 10^{-3}$	$8,73 \times 10^{-4}$ $0,17 \times 10^{-4}$	$8,07 \times 10^{-4}$ $0,10 \times 10^{-4}$	$9,52 \times 10^{-4}$ $0,20 \times 10^{-4}$	$9,85 \times 10^{-4}$ $0,09 \times 10^{-4}$	0,0901 (0,0036)	0,0902 (0,0039)	0,0864 (0,0035)	0,0863 (0,0026)
15×10^{-3}	$2,80 \times 10^{-3}$ $0,05 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-3}$ $0,03 \times 10^{-3}$	$2,64 \times 10^{-3}$ $0,06 \times 10^{-3}$	$3,07 \times 10^{-3}$ $0,06 \times 10^{-3}$	$8,58 \times 10^{-4}$ $0,12 \times 10^{-4}$	$8,28 \times 10^{-4}$ $0,09 \times 10^{-4}$	$9,11 \times 10^{-4}$ $0,13 \times 10^{-4}$	$9,63 \times 10^{-4}$ $0,22 \times 10^{-4}$	0,0956 (0,0017)	0,0977 (0,0039)	0,0839 (0,0040)	0,0850 (0,0031)
20×10^{-3}	$2,87 \times 10^{-3}$ $0,11 \times 10^{-3}$	$2,85 \times 10^{-3}$ $0,14 \times 10^{-3}$	$2,57 \times 10^{-3}$ $0,08 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$ $0,07 \times 10^{-3}$	$8,62 \times 10^{-4}$ $0,12 \times 10^{-4}$	$8,30 \times 10^{-4}$ $0,15 \times 10^{-4}$	$9,33 \times 10^{-4}$ $0,18 \times 10^{-4}$	$9,51 \times 10^{-4}$ $0,19 \times 10^{-4}$	0,0942 (0,0020)	0,0990 (0,0022)	0,0890 (0,0052)	0,0860 (0,0044)

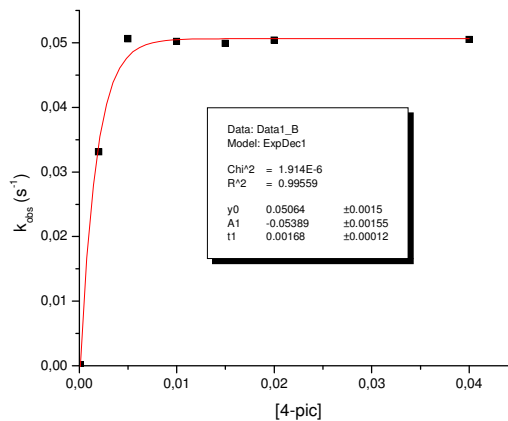
De posse dos dados listados nas Tabelas 10 e 11, gráficos de k_{obs} versus [L] foram plotados e estão apresentados para cada um dos complexos nas Figuras 24, 25, 26 e 27. Podemos verificar pelos gráficos e também pelos dados listados nas Tabelas 10 e 11, que a partir de certa concentração, em todos os casos, não se altera, significativamente, o valor de k_{obs} indicando uma velocidade de saturação. Também observamos que para a reação com os dois tipos de ligantes piridínicos os valores de k_{obs} são aproximadamente os mesmos. O mesmo comportamento foi descrito para reações de substituição em complexos do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{3-}$, onde a substituição de L ocorre por um processo dissociativo (TOMA & MALIN, 1974; TOMA *et al*, 1982). Devido a este comportamento o mesmo mecanismo pode ser sugerido para as reações de substituição do átomo de cloro nos complexos estudados neste trabalho, sendo a etapa determinante da reação a ruptura da ligação Ru-Cl.

Assumindo que a quebra da ligação é a etapa mais importante nessas reações de substituição, podemos relacionar que tal fato ocorre pelo forte efeito *trans* exercido pelo átomo de P da bifosfina, que no caso é maior que o do N da bipyridina. Por isso é que o Cl^- labilizado é o que está *trans* ao P. Sendo assim podemos propor a seguinte equação geral para nossas reações:

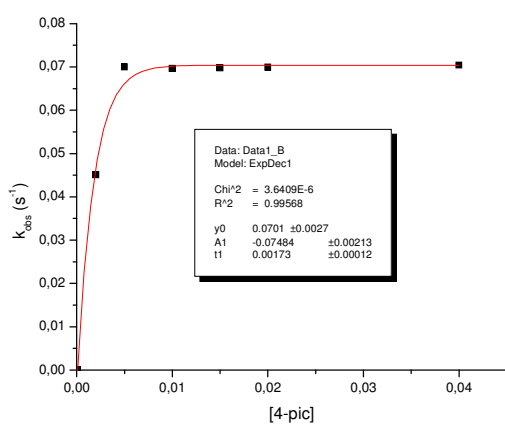




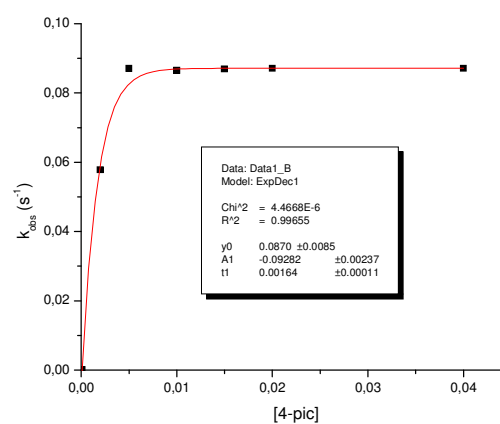
(a)



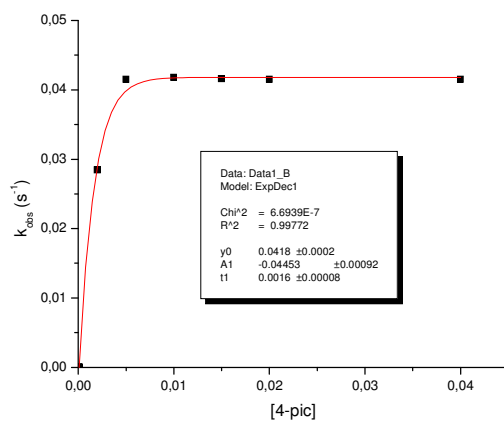
(b)



(c)

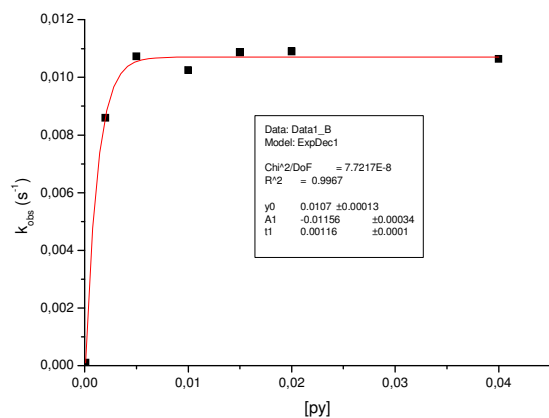


(d)

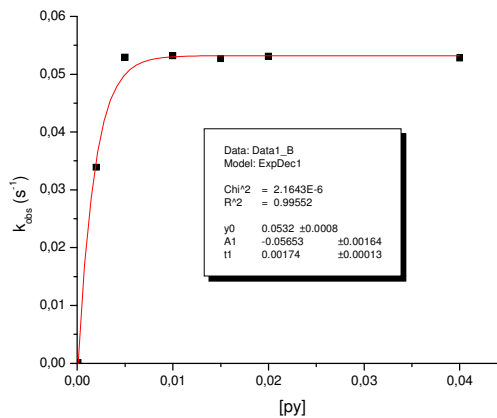


(e)

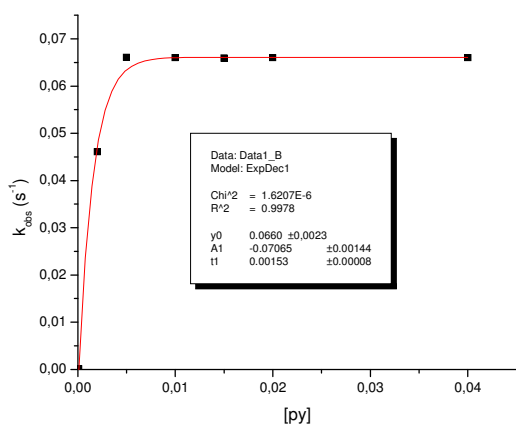
Figura 24: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})(\text{L})]^+$; (b) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{L})]^+$; (c) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Me-bipy})(\text{L})]^+$; (d) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Meo-bipy})(\text{L})]^+$; (e) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(\text{L})]^+$; Sendo L = 4-pic onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e 40×10^{-3} mol/L, T = 20°C, em CH_2Cl_2 , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.



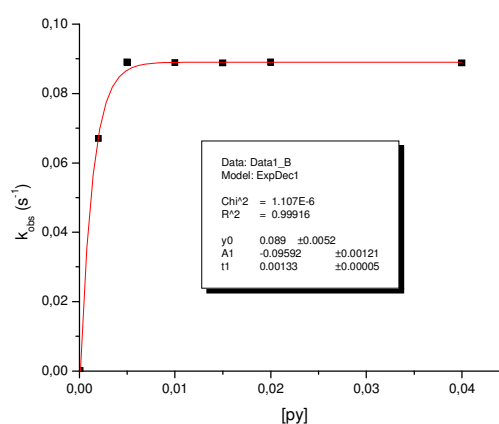
(a)



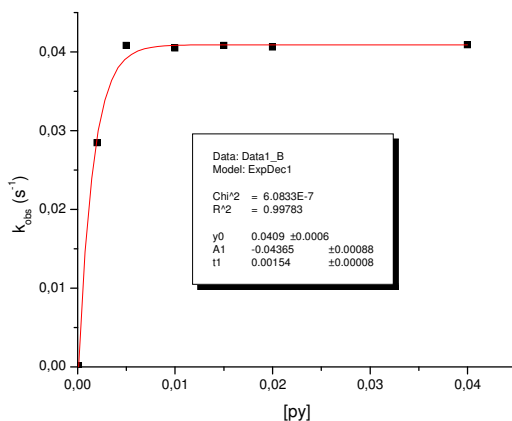
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 25: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})(\text{L})]^+$; (b) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{L})]^+$; (c) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Me-bipy})(\text{L})]^+$; (d) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Meo-bipy})(\text{L})]^+$; (e) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(\text{L})]^+$; Sendo L = py onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e 40×10^{-3} mol/L, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

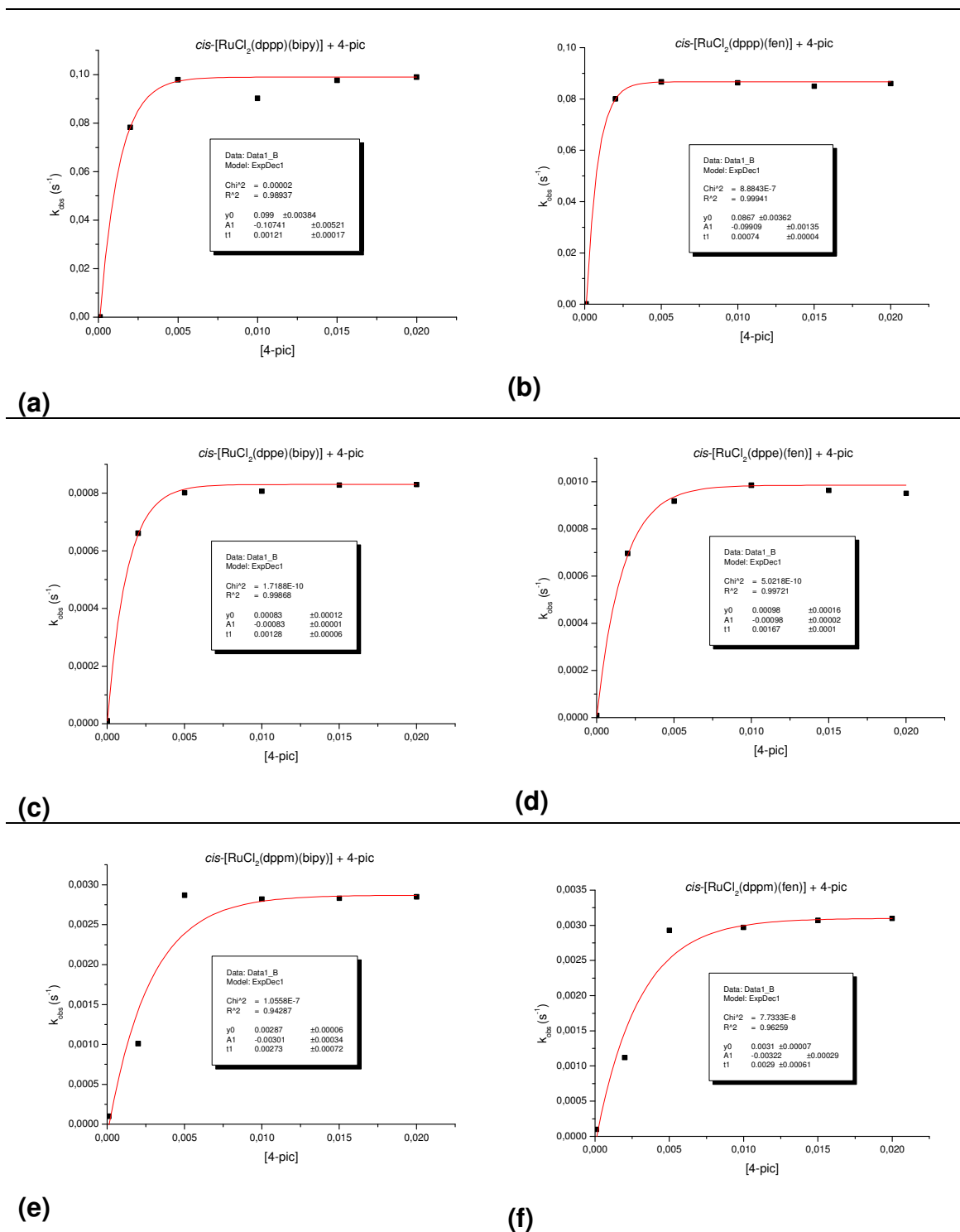


Figura 26: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) $[\text{RuCl}(\text{dppp})(\text{bipy})(\text{L})]^+$; (b) $[\text{RuCl}(\text{dppp})(\text{fen})(\text{L})]^+$; (c) $[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{bipy})(\text{L})]^+$; (d) $[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{fen})(\text{L})]^+$; (e) $[\text{RuCl}(\text{dppm})(\text{bipy})(\text{L})]^+$; (f) $[\text{RuCl}(\text{dppm})(\text{fen})(\text{L})]^+$; Sendo L = 4-pic onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e 40×10^{-3} mol/L, T = 20°C, em CH_2Cl_2 , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

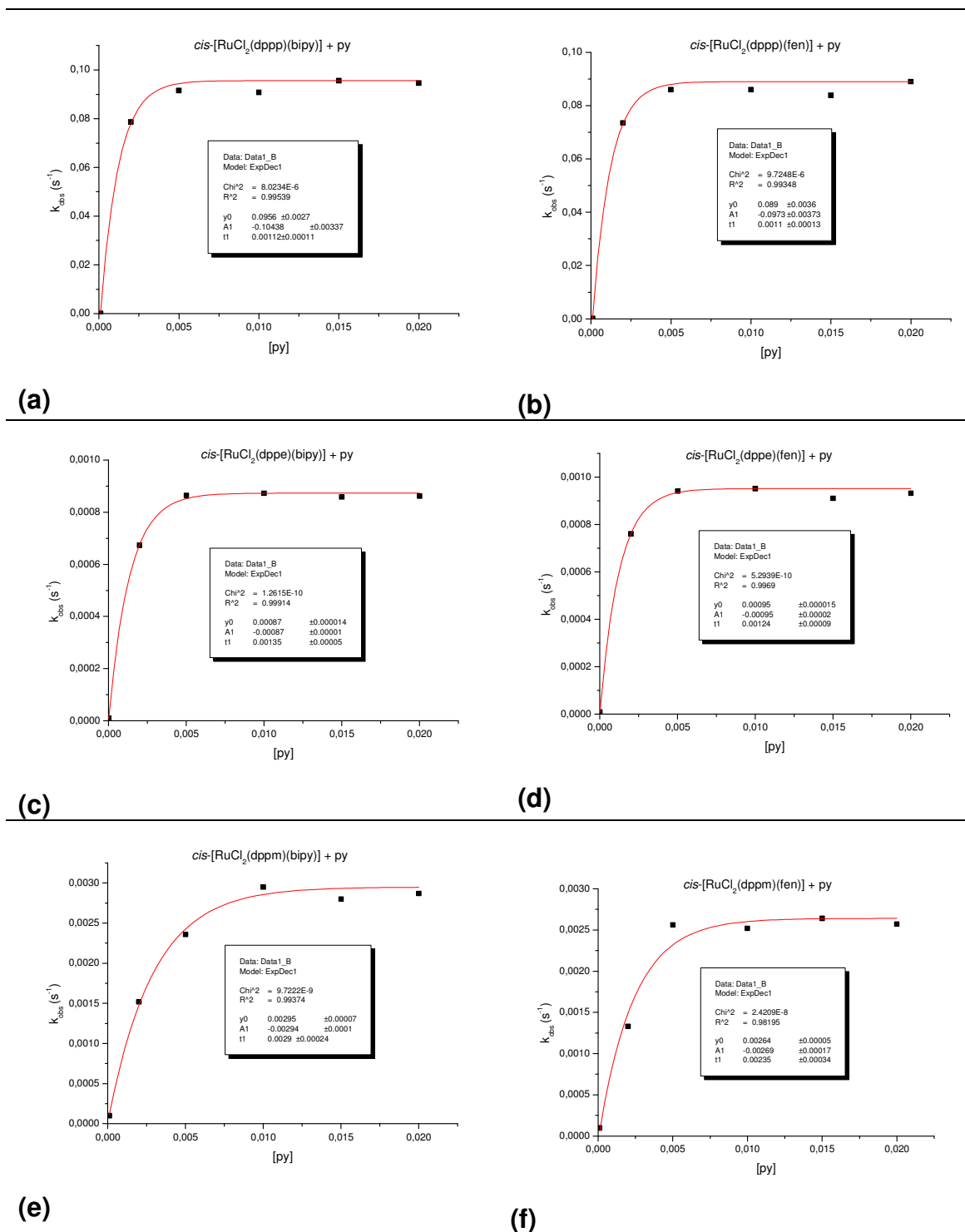
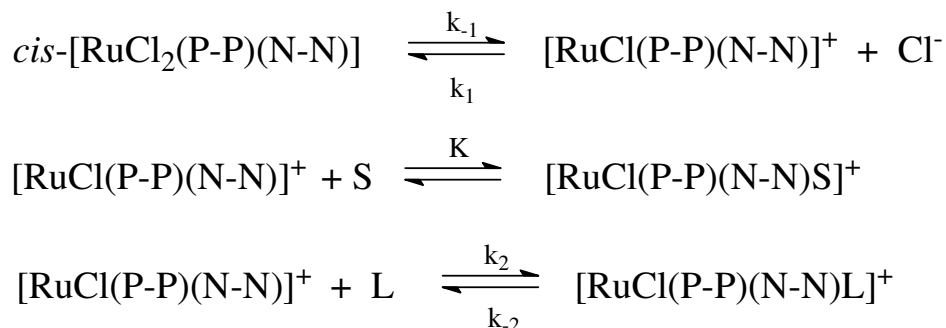


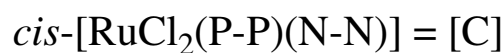
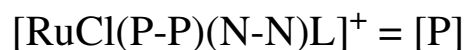
Figura 27: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) $[RuCl(dppp)(bipy)(L)]^+$; (b) $[RuCl(dppp)(fen)(L)]^+$; (c) $[RuCl(dppe)(bipy)(L)]^+$; (d) $[RuCl(dppe)(fen)(L)]^+$; (e) $[RuCl(dppm)(bipy)(L)]^+$; (f) $[RuCl(dppm)(fen)(L)]^+$; Sendo L = py onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20$ e 40×10^{-3} mol/L, T = 20°C, em CH_2Cl_2 , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

O fato da constante de velocidade, no ponto de saturação independe da natureza do ligante de ataque [L], sugere que a etapa determinante da reação envolve apenas o complexo de partida, mecanismo SN_1 . À baixa concentração de L,

k_{obs} é linearmente dependente de $[L]$, porém com o aumento de $[L]$, alcança um valor limite da velocidade, assim o mecanismo dissociativo de substituição em nossos complexos pode ser escrito segundo os esquemas abaixo, onde L é o ligante de entrada ou nucleófilo e S, solvente:



Chamando:



$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2 [\text{I}] [\text{L}] - k_{-2}[\text{P}] \quad (13)$$

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_{-1} [\text{C}] + k_{-2}[\text{P}] - k_1 [\text{I}] [\text{Cl}^-] - k_2 [\text{I}] [\text{L}] \quad (14)$$

Assumindo-se a hipótese do estado estacionário em I,

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = 0 \text{ e } [\text{I}] (k_1 [\text{Cl}^-] + k_2[\text{L}]) = k_{-1} [\text{C}] + k_{-2} [\text{P}]$$

$$[\text{I}] = \frac{k_{-1}[\text{C}] + k_{-2}[\text{P}]}{k_1[\text{Cl}^-] + k_2[\text{L}]} \quad (15)$$

Substituindo (15) em (13),

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 (k_{-1}[C] + k_2[P]) [L] - k_2 [P]}{k_1[Cl^-] + k_2[L]}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_{-1} [C] [L] - k_2 k_1 [P] [Cl^-]}{k_1 [Cl^-] + k_2 [L]} \quad (16)$$

Chamando de $[C_0]$ a concentração inicial do complexo,

$$[C_0] = [C] + [P] = [C]_{\infty} + [P]_{\infty} \quad (17)$$

No equilíbrio,

$$\frac{[P]_{\infty}}{[C]_{\infty}} = \frac{k_2 k_{-1} [L]}{k_1 k_2 [Cl^-]} \quad (18)$$

Substituindo $[C]$ por $[C_0] - [P]$ na equação (16),

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_{-1} [L] [C_0] - k_2 k_{-1} [L] [P] - k_2 k_1 [Cl^-] [P]}{k_1 [Cl^-] + k_2 [L]} \quad (19)$$

Introduzindo a equação (18) na equação (19),

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_{-1} [L] ([C_0] - [C]_{\infty} - [P]) + k_2 k_1 [Cl^-] ([P]_{\infty} - [P])}{k_1 [Cl^-] + k_2 [L]} \quad (20)$$

Considerando que $[C_0] - [C]_{\infty} = [P]_{\infty}$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 k_{-1} [L] ([P]_{\infty} - [P]) + k_{-2} k_1 [Cl^-] ([P]_{\infty} - [P])}{k_1 [Cl^-] + k_2 [L]}$$

$$\frac{d[P]}{[P]_{\infty} - [P]} = \frac{k_2 k_{-1} [L] + k_{-2} k_1 [Cl^-]}{k_1 [Cl^-] + k_2 [L]} dt \quad (21)$$

Integrando,

$$k_{obs} = \frac{k_2 k_{-1} [L] + k_1 k_{-2} [Cl^-]}{k_1 [Cl^-] + k_2 [L]} \quad (22)$$

Sendo a etapa determinante da reação, k_{-1} ;

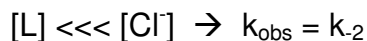
O mecanismo acima proposto permite prever dois pontos de fundamental importância:

1- Para uma concentração baixa do ligante Cl^- , à medida que se aumenta a concentração do ligante de ataque L , os termos $k_{-1} k_2 [L]$ e $k_2 [L]$ tendem a predominar no numerador e no denominador, respectivamente da expressão da constante da velocidade. Visto que ambos os termos aumentam proporcionalmente e considerando tratar-se de um quociente, a tendência de cancelamento faz com que a constante de velocidade caminhe para uma independência da concentração de L , ou seja, para um comportamento de saturação. Quando $[L]$ é muito maior que $[Cl^-]$, a constante de velocidade reduz-se simplesmente a k_{-1} , que é o valor obtido no ponto de saturação:

$$[L] \gg [Cl^-] \rightarrow k_{obs} = k_{-1}$$

A constante de velocidade no ponto de saturação representa, portanto, a constante de velocidade de saída do ligante Cl^- .

2- Quando a concentração de L caminha para o valor nulo, a constante experimental reduz-se simplesmente à k_{-2} , que é a constante de velocidade de saída do ligante L, coordenado ao rutênio:



Os valores de k_{-1} que agora chamaremos de k_{diss} (k_{diss} – constante de velocidade de dissociação de Cl), para as reações com os ligantes 4-pic e py, estão listados nas Tabelas 12 e 13 e 14.

TABELA 12. Valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com os ligantes 4-pic e py; Valores de potencial de oxidação E_{ox} (mV); Valores de pKa para os ligantes N-N livres;

[RuCl(dppb)(N-N)(L)]⁺				
N-N	k_{diss} (s^{-1}) [4-pic] (erro)	k_{diss} (s^{-1}) [py] (erro)	E_{ox} (mV)	pKa (N-N)
Cl-bipy	$1,03 \times 10^{-2}$ (0,0002)	$1,07 \times 10^{-2}$ (0,0002)	781	2,61
bipy	$5,06 \times 10^{-2}$ (0,0006)	$5,30 \times 10^{-2}$ (0,0008)	665	4,44
Me-bipy	$7,01 \times 10^{-2}$ (0,0055)	$6,60 \times 10^{-2}$ (0,0023)	628	4,92
MeO-bipy	$8,70 \times 10^{-2}$ (0,0085)	$8,89 \times 10^{-2}$ (0,0052)	586	5,74
fen	$4,18 \times 10^{-2}$ (0,0002)	$4,01 \times 10^{-2}$ (0,0006)	731	4,86

TABELA 13. Valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com os ligantes 4-pic e py; Valores de potencial de oxidação E_{ox} (mV); Valores de pKa para os ligantes P-P livres;

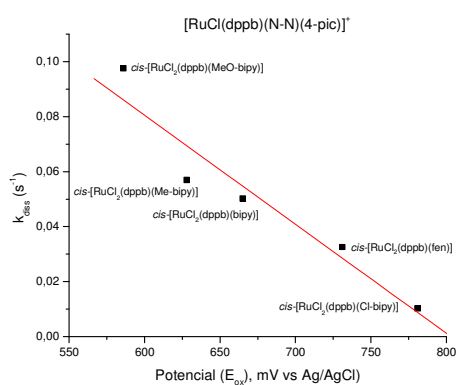
[RuCl(P-P)(bipy)(L)]⁺				
P-P	k_{diss} (s^{-1}) [4-pic] (erro)	k_{diss} (s^{-1}) [py] (erro)	E_{ox} (mV)	pKa (P-P)^a
dppm	$2,87 \times 10^{-3}$ ($0,06 \times 10^{-3}$)	$2,95 \times 10^{-3}$ ($0,07 \times 10^{-3}$)	680	3,81
dppe	$8,30 \times 10^{-4}$ ($0,12 \times 10^{-4}$)	$8,70 \times 10^{-4}$ ($0,14 \times 10^{-4}$)	650	3,86
dppp	$9,90 \times 10^{-2}$ ($0,38 \times 10^{-2}$)	$9,56 \times 10^{-2}$ ($0,27 \times 10^{-2}$)	620	4,50

^apKa dos ligantes P-P (SOWA JR. & ANGELICI, 1991)

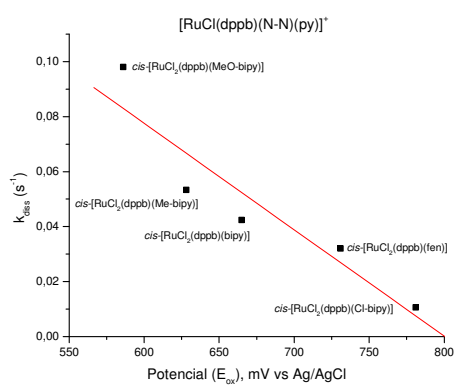
TABELA 14. Valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com os ligantes 4-pic e py; Valores de potencial de oxidação E_{ox} (mV); Valores de pKa para os ligantes P-P livres;

[RuCl(P-P)(fen)(L)]⁺				
P-P	k_{diss} (s^{-1}) [4-pic] (erro)	k_{diss} (s^{-1}) [py] (erro)	E_{ox} (mV)	pKa (P-P)^a
dppm	$3,10 \times 10^{-3}$ ($0,29 \times 10^{-3}$)	$2,64 \times 10^{-3}$ ($0,05 \times 10^{-3}$)	700	3,81
dppe	$9,80 \times 10^{-4}$ ($0,16 \times 10^{-4}$)	$9,50 \times 10^{-4}$ ($0,15 \times 10^{-4}$)	670	3,86
dppp	$8,67 \times 10^{-2}$ ($0,36 \times 10^{-2}$)	$8,90 \times 10^{-2}$ ($0,36 \times 10^{-2}$)	660	4,50

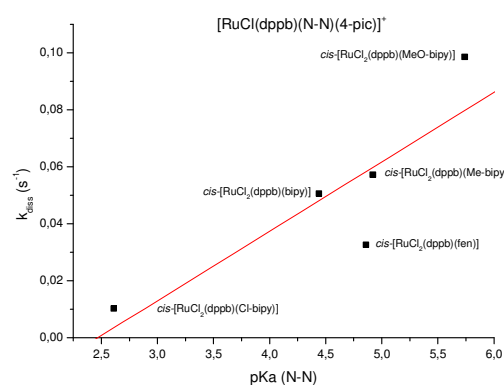
^apKa dos ligantes P-P (SOWA JR. & ANGELICI, 1991)



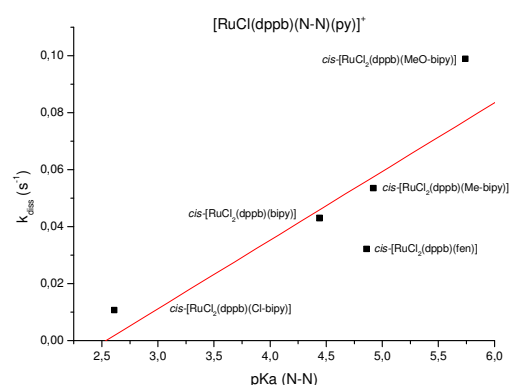
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 28: Gráficos de correlação: (a) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante 4-pic ($r = 0,9603$); (b) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante py ($r = 0,9334$); (c) Correlação entre o pKa dos ligantes N-N livres com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante 4-pic ($r = 0,8664$); (d) Correlação entre o pKa dos ligantes N-N livres com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante py ($r = 0,8567$);

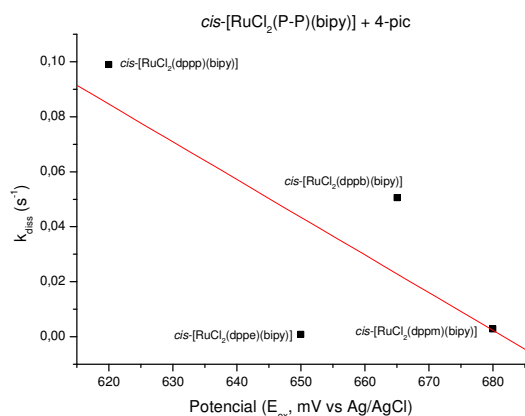
Nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] as constantes de velocidade das reações de substituição de Cl⁻ pelo ligante piridínico apresentam certa dependência das propriedades doadoras dos derivados bipyridínicos. Grupos substituintes doadores de elétrons, elevam a basicidade do ligante, tornando o centro metálico mais rico em elétrons, refletindo no caráter da ligação Ru-Cl. Esta dependência pode ser observada nos valores de k_{diss} determinados nas reações, onde para o complexo com o ligante bipyridínico mais básico, MeO-bipy (pKa = 5,74), apresenta um valor de k_{diss} dez vezes maior que para o mais ácido, Cl-bipy (pKa = 2,61). Os gráficos da Figura 28, onde temos a correlação entre os valores de k_{diss} com os potenciais de oxidação dos complexos e com os pKas dos ligantes N-N livres nos mostra a tendência mencionada acima. Para os gráficos (a) e (b) observamos uma boa correlação, com r maior que 0,9 para ambos, já os gráficos (c) e (d) possuem valores de r menores que 0,9, porém indicam que existe uma tendência de os valores de k_{diss} seguir uma ordem de acordo com a basicidade de N-N.

Wang e colaboradores (2005) observaram semelhante comportamento nas reações de hidrólise em complexos do tipo $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{en})\text{Cl}]^+$ onde as velocidades variaram de acordo com as propriedades aceitadoras de elétrons dos arenos utilizados. As constantes de velocidade das nossas reações, com os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)], se encontram numa ordem de grandeza de 10^{-2} s^{-1} (Tabela 12). A constante de velocidade para a aquação do complexo [RuCl(NH₃)₅]⁺ é de $4,4 \text{ s}^{-1}$ a 20°C, sugerindo uma reação mais rápida do que os nossos complexos. Isto pode ser explicado uma vez que se encontram na esfera de coordenação ligantes σ -doadores, sendo mais fácil de romper a ligação Ru-Cl (COLEMAN *et al*, 1973). As constantes de velocidade para os nossos complexos estão condizentes com o estudado por Lima-Neto e colaboradores (1996), para reações de substituição de complexos contendo monofosfinas e bifosfinas, como os do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(P)(H₂O)]²⁺ por ligantes como pirazina e isonicotinamida (se encontram numa ordem de 10^{-2} s^{-1}).

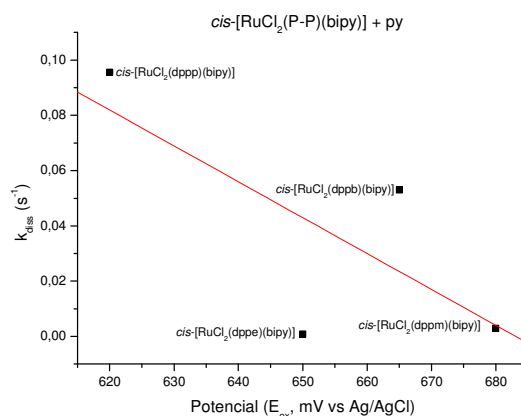
Estudos entre o complexo *cis,mer*-[Ru^{II}Cl₂(CO)(PMe₂Ph)₃] e o íon iodeto mostraram que o cloreto *trans* a PMe₂Ph é substituído mais rapidamente que o *trans* ao CO. Segundo os autores, o maior efeito *trans* do ligante fosfínico é atribuído a sua maior força σ -doadora quando comparado ao mais fracamente básico CO (LUPIN & SHAW, 1968). Em nossos complexos, podemos sugerir que a

substituição do átomo de cloro *trans* ao átomo de fósforo do ligante bifosfínico também está relacionada ao seu maior efeito *trans* frente ao átomo de nitrogênio do ligante bipyridínico, também podendo ser atribuído, como no trabalho de Lupin e Shaw (1968), à maior força σ -doadora do átomo de fósforo. Porém, a velocidade de substituição também está relacionada com a densidade eletrônica do centro metálico, como podemos observar alterando o pKa dos ligantes bipyridínicos presentes na esfera de coordenação de nossos complexos. Lima-Neto e colaboradores (1996) relatam que, apesar do fato de que a relativa contribuição do efeito da estabilidade π , devido forte retrodoação π $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{P}^{\text{III}}$, conferir uma baixa reatividade ao centro metálico, o efeito σ -enfraquecedor do fósforo(III) não pode ser negligenciado. Uma diminuição da contribuição π -receptora do fósforo(III) está associado com um aumento do seu caráter σ -doador e conseqüentemente enfraquece a ligação Ru-L (L = ligante *trans* ao átomo de fósforo), e conseqüentemente a fosfina mostra um forte efeito *trans* labilizante, o que melhor explica a discussão anterior. Assim, alterando os ligantes fosfínicos e mantendo o ligante bipyridínico, tentamos estabelecer uma correlação entre os valores de pKa e potencial de oxidação, E_{ox} , dos ligantes fosfínicos livres e as k_{diss} dos complexos. Contudo não obtemos boas correlações onde para todos os casos obtemos gráficos com valores de r inferiores a 0,8 (Figuras 29 e 30).

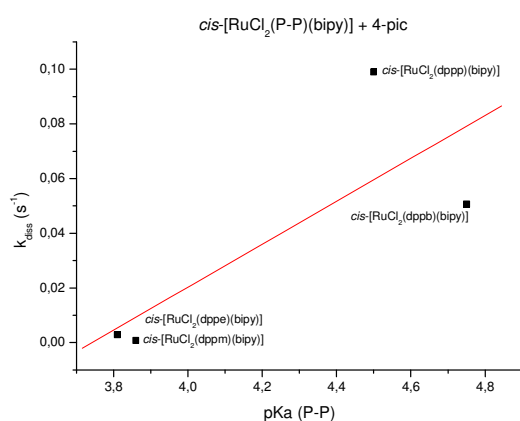
Um trabalho da literatura mostra a correlação entre os ângulos de quelação das fosfinas, efeito estérico do ângulo de quelação e efeito eletrônico do ângulo de quelação, P-M-P, em complexos, com velocidade e seletividade em algumas reações catalíticas (FREIXA & LEEUVEN, 2003). Contudo, esses parâmetros são obtidos via cálculos de mecânica molecular e, assim, tais correlações, acreditamos, não corresponder ao ambiente que temos em solução onde uma série de interações dos complexos com o solvente pode alterar, por exemplo, a reatividade de um complexo.



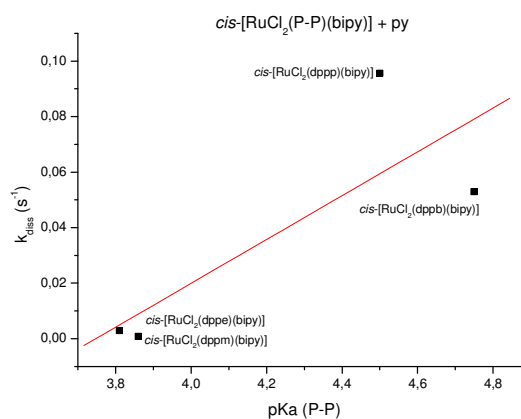
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 29: Gráficos de correlação: (a) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante 4-pic ($r = 0,7550$); (b) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante py ($r = 0,7346$); (c) Correlação entre o pKa dos ligantes P-P livres com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante 4-pic ($r = 0,7891$); (d) Correlação entre o pKa dos ligantes P-P livres com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante py ($r = 0,8153$);

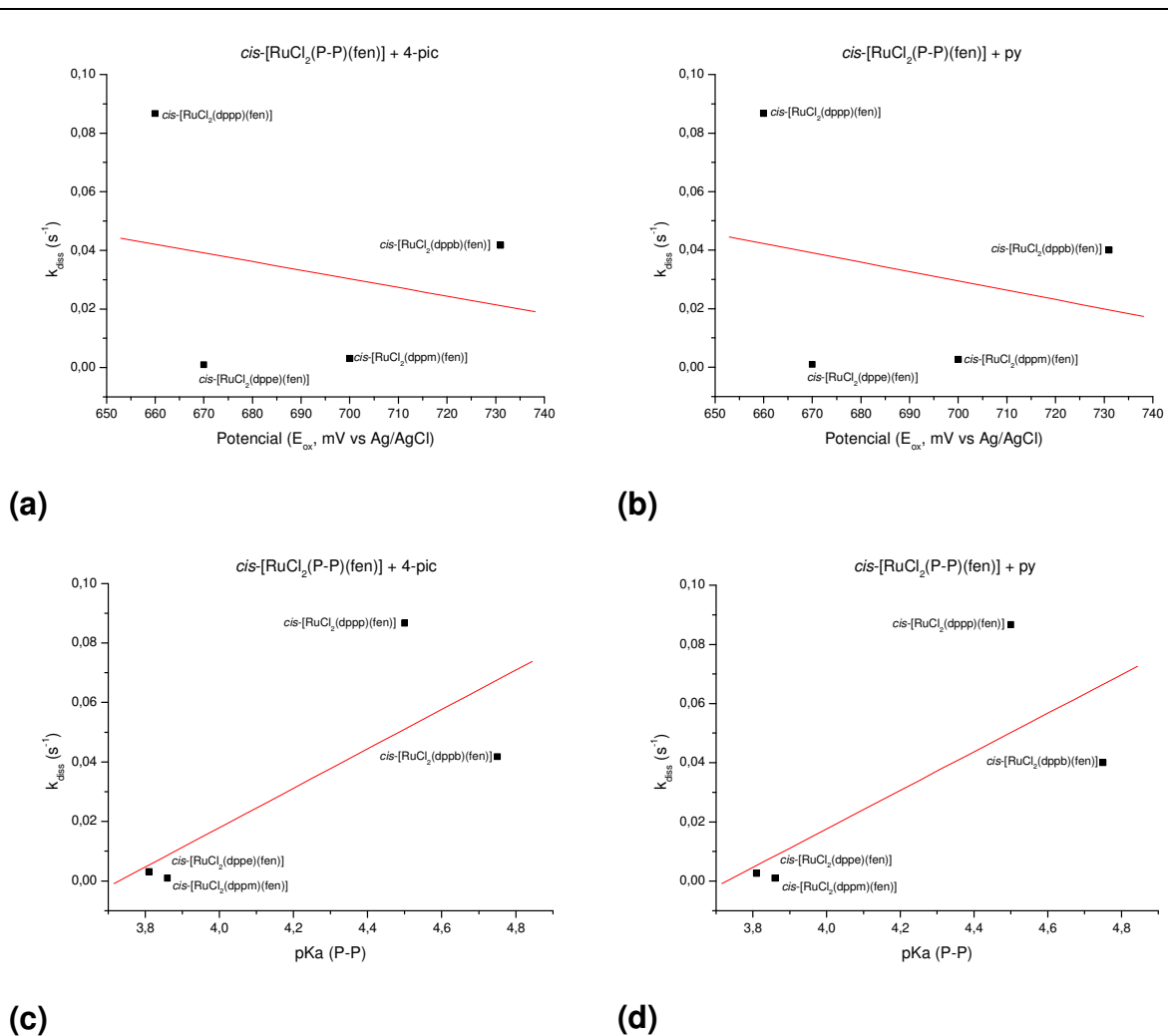


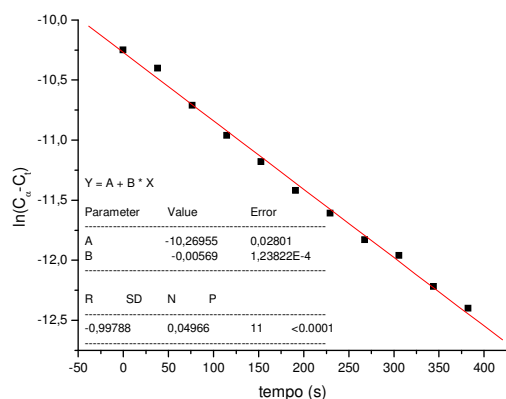
Figura 30: Gráficos de correlação: (a) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante 4-pic ($r = 0,2344$); (b) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante py ($r = 0,2534$); (c) Correlação entre o pKa dos ligantes P-P livres com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante 4-pic ($r = 0,7681$); (d) Correlação entre o pKa dos ligantes P-P livres com os valores de k_{diss} (s⁻¹) para as reações com o ligante py ($r = 0,7559$);

Estudos cinéticos com complexos de Ru(II) contendo aminas e fosfinas em sua esfera de coordenação já foram realizados (SHEPHERD & TAUBE, 1973; NETO *et al*, 1995; SCHULTZ & LIMA-NETO, 1998). Estudos de reações de aquo-substituição no complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄{P(OEt)₃}(H₂O)]²⁻ por ligantes N-heterocíclicos, em função da concentração dos ligantes de entrada também mostraram um mecanismo dissociativo, ou seja, dependente da quebra da ligação da molécula de água (NETO *et al*, 1995). É importante destacar, como relatado por Toledo e colaboradores (2005), que ligantes fosfínicos são frequentemente utilizados em estudos de reatividade e labilidade de ligantes *trans* a eles, em complexos metálicos via a variação sistemática de suas propriedades estéricas e eletrônicas.

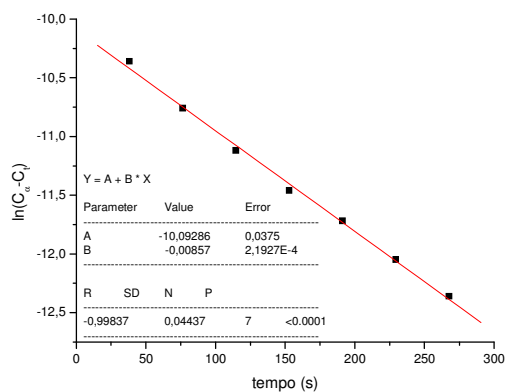
Assim, a escolha de uma fosfina é usualmente determinada pelo seu ângulo de cone, sua propriedade doadora (basicidade) e a nucleofilicidade do ligante de entrada considerada pelo seu pKa.

4.4.2 – Resultados do Estudo Cinético das Reações de Substituição nos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)]

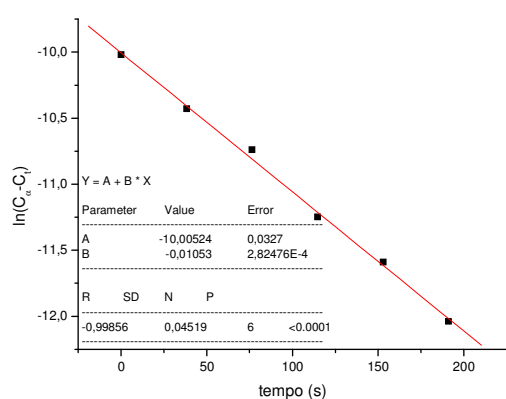
Os mesmos procedimentos experimentais, citados anteriormente, para os complexos *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)], foram utilizados para determinar se as constantes de velocidade de dissociação (k_{diss}) do íon cloreto nas reações de substituição por ligantes N-heterocíclicos nos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)] (N-O = 2-acpy, 2-bzpy e 2-dpk). Os valores de k_{obs} , para diferentes concentrações de 4-pic e py, foram extraídos dos gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) onde os valores de C_{∞} e C_t foram obtidos do experimento ilustrado na Figura 21. As Figuras 31 e 32 mostram os gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s), para a reação entre complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] e os ligantes 4-pic e py, respectivamente (os gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para os complexos com 2-bzpy e 2-dpk encontram-se no anexo).



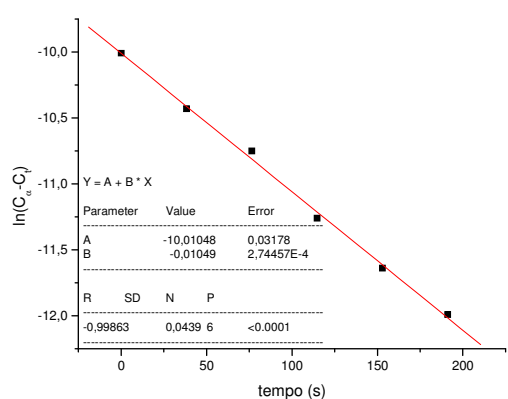
(a)



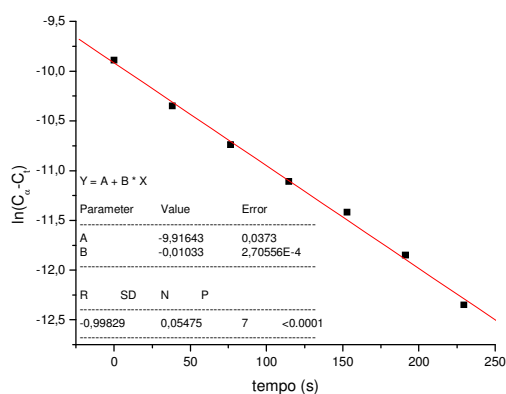
(b)



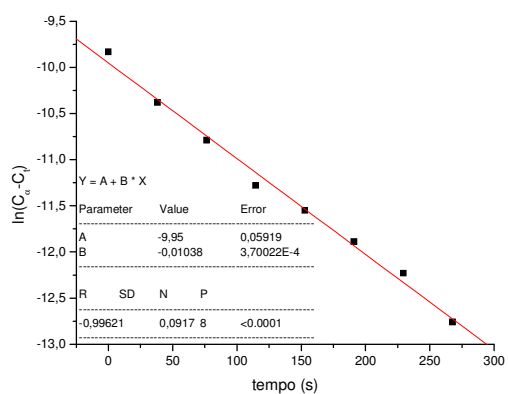
(c)



(d)

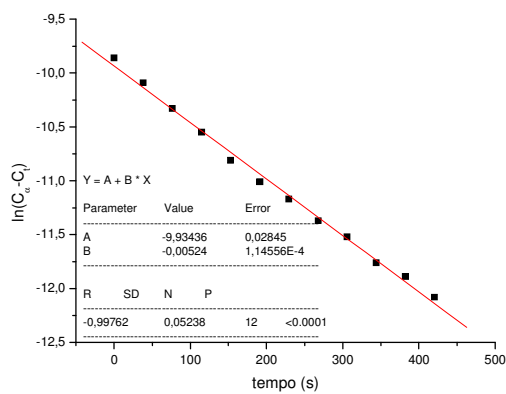


(e)

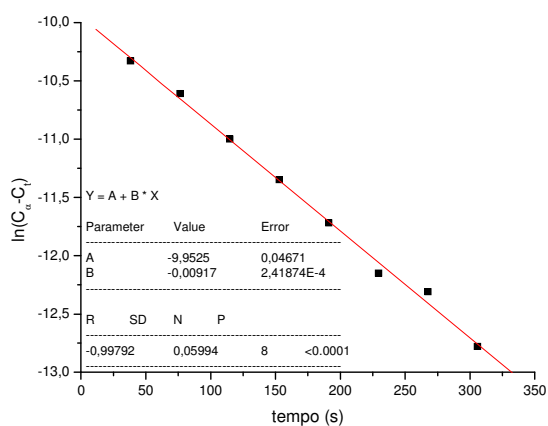


(f)

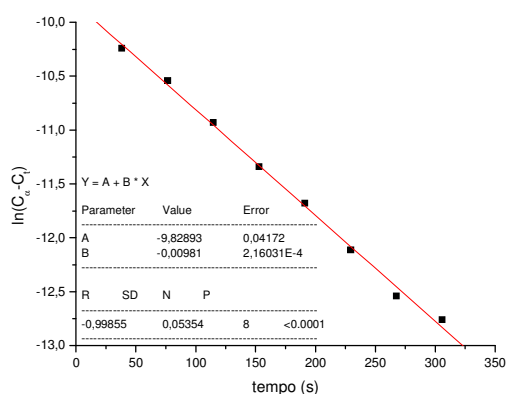
FIGURA 31: Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um íon cloreto no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.



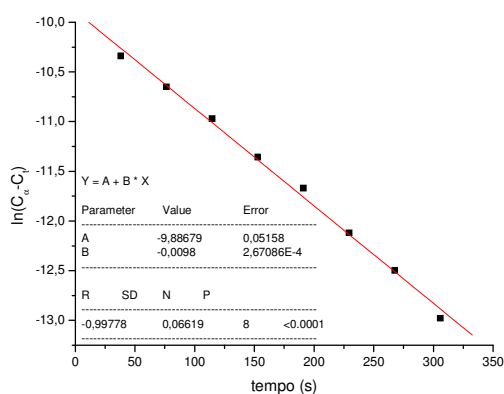
(a)



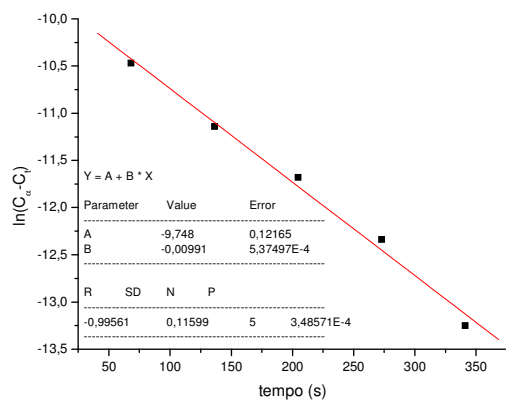
(b)



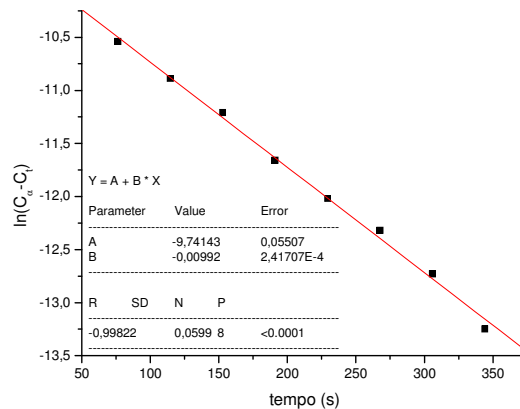
(c)



(d)



(e)



(f)

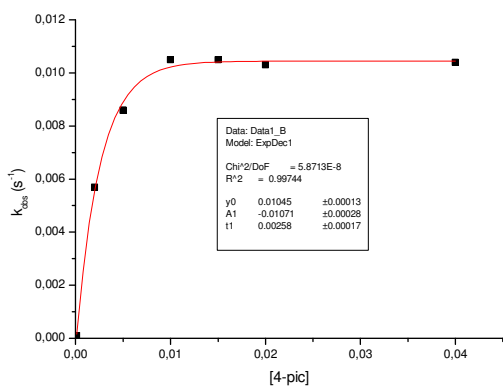
FIGURA 32: Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um íon cloreto no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

Os valores de k_{obs} obtidos para os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)], extraídos dos gráficos mostrados acima, onde o coeficiente angular = $-k_{obs}$, encontram-se listados na Tabela 15.

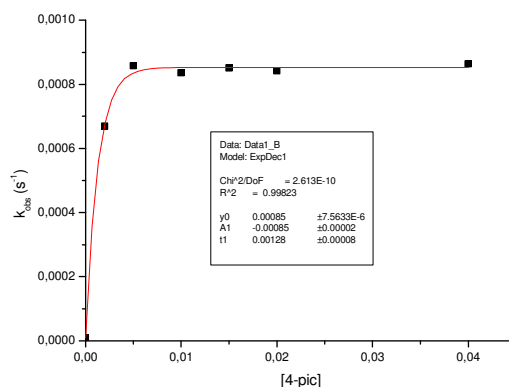
TABELA 15. Valores de k_{obs} (s^{-1}) para a formação dos complexos $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{N-O})(\text{L})]^+$ (N-O = 2-acpy, 2-bzpy e 2-dpk; L = py e 4-pic) obtidos dos coeficientes angulares dos gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s), onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e $40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

[L]	$[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{N-O})(\text{L})]^+$					
	N-O = 2-acpy		N-O = 2-bzpy		N-O = 2-dpk	
	k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)	
	py	4-pic	py	4-pic	py	4-pic
2×10^{-3}	$5,24 \times 10^{-3}$ ($0,12 \times 10^{-3}$)	$5,69 \times 10^{-3}$ ($0,12 \times 10^{-3}$)	$6,79 \times 10^{-4}$ ($0,05 \times 10^{-4}$)	$6,69 \times 10^{-4}$ ($0,08 \times 10^{-4}$)	$3,39 \times 10^{-4}$ ($0,05 \times 10^{-4}$)	$3,08 \times 10^{-4}$ ($0,04 \times 10^{-4}$)
5×10^{-3}	$9,17 \times 10^{-3}$ ($0,24 \times 10^{-3}$)	$8,57 \times 10^{-3}$ ($0,22 \times 10^{-3}$)	$8,52 \times 10^{-4}$ ($0,09 \times 10^{-4}$)	$8,58 \times 10^{-4}$ ($0,11 \times 10^{-4}$)	$4,07 \times 10^{-4}$ ($0,05 \times 10^{-4}$)	$4,57 \times 10^{-4}$ ($0,06 \times 10^{-4}$)
10×10^{-3}	$9,81 \times 10^{-3}$ ($0,22 \times 10^{-3}$)	$1,05 \times 10^{-2}$ ($0,03 \times 10^{-2}$)	$8,61 \times 10^{-4}$ ($0,12 \times 10^{-4}$)	$8,36 \times 10^{-4}$ ($0,05 \times 10^{-4}$)	$4,05 \times 10^{-4}$ ($0,07 \times 10^{-4}$)	$4,45 \times 10^{-4}$ ($0,04 \times 10^{-4}$)
15×10^{-3}	$9,80 \times 10^{-3}$ ($0,27 \times 10^{-3}$)	$1,05 \times 10^{-2}$ ($0,03 \times 10^{-2}$)	$8,42 \times 10^{-4}$ ($0,10 \times 10^{-4}$)	$8,51 \times 10^{-4}$ ($0,16 \times 10^{-4}$)	$4,09 \times 10^{-4}$ ($0,08 \times 10^{-4}$)	$4,64 \times 10^{-4}$ ($0,10 \times 10^{-4}$)
20×10^{-3}	$9,91 \times 10^{-3}$ ($0,54 \times 10^{-3}$)	$1,03 \times 10^{-2}$ ($0,03 \times 10^{-2}$)	$8,39 \times 10^{-4}$ ($0,08 \times 10^{-4}$)	$8,42 \times 10^{-4}$ ($0,13 \times 10^{-4}$)	$4,09 \times 10^{-4}$ ($0,04 \times 10^{-4}$)	$4,73 \times 10^{-4}$ ($0,04 \times 10^{-4}$)
40×10^{-3}	$9,92 \times 10^{-3}$ ($0,25 \times 10^{-3}$)	$1,04 \times 10^{-2}$ ($0,04 \times 10^{-2}$)	$8,64 \times 10^{-4}$ ($0,10 \times 10^{-4}$)	$8,64 \times 10^{-4}$ ($0,06 \times 10^{-4}$)	$4,20 \times 10^{-4}$ ($0,41 \times 10^{-4}$)	$4,49 \times 10^{-4}$ ($0,06 \times 10^{-4}$)

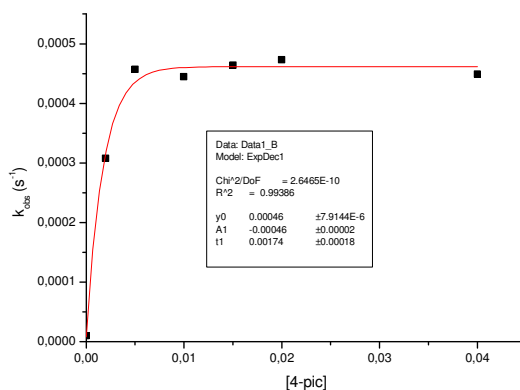
Analisando os valores apresentados podemos concluir que a troca do cloro nestes complexos segue o mesmo mecanismo proposto para os análogos com os ligantes bipyridínicos. De posse dos dados listados na tabela acima, novos gráficos de k_{obs} versus [L] foram plotados e estão apresentados a seguir para cada um dos complexos (Figuras 33 e 34). Podemos verificar pelos gráficos e também pelos dados listados na tabela, que, como nos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$, a partir de certa concentração, em todos os casos, não se altera o valor de k_{obs} indicando uma velocidade de saturação. Também observamos que para a reação com os dois tipos de ligantes piridínicos os valores de k_{obs} são aproximadamente os mesmos.



(a)



(b)



(c)

Figura 33: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) $[RuCl(dppb)(2-acpy)(L)]^+$; (b) $[RuCl(dppb)(2-bzpy)(L)]^+$; (c) $[RuCl(dppb)(2-dpk)(L)]^+$; Sendo L = 4-pic onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20 \text{ e } 40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

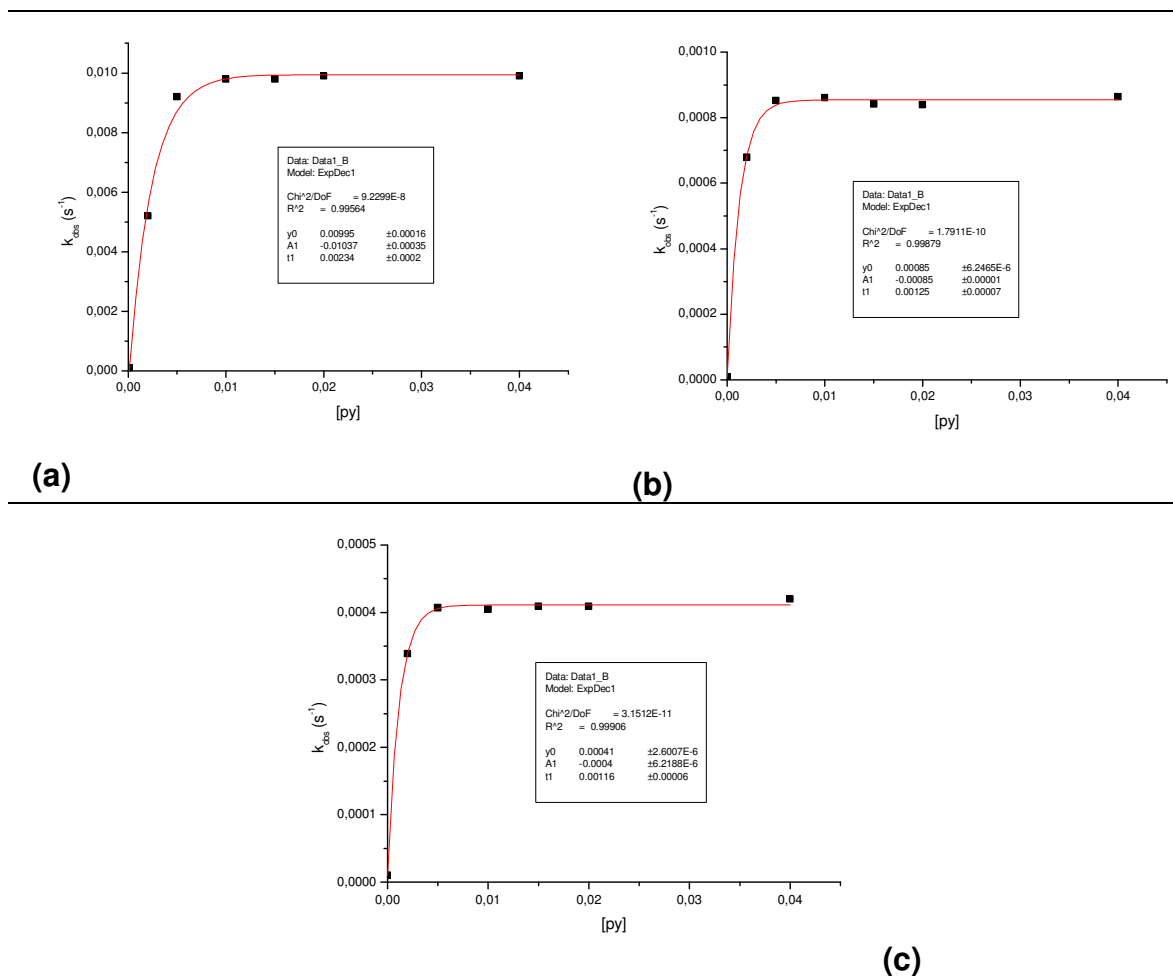


Figura 34: Gráficos de k_{obs} versus a concentração de L para a formação dos complexos: (a) $[RuCl(dppb)(2-acpy)(L)]^+$; (b) $[RuCl(dppb)(2-bzpy)(L)]^+$; (c) $[RuCl(dppb)(2-dpk)(L)]^+$; Sendo L = py onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20 \text{ e } 40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

Como nos complexos $cis-[RuCl_2(P-P)(N-N)]$, o fato das constantes de velocidade nos pontos de saturação independerm da natureza do ligante de ataque [L] sugere que a etapa determinante da reação envolva apenas o complexo de partida, mecanismo SN_1 . Assim, podemos escrever a lei de velocidade (equação 22) para os complexos contendo ligantes N-O, da mesma maneira que para os complexos com os ligantes N-N. Da mesma forma, temos que, à baixa concentração de L, k_{obs} é linearmente dependente de [L], porém com o aumento de [L], alcança um valor limite de velocidade. Então, assumindo estas condições, pode-se calcular os valores de k_{diss} para os complexos $cis-[RuCl_2(dppb)(N-O)]$, que estão listados na Tabela 16.

Tabela 16. Valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com os ligantes 4-pic e py; Valores de potencial de oxidação E_{ox} (mV);

[RuCl(dppb)(N-O)(L)]⁺			
N-O	k_{diss} (s^{-1}) [4-pic] (erro)	k_{diss} (s^{-1}) [py] (erro)	E_{ox} (mV)
2-acpy	$1,05 \times 10^{-2}$ ($0,01 \times 10^{-2}$)	$9,95 \times 10^{-3}$ ($0,16 \times 10^{-3}$)	749
2-bzpy	$8,50 \times 10^{-4}$ ($0,08 \times 10^{-4}$)	$8,50 \times 10^{-4}$ ($0,06 \times 10^{-4}$)	759
2-dpk	$4,60 \times 10^{-4}$ ($0,08 \times 10^{-4}$)	$4,10 \times 10^{-4}$ ($0,03 \times 10^{-4}$)	757

Alterando-se na esfera de coordenação do rutênio os ligantes N-N pelos ligantes N-O, verificamos um aumento em seu potencial de oxidação (Tabela 16), fato este que pode ser explicado devido ao oxigênio ser melhor aceitador π que o nitrogênio. Assim, verificamos que além do aumento no potencial de oxidação dos complexos, também se tem uma diminuição nos valores de k_{diss} , confirmando o fato de o potencial de oxidação do complexo refletir na força da ligação Ru-Cl. Podemos verificar na Figura 35 esta tendência, dentro da série *cis*-[RuCl₂(dppb)(L-L)], onde temos os gráficos de k_{diss} *versus* E_{ox} (potencial de oxidação).

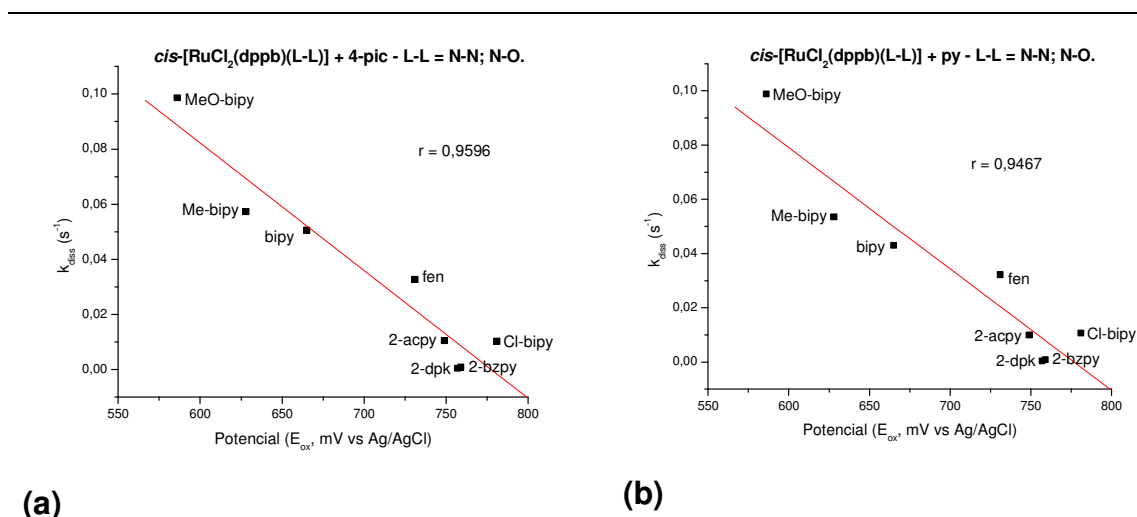


Figura 35: Gráficos de correlação: (a) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante 4-pic ($r = 0,9596$); (b) Correlação entre os potenciais de oxidação dos complexos (mV) com os valores de k_{diss} (s^{-1}) para as reações com o ligante py ($r = 0,9467$);

Podemos observar na Figura 35 uma boa linearidade, valor de r acima de 0,96, para a correlação dos complexos, quando fixamos a bifosfina dppb, e alteramos os ligantes N-N pelos ligantes N-O.

4.4.3 – Cálculo da meia-vida das reações de substituição

Uma importante característica de reações de primeira-ordem, o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) – tempo necessário para a metade da concentração da substância original ser consumida – o qual é dado por (COX, 1994; ATWOOD, 1997):

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (23)$$

k = constante de velocidade;

Utilizando a equação acima foi possível calcular as meia-vidas para as reações estudadas, os quais estão listados na Tabela 17.

TABELA 17. Meia-vidas ($t_{1/2}$) para as reações de substituição de um cloro nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (P-P = dppm, dppe, dppp e dppb; N-N = Cl-bipy, bipy, Me-bipy, MeO-bipy e fen) e *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)] (N-O = 2-acpy e 2-bzpy) por um ligante L (L= py e 4-pic).

<i>cis</i>-[RuCl₂(dppb)(N-N)]	$t_{1/2}$, (s) (L= py)	$t_{1/2}$, (s) (L= 4-pic)
Cl-bipy	65	67
bipy	13	14
Me-bipy	11	10
MeO-bipy	8	8
fen	17	17
<i>cis</i>-[RuCl₂(P-P)(bipy)]	$t_{1/2}$, (s) (L= py)	$t_{1/2}$, (s) (L= 4-pic)
dppm	235	241
dppe	797	835
dppp	7	7
<i>cis</i>-[RuCl₂(P-P)(fen)]	$t_{1/2}$, (s) (L= py)	$t_{1/2}$, (s) (L= 4-pic)
dppm	263	224
dppe	729	707
dppp	8	8

<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(N-O)]	t _{1/2} , (s) (L= py)	t _{1/2} , (s) (L= 4-pic)
2-acpy	70	66
2-bzpy	815	815
2-dpk	1690	1507

Como observado na tabela as meia-vidas, para as reações com os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] (N-N = Cl-bipy, bipy, Me-bipy, MeO-bipy e fen), se encontram entre 8 e 67 segundos; Para os complexos *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (P-P = dppm, dppe, dppp e dppb; N-N = bipy e fen), se encontram entre 7 e 835 segundos; Para os complexo com os ligantes N-O, temos 70 segundos para o *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)], da ordem de 14 minutos para o *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bzpy)] e acima de 25 minutos para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-dpk)]. Continuando nossas observações, podemos afirmar que os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)], se tratam de complexos lábeis e os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)] são inertes. Na série de complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)], com exceção dos complexos com as bifosfinas dppb e dppp todos os outros são inertes. Experimentos de reações de troca de água em complexos metálicos foram medidos cineticamente por Taube e desta forma velocidades de reações de troca para outros complexos também foram determinados. Estes mostram grandes variações nas velocidades de reações de primeira-ordem, que variam de cerca de 10¹⁰ a 10⁻⁸/s, a 25°C. A partir destes estudos, tem sido convencional descrever complexos contendo meia-vida maior que 1 minuto como inerte (isto corresponde a um máximo de constante de velocidade de 10⁻²/s). Aqueles com meia-vida menor que 1 min. (k > 10⁻²/s) são considerados lábeis.

Como mostrado, a meia-vida dos complexos está diretamente relacionado com a constante de velocidade de primeira ordem (k_{diss}) das reações de substituição e esta é afetada pelos efeitos estéricos e eletrônicos dos ligantes coordenados ao metal.

4.4.4 – Cálculos dos parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros de ativação de uma reação elementar podem ser obtidos do estudo do comportamento da constante de velocidade desta reação com a temperatura absoluta, usando as relações de Arrhenius e Eyring (ATWOOD, 1997). Arrhenius estabeleceu empiricamente que a constante de velocidade da

reação varia com a temperatura, segundo a equação (ATWOOD, 1997; JORDAN, 1998; BASOLO e PEARSON, 1967; HUHEEY *et al*, 1993):

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (24)$$

onde **k** é a constante de velocidade à temperatura ambiente, **E_a** é a energia de ativação da reação, **A** é o fator pré-exponencial ou fator de freqüência, **R** é a constante dos gases e **T** é a temperatura absoluta. Deste modo, a energia de ativação de uma reação pode ser avaliada pelo gráfico de ln k por 1/T, onde o coeficiente linear do gráfico é igual a -E_a/R. Da teoria do estado de transição, Eyring estabeleceu outra relação da constante de velocidade de reação com a temperatura, utilizando as grandezas termodinâmicas, entalpia (ΔH[#]) e entropia (ΔS[#]) de ativação:

$$K = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad (25)$$

onde, **k** é a contante de Boltzman e **h** a constante de Planck. Assim, do gráfico de ln K / T vs 1 / T, obtém-se o comportamento termodinâmico da etapa de ativação da reação, com o coeficiente angular fornecendo a entalpia de ativação, enquanto o coeficiente linear fornece a entropia de ativação do processo.

TABELA 18. Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*-[RuCl(P-P)(N-N)(py)]⁺ e -[RuCl(P-P)(N-N)(4-pic)]⁺ (P-P = dpmm, dppe, dppp e dppb; N-N = Cl-bipy, Me-bipy, MeO-bipy, bipy e fen); a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹.

[RuCl(dppb)(Cl-bipy)(L)] ⁺	py	pic
E _a ^a	12,17(±1,82)	13,02(±1,87)
ΔG ^{#a}	19,88	19,77
ΔH ^{#a}	11,58(±1,78)	12,57(±1,92)
ΔS ^{#b}	-27,86(±6,11)	-24,18(±6,61)
[RuCl(dppb)(bipy)(L)] ⁺	py	pic
E _a ^a	10,35(±1,03)	10,45(±1,00)
ΔG ^{#a}	19,08	19,12
ΔH ^{#a}	10,07(±1,14)	9,87(±0,93)
ΔS ^{#b}	-30,25(±4,17)	-31,05(±3,18)
[RuCl(dppb)(Me-bipy)(L)] ⁺	py	pic
E _a ^a	9,22(±1,04)	9,02(±1,22)
ΔG ^{#a}	19,07	19,02

$\Delta H^{\#a}$	8,62(±1,08)	8,46(±1,22)
$\Delta S^{\#b}$	-35,08(±3,80)	-35,43(±4,26)
[RuCl(dppb)(MeO-bipy)(L)]⁺	py	pic
E_a^a	8,08(±0,65)	8,47(±1,27)
$\Delta G^{\#a}$	18,66	18,69
$\Delta H^{\#a}$	7,57(±0,66)	7,93(±1,31)
$\Delta S^{\#b}$	-37,20(±2,30)	-36,09(±4,60)
[RuCl(dppb)(fen)(L)]⁺	py	pic
E_a^a	12,02(±1,11)	12,36(±0,79)
$\Delta G^{\#a}$	19,25	19,35
$\Delta H^{\#a}$	11,39(±1,13)	11,82(±0,80)
$\Delta S^{\#b}$	-26,40(±3,96)	-25,27(±2,80)
[RuCl(dppm)(bipy)(L)]⁺	py	pic
E_a^a	9,34(±1,39)	10,82(±0,86)
$\Delta G^{\#a}$	20,81	20,82
$\Delta H^{\#a}$	8,35(±1,49)	10,23(±0,93)
$\Delta S^{\#b}$	-41,83(±5,13)	-35,52(±3,20)
[RuCl(dppm)(fen)(L)]⁺	py	pic
E_a^a	12,06(±1,21)	11,43(±1,20)
$\Delta G^{\#a}$	20,79	20,75
$\Delta H^{\#a}$	11,36(±1,22)	10,84(±1,16)
$\Delta S^{\#b}$	-31,63(±4,19)	-33,27(±3,98)
[RuCl(dppe)(bipy)(L)]⁺	py	pic
E_a^a	13,41(±1,12)	13,25(±1,33)
$\Delta G^{\#a}$	21,38	21,33
$\Delta H^{\#a}$	12,95(±1,07)	12,65(±1,41)
$\Delta S^{\#b}$	-28,28(±3,69)	-29,12(±4,85)
[RuCl(dppe)(fen)(L)]⁺	py	pic
E_a^a	13,47(±0,53)	13,25(±0,63)
$\Delta G^{\#a}$	19,88	21,31
$\Delta H^{\#a}$	12,16(±0,81)	12,68(±0,68)
$\Delta S^{\#b}$	-30,73(±2,79)	-28,94(±2,34)
[RuCl(dppp)(bipy)(L)]⁺	py	pic
E_a^a	9,03(±0,72)	8,35(±0,78)
$\Delta G^{\#a}$	18,67	18,65
$\Delta H^{\#a}$	8,52(±0,73)	7,72(±0,79)

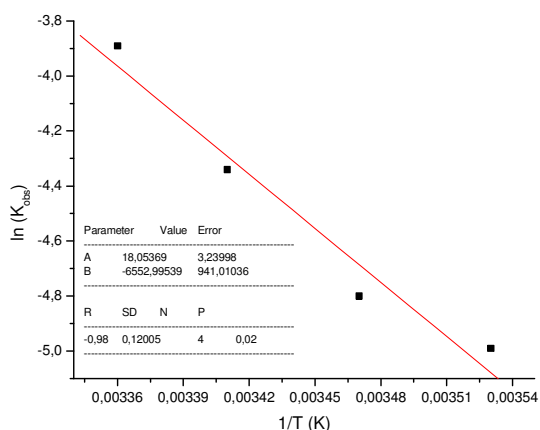
$\Delta S^{\#b}$	-34,06(\pm 2,57)	-36,66(\pm 2,76)
[RuCl(dppp)(fen)(L)]⁺	py	pic
E_a^a	8,01(\pm 0,47)	8,02(\pm 0,99)
$\Delta G^{\#a}$	18,73	18,69
$\Delta H^{\#a}$	7,47(\pm 0,54)	7,52(\pm 1,01)
$\Delta S^{\#b}$	-37,78(\pm 1,90)	-37,51(\pm 3,55)

TABELA 19. Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*-[RuCl(dppb)(N-O)(L)]⁺ (N-O = 2-acpy, 2-bzpy e 2-dpk; L = py e 4-pic); a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹

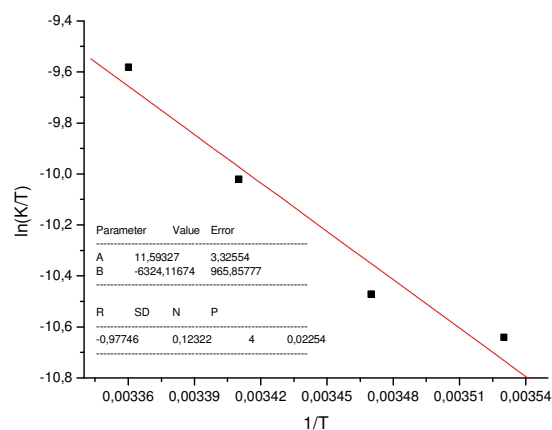
[RuCl(dppb)(2-acpy)(L)]⁺	py	pic
E_a^a	12,50(\pm 0,68)	12,01(\pm 0,39)
$\Delta G^{\#a}$	19,92	19,81
$\Delta H^{\#a}$	11,83(\pm 0,77)	11,45(\pm 0,37)
$\Delta S^{\#b}$	-27,12(\pm 2,64)	-28,07(\pm 1,29)
[RuCl(dppb)(2-bzpy)(L)]⁺	py	pic
E_a^a	11,82(\pm 0,37)	11,31(\pm 2,12)
$\Delta G^{\#a}$	21,24	19,96
$\Delta H^{\#a}$	11,22(\pm 0,80)	10,72(\pm 2,07)
$\Delta S^{\#b}$	-33,62(\pm 2,80)	-31,03(\pm 7,13)
[RuCl(dppb)(2-dpk)(L)]⁺	py	pic
E_a^a	15,07(\pm 1,08)	15,08(\pm 2,01)
$\Delta G^{\#a}$	21,80	21,71
$\Delta H^{\#a}$	14,62(\pm 1,13)	14,58(\pm 2,02)
$\Delta S^{\#b}$	-24,09(\pm 3,89)	-23,92(\pm 6,97)

a) kcal.mol⁻¹; b) cal.mol⁻¹.K⁻¹

Os valores de energia de ativação (E_a), entalpia de ativação ($\Delta H^{\#}$), entropia ($\Delta S^{\#}$) e energia livre de Gibbs ($\Delta G^{\#}$), apresentados nas Tabelas 18 e 19, foram calculados, como citado anteriormente, pelos gráficos de Arrhenius e Eyring, que estão ilustrados na Figura 36.



(a)



(b)

FIGURA 36: (a) Gráfico de Arrhenius; (b) Gráfico de Eyring; para a reação de substituição do cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)] pelo ligante 4-picolina, em CH₂Cl₂, a 10, 15, 20 e 25°C. Concentração 1:10 complexo/ligante.

Alta entropia negativa e baixa entalpia sugerem um mecanismo do tipo associativo, com a formação do estado de transição acompanhada por um aumento de ligações, tornando a estrutura mais compacta e rígida, diminuindo os valores de entropia. Sendo assim, ΔS^\ddagger negativo não seria consistente com um mecanismo dissociativo. Em geral, valores positivos de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger sugerem um mecanismo dissociativo, cuja etapa determinante da reação é a quebra da ligação metal ligante. Portanto, a partir dos parâmetros de ativação, poderíamos à primeira vista sugerir erroneamente um mecanismo do tipo associativo para nossas reações. Porém, o aumento de uma unidade na carga total do complexo e a liberação do íon Cl⁻ pode provocar uma orientação maior das moléculas do solvente, resultando em uma diminuição do valor de entropia. Este processo é observado em nossas reações, onde também temos um aumento na carga total do complexo (passando de um complexo neutro para um catiônico), ordenando melhor as moléculas em solução, causando essa redução no valor de ΔS^\ddagger . Portanto, podemos afirmar que os valores encontrados neste trabalho estão condizentes com um mecanismo dissociativo. O mesmo comportamento foi observado por Coleman e colaboradores (1973), para reações de hidrólise de complexos do tipo [Ru(NH₃)₅L]⁺ (L = Br⁻ e Cl⁻), onde, apesar do mecanismo dissociativo, os valores encontrados de entropia são de magnitude

negativa, ΔS^\ddagger igual a $-16 \pm 6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, para o o complexo cloropentaminrutênio II, ΔS^\ddagger igual a $-10 \pm 6 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, para o o complexo bromopentaminrutênio II.

Dentro da série de complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] correlações lineares entre os parâmetros termodinâmicos e os potenciais de meia-onda foram obtidas e estão apresentadas na Figura 37.

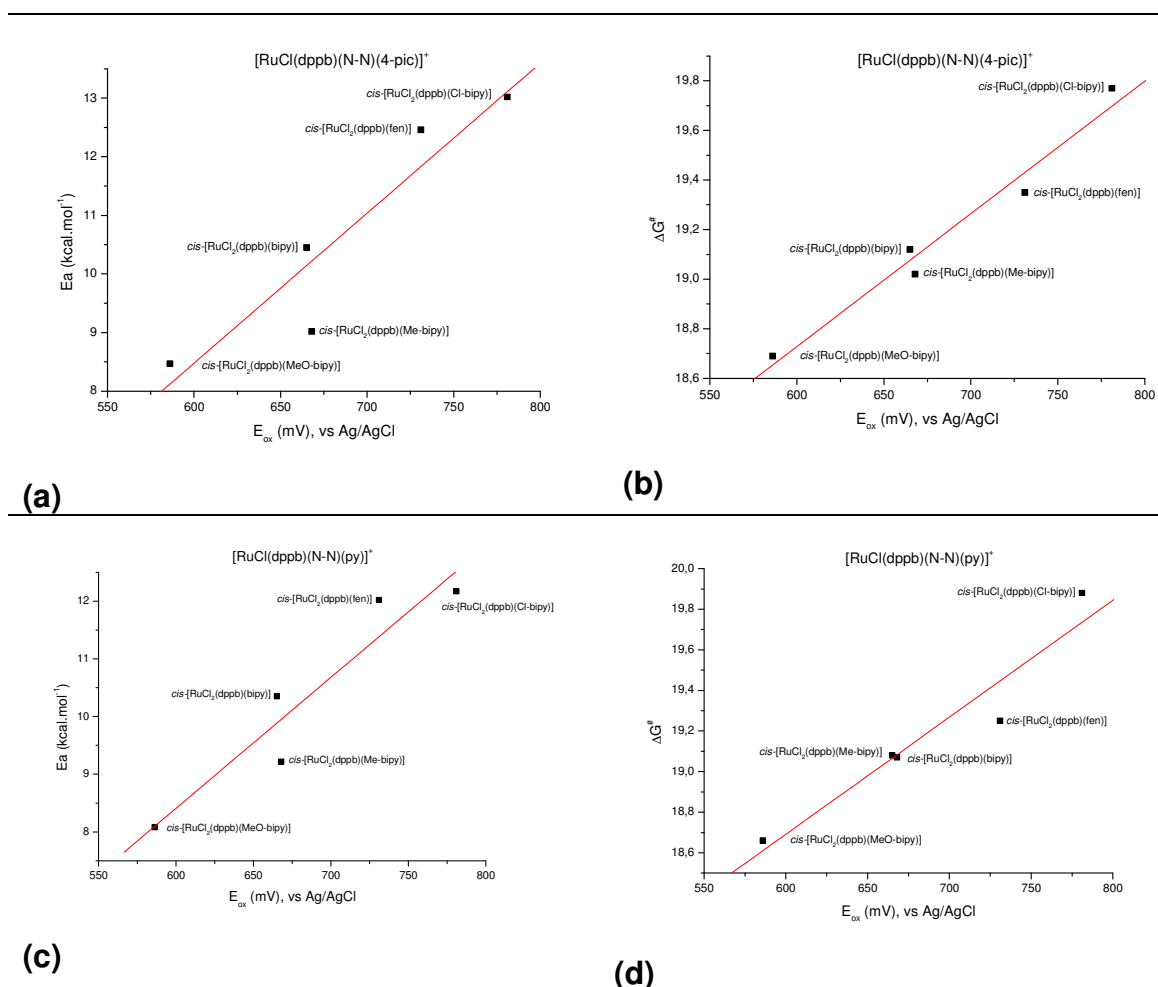


FIGURA 37: Correlações entre potenciais de oxidação, E_{ox} e: (a) E_a (kcal.mol⁻¹) e (b) ΔG^\ddagger para a formação dos complexos [RuCl(dppb)(N-N)(py)]⁺, onde N-N = biperidina substituída e fenantrolina; (c) E_a (kcal.mol⁻¹) e (d) ΔG^\ddagger para a formação dos complexos [RuCl(dppb)(N-N)(4-pic)]⁺, onde N-N = biperidina substituída e fenantrolina.

Analisando a Figura 37, verificamos que quanto maior o potencial de oxidação dos complexos, maior será a energia de ativação necessária para que ocorra a quebra da ligação Ru-Cl, e conseqüentemente maior o valor de energia livre de Gibbs.

4.5 – Estudos de DFT para os complexos de fórmula geral *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)]

4.5.1 – Estudos de DFT para os complexos de fórmula geral *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] (N-N = bipy, Me-bipy, MeO-bipy e Cl-bipy)

Cálculos de Teoria do Funcional de Densidade (DFT), para os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] (N-N = bipy, Me-bipy, MeO-bipy e Cl-bipy) foram realizados no Laboratório de Química Inorgânica Computacional, do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), pelo mestrando Marcos C. R. Monteiro, sob a orientação do Prof. Dr. Sérgio de Paula Machado, através do uso do programa Spartan'06 (Wavefunction Inc.), com base híbrida B3LYP/6-31G*, sendo realizados em um PC Intel Pentium Dual Core 3.0 GHz, com 2 Gb de memória RAM e 160 Gb de HD, utilizado no sistema Windows®.

Foram calculadas as superfícies dos orbitais de fronteira (*HOMO* e *LUMO*) dos complexos utilizando o método B3LYP/6-31G*. A Figura 38 mostra a representação gráfica dos orbitais *HOMO* dos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)] (X-bipy = bipy, Me-bipy, MeO-bipy e Cl-bipy) estudados. A Figura 39 mostra a representação gráfica dos orbitais *LUMO*.

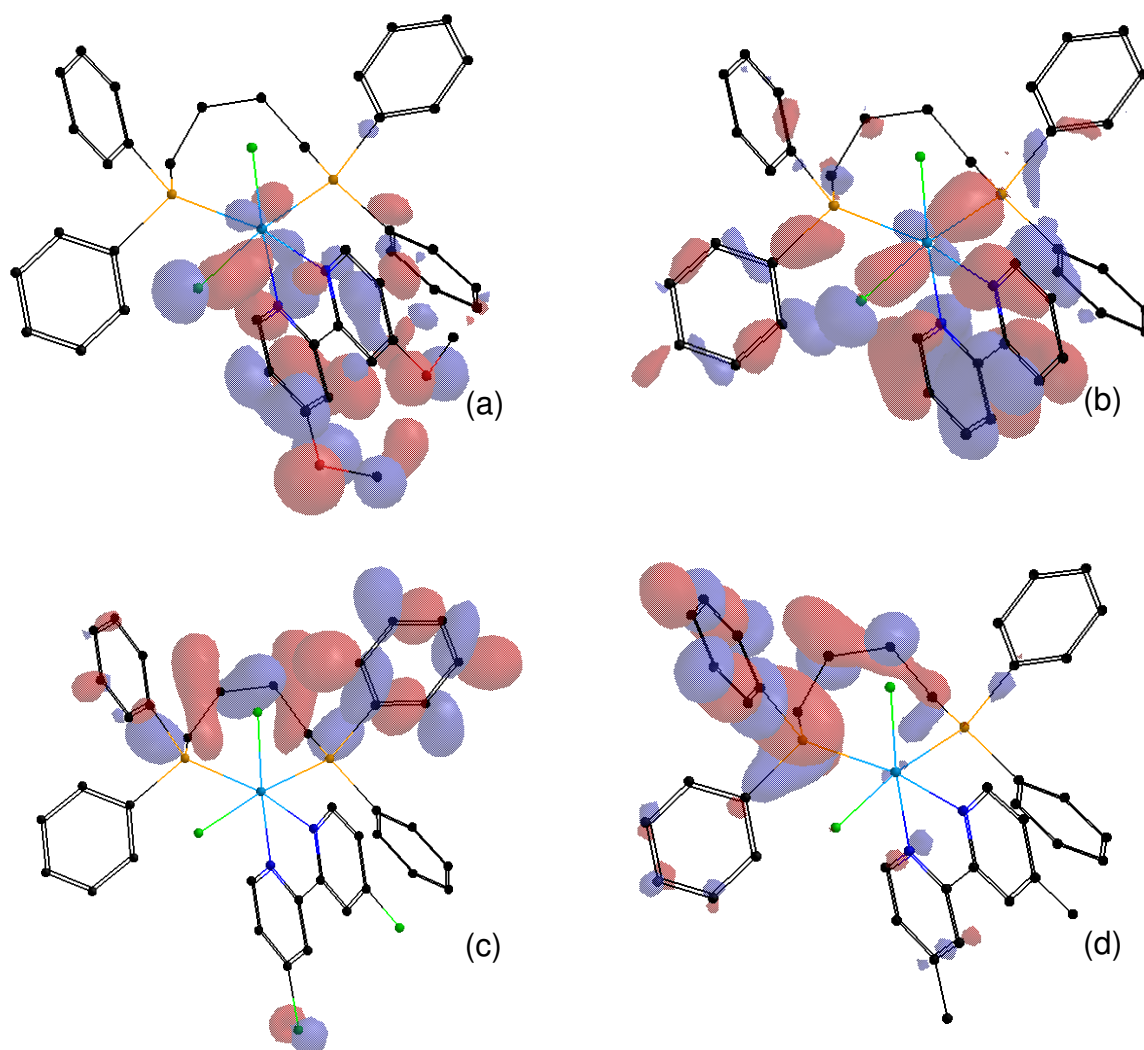


FIGURA 38: Representações gráficas dos orbitais *HOMO* para os complexos: (a) *cis*-[RuCl₂(dppb)(MeO-bipy)]; (b) *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]; (c) *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)]; (d) *cis*-[RuCl₂(dppb)(Me-bipy)].

Os resultados dos cálculos mostram que os orbitais *HOMO* dos complexos têm caráter antiligante. Podemos verificar, com exceção dos complexos contendo os ligantes Cl-bipy e Me-bipy, que existe a participação de apenas do Cl *trans* posicionado ao átomo de P da bifosfina na formação dos orbitais *HOMO*. Com exceção do complexo com o ligante Me-bipy, no restante dos complexos podemos verificar que os orbitais *LUMO* são formados, principalmente pela fosfinas. Outra observação importante é de que, em todos os casos, não se verifica participação efetiva dos átomos envolvidos na labilização do Cl.

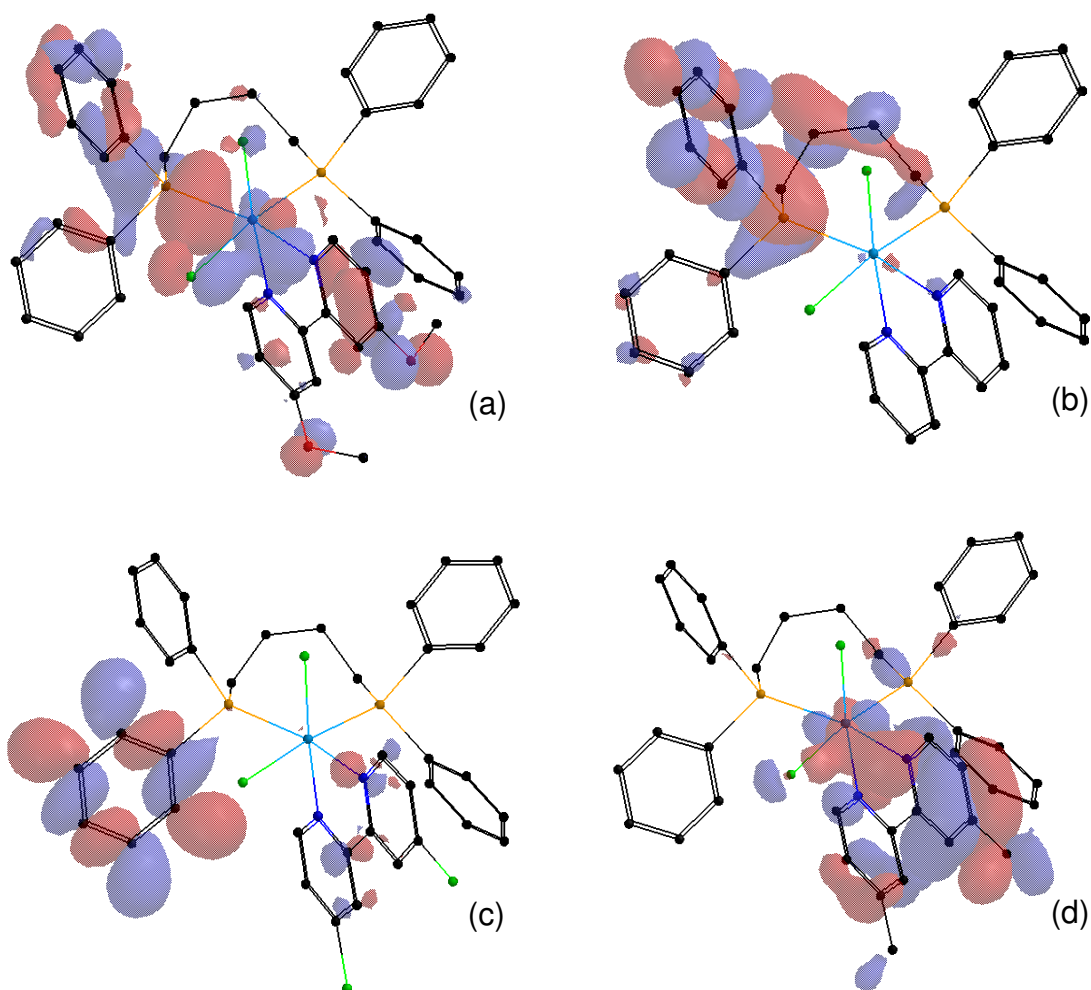


FIGURA 39: Representações gráficas dos orbitais *LUMO* para os complexos: (a) *cis*-[RuCl₂(dppb)(MeO-bipy)]; (b) *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]; (c) *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)]; (d) *cis*-[RuCl₂(dppb)(Me-bipy)].

A Tabela 20 apresenta os valores percentuais da participação dos átomos presentes na esfera de coordenação do rutênio na formação do orbital *HOMO*.

TABELA 20. Valores percentuais da participação dos átomos presentes na esfera de coordenação do rutênio, do rutênio e dos orbitais *d* na formação do orbital *HOMO* para os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)].

X-bipy	% MeO-bipy	% Me-bipy	% Cl-bipy	% bipy
Cl1 (Cl1-Ru-P1)	13,41	13,51	13,89	14,13
Cl2 (Cl2-Ru-N1)	9,56	9,69	9,83	10,05
N1 (N1-Ru-Cl2)	1,77	1,80	1,84	1,81
N2 (N2-Ru-P2)	1,07	1,15	1,19	1,19
P1 (P1-Ru-Cl1)	4,21	4,43	4,22	4,38
P2 (P2-Ru-N2)	1,23	1,27	1,25	1,28
Ru	22,46	22,51	22,05	22,95
Ru (<i>d</i>)	19,67	19,60	19,22	19,47

Como pode ser visto na Tabela 20, o cloreto *trans* aos átomos de fósforo (Cl1) apresenta, em todos os quatro complexos, a contribuição mais elevada de densidade eletrônica para a formação dos orbitais *HOMO*, quando comparado ao cloreto *trans* aos átomos de nitrogênio. É provável que esta seja uma consequência do efeito *trans* mais forte dos átomos de fósforo, em comparação com o mesmo efeito dos átomos de nitrogênio. Isso também se reflete nas distâncias da ligação Ru-Cl nos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)], em que as suas estruturas de raios X mostram que essas distâncias, para o cloreto *trans* aos átomos de fósforo, são sempre maiores quando comparadas ao cloreto *trans* aos átomos de nitrogênio dos ligantes X-bipy (SANTIAGO *et al*, 2005). Analisando os dados Tabela 20, é possível deduzir que os valores de densidade eletrônica em *HOMO* dos cloretos são diferentes, o que lhes permite serem dissociados de forma seletiva e aquele que está *trans* ao átomo de fósforo deve ser mais instável, portanto, mais lábil, o que foi observado experimentalmente no presente trabalho. Assim, devido a estas razões nas reações dos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)] com ligantes N-heterocíclicos, o cloreto substituído é sempre aquele que está *trans* aos átomos de fósforo, conforme detectado pelas estruturas de raios X dos complexos [RuCl(L)(dppb)(X-bipy)]PF₆ (L = 4-pic, 4-Phpy, 4-vnpy) (Valle *et al*, 2008); Valle *et al*, 2009). Os dados da Tabela 20 mostram que os orbitais *d* do Ru contribuem mais eficazmente para a formação dos orbitais *HOMO* dos complexos na ordem: MeO-bipy, Me-bipy, bipy, e Cl-bipy. A mesma ordem é observada para os valores das constantes de dissociação das reações de substituição para os complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)] com ligantes N-heterocíclicos, ou a ordem crescente dos potenciais de oxidação do centro metálico (Tabela 21). Todos estes dados em conjunto permitem-nos concluir que a velocidade de substituição nas reações em complexos depende

da densidade eletrônica localizada nos orbitais *HOMO*, que experimentalmente pode ser expressa pelo potencial de oxidação do centro metálico e, teoricamente, o cálculo DFT pode dar uma indicação para esta expectativa.

Os dados experimentais de constantes de velocidades de dissociação (k_{diss} , s^{-1}), potenciais de oxidação e de meia-onda (mV) estão listados na Tabela 21.

TABELA 21. Valores experimentais de constantes de velocidade de dissociação (k_{diss}) dos átomos de Cl nos complexos nas reações de substituição pelos ligantes py e 4-pic (s^{-1}); valores em mV de potenciais de oxidação (E_{ox}) e de meia-onda ($E_{1/2}$); para os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)].

Complexo	$E_{1/2}/\text{mV}$	E_{ox}/mV	$k_{\text{diss}} (\text{s}^{-1})$ (py)	$k_{\text{diss}} (\text{s}^{-1})$ (4-pic)	pKa (N-N)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(Cl-bipy)]	733	781	$1,07 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$	2,61
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]	592	665	$5,30 \times 10^{-2}$	$5,06 \times 10^{-2}$	4,44
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(Me-bipy)]	585	628	$6,60 \times 10^{-2}$	$7,01 \times 10^{-2}$	4,92
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(MeO-bipy)]	546	586	$8,89 \times 10^{-2}$	$8,70 \times 10^{-2}$	5,74

As Figuras 40A e 40B mostram a correlação de k_{diss} dos complexos vs a densidade eletrônica nos orbitais d do rutênio em *HOMO*.

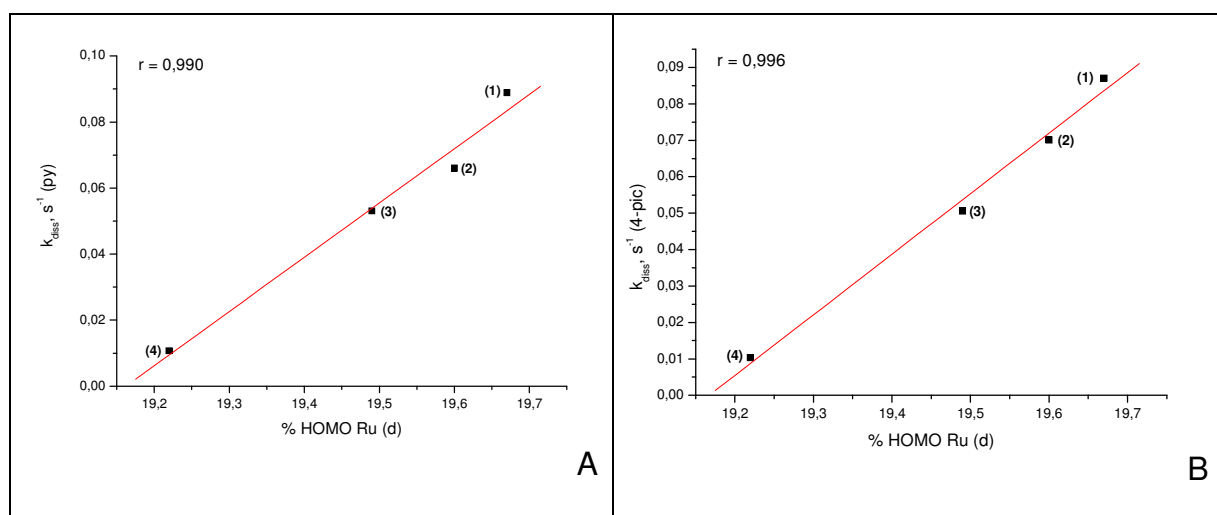


FIGURA 40: Correlações de k_{diss} vs % de participação dos orbitais d do Ru em *HOMO*: A) ligante de entrada py; B) ligante de entrada 4-pic; (1) *cis*-[RuCl₂(dppb)(MeO-bipy)]; (2) *cis*-[RuCl₂(dppb)(Me-bipy)]; (3) *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]; (4) *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)].

Como pode ser visto nas figuras 40A e 40B, para a substituição do cloreto pelos ligantes piridínicos, as boas correlações destes valores sugerem que quanto mais alta é a % Ru na densidade eletrônica do centro metálico, mais fácil é a

dissociação do cloreto da esfera de coordenação do complexo. É interessante chamar a atenção que a melhor correlação encontrada para k_{diss} , foi em relação à participação da densidade eletrônica dos orbitais d do rutênio na formação do orbital *HOMO* do complexo, não observada considerando a densidade eletrônica do centro metálico como um todo. Assim, é possível concluir, a partir dos cálculos de DFT, que na verdade a grande contribuição da densidade eletrônica do metal para o orbital de fronteira *HOMO* do complexo vem dos orbitais d do rutênio e não de seus orbitais internos. Além disso, como pode ser visto na Tabela 21, os potenciais de oxidação dos complexos diminuem com o aumento do pKa dos ligantes N-heterocíclicos. Em outras palavras, quanto melhor doador é o ligante, menor é o potencial de oxidação do centro metálico, mais fácil é a dissociação do cloreto da esfera de coordenação do complexo, e maior é a percentagem da densidade eletrônica dos orbitais d do metal no orbital *HOMO*, calculado pelo método DFT.

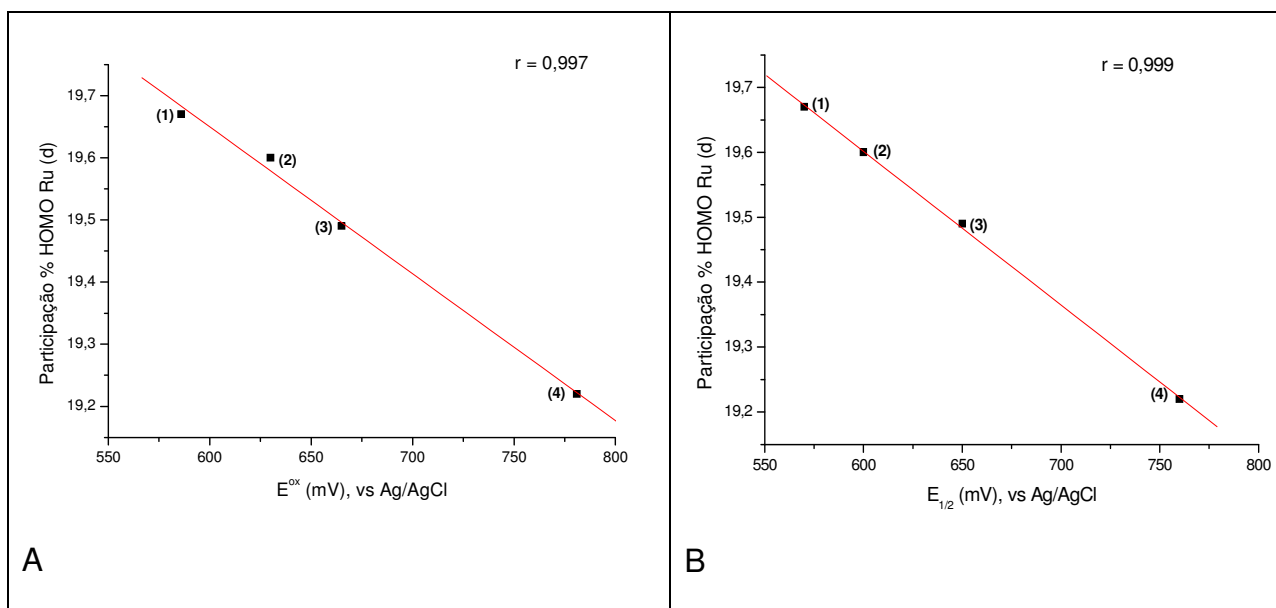
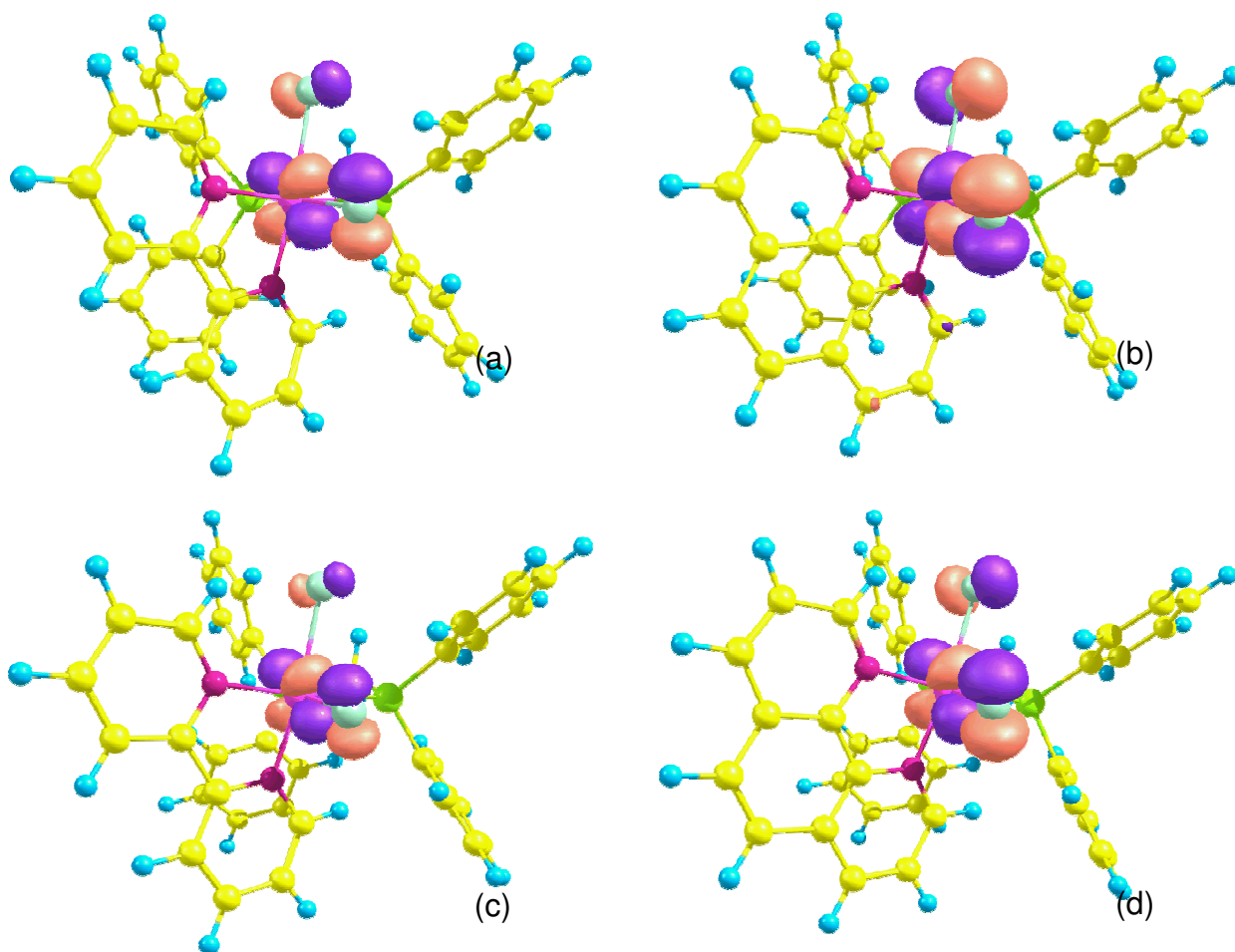


FIGURA 41: A) Correlações entre as % de participação dos orbitais d do Ru em *HOMO* vs potenciais de oxidação dos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)]; B) a mesma correlação utilizando os potenciais de meia onda $E_{1/2}$. (1) *cis*-[RuCl₂(dppb)(MeO-bipy)]; (2) *cis*-[RuCl₂(dppb)(Me-bipy)]; (3) *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]; (4) *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)].

Vale a pena mencionar que há também uma boa correlação entre a densidade eletrônica dos orbitais d do Ru em *HOMO*, os potenciais de oxidação do centro metálico e os potenciais de meia onda $E_{1/2}$, nos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)] (Figuras 41A e 41B).

4.5.2 – Estudos de DFT para os complexos de fórmula geral *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (P-P = dppm, dppe, dppp e dppb; N-N = bipy e fen)

Cálculos de Teoria do Funcional de Densidade (DFT) também foram realizados para os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (P-P = dppm, dppe, dppp e dppb; N-N = bipy e fen). A Figura 42 mostra a representação gráfica dos orbitais *HOMO* dos complexos. A Figura 43 mostra a representação gráfica dos orbitais *LUMO*. As representações de *HOMO* e *LUMO* para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] foram apresentados no subcapítulo anterior, bem como os valores encontrados das porcentagens de participação dos átomos presentes na esfera de coordenação do rutênio na formação de *HOMO*.



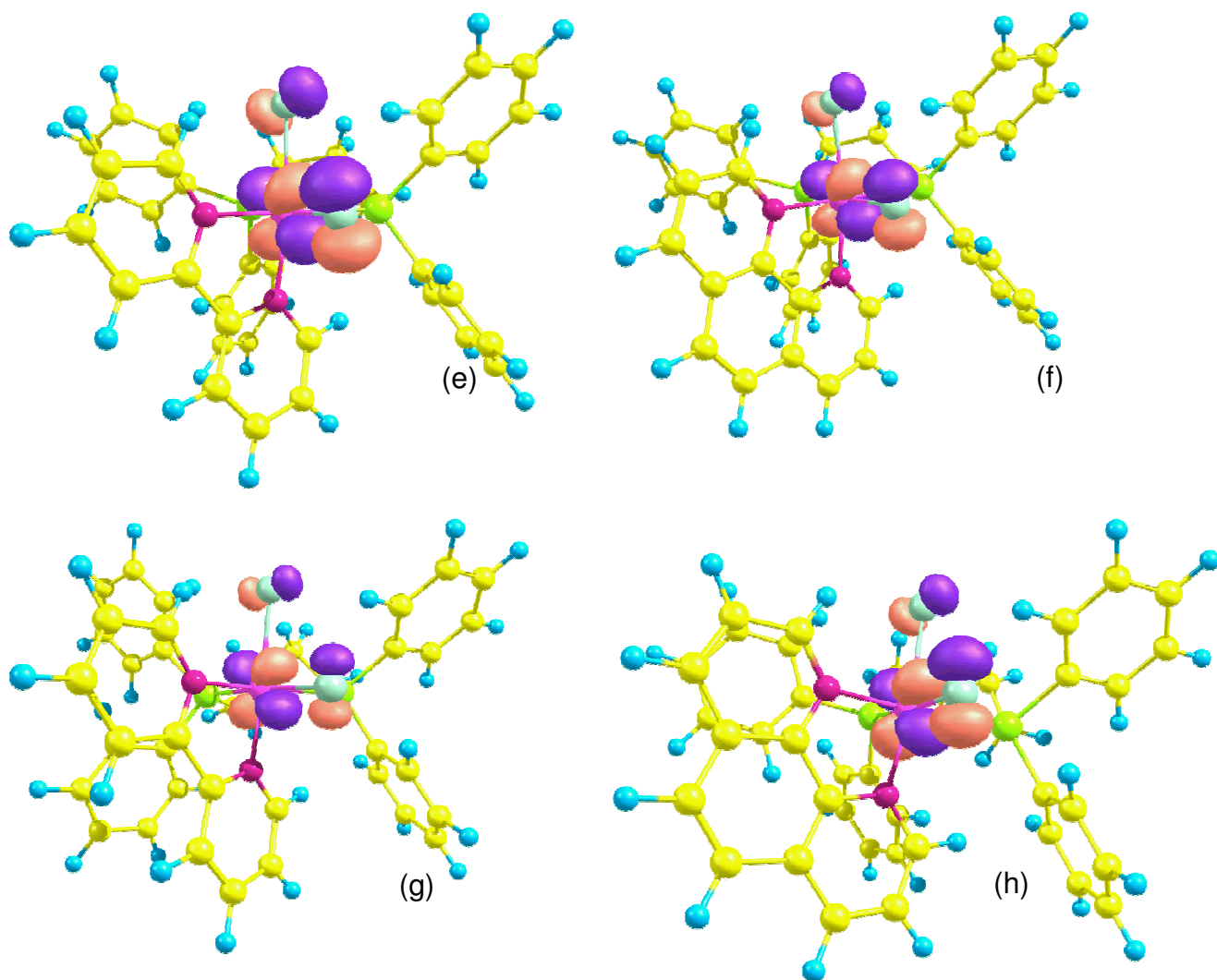
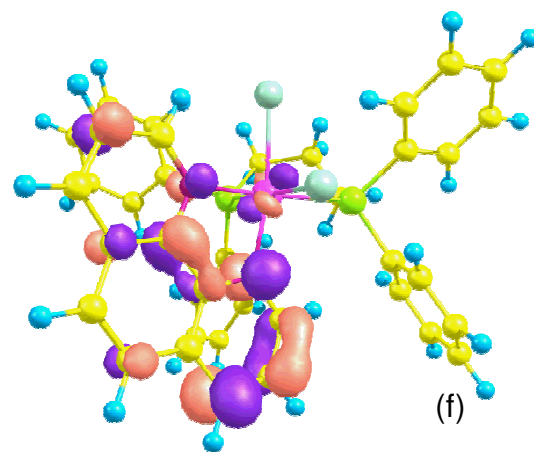
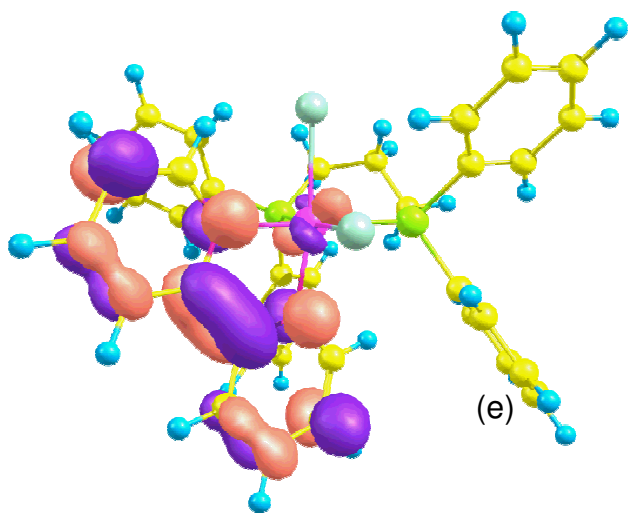
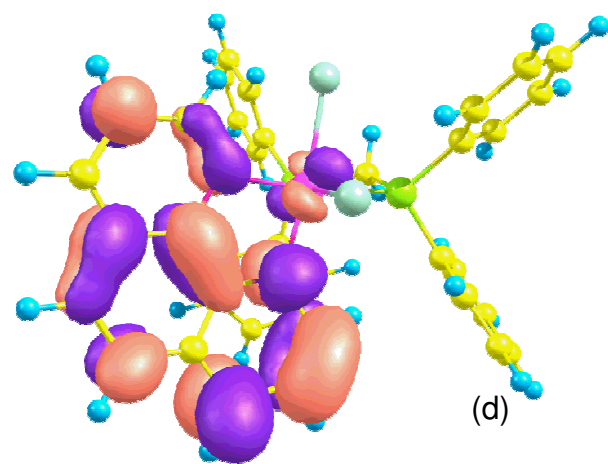
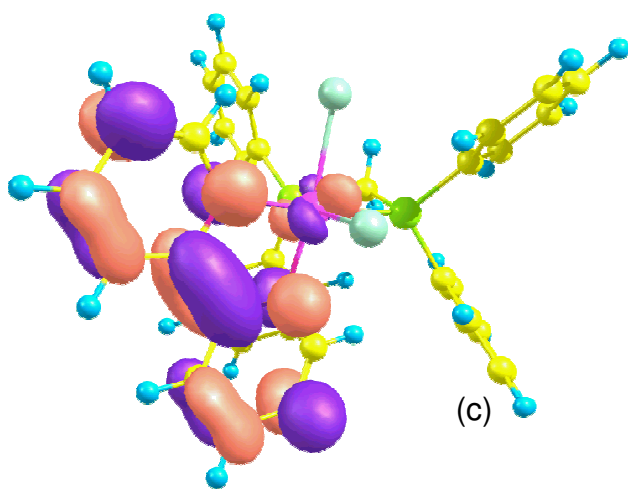
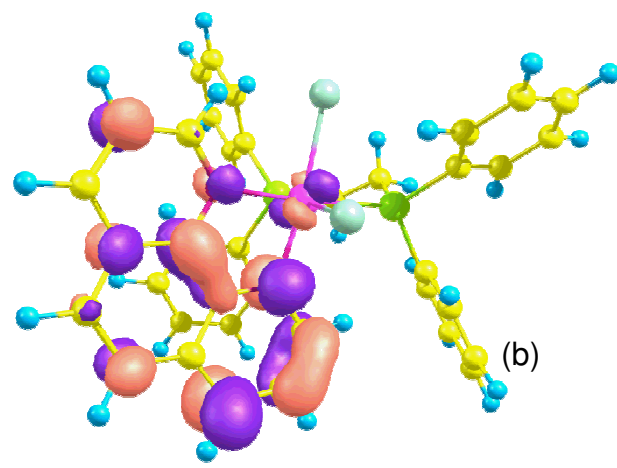
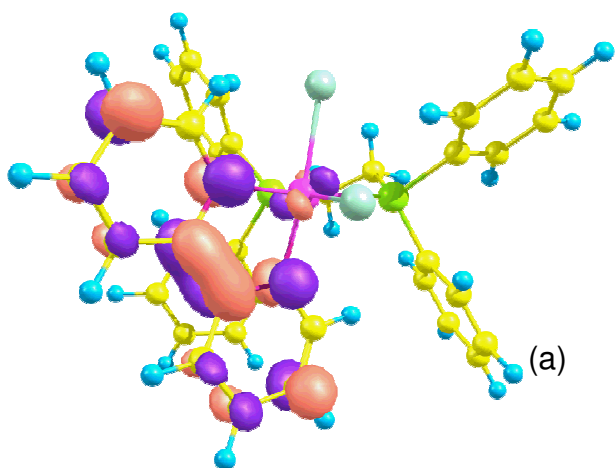


FIGURA 42: Representações gráficas dos orbitais *HOMO* para os complexos: (a) *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)]; (b) *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)]; (c) *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)]; (d) *cis*-[RuCl₂(dppm)(fen)]; (e) *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)]; (f) *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)]; (g) *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]; (h) *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)].

Podemos verificar nas Figuras 42 e 43 que, assim como nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)], os orbitais *HOMO* dos complexos têm caráter antiligante. Podemos verificar também, que em todos os casos, apenas existe a participação do Cl *trans* posicionado ao átomo de P da bifosfina na formação dos orbitais *HOMO*. Os orbitais *LUMO*, apresentados na Figura 43, são formados, principalmente pelos ligantes N-N (bipy e fen). Assim como nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)], em todos os casos, não se verifica participação efetiva dos átomos envolvidos na labilização do Cl.



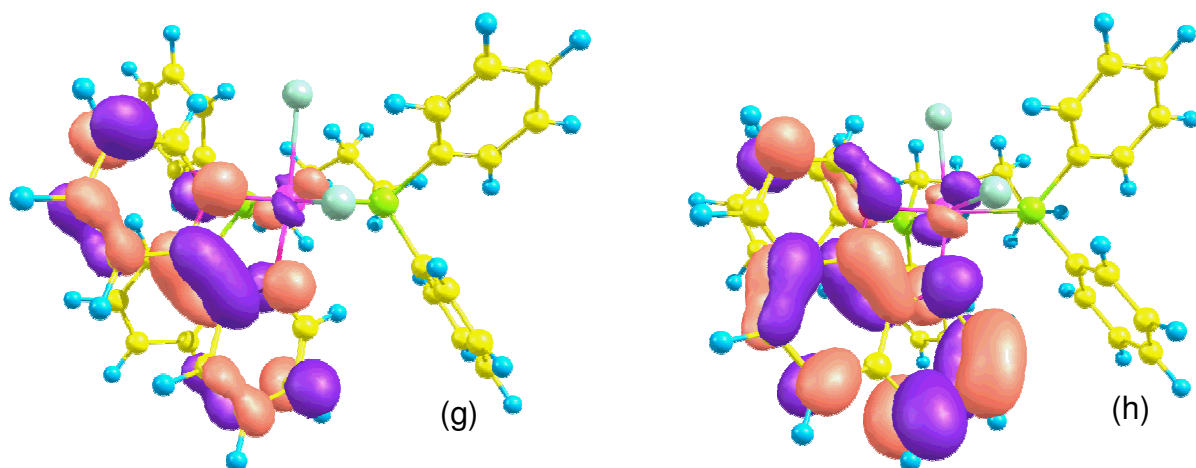


FIGURA 43: Representações gráficas dos orbitais *LUMO* para os complexos: (a) *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)]; (b) *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)]; (c) *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)]; (d) *cis*-[RuCl₂(dppm)(fen)]; (e) *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)]; (f) *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)]; (g) *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]; (h) *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)].

A Tabela 22 apresenta os valores percentuais da participação dos átomos presentes na esfera de coordenação do rutênio na formação do orbital *HOMO*. Os dados experimentais de constantes de velocidades de dissociação (k_{diss} , s⁻¹), potenciais de oxidação e de meia-onda (mV) estão listados na Tabela 23.

Analisando a Tabela 22, em todos os casos, assim como nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)], o cloreto *trans* aos átomos de fósforo (Cl1) apresenta, contribuição mais elevada de densidade eletrônica para a formação dos orbitais *HOMO*, quando comparado ao cloreto *trans* aos átomos de nitrogênio, conseqüência do efeito *trans* mais forte dos átomos de fósforo, em comparação com ao nitrogênio. Isso permite aos átomos de Cl serem dissociados de forma seletiva, e ao que está *trans* ao átomo de fósforo deve ser mais instável, o que foi observado experimentalmente nesta tese, para todos os complexos.

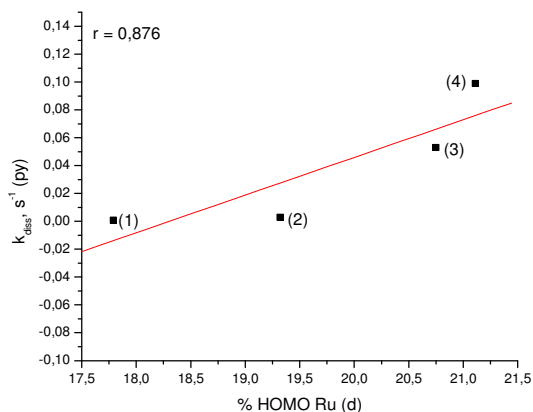
Utilizando os dados das Tabelas 22 e 23, gráficos de correlação entre os dados teóricos apresentados e os dados experimentais encontrados. Os gráficos encontram-se nas Figuras 44 e 45.

TABELA 22. Valores percentuais da participação dos átomos presentes na esfera de coordenação do rutênio, do rutênio e dos orbitais *d* na formação do orbital *HOMO* para os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)].

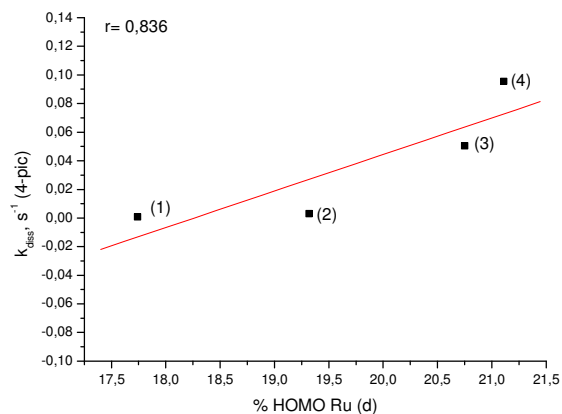
P-P	dppm		dppe		dppp		dppb	
N-N	%bipy	%fen	%bipy	%fen	%bipy	%fen	%bipy	%fen
Cl1 (Cl1-Ru-P1)	9,34	8,53	8,54	8,11	8,22	8,21	7,99	9,17
Cl2 (Cl2-Ru-N1)	8,08	8,41	8,41	8,09	6,83	7,83	7,72	7,31
Ru	22,31	23,22	20,95	23,74	23,76	19,92	23,80	21,72
Ru (<i>d</i>)	19,32	20,56	17,79	20,77	21,11	16,95	20,75	18,51

TABELA 23. Valores experimentais de constantes de velocidade de dissociação (*k*_{diss}) dos átomos de Cl nos complexos nas reações de substituição pelos ligantes py e 4-pic (s⁻¹); valores em mV de potenciais de oxidação (*E*_{ox}) e de meia-onda (*E*_{1/2}); para os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)].

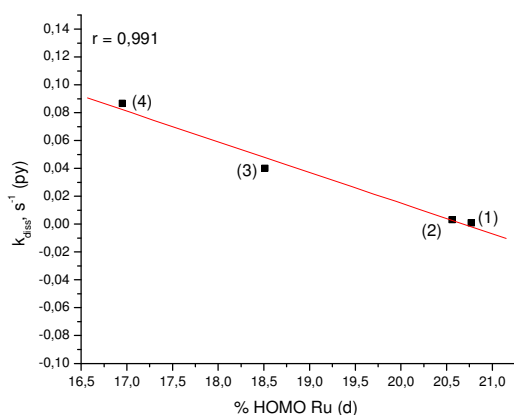
Complexo	<i>E</i> _{1/2} /mV	<i>E</i> _{ox} /mV	<i>k</i> _{diss} (s ⁻¹) (py)	<i>k</i> _{diss} (s ⁻¹) (4-pic)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)]	600	680	2,87x10 ⁻³	2,95x10 ⁻³
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(fen)]	700	730	3,10x10 ⁻³	2,64x10 ⁻³
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)]	610	650	8,30x10 ⁻⁴	8,70x10 ⁻⁴
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)]	610	670	9,80x10 ⁻⁴	9,50x10 ⁻⁴
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)]	580	620	9,90x10 ⁻²	9,56x10 ⁻²
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)]	600	640	8,67x10 ⁻²	8,90x10 ⁻²



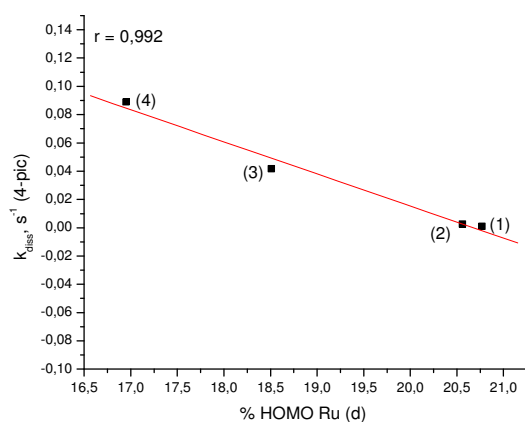
A



B



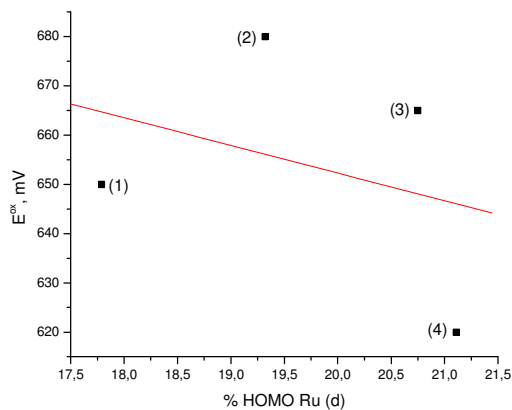
C



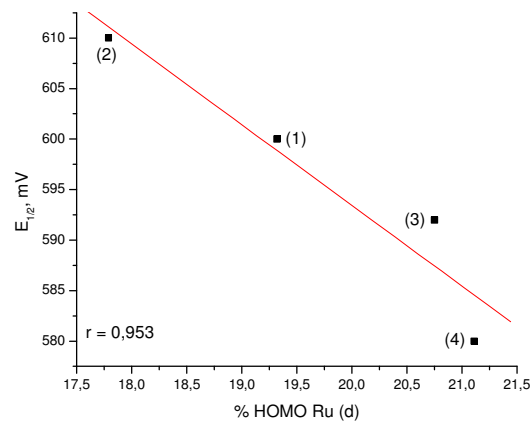
D

FIGURA 44: Correlações de k_{diss} vs densidade eletrônica nos orbitais d do Ru em *HOMO*: A) e C) ligante de entrada py; B) e D) ligante de entrada 4-pic; para A) e B) (1) *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)]; (2) *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)]; (3) *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]; (4) *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)]; para C) e D) (1) *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)]; (2) *cis*-[RuCl₂(dppm)(fen)]; (3) *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)]; (4) *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)];

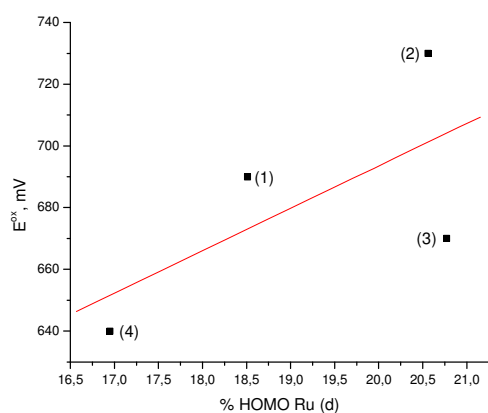
Analisando os gráficos da Figura 44, verifica-se uma boa linearidade nas correlações das constantes de dissociação (k_{diss}) e a contribuição dos orbitais d do rutênio. A mesma observação foi feita para os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)]. A Figura 45 mostra os gráficos de correlação a contribuição dos orbitais d do rutênio e os potenciais de oxidação e meia onda dos complexos.



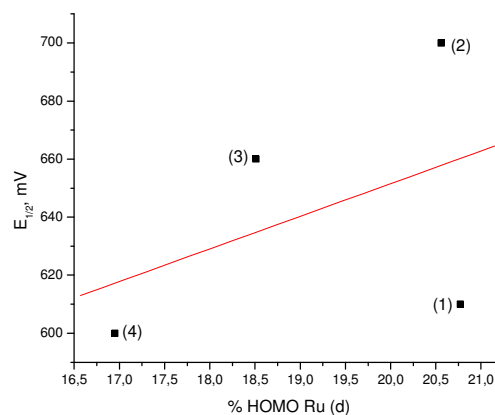
A



B



C



D

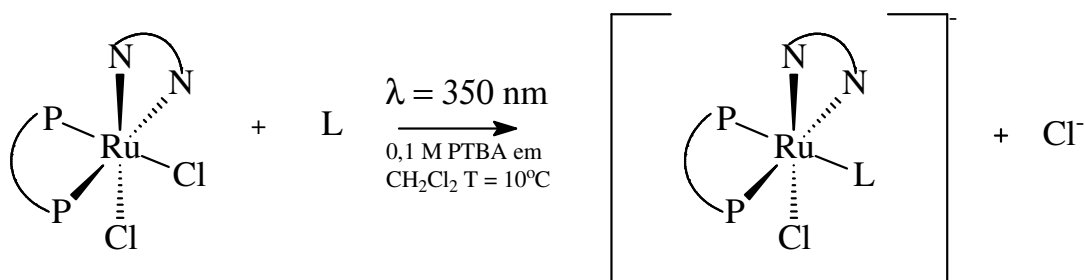
FIGURA 45: A) e C) Correlações de E_{ox} vs densidade eletrônica nos orbitais d do Ru em *HOMO*; B) e D) Correlações de $E_{1/2}$ vs densidade eletrônica nos orbitais d do Ru em *HOMO*; para A) e B) (1) *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)]; (2) *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)]; (3) *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]; (4) *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)]; para C) e D) (1) *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)]; (2) *cis*-[RuCl₂(dppm)(fen)]; (3) *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)]; (4) *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)];

Com exceção da correlação entre $E_{1/2}$ vs % HOMO Ru (d), para os complexos contendo a bipy, as outras correlações não apresentaram-se lineares, ao contrário das mesmas correlações para os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)].

4.6. Experimentos fotoquímicos

As reações cinéticas de substituição (Esquema I) que desejávamos realizar dentro do projeto foram concluídas. Assim, realizamos, como era nosso propósito, experimentos fotoquímicos com o sistema *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], onde o ligante substituinte foi a piridina, em CH₂Cl₂, a 10°C, já que à temperatura ambiente

a reação se processa muito rapidamente, mesmo quando submetida à luz branca. As reações que se processam segundo o esquema abaixo,



Esquema I: Esquema geral para os estudos cinéticos de substituição de um Cl⁻ no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] pelo ligante piridina (py);

foram realizadas com excitação com luz branca, luz com comprimentos de ondas em 350, 420 e 575 nm, bem como na ausência de luz. Os gráficos cinéticos obtidos encontram-se ilustrados nas Figuras 46-51 e os dados de k_{diss} determinados encontram-se dispostos na Tabela 24.

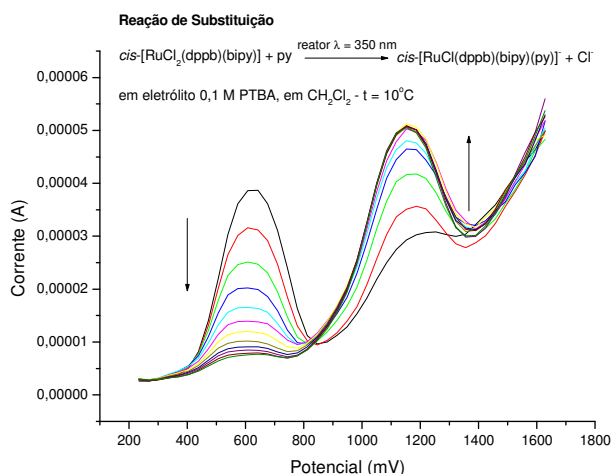


FIGURA 46: Voltametria de pulso diferencial para a reação de substituição do cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] pelo ligante piridina (py), em CH₂Cl₂, a 10°C. Concentração 1/10 complexo/ligante. Irradiando a solução em $\lambda = 350$ nm.

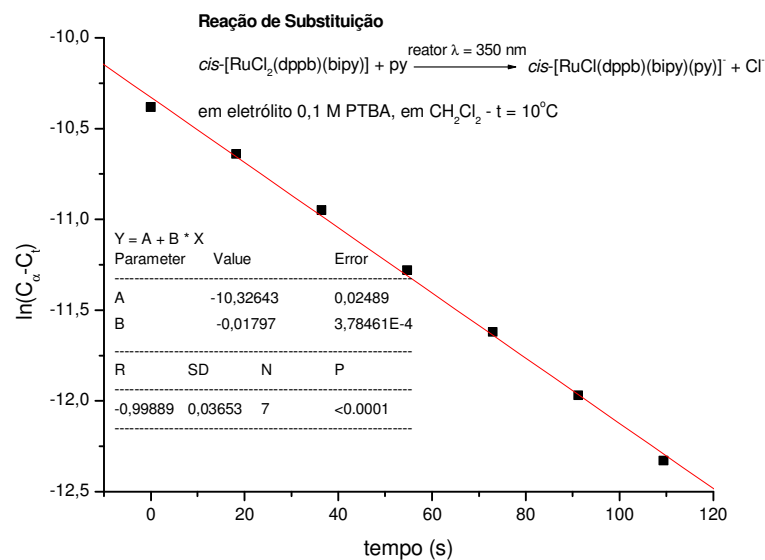


FIGURA 47: Gráfico logarítmico de primeira ordem para a reação de substituição do cloro no complexo $cis-[RuCl_2(dppb)(bipy)]$ pelo ligante py , em CH_2Cl_2 , a $10^\circ C$. Concentração 1/10 complexo/ligante. Irradiando a solução em $\lambda = 350 \text{ nm}$.

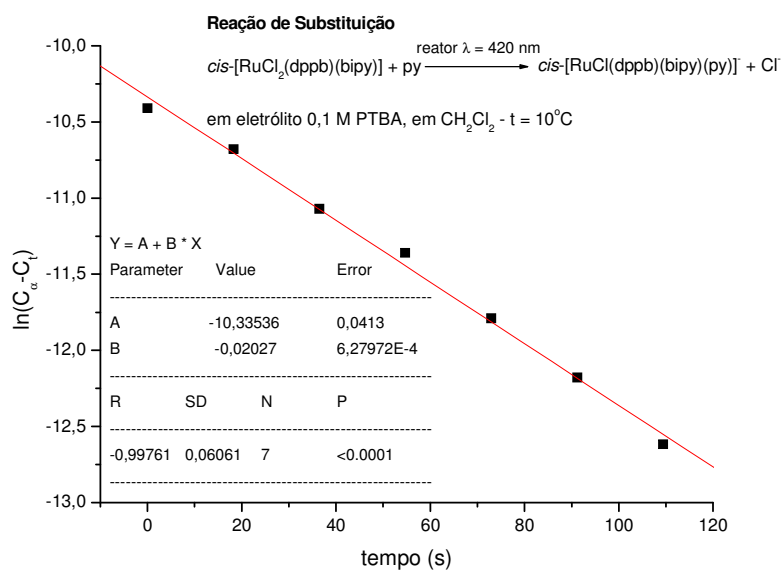


FIGURA 48: Gráfico logarítmico de primeira ordem para a reação de substituição do cloro no complexo $cis-[RuCl_2(dppb)(bipy)]$ pelo ligante py , em CH_2Cl_2 , a $10^\circ C$. Concentração 1/10 complexo/ligante. Irradiando a solução em $\lambda = 420 \text{ nm}$.

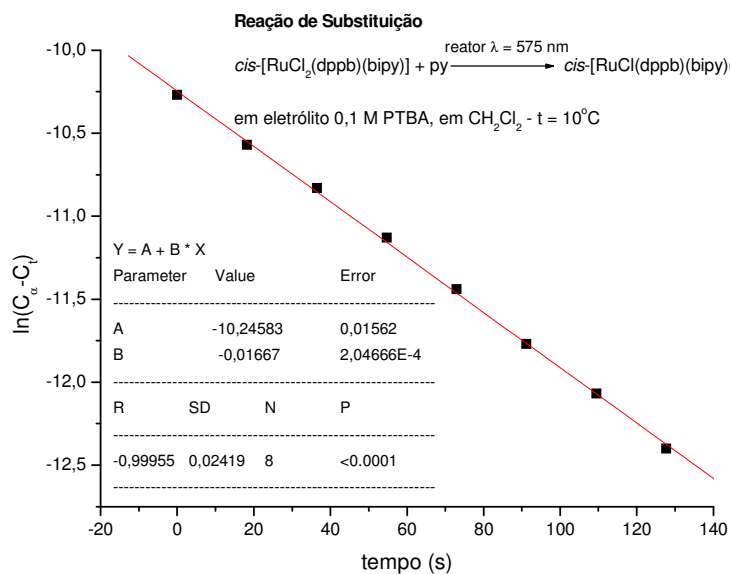


FIGURA 49: Gráfico logarítmico de primeira ordem para a reação de substituição do cloro no complexo $cis-[RuCl_2(dppb)(bipy)]$ pelo ligante py , em CH_2Cl_2 , a $10^\circ C$. Concentração 1/10 complexo/ligante. Irradiando a solução em $\lambda = 575 \text{ nm}$.

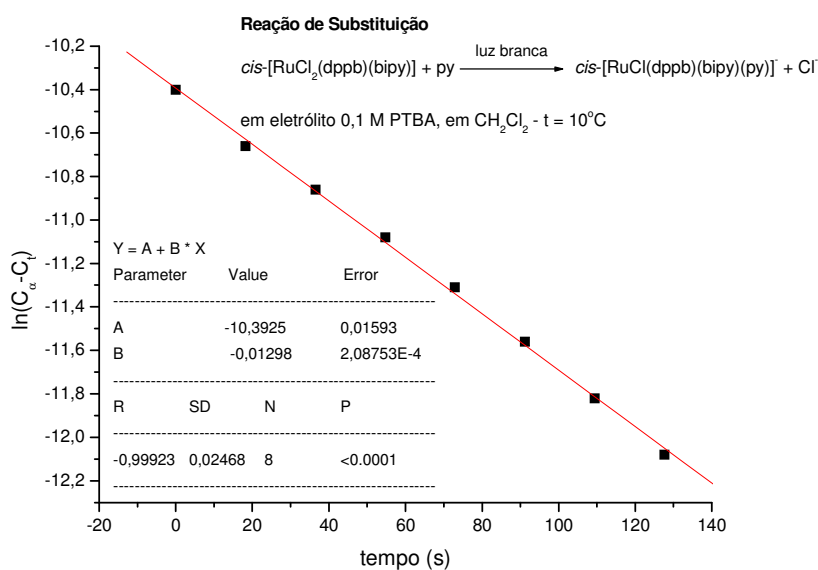


FIGURA 50: Gráfico logarítmico de primeira ordem para a reação de substituição do cloro no complexo $cis-[RuCl_2(dppb)(bipy)]$ pelo ligante py , em CH_2Cl_2 , a $10^\circ C$. Concentração 1/10 complexo/ligante. Experimento realizado na luz ambiente.

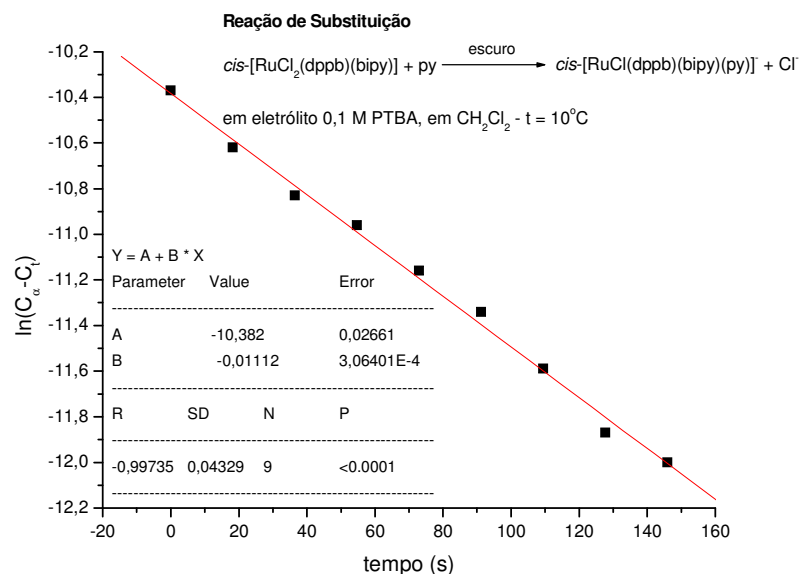


FIGURA 51: Gráfico logarítmico de primeira ordem para a reação de substituição do cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 10°C. Concentração 1/10 complexo/ligante. Experimento realizado no escuro.

TABELA 24: Valores de k_{diss} (s⁻¹) para os experimentos de substituição de um Cl⁻ no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] pelo ligante piridina (py) em diferentes irradiações, T = 10°C.

Luz irradiada.	$k_{\text{diss}} \pm (1.0 \times 10^{-4})$ (s ⁻¹)
350 nm	0,0180
420 nm	0,0203
575 nm	0,0167
Luz branca	0,0130
Escuro	0,0111

Dos dados acima, que são médias de no mínimo três medidas, pode-se concluir que há uma maior labilização do ligante cloro, da esfera de coordenação do centro metálico, quando a excitação ocorre com a lâmpada de 420 nm. Neste caso, nos parece razoável aceitar que a transferência de carga Cl⁻ → Ru ocorra próximo desta região, pois o espectro eletrônico do *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] apresenta uma transição em 457 nm (Figura 52). Observa-se dos dados no escuro e sob a luz branca, que as velocidades de troca são mais lentas.

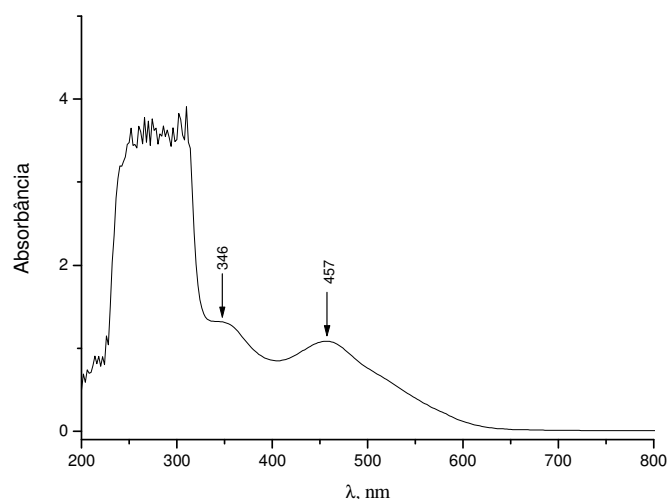
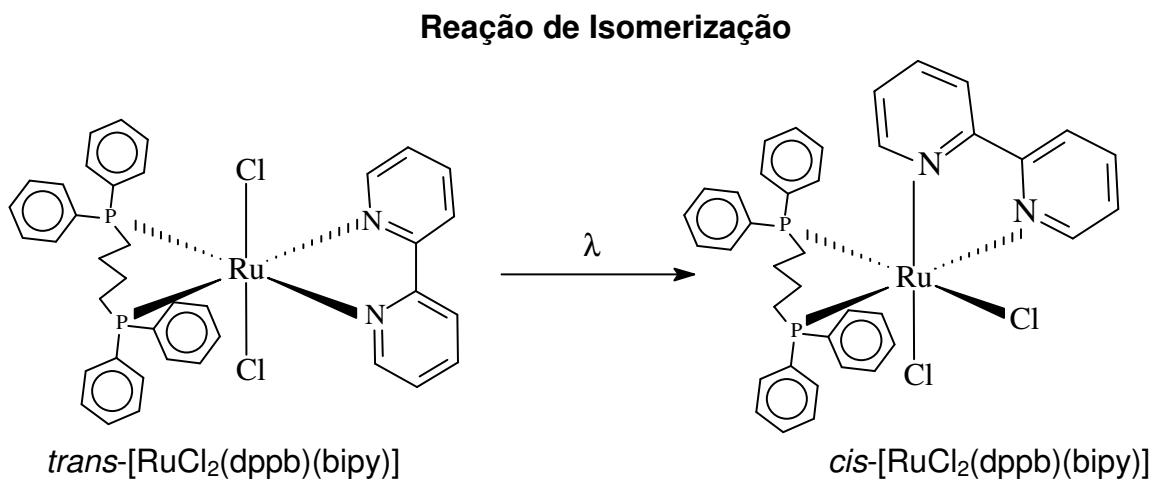


FIGURA 52: Espectro eletrônico do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] em diclorometano; C = 4x10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Em condições semelhantes às acima re-estudamos a reação de isomerização do sistema *trans/cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] (Esquema II):



Esquema II: Esquema da reação de isomerização do *trans*-RuCl₂(dppb)(bipy).

Inicialmente, mostramos que no escuro, ou seja, na ausência de luz o processo de isomerização não ocorre, conforme mostra a Figura 53 abaixo:

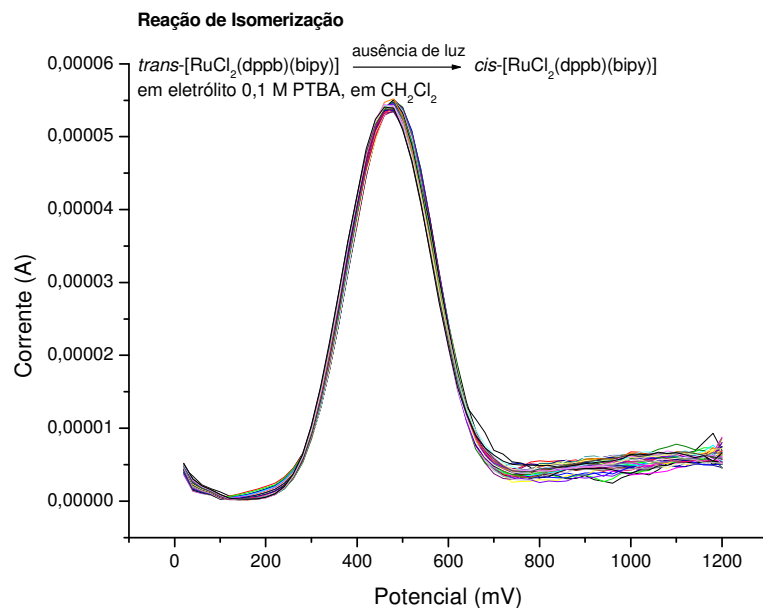


FIGURA 53: Monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) em diclorometano em eletrólito 0,1 M PTBA em CH_2Cl_2 , na ausência de luz, a 20°C por 3 h.

Observa-se que, pelo menos pelo período de três horas nenhum processo de isomerização foi detectado para o composto *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$.

Na Figura 54 mostramos o processo de isomerização do *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$, com excitação com luz branca.

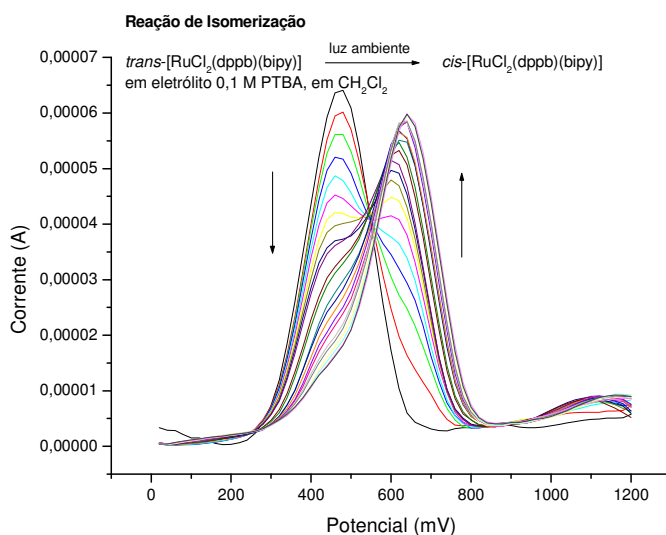


FIGURA 54: Monitoramento da reação de fotoisomerização do composto *t*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) em diclorometano em eletrólito 0,1 M PTBA em CH_2Cl_2 , sob luz branca, a 20°C .

Assim como nas cinéticas de dissociação, os gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus o tempo da reação foram plotados afim de extrairmos os valores das constantes de isomerização (k_{isom}). A Figura 55 mostra os gráficos obtidos para as análise com incidência de luz no comprimento de onda de 420 nm, variando a temperatura do experimento. Os valores encontrados encontram-se na listados na Tabela 25.

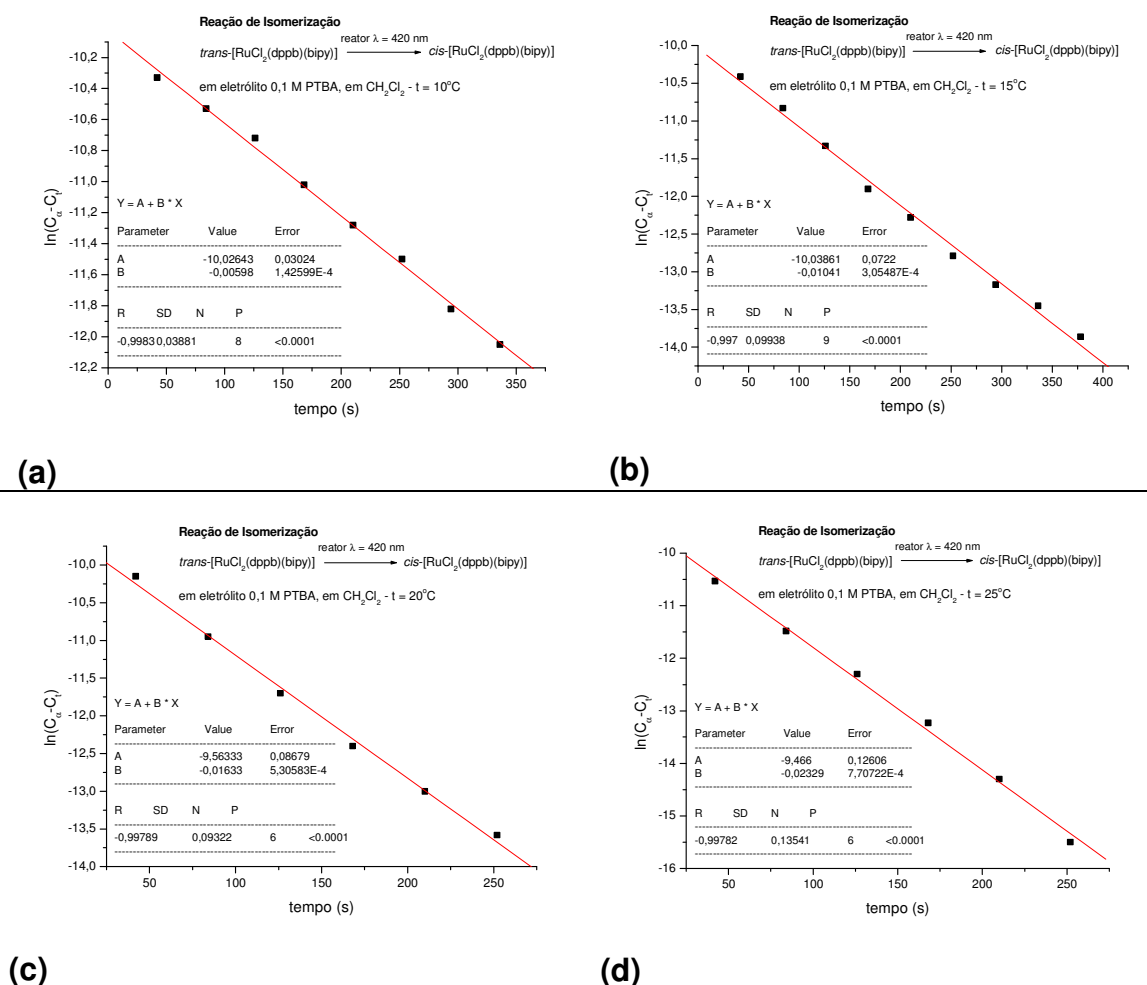


FIGURA 55: Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de isomerização do complexo $\text{cis-[RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$. Concentração complexo = $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em eletrólito 0,1 M PTBA em CH_2Cl_2 , sob luz incidente de comprimento de onda de 420 nm, t = (a) 10°C; (b) 15°C; (c) 20°C; (d) 25°C.

TABELA 25. Valores de k_{isom} (s^{-1}) para os experimentos de isomerização do complexo $\text{trans-[RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ em diferentes irradiações e temperaturas (erro das medidas $\pm (1.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1})$).

Temp.	350 nm	420 nm	575 nm	Luz branca
283 K	0,0048	0,0060	0,0048	$1,94 \times 10^{-4}$
288 K	0,0099	0,0104	0,0072	$2,30 \times 10^{-4}$
293 K	0,0143	0,0163	0,0118	$4,99 \times 10^{-4}$
298 K	0,0219	0,0233	0,0166	$6,90 \times 10^{-4}$

Os dados da Tabela 25 nos mostra que a isomerização *cis-trans*, neste complexo ocorre mais rápido quando temos a presença da luz que quando no escuro. Contudo, os dados da Tabela 25, não nos permite inferir a uma maior velocidade em determinado comprimento de onda incidido, pois os valores são muito próximos e estão dentro de um erro experimental.

De posse dos valores das constantes de isomerização em quatro temperaturas diferentes para cada comprimento de luz incidente gráficos de Arrhenius e Eyring foram plotados (Figura 56) para obtenção dos parâmetros de ativação que se encontram na Tabela 26.

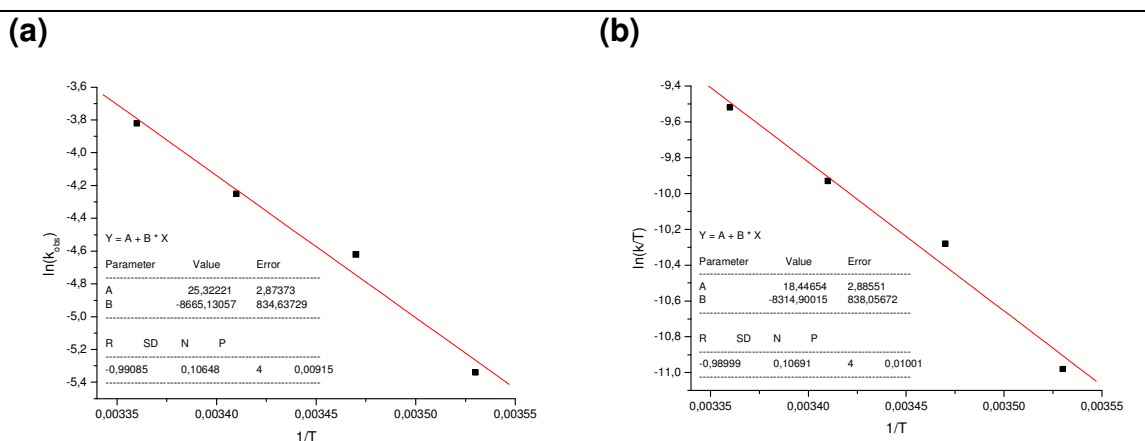


FIGURA 56: (a) Gráfico de Arrhenius; (b) Gráfico de Eyring; para a reação de isomerização do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]. Concentração complexo = 10⁻³ mol.L⁻¹ em eletrólito 0,1 M PTBA em CH₂Cl₂, sob luz incidente de comprimento de onda de 350 nm, à 10, 15, 20 e 25°C.

Tabela 26. Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], com irradiação de luz em 350 nm, 420 nm, 575 nm e luz branca; a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹.

Parâmetros de Ativação				
	350 nm	420 nm	575 nm	Luz branca
E _a ^a	17,22 (±1,66)	15,82 (±0,65)	14,77 (±0,22)	15,93 (±0,66)
ΔG ^{#a}	19,67	19,64	12,79	13,89
ΔH ^{#a}	17,55 (±1,67)	15,05 (±0,63)	14,20 (±0,34)	15,70 (±0,54)
ΔS ^{#b}	-10,56 (±5,74)	-15,43 (±2,18)	-18,95 (±1,17)	-20,10 (±1,87)

De acordo com os valores expressos na tabela acima, os quais corroboram com o encontrado por Santiago em sua tese de doutorado (2004), bem

como mostrado por Santiago que usando solventes coordenantes nesses experimentos não se observa uma dependência dos valores de rendimento quântico, o mecanismo de isomerização para este caso é o *twist*, onde não ocorre dissociação total de nenhum ligante no processo.

4.7. Estudos das reações de complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] com nitrilas

Durante a execução desta tese um dado obtido em um trabalho de mestrado em nosso laboratório despertou nossa atenção a possíveis questionamentos sobre o efeito *trans* mais acentuado do átomo de fósforo das fosfinas, em relação ao átomo de nitrogênio dos ligantes N-heterocíclicos bidentados. A dúvida sobre este aspecto nos surgiu quando nos deparamos, de forma inusitada, com a obtenção de compostos do tipo [RuCl(PhCN)(dppb)(fen)]PF₆, onde o ligante cianobenzeno (PhCN), conforme dados de raios X, encontra-se *trans* ao nitrogênio da fenantrolina, e não *trans* ao átomo de fósforo como em vários compostos obtidos e caracterizados anteriormente, inclusive por determinação de suas estruturas de raios X, onde o ligante substituinte era um N-heterocíclico (Figura 57).

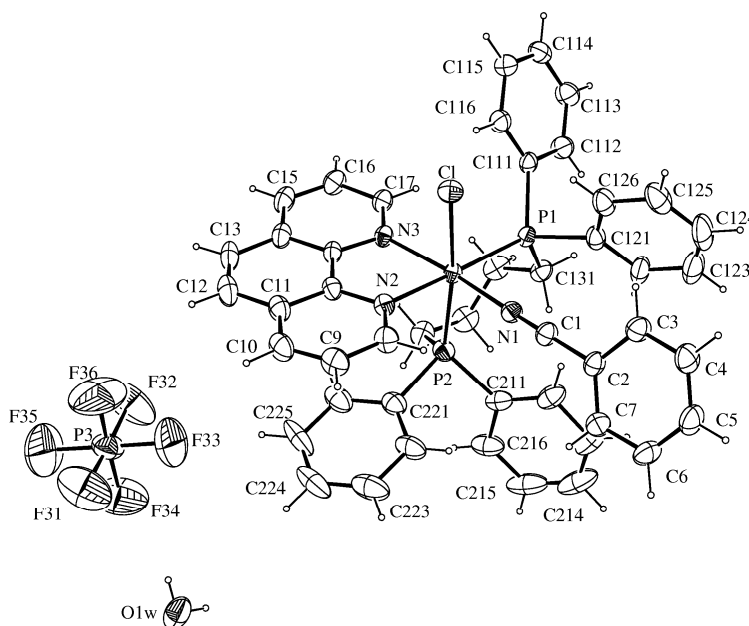


FIGURA 57: ORTEP do composto *cis*-[RuCl(PhCN)(dppb)(fen)]PF₆ (elipsóides com 30% de probabilidade) (VALLE *et al*, 2009).

Na tentativa de elucidar o mecanismo de formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{PhCN})(\text{dppb})(\text{phen})]\text{PF}_6$, Figura 57, mais precisamente com o ligante PhCN coordenado *trans* ao nitrogênio do ligante fenantrolina, a reação do ligante benzonitrila com o precursor *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]$ foi inicialmente acompanhada pela técnica de RMN $[\text{}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}]$. Como pode ser visto na Figura 58, inicialmente tem-se a presença de três complexos em solução: o precursor (δ 42.8 and 31.3), o produto final com PhCN *trans* ao nitrogênio (δ 40.9 and 32.4) e uma espécie intermediária (δ 40.4 and 37.6). Assim, como ao final da reação temos a presença de apenas uma espécie, $[\text{RuCl}(\text{bzCN})(\text{dppb})(\text{phen})]\text{PF}_6$ (δ 40.9 and 32.4), que é a que possui o ligante PhCN, coordenado *trans* ao nitrogênio da fenantrolina, concordando com a estrutura obtida por raios X, o intermediário muito provavelmente consiste em um complexo com a mesma composição do produto final, mas com o ligante PhCN coordenado *trans* ao átomo de fósforo da fosfina. O fato dos dois dubletos, no intermediário, estarem mais próximos reforça nossa sugestão que neste caso ambos os átomos de fósforo estão *trans* a átomos de nitrogênio (um da fenantrolina e o outro do ligante PhCN).

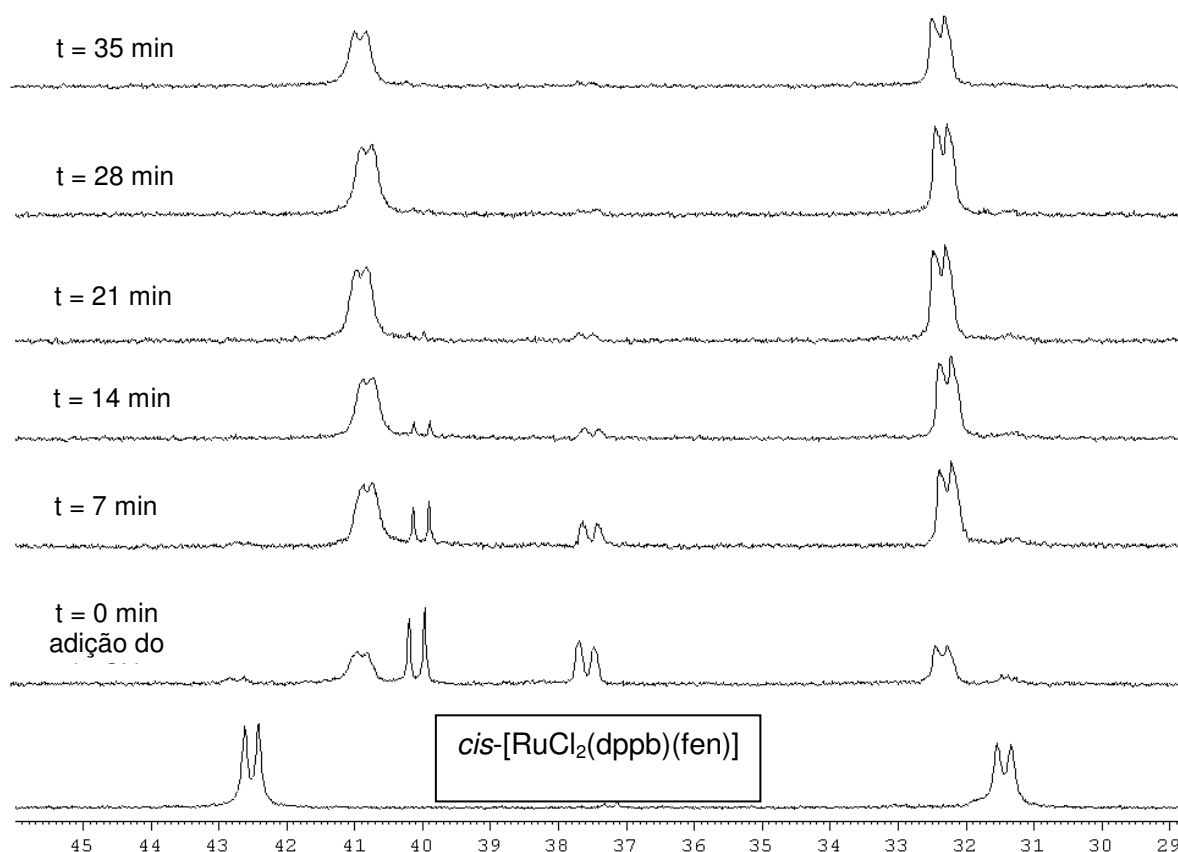


FIGURA 58: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, em CH_2Cl_2 , seguindo a reação do precursor *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]$ com o ligante PhCN, em excesso de 20 vezes em relação ao complexo.

O mesmo experimento foi realizado com o ligante CH₃CN e os dados estão apresentados na Figura 59.

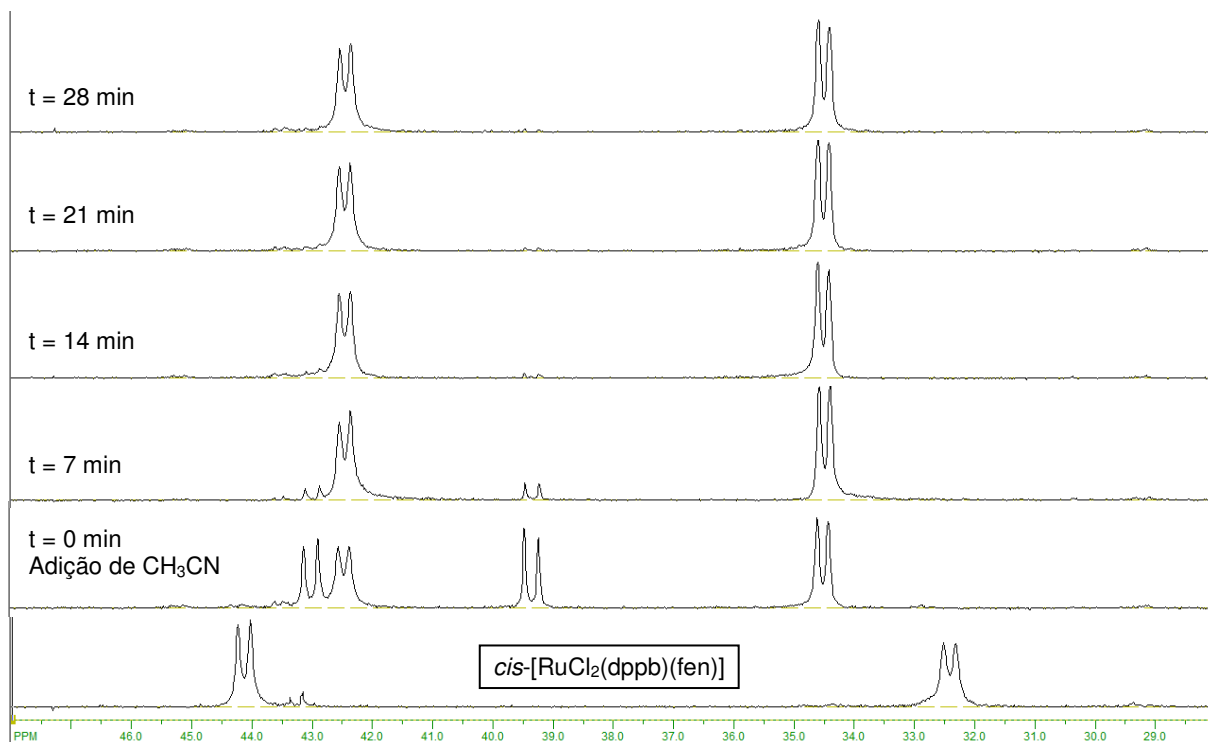


FIGURA 59: Espectro de RMN de ³¹P{¹H}, em CH₂Cl₂, seguindo a reação do precursor *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)] com o ligante CH₃CN em excesso de 20 vezes em relação ao complexo.

A fim de confirmarmos o já apresentado anteriormente neste trabalho, realizamos um experimento parecido com o ligante 4-pic e podemos verificar a formação imediata de apenas um complexo. É importante destacar que a mesma solução foi deixada no tubo de ressonância e um novo experimento realizado depois de dois dias mantendo o mesmo sinal (Figura 60).

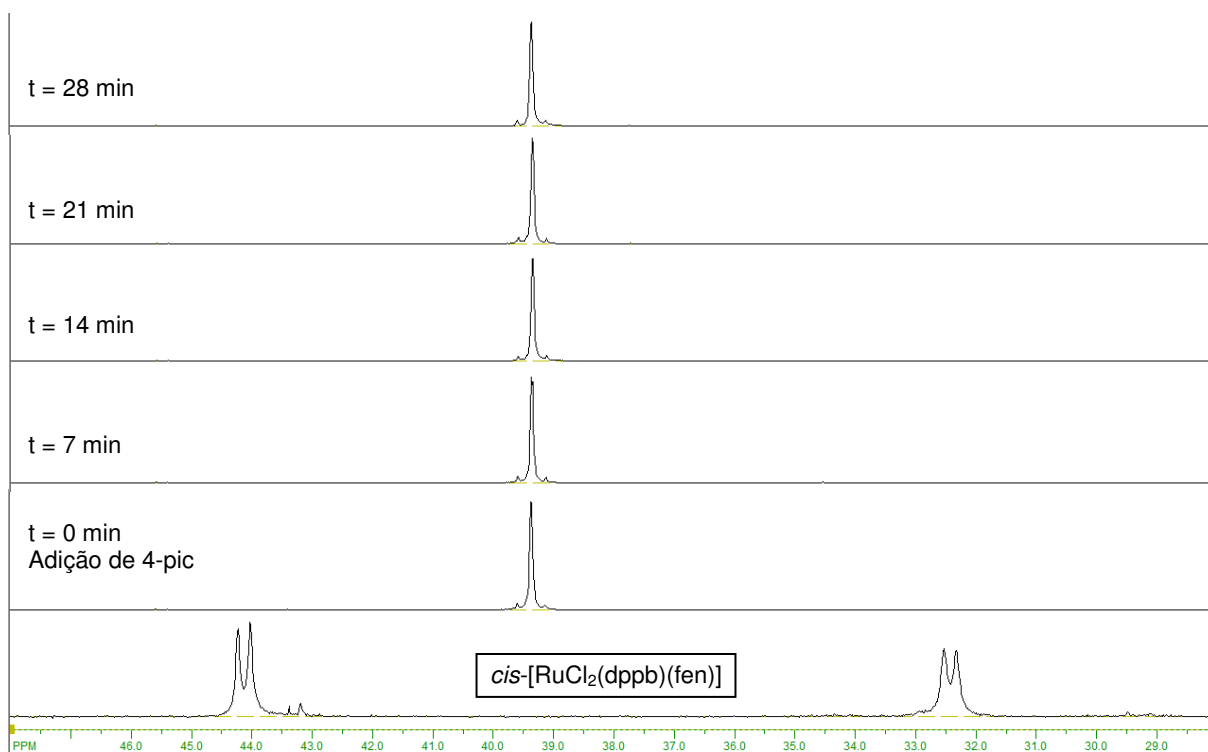


FIGURA 60: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, em CH_2Cl_2 , seguindo a reação do precursor $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]$ com o ligante 4-pic, em excesso de 20 vezes em relação ao complexo.

Um ponto interessante para explicar a posição do ligante PhCN no complexo $[\text{RuCl}(\text{PhCN})(\text{dppb})(\text{fen})](\text{PF}_6)$ consiste no fato que o átomo de fósforo é um forte aceitador π , como o grupo ciano do ligante PhCN. Então por um efeito competitivo entre o átomo de fósforo e o grupo ciano pelos elétrons do centro metálico, a ligação Ru-NCPH é enfraquecida e o ligante PhCN é facilmente dissociado, indo para uma condição mais estável, *trans* ao nitrogênio do ligante N-N onde o efeito competitivo é menos acentuado. O experimento de Voltametria de Pulso Diferencial dá suporte à esta sugestão. Como mostrado na Figura 61, o complexo intermediário com o ligante PhCN posicionado *trans* ao átomo de fósforo (δ 40.4 and 37.6 no espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) apresenta um menor potencial de oxidação que o outro isômero, o produto final da reação (δ 40.9 and 32.4), com PhCN posicionado *trans* ao átomo de nitrogênio. Este ambiente, provocado pelo efeito competitivo, foi previamente observado, como descrito na literatura (BATISTA *et al*, 2001; CHATT *et al*, 1964; KRASSOWSKI *et al*, 1988).

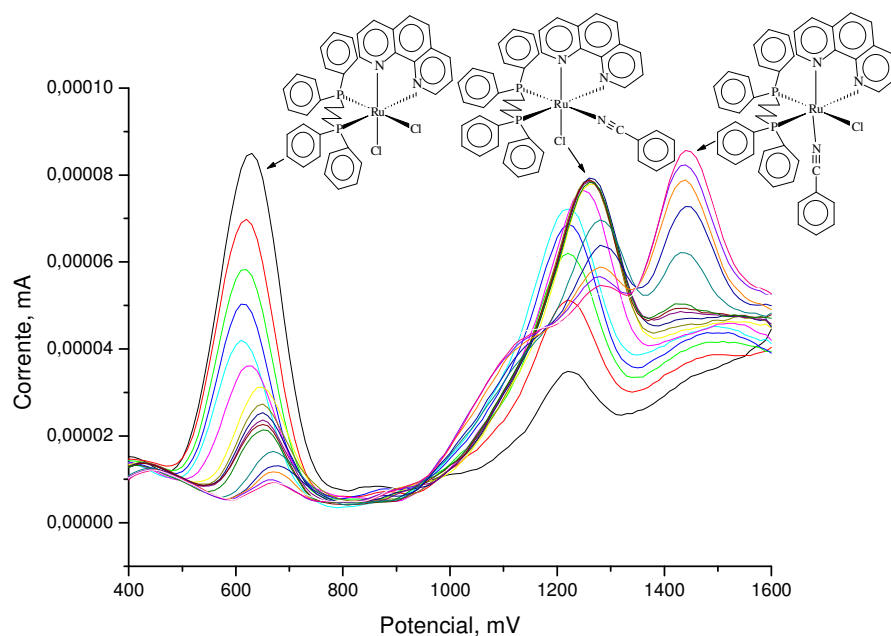


FIGURA 61: Voltamograma de Pulso Diferencial, em CH_2Cl_2 , seguindo a reação do precursor $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]$ com o ligante PhCN (Pt vs AgCl, 0.1 M PTBA; $[\text{Ru}] = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L; $[\text{bzCN}] = 20 \times 10^{-3}$ mol/L; $T = 20^\circ\text{C}$). Intervalo entre as medidas de 7 min.

De posse dos dados de Voltametria de Pulso Diferencial, uma investigação cinética da troca do cloreto pelo ligante bzCN foi realizada, mostrando uma velocidade de saturação típica de um mecanismo dissociativo. Como já era esperado o valor da velocidade de dissociação foi encontrado $1,0 \pm 0,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, muito similar aos encontrados nas reações mostradas anteriormente com os ligantes N-heterocíclicos que foi de $4,01 \pm 0,06 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, o que corrobora com as observações da não dependência da natureza do ligante de entrada como etapa determinante do mecanismo de reação, e sim a quebra da ligação Ru-Cl. A velocidade de isomerização do complexo $[\text{RuCl}(\text{PhCN})(\text{dppb})(\text{phen})]\text{PF}_6$, do PhCN *trans* ao fósforo da bifosfina para a posição *trans* ao nitrogênio da fenantrolina foi calculada em $5,0 \pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Estes valores estão consistentes com o observado no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, onde a dissociação do átomo de cloro é muito mais rápida que o processo de isomerização. O valor de velocidade de isomerização encontrado é da mesma ordem dos publicados da isomerização dos complexos *trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})] para os correspondentes *cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})] (SANTIAGO *et al*, 2003) ($35,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para o complexo *cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]), à 20°C).***



**CAPÍTULO 5 – CONSIDERAÇÕES
FINAIS**

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Complexos de rutênio contendo bifosfinas e bipyridinas em suas estruturas vem sendo alvo de estudos em nosso laboratório por duas décadas. A ênfase do nosso trabalho tem sido a obtenção de novos complexos, e o estudo de suas propriedades e aplicações, principalmente em catálise homogênea e como potenciais fármacos anti-tuberculose e anti-tumorais. O objetivo da presente tese foi de avaliar a reatividade desta classe de complexos do ponto de vista cinético, inferindo o mecanismo pelo qual a substituição de ligantes ocorre nos mesmos.

Os compostos propostos em nossos objetivos foram obtidos utilizando o ligante bipyridina e derivados (Cl-bipy, Me-bipy, MeO-bipy) {*cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)]}, bem como o acetilpiridina {*cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)]}, benzoilpiridina {*cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bzpy)]}, dipiridil cetona (*cis*-[RuCl₂(dppb)(2-dpk)]) e fenantrolina {*cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)]. Também foram obtidos os compostos derivados das bifosfinas dppm, dppe e dppp com os ligantes bipyridínicos bipy e fen. Todos os compostos foram devidamente caracterizados;

Estudos cinéticos realizados permitiram confirmar o mecanismo dissociativo para as reações de substituição. As constantes de velocidade para as cinéticas foram determinadas, bem como parâmetros termodinâmicos (E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger e ΔG^\ddagger). Os valores termodinâmicos nos sugerem, erroneamente, um mecanismo do tipo associativo. Este fato deve-se ao aumento de uma unidade na carga total do complexo e a liberação do íon Cl⁻ que provoca uma orientação maior das moléculas do solvente, resultando em uma diminuição do valor de entropia. Para os complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(L-L)] (L-L = N-N e N-O), uma correlação linear entre os potenciais redox do centro metálico e os valores de E_a e ΔG^\ddagger , foi obtida. Os valores das constantes de dissociação dos complexos, k_{diss} , mostraram refletir o efeito dos potenciais de oxidação do centro metálico. Apenas no caso da tentativa de correlação dos dados cinéticos com os pKas das bifosfinas livres foi que não tivemos uma correlação linear. Através do cálculo do tempo de meia-vida das reações, podemos observar tempos entre 7 segundos e 25 minutos, tendo como conclusão

que dependendo dos ligantes que compõe a esfera de coordenação do metal os complexos se apresentam lábeis à substituição ao átomo de Cl.

As estruturas cristalinas do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-acpy})]$ e dos produtos com a fenatrolina, $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Me-bipy})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$ foram determinadas por difração de raios X, confirmando as estruturas sugeridas por outras técnicas utilizadas na caracterização dos mesmos, em solução.

Calculos de DFT mostraram que a densidade eletrônica nos orbitais *HOMO* dos complexos do tipo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ são afetados principalmente no átomo de cloro *trans* posicionado ao átomo de fósforo da bifosfina e pelos elétrons d do rutênio. Foi obtida uma correlação linear entre a % de participação dos elétrons d do rutênio e as constantes de dissociação, dentro das séries de complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$. Tal orbital é o responsável pela interação do rutênio e os átomos presentes na esfera de coordenação, assim estes valores nos ajudaram a compreender a força da ligação Ru-Cl, responsável na maior ou menor velocidade de substituição nos complexos. Conclui-se então que os calculos de DFT podem ser uma ferramenta usual para ajudar a entender a participação dos ligantes na densidade eletrônica dos orbitais *HOMO* dos complexos, os quais são responsáveis pela reatividade dos compostos de coordenação.

Os estudos exploratórios, tanto de substituição, quanto de isomerização, nos complexos *cis/trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$, com irradiação de luz em comprimentos de determinados, acusaram uma não dependência efetiva dos mesmos nas velocidades obtidas. Apenas nas reações de substituição obtivemos um aumento no valor de k_{diss} irradiando no comprimento de onda de 420 nm. Esta observação nos permite sugerir que a transição $\text{Ru} \rightarrow \text{Cl}^-$ deve estar contida na banda observada no espectro eletrônico do isômero *cis*, na região de 450 nm.

Nas investigações das reações dos complexos do tipo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ com os ligantes nitrila, foi verificado que apesar do cloreto *trans* ao átomo de fósforo ser mais lábil que o *trans* ao átomo de nitrogênio, a posição final da nitrila, que é uma boa aceitadora π , é definido pelo efeito competitivo π entre a

nitrila e a fosfina, tendo este efeito um papel crucial no processo. Inicialmente a dissociação do cloro se dá *trans* ao fósforo, seguindo o mecanismo dissociativo proposto para as cinéticas com os ligantes N-heterocíclicos, com constante de dissociação (k_{diss}) de $1,0 \pm 0,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, seguido da isomerização da nitrila para a posição *trans* ao nitrogênio do ligante N-N com velocidade de isomerização, medida na formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{PhCN})(\text{dppb})(\text{fen})]\text{PF}_6$ (PhCN *trans* ao nitrogênio da fen), de $5,0 \pm 0,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ s}^{-1}$.



**CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

6. Referências Bibliográficas

- ATWOOD, J.D. "Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms". 2nd ed., Ed. WILEY-VHC, New York, 1997. 312 p.
- BALZANI, V.; BOLLETTA, F.; GANDOLFI, M. T.; MAESTRI, M. "Bimolecular Electron Transfer Reactions of the Excited States of Transition Metal Complexes". *Topics in Current Chemistry*. Springer-Berlin, Heidelberg, **75**, p. 1-64, 1978.
- BARBOSA, M. I. F.; VALLE, E. M. A.; QUEIROZ, S. L.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; MALTA, V. R. S.; SOUSA, J. R.; PIRO, O.; DE ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A. "On the synthesis and structures of the complexes [RuCl(L)(dppb)(N-N)]PF₆ (L = CO, py or 4-NH₂py; dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane; N-N = 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline) and [(dppb)(CO)Cl₂-Ru-pz-RuCl₂(CO)(dppb)] (pz = pyrazine)". *Polyhedron*, **29**(11), 2297, 2010.
- BASOLO, F. & PEARSON, R. G. "Mechanisms of Inorganic Reactions: A Study of Metal Complexes in Solution". 2^a ed. Ed. John Wiley and Sons, New York, 1967. 701 p.
- BATISTA, A. A.; CORDEIRO, L. A. C.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O. R. "Ru(II) complexes with the ligand 1,2-*cis*(diphenylphosphino)ethylene: chemical and electrochemical synthesis, characterization and X-ray structure". *Inorganica Chimica Acta*, **258**: 131, 1997.
- BATISTA, A. A.; PEREIRA, C.; WOHNATH, K.; QUEIROZ, S. L.; SANTOS, R. H. A.; GAMBARDELLA, M. T. P. "Synthesis and characterization of the *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] isomer. X-ray structures of the *fac*-[RuCl₃(NO)(dppm)], *cis*-[RuCl₂(dppm)₂] and *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] [dppm = 1,2-Bis(diphenylphosphino)methane and dppb = 1,4-Bis(diphenylphosphino)butane]". *Polyhedron*, **18**(15): 2079, 1999.
- BATISTA, A. A.; SANTIAGO, M. O.; DONNICI, C. L.; MOREIRA, I. S.; HEALY P. C.; BERNERS-PRICE, S. J.; QUEIROZ, S. L. "Electrochemical and spectroscopic studies on RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂ and RuCl₂(PPh₃)₂(N-N) complexes (N=pyridine derivatives and N-N=phenanthroline or bipyridine derivatives). X-ray structure of RuCl₂(PPh₃)₂(phen)". *Polyhedron*, **20**(17): 2123, 2001.
- BIRCHALL, J. D; O'DONOGHUE, D. T.; WOOD, J. R. "The Nature of Ru(bipy)₂Cl₂ in Dimethylsulfoxide Solutions." *Inorganica Chimica Acta*, **37**: L461, 1979.
- BOESE, W.; McFARLANE, K.; LEE, B.; RABOR, J.; FORD, P. C.; "Photochemistry as a tool for elucidating organometallic reaction mechanisms". *Coordination Chemistry Reviews*, **159**: 135, 1997.
- BOGADO, A. L.; SOUZA, R. F.; SCHUCHARDT, U.; BATISTA, A. A. "On the Kinetics of Epoxidation of Olefins by *cis* and *trans*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)] complexes." *Journal of Molecular Catalysis*, **203**: 129, 2003.

- BOGADO, A. L. "Complexos fosfínicos de rutênio: hidrogenação, ROMP-Hidrogenação". São Carlos, Programa de Pós-graduação – UFSCar, 2007. Tese de Doutorado, 273 p.
- BOSNICH, B. & DWYER, F. P. "The Mechanisms and Steric Course of Substitution at a Divalent Ruthenium Centre". *Australian Journal of Chemistry*, **19**: 2235, 1966.
- BOSNICH, B. "Asymmetric synthesis by homogeneous catalysis" IN: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. King, R. B. Ed. New York, Wiley Interscience, 1994. p. 219.
- BOWSER, J. R. "Inorganic Chemistry". Ed. Brooks/Cole Publishing Company, Pacific Grove, California, 1993. 805 p.
- BRITO, R. M. C.; BATISTA, A. A.; ELLENA, L.; CASTELLANO, E. E.; DIOGENES, I. C. N.; LOPES, L. G. F.; SOUSA, J. R.; MOREIRA, I. S. "Synthesis, characterization and crystal structure of a novel thiocyanate–ruthenium(II) complex". *Inorganic Chemistry Communications*, **10**: 1515, 2007.
- BRYANT, G. M.; FERGUSSON, J. E.; POWELL, H. K. J. "Charge-Transfer and Intraligand Electronic Spectra of Bipyridil Complexes of Iron, Ruthenium, and Osmium. I. Bivalent Complexes". *Australian Journal of Chemistry*, **24**: 257, 1971.
- BRYANT, G. M. & FERGUSSON, J. E. "Charge-Transfer and Intraligand Electronic Spectra of Bipyridil Complexes of Iron, Ruthenium, and Osmium. II. Tervalent Complexes". *Australian Journal of Chemistry*, **24**: 275, 1971.
- CHANG, J.; MEYERHOFFER, S.; ALLEN, L. R.; DURHAM, B.; WALSH, J. L. "Substitution and Isomerization Reactions of (Polypyridyl)Ruthenium (III) Complexes and the Catalysis of Ruthenium (II) Reactions". *Inorganic Chemistry*, **27**: 1602, 1988.
- CHATT, J.; SHAW, B. L.; FIELD, A. E. "The formation of hydrido- and carbonyl complexes of ruthenium by reaction of certain of its complexes with alcohols". *Journal of the Chemical Society*, 3466, 1964.
- COE, B. J. & GLENWRIGHT, S. J. "Trans-effects in octahedral transition metal complexes". *Coordination Chemistry Reviews*, **203**: 5, 2000.
- COLEMAN, G. N.; GESLER, J. W.; SHIRLEY, F. A.; KUEMPEL, J. R. "Rates of Hydrolysis and Stabilities of Ruthenium(II) Pentaammine Chloride and Bromide Complex Ions." *Inorganic Chemistry*, **12**(5): 1036, 1973.
- CONSTABLE, E. C. "Metals and Ligand Reactivity: An introduction to the organic chemistry of metal complexes". Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1996, 308 p.
- COX, B.G. "Modern Liquid Phase Kinetics". Ed. Oxford Science e Publications, New York, 1994, 92 p.

- CYR, P. W.; PATRICK, B. O.; JAMES, B. R. "A remarkable temperature-dependent, accidental degeneracy of ^{31}P NMR chemical shifts in Ru(II) diphosphine/diimine complexes". *Chemical Communications*, 1570, 2001.
- DAVIES, N. R. & MULLINS, T. L. "Substitution Reactions of some Bis(2,2'-Bipyridine) and Mixed Bis(2,2'-Bipyridine, 2,2'2"-Terpyridine Complexes of Ruthenium(II)". *Australian Journal of Chemistry*, **20**: 657, 1967.
- DAVIES, N. R. & MULLINS, T. L. "Substitution Reactions of some Bis(2,2'-Bipyridine) and Mixed Bis(2,2'-Bipyridine, 2,2'2"-Terpyridine Complexes of Ruthenium(II). II. The Kinetics of Substitution of Nitrite and Other Nucleophiles". *Australian Journal of Chemistry*, **21**: 915, 1968.
- DE ARAUJO, M. P.; FIGUEREDO, A. F.; BOGADO, A. L.; VON POELHSITZ, G.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; DONICCI, C. L.; COMASSETO, J. V.; BATISTA, A. A. "Ruthenium Phosphine/Diimine Complexes: Syntheses, Characterization, Reactivity with Carbon Monoxide, and Catalytic Hydrogenation of Ketones". *Organometallics*, **24**: 6159, 2005.
- DEKOCK, R. L. & GRAY, H. B. "Chemical structure and bonding". Menlo Park, Benjamin, University Science Books, 2nd ed., 1989. 491 p.
- DO NASCIMENTO, F. B.; VON POELHSITZ, G.; PAVAN, F. R.; SATO, D. N.; LEITE, C. Q. F.; SELISTRE-DE-ARAUJO, H. S.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; DEFLON, V. M.; BATISTA, A. A. "Synthesis, characterization, X-ray structure and *in vitro* antimycobacterial and antitumoral activities of Ru(II) phosphine/diimine complexes containing the "SpymMe₂" ligand, SpymMe₂ = 4,6-dimethyl-2-mercaptopyrimidine". *Journal of Inorganic Biochemistry*, **102**: 1783, 2008.
- DURHAM, B.; WALSH, J. L.; CARTER, C. L.; MEYER, T. J. "Synthetic Applications of Photosubstitution Reactions of Poly(pyridyl) Complexes of Ruthenium (II)". *Inorganic Chemistry*, **19**: 860, 1980.
- ERRAS-HANAUER, H.; CLARK, T.; VAN ELDIK, R.; "Molecular orbital and DFT studies on water exchange mechanisms of metal ions". *Coordination Chemistry Reviews*, **238**: 233, 2003.
- FORD, P. C.; LAVERMAN, L. E.; "Reaction mechanisms relevant to the formation of iron and ruthenium nitric oxide complexes". *Coordination Chemistry Reviews*, **249**: 391, 2005.
- FRANCO, D. W. & TAUBE, H. "Triethyl Phosphite as a Ligand on Ruthenium (II)". *Inorganic Chemistry*, **17**(3): 572, 1978.
- FREIXA, Z.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M. "Bite angle effects in diphosphine metal catalysts: steric or electronic?." *Dalton Transactions*, **10**: 1890, 2003.
- GARROU, P. E. "Ring contributions to the phosphorus-31 chemical shifts of transition metal-phosphorus chelate complexes". *Inorganic Chemistry*, **14**(6): 1435, 1975.

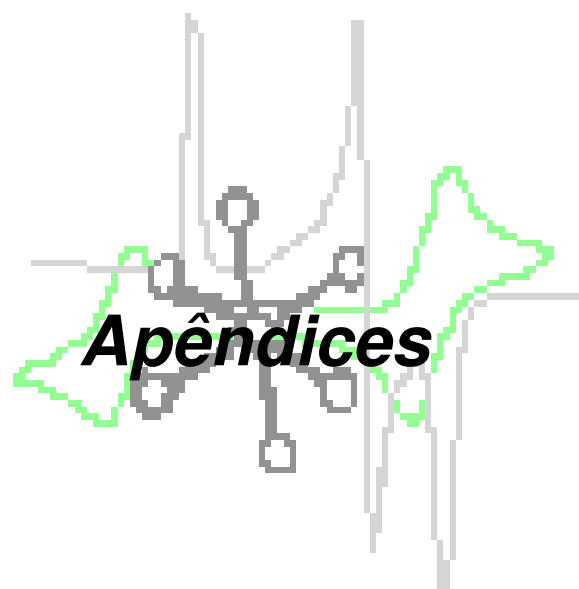
- GERASIMCHUK, N. N. & BOWMAN-JAMES, K. "Mixed-donor ligands" IN: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. King, R. B. (Ed.). New York, Wiley Interscience, 1994. p. 2254 – 2269.
- GUNTHER, H. "NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry". 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, 1996. 602p.
- HATHCOCK, D.; MORRIS, J.; MADDEN, J; SLATTERY, S.J. "Ligands Substituent Effects on Ruthenium (III/II) Redox Properties: An Advanced Inorganic Laboratory Experiment". *The Chemical Educator*, **2**(3): 1, 1997.
- HOFFMAN, P. R. & CAULTON, K. G. "Solution structure and dynamics of five coordinate d⁶ complexes". *Journal of the American Chemical Society*, **97**(15): 4221, 1975.
- HUHEEY, E. J.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4a ed., Ed. Harper Collins College Publishers, California, 1993.
- INGLEZ, S. D.; LIMA, F. C. A.; SILVA, A. B. F.; SIMIONI, A. R.; TEDESCO, A. C.; DANIEL, J. F. S.; LIMA-NETO, B. S.; CARLOS R. M. "Photoinduced Electron-Transfer Processes Base don Novel Bipyridine-Ru(II) Complex: Properties of *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(5,6-bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbonene)](PF₆)₂ and *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(3-aminopyridine)₂](PF₆)₂ Complexes. *Inorganic Chemistry*, **46**: 5744, 2007.
- JORDAN, R. B. "Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems". 2nd ed., Ed. OXFORD UNIVERSITY PRESS, New York, 1998. 371 p.
- JUNG, C.W.; GARROU, P.E.; HOFFMAN, P.R.; CAULTON, K.G. "Reexamination of the Reactions of Ph₂P(CH₂)_nPPh₂ (n = 1-4) with RuCl₂(PPh₃)₃". *Inorganic Chemistry*, **23**: 726, 1984.
- JURIS, A.; BALZANI, V.; BARIGELLETTI, F.; CAMPAGNA, S.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A. "Ru(II) Polypyridine Complexes: Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence". *Coordination Chemistry Review*, **84**: 85, 1988.
- KAES, C.; KATZ, A.; HOSSEINI, M. W. "Bipyridine: The most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units". *Chemical Reviews*, **100**: 3553, 2000.
- KAIM, W. & SCHWEDERSKI, B. "*Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*". Portland, John Wiley, 1994. 414 p.
- KISSINGER, P.T. & HEINEMAN, W.R. "Cyclic Voltametry". *Journal of Chemical Education*, **60**: 702, 1983.

- KLASSEN, D. M. & DELPUP, R. V. "Excited State Properties of Mixed Phosphine 2-(2'-Pyridyl)quinoline Complexes of Ruthenium(II)." *Inorganic Chemistry*, **41**: 3155, 2001.
- KRASSOWSKI, D. W.; NELSON, J. H.; BROWER, K. R.; HAUENSTEIN, D.; JACOBSON, R. A. "Kinetic and thermodynamic stabilities of the geometric isomers of dicarbonyldichlorobis(tertiary phosphine)ruthenium and carbonyldichlorotris(tertiary phosphine)ruthenium" *Inorganic Chemistry*. **27** (23): 4294, 1988.
- KUTAL, C. "Photochemical conversion and storage of solar energy". *Journal of Chemical Education*, **60**: 882, 1983.
- LEISING, R. A.; OHMAN, J. S.; TAKEUCHI, K. J. "Ligand substitution studies of aquo(phosphine)ruthenium(II) complexes". *Inorganic Chemistry*, **27**: 3804, 1988.
- LENERO, K. A.; KRANENBURG, M.; GUARI, Y.; KAMER, P. C. J.; VAN LEEUWEN, P. W. N. M.; SABO-ETIENNE, S.; CHAUDRET, B. "Ruthenium Dihydrogen Complexes with Wide Bite Angle Diphosphines". *Inorganic Chemistry*, **42**: 2859, 2002.
- LIMA-NETO, B. S.; NASCIMENTO, J. C.; FRANCO, D. W. "Trans Effect And Trans Influence In Ruthenium(II) Tetraammines: Imidazole As A Probe Ligand". *Polyhedron*, **15**(12): 1965, 1996.
- LOPES, L. G. F.; CASTELLANO, E. E.; FERREIRA, A. G.; DAVANZO, C. U.; CLARKE, M. J.; FRANCO, D. W. "Reactivity of *trans*-[Ru(NH₃)₄P(OEt)₃NO]X₃ (X = PF₆⁻, CF₃COO⁻): modulation of the release of NO by the *trans*-effect. *Inorganica Chimica Acta*, **358**: 2883, 2005.
- LUPIN, M. S. & SHAW, B. L. "Electronic Effects In Some Ruthenium(2)-Carbonyl And -Tertiary Phosphine Or - Tertiary Arsine Complexes". *Journal of the Chemical Society A*, **3**: 741, 1968.
- MASON, R.; MEEK, D. W.; SCOLLARY, G. R. "Polyphosphine complexes of ruthenium(II)". *Inorganica Chimica Acta*, **16**: L11, 1976.
- MARYNICK, D. S. "π-Accepting Abilities of Phosphines in Transition-Metal Complexes". *Journal of American Chemical Society*, **106**: 4064, 1984.
- MCAULIFFE, C. A. & MACKIE, A. G. "P – donor ligands" IN: Encyclopedia of Inorganic Chemistry. King, R. B. (Ed.). New York, Wiley Interscience, 1994, p. 2989.
- NETO, B. S. L.; FRANCO, D. W.; VAN ELDIK R. "Substitution-Reactions Of *Trans*-[Ru(NH₃)₄(P(Oet)₃)(H₂O)]²⁺ Revisited - Mechanistic Elucidation From A Volume-Profile Analysis". *Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions*, **3**: 463, 1995.

- OSKARSSON, Á; NORÉN, B.; ELDING, L. I. “*trans* influence on bond distances. Structures of *trans*-diiodobis(tetrahydrothiophene)palladium(II) and *trans*-diiodobis(tetrahydrothiophene)platinum(II)”. *Acta Crystallographica*, **B46**, 748, 1990.
- PACCHIONI, G. & BAGUS, P. S. “Metal-Phosphine Bonding Revisited. σ -Basicity, π -Acidity, and Role of Phosphorus d Orbitals in Zerovalent Metal-Phosphine Complexes”. *Inorganic Chemistry*, **31**: 4391, 1992.
- PAL, S. & PAL, S. “*trans*-(2-Acetylpyridine- k^2 N,O)-dichlorobis(dimethyl sulfoxide- k S)-ruthenium(II)”. *Acta Crystallographica Section C, Crystal Structure Communications*, **C58**: m273, 2002.
- PERRIN, D. D. & ARMAREGO, W. L. F. “Purification of Laboratory Chemicals”. 2^a ed, New York, Ed. Pergamon Press, 1980. 391 p.
- QUEIROZ, S. L. BATISTA, A. A.; OLIVA, G.; GAMBARDELLA, M. T. P.; SANTOS, R. H. A.; MACFARLANE, K. S.; RETTIG, S. J.; JAMES, B. R. “The reactivity of five-coordinate Ru(II) (1,4-bis(diphenylphosphino)butane) complexes with the N-donor ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(θ -pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine”. *Inorganic Chimica Acta*, **267**: 209, 1998.
- QUEIROZ, S. L.; DE ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A.; MACFARLANE, K. S.; JAMES, B. R. “Synthesis of [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] and Identification of the *cis*- and *trans*-[RuCl₂(dppb)(phen)] Geometrical Isomers via ³¹P{¹H} NMR Spectroscopy”. *Journal of Chemical Education*, **78**: 87 (a), 2001.
- QUEIROZ, S. L.; DE ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A.; MACFARLANE, K.S.; JAMES, B. R. “An Electrochemical Experiment to Monitor the Isomerization of *trans*- to *cis*-[Ru Cl₂(dppb)(phen)]”. *Journal of Chemical Education*, **78**: 89 (b), 2001.
- QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A.; ARAUJO, M. P.; BIANCHINI, R. C.; OLIVA, G.; ELLENA, J.; JAMES, B. R. “Dichloro(diphosphine)(2-pyridyl-ketone)ruthenium(II) complexes”. *Canadian Journal Chemistry*, **81**: 1263 (a), 2003.
- QUEIROZ, S. L.; DE ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A.; MACFARLANE, K. S.; JAMES, B. R. “Photochemical isomerization of *trans*- to *cis*-[RuCl₂(dppb)(4,4'-X₂-2,2'-bipy)] (X = -H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, -O=Sme, -Cl, -OMe) complexes”. *Polyhedron*, **22**: 3205 (b), 2003.
- RODRIGUES, C. “Estudos sobre o mecanismo de reações de hidrogenação em complexos do tipo [RuCl₂(P)₂(N)₂]”. São Carlos, Programa de Pós-graduação – UFSCar, 2010. Dissertação de Mestrado, 175 p.
- ROMUALDO, L. L. “Porfirinas polimetaladas com complexos periféricos de rutênio com aplicações em catálise homogênea, óptica não linear e montagem de filmes de Langmuir-Blodgett”. São Carlos, Programa de Pós-graduação – UFSCar, 2007. Tese de Doutorado, 124 p.

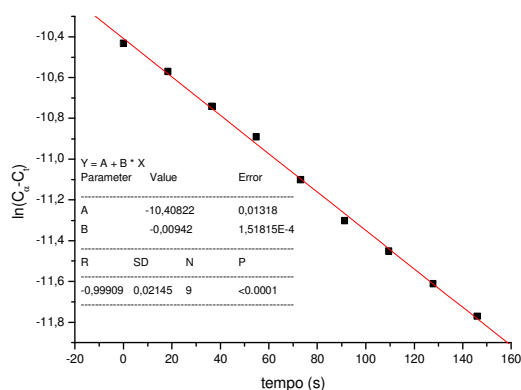
- ROMUALDO, L. L.; BOGADO, A. L.; VALLE, E. M. A.; MOREIRA, I. S.; ELLENA, J. CASTELLANO, E. E.; DE ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A. "Novel manganese (III) porphyrin containing peripheral "[RuCl(dppb)(X-bipy)]⁺" cations [dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane and X = -CH₃, -OMe, -Cl]. X-ray structure of the *cis*-[RuCl(dppb)(bipy)(4-Mepy)]PF₆ complex". *Polyhedron*, **27**: 53, 2008.
- SANTIAGO, M. O.; DONICCI, C. L.; MOREIRA, I. S.; CARLOS, R. M.; QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A. "Photochemical isomerization of *trans*- to *cis*-[RuCl₂(dppb)(4,4'-X₂-2,2'-bipy)] (X=-H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, -O=SMe, -Cl, -OMe) complexes". *Polyhedron*, **22**(24), 3205, 2003.
- SANTIAGO, M. O. "Síntese, caracterização e estudos cinéticos da isomerização de compostos de Ru(II) contendo ligantes (X-bipy) (X= -H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, O=Sme, -Cl, -OMe)". São Carlos, Programa de Pós-graduação - UFSCar, 2004. Tese de Doutorado, 125 p.
- SANTIAGO, M. O.; BATISTA, A. A.; DE ARAÚJO, M. P.; DONICCI, C. L.; MOREIRA, I. S.; CASTELLANO, E. E.; ELLENA, J.; SANTOS-JR, S.; QUEIROZ, S. L. ³¹P{¹H}-n.m.r. as a tool for identification of ruthenium isomers containing PPh₃ or 1,4-bis(diphenylphosphino)butane ligands. X-ray structures of the *cis*-{RuCl₂(PPh₃)₂ [4,4'-(-X)₂-2,2'-bipy]} complexes [X = -H, -Me, -SMe and (-Cl, -Me)]. *Transition Metal Chemistry*, **30**: 170, 2005.
- SHEPHERD, R. E. & TAUBE, H. "Studies of Substitution Reactions of Aquopentaammineruthenium(II)". *Inorganic Chemistry*, **12**: 1392, 1973.
- SCHULTZ, M. S. & LIMA-NETO, B. S. "Kinetic Studies On The Nucleophilic Activation Of Carbon Monoxide In [Ru(NH₃)(5)CO](PF₆)(2)". *Transition Metal Chemistry*, **23**: 241, 1998.
- SIZOVA, O. V.; IVANOVA, N. V.; ERSHOV, A. Y. "Chemistry of Ruthenium Polypyridine Complexes: Electronic Structure and reactivity of *cis*-[Ru(2,2'-Bpy)₂(L)Cl]⁺ Complexes in Excited States". *Russian Journal of General Chemistry*, **73**(12): 1846, 2003.
- STEPHENSON, T. A. & WILKINSON, G. "New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands". *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **28**(4): 945, 1966.
- Sullivan, B. P. & Meyer, T. J. "Comparison of the Physical and Chemical Properties of Isomeric Pairs. 2. Photochemical, Thermal, and Electrochemical *Cis-Trans* Isomerization of M(Ph₂PCH₂PPh₂)₂Cl₂ (M=Ru^{II}, Os^{II})". *Inorganic Chemistry*, **21**: 1037, 1982.
- TAUBE, H. "Rates and Mechanisms of Substitution in Inorganic Complexes in Solution". *Chemical Review*. **50**: 69, 1952.
- TOLEDO, J. C.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. "Mutual effects in the chemical properties of the ruthenium metal center and ancillary ligands upon coordination". *Coordination Chemistry Reviews*, **249**: 419, 2005.

- TOLMAN, C. A. "Steric Effects of Phosphorus Ligands in Organometallic Chemistry and Homogeneous Catalysis". *Chemical Reviews*, **77**(03): 313, 1977.
- TOMA, H. E. & MALIN, J. M. "Dissociation kinetics of pentacyanoiron(II) complexes of ammonia and methylamine". *Inorganic Chemistry*, **13**(07): 1772, 1974.
- TOMA, H.; BATISTA, A. A.; GRAY, H. B. "Pentacyanoferrate(II) complexes of amino acids". *Journal of the American Chemical Society*, **104**(26): 7509, 1982.
- VAN BENSCHOTEN, J. J.; LEWIS, J. Y.; HEINEMAN, W. R.; ROSTON, D. A.; KISSINGER, P. T. "Cyclic voltammetry experiment". *Journal of Chemical Education*, **60**: 772, 1983.
- VAN ELDIK, R.; "Mechanistic studies in coordination chemistry". *Coordination Chemistry Reviews*, **182**: 373, 1999.
- VAN ELDIK, R.; "Fascinating inorganic/bioinorganic reaction mechanisms". *Coordination Chemistry Reviews*, **251**: 1649, 2007.
- VALLE, E. M. A. "Cinética da Interação de N-heterocíclicos com O *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] (dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano, bipy = 2,2'bipiridina)". São Carlos, Programa de Pós-graduação – UFSCar, 2005. Dissertação de Mestrado, 66 p.
- VALLE, E. M. A.; DO NASCIMENTO, F. B.; FERREIRA, A. G.; BATISTA, A. A.; MONTEIRO, M. C. R.; MACHADO, S. P.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; AZEVEDO, E. R. "Sobre uma degenerescência acidental nos deslocamentos químicos de rmn de ³¹P{¹H} em complexos difosfínicos de rutênio". *Química Nova*, **31**(4): 807, 2008.
- VALLE, E. M. A.; LIMA, B. A. V.; FERREIRA, A. G.; DO NASCIMENTO, F. B.; DEFLON, V. M.; DIOGENES, I. C. N.; ABRAM, U.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; BATISTA, A. A. "Driving forces in substitution reactions of octahedral complexes: The influence of the competitive effect". *Polyhedron*, **28**(16): 3473, 2009.
- WANG, F.; HABTEMARIAM, A.; VAN DER GEER, E. P. L.; FERNANDEZ, R.; MELCHART, M.; DEETH, R. J.; AIRD, R.; GUICHARD, S.; FABBIANI, F. P. A.; LOZANO-CASAL, P.; OSWALD, I. D. H.; JODRELL, D. I.; PARSONS, S.; SADLER, P. J. "Controlling ligand substitution reactions of organometallic complexes: Tuning cancer cell cytotoxicity". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **102**(51): 18269, 2005.

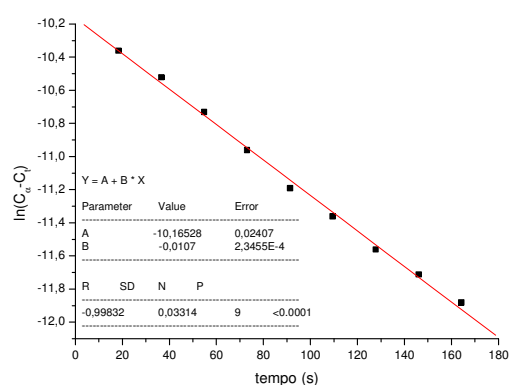


Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)]

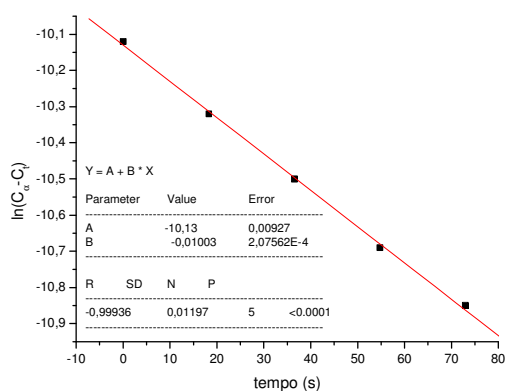
4-pic



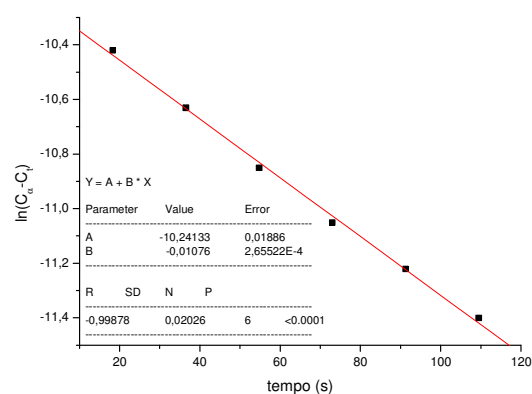
(a)



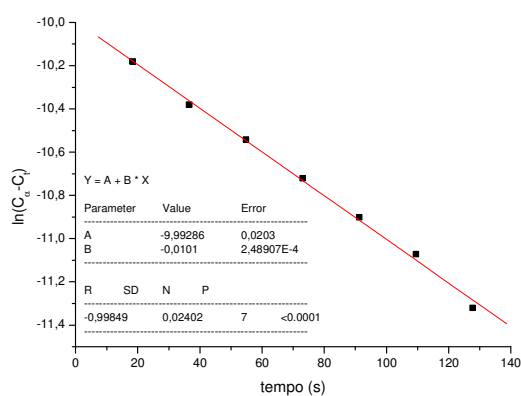
(b)



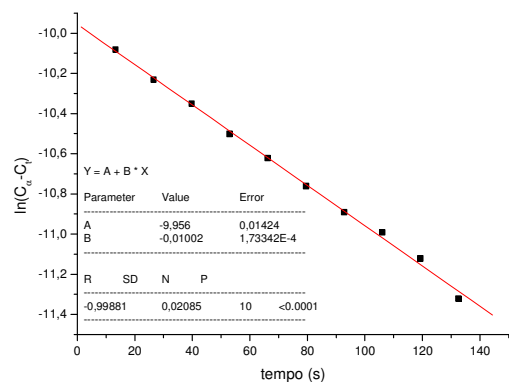
(c)



(d)



(e)



(f)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

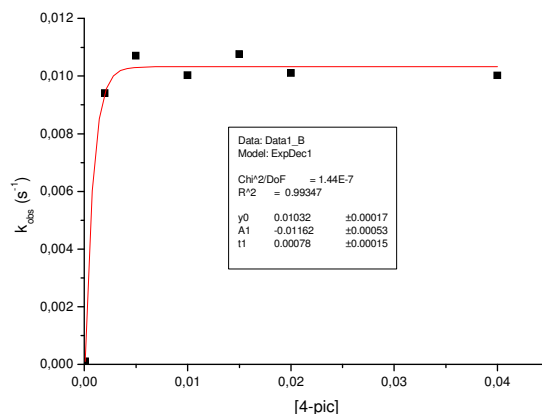
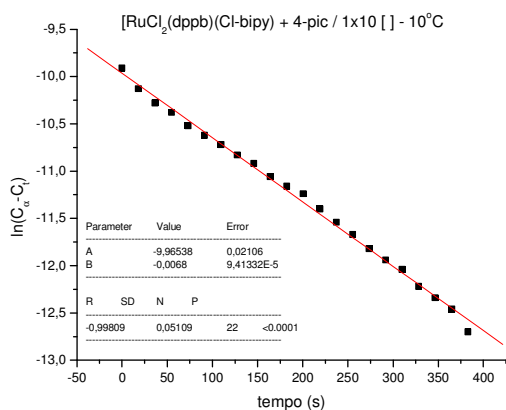
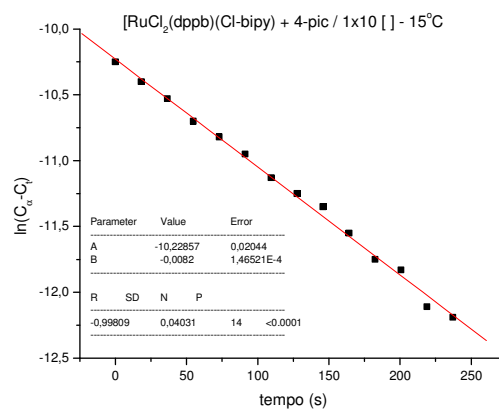


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})(\text{L})]^+$ sendo L = 4-pic onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e $40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

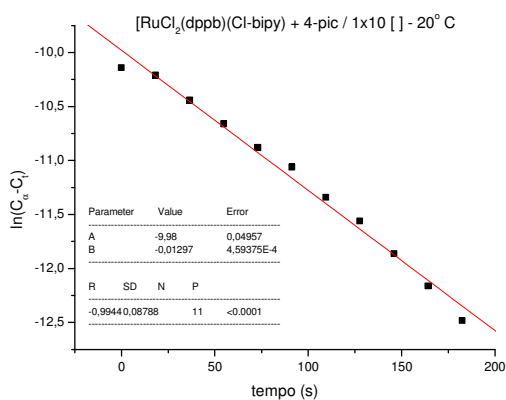
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



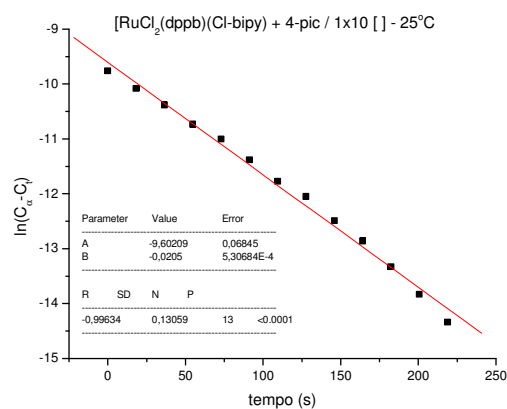
(a)



(b)

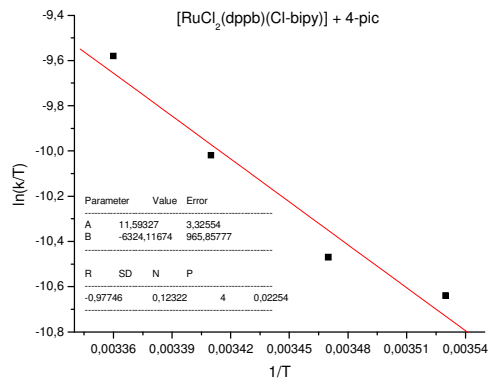
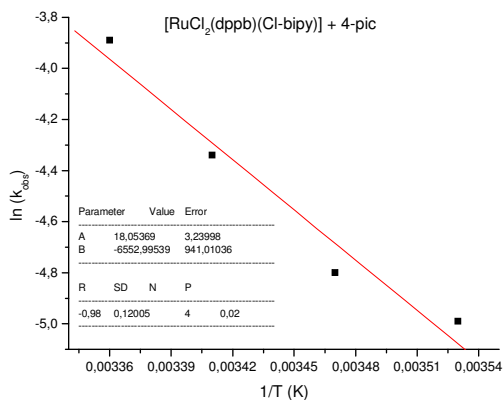


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $T =$ (a) 10°C ; (b) 15°C ; (c) 20°C ; (d) 25°C .

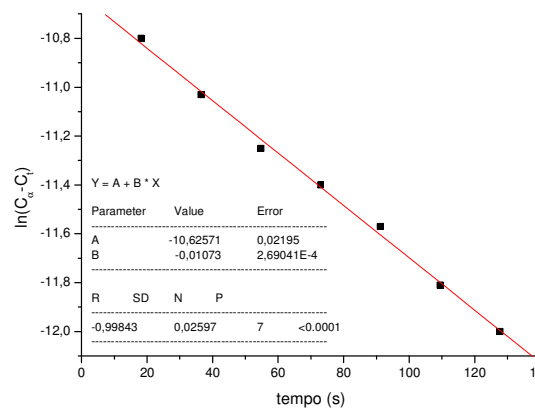
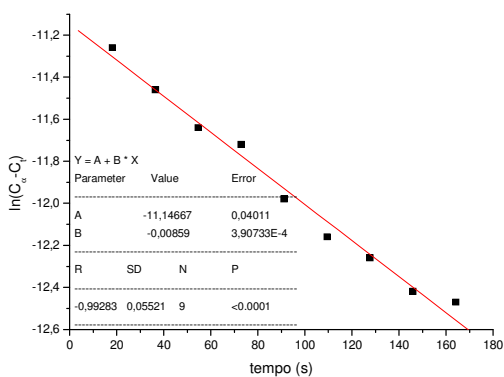


(a)

(b)

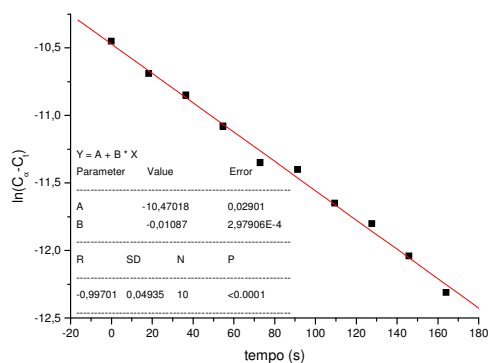
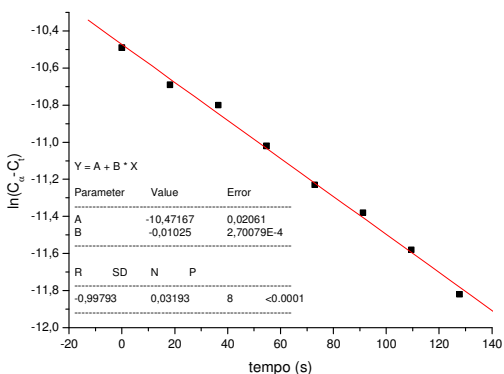
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que $B = \text{coeficiente angular} = -E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A = \text{coeficiente linear} = \ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B = \text{coeficiente angular} = -\Delta H^\ddagger/R$, $[4\text{-pic}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 10, 15, 20 \text{ e } 25^\circ\text{C}$.

py



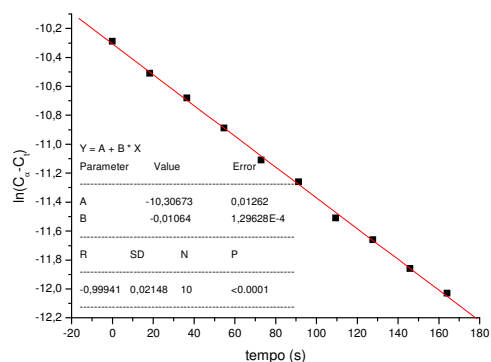
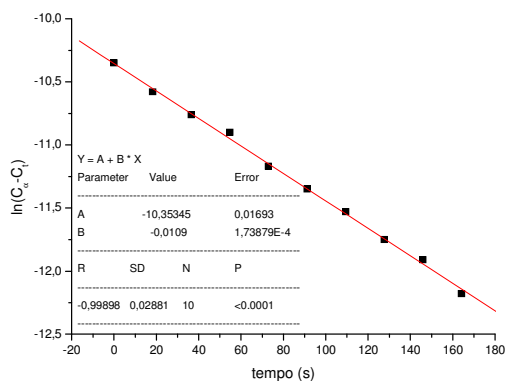
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 , a 20°C . Concentração complexo/ligante ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

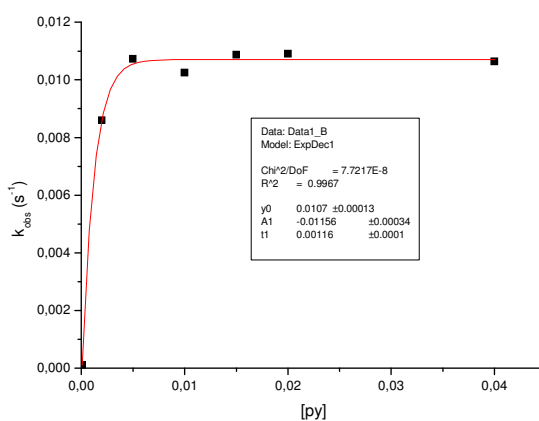
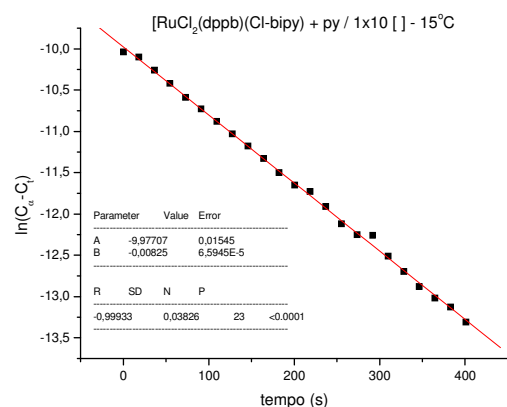
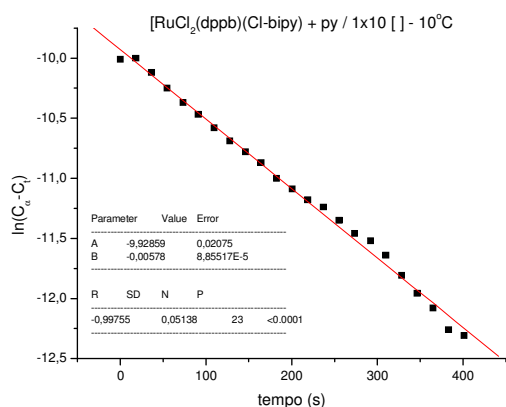


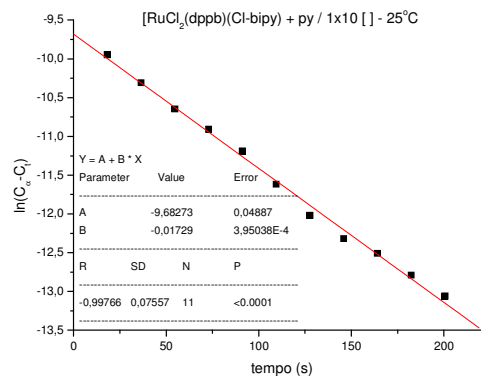
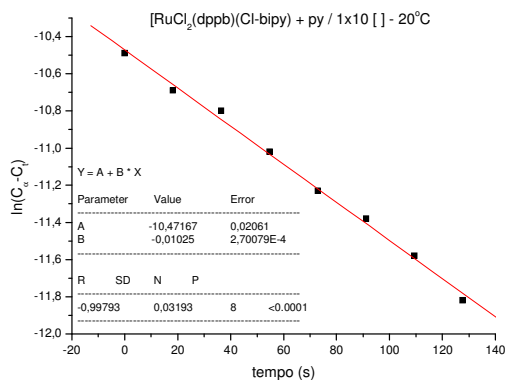
Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})(\text{L})]^+$ sendo L = py onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e $40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)

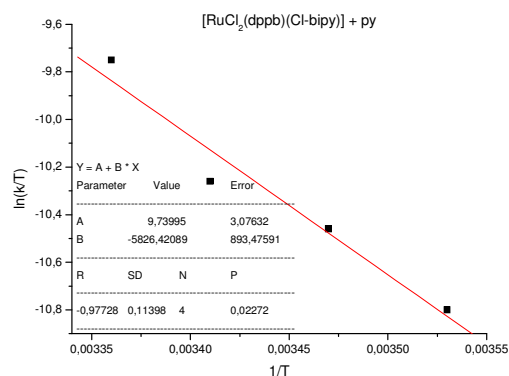
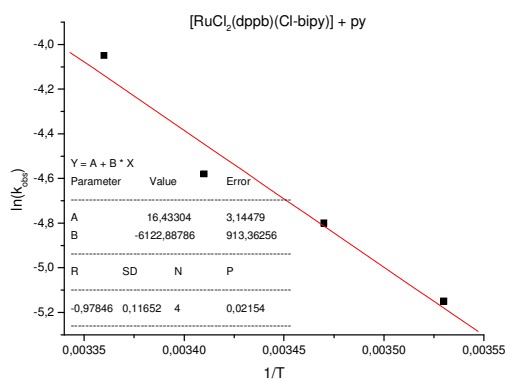
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante (1/10x10⁻³ mol.L⁻¹): T = (a) 10°C; (b) 15°C; (c) 20°C; (d) 25°C.



(a)

(b)

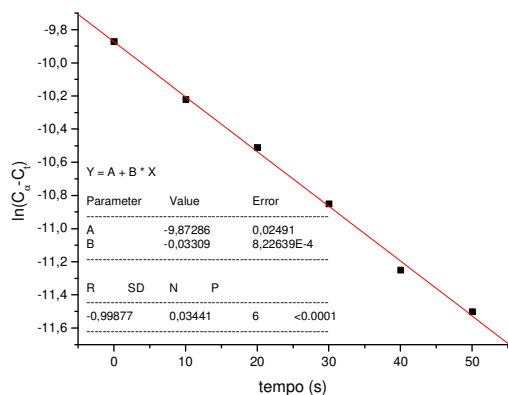
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ([py] = 10 x 10⁻³ mol.L⁻¹; *cis*-[RuCl₂(dppb)(Cl-bipy)] = 10⁻³ mol.L⁻¹; T = 10, 15, 20 e 25°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*-[RuCl(dppb)(Cl-bipy)(L)]⁺ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹

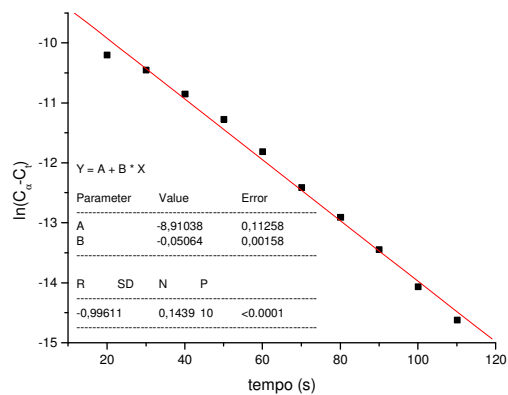
[RuCl(dppb)(Cl-bipy)(L)] ⁺	py	4-pic
E _a ^a	12,17(±1,82)	13,02(±1,87)
ΔG ^{‡a}	19,88	19,77
ΔH ^{‡a}	11,58(±1,78)	12,57(±1,92)
ΔS ^{‡b}	-27,86(±6,11)	-24,18(±6,61)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]

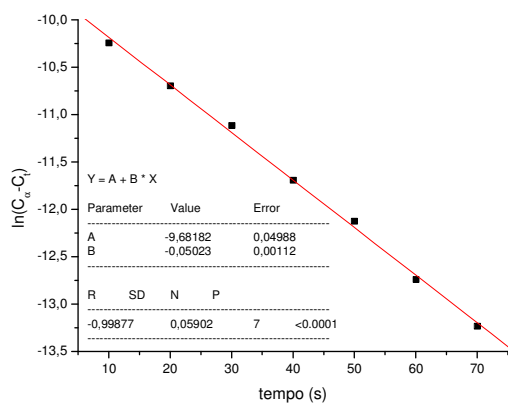
4-pic



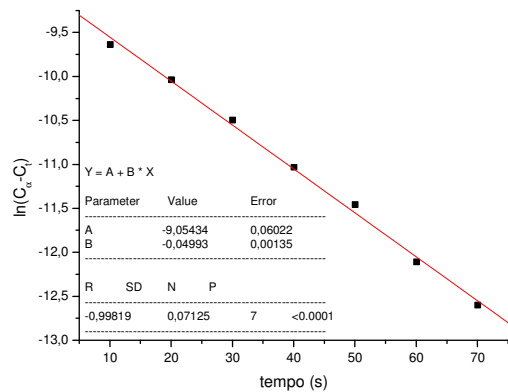
(a)



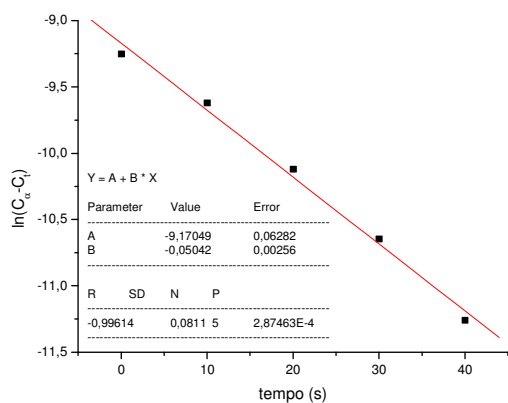
(b)



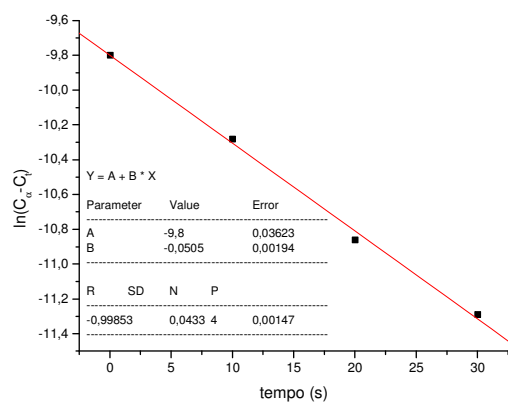
(c)



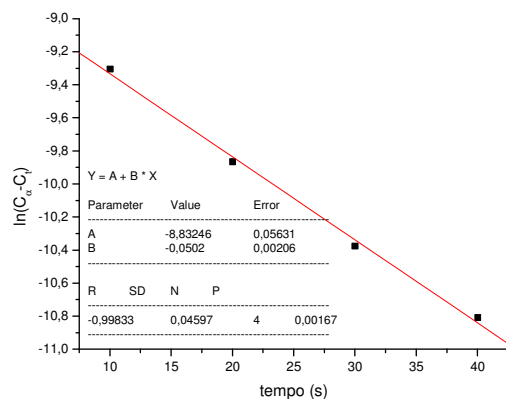
(d)



(e)



(f)



(g)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 , a 20°C . Concentração complexo/ligante ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40; (g) 1:100.

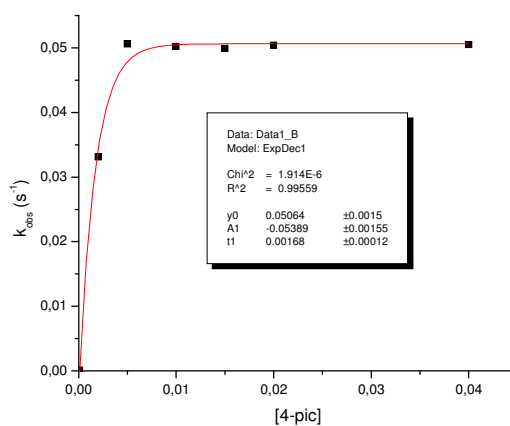
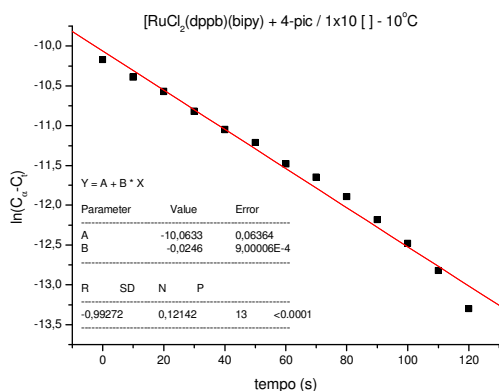
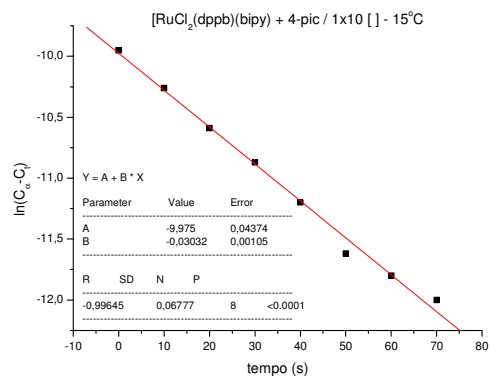


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{L})]^+$ sendo L = 4-pic onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e $40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

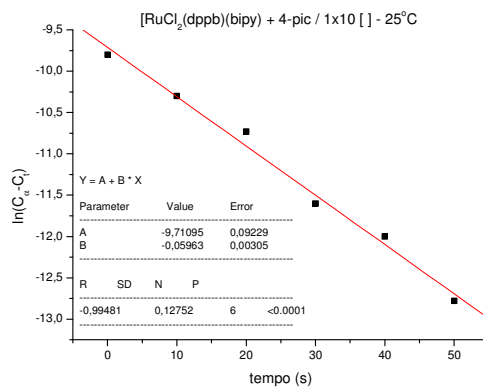
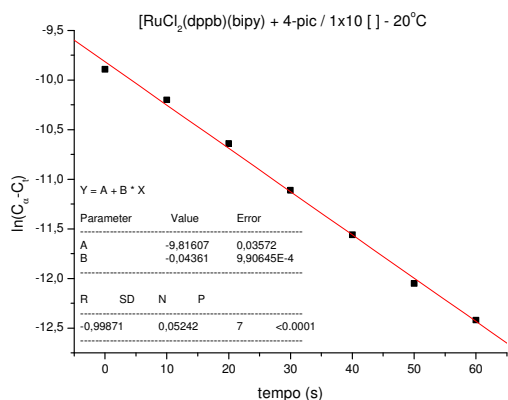
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)



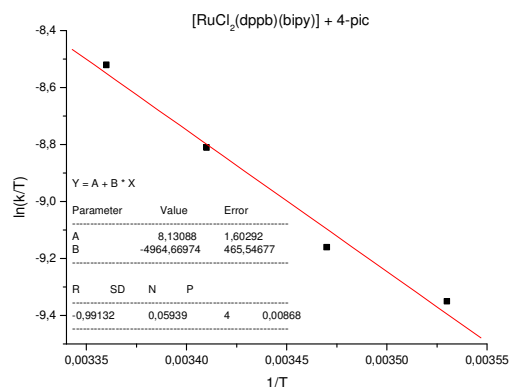
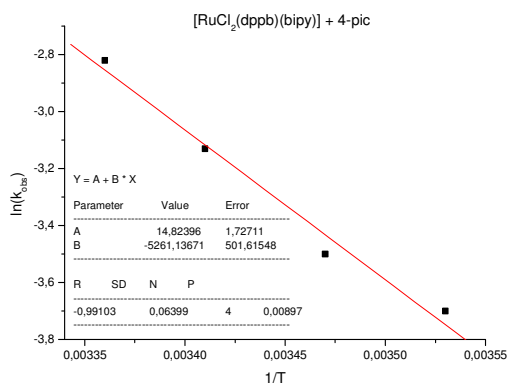
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante (1/10X10⁻³ mol.L⁻¹): T = (a) 10°C; (b) 15°C; (c) 20°C; (d) 25°C.

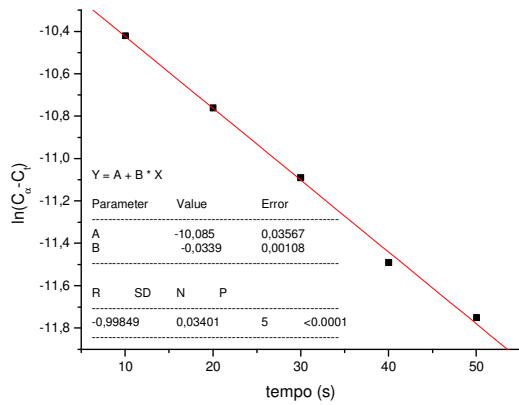


(a)

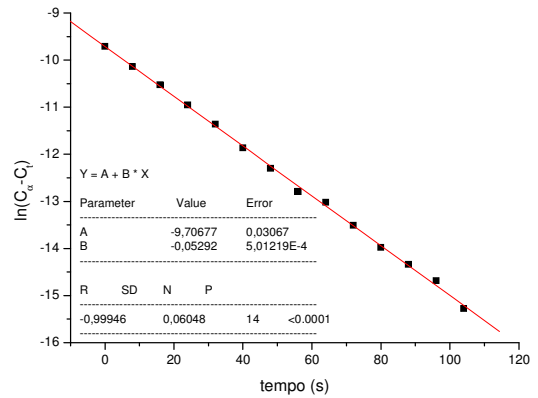
(b)

(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ([4-pic] = 10×10^{-3} mol.L⁻¹; *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] = 10^{-3} mol.L⁻¹; T = 10, 15, 20 e 25°C).

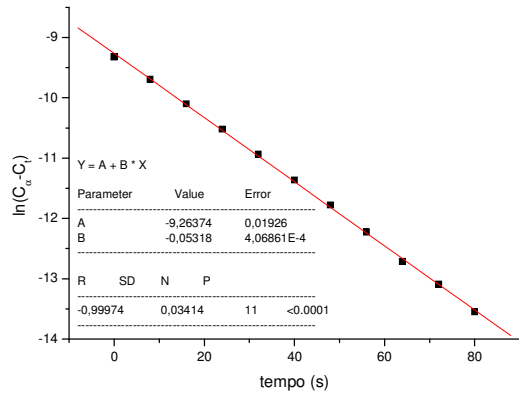
py



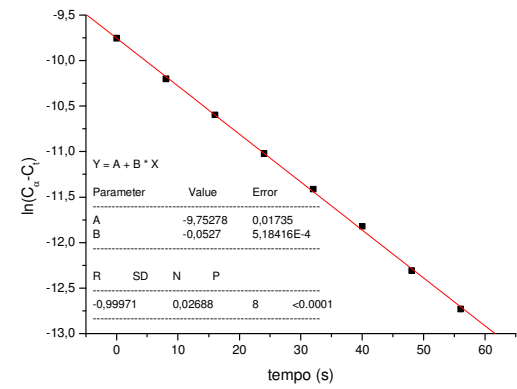
(a)



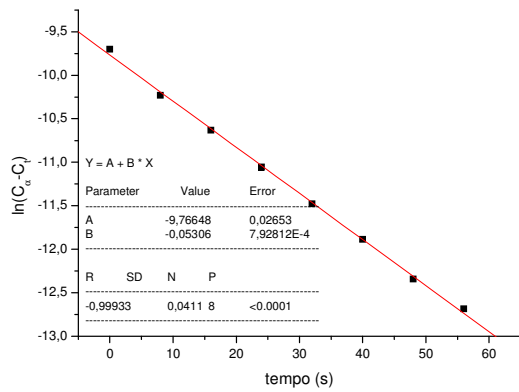
(b)



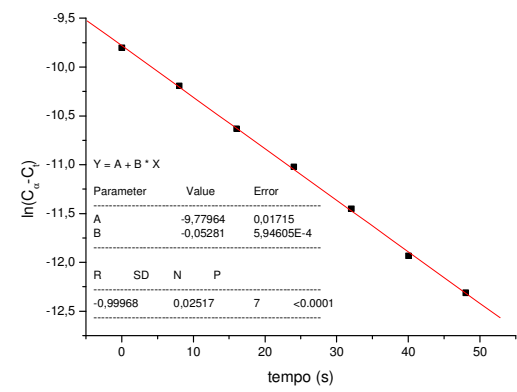
(c)



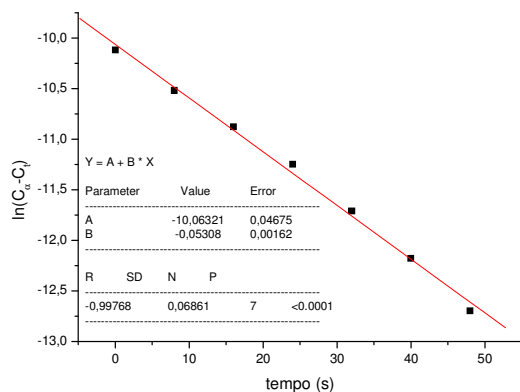
(d)



(e)



(f)



(g)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 , a 20°C . Concentração complexo/ligante ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40; (g) 1:100.

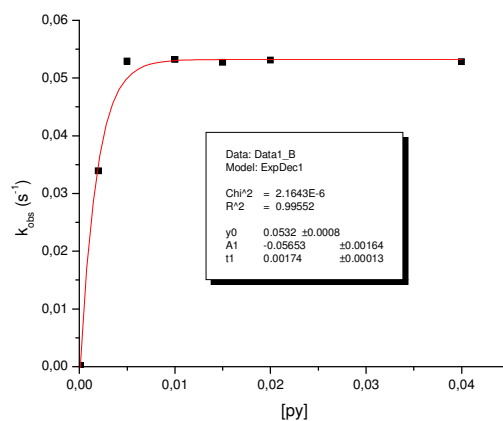
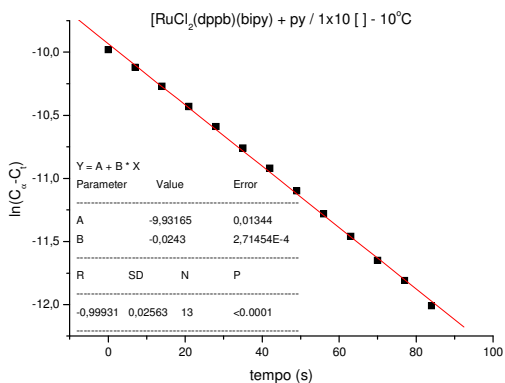
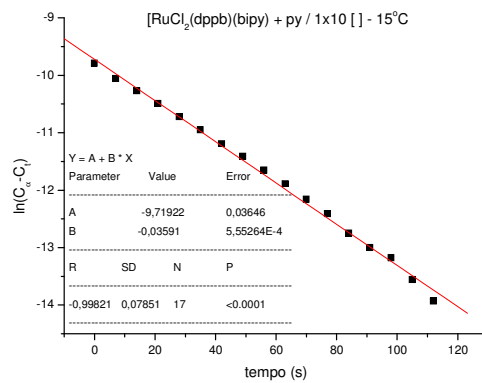


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{L})]^+$ sendo L = py onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e $40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

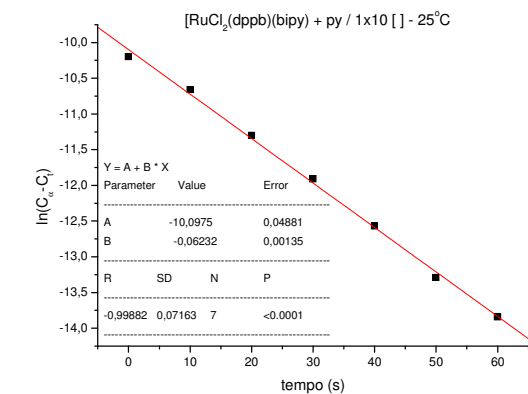
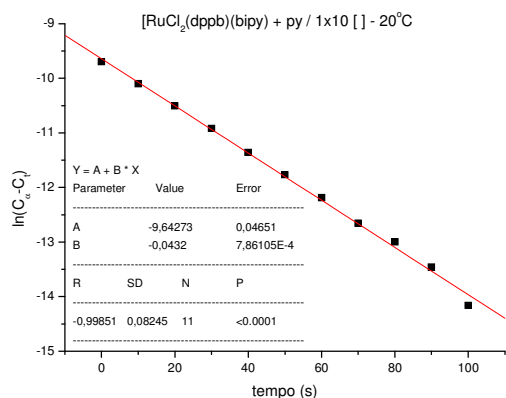
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)



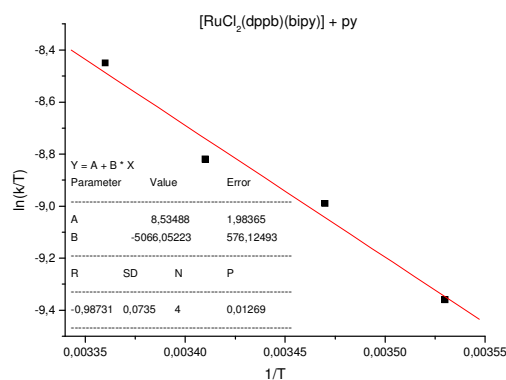
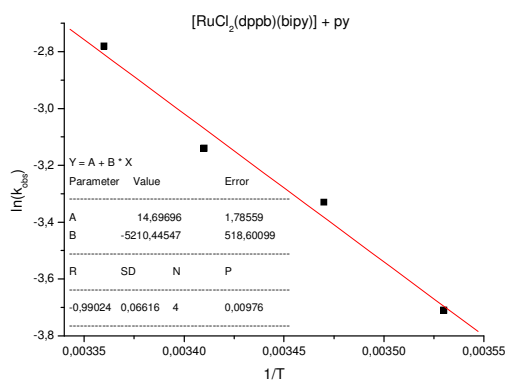
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): T = (a) 10°C ; (b) 15°C ; (c) 20°C ; (d) 25°C .



(a)

(b)

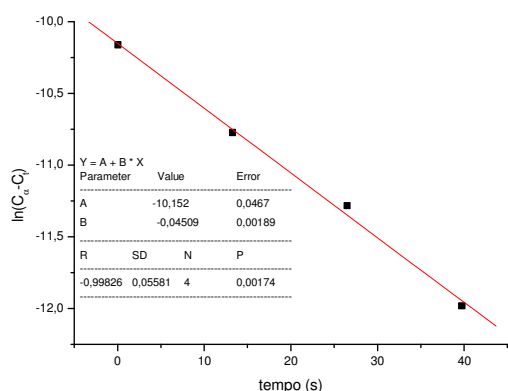
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T(\text{K})$, em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ($[\text{py}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; T = 10, 15, 20 e 25°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*- $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{L})]^+$ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol^{-1} , b) $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

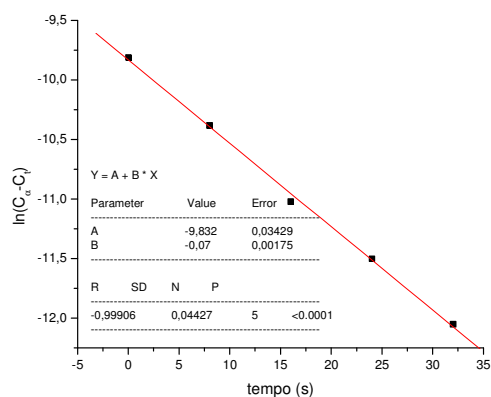
$[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{L})]^+$	py	4-pic
E_a^a	10,35(±1,03)	10,45(±1,00)
$\Delta G^\ddagger a$	19,08	19,12
$\Delta H^\ddagger a$	10,07(±1,14)	9,87(±0,93)
$\Delta S^\ddagger b$	-30,25(±4,17)	-31,05(±3,18)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Me-bipy)]

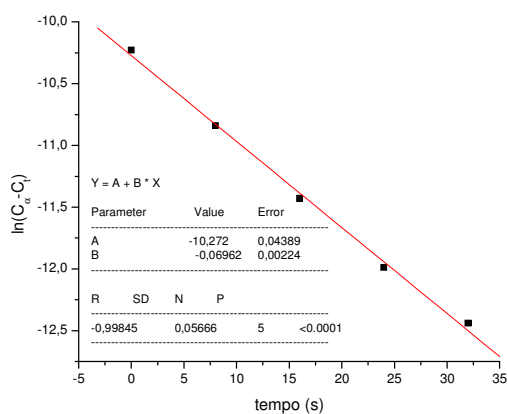
4-pic



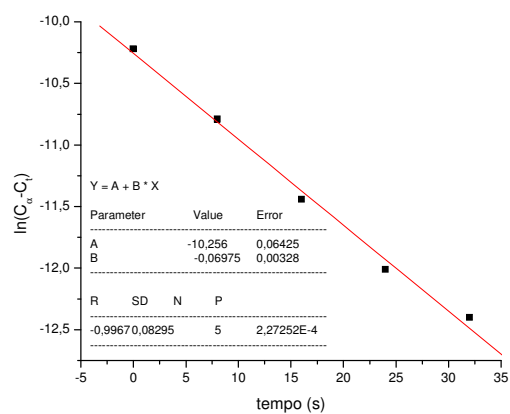
(a)



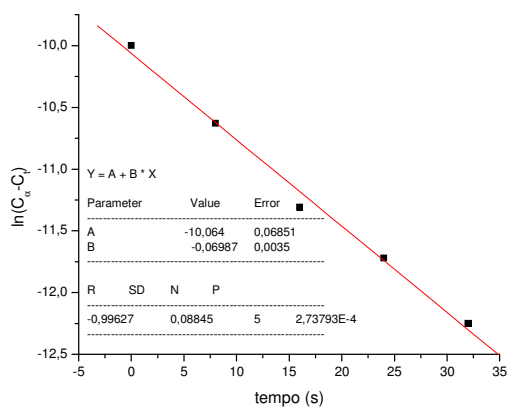
(b)



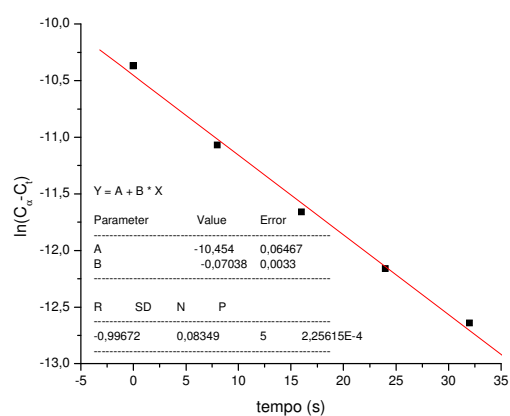
(c)



(d)



(e)



(f)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Me-bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

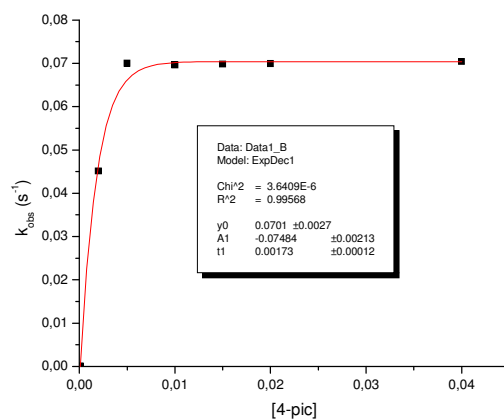
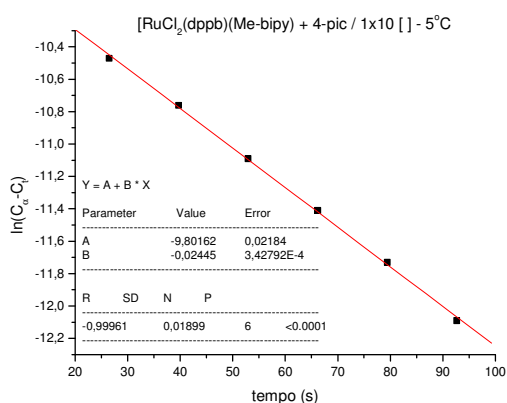
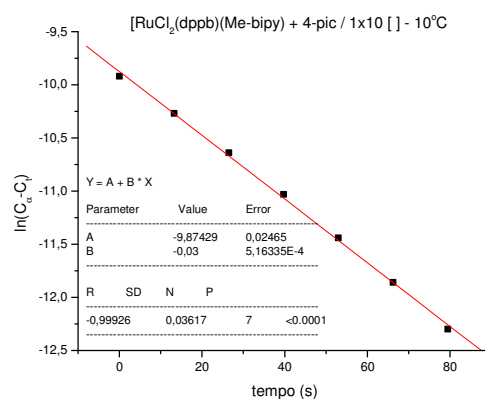


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppb)(Me-bipy)(L)]^+$ sendo L = 4-pic onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20$ e $40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

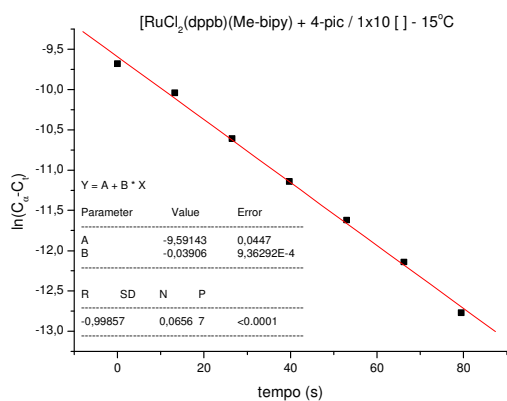
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



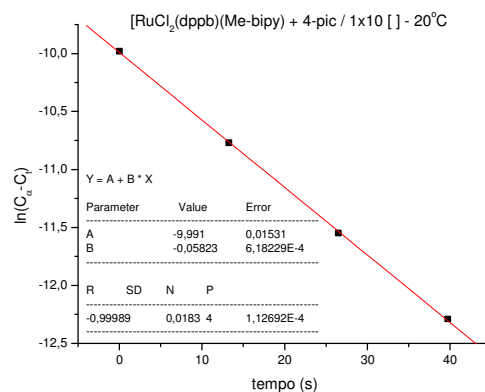
(a)



(b)

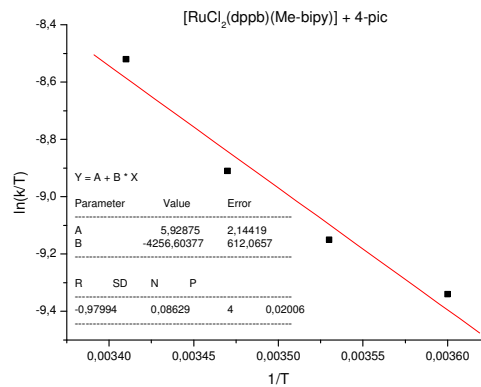
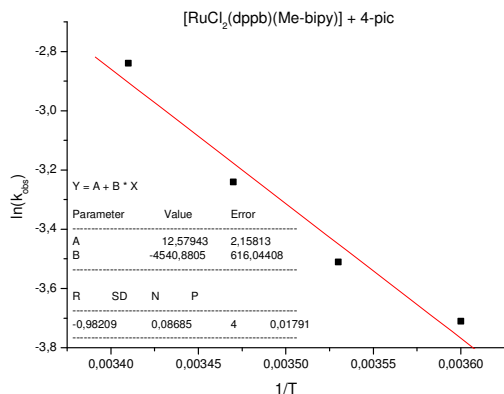


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[RuCl_2(dppb)(Me-bipy)]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $T =$ (a) 5°C ; (b) 10°C ; (c) 15°C ; (d) 20°C .

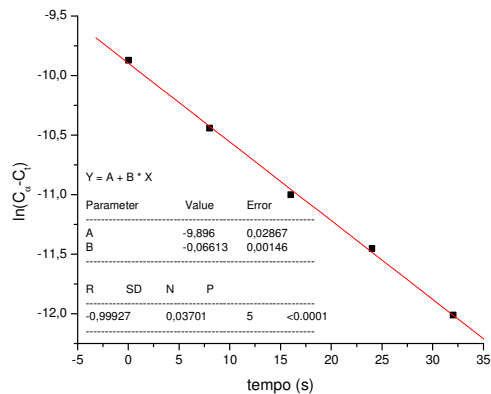
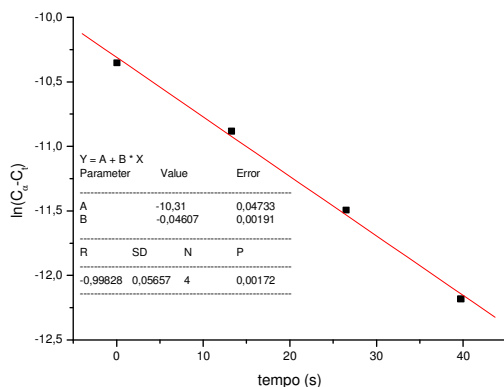


(a)

(b)

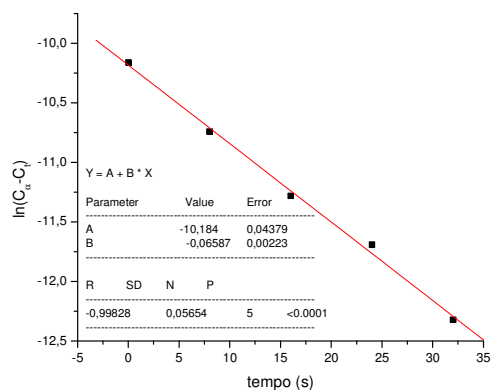
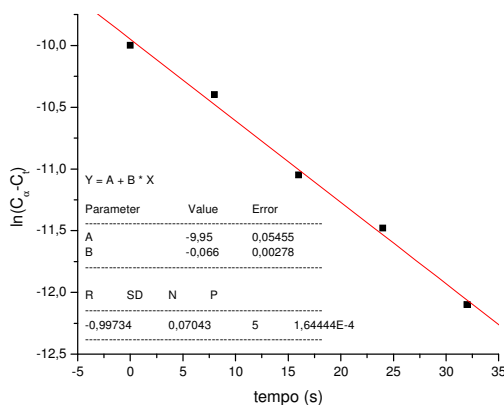
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que $B = \text{coeficiente angular} = -E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A = \text{coeficiente linear} = \ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B = \text{coeficiente angular} = -\Delta H^\ddagger/R$, $[4\text{-pic}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Me-bipy})] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 5, 10, 15 \text{ e } 20^\circ\text{C}$.

py



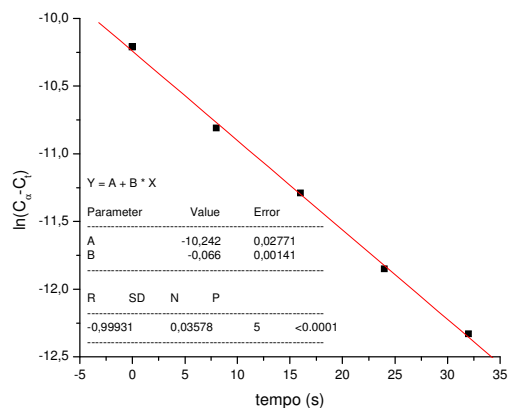
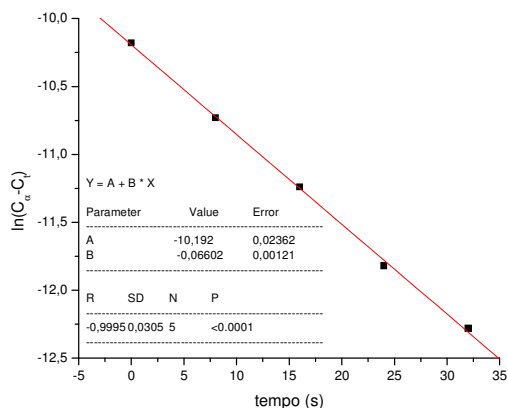
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Me-bipy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 , a 20°C . Concentração complexo/ligante (10^{-3} mol.L $^{-1}$): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

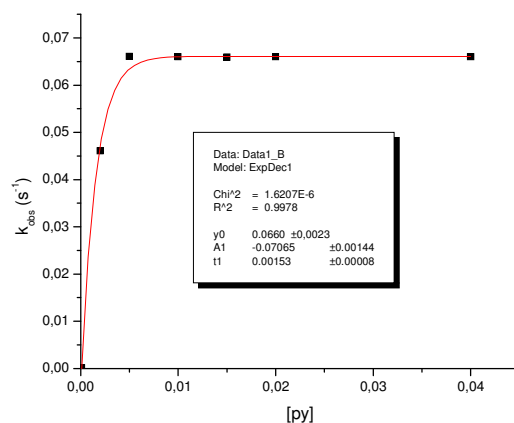
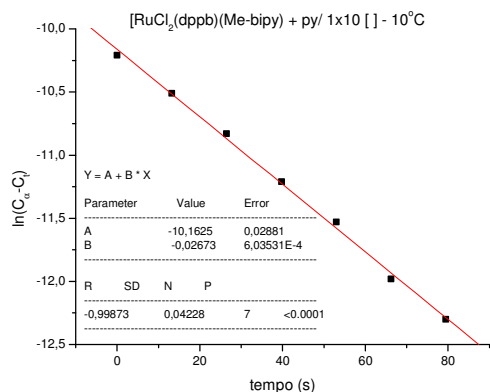
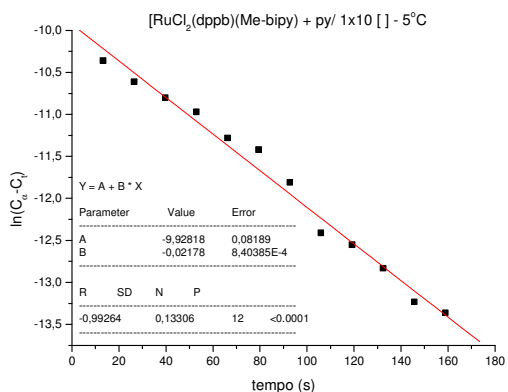


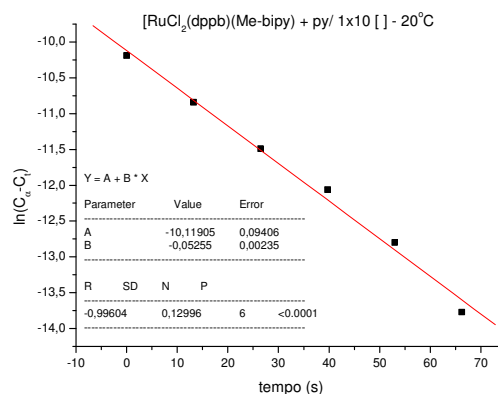
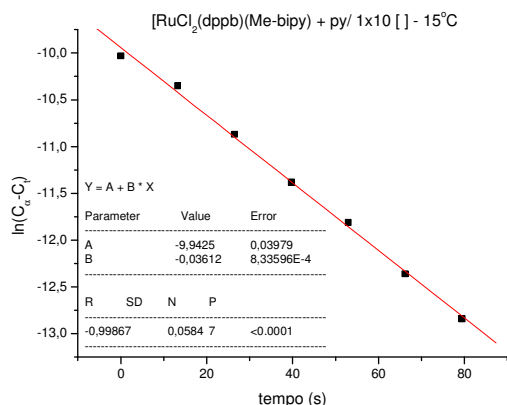
Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{Me-bipy})(\text{L})]^+$ sendo $\text{L} = \text{py}$ onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e 40×10^{-3} mol.L $^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1$ mol.L $^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)

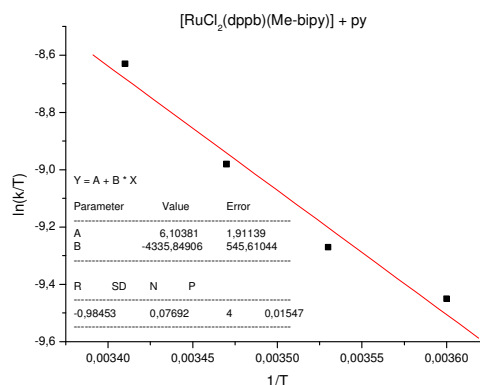
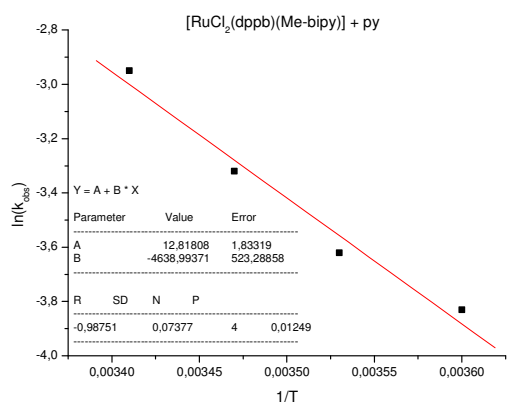
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(Me-bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante (1/10x10⁻³ mol.L⁻¹): T = (a) 5°C; (b) 10°C; (c) 15°C; (d) 20°C.



(a)

(b)

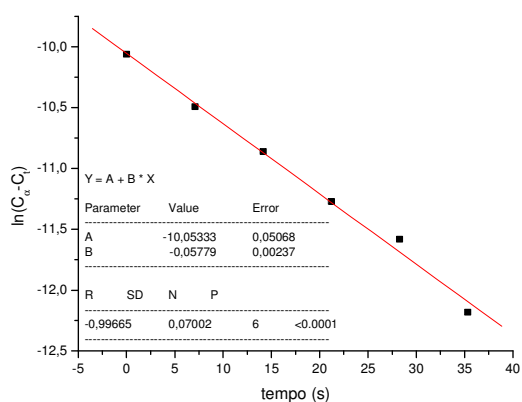
(a) Gráfico $\ln k_{obs}$ versus $1/T(K)$, em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ([py] = 10×10^{-3} mol.L⁻¹; *cis*-[RuCl₂(dppb)(Me-bipy)] = 10^{-3} mol.L⁻¹; T = 5, 10, 15 e 20°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*-[RuCl(dppb)(Me-bipy)(L)]⁺ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹

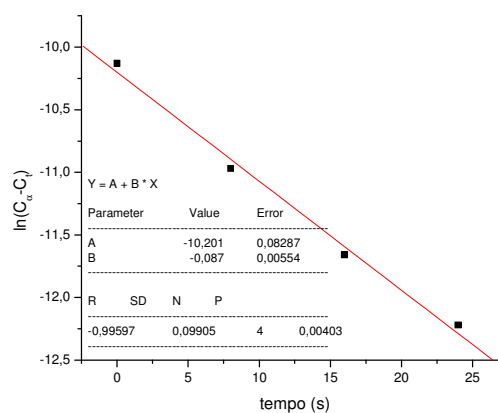
[RuCl(dppb)(Me-bipy)(L)] ⁺	py	4-pic
E_a^a	9,22(±1,04)	9,02(±1,22)
ΔG^\ddagger^a	19,07	19,02
ΔH^\ddagger^a	8,62(±1,08)	8,46(±1,22)
ΔS^\ddagger^b	-35,08(±3,80)	-35,43(±4,26)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(MeO-bipy)]

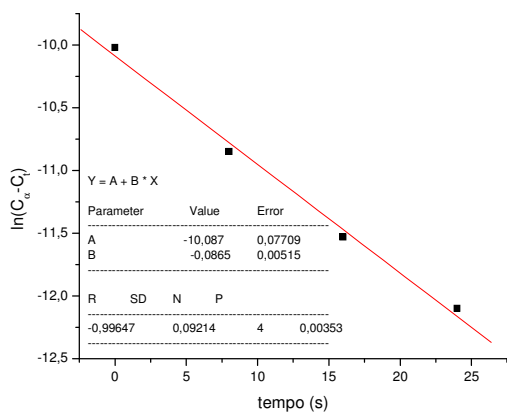
4-pic



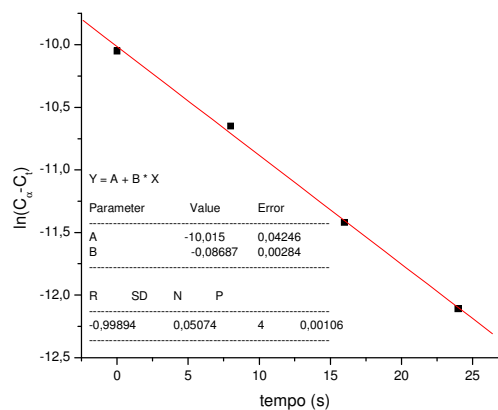
(a)



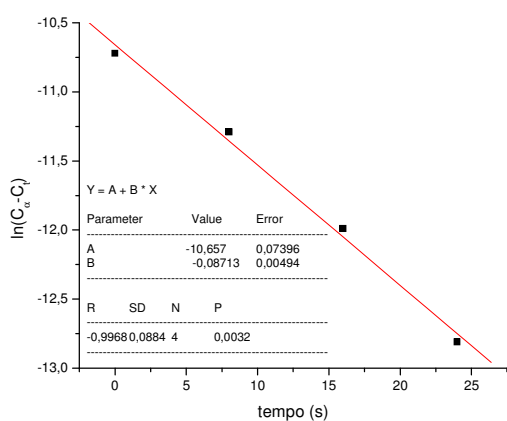
(b)



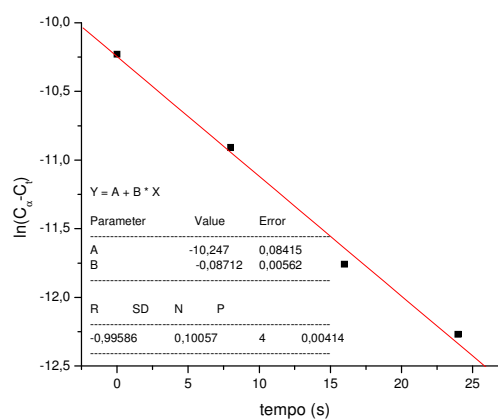
(c)



(d)



(e)



(f)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(MeO-bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10^3 mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

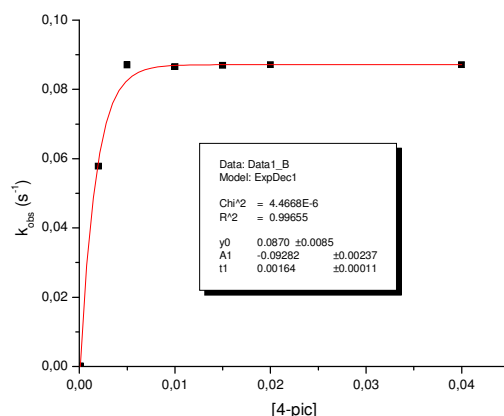
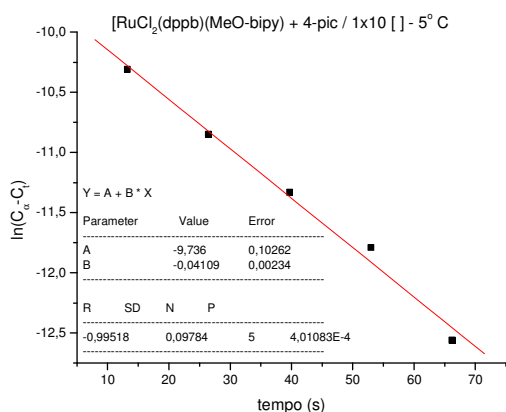
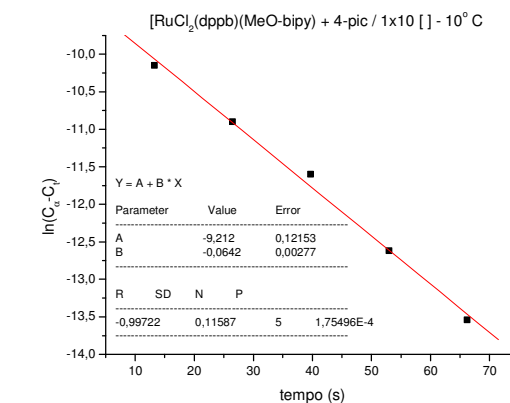


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{MeO-bipy})(\text{L})]^+$ sendo L = 4-pic onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e $40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

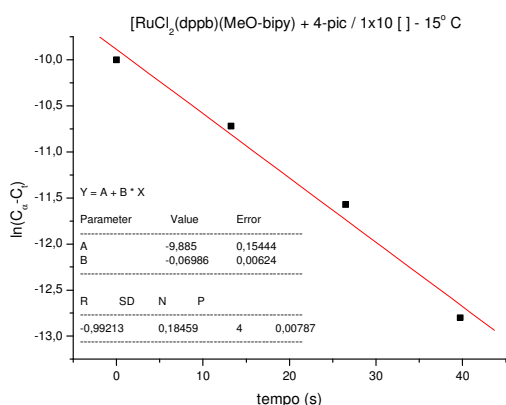
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



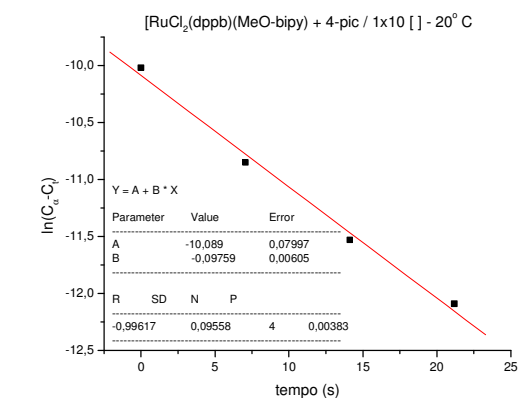
(a)



(b)

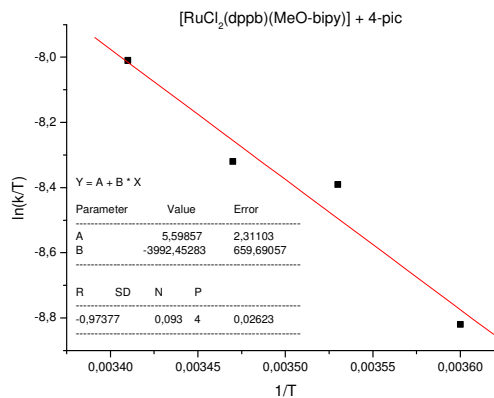
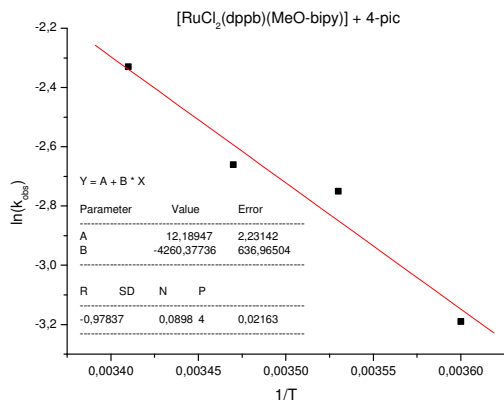


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeO-bipy})]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $T =$ (a) 5°C ; (b) 10°C ; (c) 15°C ; (d) 20°C .

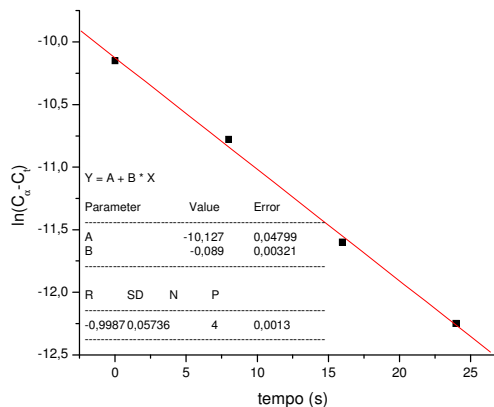
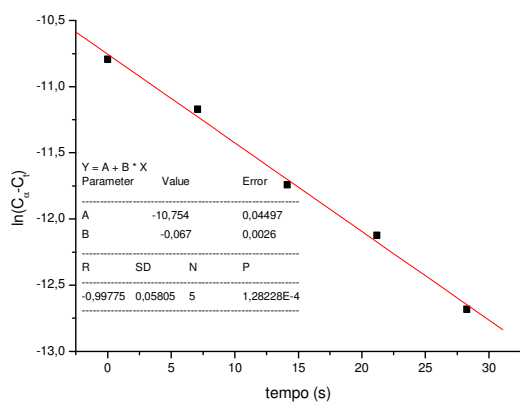


(a)

(b)

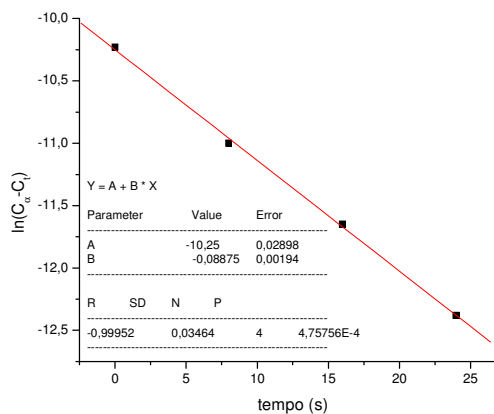
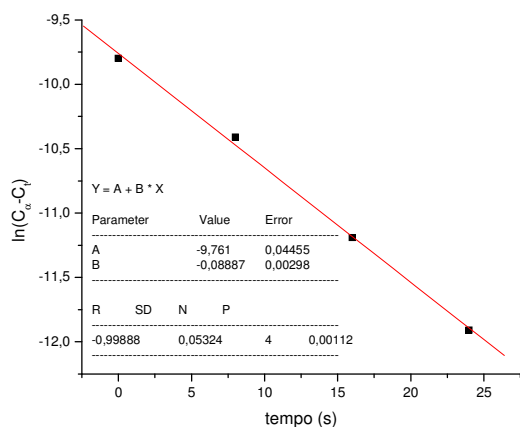
(a) Gráfico $\ln k_{obs}$ versus $1/T(K)$, em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, $[4-pic] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $cis-[RuCl_2(dppb)(MeO-bipy)] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; T = 5, 10, 15 e 20°C.

py



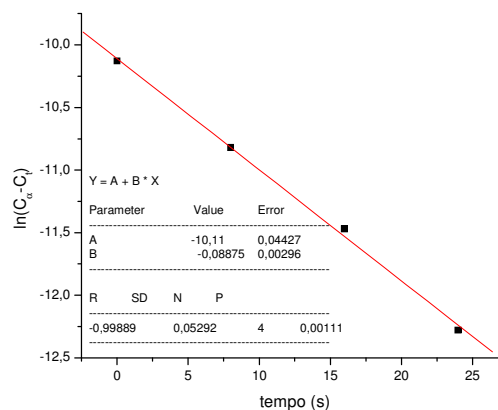
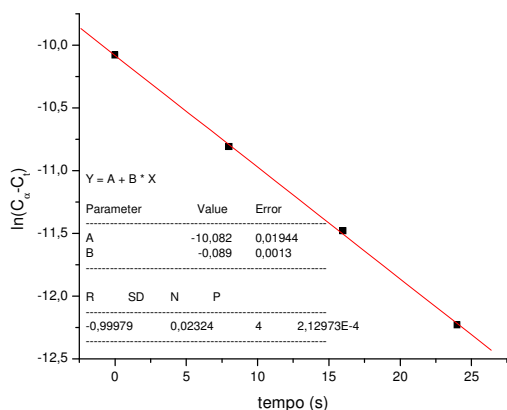
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeO-bipy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 , a 20°C . Concentração complexo/ligante (10^{-3} mol.L $^{-1}$): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

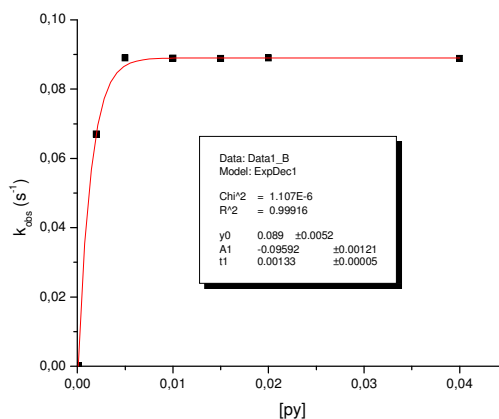
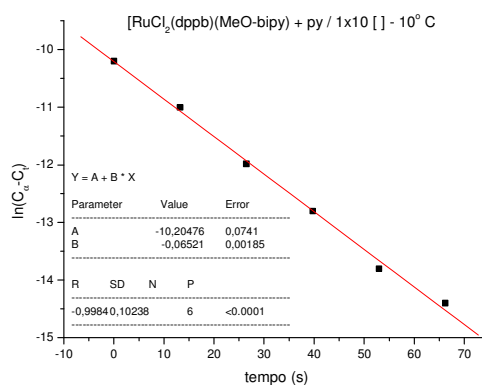
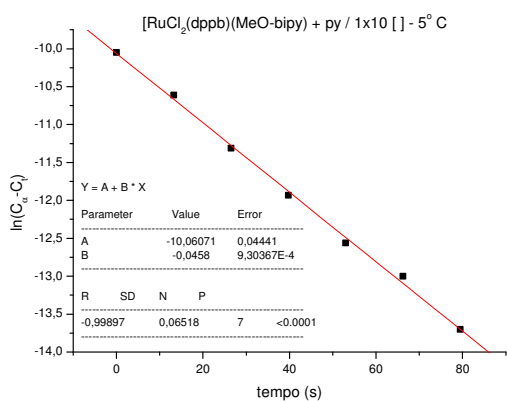


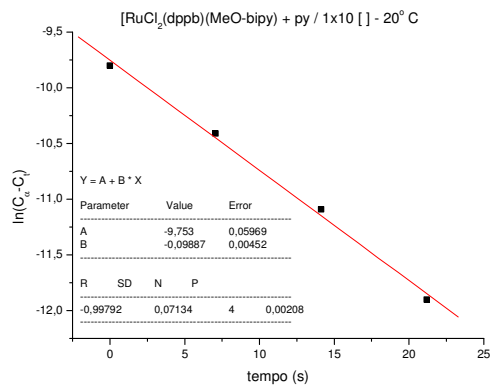
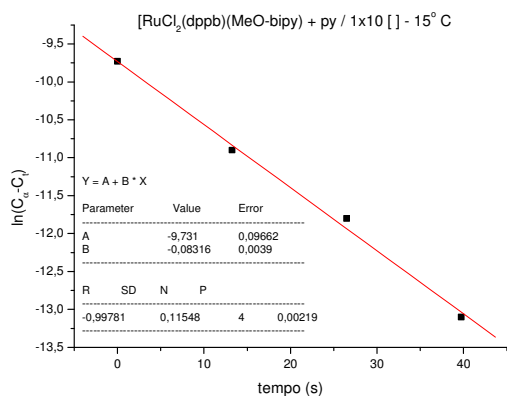
Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{MeO-bipy})(\text{L})]^+$ sendo L = py onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3}$ mol.L $^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20$ e 40×10^{-3} mol.L $^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1$ mol.L $^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)

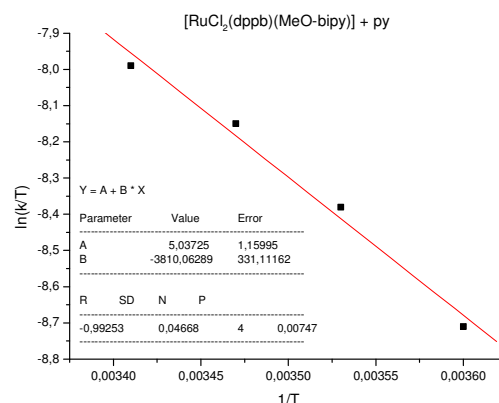
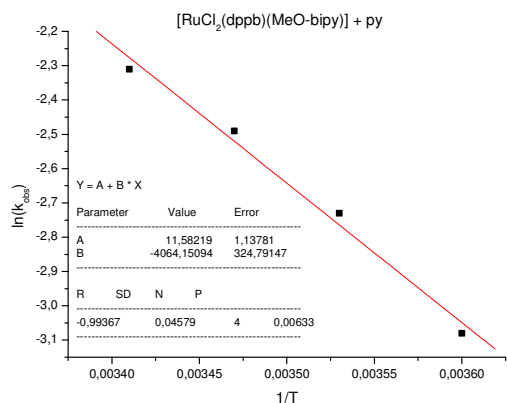
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(MeO-bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante (1/10X10⁻³ mol.L⁻¹): T = (a) 5°C; (b) 10°C; (c) 15°C; (d) 20°C.



(a)

(b)

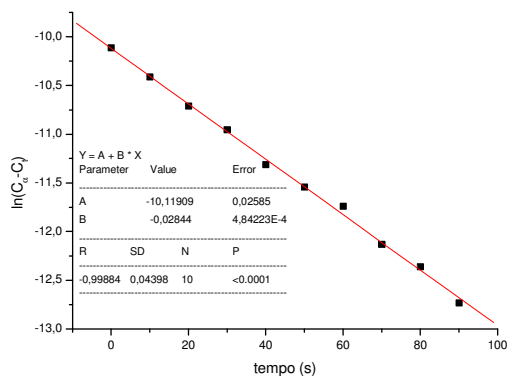
(a) Gráfico $\ln k_{obs}$ versus $1/T$ (K), em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ([py] = 10 x 10⁻³ mol.L⁻¹; *cis*-[RuCl₂(dppb)(MeO-bipy)] = 10⁻³ mol.L⁻¹; T = 5, 10, 15 e 20°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*-[RuCl(dppb)(MeO-bipy)(L)]⁺ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹

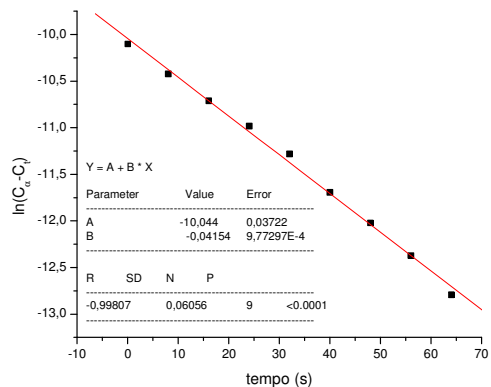
[RuCl(dppb)(MeO-bipy)(L)] ⁺	py	4-pic
E_a^a	8,08(±0,65)	8,47(±1,27)
$\Delta G^\ddagger a$	18,66	18,69
$\Delta H^\ddagger a$	7,57(±0,66)	7,93(±1,31)
$\Delta S^\ddagger b$	-37,20(±2,30)	-36,09(±4,60)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)]

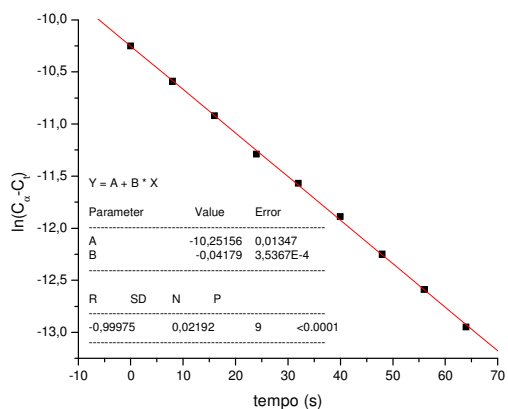
4-pic



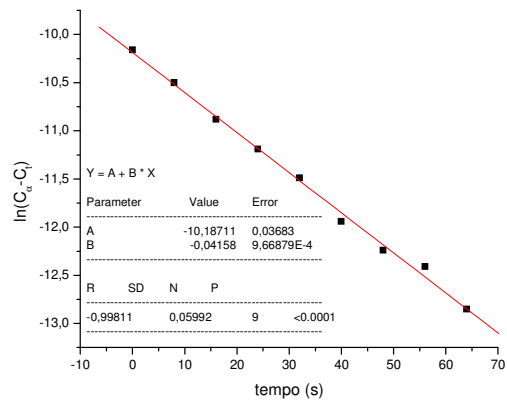
(a)



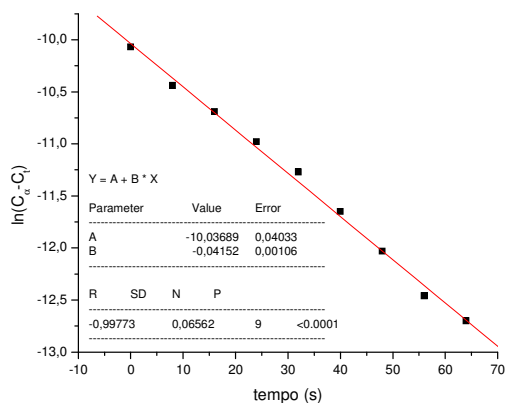
(b)



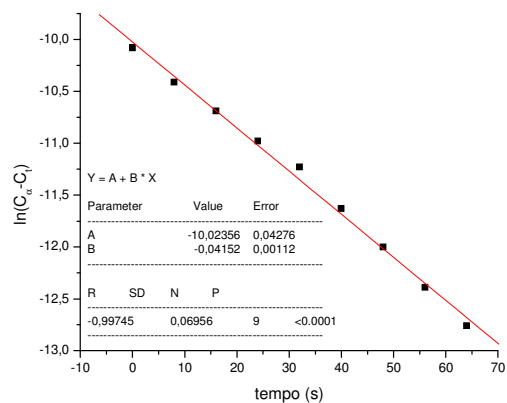
(c)



(d)



(e)



(f)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

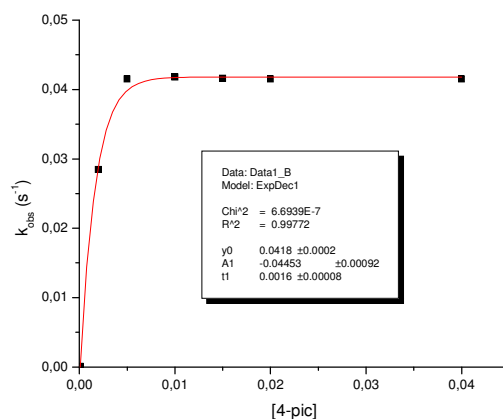
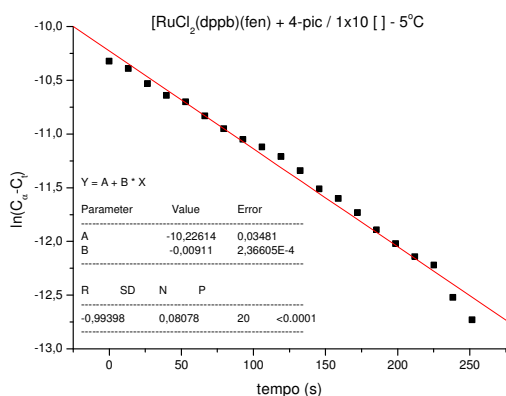
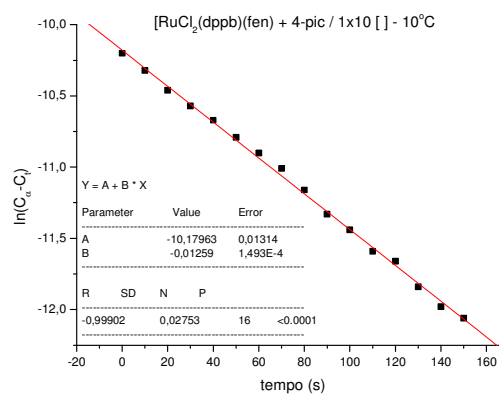


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppb)(fen)(L)]^+$ sendo L = 4-pic onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20$ e $40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

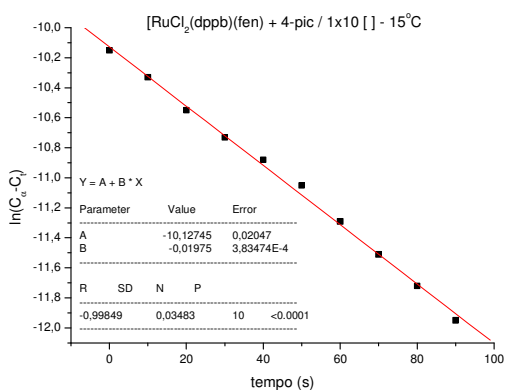
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



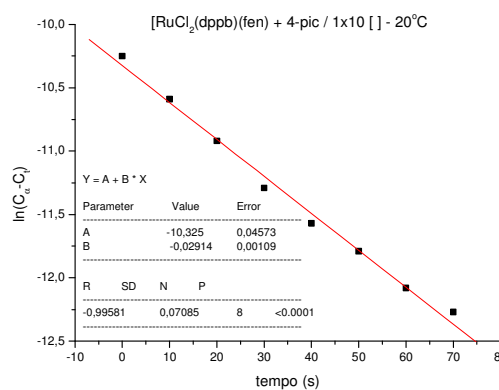
(a)



(b)

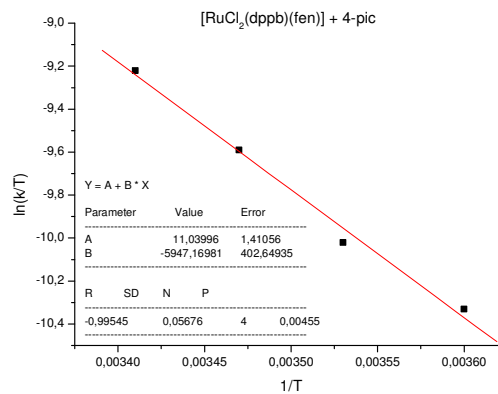
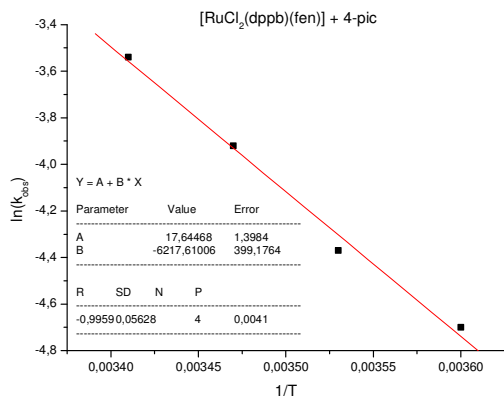


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[RuCl_2(dppb)(fen)]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $T =$ (a) 5°C ; (b) 10°C ; (c) 15°C ; (d) 20°C .

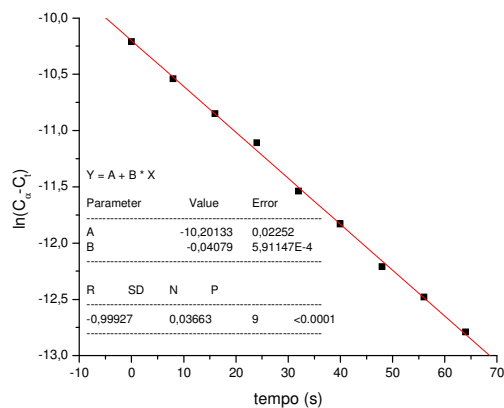
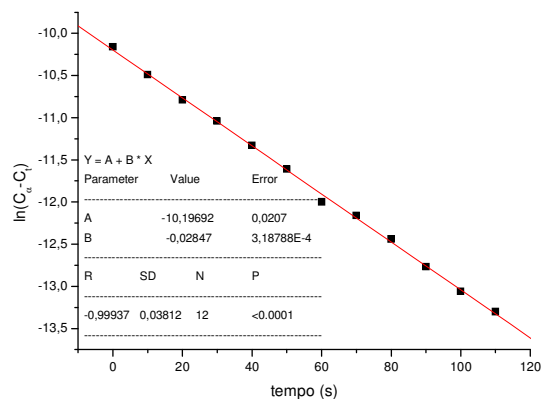


(a)

(b)

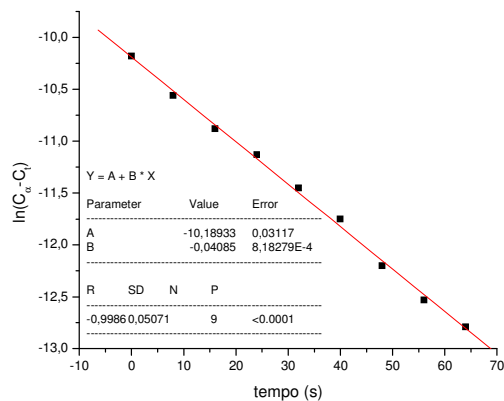
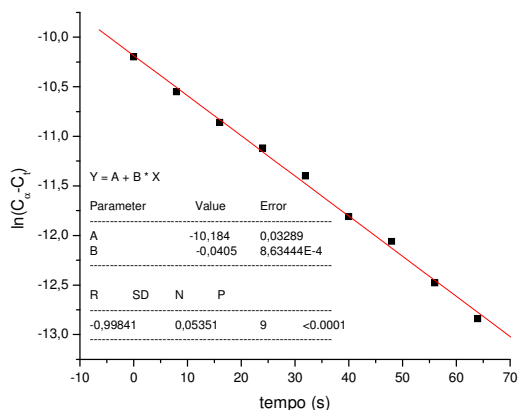
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ([4-pic] = $10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)] = $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 5, 10, 15$ e 20°C).

py



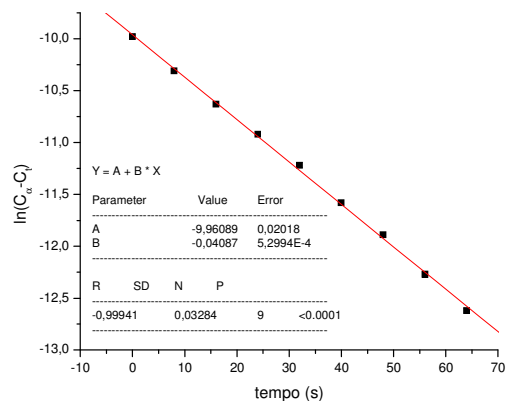
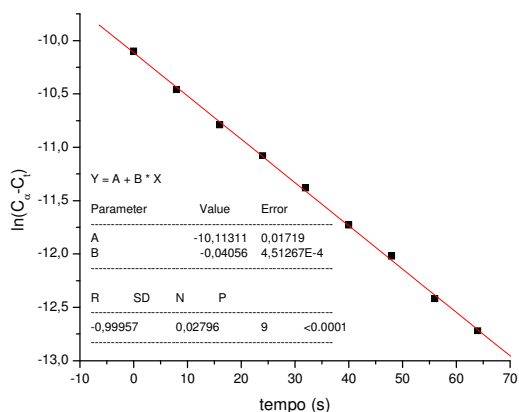
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 , a 20°C . Concentração complexo/ligante ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

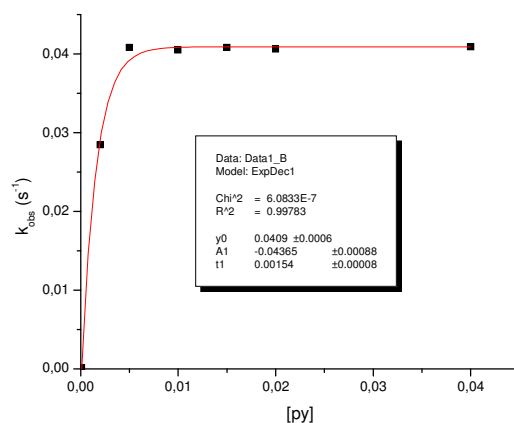
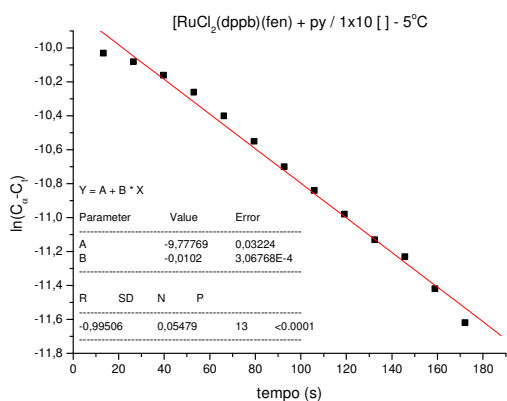
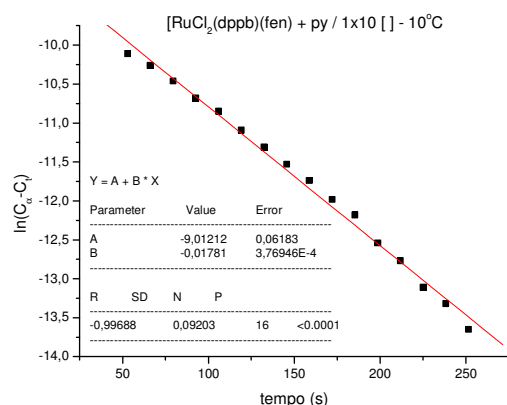


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(\text{L})]^+$ sendo $\text{L} = \text{py}$ onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20 \text{ e } 40 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl .

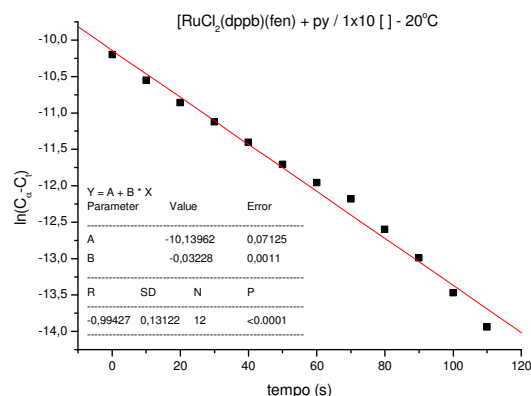
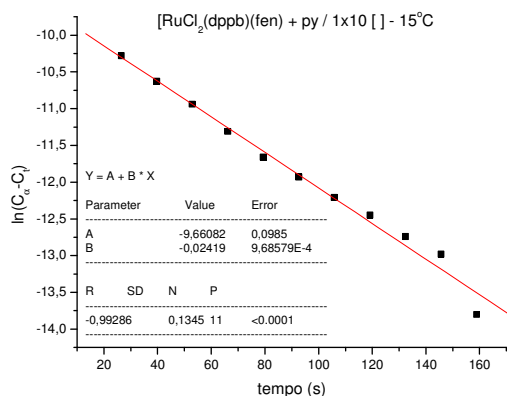
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)



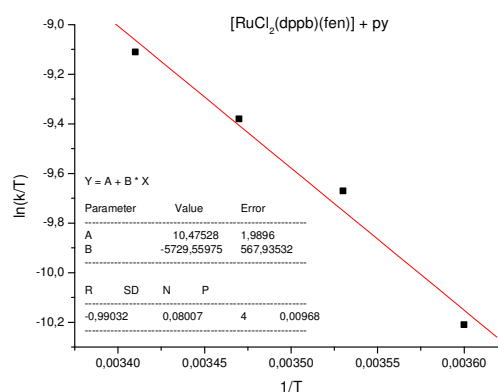
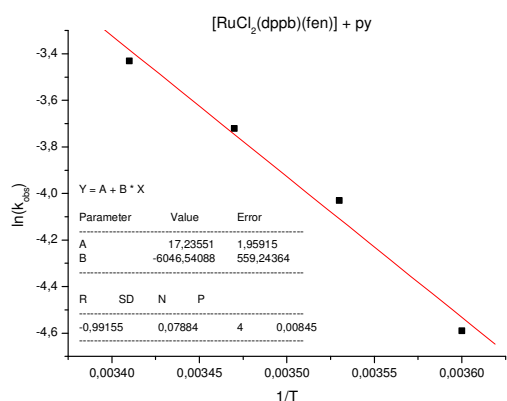
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): T = (a) 5°C; (b) 10°C; (c) 15°C; (d) 20°C.



(a)

(b)

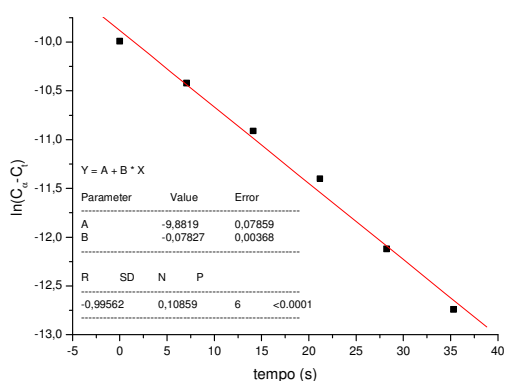
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ($[\text{py}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; T = 5, 10, 15 e 20°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*- $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(\text{L})]^+$ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol^{-1} , b) $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

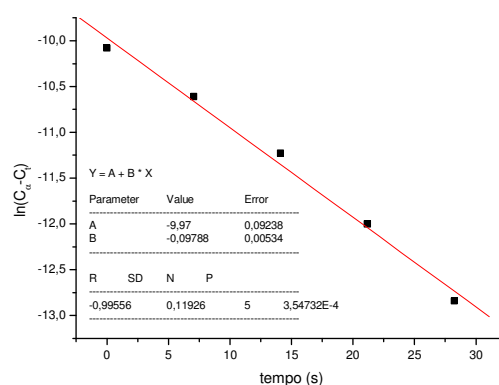
$[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{fen})(\text{L})]^+$	py	4-pic
E_a^a	12,02(±1,11)	12,36(±0,79)
$\Delta G^\ddagger a$	19,25	19,35
$\Delta H^\ddagger a$	11,39(±1,13)	11,82(±0,80)
$\Delta S^\ddagger b$	-26,40(±3,96)	-25,27(±2,80)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)]

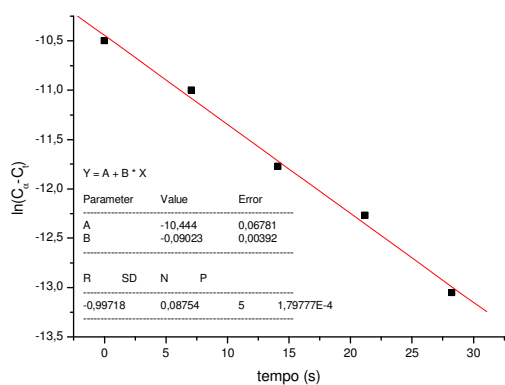
4-pic



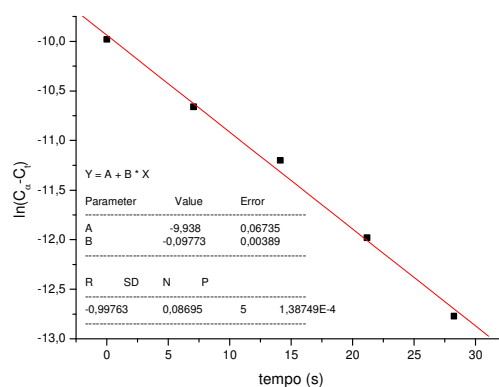
(a)



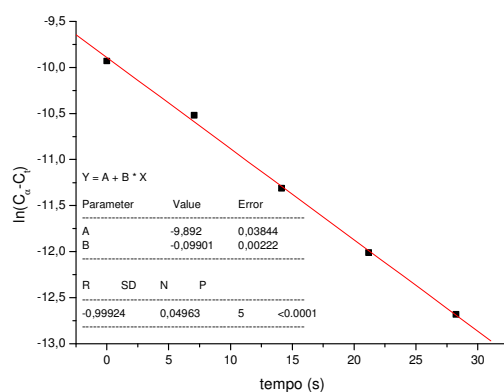
(b)



(c)



(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

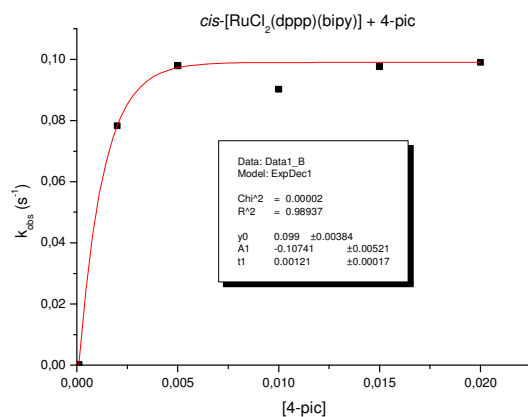
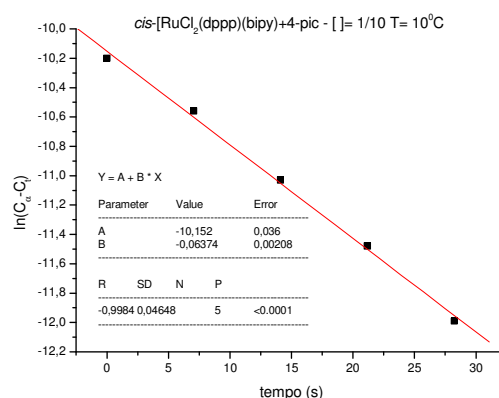
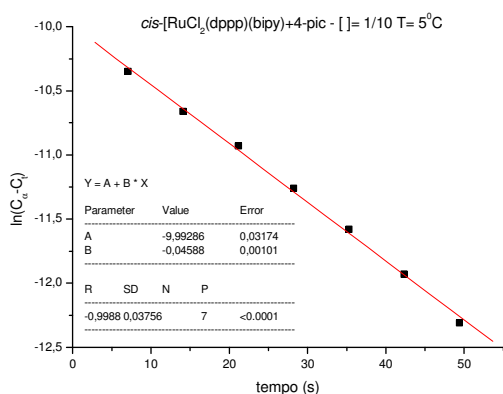


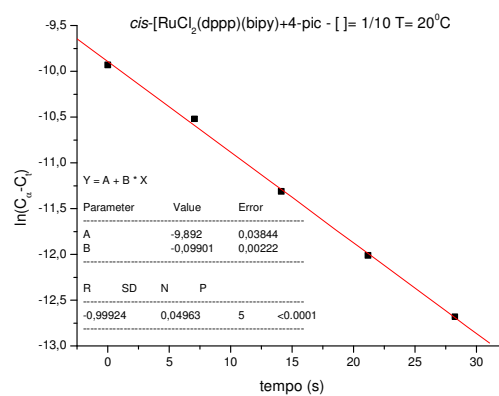
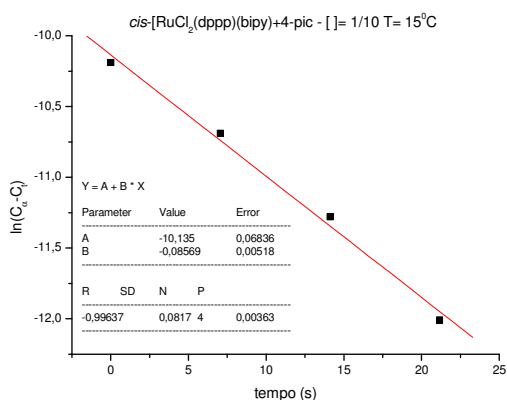
Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppp)(bipy)(L)]^+$ sendo L = 4-pic onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2, 5, 10, 15 \text{ e } 20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)

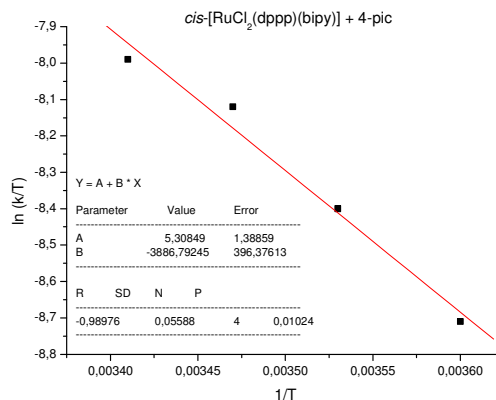
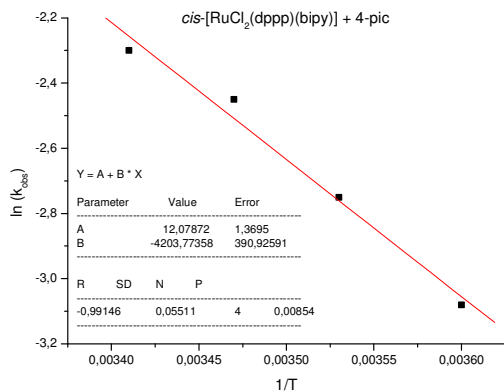
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $T =$ (a) 5°C ; (b) 10°C ; (c) 15°C ; (d) 20°C .

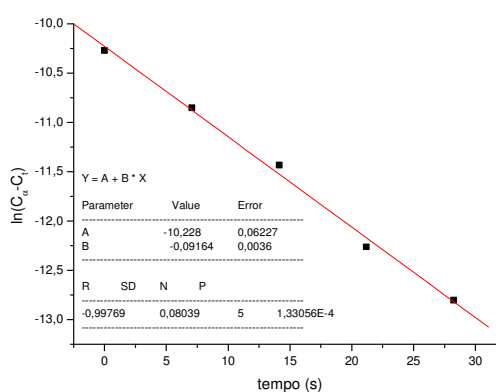
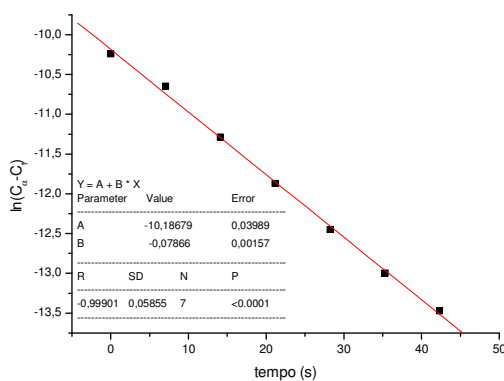


(a)

(b)

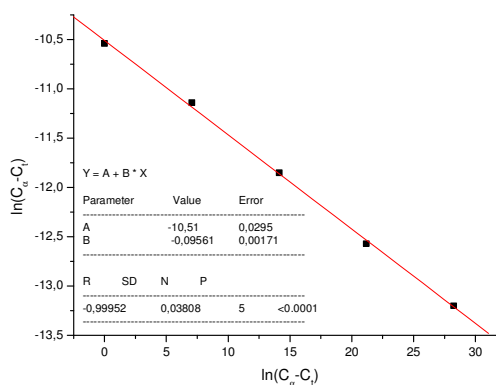
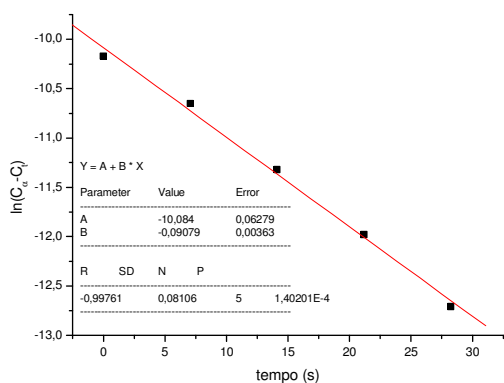
(a) Gráfico $\ln k_{obs}$ versus $1/T(K)$, em que $B =$ coeficiente angular $= -E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A =$ coeficiente linear $= \ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B =$ coeficiente angular $= -\Delta H^\ddagger/R$, ($[4-pic] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $cis-[RuCl_2(dppp)(bipy)] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 5, 10, 15, 20^\circ C$).

py



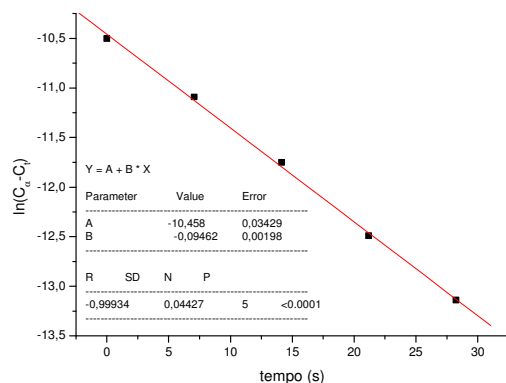
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

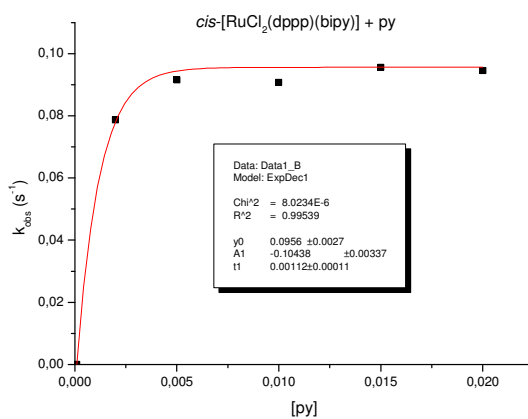
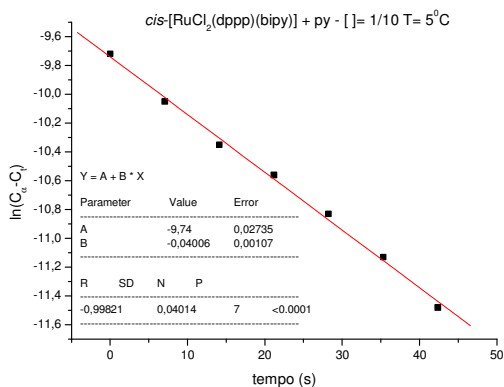
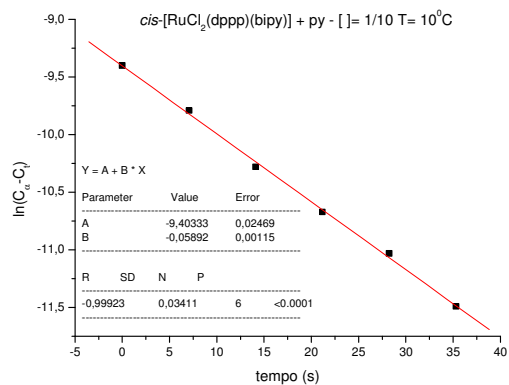


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo [RuCl(dppp)(bipy)(L)]⁺ sendo L = py onde [Ru] = 1X10⁻³ mol.L⁻¹ e [L] = 2, 5, 10, 15 e 20X10⁻³ mol.L⁻¹, T = 20°C, em CH₂Cl₂, 0,1 mol.L⁻¹ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

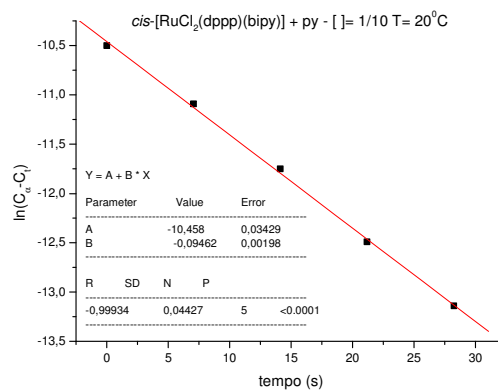
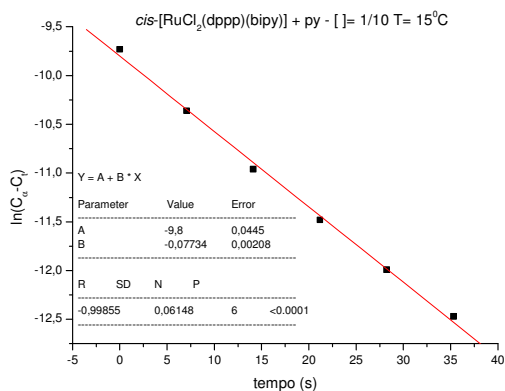
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)



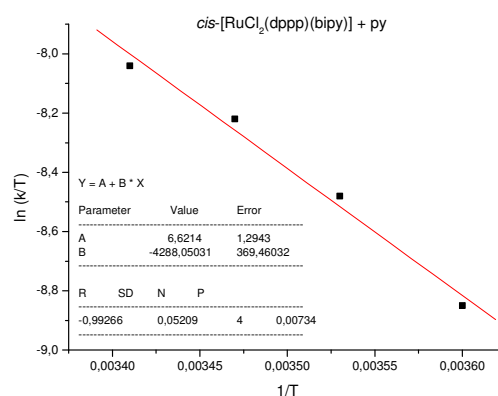
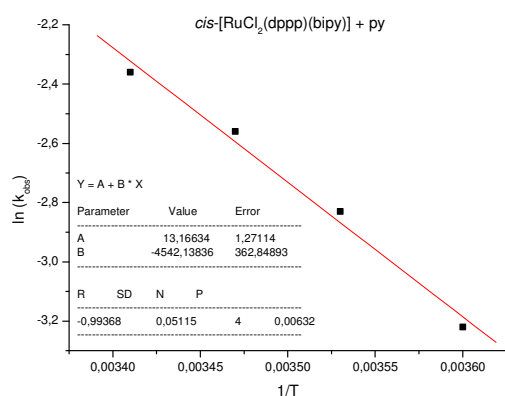
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{bipy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): T = (a) 5°C ; (b) 10°C ; (c) 15°C ; (d) 20°C .



(a)

(b)

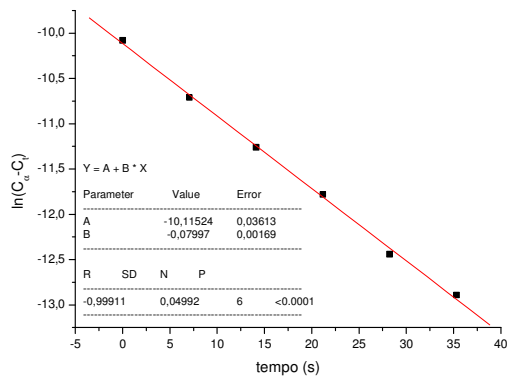
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T(\text{K})$, em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ($[\text{py}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{bipy})] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; T = 5, 10, 15, 20°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*- $[\text{RuCl}(\text{dppp})(\text{bipy})(\text{L})]^+$ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol^{-1} , b) $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

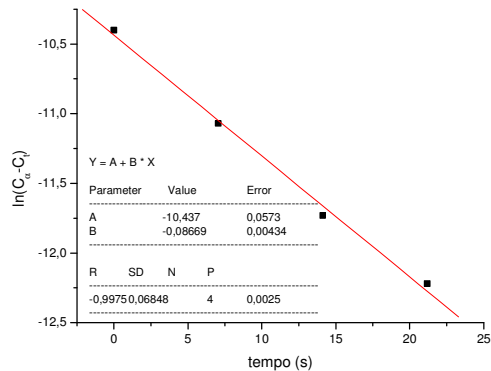
$[\text{RuCl}(\text{dppp})(\text{bipy})(\text{L})]^+$	py	4-pic
E_a^a	9,03(\pm 0,72)	8,35(\pm 0,78)
ΔG^\ddagger^a	18,67	18,65
ΔH^\ddagger^a	8,52(\pm 0,73)	7,72(\pm 0,79)
ΔS^\ddagger^b	-34,06(\pm 2,57)	-36,66(\pm 2,76)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)]

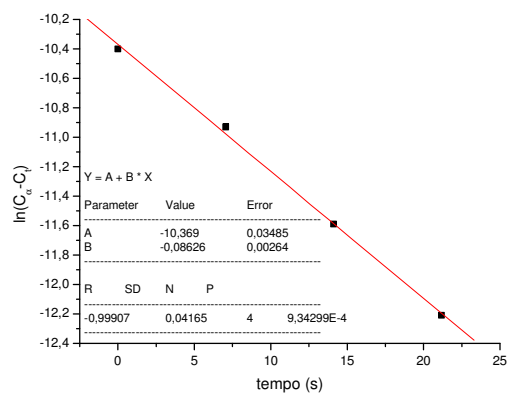
4-pic



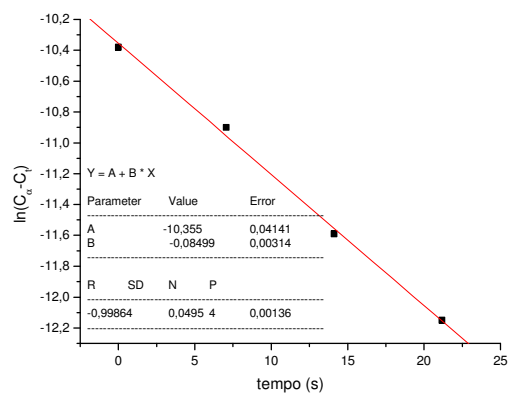
(a)



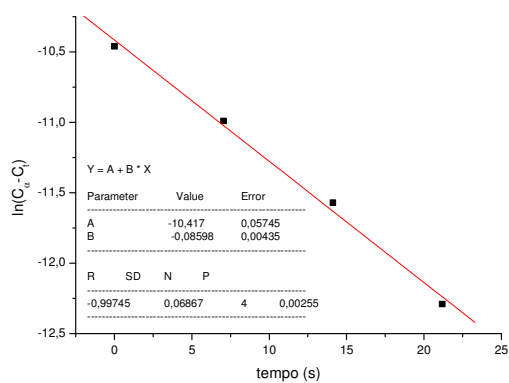
(b)



(c)



(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

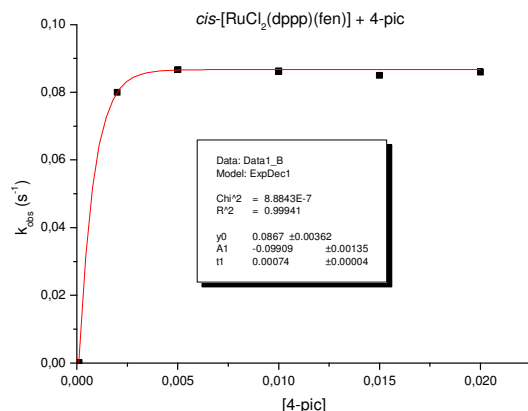
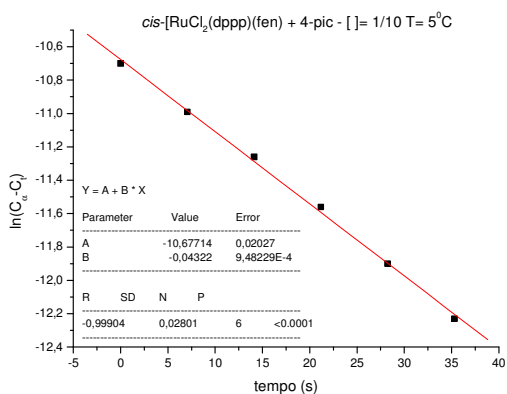
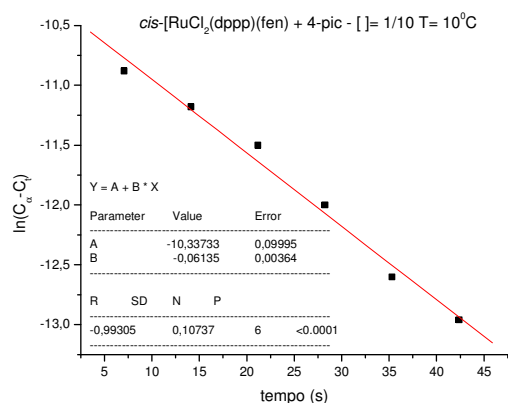


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppp)(fen)(L)]^+$ sendo L = 4-pic onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2, 5, 10, 15 \text{ e } 20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

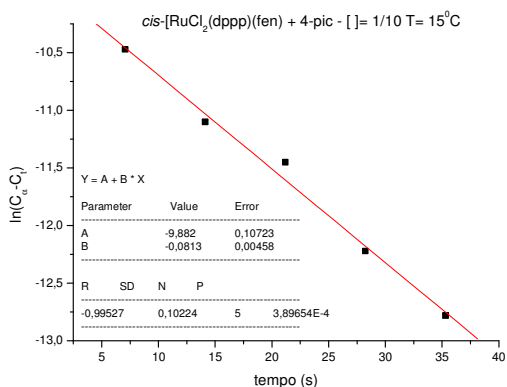
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



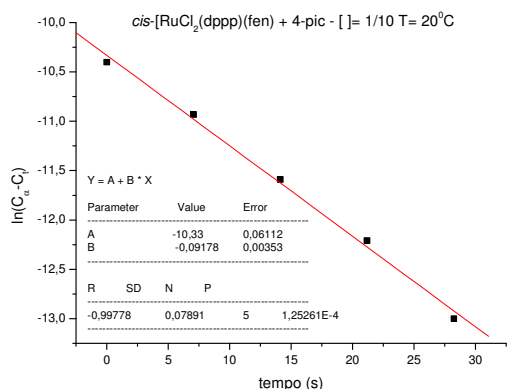
(a)



(b)

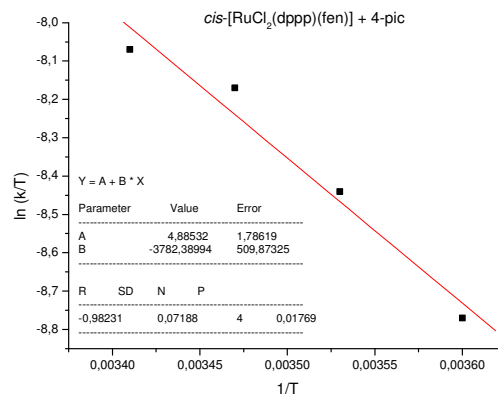
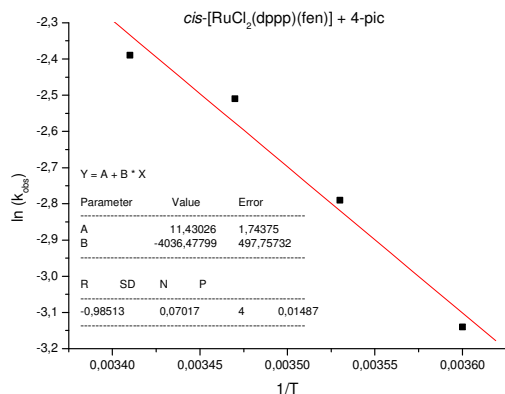


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo $cis-[RuCl_2(dppp)(fen)]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $T = (a) 5^\circ\text{C}; (b) 10^\circ\text{C}; (c) 15^\circ\text{C}; (d) 20^\circ\text{C}$.

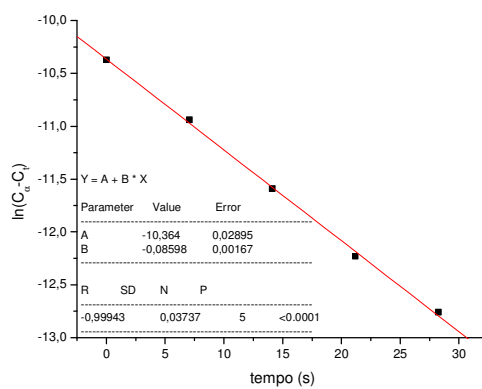
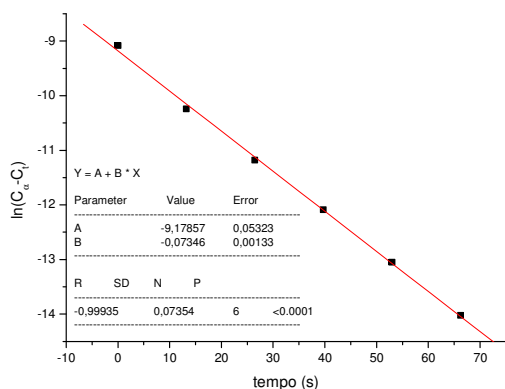


(a)

(b)

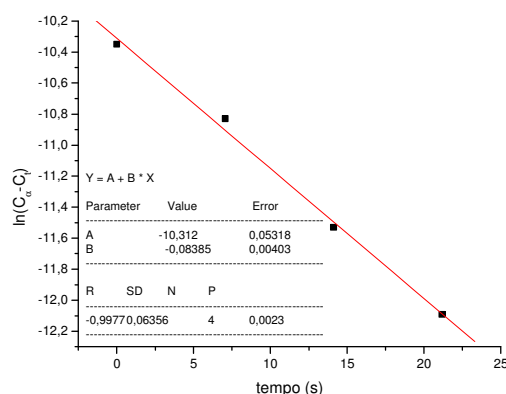
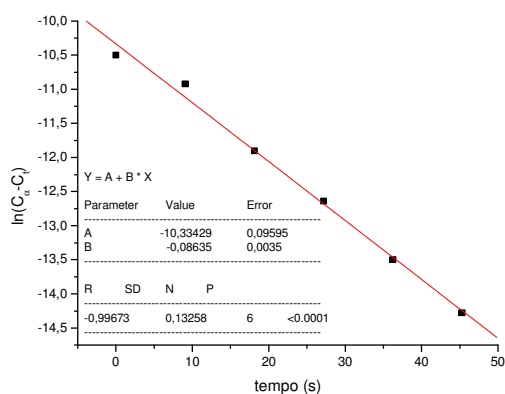
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(k_b/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, $[4\text{-pic}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{cis-[RuCl}_2(\text{dppp})(\text{fen})] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; T = 5, 10, 15 e 20°C).

py



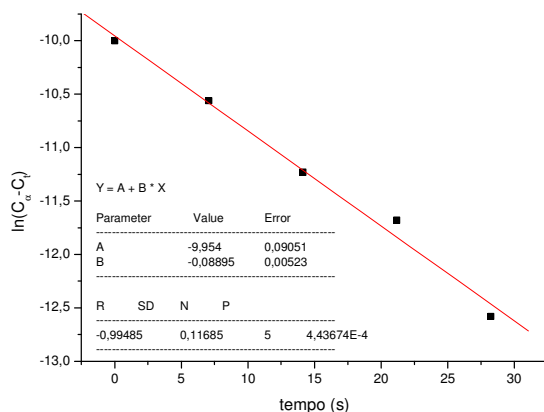
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

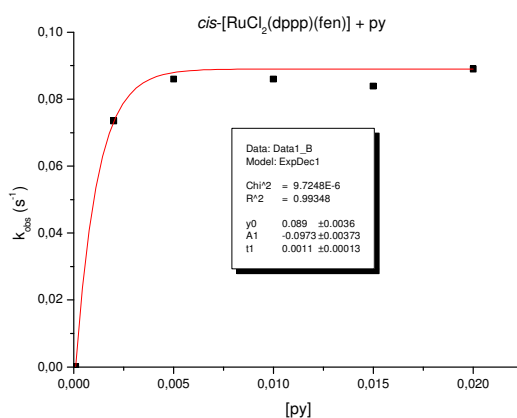
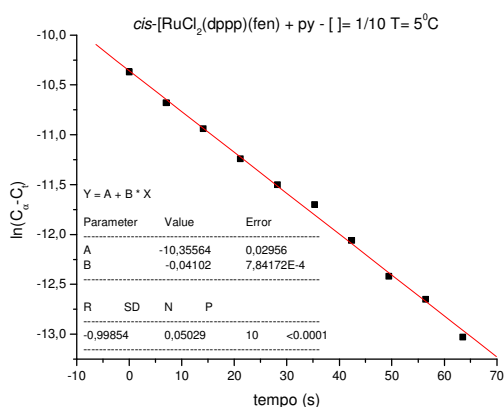
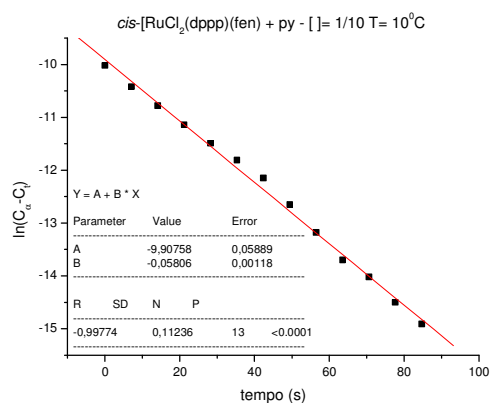


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo [RuCl(dppp)(fen)(L)]⁺ sendo L = py onde [Ru] = 1X10⁻³ mol.L⁻¹ e [L] = 2, 5, 10, 15, 20X10⁻³ mol.L⁻¹, T = 20°C, em CH₂Cl₂, 0,1 mol.L⁻¹ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

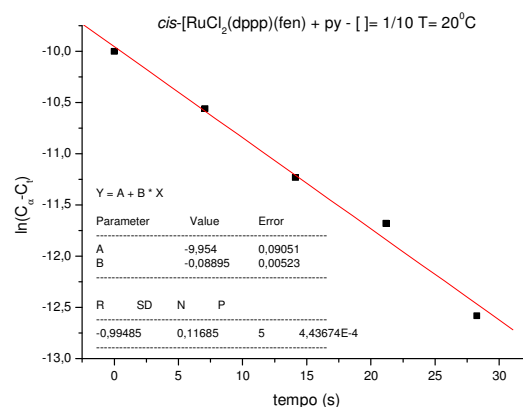
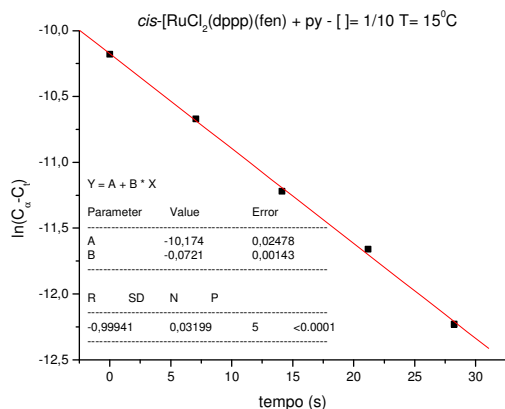
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)



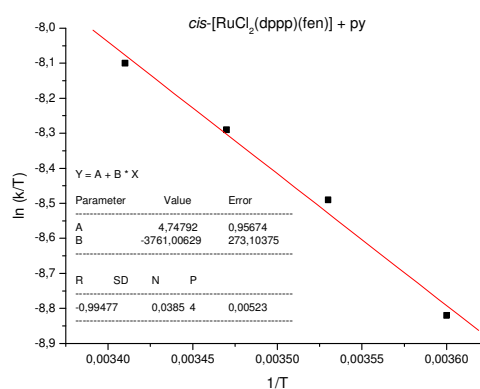
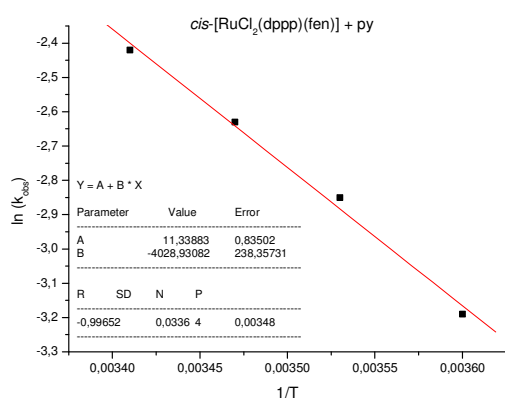
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante (1/10X10⁻³ mol.L⁻¹): T = (a) 5°C; (b) 10°C; (c) 15°C; (d) 20°C.



(a)

(b)

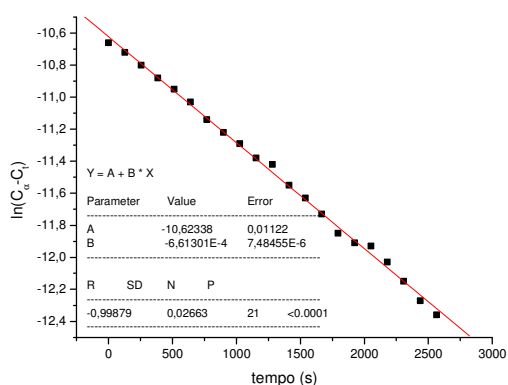
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ([py] = 10×10^{-3} mol.L⁻¹; *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)] = 10^{-3} mol.L⁻¹; T = 5, 10, 15 e 20°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*-[RuCl(dppp)(fen)(L)]⁺ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹

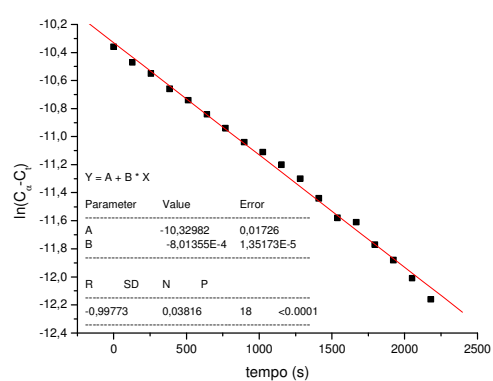
[RuCl(dppp)(fen)(L)] ⁺	py	4-pic
E _a ^a	8,01(±0,47)	8,02(±0,99)
ΔG ^{‡a}	18,73	18,69
ΔH ^{‡a}	7,47(±0,54)	7,52(±1,01)
ΔS ^{‡b}	-37,78(±1,90)	-37,51(±3,55)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)]

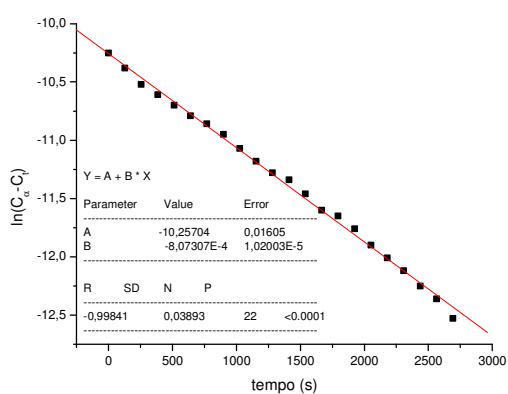
4-pic



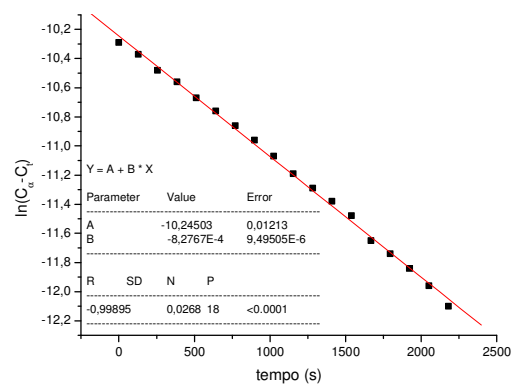
(a)



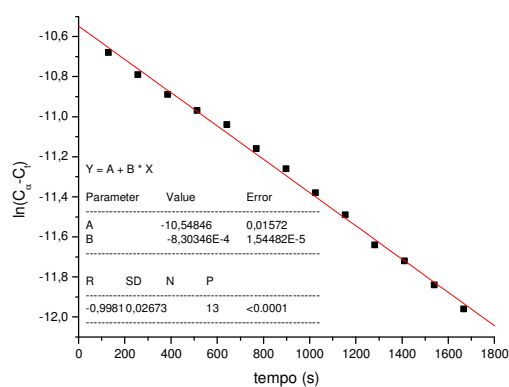
(b)



(c)



(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

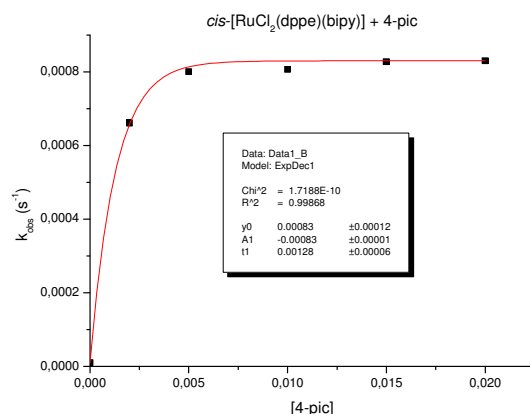
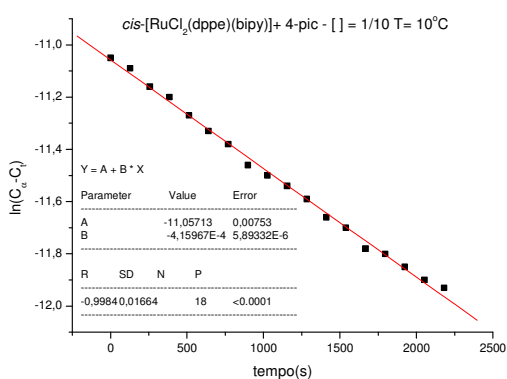
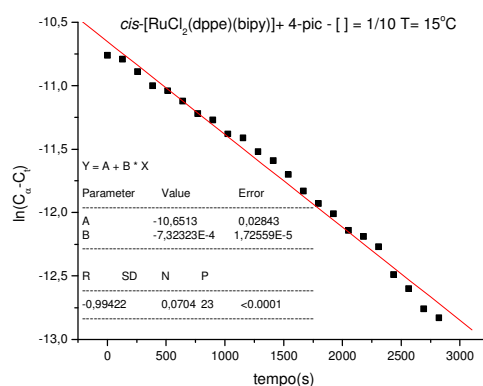


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppe)(bipy)(L)]^+$ sendo L = 4-pic onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

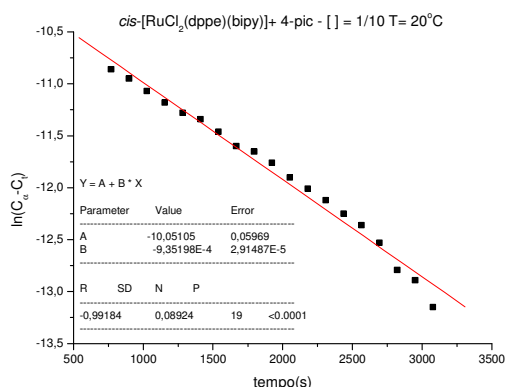
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



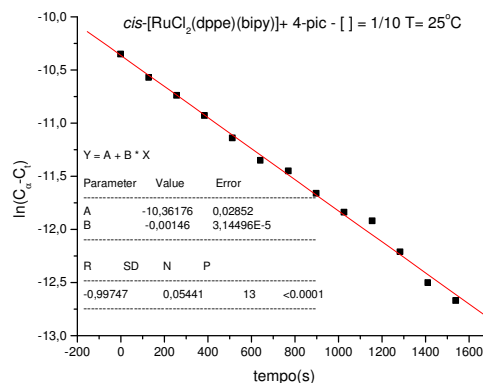
(a)



(b)

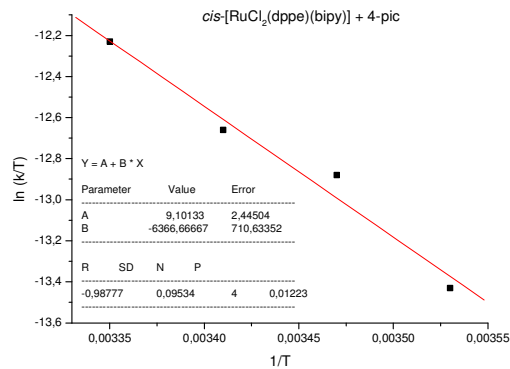
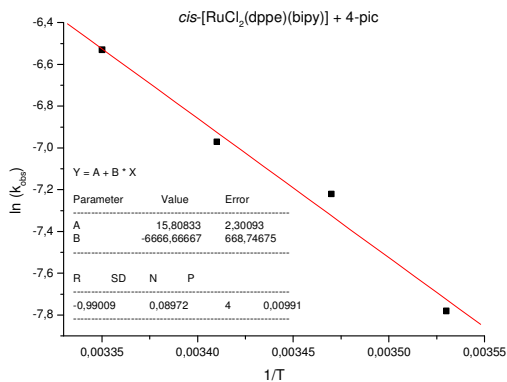


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $T =$ (a) 10°C ; (b) 15°C ; (c) 20°C ; (d) 25°C .

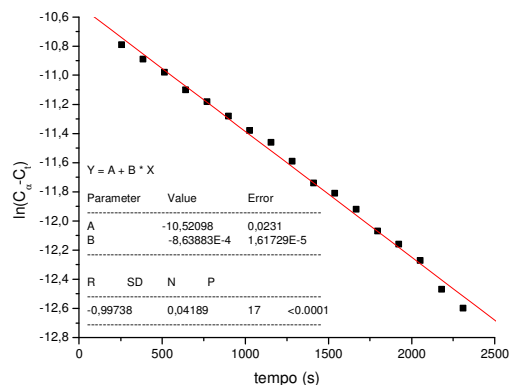
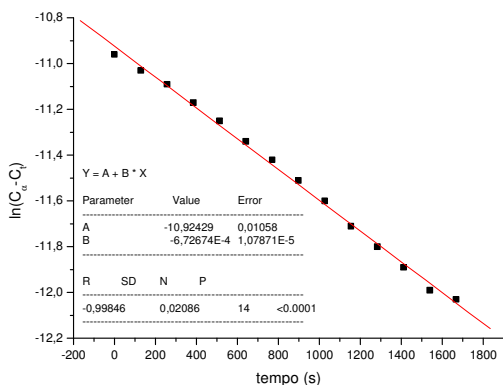


(a)

(b)

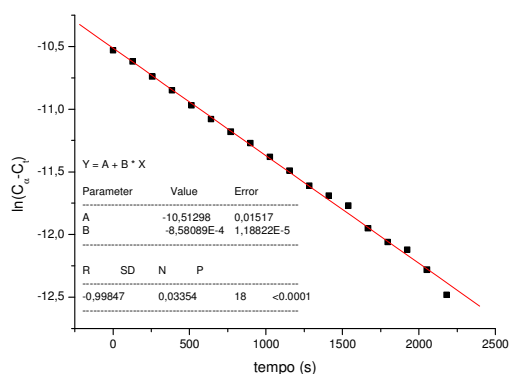
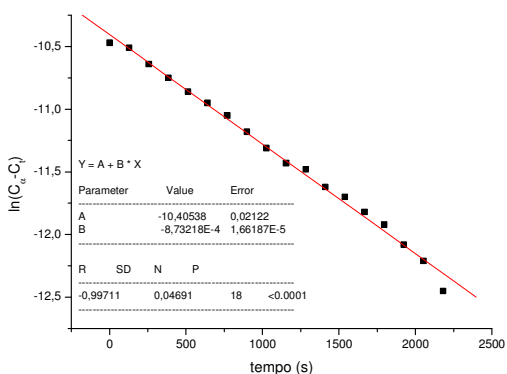
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que $B = \text{coeficiente angular} = -E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A = \text{coeficiente linear} = \ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B = \text{coeficiente angular} = -\Delta H^\ddagger/R$, ([4-pic] = $10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] = $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 10, 15, 20 \text{ e } 25^\circ\text{C}$).

py



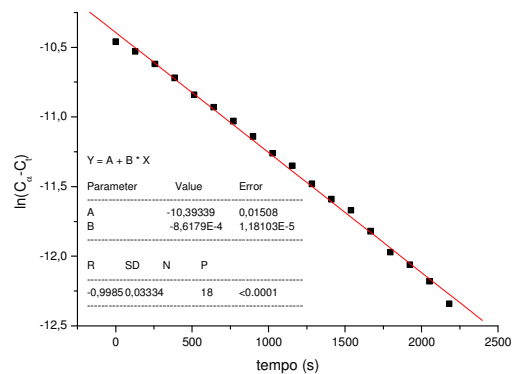
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

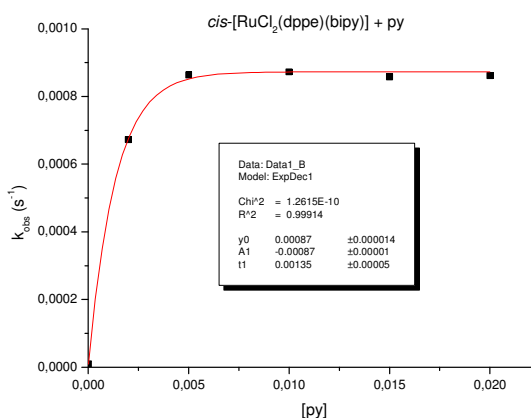
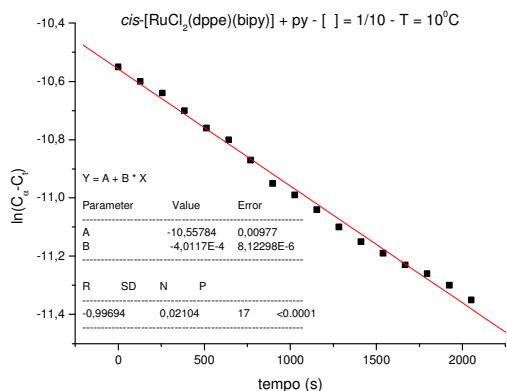
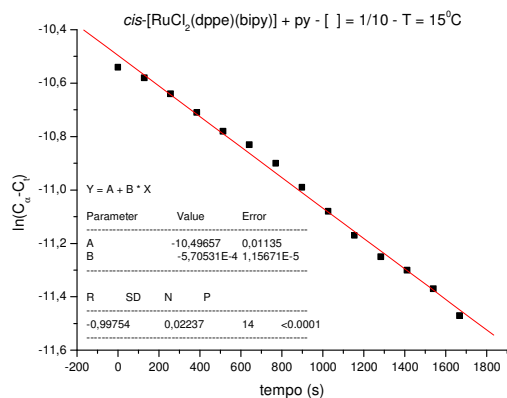


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo [RuCl(dppe)(bipy)(L)]⁺ sendo L = py onde [Ru] = 1X10⁻³ mol.L⁻¹ e [L] = 2, 5, 10, 15 e 20X10⁻³ mol.L⁻¹, T = 20°C, em CH₂Cl₂, 0,1 mol.L⁻¹ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

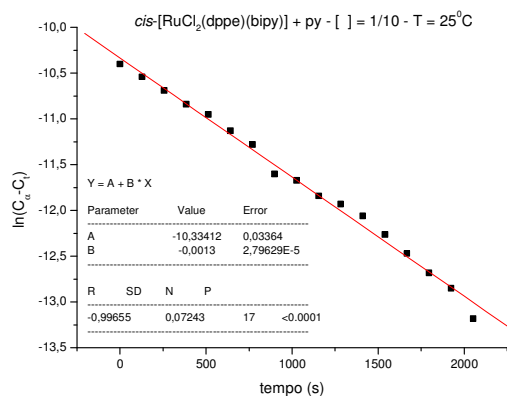
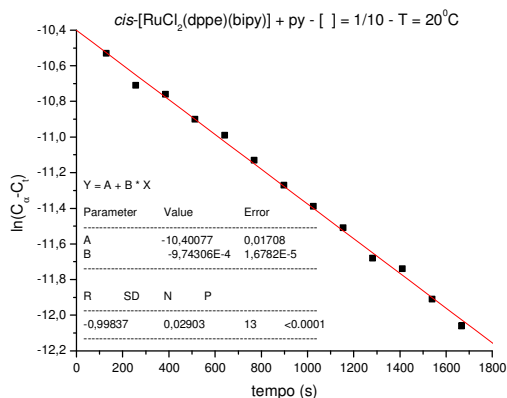
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)



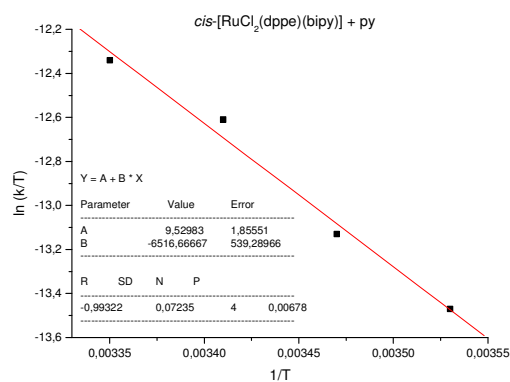
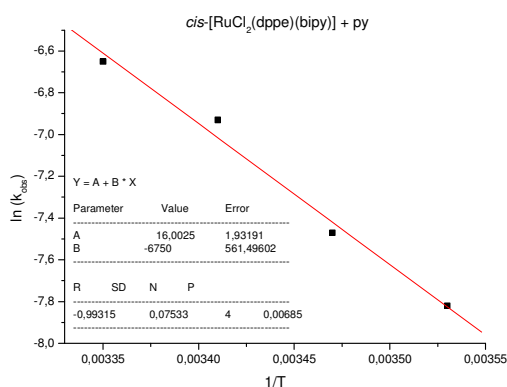
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$ pelo ligante py , em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante $(1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$: T = (a) 10°C ; (b) 15°C ; (c) 20°C ; (d) 25°C .



(a)

(b)

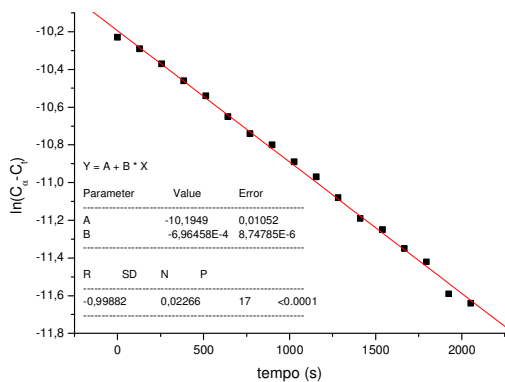
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T(\text{K})$, em que $B =$ coeficiente angular $= -E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A =$ coeficiente linear $= \ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B =$ coeficiente angular $= -\Delta H^\ddagger/R$, $[\text{py}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; T = 10, 15, 20 e 25°C .

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo $cis\text{-}[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{bipy})(\text{L})]^+$ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol^{-1} , b) $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

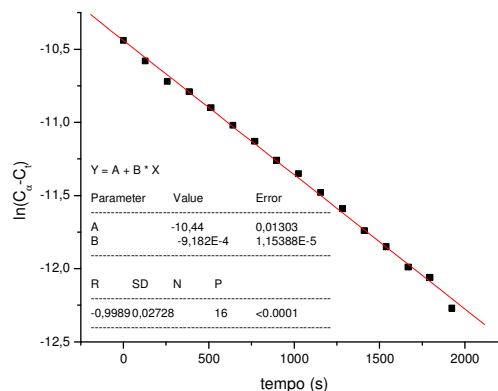
$[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{bipy})(\text{L})]^+$	py	4-pic
E_a^a	13,41(\pm 1,12)	13,25(\pm 1,33)
ΔG^\ddagger^a	21,38	21,33
ΔH^\ddagger^a	12,95(\pm 1,07)	12,65(\pm 1,41)
ΔS^\ddagger^b	-28,28(\pm 3,69)	-29,12(\pm 4,85)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)]

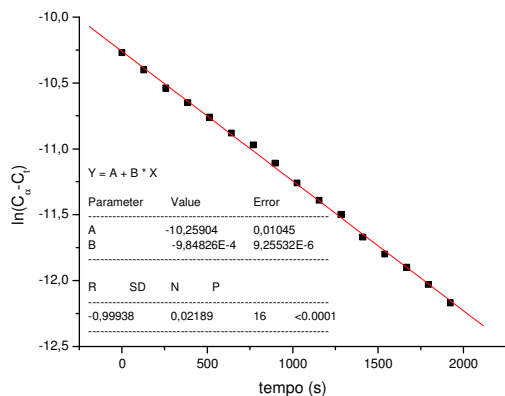
4-pic



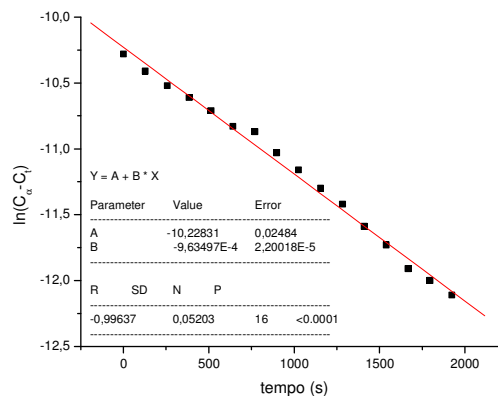
(a)



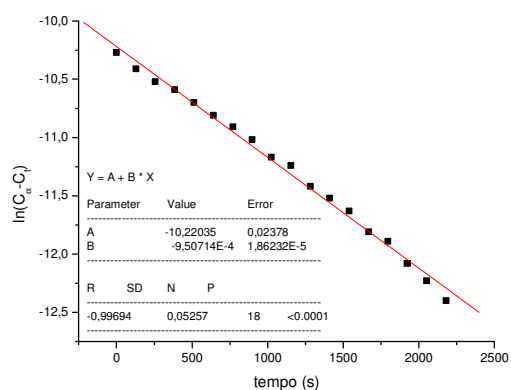
(b)



(c)



(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

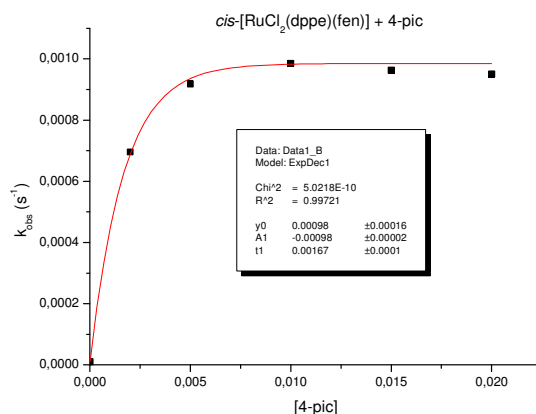
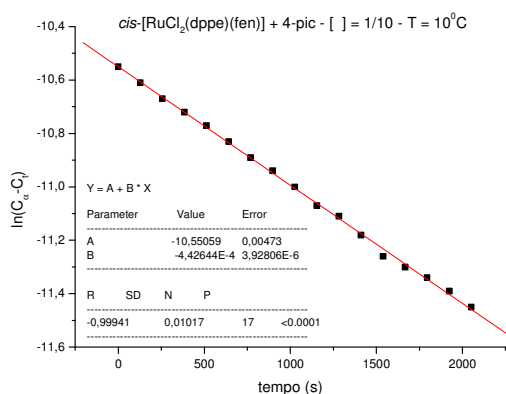
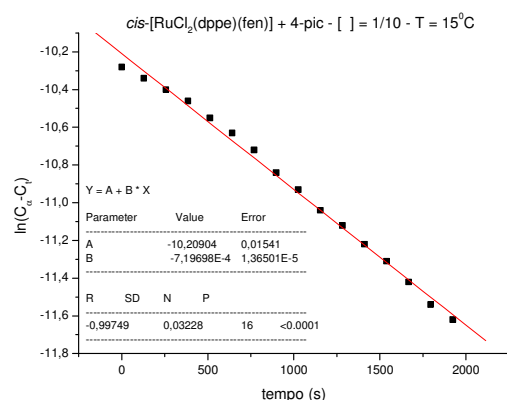


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppe)(fen)(L)]^+$ sendo L = 4-pic onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2, 5, 10, 15 \text{ e } 20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

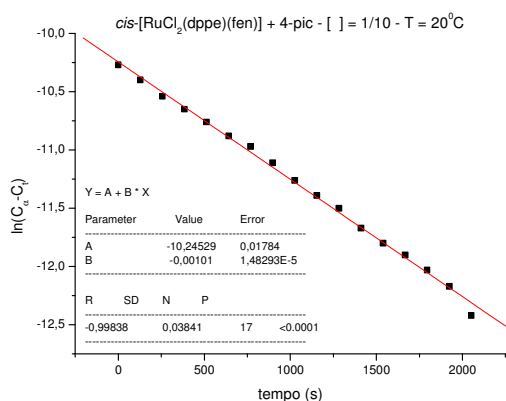
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



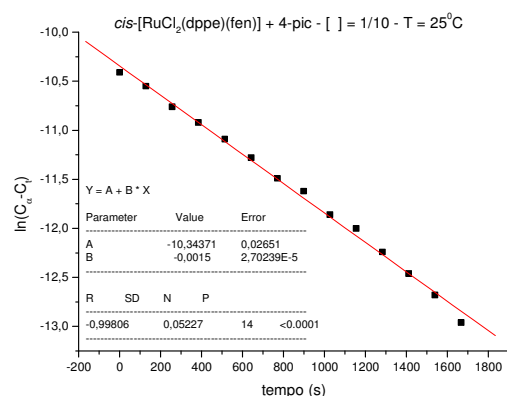
(a)



(b)

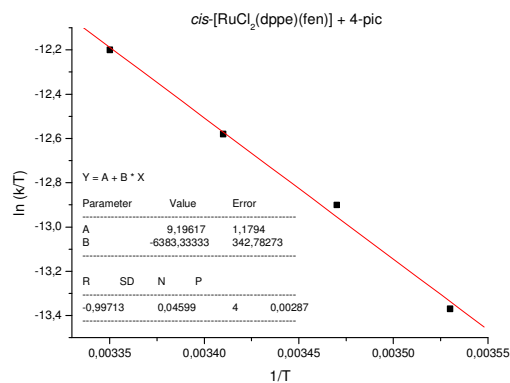
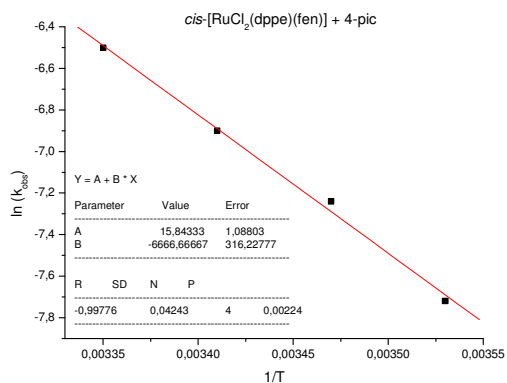


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $T =$ (a) 10°C ; (b) 15°C ; (c) 20°C ; (d) 25°C .

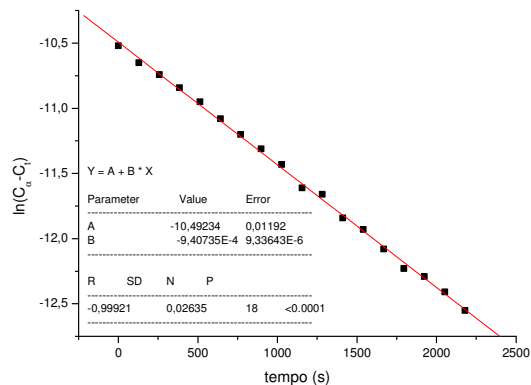
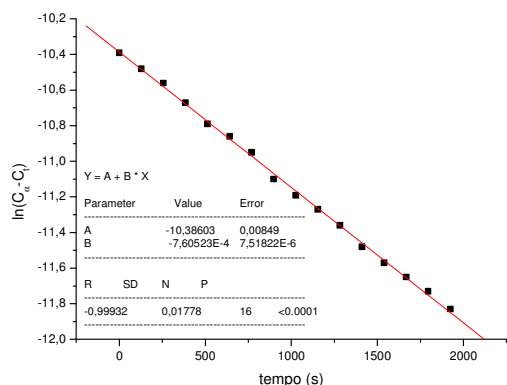


(a)

(b)

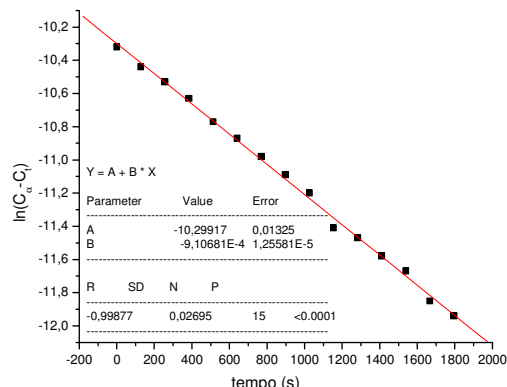
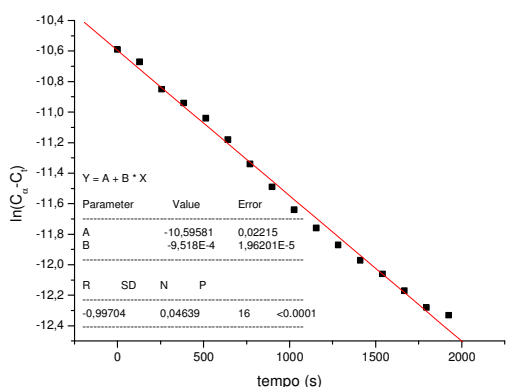
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que $B = \text{coeficiente angular} = -E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A = \text{coeficiente linear} = \ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B = \text{coeficiente angular} = -\Delta H^\ddagger/R$, $[4\text{-pic}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{cis-[RuCl}_2(\text{dppe})(\text{fen})] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 10, 15, 20 \text{ e } 25^\circ\text{C}$.

py



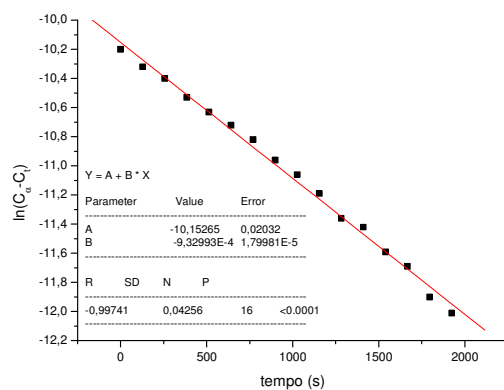
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{fen})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 , a 20°C . Concentração complexo/ligante ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

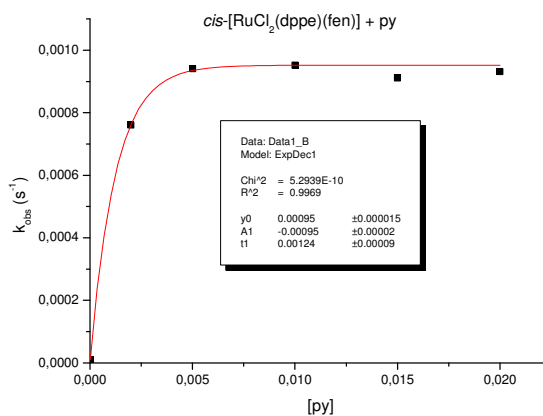
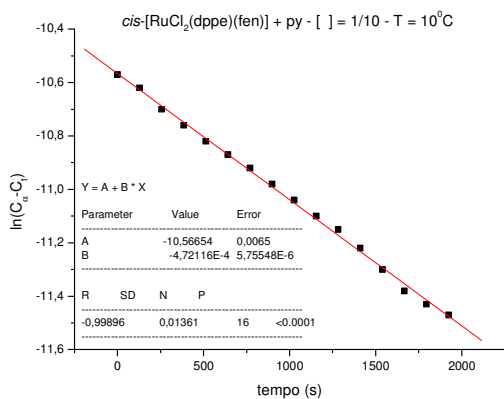
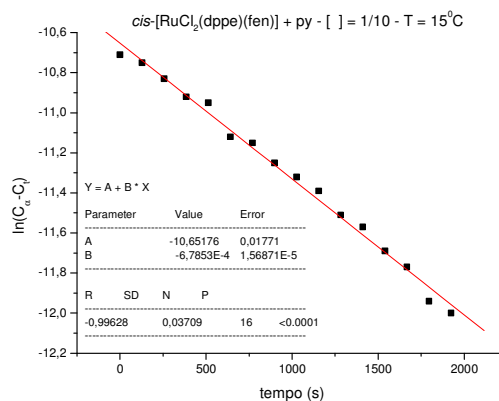


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{fen})(\text{L})]^+$ sendo $\text{L} = \text{py}$ onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15$ e $20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl .

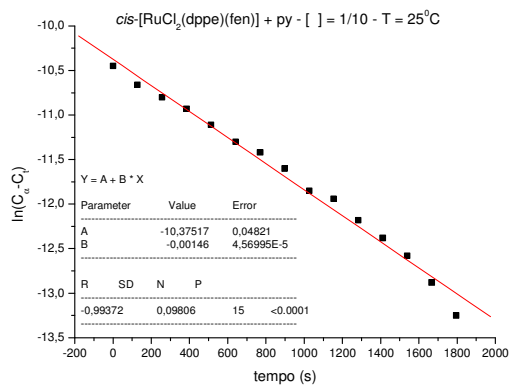
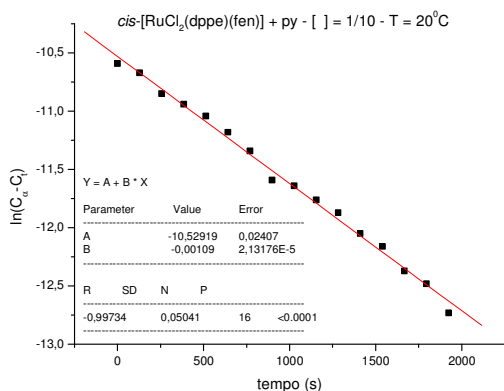
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)



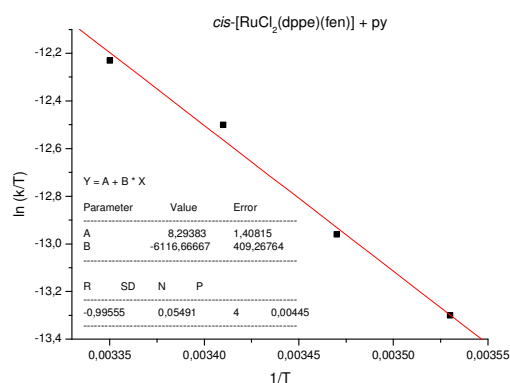
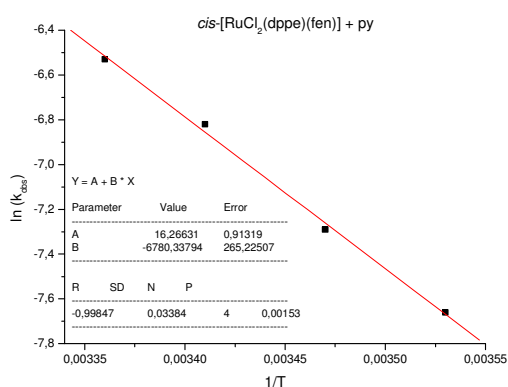
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante (1/10X10⁻³ mol.L⁻¹): T = (a) 10°C; (b) 15°C; (c) 20°C; (d) 25°C.



(a)

(b)

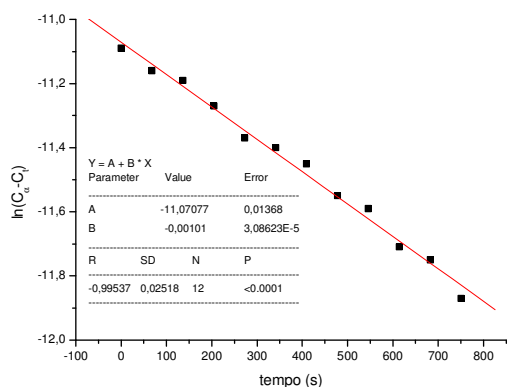
(a) Gráfico $\ln k_{obs}$ versus $1/T$ (K), em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ([py] = 10×10^{-3} mol.L⁻¹; *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] = 10^{-3} mol.L⁻¹; T = 10, 15, 20 e 25°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*-[RuCl(dppe)(fen)(L)]⁺ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹

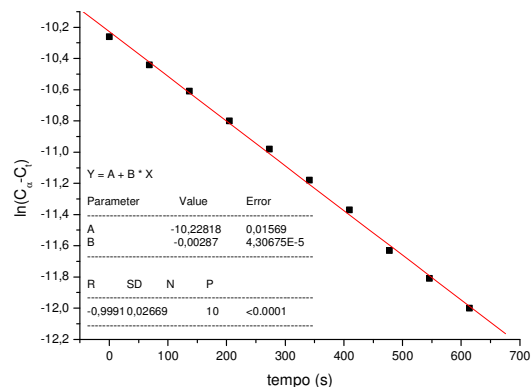
[RuCl(dppe)(fen)(L)] ⁺	py	4-pic
E _a ^a	13,47(±0,53)	13,25(±0,63)
ΔG ^{‡a}	19,88	21,31
ΔH ^{‡a}	12,16(±0,81)	12,68(±0,68)
ΔS ^{‡b}	-30,73(±2,79)	-28,94(±2,34)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)]

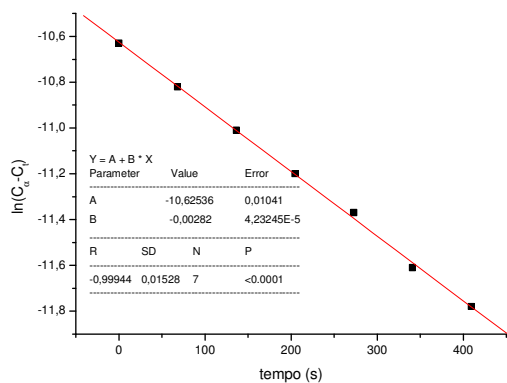
4-pic



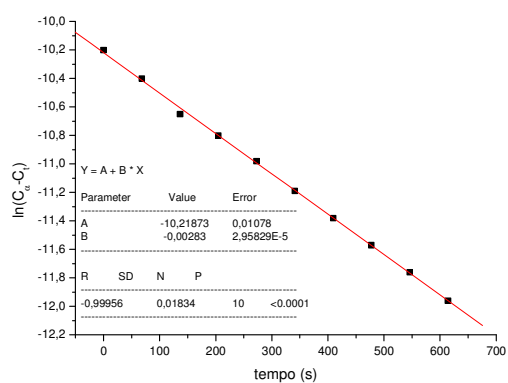
(a)



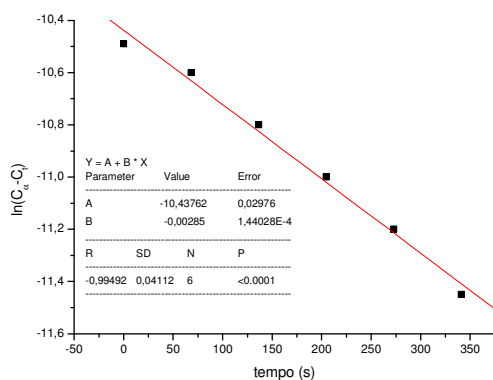
(b)



(c)



(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

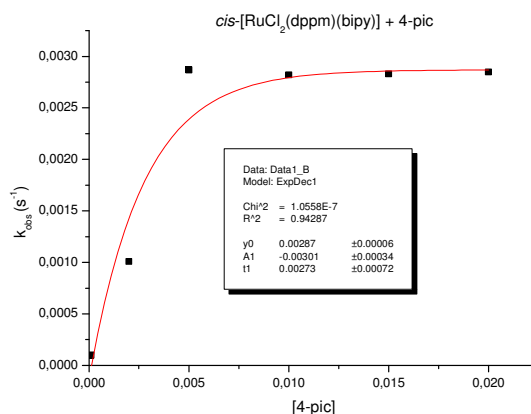
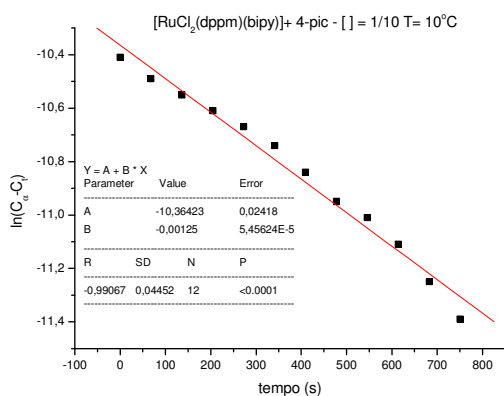
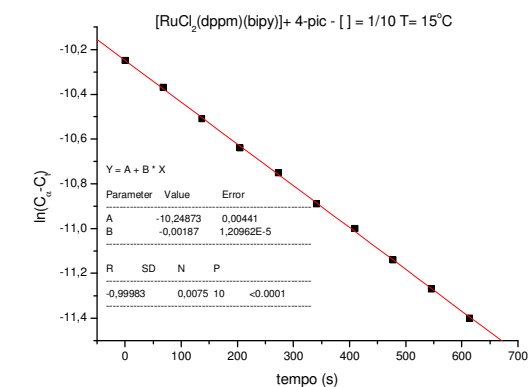


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppm})(\text{bipy})(\text{L})]^+$ sendo L = 4-pic onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15, 20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

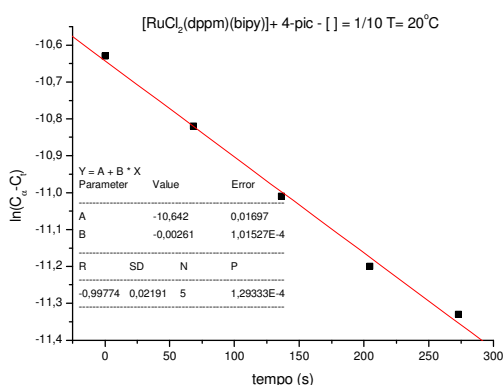
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



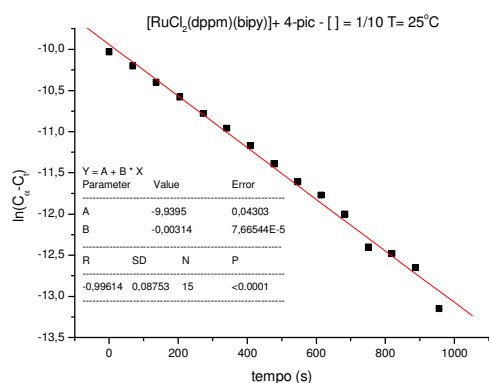
(a)



(b)

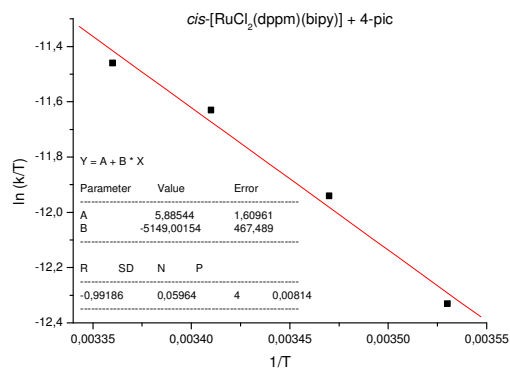
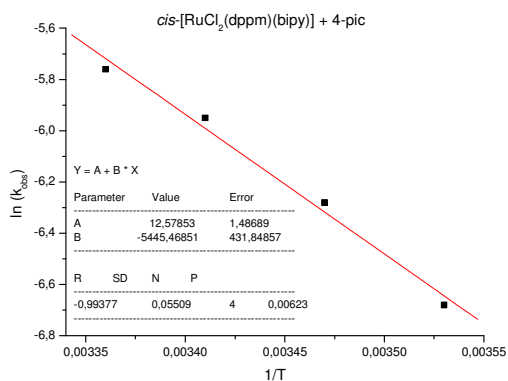


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante $(1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$: T = (a) 10°C ; (b) 15°C ; (c) 20°C ; (d) 25°C .

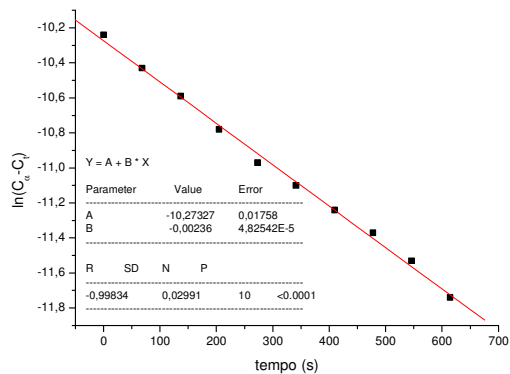
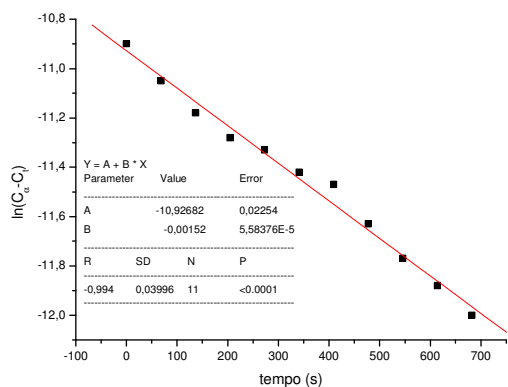


(a)

(b)

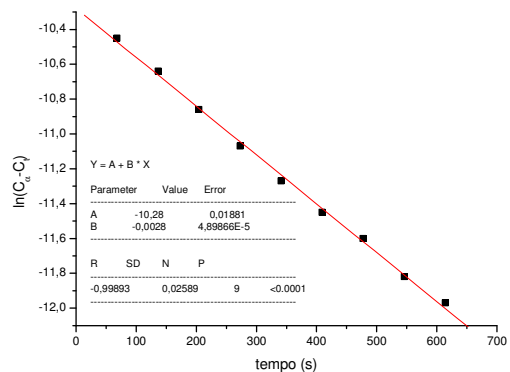
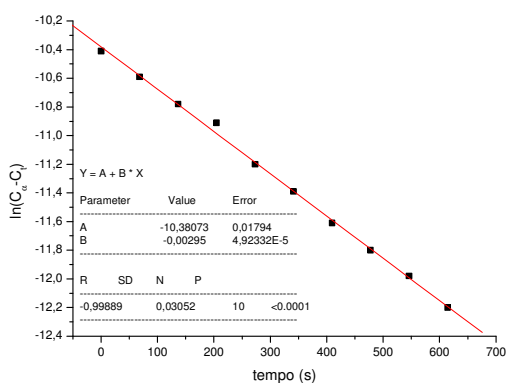
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que $B = \text{coeficiente angular} = -E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A = \text{coeficiente linear} = \ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B = \text{coeficiente angular} = -\Delta H^\ddagger/R$, ($[4\text{-pic}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[cis\text{-[RuCl}_2(\text{dppm})(\text{bipy})]] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $T = 10, 15, 20 \text{ e } 25^\circ\text{C}$).

py



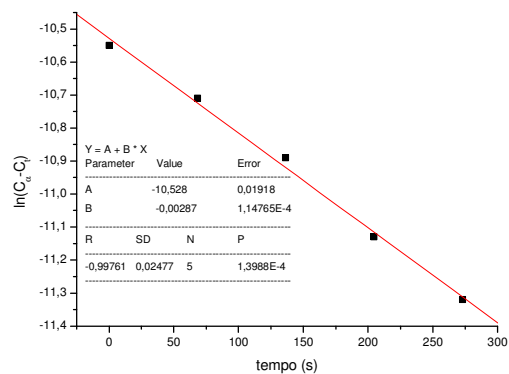
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{bipy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 , a 20°C . Concentração complexo/ligante ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

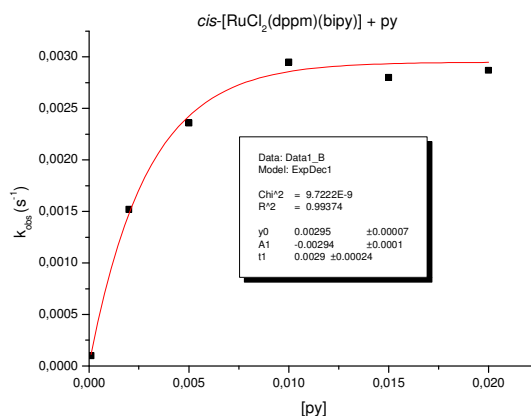
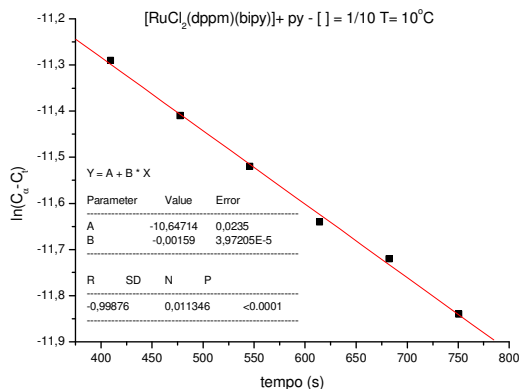
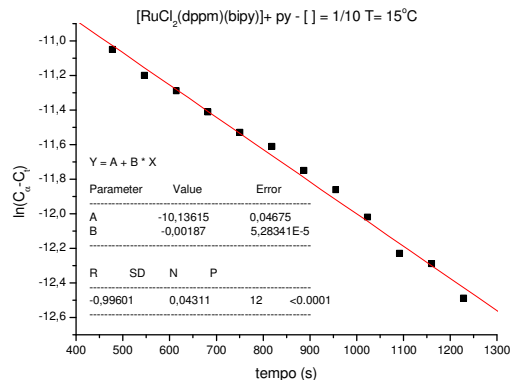


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppm})(\text{bipy})(\text{L})]^+$ sendo $\text{L} = \text{py}$ onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15$ e $20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl .

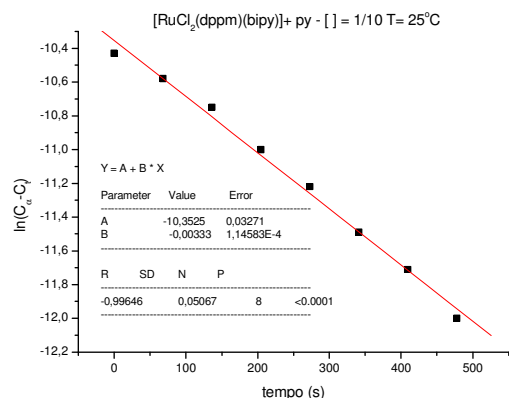
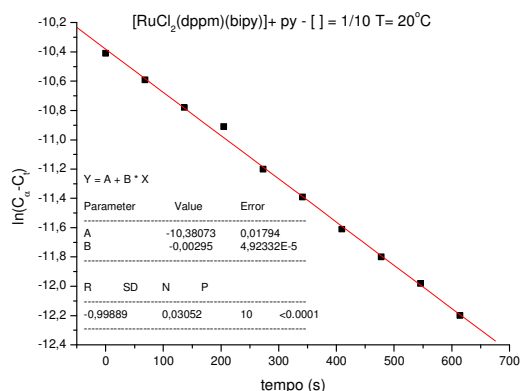
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)



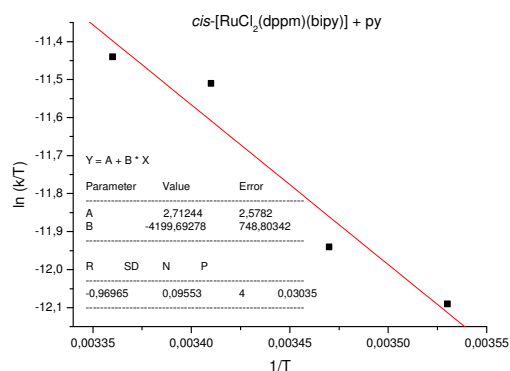
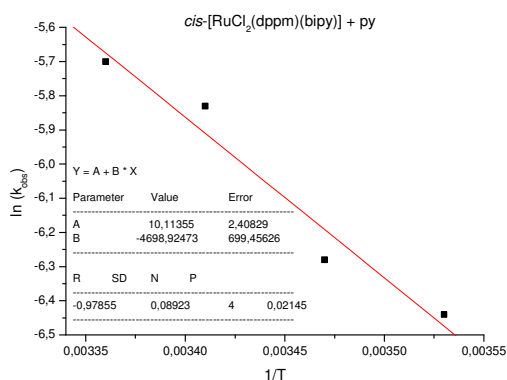
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{bipy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): T = (a) 10°C ; (b) 15°C ; (c) 20°C ; (d) 25°C .



(a)

(b)

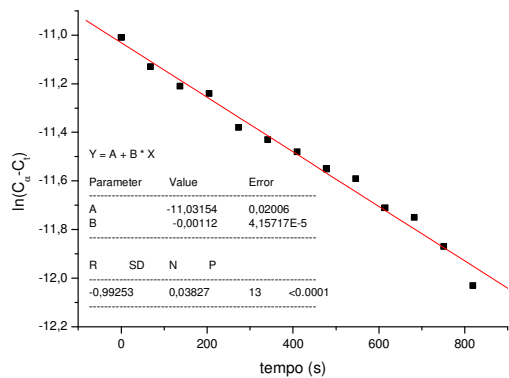
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, $[\text{py}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{bipy})] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; T = 10, 15, 20 e 25°C .

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*- $[\text{RuCl}(\text{dppm})(\text{bipy})(\text{L})]^+$ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol^{-1} , b) $\text{cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

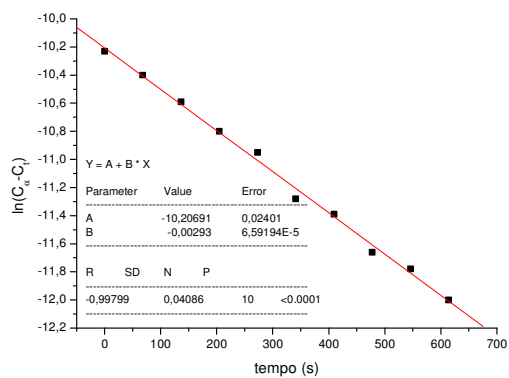
$[\text{RuCl}(\text{dppm})(\text{bipy})(\text{L})]^+$	py	4-pic
E_a^a	9,34($\pm 1,39$)	10,82($\pm 0,86$)
ΔG^\ddagger^a	20,81	20,82
ΔH^\ddagger^a	8,35($\pm 1,49$)	10,23($\pm 0,93$)
ΔS^\ddagger^b	-41,83($\pm 5,13$)	-35,52($\pm 3,20$)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(fen)]

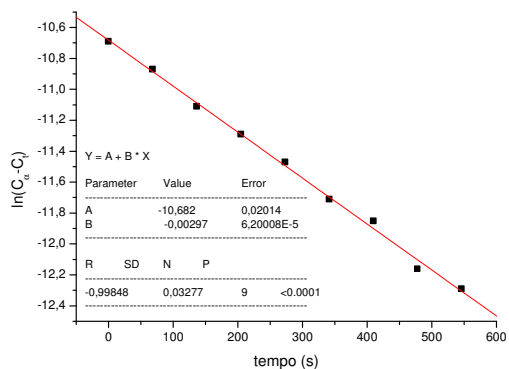
4-pic



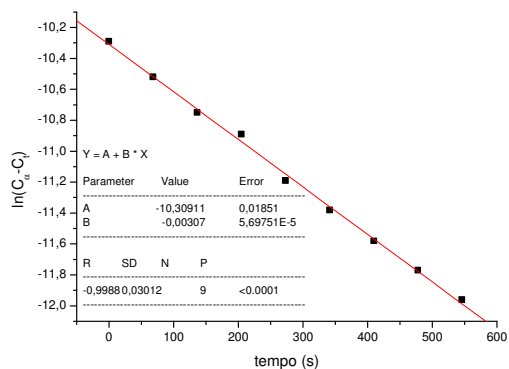
(a)



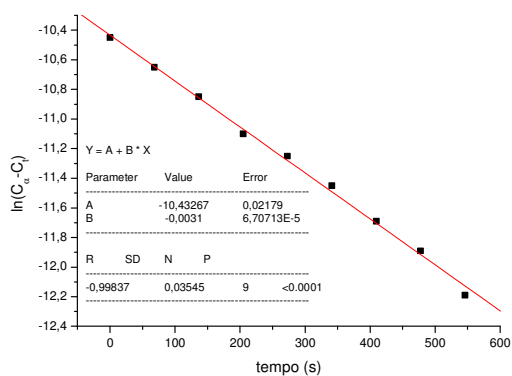
(b)



(c)



(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(fen)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol.L⁻¹): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

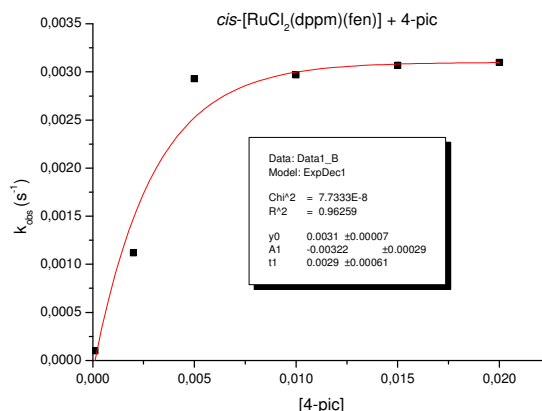
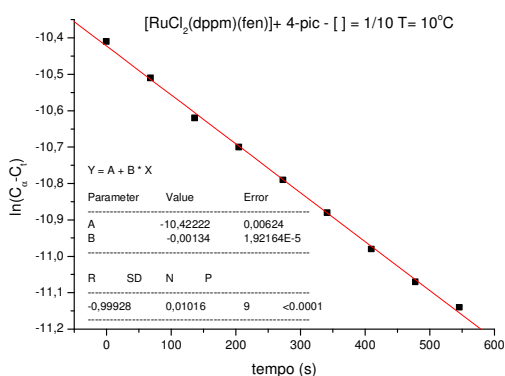
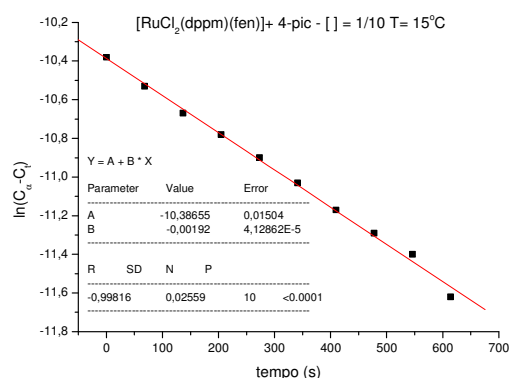


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppm)(fen)(L)]^+$ sendo L = 4-pic onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2, 5, 10, 15 \text{ e } 20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

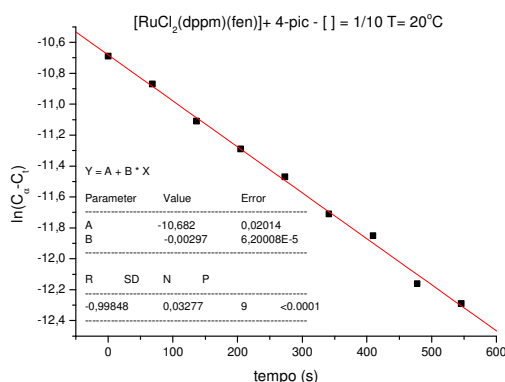
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



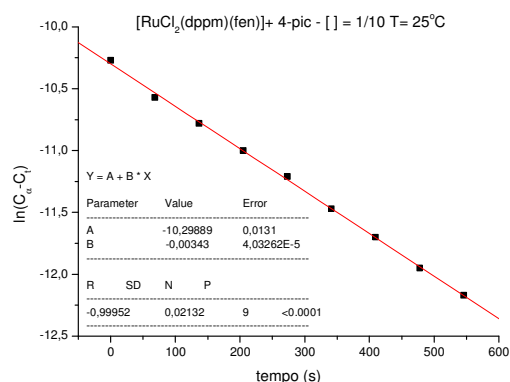
(a)



(b)

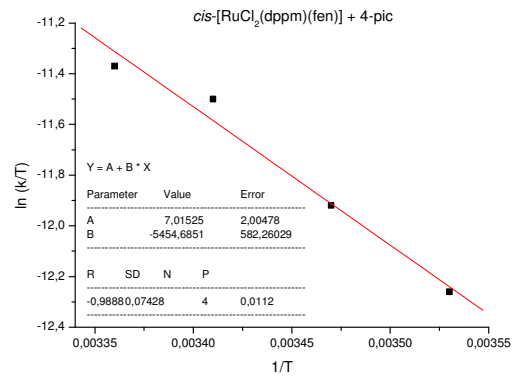
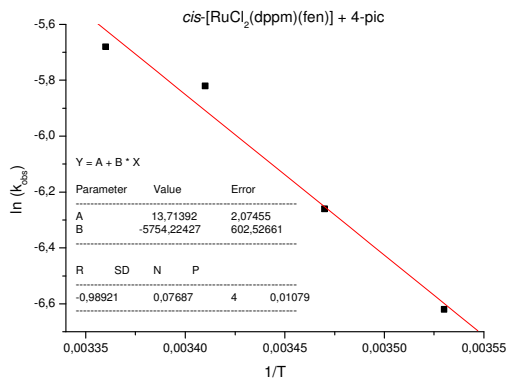


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[RuCl_2(dppm)(fen)]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante $(1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$: $T =$ (a) 10°C ; (b) 15°C ; (c) 20°C ; (d) 25°C .

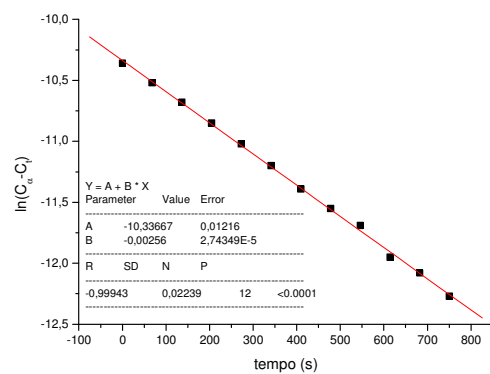
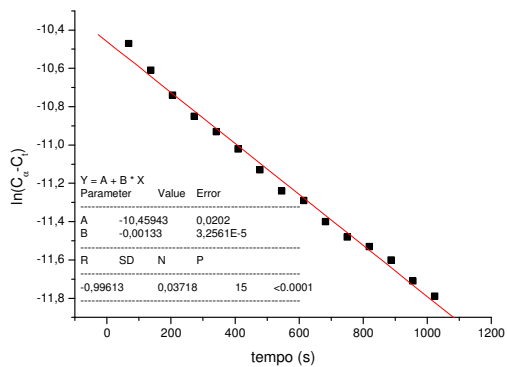


(a)

(b)

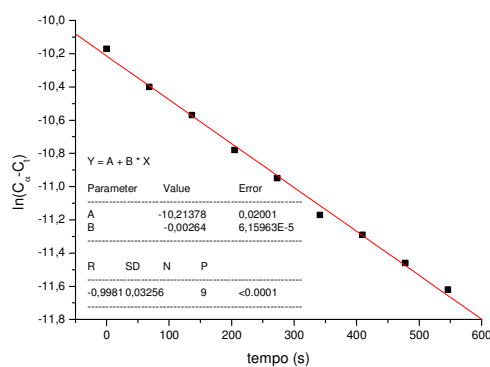
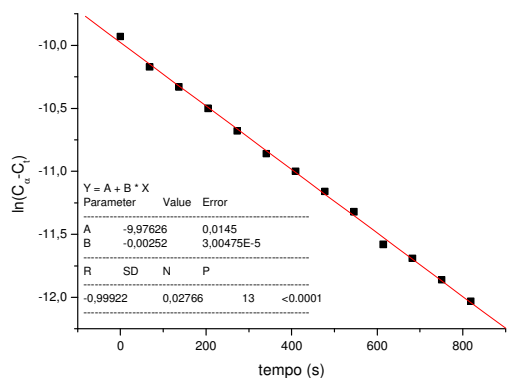
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que $B = \text{coeficiente angular} = -E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A = \text{coeficiente linear} = \ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B = \text{coeficiente angular} = -\Delta H^\ddagger/R$, $[4\text{-pic}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{cis-[RuCl}_2(\text{dppm})(\text{fen})] = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $T = 10, 15, 20 \text{ e } 25^\circ\text{C}$).

py



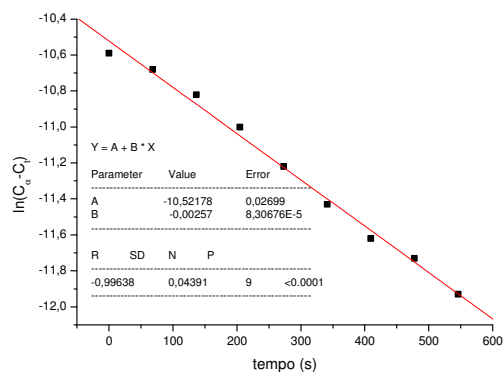
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{fen})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 , a 20°C . Concentração complexo/ligante ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20.

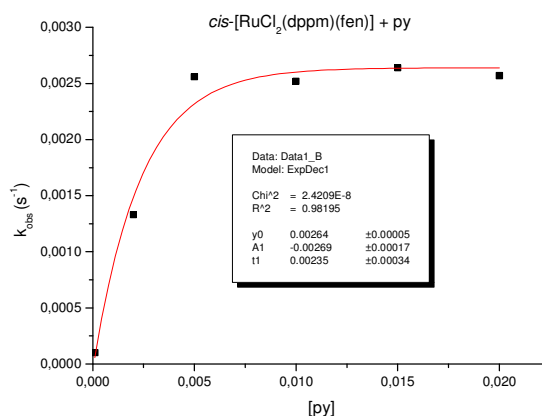
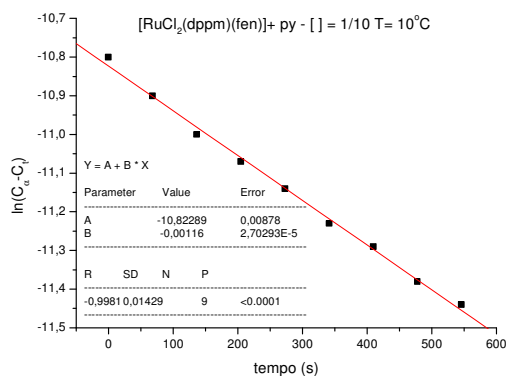
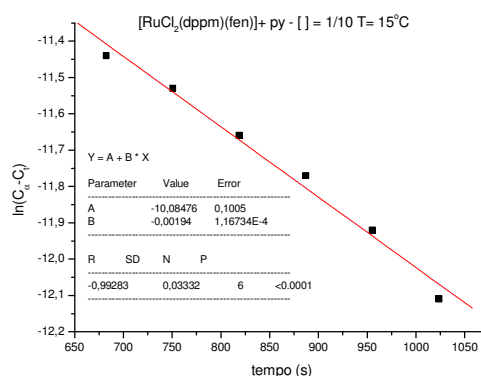


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppm})(\text{fen})(\text{L})]^+$ sendo $\text{L} = \text{py}$ onde $[\text{Ru}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2, 5, 10, 15$ e $20 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl .

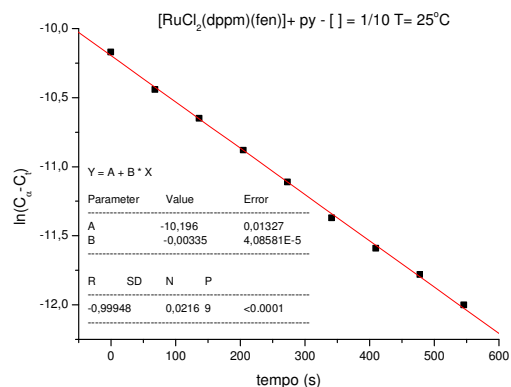
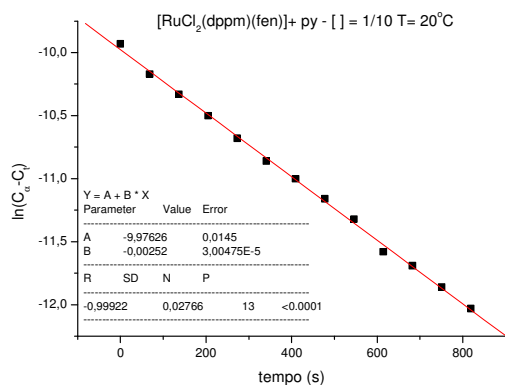
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)



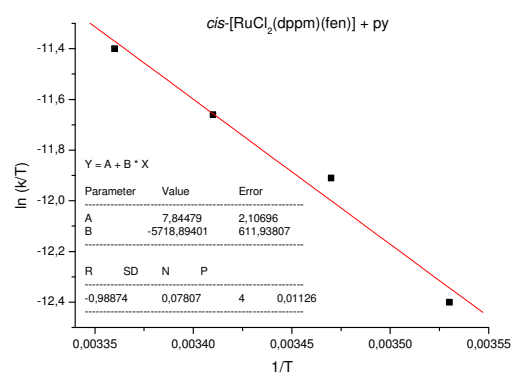
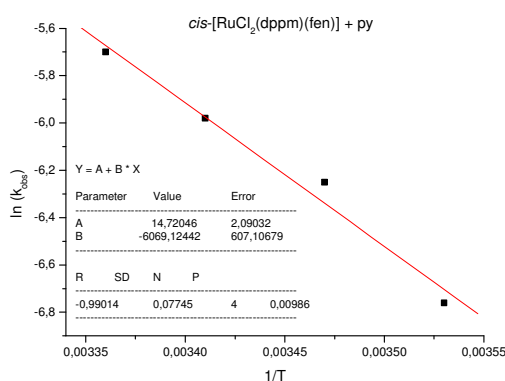
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{fen})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): T = (a) 10°C ; (b) 15°C ; (c) 20°C ; (d) 25°C .



(a)

(b)

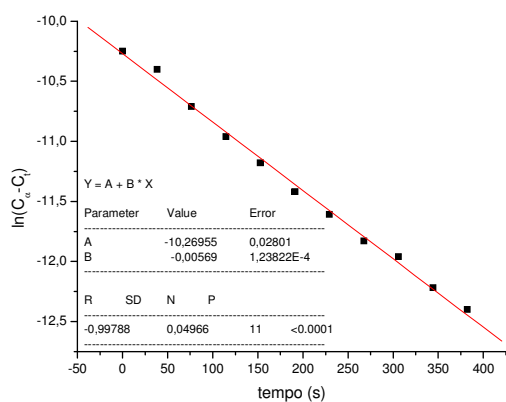
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T(\text{K})$, em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ($[\text{py}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{fen})]] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; T = 10, 15, 20 e 25°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*- $[\text{RuCl}(\text{dppm})(\text{fen})(\text{L})]^+$ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol^{-1} , b) $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

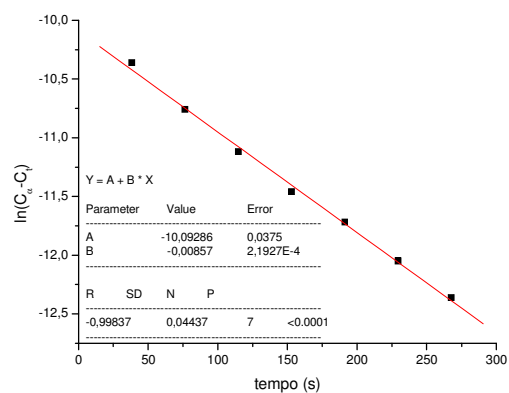
$[\text{RuCl}(\text{dppm})(\text{fen})(\text{L})]^+$	py	4-pic
E_a^a	12,06($\pm 1,21$)	11,43($\pm 1,20$)
ΔG^\ddagger^a	20,79	20,75
ΔH^\ddagger^a	11,36($\pm 1,22$)	10,84($\pm 1,16$)
ΔS^\ddagger^b	-31,63($\pm 4,19$)	-33,27($\pm 3,98$)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)]

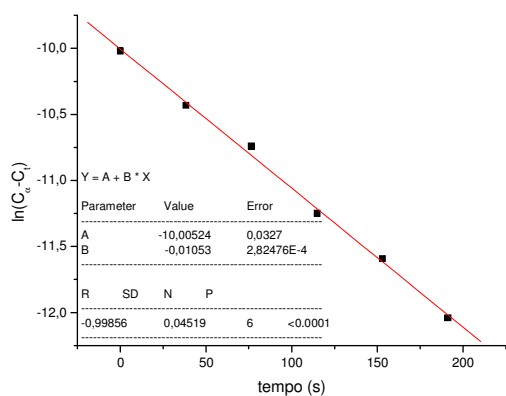
4-pic



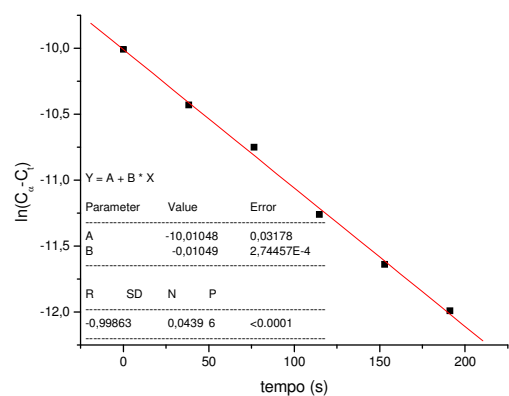
(a)



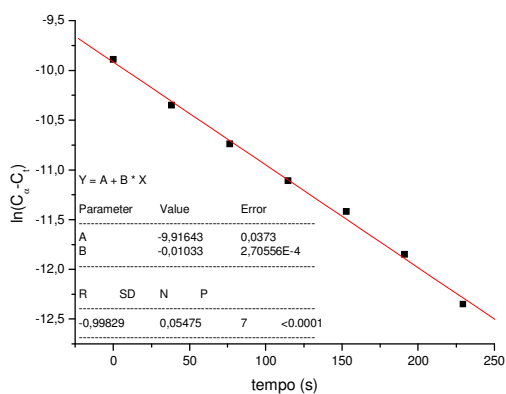
(b)



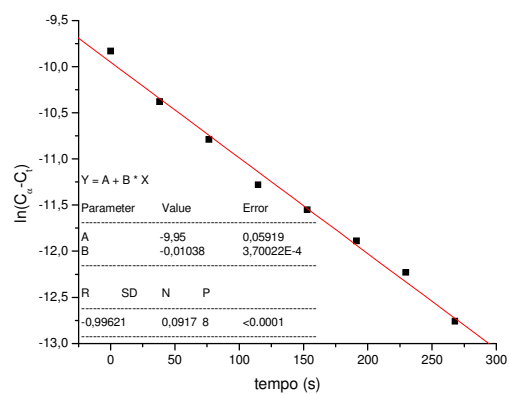
(c)



(d)



(e)



(f)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

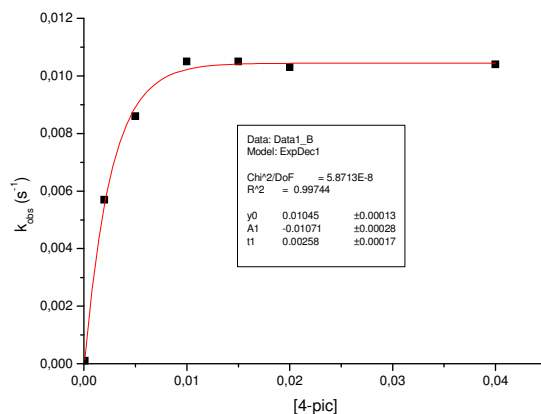
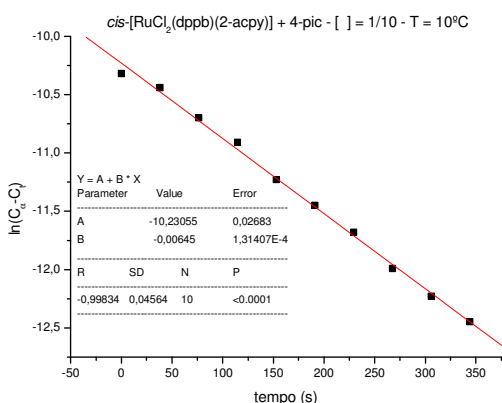
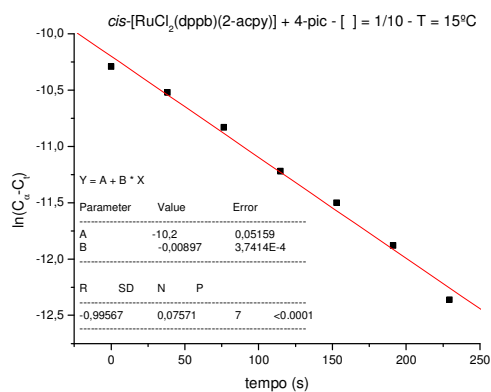


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppb)(2-acpy)(L)]^+$ sendo L = 4-pic onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20$ e 40×10^{-3} mol/L, $T = 20^\circ C$, em CH_2Cl_2 , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

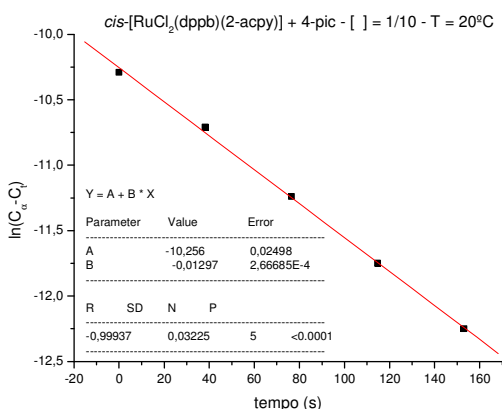
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



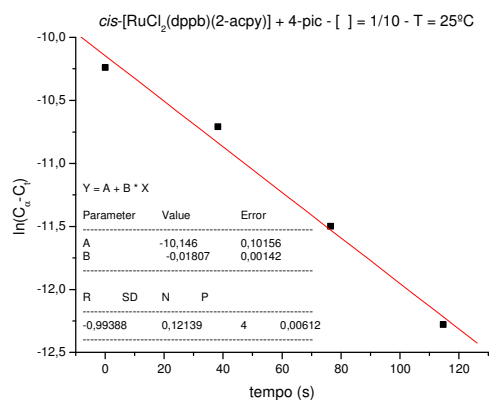
(a)



(b)

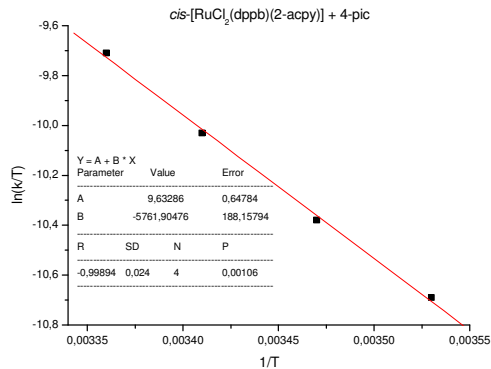
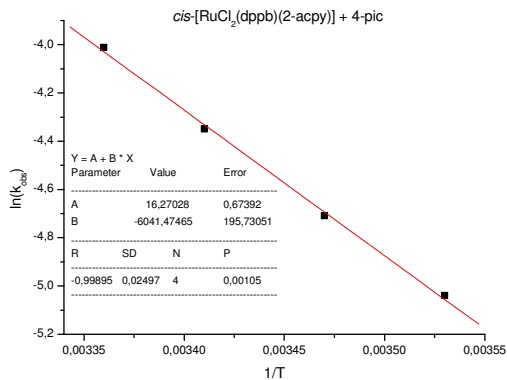


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[RuCl_2(dppb)(2-acpy)]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante $(1/10 \times 10^{-3})$ mol/L: T = (a) $10^\circ C$; (b) $15^\circ C$; (c) $20^\circ C$; (d) $25^\circ C$.

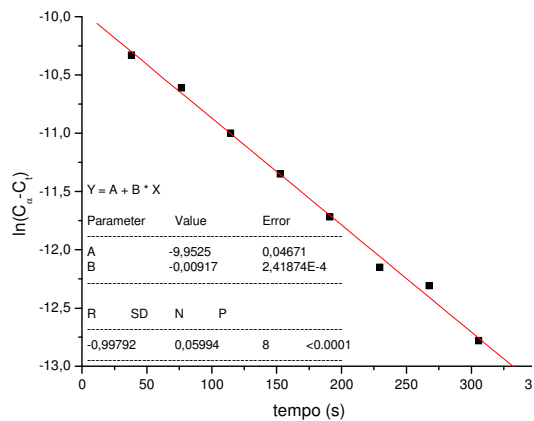
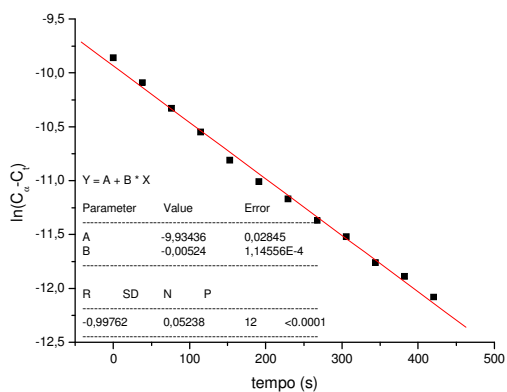


(a)

(b)

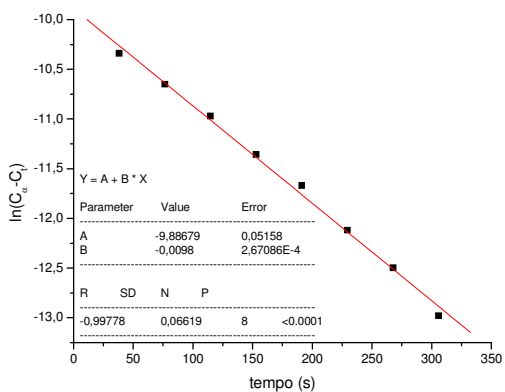
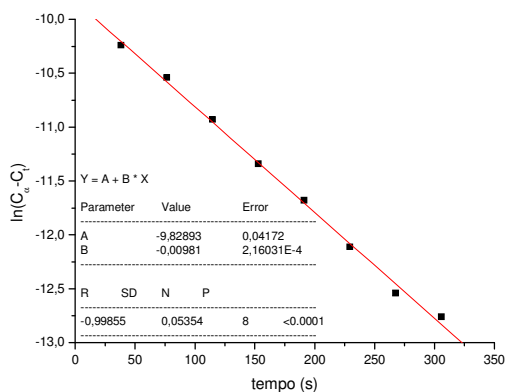
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que $B = \text{coeficiente angular} = -E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A = \text{coeficiente linear} = \ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B = \text{coeficiente angular} = -\Delta H^\ddagger/R$, ($[4\text{-pic}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; \textit{cis} -[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] = 10^{-3} mol/L ; $T = 10, 15, 20 \text{ e } 25^\circ\text{C}$).

py



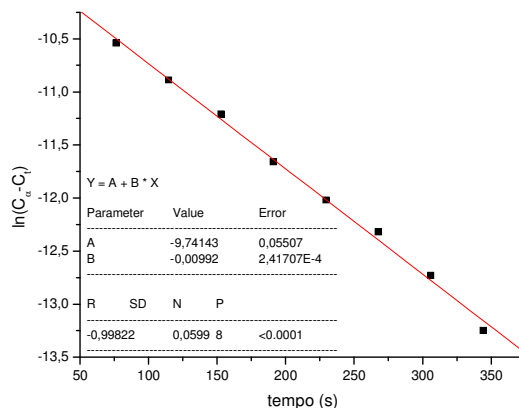
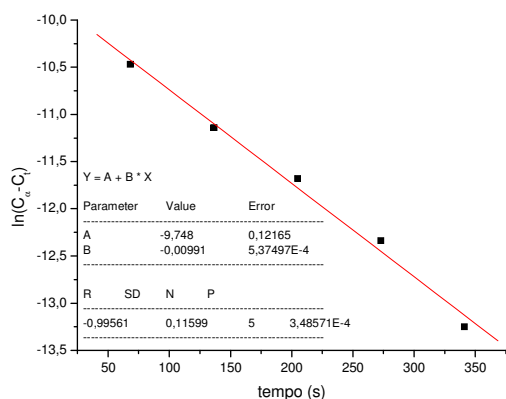
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

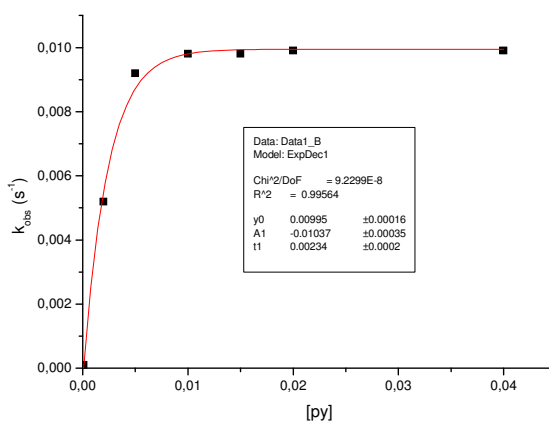
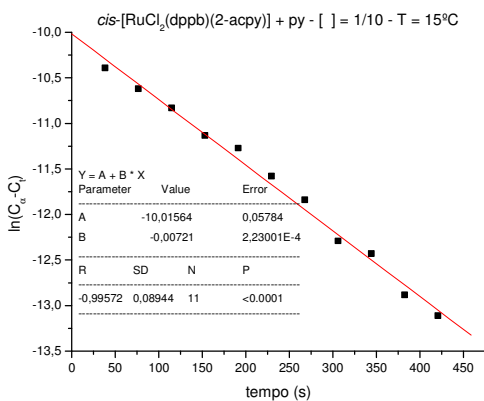
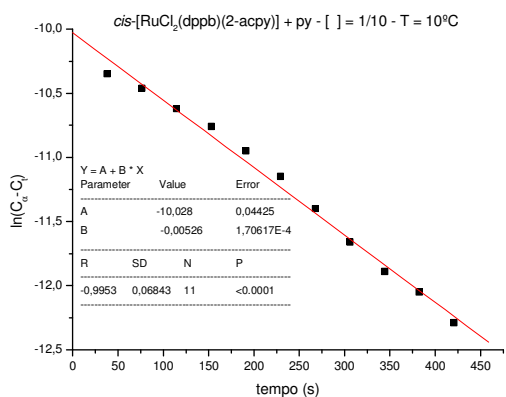


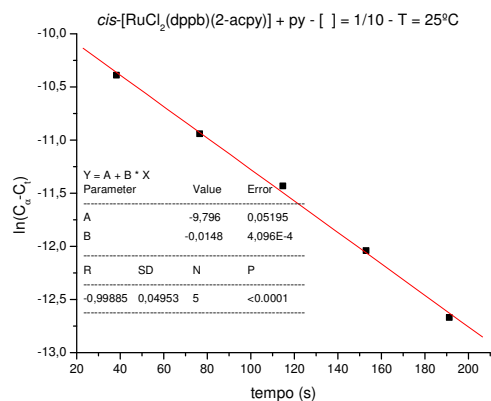
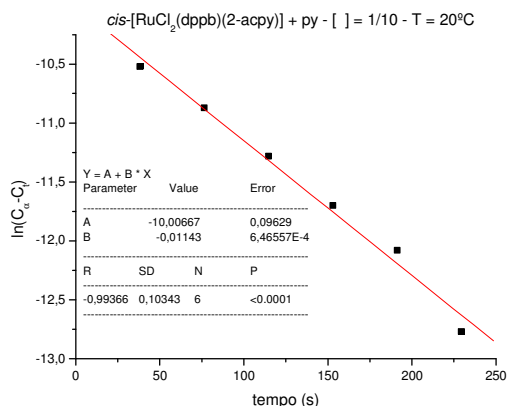
Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo [RuCl(dppb)(2-acpy)(L)]⁺ sendo L = py onde [Ru] = 1X10⁻³ mol/L e [L] = 2, 5, 10, 15, 20 e 40X10⁻³ mol/L, T = 20°C, em CH₂Cl₂, 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)

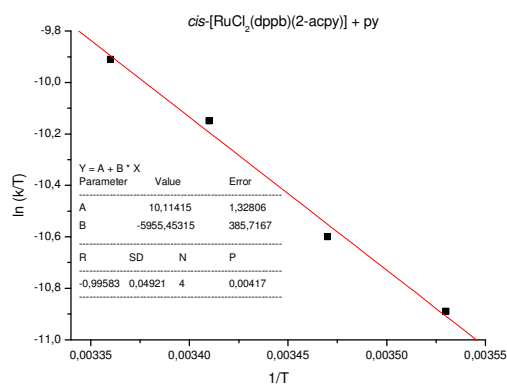
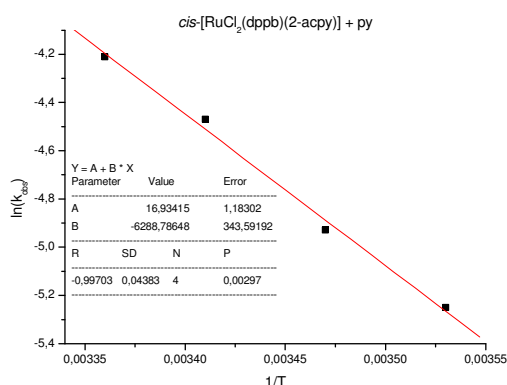
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante (1/10X10⁻³ mol/L): T = (a) 10°C; (b) 15°C; (c) 20°C; (d) 25°C.



(a)

(b)

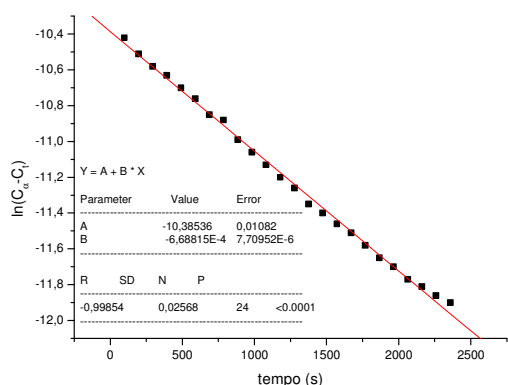
(a) Gráfico $\ln k_{obs}$ versus $1/T(K)$, em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ([py] = 10×10^{-3} mol/L; *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] = 10^{-3} mol/L; T = 10, 15, 20 e 25°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*-[RuCl(dppb)(2-acpy)(L)]⁺ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹

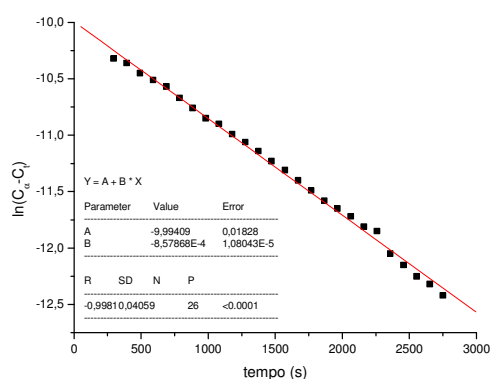
[RuCl(dppb)(2-acpy)(L)] ⁺	py	4-pic
E _a ^a	12,50(±0,68)	12,01(±0,39)
ΔG ^{‡a}	19,92	19,81
ΔH ^{‡a}	11,83(±0,77)	11,45(±0,37)
ΔS ^{‡b}	-27,12(±2,64)	-28,07(±1,29)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bzpy)]

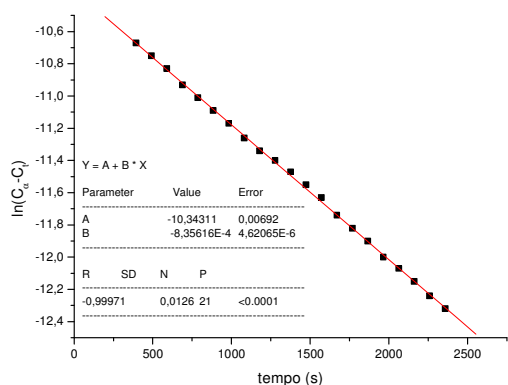
4-pic



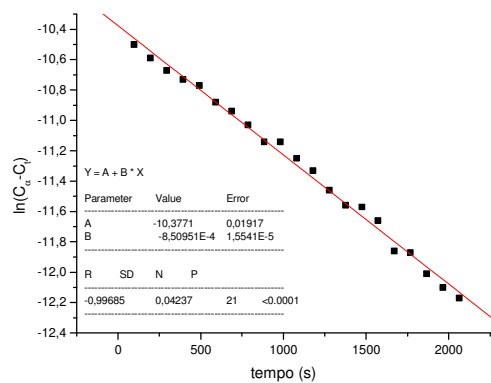
(a)



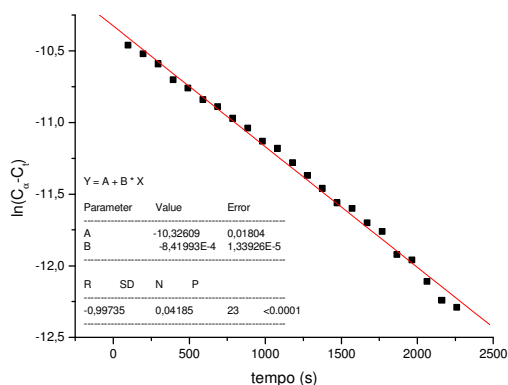
(b)



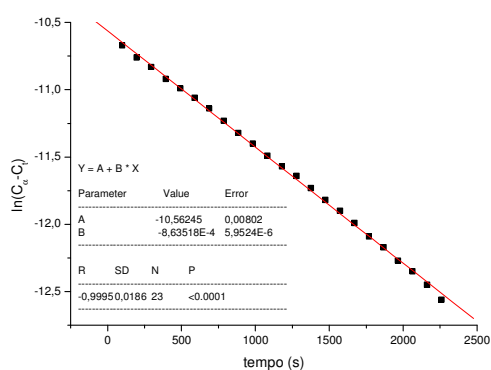
(c)



(d)



(e)



(f)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bzpy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

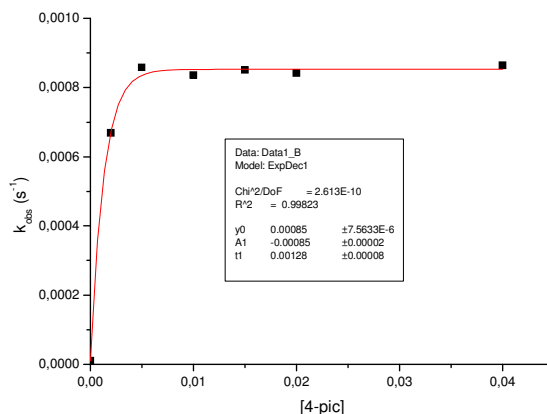
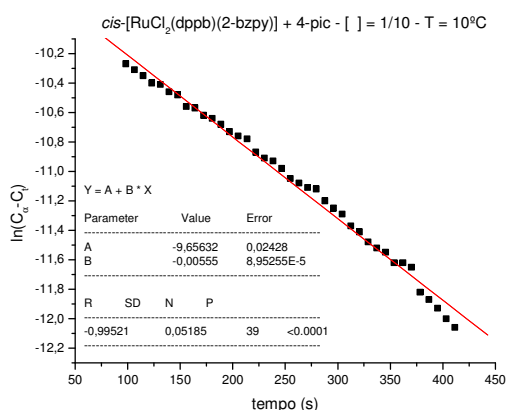
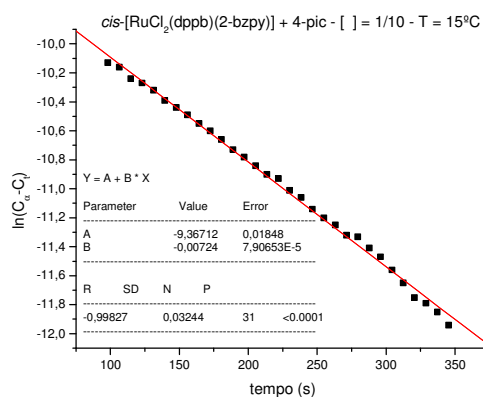


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppb)(2-bzpy)(L)]^+$ sendo L = 4-pic onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20$ e 40×10^{-3} mol/L, $T = 20^\circ C$, em CH_2Cl_2 , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

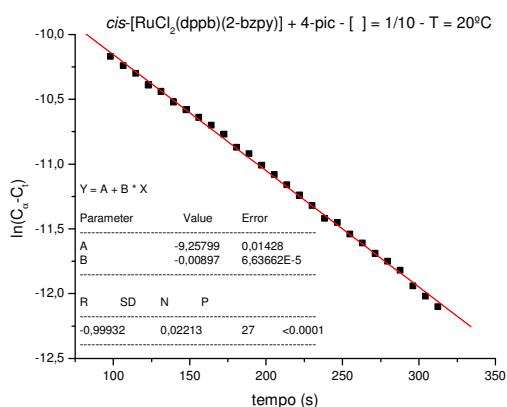
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



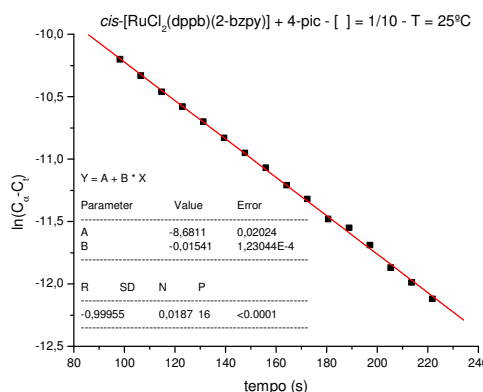
(a)



(b)

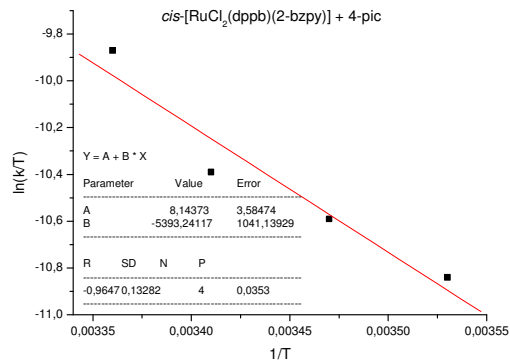
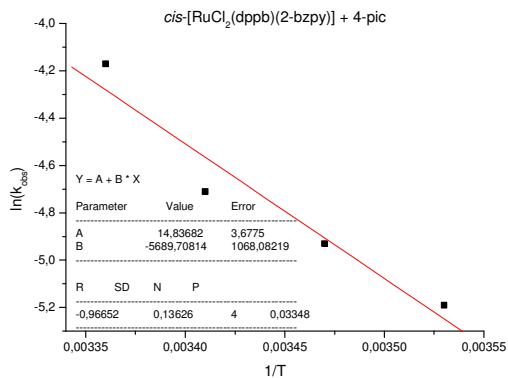


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo $cis-[RuCl_2(dppb)(2-bzpy)]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante $(1/10 \times 10^{-3})$ mol/L: T = (a) $10^\circ C$; (b) $15^\circ C$; (c) $20^\circ C$; (d) $25^\circ C$.

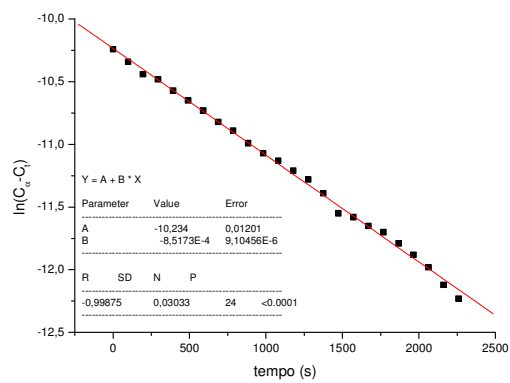
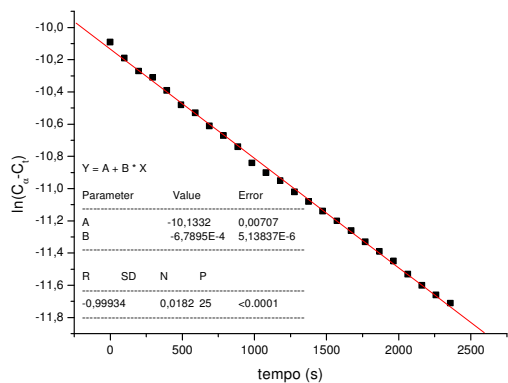


(a)

(b)

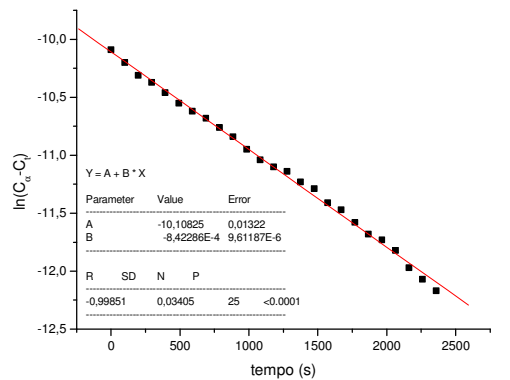
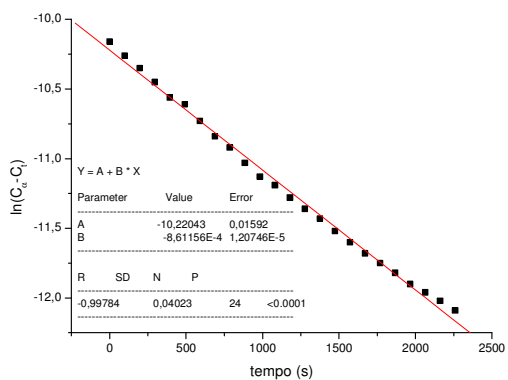
(a) Gráfico $\ln k_{obs}$ versus $1/T$ (K), em que $B = \text{coeficiente angular} = -E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A = \text{coeficiente linear} = \ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B = \text{coeficiente angular} = -\Delta H^\ddagger/R$, ($[4\text{-pic}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $cis\text{-[RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-bzpy})] = 10^{-3} \text{ mol/L}$; $T = 10, 15, 20 \text{ e } 25^\circ\text{C}$).

py



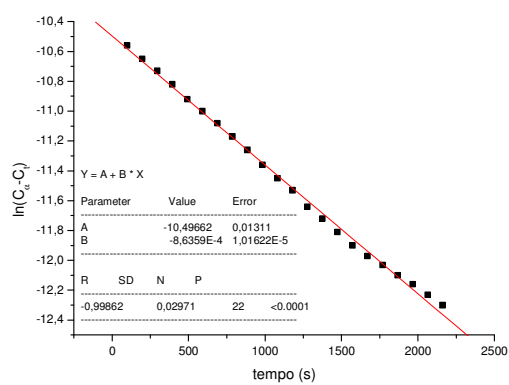
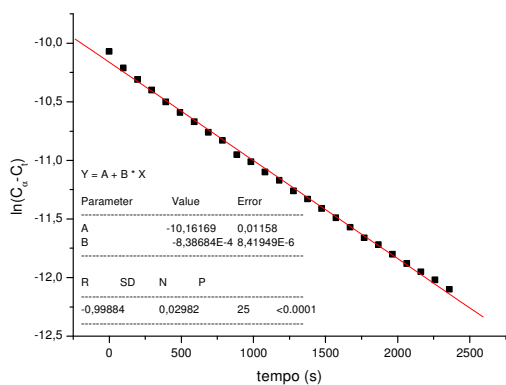
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bzpy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

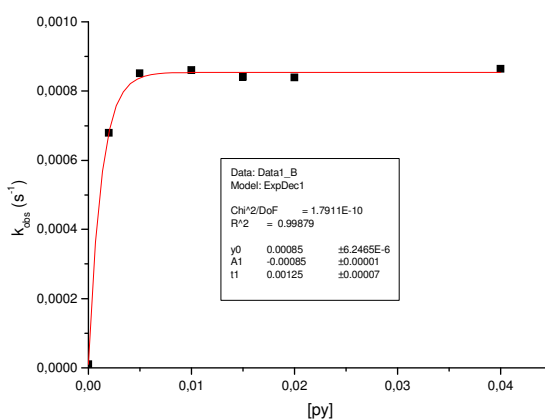
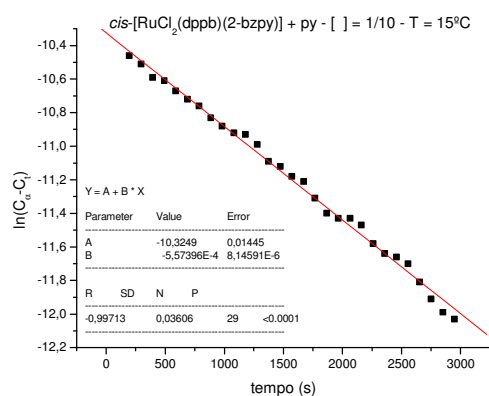
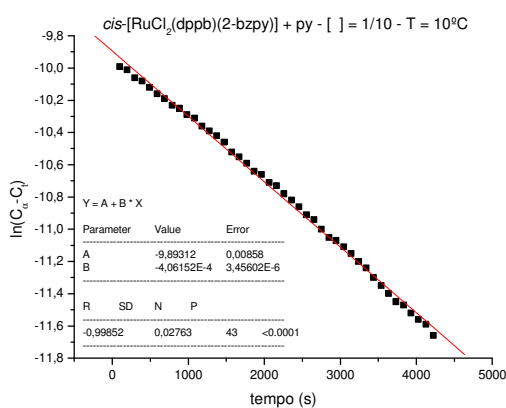


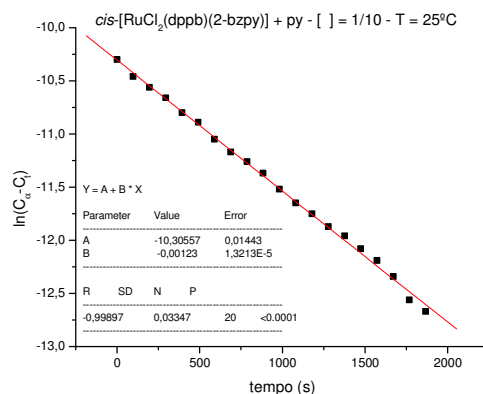
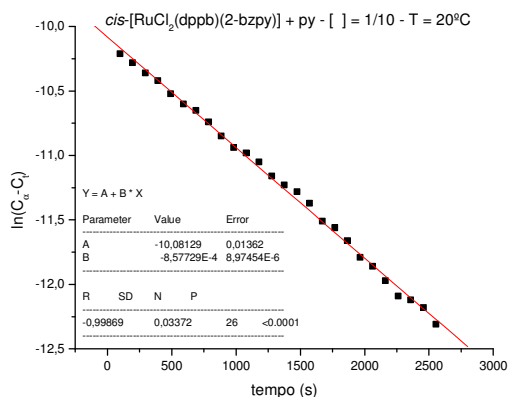
Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo [RuCl(dppb)(2-bzpy)(L)]⁺ sendo L = py onde [Ru] = 1X10⁻³ mol/L e [L] = 2, 5, 10, 15, 20 e 40X10⁻³ mol/L, T = 20°C, em CH₂Cl₂, 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



(a)

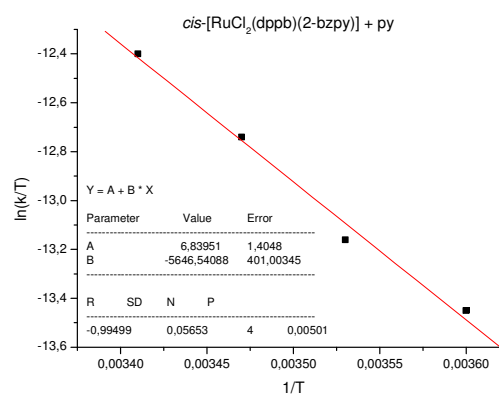
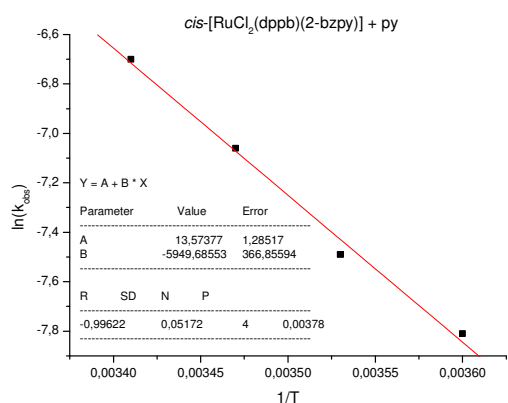
(b)



(c)

(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-bzpy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante $(1/10 \times 10^{-3} \text{ mol/L})$: T = (a) 10°C ; (b) 15°C ; (c) 20°C ; (d) 25°C .



(a)

(b)

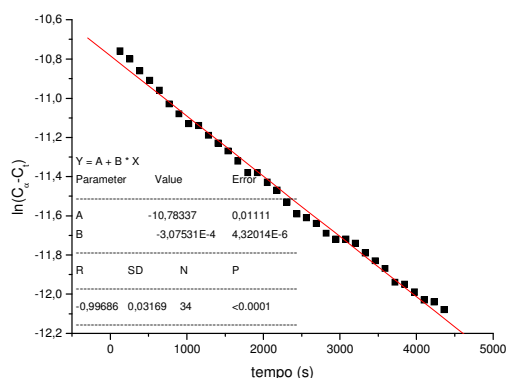
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ($[\text{py}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-bzpy})] = 10^{-3} \text{ mol/L}$; T = 10, 15, 20 e 25°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo $cis\text{-}[\text{RuCl}(\text{dppb})(2\text{-bzpy})(\text{L})]^+$ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol^{-1} , b) $\text{cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

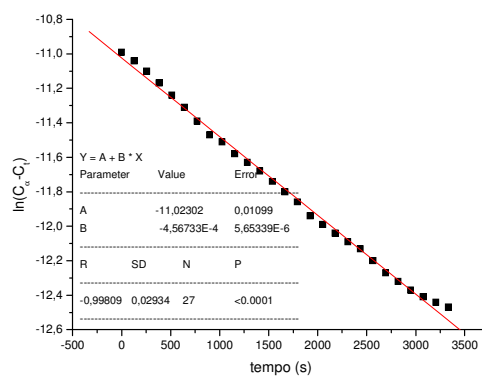
$[\text{RuCl}(\text{dppb})(2\text{-bzpy})(\text{L})]^+$	py	4-pic
E_a^a	11,82($\pm 0,37$)	11,31($\pm 2,12$)
ΔG^\ddagger^a	21,24	19,96
ΔH^\ddagger^a	11,22($\pm 0,80$)	10,72($\pm 2,07$)
ΔS^\ddagger^b	-33,62($\pm 2,80$)	-31,03($\pm 7,13$)

Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-dpk)]

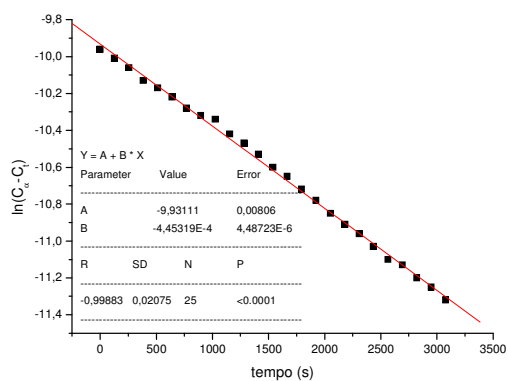
4-pic



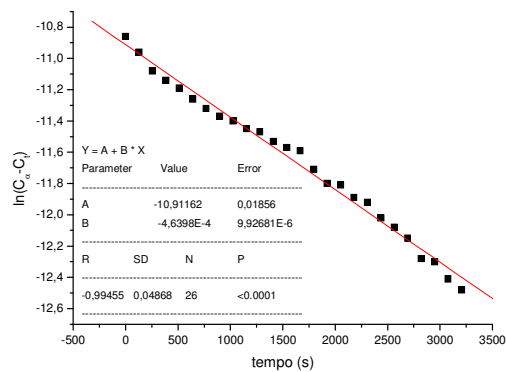
(a)



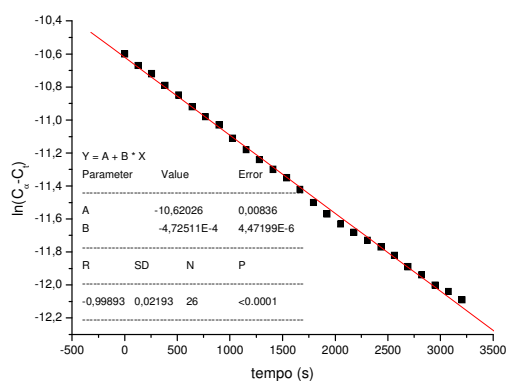
(b)



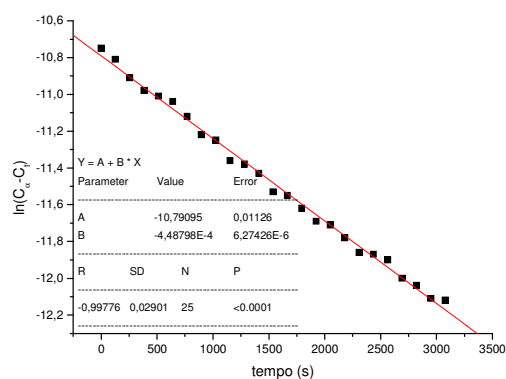
(c)



(d)



(e)



(f)

Gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-dpk)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

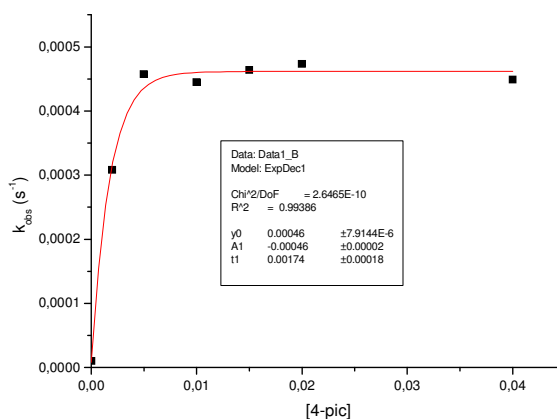
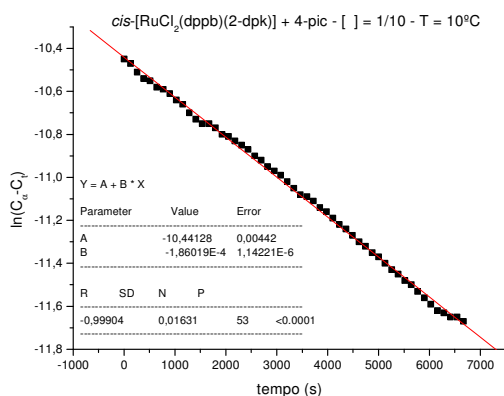
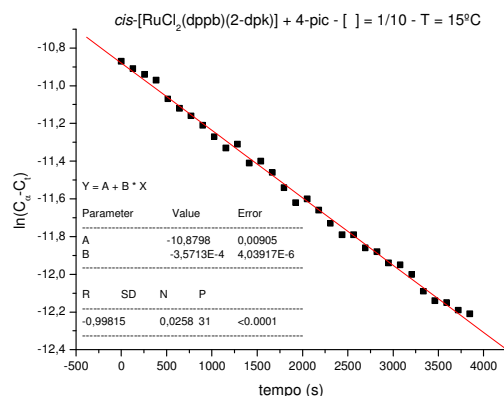


Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppb)(2-dpk)(L)]^+$ sendo L = 4-pic onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L e $[L] = 2, 5, 10, 15, 20$ e 40×10^{-3} mol/L, $T = 20^\circ C$, em CH_2Cl_2 , 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

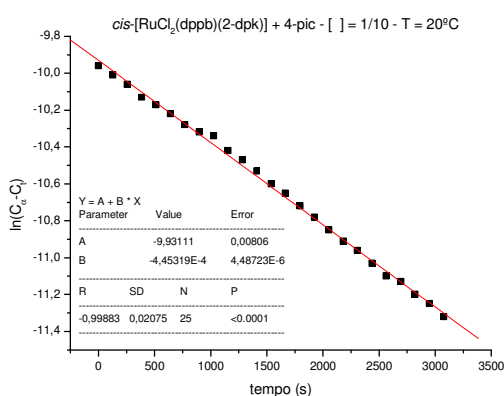
Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.



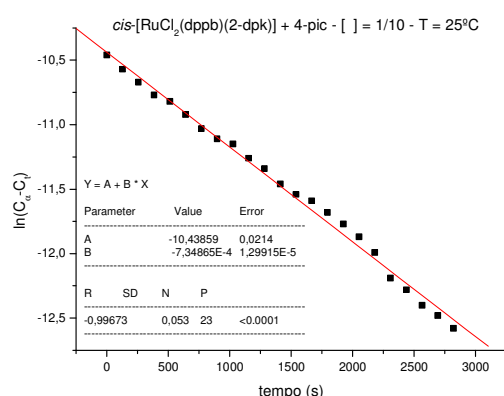
(a)



(b)

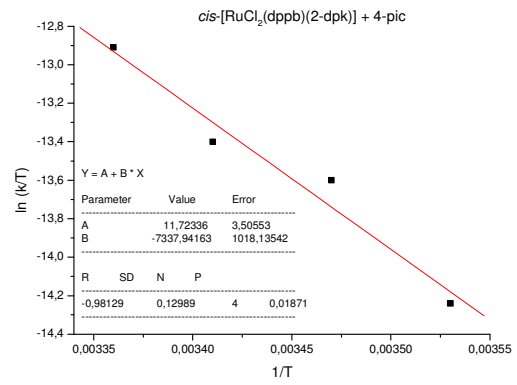
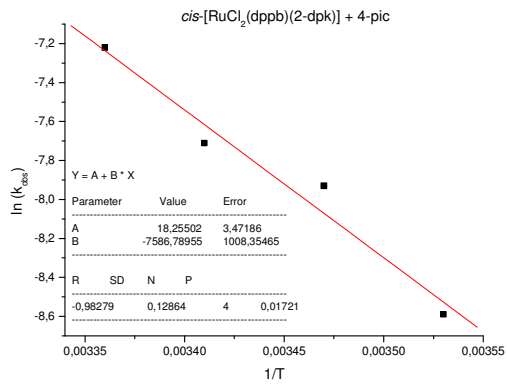


(c)



(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*- $[RuCl_2(dppb)(2-dpk)]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3}$ mol/L): $T =$ (a) $10^\circ C$; (b) $15^\circ C$; (c) $20^\circ C$; (d) $25^\circ C$.

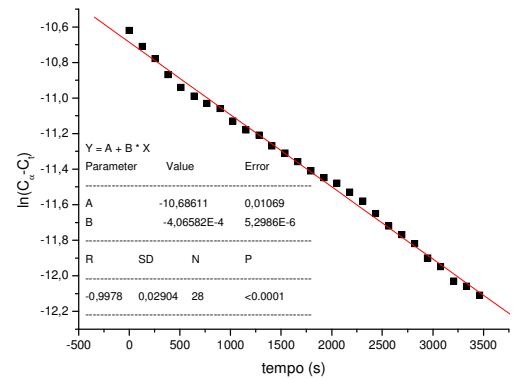
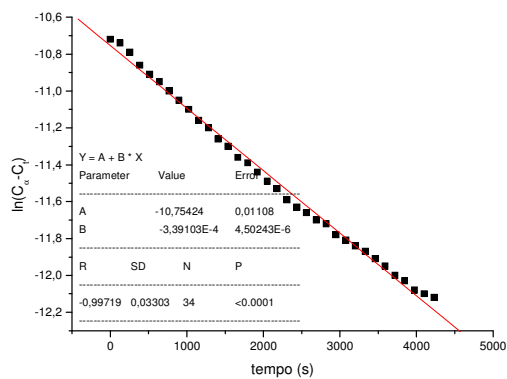


(a)

(b)

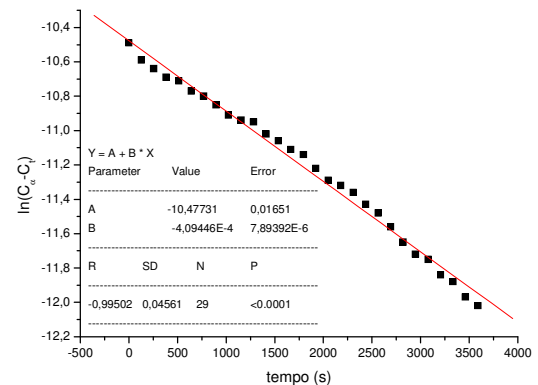
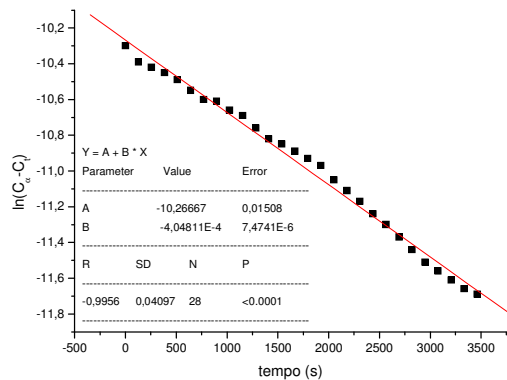
(a) Gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T$ (K), em que $B = \text{coeficiente angular} = -E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A = \text{coeficiente linear} = \ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B = \text{coeficiente angular} = -\Delta H^\ddagger/R$, $[4\text{-pic}] = 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $\text{cis-[RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-dpk})] = 10^{-3} \text{ mol/L}$; $T = 10, 15, 20 \text{ e } 25^\circ\text{C}$.

py



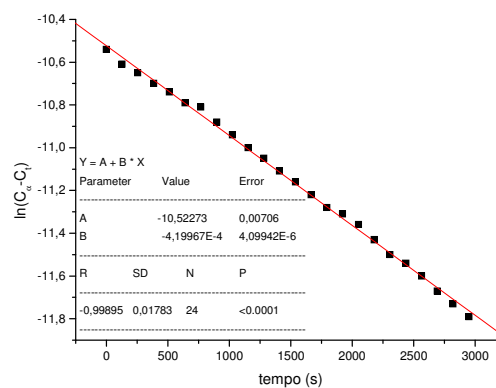
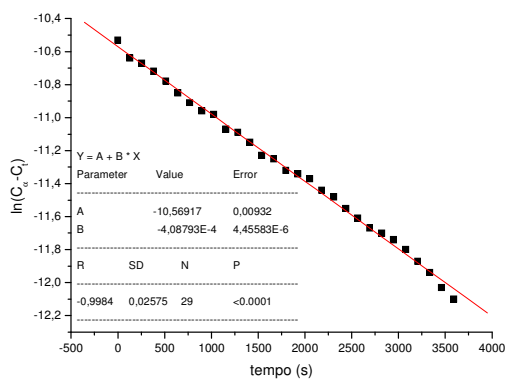
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-dpk)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (10⁻³ mol/L): (a) 1:2; (b) 1:5; (c) 1:10; (d) 1:15; (e) 1:20; (f) 1:40.

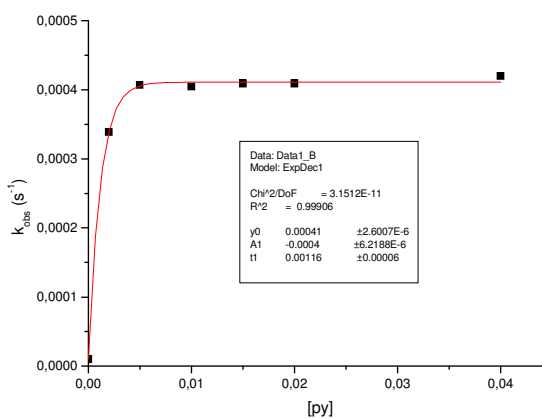
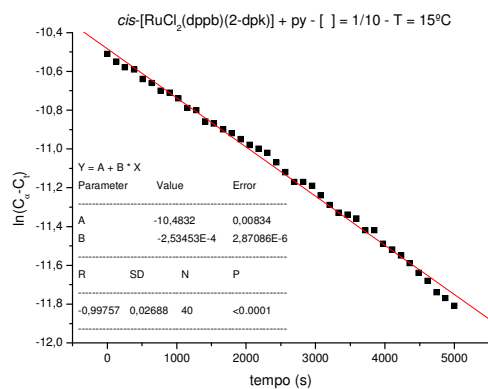
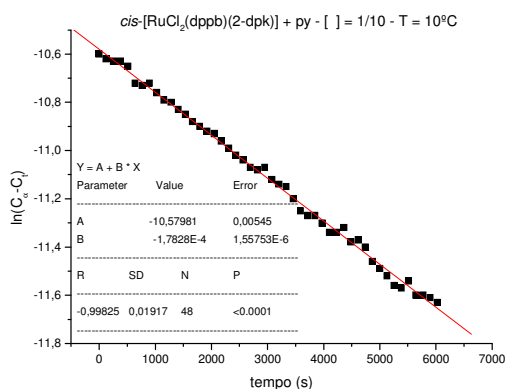


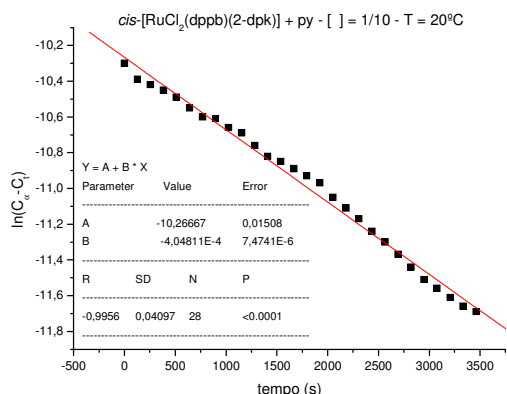
Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo [RuCl(dppb)(2-dpk)(L)]⁺ sendo L = py onde [Ru] = 1X10⁻³ mol/L e [L] = 2, 5, 10, 15, 20 e 40X10⁻³ mol/L, T = 20°C, em CH₂Cl₂, 0,1 M de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

Reações com variação de temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.

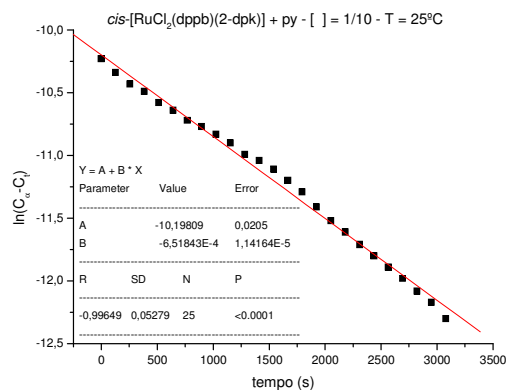


(a)

(b)

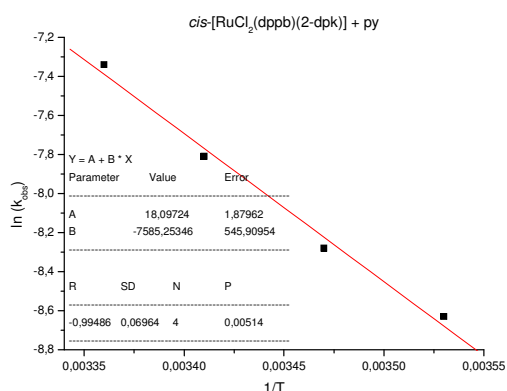


(c)

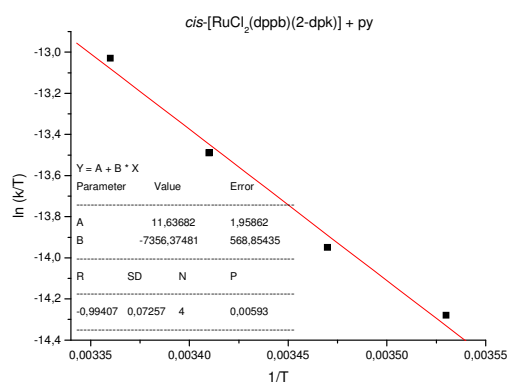


(d)

Gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) para a reação de substituição de um cloro no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-dpk)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante (1/10X10⁻³ mol/L): T = (a) 10°C; (b) 15°C; (c) 20°C; (d) 25°C.



(a)



(b)

(a) Gráfico $\ln k_{obs}$ versus $1/T$ (K), em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(Kb/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ([py] = 10×10^{-3} mol/L; *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-dpk)] = 10^{-3} mol/L; T = 10, 15, 20 e 25°C).

Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo *cis*-[RuCl(dppb)(2-dpk)(L)]⁺ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹

[RuCl(dppb)(2-dpk)(L)] ⁺	py	4-pic
E_a^a	15,07(±1,08)	15,08(±2,01)
ΔG^\ddagger^a	21,80	21,71
ΔH^\ddagger^a	14,62(±1,13)	14,58(±2,02)
ΔS^\ddagger^b	-24,09(±3,89)	-23,92(±6,97)