

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

“NITROSILO COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTES
BIFOSFÍNICOS: ESPECTROSCOPIA, ELETROQUÍMICA,
ESTUDO DA REATIVIDADE E LIBERAÇÃO DE NO”

GUSTAVO VON POELHSITZ*

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 CAPES

São Carlos - SP
2005

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

V945nc

Von Poelhsitz, Gustavo.

Nitrosilo complexos de rutênio com ligantes bifosfínicos: espectroscopia, eletroquímica, estudo da reatividade e liberação de NO / Gustavo Von Poelhsitz. -- São Carlos : UFSCar, 2006.
285 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Química inorgânica. 2. Rutênio. 3. Óxido nítrico. 4. Bifosfina. I. Título.

CDD: 546 (20^a)

Dedico esta tese

*Aos meus queridos pais, Guilherme e Divina,
aos meus irmãos, Gabriel e Giovanna,
à minha tia Áurea,
pelas oportunidades oferecidas e apoio constante.*

*À Renata por ser minha companheira,
minha amiga e maior incentivadora.
Obrigado por deixar minha vida completa.*

Ao Matheus que muitas coisas me ensina.

*À minha sogra Olga e sogro Paulo
por sempre me acolherem tão bem.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista pelas oportunidades oferecidas, amizade e principalmente pelas discussões científicas e empenho para que este trabalho pudesse chegar ao fim;

Ao Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano e ao Prof. Dr. Javier Elena (IFSC-USP) pela resolução das estruturas cristalográficas;

À Profa. Dra. Rose Maria Carlos (DQ-UFSCar) pela colaboração nos trabalhos envolvendo fotoquímica;

Ao Prof. Dr. Márcio Peres de Araújo (DQ-UFPR) por ceder alguns complexos utilizados nesta tese, pela constante ajuda no laboratório e discussões científicas;

Ao Prof. Dr. Antonio Gilberto Ferreira (DQ-UFSCar) pela ajuda nos assuntos relativos a RMN;

Às secretárias da Seção de Pós-Graduação do DQ – UFSCar, Ariane, Cristina e Luciana, pela presteza e atenção com que sempre me atenderam;

Aos amigos do laboratório: Alberth, André, Fábio, Letícia, Lincoln, Luizão, Makoto, Marcelo, Mônica, Queite e Rodrigo (Gaúcho) pelo agradável ambiente de trabalho propiciado, disposição em colaborar e constante incentivo;

Aos técnicos do DQ - UFSCar Ademir Sartori, Doraí, Luciana Vizotto e Paulo Lambertucci;

Aos amigos da XXXIV turma do IQ - UNESP - Araraquara;

À CAPES pela bolsa concedida.

1 - DADOS PESSOAIS

1.1 - Nascimento: 10/06/1977

1.2 - Nacionalidade: Brasileira

1.3 - Naturalidade: Araraquara/SP

1.4 - Profissão: Bacharel em Química

1.5 - Endereço:

Av. Tancredo de Almeida Neves, 457. Ap. 423 - Jd. Botafogo - São Carlos/SP – CEP-13561-590

1.6 - Endereço profissional:

Rodovia Washington Luiz, Km 235 - São Carlos/SP - CEP-13565-905

2 - FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 - Graduação

Bacharelado em Química (Conclusão: 12/98)

Instituto de Química de Araraquara

Universidade Estadual Paulista - UNESP

2.2 - Mestrado

Mestrado em Química. Área de concentração: Química Inorgânica

Período: 03/1999 a 06/2001

Orientador: Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista

Instituto de Química de Araraquara

Universidade Estadual Paulista - UNESP

2.3 - Doutorado

Doutorado em Química. Área: Química Inorgânica

Período: 07/2001 a 12/2005

Orientador: Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista

Departamento de Química

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

3 - ARTIGOS PUBLICADOS

ZAMPIERI, R.C.L.; VON POELHSITZ, G.; BATISTA, A.A.; CASTELLANO, E.E.; ELLENA, J. & NASCIMENTO, O.R. "Syntheses, characterization and x-ray structures of the *fac*-[RuCl₃(NO)(dppe)] and the *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ species." *J. Inorg. Biochem.*, **92**(1): 82-88, 2002.

VON POELHSITZ, G.; ARAÚJO, M.P.; de OLIVEIRA, L.A.A.; QUEIROZ, S.L.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; FERREIRA, A.G.; BATISTA, A.A. "*fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)] (I) and *mer*-[RuCl₃(NO)(diop)] (II) complexes: syntheses, characterization and X-ray structures". *Polyhedron*, **21**(22): 2221-2225, 2002.

VON POELHSITZ, G.; BATISTA, A. A.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E. & LANG, E. S. "Synthesis and characterization of nitrosyl complexes containing 4,6-dimethyl-pyrimidine-2-thiolato ('SpymMe₂') as ligand: [Ru('SpymMe₂', -N,-S)('SpymMe₂',-S)(NO)(P-P)](PF₆) (P-P = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane or 1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene. X-ray structure of [Ru('SpymMe₂',-N,-S)('SpymMe₂',-S)(NO)(dppe)](PF₆)". *Inorg. Chem. Commun.*, **8**(9): 805-808, 2005.

de ARAUJO, M. P.; de FIGUEIREDO, A.T.; BOGADO, A. L.; VON POELHSITZ, G.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; DONNICI, C.L.; COMASSETO, J.V. & BATISTA, A.A. "Ruthenium phosphines/diimines complexes: syntheses, characterization, reactivity with carbon monoxide and catalytic hydrogenation of ketones". *Organometallics*, **24**: 6159-6168, 2005.

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E FÓRMULAS

Abreviaturas dos ligantes

acac	acetilacetato
azpy	2-fenilazopiridina
bipy	2,2'-bipiridina
bpm	2,2'-bipirimidina
bpydip	N,N-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diiminopropano
c-dppen	<i>cis</i> -1,2-bis(difenilfosfina)etileno
cyclam	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
dcpe	1,2-bis(diciclohexilfosfina)etano
depe	1,2-bis(dietilfosfina)etano
dmgh	dimetilgloximato (mono ânion)
dpa	2,2'-dipiridilamina
dpk	2,2'-dipiridilcetona
dppb	1,4-bis(difenilfosfina)butano
dppbO	1,4-bis(difenilfosfina)butano-monooxidada
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
dppeO₂	1,2-bis(difenilfosfina)etano-dioxidada
dppf	1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno
dppm	bis(difenilfosfina)metano
dppmO	bis(difenilfosfina)metano-monooxidada
dppp	1,3-bis(difenilfosfina)propano
dte	dimetilditiocarbamato e outros ditiocarbamatos
hedta	ácido etilenodiaminotetraacético
HSPy	2-mercaptopiridina (forma tiona)
HPz	pirazol
Im	imidazol
ImC	imidazol coordenado pelo carbono
ImN	imidazol coordenado pelo nitrogênio
Ind	indazol
Isn	isonicotinamida
L-hist	L-histidina
Me-bipy	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
Nic	nicotinamida
N-THZ	tiazol coordenado pelo N
N,S-H₂TP	6-tiopurina coordenada pelo N e S

<i>N,S</i>-HTPR	6-tiopurina ribosídeo coordenada pelo N e S
pap	2-fenilazopiridina
pdma	1,2-fenilenobis(dimetilarsina)
PhCN	benzonitrila
phen	1,10-fenantrolina
phpy	fenilpiridina
P(OEt)₃	trietilfosfito
P(OMe)₃	trimetilfosfito
pp	2-fenilpiridina
PPh₃	trifenilfosfina
py	piridina
py^{bu}S₄	2,6-bis(3,5-di- <i>tert</i> -butil-2-sulfanilfeniltiometil)piridina
Pz	pirazina
qn	8-quinolinol
salen	N,N'-etilenobis(salicilidenoimina)
SHpymMe₂	4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina
SPh	benzenotiol
tacn	1,4,7-triazaciclononano
terpy	2,2':6',2''-terpiridina
ttha	trietilenotetraminahexaacetato
P(<i>n</i>-C₄H₉)₃	tributilfosfina
P(CH₃)₂C₆H₅	dimetilfenilfosfina
<i>cis</i>-(C₆H₅)₂PCH=CHC₆H₅	<i>cis</i> -β-stirildifenilfosfina
PPh₂AsCH₂AsPPh₂	bis(difenilarsina)metano
NH₃	amônia
2-acpy	2-acetilpiridina
2-bzpy	2-benzoilpiridina
2-Mepy	2-metilpiridina
2-pic	ión picolinato (2-carboxilato piridina)
2-pymS	2-mercaptopirimidina (N,S)
2-pyS	2-mercaptopiridina (N,S)
4-acpy	4-acetilpiridina
4-Clpy	4-cloro-piridina
4-Mepy	4-metilpiridina
[15]aneN₄	1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano

Abreviaturas gerais

<i>cct</i>	<i>cis, cis, trans</i>
Cd(Hg)	amálgama de cádmio
cGMP	guanilato monofosfato cíclico
CID	fragmentação induzida por colisão
NOS	óxido nítrico sintetase
cNOS	óxido nítrico sintetase constitutiva
eNOS	óxido nítrico sintetase endotelial
iNOS	óxido nítrico sintetase induzida
Cp	ciclopentadienil
d	distância
<i>d</i>	dubleto (RMN)
<i>dd</i>	duplo dubleto (RMN)
dmso	dimetilsulfóxido
dmso-O	dimetilsulfóxido coordenado pelo oxigênio
DNA	ácido desoxirribonucléico
DSC	calorimetria exploratória diferencial
E	potencial
E_{1/2}	potencial de meia-onda
E_{PA}	potencial de pico anódico
E_{PC}	potencial de pico catódico
E_L	parâmetro eletroquímico de Lever
ENH	eletrodo normal de hidrogênio
ESI-MS	espectro de massa obtido por ionização por eletrospray
Et₃N	triethylamina
f	banda de intensidade fraca no IV
F	banda de intensidade forte no IV
<i>fac</i>	isômero facial
FRED	fator relaxante endotélio dependente
GSNO	S-nitrosoglutathione
GTP	guanosina trifosfato
h	hora
Hz	Hertz, ciclos por segundo
IC₅₀	concentração da droga requerida para redução de 50% do crescimento celular em relação ao controle
I_{pa}	corrente de pico anódico
I_{pc}	corrente de pico catódico

IV	infravermelho
J	constante de acoplamento (Hz)
L	representa um ligante genérico
LUMO	orbital molecular vazio de menor energia
m	banda de intensidade média no IV
M	metal central em um complexo
MeOH	metanol
<i>mer</i>	isômero meridional
MS	espectrometria de massas
m/z	relação massa / carga
NADPH	nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato (forma reduzida)
nm	nanômetro
N-N	ligante N-heterocíclico bidentado genérico
NPS	nitroprussiato
Ph	fenil, C ₆ H ₅
P-P	fosfina terciária, bifosfina
PTBA	perclorato de tetrabutilamônio
RCOO	ligante carboxilato genérico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPE	Ressonância Paramagnética Eletrônica
R-SNO	representa um nitrosotiol genérico
<i>s</i>	singleto (RMN)
sGC	guanilato ciclase solúvel
sh	ombro
SNAP	S-nitroso-N-acetilpenicilamina
<i>t_{AB}</i>	triplete AB
<i>tcc</i>	<i>trans, cis, cis</i>
TMS	tetrametilsilano
t	tempo
TCIL	transferência de carga entre ligantes
TCLM	transferência de carga ligante - metal
TCML	transferência de carga metal - ligante
TMS	tetrametilsilano
UV/vis	espectroscopia de absorção no ultravioleta / visível
VC	voltametria cíclica
VPD	voltametria de pulso diferencial
<i>vs</i>	versus

Rd.B	rodamina B
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	fósforo desacoplado de próton
$^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$	nitrogênio desacoplado de próton
Δ	variação
Φ	rendimento quântico
Å	angstrom, 10^{-8} centímetros
δ	deslocamento químico (ppm) em RMN / vibração de deformação (IV)
ϵ	coeficiente de extinção molar
β	vibração de deformação no plano (IV)
ϕ	grupo fenil
γ	vibração de deformação fora do plano (IV)
$\eta^1\text{-P-PO}$	bifosfina monocoordenada (via P) com um dos átomos de P oxidado
η^2	representa um ligante bidentado
ν	vibração de estiramento (IV) ou frequência (cm^{-1})
\sphericalangle	ângulo
$(^\circ)$	grau
$^\circ\text{C}$	graus Celsius
λ	comprimento de onda (nm)
ΔG^0	variação da energia livre de Gibbs
ΔS^0	entropia
ΣE_L	somatório dos parâmetros eletroquímicos de Lever

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Valores de IC ₅₀ para o <i>cis</i> -(Cl,Cl)-[RuCl ₂ (terpy)(NO)]Cl e compostos similares contra linhagem de células A2780 e A2780 <i>cisR</i> obtidos em soluções de DMSO.....	23
TABELA 4.1 - Dados de RMN ¹⁵ N{ ¹ H} (em relação ao CH ₃ NO ₂) para nitrosilos de rutênio com diferentes geometrias (MASON <i>et al.</i> , 1985 e CHEN <i>et al.</i> , 1999).....	48
TABELA 4.2 - Freqüências (cm ⁻¹) correspondentes às principais bandas e atribuições tentativas dos espectros no IV dos complexos <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	58
TABELA 4.3 - Estiramento do NO (νNO) em solução de CH ₂ Cl ₂ para os complexos [RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	60
TABELA 4.4 - Valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para a série [RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	61
TABELA 4.5 - Resultados obtidos do espectro UV/Vis para a série <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	65
TABELA 4.6 - Resultados obtidos do espectro UV/Vis para a série <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	65
TABELA 4.7 - Resultados obtidos do espectro UV/Vis para os complexos [RuCl ₃ (NO)(dcpe)].....	66
TABELA 4.8 - Freqüências (cm ⁻¹) correspondentes às principais bandas e atribuições tentativas dos espectros no IV do <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppf)].....	71
TABELA 4.9 - Freqüências (cm ⁻¹) correspondentes às principais bandas e respectivas atribuições dos espectros no IV do <i>fac</i> e <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(dcpe)].....	76
TABELA 4.10 - Valores de distância (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados e νNO (cm ⁻¹) para a série <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	79
TABELA 4.11 - Valores de distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados para os complexos <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	82
TABELA 4.12 - Parâmetros estruturais relevantes para complexos de rutênio contendo dppf.....	86
TABELA 4.13 - Resultados de VC para as séries <i>fac</i> e <i>mer</i> [RuCl ₃ (NO)(P-P)] (100 mV.s ⁻¹ - vs Ag/AgCl).....	87
TABELA 4.14 - Parâmetros de Lever para a série [RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	95
TABELA 4.15 - Valores de ângulos de cone (TOLMAN, 1977), ângulo de cone interior (KOIDE <i>et al.</i> , 1996) e νNO para a série [RuCl ₃ (NO)(P-P)] utilizados para construir os gráficos das figuras 4.44 e 4.45.....	100
TABELA 4.16 - Freqüências (cm ⁻¹) correspondentes às principais bandas e atribuições tentativas dos espectros no IV dos complexos [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF ₆	105
TABELA 4.17 - Resultados dos espectros UV/vis para os complexos [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF ₆ , P-P = dppe ou c-dppen.....	109
TABELA 4.18 - Resultados de voltametria cíclica para os complexos [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF ₆ (100 mV.s ⁻¹ - vs Ag/AgCl).....	114

TABELA 4.19 - Resultados de caracterização para os complexos <i>trans</i> -[RuCl(NO)(P-P) ₂] ²⁺	127
TABELA 4.20 - Propriedades de alguns nitrosilo complexos de fórmula <i>trans</i> -[RuCl(NO)(L-L) ₂] ²⁺	142
TABELA 4.21 - Possíveis produtos da fotoquímica e respectivas massas moleculares e relação massa / carga.....	158
TABELA 4.22 - Dados de RPE obtidos após fotoquímica e redução química do complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺	163
TABELA 4.23 - Frequências (cm ⁻¹) correspondentes às principais bandas e atribuições dos espectros no IV dos complexos [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF ₆ e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (2-pic)(dppb)].....	187
TABELA 4.24 - Deslocamentos químicos de ³¹ P{ ¹ H} (ppm) para complexos contendo dppb.....	193
TABELA 4.25 - Principais modos vibracionais para a série [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)](PF ₆) ₂	206
TABELA 4.26 - Resultados dos espectros eletrônicos para a série [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)] ²⁺	207
TABELA 4.27 - Resultados dos espectros eletrônicos para as séries <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dcpe)(N-N)] e [RuCl(CO)(dcpe)(N-N)] ⁺	208
TABELA 4.28 - Deslocamentos químicos (δ) e constantes de acoplamento (Hz) para os fósforos na série [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)] ²⁺	209
TABELA 4.29 - Resultados de voltametria cíclica (V) para a série [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)] ²⁺ e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dcpe)(N-N)] em CH ₂ Cl ₂	212

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Diagrama de orbital molecular para o NO (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992).....	4
FIGURA 1.2 - Ilustração da retrodoação na ligação entre o centro metálico e o NO (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992).....	5
FIGURA 1.3 - Representação da ligação de valência na ligação metal-nitrosil. (A) envolvendo NO ⁺ e (B) envolvendo NO ⁻ (McCLEVERTY, 2004).....	6
FIGURA 1.4 - Ataque nucleofílico sobre NO coordenado. (A) o produto de nitrosação permanece ligado ao centro metálico; (B) o nitrosilo complexo transfere NO ⁺ para o substrato, assim o produto nitrosado deixa a esfera de coordenação (FONTECAVE & PIERRE, 1994).....	7
FIGURA 1.5 - Mecanismo proposto para a dissociação do nitroprussiato a óxido nítrico no tecido vascular (BAKHTIAR & OCHIAI, 1999).....	8
FIGURA 1.6 - (A) e (B) ORTEP dos isômeros de ligação MS-I e MS-II, respectivamente, do NPS a 50 K (CARDUCCI <i>et al.</i> , 1997). (C) Temperatura de decaimento do MS-I como uma função do νNO no	

estado fundamental. 1-[Ru(NO)(bipy)(NO ₂)(OH)(H ₂ O)]NO ₂ ; 2-[Ru(NO)(OH)(py) ₄](PF ₆) ₂ ; 3-K ₂ [Ru(NO)(NO ₂) ₄ (OH)]; 4-K ₂ [Ru(NO)Cl ₅]; 5-[Ru(NO)(Br)(py) ₄](PF ₆) ₂ ; 6-[Ru(NO)Cl(py) ₄](PF ₆) ₂ ; 7-[Ru(NO)(NH ₃) ₅](NO ₃) ₃ (COPPENS <i>et al.</i> , 2002).....	9
FIGURA 1.7 - Síntese do NO pela NOS. L-Arginina na presença de NADPH e O ₂ é oxidada a N-hidroxiarginina, que é re-oxidada para produzir citrulina (IGNARRO, 2000).....	10
FIGURA 1.8 - Ativação do relaxamento da musculatura vascular pela acetilcolina com o NO atuando como molécula mensageira (BUTLER & NICHOLSON, 2003).....	11
FIGURA 1.9 - Nitrosação de uma proteína-tiol por NO coordenado a metal (FONTECAVE & PIERRE, 1994).....	14
FIGURA 1.10 - (A) Ativação da guanilato ciclase pelo NO. (B) Conversão do GTP a cGMP após ativação da guanilato ciclase (BUTLER & NICHOLSON, 2003).....	15
FIGURA 1.11 - (A) Reação de liberação de NO a partir das nitroforinas (NP-NO). A constante de dissociação do NO é muito maior na NP-NO que contém Fe ^{III} em relação a Fe ^{II} , além disto a constante de dissociação da NP-Hm é menor que NP-NO (Fe ^{III}) (WALKER, 2005). Estes fatores contribuem para a eficiente liberação de NO destes compostos no hospedeiro. (B) Estrutura da NP1 mostrando os grupos His-59, heme e o NO bem como as cadeias laterais das proteínas vizinhas (DING <i>et al.</i> , 1999).....	16
FIGURA 1.12 - Exemplos de complexos capturadores de NO.....	17
FIGURA 1.13 - Comportamento fotoquímico de um nitrosilo complexo binuclear de rutênio (SAUAIA <i>et al.</i> , 2003).....	18
FIGURA 1.14 - Comportamento fotoquímico do [Ru ^{II} (NO)(py ^{bu} S ₄)]Br (PRAKASH <i>et al.</i> , 2005).....	19
FIGURA 1.15 - Compostos de Ru que apresentam atividade antitumoral.....	21
FIGURA 4.1 - Geometrias possíveis para complexos de fórmula geral [RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	47
FIGURA 4.2 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(dppb)] em CH ₂ Cl ₂	48
FIGURA 4.3 - Espectro de RMN ¹⁵ N{ ¹ H} do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(dppb)] em CH ₂ Cl ₂	49
FIGURA 4.4 - Sobreposição dos espectros no IV em solução de CH ₂ Cl ₂ (A) e em pastilha de KBr (B) do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppb)] (preto) e <i>mer</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(dppb)] (vermelho); solvente puro (tracejado).	50
FIGURA 4.5 - Sobreposição dos espectros no IV, região de 650 a 520 cm ⁻¹ , em pastilha de KBr do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppb)] (preto) e <i>mer</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(dppb)] (vermelho).....	51
FIGURA 4.6 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} do <i>fac</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(dppb)] em CH ₂ Cl ₂	51
FIGURA 4.7 - Espectro de RMN ¹⁵ N{ ¹ H} do <i>fac</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(dppb)] em CH ₂ Cl ₂	52
FIGURA 4.8 - Sobreposição dos espectros no IV em solução de CH ₂ Cl ₂ (A) e em pastilha de KBr (B) do <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppb)] (preto) e <i>fac</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(dppb)] (vermelho); solvente puro (tracejado).53	53
FIGURA 4.9 - Sobreposição dos espectros no IV, região de 650 a 500 cm ⁻¹ , em pastilha de KBr do <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppb)] (preto) e <i>fac</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(dppb)] (vermelho).....	53

FIGURA 4.10 - Algumas geometrias possíveis para complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P})_n]$, $n = 1$ (para bifosfinas) ou 2 (para monofosfinas).....	57
FIGURA 4.11 - Espectros no IV dos compostos <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$. (A) dppe; (B) c-dppen.....	59
FIGURA 4.12 - Sobreposição dos espectros no IV, região 1300 a 850 cm^{-1} , do <i>fac</i> e <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$	60
FIGURA 4.13 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ em CH_2Cl_2 . (A) dppm; (B) dcpe.	62
FIGURA 4.14 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{diop})]$ em CDCl_3 a 25 e -27°C	62
FIGURA 4.15 - Correlação entre constante de acoplamento (Hz) e deslocamento químico dos fósforos para a série <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$	64
FIGURA 4.16 - Espectros eletrônicos do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppe})]$ (A) e <i>fac</i> (azul) e <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ (preto) (B) em CH_2Cl_2	66
FIGURA 4.17 - Isomerização <i>fac</i> \rightarrow <i>mer</i> do $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppm})]$ acompanhada por IV (A) região do νNO ; (B) região do $\nu\text{Ru-Cl}$	67
FIGURA 4.18 - Espectros no IV (A) e RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (B) durante a fotoisomerização <i>fac</i> para <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$	68
FIGURA 4.19 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ durante a fotoisomerização do <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppm})]$	69
FIGURA 4.20 - Espectro no IV do <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$ em pastilha de KBr (linha tracejada) e NaCl (linha contínua) (A) e em solução de CH_2Cl_2 (linha contínua) e do solvente puro (tracejado) (B).....	71
FIGURA 4.21 - Espectro eletrônico do <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$ (A) em CH_2Cl_2 : [complexo] = $3,6 \times 10^{-4}$ e $7,2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; e do ligante dppf livre em CH_2Cl_2 : [ligante] = $5,9 \times 10^{-4}$ e $2,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (B).....	72
FIGURA 4.22 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$ em CH_2Cl_2 (capilar D_2O).....	73
FIGURA 4.23 - Espectro de massas do <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$ em CH_2Cl_2	74
FIGURA 4.24 - Espectro no IV do <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ em KBr (A) e em solução de CH_2Cl_2 (B)....	75
FIGURA 4.25 - Espectros no IV, região 650-550 cm^{-1} , em pastilha de KBr. <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ (preto), <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ (vermelho) e dcpe livre (---).....	76
FIGURA 4.26 - Espectro no IV do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ em KBr.....	77
FIGURA 4.27 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ em CH_2Cl_2	77
FIGURA 4.28 - ORTEP dos complexos <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ mostrando a numeração dos átomos e as elipsóides de 50 % de probabilidade. (A) dppm; (B) dppp.....	78
FIGURA 4.29 - Representação estrutural do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$. CH_3OH , com átomos de hidrogênio omitidos, mostrando a identificação dos átomos e as elipsóides de 50% de probabilidade.....	81
FIGURA 4.30 - Representações simplificadas de orbitais para complexos contendo o ligante nitrosil linear com diferentes tipos de ligantes <i>trans</i> . (A) σ doador: NH_3 ; (B) σ doador e π receptor: CN^- ; (C) σ e π doador: Cl^- (COE & GLENWRIGHT, 2000).....	84

FIGURA 4.31 - <i>ORTEP</i> do complexo <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppf)] mostrando a numeração dos átomos e as elipsóides de 50% de probabilidade.....	85
FIGURA 4.32 - Conformações ideais da dppf surgindo do ângulo twist Cp(centróide)---Fe---Cp (centróide) para coordenação na forma quelada (η^2) (BANDOLI & DOLMELLA, 2000).....	86
FIGURA 4.33 - Voltamograma cíclico do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppe)] em CH ₂ Cl ₂ / 0,1 mol.L ⁻¹ (PTBA) a 100 mV.s ⁻¹ (vs Ag/AgCl).....	88
FIGURA 4.34 - Voltamograma cíclico do <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppe)] em CH ₃ CN / 0,1 mol.L ⁻¹ (PTBA) a 100 mV.s ⁻¹ (vs Ag/AgCl).....	89
FIGURA 4.35 - Correlação entre potencial de redução do NO ⁺ e o vNO em CH ₂ Cl ₂ para a série <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)] (R = 0,97).....	91
FIGURA 4.36 - Voltamogramas cíclicos (VC) e de pulso diferencial (VPD) do <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppf)] (vs Ag/AgCl). (A) VC em CH ₂ Cl ₂ ; (B) VC e VPD na região de oxidação do Fe ²⁺ ; (C) VC e VPD em CH ₃ CN na região de oxidação do Fe ²⁺ e Ru ²⁺	92
FIGURA 4.37 - Correlação entre vNO (CH ₂ Cl ₂) e pKa do ligante bifosfínico para a série <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)] (R = -0,97).....	93
FIGURA 4.38 - Correlação entre vNO e E _{pc} (NO ⁺ /NO ⁰) para os complexos <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)] e <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(L)] ³⁺ (TFOUNI <i>et al.</i> , 2003) (R = 0,99).....	94
FIGURA 4.39 - Correlação entre E _{pc} (NO ⁺ /NO ⁰) e ΣE_L (R = 0,93) (A) e vNO e ΣE_L (R = 0,99) (B) para a série <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	95
FIGURA 4.40 - Correlação entre E (NO ⁺ /NO ⁰) e ΣE_L para três séries de nitrosilo complexos de rutênio.....	96
FIGURA 4.41 - Correlação entre vNO (em solução: CH ₂ Cl ₂ para <i>fac</i> -RuCl ₃ (NO)(P-P)); CH ₃ CN: os demais) e ΣE_L para três séries de nitrosilo complexos de rutênio.....	97
FIGURA 4.42 - Correlação entre vNO e E _{pc} (NO ⁺ /NO ⁰) para as séries <i>fac</i> e <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	98
FIGURA 4.43 - Correlações entre vNO e ângulo de cone (preto) (R = 0,99) e entre vNO e ângulo de cone interior paralelo (vermelho) para a série <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)] (R = -0,99).....	99
FIGURA 4.44 - Correlações entre vNO e ângulo de cone interior paralelo (preto) para <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)] (R = 0,99) e entre vNO e ângulo de cone interior perpendicular (vermelho) para a série <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)] (R = -0,99).....	99
FIGURA 4.45 - Ilustração dos ângulos de cone interior paralelo e perpendicular (KOIDE <i>et al.</i> , 1996).	100
FIGURA 4.46 - Modos de coordenação para um ligante do tipo tiona heterocíclica.....	101
FIGURA 4.47 - Formas tautoméricas de um ligante 2-mercaptopirimidina qualquer: tiol (I), tiona (II) e tionato (III).....	101
FIGURA 4.48 - Geometria dos complexos de fórmula geral [Ru('SpymMe ₂ '-N,S)('SpymMe ₂ '-S)(NO)(P-P)] ⁺ e estrutura do ligante 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina na forma tiol.....	102
FIGURA 4.49 - <i>ORTEP</i> do complexo [Ru(N,S)(S)(NO)(dppe)]PF ₆ mostrando a numeração dos átomos e	

as elipsóides de 50% de probabilidade.....	103
FIGURA 4.50 - Espectros no IV do [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF ₆ . (A) dppe ; (B) c-dppen; em pastilha de KBr e (C) dppe (vermelho); c-dppen (preto) e CH ₂ Cl ₂ puro (---).....	105
FIGURA 4.51 - Espectros de RMN ³¹ P{ ¹ H} do [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF ₆ . (A) dppe; (B) c-dppen..	107
FIGURA 4.52 - Espectros eletrônicos do [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . (A) dppe (3,53 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹); (B) c-dppen (1,45 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹).....	109
FIGURA 4.53 - Espectro de massa do [Ru(N,S)(S)(NO)(dppe)]PF ₆ . (A) região de m/z: 200 a 1600. (B) região de m/z: 760 a 840.....	111
FIGURA 4.54 - Voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial para os complexos [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF ₆ em CH ₂ Cl ₂ (vs Ag/AgCl). (A) e (B) dppe; (C): c-dppen.....	113
FIGURA 4.55 - Correlação entre νNO e E _{1/2} (RuNO ⁺ /RuNO ⁰) para os complexos [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)] ⁺ (VON POELHSITZ <i>et al.</i> , 2005) (R = 0,97): 1 (dppe), 2 (c-dppen) e complexos de rutênio da literatura: (a) [Ru(η ² -phpy)(terpy)(NO)] ²⁺ , (b) <i>cis</i> -[Ru(acac)(terpy)(NO)] ²⁺ , (c) <i>trans</i> -[RuCl(NO)(bipy) ₂] ²⁺ , (d) [RuCl(NO)(bpydip)] ²⁺ , (e) <i>cis</i> -[Ru(N ₃)(bipy) ₂ (NO)] ²⁺ , (f) <i>cis</i> -[RuCl(bipy) ₂ (NO)] ²⁺ , (g) <i>cis</i> -[Ru(NO ₂)(bipy) ₂ (NO)] ²⁺ , (h) <i>cis</i> -[Ru(bipy) ₂ (NO)(NH ₃)] ²⁺ , (i) [Ru(terpy)(bipy)(NO)] ³⁺ , (j) <i>cis</i> -[Ru(bipy) ₂ (py)(NO)] ³⁺ , (k) <i>cis</i> -[Ru(bipy) ₂ (CH ₃ CN)(NO)] ²⁺ . Condições experimentais: VC em CH ₃ CN, exceto para 1 , 2 e b em CH ₂ Cl ₂ . IV em KBr para a , b , c , d , f e k , para g em acetona, para e , h , i e j em CH ₃ CN e para 1 e 2 em CH ₂ Cl ₂	115
FIGURA 4.56 - Espectro de RPE do [RuCl(NO ⁰)(dppe) ₂] ⁺ no estado sólido e em solução de metilglicol a 77 K.....	119
FIGURA 4.57 - Sobreposição dos espectros no IV na região do νNO para o complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ obtido por diferentes sínteses.....	120
FIGURA 4.58 - Espectros eletrônicos do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ em CH ₂ Cl ₂ . (A) amostra com sinal RPE; (B) amostra sem sinal no RPE.....	122
FIGURA 4.59 - Espectros de massa (ESI) para os complexos <i>trans</i> -[RuCl(NO)(P-P) ₂](PF ₆) ₂ em CH ₃ CN. (A) dppe; (B) c-dppen.....	124
FIGURA 4.60 - Espectro de massa (ESI) do <i>trans</i> -[RuCl(¹⁵ NO)(dppe) ₂](PF ₆) ₂ em CH ₂ Cl ₂ . (A) m/z = 200 a 1200. (B) m/z = 920 a 1120.....	126
FIGURA 4.61 - Espectro no IV do <i>trans</i> -[RuCl(¹⁴ NO)(dppe) ₂](PF ₆) ₂ (preto) e <i>trans</i> -[RuCl(¹⁵ NO)(dppe) ₂](PF ₆) ₂ (vermelho). (A) região 2000 a 400 cm ⁻¹ ; (B) ampliação região 650 a 500 cm ⁻¹	127
FIGURA 4.62 - Espectros de RMN do <i>trans</i> -[RuCl(¹⁵ NO)(dppe) ₂](PF ₆) ₂ . (A) ³¹ P{ ¹ H}; (B) ¹⁵ N{ ¹ H}..	128
FIGURA 4.63 - ORTEP dos complexos do tipo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(P-P) ₂] ²⁺ mostrando a numeração dos átomos e as elipsóides de 50 % de probabilidade. (A) dppe; (B) c-dppen.....	129
FIGURA 4.64 - Voltamograma cíclico do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ obtido em solução 1 x 10 ⁻³ M em CH ₂ Cl ₂ (eletrólito suporte: PTBA; 100 mV.s ⁻¹ - vs Ag/AgCl) (ZAMPIERI <i>et al.</i> , 2002).....	131

FIGURA 4.65 - (A) Voltamograma cíclico de solução do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ eletrolisada por 2 horas a -0,800 V. (B) Voltamograma cíclico do $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$. Soluções 1,0 mM; Eletrodos de Pt; Eletrólito suporte: 0,1 M PTBA / CH_2Cl_2 ; vs Ag/AgCl; 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (ZAMPIERI <i>et al.</i> , 2002)....	132
FIGURA 4.66 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de solução eletrolisada a -800 mV por 2 horas do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$	133
FIGURA 4.67 - Voltamogramas cíclicos do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_3CN (vs Ag/AgCl). (A) antes eletrólise; (B) após eletrólise a -150 mV. (C) voltamograma de pulso diferencial após eletrólise a -150 mV.....	134
FIGURA 4.68 - Voltamogramas cíclico (A) e de pulso diferencial (B) do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_3CN na faixa de -1900 a 1500 mV (vs Ag/AgCl).....	137
FIGURA 4.69 - Voltamogramas cíclicos a várias velocidades de varredura do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$ com quantidades equimolares de ferroceno ($1,0 \times 10^{-3}$ M) em CH_3CN (vs Ag/AgCl).....	138
FIGURA 4.70 - Espectro eletrônico do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ antes e depois da eletrólise a -150 mV em CH_3CN	139
FIGURA 4.71 - (A) Espectros no IV durante a eletrólise (-150 mV) do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_2Cl_2 . t = 0; 15; 48; 108; 168; 220 min. (B) Ampliação na região do νNO	139
FIGURA 4.72 - (A) Voltamograma cíclico do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ eletrolisado (-150 mV) em CH_3CN por 3 horas. (B) Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da mesma solução.....	140
FIGURA 4.73 - Correlação entre νNO (KBr) e $E_{1/2} \text{NO}^+/\text{NO}^0$ (CH_3CN – PTBA) para a série $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$. Dados para depe de BAGATIN (2002); para $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppm})_2](\text{BF}_4)_2$ dado de IV de MAGUE & MITCHENER (1972). Equação da reta: $\nu\text{NO} = 1849 \pm 2 + 24 \pm 7 \times (E_{1/2} \text{RuNO}^+/\text{RuNO}^0)$ (R = 0,92) (6).....	141
FIGURA 4.74 - Acompanhamento por espectroscopia eletrônica da redução do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ por Cd(Hg). (A) em CH_3CN . (B) em CH_2Cl_2	144
FIGURA 4.75 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ durante redução com Cd(Hg). (A) em CH_3CN . (B) em CH_2Cl_2	145
FIGURA 4.76 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $trans\text{-}[\text{RuCl}(^{15}\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ reduzido com Cd(Hg) em CH_2Cl_2	147
FIGURA 4.77 - Acompanhamento por espectroscopia no IV da redução do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ (A) e $trans\text{-}[\text{RuCl}(^{15}\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ (B) por Cd(Hg) em CH_2Cl_2	147
FIGURA 4.78 - Representação do complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{n+}$ com NO^+ e NO^0	148
FIGURA 4.79 - Espectros no IV durante redução com Cd(Hg) do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_3CN	148
FIGURA 4.80 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ reduzido com Cd(Hg) em CH_3CN e armazenado por 24 h. Amostra seca e espectro obtido em CH_2Cl_2	149

FIGURA 4.81 - (A) Espectro eletrônico do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ reduzido com Cd(Hg) em CH ₃ CN obtido após 3 dias em solução. (B) Variação do espectro eletrônico do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ após redução por Cd(Hg) em CH ₂ Cl ₂ acompanhado por 12 horas.....	150
FIGURA 4.82 - (A) Espectros eletrônicos obtidos durante a fotólise do <i>trans</i> -[RuCl(NO ⁺)(dppe) ₂] ²⁺ em CH ₃ CN (solução desaerada). (B) Espectros eletrônicos obtidos durante a fotólise do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ em CH ₃ CN, mantida sob fluxo de O ₂ antes da irradiação.....	152
FIGURA 4.83 - Experimentos envolvendo o <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ em CH ₃ CN. (A) Acompanhamento por IV durante a fotólise (355 nm). (B) Cronoamperograma de liberação do NO, 85,2 μmol.L ⁻¹ , durante laser flash-fotólise. Sensibilidade calibrada: 0,044 nA/μmol.L ⁻¹	153
FIGURA 4.84 - Sequência de espectros de RMN ³¹ P{ ¹ H} durante fotólise do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ , para vários tempos de irradiação, em CH ₃ CN.....	154
FIGURA 4.85 - (A) Voltamograma cíclico de solução fotolisada (CH ₃ CN) do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ . (B) Sobreposição dos voltamogramas cíclicos de solução fotolisada e eletrolisada do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ em CH ₃ CN.....	155
FIGURA 4.86 - Espectro de RPE obtido à temperatura do N ₂ líquido de uma solução fotolisada de <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ em CH ₃ CN.....	156
FIGURA 4.87 - Espectro de massas de solução do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ fotolisada em CH ₃ CN. (A) ampliação região 400 a 560 m/z; (B) ampliação região 870 a 1020 m/z.....	158
FIGURA 4.88 - (A) Espectros eletrônicos obtidos durante fotólise do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ em CH ₂ Cl ₂ na presença de O ₂ . (B) Ampliações dos espectros inicial e final.....	160
FIGURA 4.89 - Acompanhamento por IV durante a fotólise (355 nm) do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ em CH ₂ Cl ₂	161
FIGURA 4.90 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} após fotólise do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ em CH ₂ Cl ₂	161
FIGURA 4.91 - Espectros de RPE obtidos a temperatura do N ₂ líquido de soluções do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ em CH ₂ Cl ₂ após fotólise. (A) sob argônio. (B) com oxigênio.....	162
FIGURA 4.92 - Características energéticas e geométricas da liberação de NO foto-induzida do complexo <i>cis</i> -(Cl,Cl)-[RuCl ₂ (terpy)(NO)]Cl calculado a nível B3LYP/SDD (KARIDI <i>et al.</i> , 2005).....	164
FIGURA 4.93 - Mudanças espectrais do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ e Rd. B em CH ₃ CN (λ _{irr} 520 nm; Iφ = 1,12 x 10 ⁻⁸ einstein.s ⁻¹ ; 5 h irradiação).....	165
FIGURA 4.94 - Variações no espectro de emissão da Rodamina B (λ _{exc} = 520 nm) em CH ₃ CN obtida durante fotólise sensibilizada do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ por Rd. B usando irradiação a 520 nm. Insert: variações dos espectros de excitação.....	166
FIGURA 4.95 - Variações do espectro eletrônico do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺ e da mercaptotiazolina (tiol) em CH ₃ CN sob irradiação em 355 nm. (A) desaerada. (B) não desaerada.....	167

FIGURA 4.96 - Espectros eletrônicos durante a reação do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(P-P) ₂] ²⁺ com o íon azida em CH ₃ CN. (A) dppe; (B) c-dppen.....	168
FIGURA 4.97 - Espectros no IV do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂](PF ₆) ₂ e <i>trans</i> -[RuCl(CH ₃ CN)(dppe) ₂]PF ₆ (A) e do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(c-dppen) ₂](PF ₆) ₂ e <i>trans</i> -[RuCl(CH ₃ CN)(c-dppen) ₂]PF ₆ (B).....	170
FIGURA 4.98 - Espectros de RMN ³¹ P{ ¹ H} da reação do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(P-P) ₂] ²⁺ com o íon azida em CH ₃ CN em diferentes tempos (estequiometria 1:1,2). (A) dppe; (B) c-dppen.....	171
FIGURA 4.99 - Voltamograma cíclico do <i>trans</i> -[RuCl(CH ₃ CN)(dppe) ₂] ⁺ obtido em CH ₃ CN. Velocidade de Varredura: 100 mv.s ⁻¹ ; vs Ag/AgCl.....	172
FIGURA 4.100 - Espectro de massa (ESI-MS - modo positivo) do <i>trans</i> -[RuCl(CH ₃ CN)(dppe) ₂] ⁺ obtido em CH ₃ CN.....	173
FIGURA 4.101 - (A) Voltamograma cíclico; (B) Voltamograma de pulso diferencial. Obtidos após 1h 30 min de eletrólise do <i>trans</i> -[RuCl(CH ₃ CN)(dppe) ₂] ⁺ a 1400 mV em CH ₃ CN (vs Ag/AgCl).....	174
FIGURA 4.102 - Espectros UV/vis do <i>trans</i> -[RuCl(CH ₃ CN)(dppe) ₂] ⁺ : (A) antes da eletrólise. (B) após 90 min. de eletrólise a +1,40 V.....	174
FIGURA 4.103 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} do <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl(CH ₃ CN)(dppe) ₂] ⁺ após eletrólise a +1,40 V em CH ₃ CN.....	175
FIGURA 4.104 - Espectros do <i>trans</i> -[RuCl(PhCN)(dppe) ₂]PF ₆ . (A) IV; (B) RMN ³¹ P{ ¹ H}.....	178
FIGURA 4.105 - Espectro no IV do <i>cis</i> -[RuCl(HSpy)(dppe) ₂]PF ₂ O ₂	179
FIGURA 4.106 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} do <i>cis</i> -[RuCl(HSpy)(dppe) ₂]PF ₂ O ₂	180
FIGURA 4.107 - (A) Geometria do [Ru(2-pyS) ₂ (dppe)]. (B) Geometria proposta para o <i>cis</i> -[RuCl(HSpy)(dppe) ₂] ⁺	180
FIGURA 4.108 - VC (A) e VPD (B) do <i>cis</i> -[RuCl(HSpy)(dppe) ₂] ⁺ obtidos em CH ₂ Cl ₂ (vs Ag/AgCl).....	182
FIGURA 4.109 - Espectros no IV do <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (P-P) ₂]. (A) dppe; (B) c-dppen.....	182
FIGURA 4.110 - Espectros de RMN ³¹ P{ ¹ H} dos complexos <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (P-P) ₂] em CH ₂ Cl ₂ . (A) dppe; (B) c-dppen.....	183
FIGURA 4.111 - (A) Voltamograma cíclico e (B) de pulso diferencial do <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppe) ₂] obtidos em CH ₂ Cl ₂ (PTBA - vs Ag/AgCl).....	184
FIGURA 4.112 - Espectro de massas (ESI) do <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppe) ₂] em CH ₂ Cl ₂	185
FIGURA 4.113 - Espectros no IV do [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF ₆ (A) e do [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]NO ₃ (B).....	187
FIGURA 4.114 - Espectro no IV do <i>cis</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (2-pic)(dppb)].....	190
FIGURA 4.115 - ORTEP do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (2-pic)(dppb)].....	190
FIGURA 4.116 - Espectros de RMN ¹ H do precursor <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb(2-acpy))] (A) e do [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF ₆ (B).....	192
FIGURA 4.117 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} do [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF ₆	193
FIGURA 4.118 - Espectros de RMN do [RuCl(2-pic)(¹⁵ NO)(dppb)]PF ₆ . (A) ³¹ P{ ¹ H}; (B) ¹⁵ N{ ¹ H}....	194
FIGURA 4.119 - Espectro de massa do [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)] ⁺ em CH ₃ CN.....	195

FIGURA 4.120 - Possíveis isômeros do complexo $[\text{RuCl}(\text{2-pic})(\text{NO})(\text{dppb})]^+$ (Cargas omitidas).....	195
FIGURA 4.121 - Espectros no IV. (A) mistura $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{2-bzpyONO})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{2-bzpyON})(\text{dppb})]\text{PF}_6$. (B) produto isolado após a mistura (A) permanecer 24 h em solução.....	197
FIGURA 4.122 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. (A) mistura $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{2-bzpyONO})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{2-bzpyON})(\text{dppb})]\text{PF}_6$. (B) mesma amostra após 24 h em solução.....	197
FIGURA 4.123 - Espectros de massa da mistura $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{2-bzpyONO})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{2-bzpyON})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ (A) e após 24 h em solução (B) e (C).....	201
FIGURA 4.124 - Caracterização espectroscópica do $[\text{Ru}(\text{2-pic})_2(\text{dppb})]$. (A) IV; (B) RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	203
FIGURA 4.125 - Voltamogramas cíclico (preto) e de pulso diferencial do $[\text{Ru}(\text{2-pic})_2(\text{dppb})]$ em CH_2Cl_2 (vs Ag/AgCl).....	203
FIGURA 4.126 - ORTEP do complexo $[\text{Ru}(\text{2-pic})_2(\text{dppb})]$	204
FIGURA 4.127 - Espectros no IV para a série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$. (A) bipy; (B) Me-bipy; (C) phen.....	205
FIGURA 4.128 - Espectros eletrônicos da série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$, $\cong 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em CH_2Cl_2 . (A) bipy; (B) Me-bipy; (C) phen. (D) <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{2+}$ (CALLAHAN & MEYER, 1977)	207
FIGURA 4.129 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$	209
FIGURA 4.130 - Dois isômeros possíveis para complexos de fórmula $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$	209
FIGURA 4.131 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{bipy})]^{2+}$	210
FIGURA 4.132 - Sobreposição dos espectros no IV do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ com ^{14}NO (preto) e ^{15}NO (vermelho).....	211
FIGURA 4.133 - Voltamograma cíclico do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{bipy})]$ em CH_2Cl_2 (vs Ag/AgCl).....	212
FIGURA 4.134 - Voltamogramas cíclicos do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{phen})]^{2+}$ em CH_3CN a diferentes temperaturas (vs Ag/AgCl).....	213
FIGURA 4.135 - Correlação entre νNO e $E_{1/2}$ $\{\text{Ru}(\text{NO})\}^{6/7}$ para a série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ e complexos da literatura ($R = 0,95$).....	214
FIGURA 4.136 - Espectro no IV do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})](\text{PF}_6)_2$ (preto) e produto da reação com azida (vermelho).....	215
FIGURA 4.137 - Seqüência de espectros eletrônicos durante a reação do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ com NaN_3 em CH_3CN . (A) bipy; (B) Me-bipy.....	216
FIGURA 4.138 - Acompanhamento por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da reação do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{phen})]^{2+}$ com azida (1:1,2) em CH_3CN	217
FIGURA 4.139 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (A) e no IV (B) do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{phen})]^{2+}$ em CH_3CN após 1 semana em solução sob luz ambiente.....	217
FIGURA 4.140 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$ em CH_3CN após 1 semana em solução armazenada no escuro (preto) e em luz ambiente (vermelho).....	218

FIGURA 4.141 - Evidências da liberação de NO do complexo $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$. (A) Sequência de espectros no IV durante irradiação (355 nm) em CH_3CN . (B) Cronoamperograma de liberação do NO em CH_3CN , $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, durante “flash”-fotólise (355 nm). Sensibilidade calibrada: $0,44 \text{ nA}/\mu\text{mol.L}^{-1}$	219
FIGURA 4.142 - Variação no espectro UV/vis do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$ em CH_3CN com irradiação em 355 nm.....	219
FIGURA 4.143 - Espectro eletrônico do <i>cis</i> -(Cl-Cl)- $[\text{RuCl}_2(\text{terpy})(\text{NO})]\text{Cl}$ em CH_3CN durante irradiação com lâmpada de mercúrio (KARIDI <i>et al.</i> , 2005).....	222
FIGURA 4.144 - Espectro de massa do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$ em CH_2Cl_2	225
FIGURA 4.145 - (A) Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ (preto); com adição de Et_3NHCl (vermelho). Ambos em CH_2Cl_2 . (B) Espectro no IV do <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$	226
FIGURA 4.146 - Espectros eletrônicos do <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ em CH_3CN (A) e CH_2Cl_2 (B)	227
FIGURA 4.147 - Voltamogramas cíclico (A) e de pulso diferencial (B) do <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ em CH_2Cl_2 (vs Ag/AgCl).....	228

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Caminhos de fragmentação do <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$ em condições de ESI-MS.....	74
Esquema 2 - Equações representativas dos processos eletroquímicos para os complexos da série $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$	90
Esquema 3 - Reatividade da série <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ com tions N-heterocíclicas.....	117
Esquema 4 - Caminhos de fragmentação por ESI do <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$	125
Esquema 5 - Equações representativas dos processos eletroquímicos para o <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$ em CH_2Cl_2	134
Esquema 6 - Equações representativas dos processos eletroquímicos para o <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$ em CH_3CN	136
Esquema 7 - Produtos de degradação formados a partir do <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{dppe})_2]^+$ em CH_2Cl_2 e CH_3CN , sugeridos com base nos resultados experimentais.....	151
Esquema 8 - Caminho fotoquímico para o <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_3CN	159
Esquema 9 - Caminho fotoquímico para o <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_2Cl_2	163
Esquema 10 - Comportamento fotoquímico do <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ na presença de Rodamina B.....	165
Esquema 11 - Comportamento fotoquímico do <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ na presença de mercaptotiazolina.....	167

Esquema 12 - Mecanismo proposto para o ataque da azida sobre o NO^+	169
Esquema 13 - Proposta de mecanismo para formação do $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ na eletrólise do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$	176
Esquema 14 - Caminhos de fragmentação por ESI do nitrosilo derivado do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bzpy})]$	199
Esquema 15 - Representação das reações dos complexos $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-O})]$, $\text{N-O} = 2\text{-acpy}$ ou 2-bzpy , com óxido nítrico.....	202
Esquema 16 - Representação parcial do comportamento fotoquímico dos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$	220
Esquema 17 - Complemento da representação do comportamento fotoquímico dos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$	221
Esquema 18 - Caminho de fragmentação (ESI) para a série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$	223

RESUMO

NITROSILO COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM LIGANTES BIFOSFÍNICOS: ESPECTROSCOPIA, ELETROQUÍMICA, ESTUDO DA REATIVIDADE E LIBERAÇÃO DE NO

Nesta tese foram estudadas algumas séries de nitrosilo complexos de rutênio apresentando como característica comum em suas estruturas a presença de ligantes bifosfínicos, dentre eles: dppm, dppe, c-dppen, dppp, dppb, dcpe e dppf. Buscou-se dentro de cada série avaliar as propriedades eletrônicas do NO coordenado em função da variação do ligante bifosfínico bem como comparar as propriedades do NO entre as séries, neste caso também considerando as características dos demais co-ligantes. Foram utilizadas as técnicas usuais para caracterização dos complexos, dentre elas: espectroscopias no IV, UV/vis, RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e algumas vezes RMN $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$, espectrometria de massas, voltametrias cíclica e de pulso diferencial e análise elemental. Para alguns compostos mono-cristais adequados para estudos por difração de raios-X foram obtidos permitindo também um valioso estudo estrutural. Especificamente, o trabalho envolveu a preparação da série *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)], P-P = bifosfina, pela isomerização fotoquímica dos respectivos isômeros faciais tanto em solução de CH₂Cl₂ como no estado sólido. A síntese e caracterização por RMN do *mer*-[RuCl₃(¹⁵NO)(dppb)] permitiu a correta atribuição do sinal correspondente a cada fósforo no espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para a série *mer*. Os estudos eletroquímicos na série [RuCl₃(NO)(P-P)] mostraram que os processos de redução/oxidação observados são dependentes tanto do isômero (*fac* ou *mer*) como do solvente; em CH₂Cl₂ o potencial de redução irreversível do NO⁺ é menos negativo para os isômeros *mer* do que para os *fac*, enquanto em CH₃CN estes potenciais são em geral muito próximos para ambos os isômeros. Os produtos da reação do *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], P-P = dppe ou c-dppen com o ligante 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina em metanol são os correspondentes nitrosilos [Ru('SpymMe2',-N,-S)('SpymMe2',-S)(NO)(P-P)]PF₆, sendo estes os primeiros complexos de rutênio contendo tanto o ligante nitrosilo quanto um derivado de pirimidinatiol. Nestes derivados os voltamogramas cíclicos apresentam a primeira redução do NO⁺ reversível em -0,35 V, sendo que a segunda redução é irreversível ocorrendo em \cong -1,1 V. O complexo *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ teve o comportamento fotoquímico avaliado sendo encontrado que sob irradiação em 355 nm em CH₃CN ocorre liberação de NO (confirmada pela utilização de um eletrodo seletivo) e formação de espécies de Ru^{II} e Ru^{III} identificadas por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e RPE, respectivamente. O mesmo experimento de fotoquímica feito em CH₂Cl₂ gerou espécies contendo a unidade Ru^{II}-NO⁰ bem como Ru^{III} que foram identificados por RPE. Com este mesmo composto foi obtida liberação de NO com irradiação em 520 nm pela utilização de rodamina B como sensibilizador. O caráter NO⁺ dos complexos *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺, P-P = dppe ou c-dppen, foi avaliado frente ao nucleófilo azida em CH₃CN, levando a formação dos respectivos solvento derivados. Complexos com fórmula geral [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)]²⁺, N-N = bipy, Me-bipy ou phen, foram sintetizados e caracterizados apresentando o ν_{NO} próximo a 1890 cm⁻¹ e o par reversível NO⁺/NO⁰ com E_{1/2} próximo a 0,1 V. A confirmação da geometria foi feita pelo RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do composto [RuCl(¹⁵NO)(dcpe)(bipy)]²⁺ que permitiu atribuir P *trans* NO e conseqüentemente outro P *trans* a N. Mostrou-se também que estes complexos sofrem ataque nucleofílico pela azida e apresentam liberação foto-induzida de NO quando expostos a luz ambiente em CH₃CN.

ABSTRACT

RUTHENIUM NITROSYL COMPLEXES WITH DIPHOSPHINES LIGANDS: SPECTROSCOPY, ELECTROCHEMISTRY, REACTIVITY STUDY AND NITRIC OXIDE LABILIZATION

In this thesis some series of ruthenium nitrosyl complexes presenting as common characteristic the presence of diphosphines ligands in their structures, among them: dpmm, dppe, c-dppen, dppp, dppb, dcpe and dppf were studied. It was sought in each series to evaluate the electronic properties of the coordinated NO as a function of the changes in the diphosphine ligand as well as to compare the NO properties among the series, in this case the characteristics of the other co-ligands were considered. The usual techniques were used to characterize the complexes: IR, UV/vis, NMR and for some compounds $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopies, mass spectrometry, cyclic voltammetry, differential pulse voltammetry and elemental analysis. For some compounds single crystals appropriated to X-ray diffraction analysis were obtained, leading to a valuable structural study. Specifically, in this work the *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, P-P = diphosphine, series was synthesized by the photochemical isomerization of the corresponding *fac* isomers in CH_2Cl_2 solution or in the solid state. The synthesis and NMR characterization of the *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ allowed the correct attribution of the signal corresponding to each phosphorus in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the *mer* series. The electrochemical study shows that the oxidation/reduction processes observed in these complexes are dependent on both, the isomer (*fac* or *mer*) and the solvent. In CH_2Cl_2 the NO^+ reduction potentials are less negative for the *mer*-isomers than for the *fac*, while in CH_3CN these potentials are, in general, very close for both isomers. The reactions products of the *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, P-P = dppe or c-dppen, with the 4,6-dimethyl-2-mercaptopyrimidine ligand in methanol were the nitrosyl $[\text{Ru}(\text{'SpymMe2'},{-}\text{N},{-}\text{S})(\text{'SpymMe2'},{-}\text{S})(\text{NO})(\text{P-P})]\text{PF}_6$, these were the first ruthenium complexes containing the nitrosyl and a pyrimidine derivative ligands. For these species, the cyclic voltammograms showed the first NO^+ reduction reversible at $\cong -0.35$ V and an irreversible process for the second reduction at $\cong -1.1$ V. The *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ complex had its photochemical behavior evaluated at 355 nm in CH_3CN NO labilization (confirmed by a selective electrode) and formation of Ru^{II} and Ru^{III} species identified by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR and EPR, respectively, were found. The same photochemical experiment carried out in CH_2Cl_2 produced species containing the $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$ unit as well as Ru^{III} that were identified by EPR. With the same compound NO labilization was obtained with 520 nm irradiation by utilizing rhodamine B as sensitizer. The NO^+ character of the *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$, P-P = dppe or c-dppen, complexes was evaluated by the reaction with the azide nucleophile in CH_3CN forming the corresponding solvento derivatives. Complexes with general formula $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$, N-N = bipy, Me-bipy or phen, were synthesized and characterized showing a νNO close to 1890 cm^{-1} and a reversible pair NO^+/NO^0 with $E_{1/2}$ close to 0.1 V. The geometry of these complexes were determined by the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of the $[\text{RuCl}(^{15}\text{NO})(\text{dcpe})(\text{bipy})]^{2+}$ species that showed one of the phosphorus *trans* to the NO, consequently the other one is *trans* to nitrogen. It was also shown that these complexes are attacked by the azide ion and that photo-induced NO labilization occurs in CH_3CN when solutions are exposed to white light.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Aspectos gerais do óxido nítrico (NO).....	3
1.2 - Nitrosilo complexos metálicos.....	4
1.2.1 - Reatividade de nitrosilo complexos: NO como eletrófilo.....	6
1.2.2 - Estados meta-estáveis em nitrosilo complexos.....	8
1.3 - Envolvimento fisiológico do óxido nítrico.....	10
1.3.1 - NO e câncer.....	19
1.4 - Química Inorgânica no tratamento do câncer: envolvimento do óxido nítrico e uso potencial de nitrosilo complexos.....	20
1.5 - Fosfinas e seus complexos metálicos: características gerais e aplicações farmacológicas.....	23
2 - OBJETIVOS.....	26
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	27
3.1 - Atmosfera inerte, solventes, reagentes, ligantes e óxido nítrico.....	27
3.2 - Síntese dos complexos precursores.....	28
3.2.1 - Síntese dos precursores de rutênio.....	29
3.2.1.1 - $\text{RuCl}_3(\text{NO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (FAIRY & IRVING, 1966).....	29
3.2.1.2 - $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ (CHAUDRET <i>et al.</i> , 1984).....	29
3.2.2 - Síntese dos precursores fosfínicos de rutênio.....	29
3.2.2.1 - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (STEPHENSON & WILKINSON, 1966).....	29
3.2.2.2 - $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ (BRESSAN & RIGO, 1975).....	29
3.2.2.3 - <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ (BAUTISTA <i>et al.</i> , 1991).....	29
3.2.2.4 - <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{dppb})]$ (DINELLI <i>et al.</i> , 1999).....	29
3.2.2.5 - <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{N-O})(\text{dppb})]$, N-O = 2-acpy ou 2-bzpy (QUEIROZ <i>et al.</i> , 2003).....	30
3.2.2.6 - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$, N-N = bipy, Me-bipy ou phen (BATISTA <i>et al.</i> , 2001).....	30
3.2.2.7 - $[\text{RuCl}_2(\text{dcpe})(\text{N-N})]$, N-N = bipy, Me-bipy ou phen (de ARAÚJO <i>et al.</i> , 2005).....	30
3.3 - Síntese dos nitrosilos bifosfínicos precursores.....	30
3.3.1 - <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, P-P = dpmm, dppe, c-dppen e dppp (BATISTA <i>et al.</i> , 1997).....	30
3.3.2 - <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ (BATISTA <i>et al.</i> , 1999).....	30
3.3.3 - <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ (VON POELHSITZ <i>et al.</i> , 2002).....	31
3.4 - Sínteses dos novos nitrosilos bifosfínicos.....	31
3.4.1 - <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, P-P = dpmm, dppe, c-dppen ou dppp.....	31
3.4.2 - <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$	32
3.4.3 - <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$	32
3.4.4 - <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$	32
3.4.5 - <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$	32

3.4.6 - <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppf)].....	33
3.4.7 - [Ru('SpymMe ₂ '- <i>N,S</i>)('SpymMe ₂ '- <i>S</i>)(NO)(P-P)]PF ₆ , P-P = dppe ou c-dppen (VON POELHSITZ <i>et al.</i> , 2005).....	33
3.4.8 - <i>trans</i> -[RuCl(NO)(P-P) ₂](PF ₆) ₂ , P-P = dppe ou c-dppen.....	34
3.4.8.1 - <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂](PF ₆) ₂	34
3.4.9 - <i>trans</i> -[RuCl(¹⁵ NO)(dppe) ₂](PF ₆) ₂	34
3.4.10 - Derivados do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(N-O)].....	35
3.4.10.1 - [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF ₆	35
3.4.10.2 - [RuCl(NO)(dppb)(2-bzpyONO)]PF ₆	36
3.4.11 - [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)](PF ₆) ₂ , N-N = bipy, Me-bipy ou phen.....	36
3.4.12 - [RuCl(¹⁵ NO)(dcpe)(bipy)](PF ₆) ₂	37
3.5 - Novos complexos contendo bifosfinas.....	37
3.5.1 - Derivados do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(P-P) ₂] ²⁺ , P-P = dppe ou c-dppen.....	37
3.5.1.1 - <i>trans</i> -[RuCl(CH ₃ CN)(P-P) ₂]PF ₆	37
3.5.1.2 - <i>trans</i> -[RuCl(PhCN)(dppe) ₂]PF ₆	37
3.5.1.3 - <i>cis</i> -[RuCl(HSpy)(dppe) ₂] ⁺	38
3.5.1.4 - <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (P-P) ₂], P-P = dppe ou c-dppen.....	38
3.5.2 - [Ru ^{III} Cl ₂ (2-pic)(dppb)].....	38
3.5.3 - [Ru(2-pic) ₂ (dppb)].....	39
3.5.4 - <i>cis</i> -[Ru(CH ₃ CN) ₂ (dcpe)(bipy)](PF ₆) ₂	39
3.6 - Instrumentação.....	39
3.6.1 - Análise Elementar.....	39
3.6.2 - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	39
3.6.3 - Espectroscopia eletrônica.....	40
3.6.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H, ³¹ P{ ¹ H} e ¹⁵ N{ ¹ H}.....	40
3.6.5 - Voltametria Cíclica, Voltametria de Pulso Diferencial e eletrólise.....	40
3.6.6 - Espectrometria de massas.....	41
3.6.7 - Ressonância paramagnética eletrônica.....	41
3.6.8 - Difração de Raios-X.....	42
3.6.9 - Fotoquímica.....	42
3.6.9.1 - Fotólise contínua.....	42
3.6.9.2 - Actinometria.....	42
3.6.9.3 - Rendimento quântico.....	44
3.6.9.4 - Determinação amperométrica do NO liberado.....	45
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1 - Complexos de fórmula geral [RuCl ₃ (NO)(P-P)], P-P = dppm, dppe, c-dppen, dppp, dppb, dcpe ou dppf.....	46

4.1.1 - [RuCl ₃ (¹⁵ NO)(dppb)].....	46
4.1.1.1 - <i>mer</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(dppb)].....	47
4.1.1.2 - <i>fac</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(dppb)].....	51
4.1.2 - <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	54
4.1.2.1 - Caracterização espectroscópica.....	54
4.1.2.2 - Acompanhamento da isomerização.....	67
4.1.3 - <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppf)], dppf = 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno.....	70
4.1.4 - <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dcpe)], dcpe = 1,2-bis(diciclohexilfosfina)etano.....	75
4.1.5 - Estruturas cristalográficas dos complexos [RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	77
4.1.6 - Comportamento eletroquímico para os complexos <i>fac</i> e <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	87
4.1.6.1 - P-P = dppm, dppe, c-dppen, dppp, dppb ou dcpe.....	87
4.1.6.2 - P-P = dppf.....	91
4.1.7 - Correlações variadas envolvendo os complexos <i>fac</i> e <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	93
4.2 - Síntese e caracterização dos complexos [Ru(SpymMe ₂ - <i>N,S</i>)(SpymMe ₂ - <i>S</i>)(NO)(P-P)]PF ₆ , P-P = dppe ou c-dppen.....	101
4.2.1 - Estrutura cristalográfica do [Ru(N,S)(S)(NO)(dppe)]PF ₆	102
4.2.2 - Caracterização espectroscópica.....	104
4.2.3 - Caracterização eletroquímica.....	112
4.2.4 - Comparação da reatividade em função do ligante N-S.....	116
4.3 - Estudos envolvendo os complexos <i>trans</i> -[RuCl(NO)(P-P) ₂] ²⁺ , P-P = dppe ou c-dppen.....	118
4.3.1 - Síntese e caracterização espectroscópica do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺	118
4.3.2 - Estruturas cristalográficas dos complexos <i>trans</i> -[RuCl(NO)(P-P) ₂] ²⁺	128
4.3.3 - Comportamento eletroquímico.....	131
4.3.4 - Correlação entre νNO e $E_{1/2}(\text{NO}^+/\text{NO}^0)$	140
4.3.5 - Redução química do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺	143
4.3.6 - Estudos fotoquímicos do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺	151
4.3.7 - Outros ensaios fotoquímicos.....	164
4.4 - Estudo da reatividade dos complexos <i>trans</i> -[RuCl(NO)(P-P) ₂] ²⁺ , P-P = dppe ou c-dppen.....	168
4.4.1 - Acompanhamento da reação com íon azida.....	168
4.4.2 - Caracterização dos complexos <i>trans</i> -[RuCl(CH ₃ CN)(P-P) ₂]PF ₆ , P-P = dppe ou c-dppen.....	169
4.4.3 - Estudos envolvendo o <i>trans</i> -[RuCl(CH ₃ CN)(dppe) ₂] ⁺	173
4.4.4 - Reatividade do <i>trans</i> -[RuCl(NO ⁺)(P-P) ₂] ²⁺ , P-P = dppe ou c-dppen, com azida e ligantes nitrogenados.....	176
4.4.4.1 - <i>trans</i> -[RuCl(PhCN)(dppe) ₂] ⁺	177
4.4.4.2 - <i>cis</i> -[RuCl(HSpy)(dppe) ₂] ⁺	179
4.4.4.3 - <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (P-P) ₂], P-P = dppe ou c-dppen.....	182

4.5 - Nitrosilo complexos derivados do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(N-O)], N-O = 2-acpy ou 2-bzpy.....	186
4.5.1 - Caracterização dos complexos [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF ₆ e <i>cis</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (2-pic)(dppb)].....	186
4.5.2 - <i>cis</i> -[RuCl ₂ (2-bzpy)(dppb)] + NO.....	196
4.5.3 - [Ru(2-pic) ₂ (dppb)].....	202
4.6 - Estudo dos complexos [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)] ²⁺	205
4.6.1 - Caracterização do <i>cis</i> -[Ru(CH ₃ CN) ₂ (dcpe)(bipy)](PF ₆) ₂	226
5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	229
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	233
7-APÊNDICE.....	250

1 - INTRODUÇÃO

A molécula de óxido nítrico (NO) é uma das mais simples conhecidas em termos estruturais, entretanto, das mais complexas quando considerada sua reatividade. Durante muito tempo o NO foi conhecido apenas como uma substância tóxica, que em grandes concentrações causava danos à natureza (PANDEY, 1983). A partir de 1987, com a descoberta de sua atuação no corpo humano como o FRED (PALMER *et al.*, 1987; IGNARRO *et al.*, 1987), ocorreu um ressurgimento do interesse por esta molécula culminando com sua escolha como a molécula do ano pela revista Science em 1992 (CULOTTA & KOSHLAND, 1992) e com o Prêmio Nobel de Medicina de 1998 para Furchgott, Ignarro e Murad pelas suas descobertas relativas a atuação do NO como molécula sinalizadora no sistema cardiovascular.

A importância do assunto “óxido nítrico” pode ser avaliada pelo expressivo número de artigos publicados anualmente, bem como pela considerável quantidade de livros já lançados com assuntos relacionados ao NO. Chama atenção à diversidade das áreas da ciência, e conseqüentemente diversidade de periódicos envolvidos na divulgação dos resultados científicos envolvendo a molécula de NO, existindo inclusive um jornal específico chamado Nitric Oxide - Biology and Chemistry, publicado pela Elsevier desde 1995. Destacam-se as seguintes áreas e sub-áreas com interesse sobre o NO: química (inorgânica, orgânica, físico-química, analítica, catálise, ambiental), química de alimentos, biologia, botânica, bioquímica, fisiologia, ciências farmacêuticas (imunologia), toxicologia, medicina, entre outras.

É inegável que a primeira área desenvolvida relacionada ao NO foi o seu papel como ligante em química de coordenação, tanto nos complexos clássicos como nos organometálicos envolvendo vários metais de transição. Apesar do primeiro nitrosilo, o $K_2[RuCl_5(NO)]$, ter sido relatado em 1850 e que em 1935 já havia o conhecimento de que o NO poderia se coordenar na forma NO^+ , a química de coordenação deste ligante foi preterida para a química dos carbonilos complexos, que foram amplamente estudados em virtude da reatividade mais comportada observada nestes do que nos primeiros nitrosilos sintetizados. Apenas alguns anos mais tarde os nitrosilo complexos foram sistematicamente estudados levando na década de 60 do século passado ao primeiro artigo de revisão relacionado aos nitrosilo complexos (JOHNSON & McCLEVERTY, 1966) e na seqüência revisões sobre o íon nitroprussiato (SWINEHART, 1967) e os nitrosilo organometálicos (GRIFFITH, 1968). Naquela época de desenvolvimento da química inorgânica, e especificamente da química de coordenação, o principal interesse nos nitrosilos relacionava-se a aspectos estruturais e de

formalismos quanto aos estados de oxidação do metal e do ligante nitrosilo. Na década de 70 várias revisões apareceram abordando o desenvolvimento da química dos nitrosilo complexos, os princípios de estrutura, ligação e reatividade dos mesmos, bem como aspectos da síntese de nitrosilos (CONNELLY, 1972; ENEMARK & FELTHAM, 1974; MOCELLA *et al.*, 1974; CAULTON, 1975; EISENBERG & MEYER, 1975). Ainda no começo da década de 70 um dos primeiros artigos envolvendo a parte bioinorgânica do NO aparece, referindo-se às propriedades eletromagnéticas (ópticas e RPE) de nitrosilo derivados de complexos de metaloporfirinas-apohemoproteína (YONETANI *et al.*, 1972). Naquela época também aparece com força a questão do envolvimento em poluição ambiental dos óxidos de nitrogênio, incluindo o NO (KLIMISCH & LARSON, 1975) e a utilização de nitrosilo complexos como catalisadores homogêneos em síntese orgânica (EISENBERG & HENDRIKSEN, 1979). Também surge a sistematização dos padrões de reatividade observados sobre o NO coordenado, principalmente seu papel como eletrófilo (BOTTOMLEY, 1978; McCLEVERTY, 1979), definitivamente mostrando que este ligante não é tão inerte como os primeiros pesquisadores do assunto relataram. Apesar da química dos nitrosilo complexos envolver vários metais de transição, sem dúvida o metal com a química mais rica em relação ao ligante NO foi e continua sendo o rutênio, o que já na década de 70 levou a uma revisão específica sobre nitrosilos de rutênio (BOTTOMLEY, 1978). Nas décadas seguintes e até os dias atuais artigos de revisão e livros têm aparecido envolvendo tanto a química de coordenação do NO como os aspectos biológicos, estes últimos desencadeados pelos trabalhos pioneiros de Moncada (PALMER *et al.*, 1987) e Ignarro (IGNARRO *et al.*, 1987). Dentre a literatura mais recente destacam-se os livros “Nitrosation” (WILLIAMS, 1988); “Metal Nitrosyls” (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992); “Methods in nitric oxide research” (FEELISCH & STAMLER, 1996); “Nitric Oxide. Principles and actions” (LANCASTER, 1996); “Nitric Oxide research: from chemistry to biology: EPR spectroscopy of nitrosylated compounds” (HENRY, 1996) e “Nitric Oxide: Biology and Pathobiology” (IGNARRO, 2000). Com relação aos artigos de revisão envolvendo a química, principalmente de coordenação do NO destacam-se nos últimos anos os trabalhos de: CLARKE & GAUL (1993) envolvendo o papel biológico do NO em conexão à sua capacidade coordenante; FRICKER (1995) estudando os complexos capturadores de NO em meio biológico; os trabalhos de FORD tratando da fotoquímica de nitrosilo complexos, por exemplo: FORD *et al.* (1998), HOSHINO *et al.* (1999), BOURASSA & FORD (2000), FORD & WECKSLER (2005) bem como mecanismos de nitrosilação redutiva em complexos de cobre e ferro (FORD *et al.*, 2005) e mecanismos de formação de nitrosilo complexos de

rutênio e ferro (FORD & LAVERMAN, 2005); o número especial do Chemical Reviews (Abril - 2002) cobrindo vários aspectos da química e bioquímica do NO; SERLI *et al.* (2003) mostrando nitrosilos de rutênio contendo DMSO como co-ligante, sendo potenciais agentes anti-metásticos; TFOUNI *et al.* (2003) descrevendo o comportamento químico, fotoquímico e atividade biológica das nitrosilo aminas de rutênio e o trabalho de McCLEVERTY (2004) tratando da química do óxido nítrico relevante para a biologia.

Com relação aos artigos de revisão relacionados à parte biológica do NO surgidos nos últimos anos destacam-se os trabalhos de: FELDMAN *et al.* (1993) apresentando as várias funções biológicas do NO; HUGHES (1999) relacionando o papel biológico do NO, NO⁻, NO⁺ e ONOO⁻; IGNARRO (NAPOLI & IGNARRO, 2003) descrevendo as drogas liberadoras de óxido nítrico; LALA e os estudos envolvendo o papel do óxido nítrico no câncer (LALA & ORUCEVIC, 1998; LALA & CHAKRABORTY, 2001); BOGDAN (2001) tratando do envolvimento do óxido nítrico na resposta imunológica; TOSCANO (PAVLOS *et al.*, 2005) revisando os compostos liberadores de óxido nítrico por irradiação; SINGEL & STAMLER (2005) tratando do papel do óxido nítrico na fisiologia química da regulação do fluxo sanguíneo pelas células vermelhas; BLAISE *et al.* (2005) focando o envolvimento do NO na sinalização celular, transmissão sináptica e morte celular bem como os papéis de proteção e toxicidade do NO; GUIX *et al.* (2005) descrevendo os papéis fisiológicos e patofisiológicos do óxido nítrico no cérebro. Os exemplos anteriores são meramente ilustrativos. Uma busca no “webofscience” com a palavra chave “nitric oxide” no mês de outubro de 2005 limitando a busca apenas aos artigos de revisão em língua inglesa revela mais de 8850 artigos, sendo que apenas em 2005 o número chega a cerca de 940 artigos.

Na seqüência serão detalhados alguns aspectos sobre a química e bioquímica do NO bem como sobre nitrosilo complexos, considerados relevantes para contextualizar o trabalho de tese desenvolvido.

1.1 - Aspectos gerais do óxido nítrico (NO)

O NO é a molécula paramagnética termicamente estável mais simples conhecida. É um gás (P.E. = -151,7°C) monomérico, incolor e termodinamicamente instável ($\Delta G^0 = 86,57$ KJ/mol, $\Delta S^0 = 217,32$ J/mol.K) com respeito à formação de N₂ e O₂ (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992).

A máxima solubilidade em água do NO (25°C e 1 atm) é aproximadamente 2 mM, pouco maior do que a observada para o O₂. Como possui uma certa característica lipofílica a solubilidade do NO em solventes não polares é aumentada de 6 a 8 vezes em relação à água, o que leva ao aumento da velocidade de reações do NO em ambientes hidrofóbicos (IGNARRO, 2000).

Torna-se evidente da sua estrutura de Lewis que o NO tem um elétron desemparelhado e desta forma é formalmente uma espécie radical livre. Embora seja uma molécula paramagnética não é ativo na ressonância paramagnética eletrônica (RPE), tanto no estado sólido como em solução a temperatura ambiente nas frequências de microondas normais (IGNARRO, 2000).

A combinação dos orbitais atômicos do nitrogênio e oxigênio, para formar o NO, fornece o seguinte conjunto de orbitais moleculares.

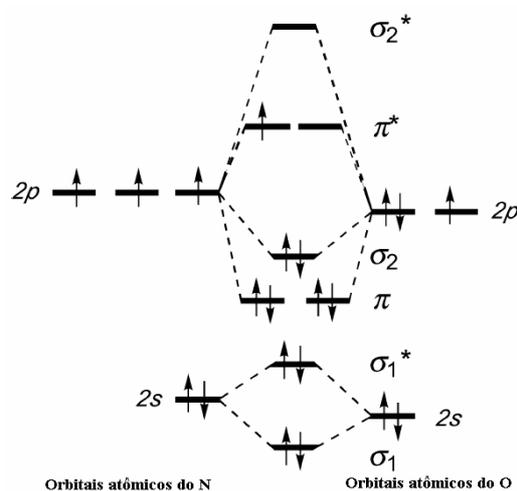


FIGURA 1.1 - Diagrama de orbital molecular para o NO (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992).

Desde que o número total de elétrons de valência do NO é 11, os orbitais σ ligante e antiligante de menor energia junto com os orbitais ligantes π e σ estão todos preenchidos. Entretanto o último elétron deve ocupar um orbital π^* antiligante. Na terminologia de orbital molecular, a estrutura eletrônica do NO é: $KK(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{xy}^b)^4(\sigma_z^b)^2(\pi_{xy}^*)^1$, de tal maneira que a ordem de ligação líquida no NO é 2,5 (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992).

1.2 - Nitrosilo complexos metálicos

A ligação do NO a um centro metálico proporciona uma química ímpar para ambos. Em princípio, a molécula de NO pode ligar-se ao centro metálico via nitrogênio ou

oxigênio formando nitrosilos ($M - NO$) ou isonitrosilos ($M - ON$) complexos (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992). Na prática a ligação da molécula de NO com centros metálicos é dominada pela primeira forma, sendo a forma isonitrosil observada apenas como um estado meta-estável (MS-I) em alguns nitrosilos como será abordado posteriormente.

A ligação metal-NO pode ser considerada como ocorrendo em duas etapas: i) doação eletrônica do orbital σ do NO para o metal e ii) doação de densidade eletrônica dos orbitais $n\pi$ ocupados do metal para os orbitais π^* do NO, caracterizando a retrodoação (figura 1.2).

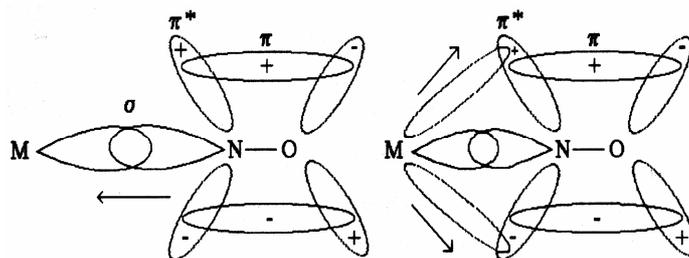


FIGURA 1.2 - Ilustração da retrodoação na ligação entre o centro metálico e o NO (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992).

O NO coordenado pode adotar duas diferentes geometrias (linear ou angular) refletindo as diferentes interações da ligação metal-NO. A ligação é linear quando é observada uma configuração formalmente equivalente a NO^+ ou NO^0 com uma hibridização aproximadamente sp do átomo de nitrogênio, na qual os orbitais π^* total ou parcialmente vazios estão propícios a receber densidade eletrônica do metal. A ligação angular é observada quando a coordenação se dá com um centro metálico rico em elétrons. Assim o NO tem sua densidade eletrônica π^* aumentada comportando-se formalmente como NO^- com uma hibridização aproximadamente sp^2 do átomo de nitrogênio (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992).

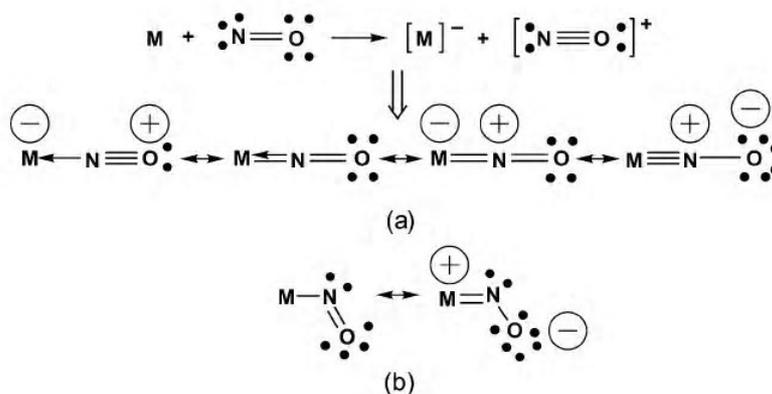


FIGURA 1.3 - Representação da ligação de valência na ligação metal-nitrosil. (A) envolvendo NO^+ e (B) envolvendo NO^- (McCLEVERTY, 2004).

A forma linear é caracterizada por comprimentos de ligação M-N curtos ($\cong 1,60-1,75 \text{ \AA}$), alta frequência de estiramento do NO ($\nu_{\text{NO}}: 1650-1985 \text{ cm}^{-1}$) e reatividade eletrofílica. O oposto disto é observado na forma angular caracterizada por maiores comprimentos das ligações M-N ($\cong 1,80-1,95 \text{ \AA}$), menores frequências vibracionais do NO ($1525-1590 \text{ cm}^{-1}$) e reatividade nucleofílica (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992).

Em uma notação idealizada por ENEMARK e FELTHAM (1974) evita-se o problema da natureza não-inocente do ligante NO, considerando que os nitrosilos possuem o grupo $\{\text{MNO}\}^n$, no qual n é o número de elétrons d do metal M mais o número de elétrons nos orbitais π^* do NO. Especificamente para nitrosilo complexos de rutênio são conhecidos complexos com $n = 6, 7, 8$ e 10 . Cada grupo $\{\text{RuNO}\}^n$ apresenta características próprias de preparação e de reatividade (BOTTOMLEY, 1978).

1.2.1 - Reatividade de nitrosilo complexos: NO como eletrófilo

A visão de que no modo de ligação linear o nitrosilo comporta-se como eletrófilo (NO^+) que sofre essencialmente ataque nucleofílico no átomo de nitrogênio ou, contrariamente, na ligação angular comportando-se como nucleófilo (NO^-) que sofre ataque eletrofílico no oxigênio tem sido freqüentemente útil no entendimento dos padrões de reatividade do grupo M-NO na maioria dos compostos de coordenação (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992). Considerando o NO coordenado na forma positiva e apto, portanto, a sofrer ataques nucleofílicos, observa-se que este tipo de reação pode levar a dois tipos de produtos (FONTECAVE & PIERRE, 1994) conforme figura 1.4:

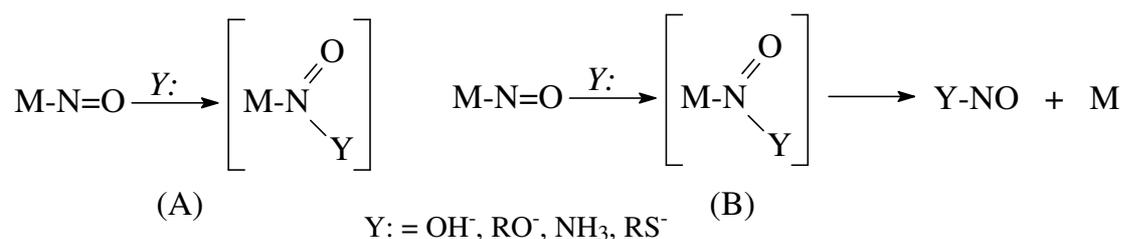


FIGURA 1.4 - Ataque nucleofílico sobre NO coordenado. (A) o produto de nitrosação permanece ligado ao centro metálico; (B) o nitrosilo complexo transfere NO^+ para o substrato, assim o produto nitrosado deixa a esfera de coordenação (FONTECAVE & PIERRE, 1994).

A habilidade do NO coordenado agir como eletrófilo tem sido correlacionada com o ν_{NO} do complexo, sendo proposto que aqueles com $\nu_{\text{NO}} > 1886 \text{ cm}^{-1}$ ou $F(\text{N-O}) > 13,8 \text{ mdyn.}\text{\AA}^{-1}$ se comportarão como eletrófilos (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992).

Cálculos para determinar a carga atômica líquida nos átomos de N e O do grupo nitrosilo coordenado foram feitos para complexos metálicos da primeira série de transição formando pentacianonitrosilos, $[M(CN)_5(NO)]^{2-}$ ($M = Fe, Mn, Cr$) (WASIELEWSKA, 1986). Notou-se que uma grande diminuição no ν_{NO} pode ser correlacionada com o aumento na transferência intramolecular de densidade eletrônica metal $\rightarrow \pi^*(NO)$, que por sua vez é consistente com a significativa diminuição da carga líquida nos átomos de N e O do grupo NO, sendo os resultados teóricos consistentes com os experimentais.

É de interessante analisar o mecanismo de ação do nitroprussiato como vasodilatador. Em um ambiente aquoso, o ânion nitroprussiato, um complexo de coordenação de Fe^{2+} , libera óxido nítrico. A liberação de NO têm sido postulada ocorrer através de uma transferência de elétron do Fe^{2+} ou CN^- para o íon nitrosônio (NO^+). Este metabolismo, levando ao NO livre, fornece imediato alívio da alta pressão sanguínea por relaxamento da vasculatura coronária constricta. A redução do $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$ fornece o $[Fe(CN)_5(NO)]^{3-}$, que libera CN^- levando ao pentacoordenado $[Fe(CN)_4(NO)]^{2-}$ que é a espécie liberadora do NO (BAKHTIAR & OCHIAI, 1999). Algumas vezes o ânion tiolato, por exemplo, de uma cisteína localizada na parte exposta de uma proteína endógena ou peptídeo, reage com o NO deste ânion para formar um intermediário reativo $[Fe(CN)_5\{N(=O)SR\}]^{3-}$. O esquema abaixo, figura 1.5, ilustra estes dois possíveis caminhos.

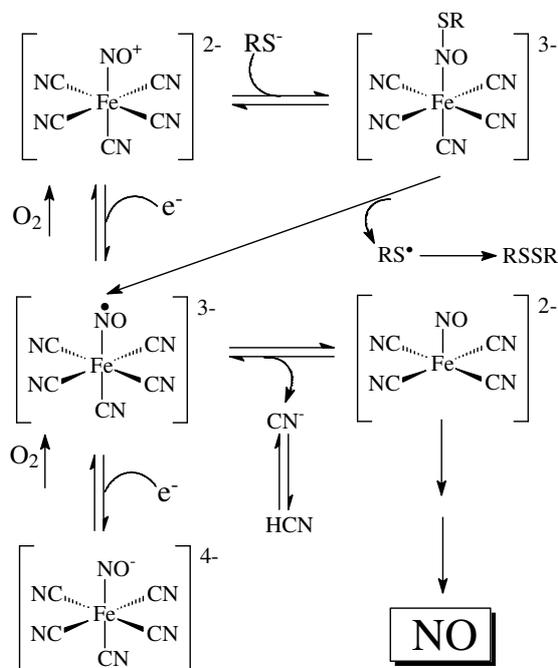


FIGURA 1.5 - Mecanismo proposto para a dissociação do nitroprussiato a óxido nítrico no tecido vascular (BAKHTIAR & OCHIAI, 1999).

1.2.2 - Estados meta-estáveis em nitrosilo complexos

Uma linha de pesquisa que vêm produzindo muitos trabalhos nos últimos anos envolve os isômeros de ligação fotoinduzidos em nitrosilo complexos metálicos. As primeiras observações de mudanças induzidas por luz ocorreram para os cristais do $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (NPS) e para o $[\text{Ni}(\text{NO})(\eta^5\text{-Cp})]$ em 1977 (COPPENS *et al.*, 2002). A identificação de que se tratavam de estados meta-estáveis veio apenas em 1994 com estudos fotocristalográficos do NPS indicando que um rearranjo atômico era provocado pela irradiação. Estas descobertas têm motivado estudos experimentais e teóricos dos estados meta-estáveis para vários nitrosilo complexos uma vez que se busca compreender se os isômeros de ligação desempenham algum papel nos muitos processos biológicos cruciais em que o NO está envolvido (COPPENS *et al.*, 2002).

Nos isômeros, o grupo nitrosilo está ligado pelo átomo de oxigênio (isonitrosil, MS-I) ou pelo oxigênio e nitrogênio em um arranjo bidentado (η^2 , MS-II), sendo exemplos destes modos de coordenação apresentados na figura 1.6 (A) e (B).

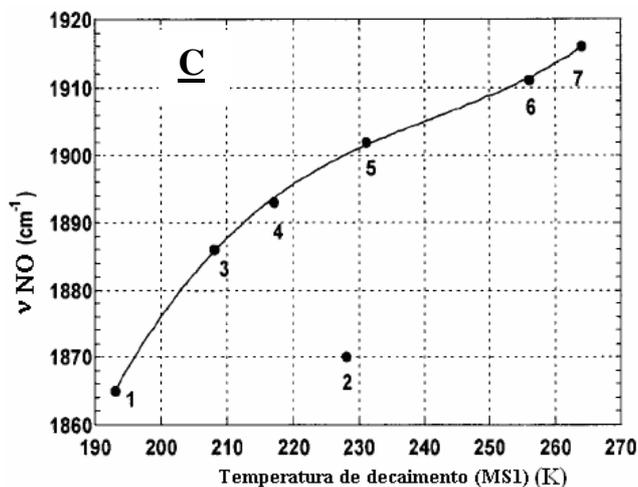
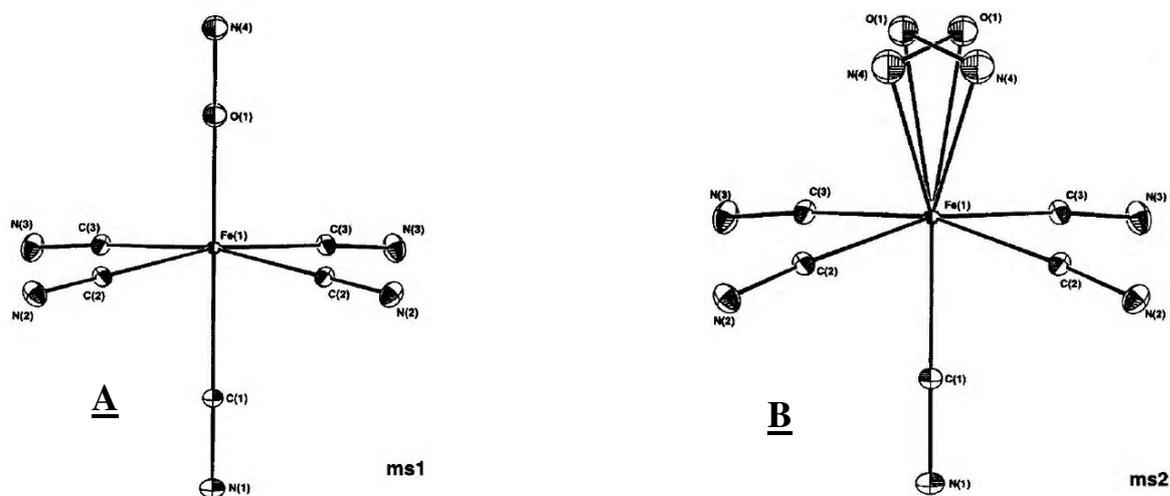


FIGURA 1.6 - (A) e (B) *ORTEP* dos isômeros de ligação MS-I e MS-II, respectivamente, do NPS a 50 K (CARDUCCI *et al.*, 1997). (C) Temperatura de decaimento do MS-I como uma função do νNO no estado fundamental. 1-[Ru(NO)(bipy)(NO₂)(OH)(H₂O)]NO₂; 2-[Ru(NO)(OH)(py)₄](PF₆)₂; 3-K₂[Ru(NO)(NO₂)₄(OH)]; 4-K₂[Ru(NO)Cl₅]; 5-[Ru(NO)(Br)(py)₄](PF₆)₂; 6-[Ru(NO)Cl(py)₄](PF₆)₂; 7-[Ru(NO)(NH₃)₅](NO₃)₃ (COPPENS *et al.*, 2002).

As espécies induzidas por luz são meta-estáveis, porém em muitos casos possuem tempos de vida praticamente infinitos quando mantidos abaixo da temperatura do nitrogênio líquido. O efeito é reversível já que o estado fundamental é recuperado ao aquecer a amostra. A temperatura na qual os estados meta-estáveis decaem (T_d) pode ser determinada por DSC das amostras irradiadas. Coppens (2002) encontrou que a temperatura de decaimento do MS-I tende a correlacionar com o valor de νNO de maneira que ligantes fracos π doadores na posição *trans* ao NO (deixam o νNO em maior energia) tendem a estabilizar o fragmento L-Ru-ON da conformação MS-I e conseqüentemente esta espécie pode existir em temperaturas mais altas, como ilustrado na figura 1.6 (C).

A espécie MS-I pode ser identificada pela formação de uma banda no I.V. o que não acontece com a MS-II que não costuma apresentar banda característica (KIM *et al.*, 2000). Um claro exemplo foi encontrado para o [Ru(NH₃)₄(NO)(nic)]³⁺ que sob irradiação com luz 330-500 nm a 80 K apresenta o desaparecimento da banda inicial em 1974 cm⁻¹ e o surgimento de uma nova banda em 1826 cm⁻¹, sendo a diferença de 148 cm⁻¹ similar aos deslocamentos encontrados para outros complexos de rutênio (KIM *et al.*, 2000).

1.3 - Envolvimento fisiológico do óxido nítrico

O óxido nítrico é continuamente sintetizado em todo o corpo humano e mamíferos em geral pela cNOS, possuindo expressivo número de funções regulatórias e sinalizadoras essenciais para uma boa saúde. Adicionalmente, NO é produzido em relativamente alta concentração pela iNOS, que é expressa nos macrófagos durante resposta imunológica não-específica (IGNARRO, 2000). A elevação da concentração local de NO e outros óxidos de nitrogênio participam da destruição dos patógenos, porém existe risco de dano às células hospedeiras.

A síntese do NO *in vivo* ocorre pela oxidação do aminoácido L-arginina que passa a citrulina, reação catalisada pela NOS utilizando NADPH e O₂ como co-substratos, conforme reação abaixo:

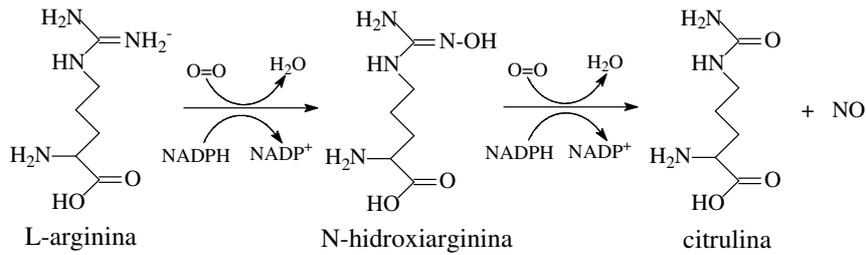


FIGURA 1.7 - Síntese do NO pela NOS. L-Arginina na presença de NADPH e O₂ é oxidada a N-hidroxiarginina, que é re-oxidada para produzir citrulina (IGNARRO, 2000).

São expressivas as evidências de que o NO é importante em uma grande variedade de processos fisiológicos dos mamíferos, incluindo regulação de genes, citostase, apoptose, função plaquetária, vasodilatação, controle da pressão sanguínea, sistema imunológico, atua como um mensageiro secundário no sistema nervoso periférico e no cérebro nos processos de memória e aprendizagem (IGNARRO, 2000).

É relevante mencionar mais detalhadamente a participação do NO como mensageiro celular causando o relaxamento da musculatura vascular lisa, ou seja, a vasodilatação. A figura 1.8 ilustra este processo, onde se observa que mensageiros químicos como a acetilcolina ativam a enzima eNOS ligando-se a receptores apropriados na membrana da célula endotelial. Estas ligações provocam a abertura de canais que permitem que o Ca²⁺ penetre na célula, levando a um aumento na concentração de Ca²⁺ dentro da célula e ativando a enzima eNOS. O NO, produzido pelo mecanismo da figura 1.7, difunde-se da célula endotelial para a célula muscular, onde ativa a enzima sGC que participa da conversão do GTP a cGMP, que será detalhado mais adiante. O aumento da concentração de cGMP ativa a parte final do mecanismo causando relaxamento muscular e aumento do fluxo sanguíneo.

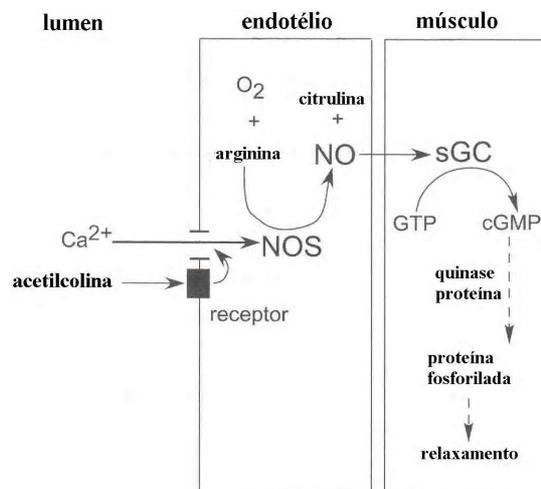


FIGURA 1.8 - Ativação do relaxamento da musculatura vascular pela acetilcolina com o NO atuando como molécula mensageira (BUTLER & NICHOLSON, 2003).

À época da proposição de que o NO tinha participação como mensageiro celular houve muita controvérsia entre pesquisadores uma vez que muitos assumiam que o NO por ser radical seria altamente reativo e, portanto não poderia desempenhar as funções que estavam sendo atribuídas ao mesmo, uma vez que o altamente tóxico NO₂ seria gerado. Entretanto os químicos sabiam que o NO, apesar de ser radical, não é particularmente reativo principalmente considerando as concentrações de NO e O₂ encontradas nos tecidos, tornando a reação muito mais lenta. Pode-se demonstrar facilmente que o $t_{1/2}$ do NO na concentração 10.000 ppm é cerca de 20s, passando para próximo de 6 horas quando a concentração atinge 10 ppm. Já uma solução aquosa saturada de O₂ contendo NO com concentração de 100 mM (25°C) apresenta $t_{1/2} = 4,5$ s, enquanto uma solução 1 mM possui $t_{1/2} = 7,5$ min e a 10 nM, valor suficiente para 50% de relaxamento dos vasos sanguíneos, o $t_{1/2}$ é cerca de 13 h (BALABAN & SEITZ, 2003). Estes resultados indicam que, de fato, a auto-oxidação do NO não é uma reação importante do ponto de vista biológico, o que permite que o NO desempenhe uma ampla gama de funções fisiológicas fundamentais.

Como parte da extensiva pesquisa bioquímica do NO foi demonstrado que S-nitrosotióis estão presentes em sistemas biológicos, tanto no plasma e outros fluidos corporais humanos na forma de GSNO quanto na forma de nitrosotióis de proteínas que contém enxofre. Este fato levou ao aumento do interesse por esta classe de compostos principalmente no âmbito de sua participação fisiológica e estudos de formação e reatividade (ARULSAM Y *et al.*, 1999).

Alguns tipos de reações têm sido associados aos nitrosotióis em meio biológico: liberação de NO, transnitrosilação e S-tiolação (HOOG, 2000). Para o primeiro caso, ou seja, liberação de NO, cita-se o exemplo da redução de um elétron do G-SNO (S-nitrosoglutathiona) formando NO livre. Acredita-se que qualquer agente capaz desta redução será hábil para ativar as propriedades miméticas do NO nos nitrosotióis. A transnitrosilação pode ser definida como a transferência do grupo funcional nitroso de um nitrosotiol para um tiol via ataque nucleofílico do ânion tiolato sobre o nitrogênio do S-nitrosotiol. Acredita-se que este tipo de reação represente um importante modo de sinalização e controle celular. A S-tiolação envolve o ataque nucleofílico do enxofre do R-SNO por um ânion tiolato, formando dissulfeto e o ânion nitroxil (NO⁻). Há muito tempo esta reação tem sido relacionada como resposta intracelular ao estresse oxidativo e estudada com respeito aos caminhos dos sinalizadores oxidantes.

Adicionalmente a estes três caminhos reacionais, existe a possibilidade dos R-SNO possuírem efeitos diretos. Tem sido sugerido que a SNAP pode estimular diretamente a

guanilato ciclase através da interação com a heme enzima. Além disso, GSNO pode agir como um substrato / inibidor para muitas enzimas que utilizam GSH, tais como γ -glutamyltranspeptidase e glutathione peroxidase.

As propriedades farmacológicas dos nitrosotíóis estão invariavelmente ligadas à química e bioquímica do NO. Há alguns anos foi proposto que o FRED poderia ser um nitrosotiol ao invés do NO livre (MYERS *et al.*, 1990). Estes estudos basearam-se na medida da quantidade de NO liberada por células endoteliais de aorta bovina, nos quais encontrou-se uma quantidade insuficiente para manter a atividade vasodilatadora do FRED do boi, sugeriu-se então que o FRED fosse um nitrosotiol devido a sua maior potência vasodilatadora. Por outro lado outros autores confirmam que o FRED é realmente o NO (FEELISCH *et al.*, 1994). Basearam seus estudos na comparação da estabilidade e reatividade com a oxihemoglobina do FRED com nitrosotíóis e NO e encontraram que o NO tem o mesmo comportamento do FRED.

Controvérsias à parte, o que realmente se sabe é que os nitrosotíóis formados da S-nitrosação mediada pelo NO de peptídeos e proteínas contendo o grupo tiol tem importante papel no armazenamento, transporte e metabolismo do NO *in vivo*. Nitrosotíóis, incluindo GSNO, são potentes nitrovasodilatadores e inibidores da agregação das plaquetas (MELLION *et al.*, 1983; RADONSKI *et al.*, 1992; DE BELDER *et al.*, 1994). Também participam como sinalizadores celulares (LANDER *et al.*, 1995; CLANCY *et al.*, 1994) e no metabolismo (JOURD'HEUIL *et al.*, 1998). Sabe-se ainda que participam da bronquiodilatação de maneira independente do NO e que as drogas vasodilatadoras (por ex. nitroprussiato de sódio) são ativos somente na presença de tíóis o que sugere um intermediário do tipo R-SNO.

O NO produzido no organismo age como um agente sinalizador ativando várias enzimas, que possuem uma característica em comum: a presença de um metal, usualmente ferro, mas também cobre ou zinco. Neste sentido, muitas das atividades biológicas do NO podem ser atribuídas à formação de nitrosilo complexos com as enzimas.

Alguns autores têm sugerido que, sob condições fisiológicas, complexos metálicos de massa molecular baixa ou metaloproteínas são agentes chave em reações de nitrosação induzidas por NO já que o NO livre não é uma espécie nitrosante. O íon metálico, então, desempenharia o papel de ativador do NO (FONTECAVE & PIERRE, 1994). O esquema abaixo ilustra a nitrosação do grupo tiol de uma proteína formando um nitrosotiol.

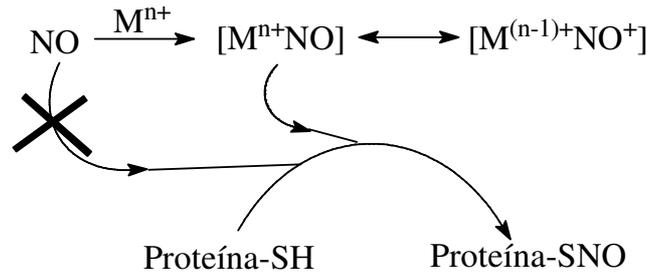


FIGURA 1.9 - Nitrosação de uma proteína-tiol por NO coordenado a metal (FONTECAVE & PIERRE, 1994).

Serão apresentados dois exemplos de como a química de coordenação participa ativamente dos processos biológicos do NO. Quando o NO se liga a porfirinas de ferro, a ligação do ligante *trans* ao NO é consideravelmente enfraquecida, e este ligante frequentemente se dissocia. Foi sugerido que este era o modo pelo qual o NO ativava a enzima sGC para produzir a vasorelaxação. O ligante NO ao se coordenar leva o complexo haem a dissociar o ligante imidazólico (parte da histidina na posição 105 da enzima). O nitrosilo haem complexo penta-coordenado formado leva o ferro para fora do plano do anel porfírico, que expõe o sítio catalítico da enzima e permite o GTP entrar. A conversão catalítica do GTP ao cGMP é dependente da presença de íons Mg^{2+} que se liga aos grupos carregados negativamente da enzima e dá a rigidez necessária para a estrutura tridimensional. Os esquemas a seguir resumem os comentários anteriores.

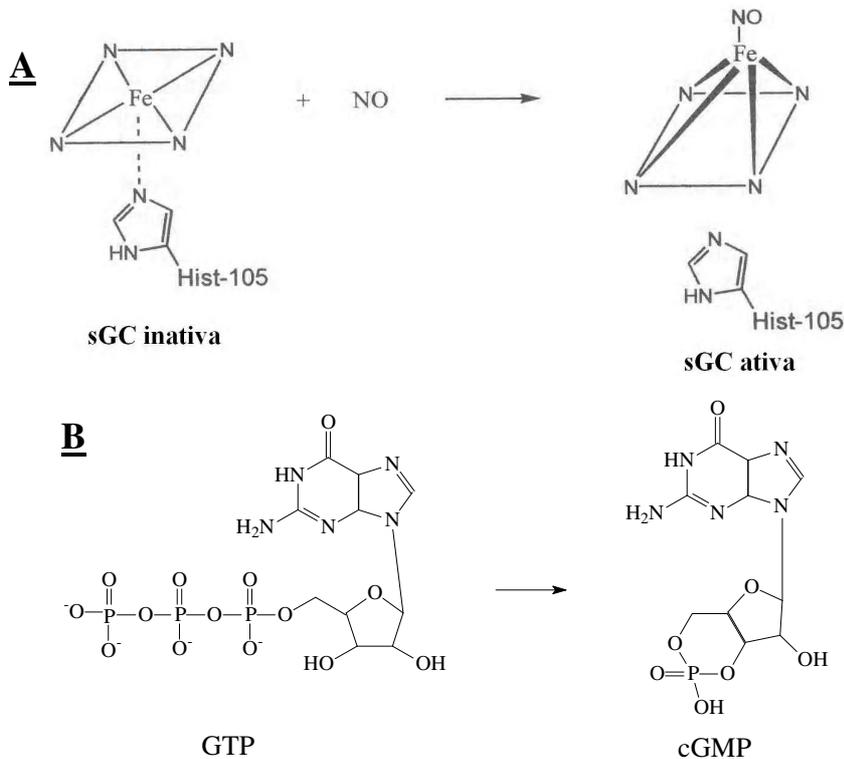
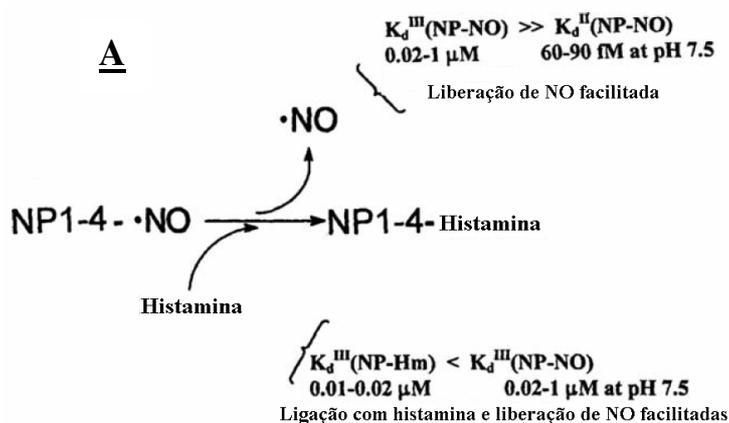


FIGURA 1.10 - (A) Ativação da guanilato ciclase pelo NO. (B) Conversão do GTP a cGMP após ativação da guanilato ciclase (BUTLER & NICHOLSON, 2003).

A sugestão de que o NO causa um enfraquecimento da ligação do ligante *trans* a ele na enzima de ferro foi confirmada por um elegante experimento no qual as enzimas com Mn(II) e Co(II) foram estudadas. A substituição de Fe(II) por Mn(II) forneceu uma enzima inerte ao NO, pois com um elétron a menos no centro metálico o efeito *trans* labilizante quando o NO se coordena ao metal é menor. Por outro lado, quando o Fe(II) foi substituído por Co(II), a presença de um elétron adicional tornou o efeito *trans* labilizante mais pronunciado (DIERKS *et al.*, 1997).

O segundo exemplo refere-se a uma classe de heme proteínas, encontradas na saliva de certos insetos que se alimentam de sangue, conhecida como nitroforinas (NPs). Estas substâncias apresentam como função armazenar NO na glândula salivar do inseto e transportá-lo e liberá-lo no tecido da vítima, onde induz vasodilatação e inibe a coagulação. *Rhodnius prolixus*, que carrega o tripanossomo responsável pela Doença de Chagas na América do Sul, possui seis destas proteínas nomeadas NP1-6. As nitroforinas do *Rhodnius* são heme proteínas férricas que ligam o NO mais fortemente no pH da saliva do inseto (pH \cong 5), onde podem ser armazenados por um longo período sem reduzir o heme ou reagir com oxigênio. Elas ajudam a alimentação do inseto pela liberação de NO no tecido hospedeiro, que ocorre pela diluição e aumento do pH, induzindo uma vasodilatação local. As nitroforinas também seqüestram a histamina que é liberada pela vítima em resposta ao dano provocado pelo inseto. Estas moléculas têm sido bem caracterizadas por estudos bioquímicos, cinéticos, espectroscópicos e cristalográficos buscando-se entender o mecanismo pelo qual o NO é transportado, protegido e liberado no hospedeiro. A figura 1.11 (A) resume o discutido no parágrafo anterior e a figura 1.11 (B) representa a estrutura de uma das NPs.



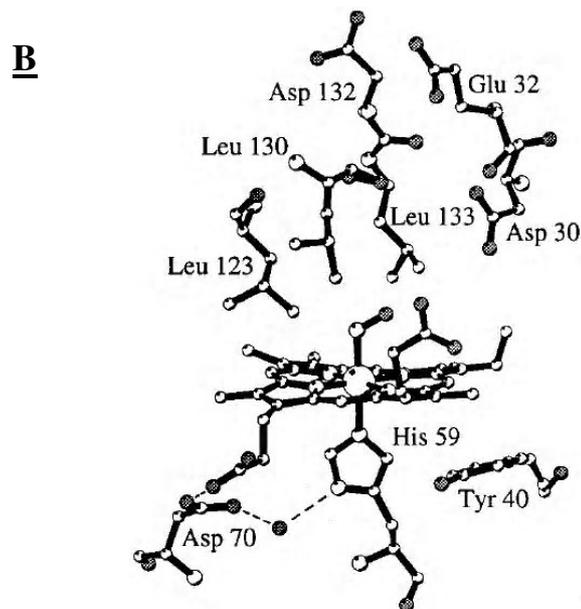


FIGURA 1.11 - (A) Reação de liberação de NO a partir das nitroforinas (NP-NO). A constante de dissociação do NO é muito maior na NP-NO que contém Fe^{III} em relação a Fe^{II} , além disto a constante de dissociação da NP-Hm é menor que NP-NO (Fe^{III}) (WALKER, 2005). Estes fatores contribuem para a eficiente liberação de NO destes compostos no hospedeiro. (B) Estrutura da NP1 mostrando os grupos His-59, heme e o NO bem como as cadeias laterais das proteínas vizinhas (DING *et al.*, 1999).

Devido ao grande envolvimento do NO em funções fisiológicas importantes não é de se estranhar que alterações no seu metabolismo levem a distúrbios, que estão relacionados a baixos ou altos níveis de NO circulando no sangue (FRICKER, 1995). O primeiro caso ocorre, por exemplo, quando a enzima c-NOS (óxido nítrico sintetase constitutiva) tem sua atividade enfraquecida levando a hipertensão essencial. Por outro lado superprodução de NO é um fator agravante em doenças como diabete, artrite, epilepsia e choque séptico. A produção excessiva ocorre, por exemplo, quando o nível de bactérias circulando no sangue está alto, estimulando a enzima iNOS a produzir NO (FRICKER, 1995). Em particular, superprodução de NO está implicada na queda brusca da pressão sanguínea associada ao choque séptico. Esta hipotensão nem sempre responde bem a terapia convencional que envolve a administração intravenosa de adrenalina e dopamina. Terapias alternativas têm se concentrado no desenvolvimento de inibidores da enzima iNOS. Outra possibilidade consiste em remover o NO pelo uso de um “scavenger” específico, com alta afinidade pelo NO e não tóxico, para este fim complexos de Ru têm se mostrado bastante promissores (CZAP *et al.*, 2004; CZAP & van ELDIK, 2003). Foram relatados resultados de testes utilizando os complexos de rutênio (III): $\text{K}[\text{Ru}(\text{Hedta})\text{Cl}]$ (FRICKER, 1995; FRICKER

et al., 1997), $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ (WANAT *et al.*, 2002), $[\text{Ru}_2(\text{ttha})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (CHEN & SHEPHERD, 1997) e $[\text{Ru}(\text{tacn})(\eta^2\text{-dte})(\eta^1\text{-dte})]\text{PF}_6$ (CAMERON *et al.*, 2003) como potenciais e eficientes capturadores de NO em sistemas biológicos.

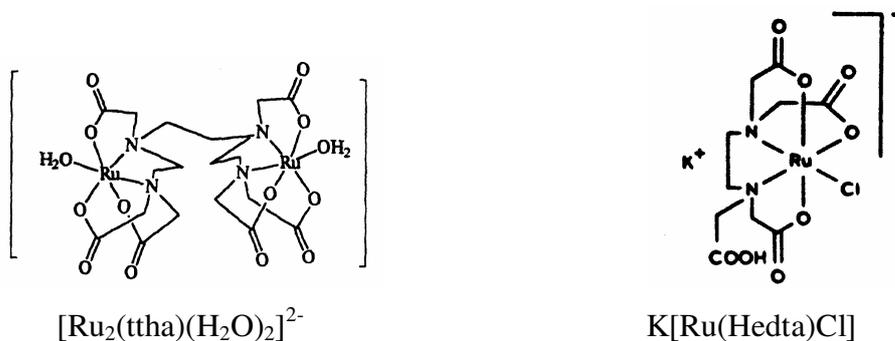


FIGURA 1.12 - Exemplos de complexos capturadores de NO.

Quanto às drogas vasodilatadoras, estão são conhecidas há muito tempo sendo as mais utilizadas o trinitrato de glicerila e o complexo de ferro nitroprussiato de sódio que, entretanto, apresentam efeitos colaterais sérios, fato que tem estimulado a busca por novos compostos com atividade vasodilatadora. Compostos bastante promissores para este fim são os nitrosotióis (WILLIAMS, 1996) bem como os nitrosilo complexos metálicos. Muitos trabalhos recentes têm apresentado estratégias para a liberação controlada de NO de uma ampla variedade de nitrosilo complexos envolvendo alguns metais como Cr, Mo, Os, Fe, Mn, mas principalmente rutênio. Muitos nitrosilos de rutênio têm se mostrado termicamente estáveis, porém fotolábeis, liberando NO quando expostos à irradiação ultravioleta e em alguns casos visível. Dois compostos disponíveis comercialmente, $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$ e $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ mostraram-se fotoativos na região de 300-500 nm com rendimentos quânticos de 0,06 e 0,012, respectivamente, sendo sugerido que o $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$ seja utilizados em aplicações clínicas em virtude da maior eficiência no processo de liberação do NO.

Um dos primeiros nitrosilos de rutênio a ser estudado por fotoquímica foi o *cis*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{2+}$ em 1977 (CALLAHAN & MEYER). Posteriormente, estudos com o mesmo composto foram realizados em meio aquoso, sendo que em pH = 5,7 com irradiação em 355 nm o rendimento quântico foi 0,98 e a presença de NO livre confirmada com um eletrodo seletivo (TOGNILO *et al.*, 2001). O foto-produto foi identificado como $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{bipy})_2(\text{OH})]^+$ com o mecanismo proposto para a foto-decomposição envolvendo transferência de carga metal-ligante, antes da liberação do NO. Utilizando-se deste nitrosilo com bipy, Da Silva e colaboradores (SAUAIA *et al.*, 2003) desenvolveram um complexo

binuclear com pirazina em ponte que sob fotólise no visível (532 nm) libera NO, segundo esquema abaixo.

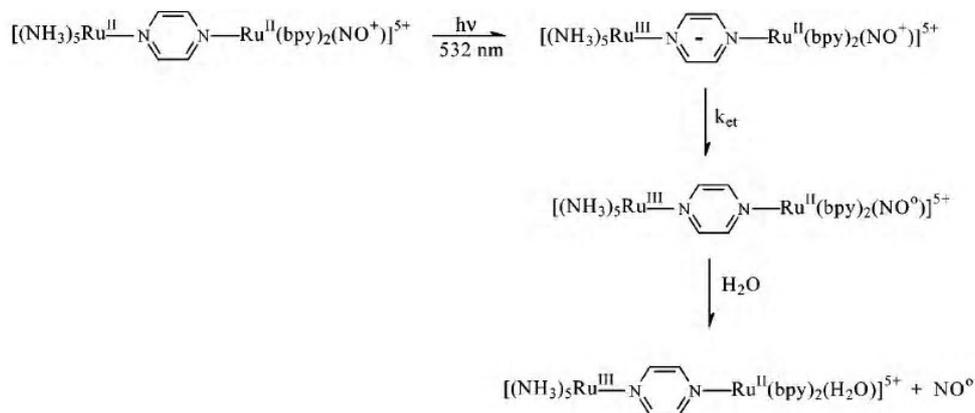


FIGURA 1.13 - Comportamento fotoquímico de um nitrosilo complexo binuclear de rutênio (SAUAIA *et al.*, 2003).

Ford e colaboradores desenvolveram nitrosilo complexos de rutênio contendo ligantes do tipo salen e salophen, $[\text{Ru}(\text{R-salen})(\text{X})(\text{NO})]$, $\text{X} = \text{Cl}$ ou ONO , que sob irradiação em 365 nm liberam NO formando o solvente complexo de Ru(III) com rendimentos quânticos moderados variando entre 0,055 e 0,13. Foi observado que o solvente complexo reage com NO regenerando a espécie inicial (WORKS *et al.*, 2002; BORDINI *et al.*, 2002).

Outros complexos de rutênio que atuam como precursores foto-sensíveis de NO foram descritos recentemente. A série *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{NO})]^{3+}$, $\text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3$, piridina, 4-pic e outros N-heterocíclicos, em solução aquosa com irradiação no ultravioleta (300-370 nm) resulta em dissociação do NO formando *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ com rendimentos quânticos variando de 0,03 a 0,30 dependendo de L, λ_{irr} e pH (CARLOS *et al.*, 2004).

Complexos contendo ligantes macrocíclicos também têm sido sintetizados e estudados como agentes que liberam NO. Por exemplo, o *trans*- $[\text{RuCl}([\text{15}] \text{aneN}_4)(\text{NO})]^{2+}$ apresenta liberação de NO com rendimento quântico de 0,61 (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

O complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{py}^{\text{bu}}\text{S}_4)]\text{Br}$, descrito na reação a seguir, apresenta liberação de NO com irradiação no visível.

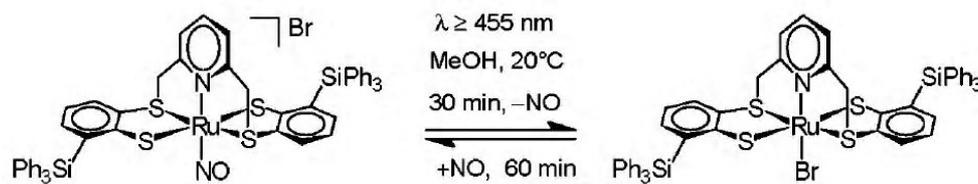


FIGURA 1.14 - Comportamento fotoquímico do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO})(\text{py}^{\text{bu}}\text{S}_4)]\text{Br}$ (PRAKASH *et al.*, 2005).

Destaca-se que apesar do grande número de complexos com vários tipos de ligantes que apresentam liberação de NO foto-induzida não existem relatos de nitrosilo complexos contendo ligantes fosfínicos que foram estudados por fotoquímica.

1.3.1 - NO e câncer

A toxicidade do óxido nítrico junto a tumores pode ser explicada considerando que o mesmo ataca os átomos de ferro envolvidos na respiração celular, a enzima aconitase e a síntese do DNA. Estudos posteriores demonstraram que o modo de atuação do NO como destruidor de células tumorais é similar à sua ação tóxica contra bactérias patogênicas. O papel do NO na biologia do tumor é complexo, uma vez que possui tanto papel facilitador quanto inibidor dos processos celulares dependendo das condições, tais como combinação genética das células, a concentração local de NO e a presença de outros reguladores, como os capturadores de NO (LALA & CHAKRABORTY, 2001; XIE & FIDLER, 1998).

O seu papel carcinogênico foi encontrado quando células foram expostas a altas concentrações de NO por um longo tempo, o que acarretou em danos ao DNA (deaminação das bases de ácido nucléico), transição ou transversão das bases dos ácidos nucléicos (por exemplo: G:C → T:A; G:C → C:G; G:C → A:T) pelos produtos reativos do NO e finalmente à inativação das proteínas reparadoras do DNA devido a alta afinidade dos resíduos tióis dos aminoácidos pelo NO. Também foram encontradas evidências de que o NO possui papel na progressão de tumores e em processos de metástase além de se suspeitar que funcione como estimulador da angiogênese (LALA & CHAKRABORTY, 2001).

Por outro lado alguns pesquisadores demonstraram que o NO pode inibir metástases devido a vasodilatação, inibição da agregação plaquetária, inibição da angiogênese em alguns organismos e indução da apoptose nas células expressas ou esperando para serem expressas. Outro ponto a favor do NO é a sua importância nos mecanismos de defesa contra patógenos, sendo também demonstrado que os macrófagos e células endoteliais podem matar tumores por caminhos dependentes do NO (XIE & FIDLER, 1998).

O papel dúbio do NO no câncer é bem ilustrado pelos dados experimentais de câncer de mama obtidos por Moncada (THOMSEN *et al.*, 1995). O exame de amostras de carcinoma de mama mostraram elevação geral da atividade da iNOS e eNOS. Contrariamente, em experimentos com cultura de células foi encontrado que certos tipos de células de câncer de mama foram muito susceptíveis a destruição do tumor mediada pelo NO. Estes experimentos mostram que a concentração do NO desempenha um importante papel nos

aparentemente paradoxais efeitos do NO na biologia celular do tumor. O desafio é esclarecer esta situação o que poderia ter conseqüências importantes para o tratamento de certos tipos de câncer.

1.4 - Química Inorgânica no tratamento do câncer: envolvimento do óxido nítrico e uso potencial de nitrosilo complexos

Câncer, o nome genérico de qualquer neoplasia maligna, corresponde a um conjunto de mais de 100 doenças que têm em comum o crescimento desordenado (maligno) de células que invadem os tecidos e órgãos, podendo espalhar-se (metástase) para outras regiões do corpo. Dividindo-se descontroladamente, estas células tendem a ser muito agressivas determinando a formação de tumores (acúmulo de células cancerosas) ou neoplasias malignas.

Atualmente as drogas inorgânicas, tais como a cisplatina e compostos relacionados, são utilizados com sucesso no tratamento de muitos tipos de câncer com alta incidência na sociedade, como ovariano e testicular (WONG & GIANDOMENICO, 1999). Entretanto, existem problemas associados ao seu uso; em particular, a cisplatina é altamente tóxica, levando a efeitos colaterais e limitando a dosagem que pode ser administrada (WONG & GIANDOMENICO, 1999). Novos desenvolvimentos no desenho de drogas de platina e protocolos droga-dose têm procurado alguma maneira de reduzir a toxicidade destes compostos bem como expandir a faixa de uso para outros tipos de câncer (SCOLARO *et al.*, 2005). Dos análogos à cisplatina apenas carboplatina e em menor extensão oxaliplatina alcançaram uso clínico (WONG & GIANDOMENICO, 1999; BAKHTIAR & OCHIAI, 1999). O mecanismo de ação dos compostos de platina envolve a ligação com o DNA, com conseqüente ativação dos mecanismos de reparo que levam a morte celular (apoptose) (WONG & GIANDOMENICO, 1999).

Muitos cientistas têm direcionado suas pesquisas para a obtenção de complexos que apresentem atividade antitumoral com outros metais de transição (CLARKE *et al.*, 1999), trazendo possíveis vantagens em relação à platina, tais como a presença de sítios de coordenação adicionais (complexos octaédricos), alterações na afinidade do ligante pelo metal e da cinética de substituição, mudanças no estado de oxidação e a possibilidade de utilização da terapia fotodinâmica (MALINA *et al.*, 2001).

Os complexos de Ru(III) têm sido extensivamente avaliados como potenciais agentes antitumorais (CLARKE *et al.*, 1999; CLARKE, 2002); alguns deles, exibindo

propriedades farmacológicas encorajadoras (CLARKE, 2002). Os primeiros compostos de Ru(III) testados como agentes anticancerígenos foram desenvolvidos por M. Clarke no começo dos anos 80. Em 1987, Keppler relatou a síntese e caracterização estrutural do $[\text{ImH}][\text{trans-RuCl}_4(\text{Im})_2]$, o ICR, que apresentou interessantes propriedades antitumorais em modelos animais e inspirou a síntese de compostos relacionados, como o $[\text{indH}][\text{trans-RuCl}_4(\text{ind})_2]$ (KEPPLER, 1993).

Estes compostos têm sido objetos de extensivos estudos químicos e biológicos, sendo que o derivado indazol entrou recentemente em testes clínicos fase I (LIPPONER *et al.*, 1996; KUNG *et al.*, 2001). Pouco se sabe sobre o mecanismo de ação destas duas metalodrogas, mas uma importante informação é que a eficiência na ligação com o DNA é bem menor do que a cisplatina (MALINA *et al.*, 2001). Estudos recentes indicaram que estes compostos induzem a apoptose por um caminho mitocondrial (KAPITZA *et al.*, 2005). Outros trabalhos mostraram que existe o transporte destes complexos para as células mediado pela transferrina (SMITH *et al.*, 1996). Também tem sido sugerido que um mecanismo de ativação por redução, no qual os complexos de Ru(III) agem como pró-drogas que são ativadas (reduzidas) sob as condições hipóxicas (ausência de oxigênio) da maioria dos tumores sólidos, possa ocorrer (JAKUPEC *et al.*, 2005).

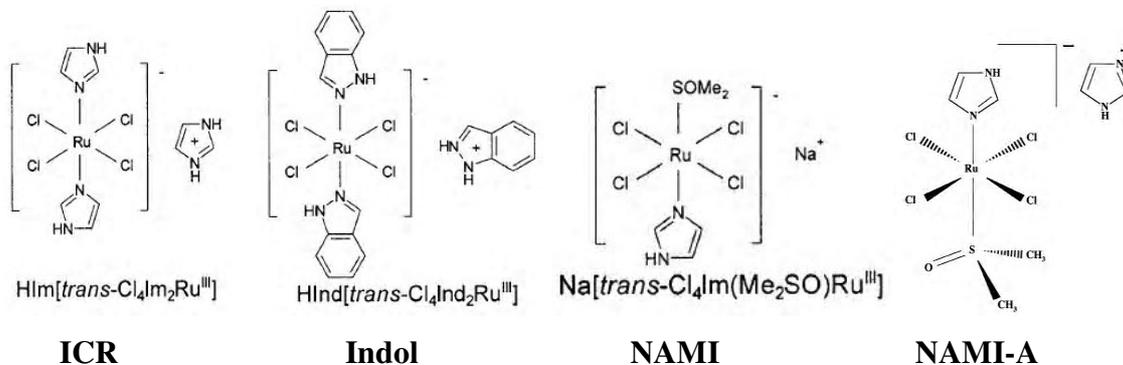


FIGURA 1.15 - Compostos de Ru que apresentam atividade antitumoral.

O grupo do Prof. Alessio na Itália focou atenção em uma série de compostos de Ru(III) possuindo DMSO como ligante. Um dos mais intensivamente estudados é o NAMI (acrônimo para **N**ew **A**nti-tumor **M**etastasis **I**nhibitor), um composto ativo contra carcinoma de Lewis de pulmão, melanoma B16 e carcinoma mamário MCa, possui um efeito anti-metastático, não apresentado pela cisplatina (SAVA & BERGAMO, 2000). O NAMI-A (SAVA *et al.*, 1999) é derivado do NAMI pela substituição do Na por ImH^+ , sendo o primeiro complexo de Ru a entrar em testes clínicos. Este complexo apresenta uma baixa toxicidade não afetando o crescimento de tumores primários e não exibe citotoxicidade contra células tumorais *in vitro* (BERGAMO *et al.*, 2002). NAMI-A é um composto que *in vitro* apresenta

efeitos pró-adesivos que recentemente completou a fase I (clinical trial) no Instituto de Câncer da Holanda (RADEMAKER-LAKHAI *et al.*, 2004; FRAUSIN *et al.*, 2005).

Estudos função-estrutura demonstraram que a atividade biológica do NAMI-A está relacionada à liberação progressiva de um ou mais ligantes cloretos (FRAUSIN *et al.*, 2005). Para estes compostos ainda não é claro se o centro de Ru(III) sofre redução pela ação de biomoléculas, como proposto pela clássica hipótese da “ativação por redução”. Além do mais, não é provado se estes compostos exercem sua ação através de uma interação direta com o DNA (MURA *et al.*, 2004). Este ponto é controverso na literatura uma vez que se sabe que alta toxicidade se correlaciona com extensivo dano ao DNA, como é o caso do complexo *mer*-[Ru^{III}(terpy)Cl₃] que se liga firmemente ao DNA modificando sua estrutura e é altamente citotóxico (NOVAKOVA *et al.*, 1995). Entretanto a observação de que estes complexos metálicos são potentes agentes anti-angiogênicos, inibem as metaloproteínases, interferem nos processos de adesão e capturam NO sugerem que o mecanismo de ação antitumoral e antimetástica destes compostos seja independente do DNA (FRAUSIN *et al.*, 2005; PLUIM *et al.*, 2004).

Dentre os complexos de Ru(II) muitos têm sido estudados em várias linhagens de células tumorais, por exemplo, complexos contendo trifenilfosfina e ligantes do tipo 6-tiopurina, *c,c,t*-[Ru(PPh₃)(*N*-THZ)(*N*⁷,*S*-H₂TP)₂]Cl₂ e *c,c,t*-[Ru(PPh₃)₂(*N*⁷,*S*-HTPR)₂]Cl₂, foram estudados e apresentaram-se ativos contra carcinoma de ovário A2780/S (CINI *et al.*, 2003).

Complexos Ru-NO são também investigados como potenciais agentes antitumorais uma vez que se a liberação do citotóxico NO puder ser induzida dentro das células tumorais, isto poderá levar a morte celular. Por exemplo, o *cis*-(Cl,Cl)[Ru^{II}Cl₂(NO⁺)(terpy)]Cl foi avaliado frente a linhagem de células tumorais A2780 (carcinoma de ovário humano) e A2780*cisR*, a correspondente linha de células resistente a cisplatina, o resultado para este e outros complexos são apresentados na tabela 3 (KARIDI *et al.*, 2005).

Tabela 1.1 - Valores de IC₅₀ para o *cis*-(Cl,Cl)-[RuCl₂(terpy)(NO)]Cl e compostos similares contra linhagem de células A2780 e A2780*cisR* obtidos em soluções de DMSO.

Composto	IC ₅₀ em A2780 / μM	IC ₅₀ em A2780 <i>cisR</i> / μM
<i>cis</i> -(Cl,Cl)-[RuCl ₂ (terpy)(NO)]Cl	0,49	0,64
[RuCl ₃ (terpy)]	11	32,5
α-[RuCl ₂ (azpy)]Cl	0,85	0,98
Cisplatina	1,45	2,6
Carboplatina	9,4	42,8

Foi visto que o nitrosilo complexo apresentou melhor atividade que o *mer*-[RuCl₃(terpy)]. É possível que esta melhora de atividade se deva a presença do grupo nitrosilo, entretanto uma base molecular detalhada precisa ser estudada e outros fatores, tais como a solubilidade ou razões estruturais podem ser as responsáveis.

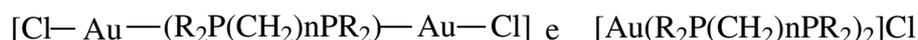
1.5 - Fosfinas e seus complexos metálicos: características gerais e aplicações farmacológicas

Fosfinas são ligantes neutros doadores de um par de elétrons que se caracterizam por estabilizar diferentes classes de complexos metálicos incluindo as espécies em baixo estado de oxidação, os carbonilos, hidretos, organometálicos, entre outros. A ligação das fosfinas com um metal envolve o componente de doação σ do par de elétrons isolado para orbital vazio do metal bem como retro-doação do metal para orbital vazio da fosfina. Este orbital vazio do fósforo tem sido descrito tanto como um orbital d quanto como um orbital σ^* , entretanto nos últimos anos tem se optado pela segunda possibilidade considerando a relativamente alta energia de um orbital d do fósforo.

A presença de substituintes retiradores de elétrons nos fósforos diminui a capacidade de doação σ da fosfina, ao mesmo tempo em que a energia dos orbitais σ^* diminui levando ao aumento da habilidade de receber retro-doação. Desta maneira, fosfinas podem exibir uma ampla faixa de capacidade σ doadora / π receptora o que permite modular as propriedades eletrônicas do centro metálico pelo ligante fosfínico.

Sem dúvida a maior importância de complexos contendo fosfinas refere-se à atuação dos mesmos em catálise, muitos deles usados em escala industrial. Entretanto há cerca de 25 anos descobriu-se o envolvimento de complexos metálicos contendo fosfinas em atividades antitumorais o que estimulou uma nova frente de pesquisa para esta classe de compostos (SIMON *et al.*, 1979). O grande impulso nestes estudos ocorreu com a descoberta da atividade do composto Auranofina, (Et₃PAuSGlu(Ac)₄), que é capaz de destruir células cancerosas em culturas e aumentar o tempo de sobrevivência de ratos com leucemia ip P388, além de ser uma droga liberada para uso clínico como agente antiartitríco. Estudo posterior com o complexo análogo, porém sem fosfina, o AuSGlu(Ac)₄, mostrou atividade cerca de 150 vezes menor em linhagem B16, sugerindo que o agente ativo seja a fosfina (QUEIROZ & BATISTA, 1996).

Seguindo o desenvolvimento deste tipo de droga, complexos do tipo:



foram obtidos e mostraram-se ativos em vários modelos de tumor *in vivo*, por exemplo leucemia ip P388, quando R = fenil (BERNERS-PRICE *et al.*, 1986). Destaca-se que os ligantes bifosfínicos, quando livres, são também ativos ainda que em menor extensão (BERNERS-PRICE *et al.*, 1987). A variação do substituinte R para grupos alquila nos complexos indicou que a atividade é sensivelmente diminuída.

Na tentativa de buscar uma correlação entre a atividade biológica e as propriedades dos ligantes bifosfínicos, investigou-se o comportamento de auto-oxidação e determinou-se o pKa das mesmas. Os resultados indicaram que os ligantes que sofrem a oxidação mais lentamente e que apresentam menor pKa são aqueles cujos complexos são mais ativos, sendo forte evidência de que a droga ativa seja o ligante bifosfínico. Desta maneira a complexação protege o ligante bifosfínico da oxidação, entregando-o no alvo biológico (BERNERS-PRICE *et al.*, 1987).

Posteriormente, complexos fosfínicos com outros metais foram sintetizados e avaliados contra diversas linhagens de células tumorais apresentando boa atividade. Por exemplo: complexos de Ru-areno-fosfina (SCOLARO *et al.*, 2005) e organometálicos de Pd(II) contendo dppp, dppb e dppf que mostraram atividade *in vitro* e *in vivo* (BINCOLETTO *et al.*, 2005; CAIRES *et al.*, 1999).

Estudos iniciais envolvendo complexos fosfínicos de rutênio sintetizados em nosso laboratório, tais como o $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, o *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ e o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ indicaram que os três apresentam atividade contra a proliferação das linhagens de células tumorais humanas (UACC-62; TK-10 e MCF-7). Foi encontrado nos ensaios iniciais que o *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ e o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ apresentam atividade citocida (morte celular) nas três linhagens de células tumorais. No entanto o $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ apresentou efeito citocida apenas para a linhagem UACC-62, sendo que para TK-10 e MCF-7 o efeito observado foi o citostático (inibição de crescimento celular). Estes resultados sugerem que, de fato, a utilização de complexos de rutênio contendo fosfinas em suas estruturas como agentes anti-tumorais é área de grande potencial a ser explorado.

2 - OBJETIVOS

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa em desenvolvimento no nosso grupo que busca compostos de coordenação com potenciais atividades anti-tumorais, vasodilatadoras e imunológicas, entre outras. Sabe-se que os nitrosilo complexos metálicos estão envolvidos na bioquímica do NO e que são possíveis agentes farmacológicos para as patologias associadas ao NO, fato que nos estimula a buscar novos sistemas com tais propriedades. Complexos metálicos contendo fosfinas variadas como ligantes têm apresentado atividade anti-tumoral, existindo fortes evidências de que o agente ativo seja a fosfina livre, sendo que o metal funciona como um carreador desta até as células alvo. Desta maneira, considerando tanto a participação fisiológica do NO como de complexos contendo fosfinas, foi nossa intenção colocar em um mesmo complexo estes dois ligantes e explorar as suas propriedades por técnicas espectroscópicas (IV, UV/vis, RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) e eletroquímicas, bem como avaliar a possibilidade de liberação de NO por fotólise em alguns dos compostos sintetizados.

Os objetivos específicos desta tese foram:

- Sintetizar e caracterizar a série *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)], (P-P = dppe, dppe, c-dppen, dppp, dppb e dcpe);
- Avaliar as propriedades eletrônicas do NO coordenado, em função do isômero (*fac* ou *mer*) na série [RuCl₃(NO)(P-P)];
- Explorar a reatividade dos complexos *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], P-P = dppe ou c-dppen, frente ao ligante 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina;
- Estudar as propriedades eletroquímicas dos complexos do tipo *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺, P-P = dppe ou c-dppen, em função do solvente utilizado (CH₂Cl₂ ou CH₃CN) e a reatividade dos mesmos com o nucleófilo azida;
- Estudar o comportamento fotoquímico do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ utilizando irradiação em 355 nm e diferentes solventes (CH₂Cl₂ ou CH₃CN);
- Sintetizar e caracterizar nitrosilo complexos derivados dos precursores *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)], N-O = 2-acpy ou 2-bzpy;
- Sintetizar, caracterizar e avaliar as propriedades do NO coordenado na série [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)]²⁺, N-N = bipy, Me-bipy ou phen.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Atmosfera inerte, solventes, reagentes, ligantes e óxido nítrico

Obtenção da atmosfera de Argônio

Todas as preparações de complexos foram feitas sob atmosfera inerte. Esta foi obtida pela passagem de fluxo de argônio por um sistema de colunas contendo: sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador do tipo BTS - R - 3 - 11 (Fluka Chemika), sendo que a última foi mantida a 60°C para o catalisador permanecer ativado. Estes procedimentos foram necessários para desoxigenar e secar o gás comercial de procedência White Martins ou Aga.

Solventes

Os seguintes solventes, Synth P.A., passaram por processos de purificação segundo os métodos usuais da literatura (PERRIN *et al.*, 1980): acetona, clorofórmio, diclorometano, éter etílico, metanol e n-hexano. A acetonitrila (TEDIA - grau HPLC) foi utilizada como fornecida, bem como o DMSO (Mallincrodt). O solvente deuterado CDCl_3 (Aldrich) foi utilizado como fornecido.

Reagentes químicos em geral

O tricloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) utilizado na síntese de precursores foi adquirido da Degussa S.A. ou Aldrich sendo utilizado como recebido. Todos os seguintes reagentes também foram utilizados como fornecidos: ácido nítrico (Synth P.A.), ácido clorídrico (Merck P.A.), perclorato de tetrabutilamônio (PTBA - Fluka), NaNO_2 (Aldrich), $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ (ISOTEC - min. 98%), KMnO_4 , NH_4PF_6 (Aldrich), NaN_3 (Aldrich), HgCl_2 (Mallinckrodt), Cd metálico granulado (VETEC), benzonitrila (Riedel-de-Haën - 99%) e 2-mercaptotiazolina (Aldrich - 98%). A trietilamina (Aldrich) foi destilada e armazenada em geladeira.

Ligantes

Todos os ligantes foram utilizados como recebidos com exceção da 2-acetilpiridina (Aldrich) que foi destilada antes de ser utilizada.

Os seguintes ligantes fosfínicos foram utilizados: trifenilfosfina, Bis(difenilfosfina)metano, 1,2-Bis(difenilfosfina)etano, *cis*-1,2-Bis(difenilfosfina)etileno, 1,3-Bis(difenilfosfina)propano, 1,4-Bis(difenilfosfina)butano, 1,2-Bis(diciclohexilfosfina)etano e 1,1'-Bis(difenilfosfina)ferroceno de procedência Strem ou Aldrich, grau de pureza >97%.

Os ligantes *N*-heterocíclicos utilizados foram: 2-benzoilpiridina (Aldrich), 2-mercaptopirimidina (Acros - 97%), 2-mercaptopiridina (Aldrich - 99%), 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina (sintetizado pelo grupo do Prof. Dr. Ernesto S. Lang - UFSM), ácido 2-picolínico (Acros - 99%), 2,2'-bipiridina (Strem - 99%), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Aldrich - 99%) e 1,10-fenantrolina (Merck - 99,5%).

Monóxido de nitrogênio

a) NO

O gás foi gerado em frasco de Kipp pela redução do ácido nítrico 33% por cobre metálico, segundo a reação (FEELISCH & STAMLER, 1996):



Em seguida foi passado por frasco lavador contendo solução concentrada de hidróxido de sódio, por um "trap" contendo sílica e finalmente por um frasco contendo cal sodada. Este procedimento foi necessário para eliminar vapores de ácido, umidade e NO₂, respectivamente e assim garantir que apenas NO chegasse à saída da linha de gás.

b) NO⁺

A preparação do NO⁺ envolveu a reação de NaNO₂ com HCl 0,1 M, descrito segundo o equilíbrio abaixo (CAULTON, 1975):



3.2 - Síntese dos complexos precursores

Muitos precursores de Ru foram sintetizados pelos métodos descritos na literatura pelo nosso e por outros grupos de pesquisa. A pureza dos mesmos foi avaliada pelas técnicas espectroscópicas, RMN ³¹P{¹H}, IV, UV/-vis ou RPE e eletroquímicas, de acordo com a conveniência para cada complexo. Os resultados concordaram bem com os da literatura

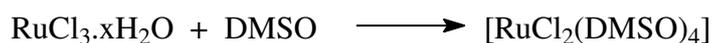
sendo considerados suficientes para indicar a pureza do composto, de tal maneira que não foram realizadas análises elementares para os complexos precursores. As reações gerais usadas para a preparação de cada complexo são listadas na seqüência.

3.2.1 - Síntese dos precursores de rutênio

3.2.1.1 - RuCl₃(NO).2H₂O (FAIRY & IRVING, 1966)

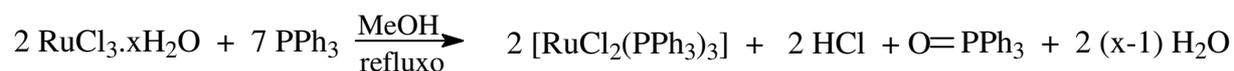
O nitrosilo complexo precursor RuCl₃NO.2H₂O foi obtido por modificação do método da literatura. Em um frasco tipo Schlenk com capacidade para 100 mL solubilizou-se 0,500 g (1,91 mmol) de RuCl₃.3H₂O em 30 mL de metanol previamente desaerado. A solução foi borbulhada com NO em fluxo lento por aproximadamente 1 hora, ao término do qual fez-se vácuo no sistema e injetou-se NO mantendo esta atmosfera por cerca de 1 hora. Novamente borbulhou-se NO, repetindo-se este procedimento cinco vezes. A solução vermelha resultante foi transferida para balão com capacidade para 50 mL e roto-evaporada até *secura*. Armazenou-se o balão em dessecador contendo pentóxido de fósforo e manteve-se vácuo durante 48 h antes de utilizar o composto obtido em rendimento quantitativo (0,440 g).

3.2.1.2 - [RuCl₂(DMSO)₄] (CHAUDRET *et al.*, 1984)

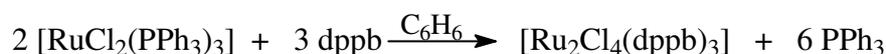


3.2.2 - Síntese dos precursores fosfínicos de rutênio

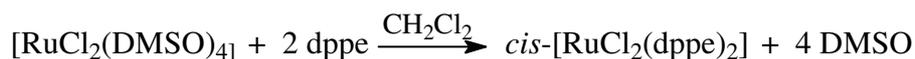
3.2.2.1 - [RuCl₂(PPh₃)₃] (STEPHENSON & WILKINSON, 1966)



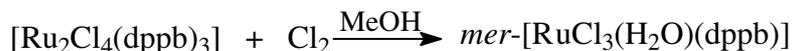
3.2.2.2 - [Ru₂Cl₄(dppb)₃] (BRESSAN & RIGO, 1975)



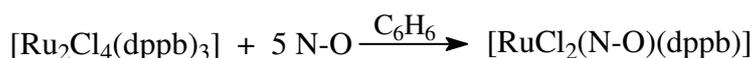
3.2.2.3 - *cis*-[RuCl₂(dppe)₂] (BAUTISTA *et al.*, 1991)



3.2.2.4 - *mer*-[RuCl₃(H₂O)(dppb)] (DINELLI *et al.*, 1999)



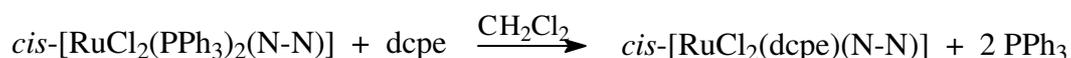
3.2.2.5 - *cis*-[RuCl₂(N-O)(dppb)], N-O = 2-acpy ou 2-bzpy (QUEIROZ *et al.*, 2003)



3.2.2.6 - *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)], N-N = bipy, Me-bipy ou phen (BATISTA *et al.*, 2001)



3.2.2.7 - *cis*-[RuCl₂(dcpe)(N-N)], N-N = bipy, Me-bipy ou phen (de ARAÚJO *et al.*, 2005)



3.3 - Síntese dos nitrosilos bifosfínicos precursores

3.3.1 - *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], P-P = dpmm, dppe, c-dppen ou dppp (BATISTA *et al.*, 1997)

Em um balão de duas bocas com capacidade para 50 mL contendo cerca de 25 mL de metanol previamente desaerado adicionou-se 0,200 g (\cong 0,73 mmol) do RuCl₃(NO).2H₂O e 0,66 mmol da bifosfina, ou seja, uma proporção de 1 : 0,9. A mistura reacional foi aquecida sob refluxo por cerca de 6 h mantendo-se agitação magnética e atmosfera inerte. Os precipitados obtidos, com coloração variando de amarelo a laranja dependendo da bifosfina, foram filtrados em funil de placa sinterizada extrafina e lavados com metanol e éter etílicos desaerados. Os compostos foram armazenados em dessecador e mantidos sob vácuo por 24 h antes de serem utilizados.

3.3.2 - *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] (BATISTA *et al.*, 1999)

Em frasco tipo Schlenk adicionou-se 0,200 g do complexo *mer*-[RuCl₃(H₂O)(dppb)] sobre 10 mL de diclorometano previamente desaerado. O Schlenk foi adaptado à saída da linha do sistema gerador de NO, descrito no item 2.1.5, e manteve-se borbulhamento de NO e lenta agitação magnética por cerca de 6 horas. Observou-se que a solução passou de vermelho para esverdeada. O volume foi reduzido a cerca de 3 mL e a adição de éter etílico desaerado precipitou sólido verde, posteriormente lavado com éter.

3.3.3 - *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)] (VON POELHSITZ *et al.*, 2002)

Mantendo-se 0,200 g do complexo *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] em aquecimento sob refluxo em metanol durante 4 horas obteve-se precipitado amarelo. Este foi filtrado em funil de placa sinterizada extrafina e lavado com éter etílico e metanol desaerados.

3.4 - Sínteses dos novos nitrosilos bifosfínicos

3.4.1 - *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)], P-P = dppm, dppe, *c*-dppen ou dppp

Uma suspensão de 50 mg (\cong 0,079 mmol) do complexo facial pretendido em 20 mL de CH₂Cl₂ foi deixada sob agitação magnética por duas semanas em um balão não protegido da luz. Notou-se com o passar dos dias que a intensidade da cor da solução aumentou, indicando uma maior quantidade de composto solubilizado. O fim da reação foi confirmado por RMN ³¹P{¹H}, a solução foi concentrada a 1 mL e adição de éter levou a formação de precipitado amarelo. Esta reação pode ser feita com a utilização de irradiação com luz branca (250 W), neste caso um período de 4 a 6 horas é suficiente para a total conversão. Ressalta-se que para o precursor com dppm é necessário utilizar atmosfera inerte para as reações de isomerização, evitando assim a oxidação da fosfina coordenada.

dppm: Rendimento: 42 mg (84%). Calculado para C₂₅H₂₂NCl₃OP₂Ru: C, 48,29; H, 3,57; N, 2,25. Experimental: C, 48,38; H, 3,54; N, 2,20 %.

dppe: Rendimento: 45 mg (90%). Calculado para C₂₆H₂₄NCl₃OP₂Ru: C, 49,11; H, 3,80; N, 2,20. Experimental: C, 48,95; H, 3,59; N, 2,19 %.

***c*-dppen:** Rendimento: 40 mg (80%). Calculado para C₂₆H₂₂NCl₃OP₂Ru: C, 49,27; H, 3,50; N, 2,21. Experimental: C, 49,67; H, 3,45; N, 2,29 %.

dppp: Rendimento: 37 mg (74%). Calculado para $C_{27}H_{26}NCl_3OP_2Ru$: C, 49,90; H, 4,03; N, 2,16. Experimental: C, 49,86; H, 4,14; N, 2,19 %.

3.4.2 - *mer*-[RuCl₃(¹⁵NO)(dppb)]

À uma suspensão do *mer*-[RuCl₃(H₂O)(dppb)] (30 mg, 0,046 mmol) em CH₂Cl₂ (15 mL) em um Schlenk foi adicionado Na¹⁵NO₂ (4,8 mg, 0,069 mmol) seguido de 15 mL de HCl 0,1 mol.L⁻¹. O sistema foi fechado e mantido sob agitação magnética durante 1 hora. Ao final, as duas fases foram separadas. A fase orgânica foi concentrada e éter dietílico adicionado ocorrendo precipitação de sólido verde. O produto foi filtrado, lavado com água e seco no vácuo. Rendimento: 24,5 mg, 80 %. Calculado para $C_{28}H_{28}^{15}NCl_3OP_2Ru$: C, 50,58; H, 4,24; N, 2,26. Experimental: C, 50,84; H, 4,24; N, 2,06.

3.4.3 - *fac*-[RuCl₃(¹⁵NO)(dppb)]

Uma solução metanólica do *mer*-[RuCl₃(¹⁵NO)(dppb)] (20 mg; 0,030 mmol) foi aquecida por 2 horas, como relatado anteriormente para a síntese do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)]. Rendimento: 18 mg, 90 %. Calculado para $C_{28}H_{28}^{15}NCl_3OP_2Ru$: C, 50,58; H, 4,24; N, 2,26. Experimental: C, 50,66; H, 4,37; N, 2,08.

3.4.4 - *fac*-[RuCl₃(NO)(dcpe)]

À uma solução metanólica desaerada (25 mL) de RuCl₃(NO).2H₂O (50 mg, 0,18 mmol) foi adicionado 84 mg (0,20 mmol) do ligante dcpe. Após duas horas de agitação magnética sob Ar, a solução amarela foi filtrada em Celite. A solução resultante foi concentrada e éter etílico adicionado ocorrendo precipitação de sólido bege. Rendimento: 85 mg (70%). Calculado para $C_{26}H_{48}NCl_3OP_2Ru$: C, 47,31; H, 7,33; N, 2,12. Experimental: C, 47,61; H, 7,38; N, 2,29.

3.4.5 - *mer*-[RuCl₃(NO)(dcpe)]

Uma solução em CH₂Cl₂ do *fac*-[RuCl₃(NO)(dcpe)] (50 mg) foi mantida sob agitação por 2 horas sob a luz de uma lâmpada de W comum. A solução final foi concentrada

e sólido amarelo foi obtido pela adição de éter etílico. Rendimento: 41 mg (82 %). Calculado para $C_{26}H_{48}NCl_3OP_2Ru$: C, 47,31; H, 7,33; N, 2,12. Experimental: C, 47,62; H, 7,29; N, 2,16.

3.4.6 - *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)]

À uma solução metanólica desaerada (25 mL) de RuCl₃NO.2H₂O (38 mg, 0,14 mmol) foi adicionado 77 mg (0,14 mmol) do ligante dppf. A mistura foi refluxada sob Ar por cerca de 8 horas, ocorrendo formação de sólido vermelho. Concentrou-se o volume a metade e filtrou-se, recolhendo-se o sólido, que foi lavado com éter etílico. Rendimento: 55 mg, (50 %). Calculado para $C_{34}H_{28}NCl_3OP_2FeRu$: C, 51,57; H, 3,56; N, 1,77. Experimental: C, 52,07; H, 3,40; N, 1,42.

3.4.7 - [Ru('SpymMe₂'-N,S)('SpymMe₂'-S)(NO)(P-P)]PF₆, P-P = dppe ou c-dppen (VON POELHSITZ *et al.*, 2005)

Em um balão de duas bocas com capacidade para 50 mL contendo 20 mL de metanol desaerado adicionou-se 0,08 mmol (\cong 50 mg) do complexo precursor [RuCl₃(NO)(P-P)]. Em um balão de uma boca adicionou-se 5 mL de metanol e 0,3 mL de trietilamina, mantendo-se borbulhamento de argônio por 15 minutos antes da adição de 0,24 mmol do ligante 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina ('SHpymMe₂'). Após 5 minutos transferiu-se, via cânula, a solução do ligante para o balão de duas bocas contendo o precursor e manteve-se atmosfera inerte e agitação por 24 horas. A solução vermelha final foi filtrada em Celite e à água-mãe adicionou-se excesso de NH₄PF₆ (32,4 mg; 0,20 mmol), mantendo-se agitação por 1 hora. Concentrou-se a solução ocorrendo precipitação de sólido avermelhado, que foi filtrado e lavado com água destilada e éter dietílico.



Rendimento: 53,1 mg, (71 %). Calculado para $C_{38}H_{38}N_5F_6OP_3S_2Ru$: C, 47,90; H, 4,02; N, 7,35; S, 6,73. Experimental: C, 47,68; H, 4,04; N, 7,11; S, 6,74.



Rendimento: 50,9 mg, (68 %). Calculado para $C_{38}H_{36}N_5F_6OP_3S_2Ru$: C, 48,00; H, 3,71; N, 7,37; S, 6,74. Experimental: C, 48,12; H, 3,54; N, 7,56; S, 6,45.

3.4.8 - *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂](PF₆)₂, P-P = dppe ou c-dppen

a) Em um balão de fundo redondo de duas bocas, com capacidade para 50 mL, contendo 20 mL de metanol desaerado, adicionou-se 100 mg (\cong 0,37 mmol) de RuCl₃NO.xH₂O, seguido de 0,74 mmol (\cong 295 mg) da bifosfina dppe ou c-dppen. A reação foi mantida sob refluxo em atmosfera de argônio e agitação magnética por um período de 4 horas. À solução final adicionou-se excesso de NH₄PF₆ (129,6 mg; 0,80 mmol) e agitou-se por mais 1 hora. Concentrou-se a mistura e adicionou-se éter etílico levando a precipitação de sólido amarelo. O mesmo foi filtrado em funil de placa sinterizada, lavado abundantemente com água e éter etílico e seco em dessecador antes de ser utilizado.

dppe - Rendimento: 390 mg, (84 %). Calculado para C₅₂H₄₈NCIF₁₂OP₆Ru: C, 49,83; H, 3,86; N, 1,12. Experimental: C, 48,34; H, 3,89; N, 1,35.

c-dppen - Rendimento: 365 mg, (79 %). Calculado para C₅₂H₄₄NCIF₁₂OP₆Ru: C, 49,99; H, 3,55; N, 1,12. Experimental: C, 49,90; H, 3,66; N, 0,77.

3.4.8.1 - *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂](PF₆)₂

b) Solubilizou-se 0,10 mmol (97 mg) do *cis*-RuCl₂(dppe)₂ em 15 mL de diclorometano, previamente deareado, em um frasco Schlenk. À esta solução adicionou-se 1,0 mmol (69 mg) de NaNO₂ e posteriormente 15 ml de HCl 0,1 M também deareado. O sistema foi fechado e mantido sob forte agitação durante 12 h a fim de que as duas fases entrassem em contato. Ao final separou-se a fase aquosa descartando-a, transferiu-se a fase orgânica para balão de fundo redondo, onde foi levada à secura em roto-evaporador. Ao sólido contido no balão foi adicionado 5 mL de metanol e excesso de NH₄PF₆ (32,4 mg; 0,20 mmol), levando a precipitação de sólido amarelo. Manteve-se agitação durante 1 hora e filtrou-se em funil de placa sinterizada. O sólido foi lavado exaustivamente com água destilada e éter etílico e seco em dessecador antes de ser utilizado. Rendimento: 95 mg, (76 %). Calculado para C₅₂H₄₈NCIF₁₂OP₆Ru: C, 49,83; H, 3,86; N, 1,12. Experimental: C, 49,35; H, 3,74; N, 1,20.

3.4.9 - *trans*-[RuCl(¹⁵NO)(dppe)₂](PF₆)₂

Mesmo procedimento descrito em 3.4.8.1, porém utilizando-se Na¹⁵NO₂ e diminuindo a quantidade de reagentes cinco vezes.

Rendimento: 17 mg, (68 %). Calculado para $C_{52}H_{48}^{15}NCIF_{12}OP_6Ru$: C, 49,80; H, 3,86; N, 1,20. Experimental: C, 50,25; H, 3,82; N, 1,00.

3.4.10 - Derivados do *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)]

3.4.10.1 - [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF₆

a) 50 mg (0,069 mmol) do *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] foram solubilizados em aproximadamente 25 mL de CH₂Cl₂ em um frasco Schlenk. Esta solução foi desaerada por 20 minutos e fez-se vácuo no sistema. A saída do sistema de geração de NO foi conectado à torneira do Schlenk, e ao se abrir esta o NO foi adicionado ao Schlenk. A solução inicial azul imediatamente passa a uma coloração esverdeada, seguida de castanha e finalmente vermelha. Manteve-se agitação por 1 hora, a cor permaneceu constante. A solução foi rotaevaporada até a secura, o sólido formado foi dissolvido em 5 mL de metanol e adicionou-se excesso de NH₄PF₆ mantendo-se agitação adicional por 30 minutos. Adicionou-se éter etílico levando a precipitação de sólido vermelho claro, que foi filtrado em funil de placa sinterizada, lavado com água destilada e éter etílico e armazenado em dessecador antes de ser caracterizado.

Rendimento: 34 mg (57 %). Calculado para $C_{34}H_{32}N_2ClF_6O_3P_3Ru$: C, 47,5; H, 3,75; N, 3,26. Experimental: C, 46,2; H, 3,97; N, 2,84.

b) O complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] (36 mg; 0,050 mmol) foi solubilizado em 20 mL de CH₂Cl₂ e a solução desaerada por 20 minutos, posteriormente adicionou-se 10 vezes de excesso de nitrito de sódio (34 mg; 0,50 mmol). Aproximadamente 20 mL de HCl 0,1 mol.L⁻¹ foram desaerados e adicionados a solução do complexo, mantendo-se forte agitação mecânica. Ocorreu mudança de cor imediata de azul para verde e ao final de 24 horas a solução encontrava-se vermelha. A fase aquosa foi descartada e a fase orgânica foi totalmente seca. Após armazenada em um dessecador por 12 horas o sólido foi dissolvido em metanol, adicionou-se NH₄PF₆ e adição de éter levou a precipitação de sólido vermelho. Este foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com água e éter etílico. Rendimento: 26 mg (62 %).

c) [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]NO₃

Este composto foi sintetizado pelo mesmo procedimento descrito acima, com a diferença de que ao final do tempo reacional, a solução vermelha foi concentrada a 5 mL e

adicionou-se éter etílico levando a precipitação de sólido vermelho, que foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com éter.

3.4.10.2 - [RuCl(NO)(dppb)(2-bzpyONO)]PF₆

50 mg (0,064 mmol) do *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bzpy)] foram solubilizados em aproximadamente 25 mL de CH₂Cl₂ em um frasco Schlenk. Esta solução foi desaerada por 20 minutos e fez-se vácuo no sistema. A saída do sistema de geração de NO foi conectado à torneira do Schlenk, e ao se abrir esta o NO foi adicionado ao Schlenk. A solução inicial azul passa rapidamente a amarela. Manteve-se agitação por 1 hora, a cor permaneceu constante, a solução foi rotaevaporada até a secura, o sólido formado foi dissolvido em 5 mL de metanol e adicionou-se excesso de NH₄PF₆ mantendo-se agitação adicional por 30 minutos com a solução voltando a adquirir coloração azul. Adicionou-se éter ocorrendo formação de precipitado azul. Este foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado com água destilada e éter etílico.

Rendimento: 42 mg (68 %). Calculado para C₄₀H₃₇N₃ClF₆O₄P₃Ru: C, 49,67; H, 3,86; N, 4,34. Experimental: C, 50,65; H, 4,29; N, 3,46.

3.4.11 - [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)](PF₆)₂, N-N = bipy, Me-bipy ou phen

Cerca de 0,067 mmol (≅ 50 mg) do precursor *cis*-[RuCl₂(dcpe)(N-N)], N-N = bipy (1); Me-bipy (2); phen (3), foi solubilizado em CH₂Cl₂ em um frasco Schlenk. Gás NO foi adicionado e o sistema mantido fechado sob agitação. Após cerca de duas horas a solução resultante foi levada à secura. Adicionou-se MeOH e excesso de NH₄PF₆ ocorrendo a precipitação de sólido bege. O sólido foi separado por filtração e lavado com água destilada e éter etílico.

bipy - Rendimento: 49 mg (71 %). Calculado para C₃₆H₅₆N₃OCIF₁₂P₄Ru: C, 41,77; H, 5,45; N, 4,06. Experimental: C, 41,82; H, 5,47; N, 4,09.

Me-bipy - Rendimento: 53 mg (78 %). Calculado para C₃₈H₆₀N₃OCIF₁₂P₄Ru: C, 42,92; H, 5,69; N, 3,95. Experimental: C, 43,01; H, 5,72; N, 4,00.

phen - Rendimento: 51 mg (75 %). Calculado para $C_{38}H_{56}N_3OCIF_{12}P_4Ru$: C, 43,09; H, 5,33; N, 3,97. Experimental: C, 43,13; H, 5,38; N, 4,01.

3.4.12 - $[RuCl(^{15}NO)(dcpe)(bipy)](PF_6)_2$

O complexo $[RuCl(^{15}NO)(dcpe)(bipy)](PF_6)_2$ foi obtido por uma reação bifásica entre o *cis*- $RuCl_2(dcpe)(bipy)$ (26,0 mg, 0,035 mmol) com $Na^{15}NO_2$ (4,9 mg, 0,070 mmol) em HCl 0,1 M (10 mL) e CH_2Cl_2 (10 mL) em um Schlenk. O sistema foi fechado e mantido sob agitação por 4 horas, sendo a fase orgânica separada e seca. O material seco foi solubilizado em metanol (5 mL) e NH_4PF_6 (22,8 mg, 0,14 mmol) foi adicionado, mantendo-se agitação por 1 hora; a adição de H_2O levou à precipitação de sólido amarelo que foi lavado abundantemente com água destilada e éter etílico e armazenado em dessecador antes de ser caracterizado.

3.5 - Novos complexos contendo bifosfinas

3.5.1 - Derivados do *trans*- $[RuCl(NO)(P-P)_2](PF_6)_2$, P-P = dppe ou c-dppen

3.5.1.1 - *trans*- $[RuCl(CH_3CN)(P-P)_2]PF_6$

Em um balão de uma boca adicionou-se 0,040 mmol (\cong 50 mg) do precursor *trans*- $[RuCl(NO)(P-P)_2]^{2+}$ em 20 mL de CH_3CN e deixou-se passar Ar por 15 minutos. Posteriormente adicionou-se 0,048 mmol (3,1 mg) de NaN_3 , mantendo-se agitação e atmosfera inerte por 4 horas. A solução final de cor amarela pálida foi concentrada e após adição de éter etílico ocorreu precipitação de sólido amarelo claro. Este foi lavado com água destilada e éter etílico e seco em dessecador antes de se caracterizado.

dppe - Rendimento: 49 mg (88 %). Calculado para $C_{54}H_{51}NCIF_6P_5Ru$: C, 57,94; H, 4,59; N, 1,25. Experimental: C, 57,38; H, 4,40; N, 1,72.

c-dppen - Rendimento: 51 mg (91 %). Calculado para $C_{54}H_{47}NCIF_6P_5Ru$: C, 58,15; H, 4,25; N, 1,26. Experimental: C, 57,75; H, 4,15; N, 1,48.

3.5.1.2 - *trans*- $[RuCl(PhCN)(dppe)_2]PF_6$

50 mg (0,040 mmol) do *trans*- $[RuCl(NO)(dppe)_2](PF_6)_2$ foram reagidos com quantidade estequiométrica de NaN_3 (2,6 mg; 0,040 mmol) em acetona a temperatura

ambiente. Após 2 horas adicionou-se 2 mL de benzonitrila e iniciou-se aquecimento por 12 h. À solução amarela final adicionou-se éter ocorrendo precipitação de sólido amarelo, que foi lavado com éter e armazenado em dessecador antes de ser utilizado.

Rendimento: 35 mg (74 %). Calculado para $C_{59}H_{53}NClF_6P_5Ru$: C, 59,98; H, 4,52; N, 1,19. Experimental: C, 60,5; H, 4,38; N, 1,45.

3.5.1.3 - *cis*-[RuCl(C₅H₅NS)(dppe)₂]PF₂O₂

50 mg (0,040 mmol) do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂](PF₆)₂ foram reagidos com quantidade estequiométrica de NaN₃ (2,6 mg; 0,040 mmol) em acetona a temperatura ambiente. Após 2 horas adicionou-se hexanona e excesso de 2-mercaptopiridina (13 mg; 0,12 mmol), mantendo-se aquecimento por 3 horas. À solução amarela final adicionou-se éter ocorrendo precipitação de sólido laranja.

Rendimento: 31 mg (68 %)

3.5.1.4 - *cis*-[Ru(N₃)₂(P-P)₂], P-P = dppe ou c-dppen

O complexo *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂](PF₆)₂ (50 mg; \cong 0,04 mmol) foi dissolvido em acetona, adicionou-se 10 vezes de excesso de NaN₃ (26 mg; 0,40 mmol). Foi mantido aquecimento por cerca de 4 horas. A solução final foi concentrada e adição de éter levou a precipitação de sólido amarelo. O sólido foi solubilizado em diclorometano, filtrado em celite, precipitado novamente com éter etílico e lavado com água destilada.

dppe - Rendimento: 32 mg (82 %). Calculado para $C_{52}H_{48}N_6P_4Ru$: C, 63,60; H, 4,93; N, 8,56. Experimental: C, 63,68; H, 5,10; N, 7,16.

c-dppen - Rendimento: 28 mg (72 %). Calculado para $C_{52}H_{44}N_6P_4Ru$: C, 63,87; H, 4,54; N, 8,59. Experimental: C, 65,73; H, 5,52; N, 6,48.

3.5.2 - [Ru^{III}Cl₂(2-pic)(dppb)]

A água-mãe da reação descrita em 2.4.10 foi deixada em tubo de ensaio a temperatura ambiente e após 48 horas cristais vermelhos foram recolhidos. Estes foram filtrados e lavados com água e éter etílico.

Rendimento: 9 mg (18 %). Calculado para $C_{34}H_{32}NCl_2O_2P_2Ru$: C, 56,7; H, 4,48; N, 1,94.
Experimental: C, 56,1; H, 5,28; N, 1,76.

3.5.3 - [Ru(2-pic)₂(dppb)]

O complexo *mer*-[RuCl₃(H₂O)(dppb)] (100 mg; 0,15 mmol) foi suspenso em metanol. O ligante ácido picolínico (75 mg; 0,60 mmol) foi solubilizado em metanol na presença de trietilamina (0,10 mL; 0,72 mmol) e posteriormente transferido, via cânula, para a suspensão do complexo. A mistura reacional foi mantida sob agitação por 12 horas, ao final a solução foi concentrada e adição de éter etílico levou a precipitação de sólido verde.

Rendimento: 72 mg (65 %). Calculado para $C_{38}H_{32}N_2O_4P_2Ru$: C, 61,37; H, 4,34; N, 3,77.
Experimental: C, 61,10; H, 4,23; N, 3,58.

3.5.4 - *cis*-[Ru(CH₃CN)₂(dcpe)(bipy)](PF₆)₂

O complexo *cis*-[RuCl₂(dcpe)(bipy)] (30 mg; 0,040 mmol) foi solubilizado em 5 mL de CH₃CN e NH₄PF₆ foi adicionado (7 mg; 0,043 mmol). Agitação magnética e aquecimento (cerca de 40°C) foram mantidos por cerca de 4 horas, a solução final foi concentrada até 2 mL e a adição de éter etílico levou à formação de precipitado amarelo que foi separado por filtração e lavado com água destilada e éter etílico.

Rendimento: 34 mg (81 %). Calculado para $C_{40}H_{62}N_4F_{12}P_4Ru$: C, 45,67; H, 5,94; N, 5,33.
Experimental: C, 47,25; H, 6,42; N, 4,55.

3.6 - Instrumentação

3.6.1 - Análise Elementar

As determinações dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre foram realizadas em um analisador CHN modelo EA 1108 da FISONs, no Laboratório de Microanálise do Departamento de Química da UFSCar.

3.6.2 - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos tanto no estado sólido quanto em solução utilizando-se um espectrofotômetro BOMEM MICHELSON FT MB-102, na região compreendida entre 4000 e 200 cm^{-1} . As amostras no estado sólido foram diluídas em CsI (Merck P.A.), mantido em estufa a 120° C e previamente triturado antes de ser utilizado. Para as amostras em solução de CH_3CN ou CH_2Cl_2 foram utilizadas janelas de CaF_2 e um suporte adequado para este tipo de análise.

3.6.3 - Espectroscopia Eletrônica (UV/vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-vísivel (UV/vis) foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro de feixe duplo UV/vis-NIR – Varian – Cary 500 ou em um HP-8452A (Diode array). Os compostos foram preparados em CH_2Cl_2 ou CH_3CN de modo a se obter soluções de concentração da ordem de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo posteriormente diluídas para $1,0 \times 10^{-4}$ e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. As medidas foram feitas em cubetas com caminho óptico de 1 cm na faixa de 190 a 800 nm.

3.6.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$

Os espectros de RMN foram obtidos nos espectrômetros BRUKER DRX 400 MHz (400,13 MHz para ^1H ; 161,98 MHz para ^{31}P e 40,56 MHz para ^{15}N) ou em um ARX 200 MHz (81,02 MHz para ^{31}P) no laboratório de RMN do Departamento de Química da UFSCar. Para os espectros de RMN de ^1H utilizou-se como solvente CDCl_3 e os deslocamentos químicos foram determinados em relação ao tetrametilsilano (TMS). Todos os deslocamentos químicos no RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ são reportados relativos ao H_3PO_4 85% (aq) enquanto no RMN $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ os deslocamentos químicos são apresentados em relação ao CH_3NO_2 ; deslocamentos para campo baixo foram considerados positivos. As amostras foram solubilizadas nos solventes comuns adequados e um capilar contendo D_2O foi introduzido no interior do tubo de RMN, este tinha a finalidade de ser a referência externa para a frequência do deutério.

3.6.5 - Voltametria Cíclica, Voltametria de Pulso Diferencial e Eletrólise

Os voltamogramas cíclicos e voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos empregando-se um potenciostato BAS-100B. Fez-se as medidas em uma célula

eletroquímica de vidro, com capacidade para 10 mL. Utilizaram-se três eletrodos: um de referência Ag/AgCl em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA no solvente adequado mantido no interior de um capilar de Luggin-Haber; e os eletrodos de trabalho e auxiliar constituídos de tarugos de platina. Prepararam-se as soluções eletrolíticas (PTBA - $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) de modo a se obter concentrações dos complexos a serem analisados da ordem de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. No sistema utilizado o ferroceno é oxidado em 0,39 V em CH_3CN e em 0,45 V quando o solvente é CH_2Cl_2 .

Os potenciais anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}) foram determinados diretamente dos voltamogramas sendo os potenciais redox ($E_{1/2}$) obtidos pela média aritmética entre os potenciais (E_{pa} e E_{pc}).

Os experimentos de eletrólise foram feitos para o nitrosilo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ e para o *trans*- $[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$ no mesmo equipamento descrito para a voltametria cíclica. Utilizou-se cela eletroquímica com capacidade para 25 mL na qual foram adaptados os três eletrodos: o de referência Ag/AgCl mantido no interior de um capilar de Luggin-Haber no solvente adequado contendo PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; o de trabalho consistindo de uma malha de platina e o auxiliar sendo uma placa de platina. Nas eletrólises monitoradas por voltametria cíclica o experimento era interrompido e o eletrodo de malha substituído por um de tarugo de platina para se registrar o voltamograma. O número de elétrons envolvidos nos processos não foi determinado.

3.6.6 - Espectrometria de Massas

As análises por espectrometria de massas foram feitas no laboratório de Espectrometria de Massas do Departamento de Química da UFSCar utilizando-se um espectrômetro QuattroLC-MICROMASS. Foi utilizada a ionização por eletrospray (ESI) com inserção direta das amostras (faixa de concentração utilizada: 1×10^{-4} - $1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) solubilizadas em CH_2Cl_2 ou CH_3CN e detecção no modo positivo.

3.6.7 - Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de RPE foram obtidos no Instituto de Química de São Carlos/USP no laboratório do Prof. Dr. Douglas Wagner Franco em um espectrômetro banda-X Bruker ESP 300E. Os experimentos foram realizados no estado sólido e em solução à temperatura do

N₂ líquido. Os dados de RPE foram obtidos com uma frequência de 9,43 GHz, potência de 1 mW e amplitude de modulação de 3,9 G.

Os espectros foram interpretados e simulados utilizando o Simphonia pelo Prof. Dr. Bruce R. McGarvey da Universidade de Windsor, Ontário, Canadá.

3.6.8 - Difração de Raios-X

Todas as estruturas foram resolvidas no Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos/USP pelos professores doutores Eduardo Ernesto Castellano e Javier Ellena e pelo Dr. Bernardo.

Para a resolução das estruturas cristalinas foi utilizado um difratômetro automático NONIUS KAPPA CCD utilizando radiação da linha K_{α} do molibdênio (0,71070 Å). As estruturas foram resolvidas com o programa SHELXS 97 (SHELDRICK, 1997) usando métodos diretos, sucessivos mapas de Fourier-Diferença permitiram a localização dos átomos não hidrogênicos. Excetuando-se os átomos de hidrogênio, todos os demais foram refinados anisotropicamente. Os refinamentos foram feitos pelo método dos mínimos quadrados através do programa SHELXL 97 (SHELDRICK, 1997). Detalhes específicos sobre coleta de dados e os parâmetros para cada complexo são fornecidos nos apêndices apropriados.

3.6.9 - Fotoquímica

3.6.9.1 - Fotólise contínua

Os experimentos de fotólise contínua foram realizados em um reator fotoquímico Rayonet modelo RMK-600 apresentando oito lâmpadas de Hg de baixa pressão com emissão a 355 nm. As soluções do complexo foram irradiadas em cubetas de quartzo (4 lados) com caminho óptico de 1 cm, sendo o sistema mantido sob ventilação e agitação constantes.

3.6.9.2 - Actinometria

A actinometria é a técnica usada na determinação da intensidade de radiação eletromagnética incidente, dentro de um espaço definido de um reator químico, através de um sistema químico ou um dispositivo físico. O actinômetro químico sofre uma reação induzida

pela luz (a um comprimento de onda determinado), para a qual o rendimento quântico é conhecido. O complexo ferrioxalato é o mais comum actinômetro químico utilizado na região de 254 – 500 nm devido sua alta sensibilidade, fácil manuseio e reprodutibilidade. Para irradiações a 355 nm, a intensidade da luz foi determinada pelo seguinte procedimento: 3 mL da solução do actinômetro ferrioxalato de potássio em ácido sulfúrico foram irradiados em uma cela de 1 cm por 3 min. Uma alíquota de 2 mL de solução de actinômetro fotolisada foi adicionada a um balão de 10 mL, que continha 2,5 mL de tampão acetato e 1 mL de uma solução 0,1% de fenantrolina. A solução foi diluída para 10 mL com água bidestilada. Preparou-se um branco seguindo o mesmo procedimento anterior mas sem irradiar a solução de actinômetro. Estas soluções foram mantidas no escuro durante uma hora. Em seguida, no escuro, foram medidas as absorbâncias em 510 nm. Quando o ferrioxalato de potássio é irradiado ocorre a redução do ferro e dissociação dos íons oxalato da esfera de coordenação do metal. Para a determinação do ferro reduzido, utiliza-se a absorbância do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ produzido pela adição de fenantrolina em 510 nm.

A intensidade da luz incidente foi determinada pela equação (DARENSBOURG & MURPHY, 1978):

$$I_i = \frac{6,02 \times 10^{23} \times v_1 \times v_3 \times \Delta A}{\phi_{\text{Fe}^{2+}} \times f \times t \times v_2 \times l \times \epsilon_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (1)$$

Na qual:

v_1 = volume da solução de actinômetro irradiada (mL);

v_2 = volume da alíquota de solução irradiada retirada para análise (mL);

v_3 = volume final, ou seja, volume do balão volumétrico no qual v_2 foi diluído;

ΔA = absorbância a 510 nm da solução irradiada corrigida na absorbância do branco;

$\phi_{\text{Fe}^{2+}}$ = rendimento quântico de formação de Fe^{2+} no comprimento de onda da luz irradiada;

f = fração da luz absorvida pela solução irradiada no comprimento de onda de irradiação;

t = tempo de irradiação em segundos;

l = caminho óptico da cela (cm);

$\epsilon_{\text{Fe}^{2+}}$ = coeficiente de extinção molar do $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ a 510 nm ($\epsilon = 1,11 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

I_i = intensidade da luz incidente (Einstein/s);

O ferrioxalato possui uma limitação para uso em comprimentos de onda acima de 500 nm. Wegner e Adamson (1966) estabeleceram o rendimento quântico da aquação do sal de Reinecke, $\text{KCr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4$, para a faixa entre 316 e 750 nm e concluíram que este poderia ser utilizado como actinômetro. Para irradiações em 500 nm, a intensidade da luz foi

determinada pelo seguinte procedimento: 0,055g do sal de Reineck foi dissolvido em aproximadamente 15,0 mL de água. Esta solução foi mantida no escuro e sob agitação constante por 1 hora. Então foi diluída para 25,0 mL em um balão volumétrico, em que 5,0 mL desta solução foram transferidos para uma cela de caminho ótico de 2,0 cm e irradiado por 10 minutos. 2,0 mL desta solução foram transferidos para um balão volumétrico e diluído à 25 mL com uma solução de nitrato férrico. A absorvância desta solução é comparada à de um branco, utilizando a solução sem ser irradiada. O sal de Reineck sofre a perda do íon tiocianato com a irradiação de luz. Este íon é facilmente determinado pela formação de complexo com Fe(III), o qual possui absorvância característica à 450 nm.

A intensidade da luz incidente é calculada pela equação (WEGNER & ADAMSON, 1966):

$$I_i = \frac{6,02 \times 10^{23} \times \Delta A \times v_1 \times v_3}{\epsilon_{Fe(NCS)_3} \times l \times \Phi_{NCS^-} \times v_2 \times t} \quad (2)$$

na qual,

v_1 = volume da solução de actinômetro irradiada (mL)

v_3 = volume final, ou seja, volume do balão volumétrico o qual v_2 foi diluído

ΔA = absorvância corrigida a 450 nm da solução irradiada;

l = caminho ótico da cela fotolisada usada (cm)

Φ_{NCS} = rendimento quântico do sal de Reineck no comprimento de onda de irradiação

ϵ_{Fe} = coeficiente de extinção molar de $[Fe(NCS)_6]^{4-}$ a 450 nm ($4,30 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

t = tempo de irradiação

I_i = intensidade de luz incidente

3.6.9.3 - Rendimento quântico

Representa a eficiência de um processo fotoquímico ou fotofísico e experimentalmente é definido pela relação entre o número de moléculas que sofreu este processo pelo número de fótons absorvidos. O rendimento quântico da reação de fotoliberação do óxido nítrico foi determinado pelo desaparecimento da banda característica do complexo inicial. O cálculo do rendimento quântico foi feito, tendo - se o valor da intensidade de luz incidente obtida na actinometria, pela equação 3:

Os valores de rendimento quântico foram calculados pela média de pelo menos três medidas usando a equação (BALZANI & CARASSITI, 1970):

$$\phi = \frac{\Delta A_{\text{med}} \times V \times N}{l \times \Delta \varepsilon \times I_i \times f \times \Delta t} \quad (3)$$

Na qual:

ΔA_{med} = variação na absorvância do complexo no comprimento de onda, medida nos tempos $t = t_n$ e $t = t_o$;

V = volume da cela (litros);

N = número de Avogrado;

l = caminho óptico;

$\Delta \varepsilon$ = diferença no coeficiente de extinção molar entre o complexo inicial e o produto da fotólise no comprimento de onda medido ($M^{-1}cm^{-1}$);

I_i = intensidade da luz incidente no comprimento de onda de irradiação (einstein/s);

f = fração de luz absorvida pelo complexo no comprimento de onda de irradiação no tempo $t = t_n$ e $t = t_o$;

ϕ = rendimento quântico (mol/Einstein);

3.6.9.4 - Determinação amperométrica do NO liberado

Neste experimento a fonte de irradiação foi um sistema laser Nd:YAG da Continuum, modelo SURELITE I-10. Foi utilizado o pulso do terceiro harmônico (355 nm). A uma distância de 10,0 cm da fenda do laser foi posicionado um suporte para celas termostatizado com agitação magnética. A intensidade da luz foi determinada por meio do “Power Meter” (Field Master da Coherent) utilizando-se uma cabeça de detecção LM-30V, posicionada a 5 cm a partir do suporte para celas.

A liberação fotoinduzida de NO gasoso foi detectada diretamente por um sensor amperométrico ISO-NOP (NO-meter) da World Precision Instruments. Este sensor é formado por um eletrodo envolto por uma membrana semipermeável apresentando sensibilidade na faixa de 1 nmol.L^{-1} a $20 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$, com tempo de resposta relativamente curto. O sinal do NOmeter foi obtido em um sistema de detecção CR-7 da Shimadzu e processado pelo software DUO-18 v 1.1.

As medidas com o NOmeter foram feitas em CH_3CN de tal maneira que a curva de calibração foi obtida neste solvente. Foi preparada uma solução estoque saturada de NO que foi diluída para as concentrações pretendidas, o que permitiu a construção da curva.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando os vários tipos de complexos estudados neste trabalho optou-se por apresentar os resultados e discussão em seis partes (4.1 a 4.6) de acordo com a semelhança entre os compostos. Para evitar a apresentação de figuras semelhantes no texto é mostrada uma que seja representativa para a série e no apêndice são apresentadas as demais figuras. Este mesmo expediente foi utilizado com as tabelas cristalográficas que também são apresentadas no apêndice, na seqüência que aparecem neste capítulo.

4.1 - Complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, P-P = dppm, dppe, c-dppen, dppp, dppb, dcpe ou dppf

Inicialmente será apresentada a caracterização dos compostos *fac* e *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ que permitiram a atribuição inequívoca dos deslocamentos químicos dos fósforos no RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos com geometria meridional. Posteriormente a caracterização espectroscópica da série *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ será apresentada e discutida, sempre fazendo comparações com os respectivos isômeros faciais (PEREIRA, 1996 e VON POELHSITZ, 2001). Os dois novos complexos com geometria facial isolados neste trabalho, $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ e $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$, terão suas caracterizações apresentadas em seguida. As estruturas cristalográficas obtidas para alguns dos compostos serão apresentadas e discutidas em conjunto, sempre comparando-as com os dados da literatura. Os resultados eletroquímicos dos complexos meridionais e faciais serão apresentados em conjunto procurando-se avaliar o efeito da geometria, da bifosfina e do solvente sobre as propriedades eletrônicas do NO coordenado. Finalmente, na última parte serão apresentadas as várias correlações obtidas para os complexos do tipo $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$.

4.1.1 - $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$

Os compostos *fac* e *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ foram sintetizados em trabalhos anteriores em nosso laboratório (BATISTA *et al.*, 1999 e VON POELHSITZ *et al.*, 2002). O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do isômero facial se caracteriza por um singlete (fósforos *trans* a cloretos) em 23 ppm, enquanto para o meridional dois dubletos são observados (fósforos *trans* a cloreto e NO) com deslocamentos químicos iguais a 13,6 e 10,1 ppm, respectivamente.

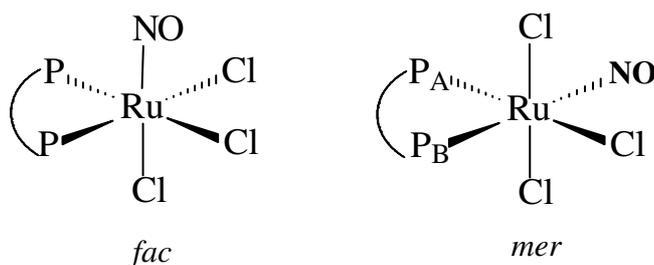


FIGURA 4.1 - Geometrias possíveis para complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$.

Uma questão que surge para o isômero meridional é a atribuição dos fósforos, ou seja, qual dubleto corresponde ao P_A e qual corresponde ao P_B . Considerando os resultados cristalográficos que mostram que a distância Ru-P do P *trans* ao NO é mais longa que a do P *trans* Cl (2,498 vs 2,412 Å) (BATISTA *et al.*, 1999) e resultados da literatura que relatam a dependência inversa da distância M-P em relação ao deslocamento químico (QUEIROZ *et al.*, 1998), o dubleto mais protegido foi atribuído ao P_B , ou seja, o P *trans* ao NO. Para definitivamente provar esta sugestão, em virtude da obtenção de uma série de complexos com a geometria meridional neste trabalho, isolou-se o *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$. A caracterização deste e de seu isômero facial serão apresentadas a seguir.

4.1.1.1 - *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, mostrado na figura 4.2, apresenta dois conjuntos de sinais, correspondendo a um dubleto (d) e a um duplo dubletos (dd) mais protegido em relação ao dubleto, consistindo-se então de um sistema AMX. O padrão dd indica que este fósforo está acoplado com o outro P com $^2J_{\text{P-P}} = 36,9$ Hz e com o ^{15}N do grupo ^{15}NO com $^2J_{^{31}\text{P}-^{15}\text{N}} = 72,2$ Hz, este último sendo um típico valor para acoplamento *trans* $^{31}\text{P} - ^{15}\text{N}$ (CARLTON & WEBER, 1996). Este resultado demonstra que as suposições anteriores (BATISTA *et al.*, 1999 e VON POELHSITZ *et al.*, 2002) a respeito da atribuição dos sinais no RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ estavam corretas. A constante de acoplamento *cis* $^2J_{^{31}\text{P}-^{15}\text{N}}$ que deveria promover o desdobramento do P_A em um duplo dubleto não foi observada devido provavelmente ao seu pequeno valor (~ 3 Hz), entretanto como será visto, este desdobramento ocorre no RMN de $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$.

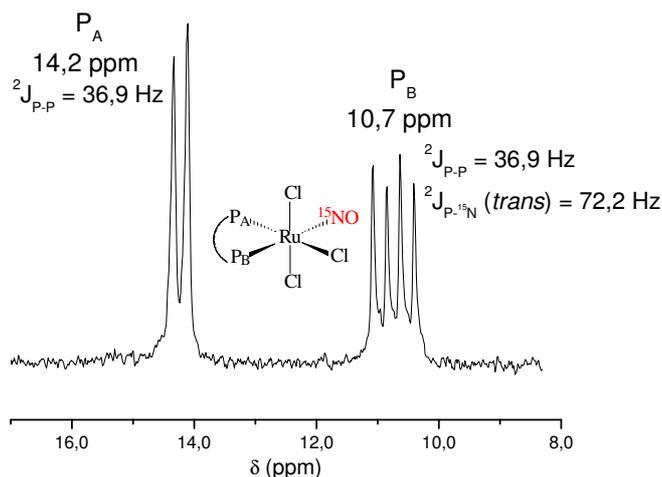


FIGURA 4.2 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ em CH_2Cl_2 .

Uma vez sintetizado um composto contendo ^{15}NO é de interesse obter o espectro de RMN $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$, experimento muito utilizado para a caracterização de nitrosilo complexos (MASON *et al.*, 2002), cujos parâmetros são sensíveis à geometria do átomo de nitrogênio (linear, angular ou parcialmente angular, fluxional ou ponte). Considerando então que o nitrogênio linear em nitrosilo complexos corresponde ao NO^+ e que o angular se refere ao NO^- , foram estabelecidas regiões típicas para o deslocamento químico em cada situação. Assim, compostos contendo NO^+ apresentam sinal entre 0 e -100 ppm enquanto o NO^- ocorre entre 850 e 320 ppm (MINGOS & SHERMAN, 1989), compostos contendo NO^0 apresentam valores intermediários entre NO^+ e NO^- . A tabela 4.1 traz exemplos de complexos de rutênio com ^{15}NO com geometrias variando de linear a angular e seus respectivos deslocamentos químicos.

TABELA 4.1 - Dados de RMN $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ (em relação ao CH_3NO_2) para nitrosilos de rutênio com diferentes geometrias (MASON *et al.*, 1985 e CHEN *et al.*, 1999).

Composto	Geometria	M-N-O / °	$\nu\text{NO} / \text{cm}^{-1}$	$\delta^{15}\text{N} / \text{ppm}$
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO}^+)(\text{PPh}_3)_2]$	octaédrica	180	1876	-36,7
$[\text{Ru}(^{15}\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	td	178, 171	1665, 1615	50,7
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{CO})(^{15}\text{NO}^-)(\text{PPh}_3)_2]$	pq	~120	---	342,3
$[\text{Ru}(\text{hedta})(^{15}\text{NO}^+)]$	octaédrica	---	1827	-36
$[\text{Ru}(\text{hedta})(^{15}\text{NO}^-)]^{2-}$	octaédrica	---	1370	322

td = tetraédrica distorcida; pq = pirâmide quadrada.

Nota-se que o RMN $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ é bastante útil para distinguir entre as conformações possíveis para o NO uma vez que ocorre grande desproteção, por centenas de ppm, quando o NO passa de linear para angular (MOORE & MASON, 2002). A razão para isto é que quando o NO fica angular a densidade eletrônica da ligação π se move formando

um par de elétrons isolado (n) no nitrogênio, assim as excitações eletrônicas $n(\text{N}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ se tornam menos energéticas causando efeito dramático na blindagem e constantes de acoplamento do nitrogênio (MINGOS & SHERMAN, 1989).

O espectro de RMN $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ do *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ é mostrado na figura 4.3, sendo observado um duplo dubleto (dd) AX centrado em -30 ppm.

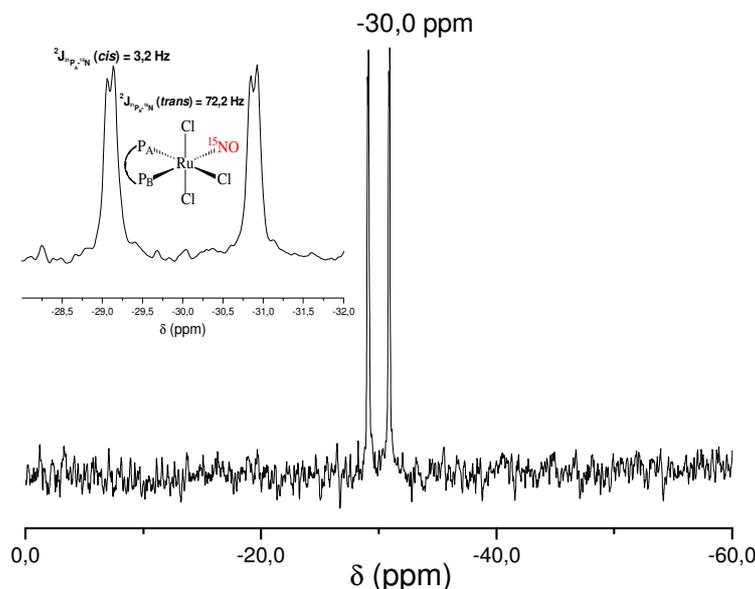


FIGURA 4.3 - Espectro de RMN $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ do *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ em CH_2Cl_2 .

Este padrão de sinal surge pela não equivalência magnética dos fósforos que levam a existência de duas constantes de acoplamento heteronuclear destes com o ^{15}N , a saber: $^2J_{\text{P}_A^{15}\text{N}}(\text{trans}) = 72,2 \text{ Hz}$ e $^2J_{\text{P}_B^{15}\text{N}}(\text{cis}) = 3,2 \text{ Hz}$. Estas constantes são próximas a de outros complexos estudados por RMN $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ (CARLTON & WEBER, 1996 e BELL *et al.*, 1983). O valor de deslocamento químico do ^{15}N encontrado está na faixa típica de compostos de Ru contendo o ligante nitrosilo na forma NO^+ , conforme tabela 4.1.

Uma técnica que indica facilmente a presença de um átomo de um isótopo mais pesado é a espectroscopia na região do infravermelho. No caso do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ o $\nu^{15}\text{NO}$ é deslocado 37 cm^{-1} para menor energia quando comparado ao análogo com ^{14}NO , passando de 1868 para 1831 cm^{-1} em pastilha de KBr e de 1880 para 1843 cm^{-1} em solução de CH_2Cl_2 , refletindo a presença de um átomo de nitrogênio mais pesado. A relação experimental $\nu^{14}\text{NO} / \nu^{15}\text{NO}$ é igual a $1,020$, sendo muito próximo ao valor teórico de $1,018$, calculado através da lei de Hooke (FREEDMAN *et al.*, 2002).

Na figura 4.4 são apresentados os espectros no IV em solução para ambos os complexos, podendo-se visualizar claramente a diferença na energia do estiramento da banda de NO.

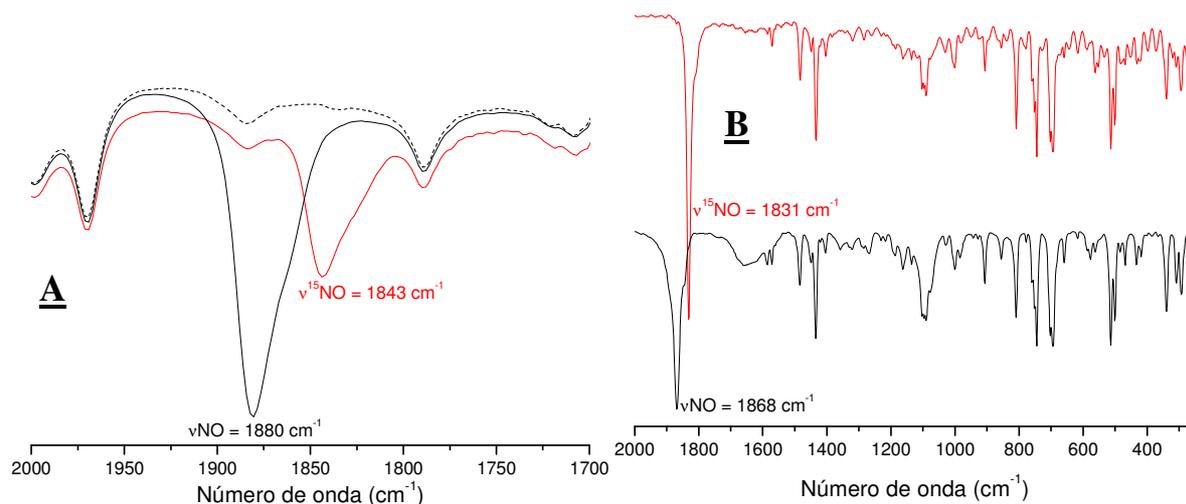


FIGURA 4.4 - Sobreposição dos espectros no IV em solução de CH_2Cl_2 (A) e em pastilha de KBr (B) do $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ (preto) e $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ (vermelho); solvente puro (tracejado).

Comparando-se os espectros do composto com ^{15}NO e seu análogo com ^{14}NO na região de $650\text{-}520 \text{ cm}^{-1}$ (figura 4.5) é possível atribuir os outros modos vibracionais do NO, o $\nu\text{Ru-N}$ e a $\delta\text{Ru-N-O}$ (NAKAMOTO, 1997). A primeira muda de 576 para 553 cm^{-1} , respectivamente para ^{15}NO e ^{14}NO , enquanto a outra não é possível observar no $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$, mas pode ser vista em 534 cm^{-1} no complexo isotopicamente substituído. Diferenças similares foram encontradas para o complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{das})_2]\text{Cl}_2$ e seu análogo com ^{15}NO (DOUGLAS *et al.*, 1971).

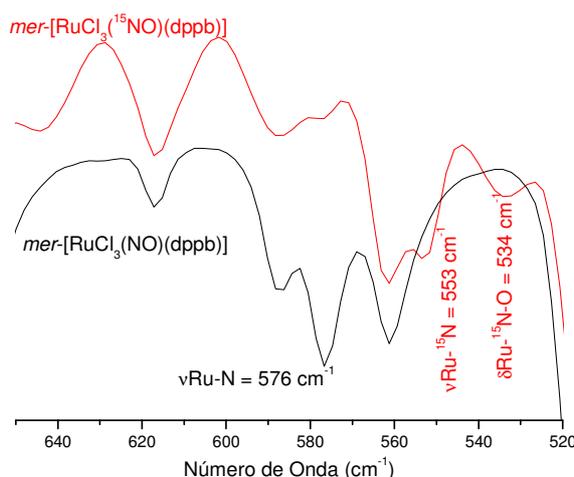


FIGURA 4.5 - Sobreposição dos espectros no IV, região de 650 a 520 cm^{-1} , em pastilha de KBr do $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ (preto) e $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ (vermelho).

4.1.1.2 - *fac*-[RuCl₃(¹⁵NO)(dppb)]

Considerando a facilidade de obtenção do isômero *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)] a partir do meridional, fez-se tal reação para a obtenção do composto com ¹⁵N.

O espectro de RMN ³¹P{¹H}, figura 4.6, apresenta um sinal dubleto em 23,0 ppm. A multiplicidade surge devido ao acoplamento dos fósforos equivalentes com o ¹⁵N, o pequeno valor da constante, cerca de 3,0 Hz, se justifica por ser uma constante de acoplamento *cis*.

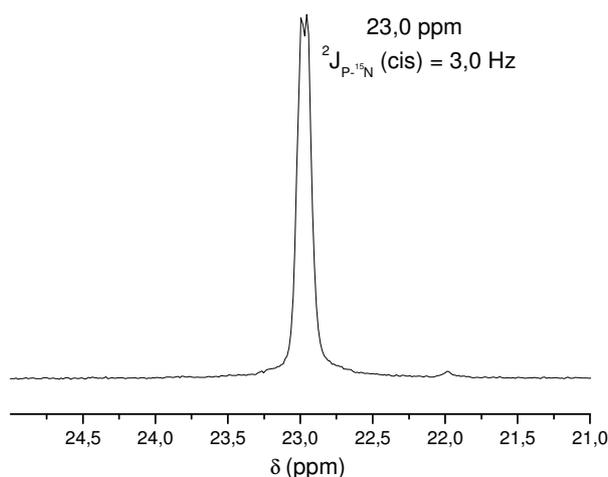


FIGURA 4.6 - Espectro de RMN ³¹P{¹H} do *fac*-[RuCl₃(¹⁵NO)(dppb)] em CH₂Cl₂.

A presença de um tripleto AB no espectro de RMN ¹⁵N{¹H}, figura 4.7, centrado em -54,0 ppm se justifica pelo acoplamento heteronuclear do ¹⁵N com dois fósforos quase equivalentes. O valor de deslocamento químico levemente mais protegido (-54,0 vs -30,0 ppm) que o do isômero meridional indica um NO mais linear no isômero facial. Entretanto, como será visto, esta característica não concorda com as obtidas por IV e voltametria cíclica que indicam o isômero meridional como possuindo o NO com maior caráter NO⁺.

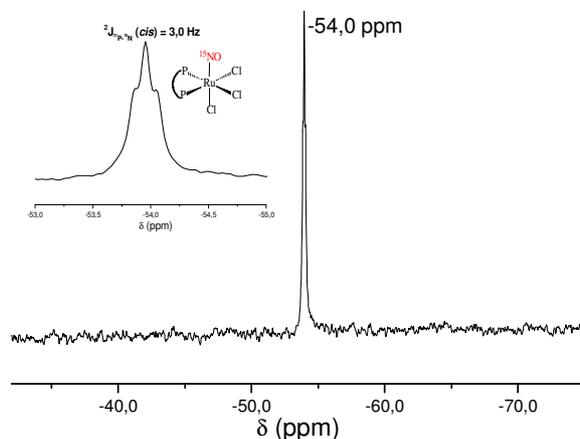


FIGURA 4.7 - Espectro de RMN ¹⁵N{¹H} do *fac*-[RuCl₃(¹⁵NO)(dppb)] em CH₂Cl₂.

No espectro na região do IV o composto com ^{15}NO apresenta a banda de estiramento do NO deslocada 37 cm^{-1} para menor energia quando comparada com o composto com ^{14}NO , passando de 1868 para 1831 cm^{-1} em pastilha de KBr e de 1855 para 1818 cm^{-1} em solução de CH_2Cl_2 . A figura 4.8 apresenta os espectros no IV para os compostos *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ e ^{15}NO .

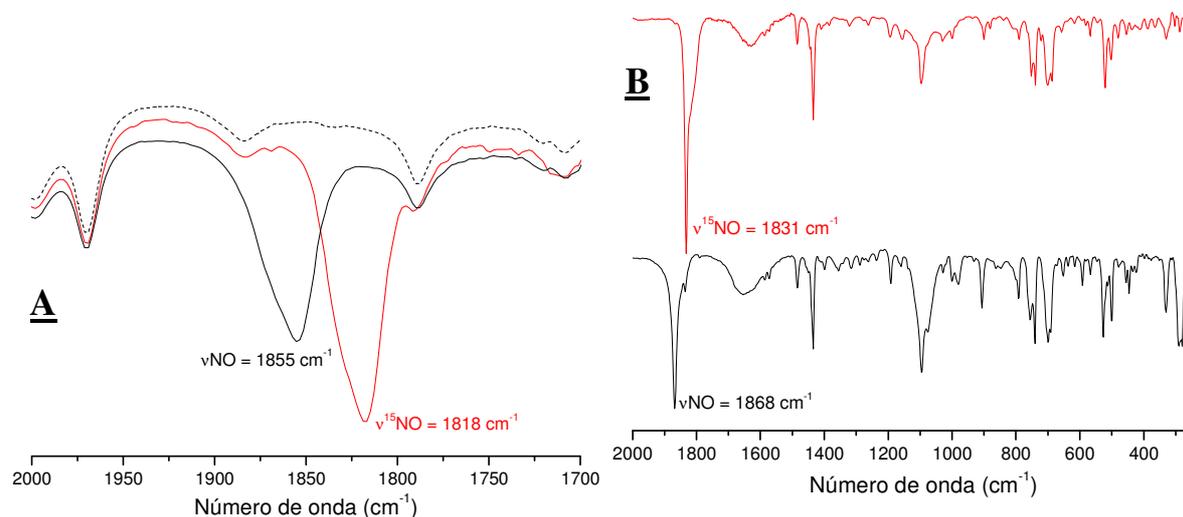


FIGURA 4.8 - Sobreposição dos espectros no IV em solução de CH_2Cl_2 (A) e em pastilha de KBr (B) do *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ (preto) e *fac*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ (vermelho); solvente puro (tracejado).

Na região do $\nu_{\text{Ru-N}}$ e da $\delta_{\text{Ru-N-O}}$ é possível determinar a primeira como sendo 592 cm^{-1} , mas não é possível observá-la no composto com ^{15}NO . Já a $\delta_{\text{Ru-N-O}}$ ocorre em 527 cm^{-1} mudando para 521 cm^{-1} no composto isotopicamente substituído, neste caso sendo uma banda mais intensa do que o $\nu_{\text{Ru-N}}$, conforme observado para vários complexos (BOTTOMLEY, 1978). A figura 4.9 ilustra as diferenças entres os espectros no IV comentadas anteriormente.

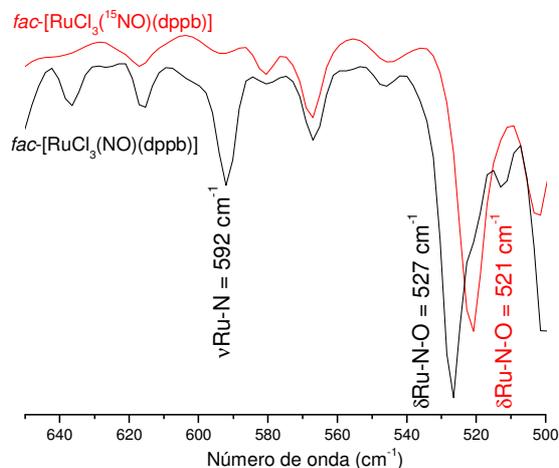


FIGURA 4.9 - Sobreposição dos espectros no IV, região de 650 a 500 cm^{-1} , em pastilha de KBr do *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ (preto) e *fac*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ (vermelho).

Neste momento é relevante mencionar que ao se realizar os espectros no IV dos isômeros *fac* e *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] no estado sólido não ocorre diferença na energia do ν NO, vide figuras 4.4 e 4.8. Tal característica se mantém para os compostos com ¹⁵NO. Entretanto ao se fazer à análise por IV em solução nota-se que existe uma diferença de 25 cm⁻¹ na energia da banda de ν NO entre estes dois isômeros, diferença que se mantém para os compostos com ¹⁵NO. Devido a esta observação todos os espectros na região do IV neste trabalho foram obtidos tanto no estado sólido como em solução. Este efeito não ocorre para os outros dois modos vibracionais do NO, o ν Ru-N e a δ Ru-N-O, que ocorrem em diferentes frequências para cada isômero. O isômero meridional cujo ν NO em solução ocorre em 1880 cm⁻¹ apresenta o ν Ru-N e a δ Ru-N-O deslocados para menores energias quando comparado com o facial que apresenta o ν NO em 1855 cm⁻¹. Este efeito é esperado considerando que uma maior frequência de ν NO implica em um fortalecimento da ordem de ligação NO e conseqüente diminuição da ordem de ligação Ru-N.

4.1.2 - *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)]

Os isômeros meridionais, com exceção do [RuCl₃(NO)(dppb)], foram obtidos pela primeira vez neste trabalho a partir de reações de fotoisomerização dos respectivos isômeros faciais. As caracterizações pelas várias técnicas espectroscópicas serão apresentadas a seguir.

4.1.2.1 - Caracterização espectroscópica

Os espectros de absorção na região do IV dos complexos meridionais apresentam modos vibracionais consistentes com as estruturas propostas. As atribuições foram feitas em comparação com os espectros do RuCl₃NO, das bifosfinas livres e de outros complexos descritos na literatura bem como se utilizando a literatura específica para compostos de fósforo (DAASCH & SMITH, 1951; THOMAS, 1974; BACCI, 1972) e de coordenação (NAKAMOTO, 1997). A maioria dos modos vibracionais dos compostos em estudo surge dos anéis aromáticos das bifosfinas sendo que estes foram detalhadamente investigados por WHIFFEN (1956) num clássico artigo sobre benzenos monossustituídos. Assim, pode-se utilizar as atribuições deste autor para as bifosfinas, uma vez que estas são formadas por anéis monossustituídos pelos fósforos, como feito por FREM (1992) em trabalho de doutorado.

Os cinco complexos com geometria meridional contendo bifosfinas aromáticas, cuja diferença é o número de carbonos alifáticos que unem os fósforos, apresentam espectros bastante semelhantes entre si. As maiores diferenças são observadas no [RuCl₃(NO)(c-dppen)], que não possui grupos metílicos e conseqüentemente deixa de apresentar algumas bandas na região de 3000-2900 cm⁻¹. A presença do grupo etileno leva a presença de bandas características, por exemplo, a banda em 585 cm⁻¹ atribuída ao wag =CH. Partindo-se para um detalhamento dos espectros temos as seguintes regiões características dos anéis aromáticos:

- região de 3100 a 2800 cm⁻¹: caracterizada por bandas de fraca a média intensidade correspondentes aos estiramentos dos grupos CH dos anéis fenílicos em maior energia e dos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos metilênicos ponte entre os fósforos;
- região de 1600-1400 cm⁻¹: apresenta bandas com intensidade variando de fraca a forte, características dos estiramentos C-C dos anéis fenílicos. As bandas em 1485 e 1437 cm⁻¹ ocorrem deslocadas cerca de 5 cm⁻¹ para maior energia quando comparadas com as observadas nos ligantes livres, sendo indicativo da coordenação da bifosfina ao centro metálico;
- região de 1400 a 1020 cm⁻¹: apresenta modos vibracionais característicos dos anéis aromáticos das bifosfinas. São pelo menos cinco bandas com intensidade fraca atribuídas a βCH (φ);
- região de 1000 cm⁻¹: uma banda de intensidade média típica de anel fenílico, atribuída ao estiramento dos mesmos;
- região de 750-690 cm⁻¹: duas bandas de intensidade variando de média à forte, atribuídas às deformações γ CH e γ anel;
- região de 600 cm⁻¹: bandas de fraca intensidade correspondente a β anel.

Considerando ainda trabalhos anteriores foram atribuídos modos vibracionais que são dependentes da natureza do substituinte do anel, no caso fósforo, e utilizada a nomenclatura encontrada nestas referências. Estas vibrações, além de envolverem movimentos dos átomos de carbono e hidrogênio, contém contribuições de estiramento P-fenil (modos **q**, **r** e **t**), bem como deformação P-fenil (modo **y**). Outros modos (**u** e **x**) descritos na literatura ocorrem em baixa energia e não foram atribuídos neste trabalho. O detalhamento destes modos ocorre na tabela 4.2.

Finalizando a análise destes espectros temos os modos vibracionais envolvendo o NO e aqueles referentes ao centro metálico e os ligantes. A presença do grupo NO coordenado ao rutênio leva ao surgimento de três bandas. Em maior energia uma banda de estiramento do grupo NO, uma de estiramento Ru-N e outra envolvendo a deformação

angular Ru-NO. A primeira é observada em uma região limpa dos espectros, sendo a banda mais intensa e surgindo na região de 1822 a 1868 cm^{-1} , dependendo da bifosfina. Por comparação entre os espectros das bifosfinas e dos complexos atribuiu-se a banda de fraca intensidade em torno de 570 cm^{-1} ao $\nu_{\text{Ru-N}}$. A deformação angular não se define em alguns casos, fato comum, na medida que pode ocorrer acoplada ao $\nu_{\text{Ru-N}}$ devido à proximidade das frequências destes modos vibracionais (NAKAMOTO, 1997).

Outras bandas esperadas para esta série envolvem as ligações Ru-P e Ru-Cl. A atribuição do $\nu_{\text{Ru-P}}$ não é simples de se fazer, na medida que as bifosfinas apresentam muitas bandas na região de baixa energia. Outra dificuldade nesta atribuição está relacionada aos efeitos de ligação π e σ que influenciam na constante de força M-P fazendo com que este estiramento e deformações ocupem uma larga faixa do espectro (NAKAMOTO, 1997).

Outro possível modo vibracional das bifosfinas envolve o P-C(alifático), porém para uma série de compostos estudados concluiu-se que este grupo não deve apresentar uma absorção característica no IV que permita utilizá-la como diagnóstico para a presença deste tipo de ligação (DAASCH & SMITH, 1951). Outros autores sugerem que o estiramento P-C ocorra em torno de 650 cm^{-1} (BENIAL *et al.*, 2002 e BACCI, 1972), atribuição que foi utilizada neste trabalho.

Quanto ao $\nu_{\text{Ru-Cl}}$ as bandas aparecem na região de baixa energia, variando de 340 a 290 cm^{-1} , típica para complexos de rutênio. Considerando a simetria dos complexos *fac* e *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ ambos pertencem ao grupo puntual C_s , possuindo apenas as operações de simetria identidade e reflexão. Obtendo-se a representação irreduzível chega-se a três bandas Ru-Cl para ambos os isômeros. Entretanto, as fosfinas apresentam muitas bandas em todo o espectro, inclusive na região de baixa energia algumas vezes ficando difícil atribuir todas as bandas referentes ao modo Ru-Cl. Para a atribuição neste trabalho foram feitas comparações entre os espectros do ligante fosfínico livre e de seu respectivo complexo para assim poder atribuir com mais confiança as bandas Ru-Cl. Em alguns complexos não foi possível identificar as três bandas previstas pelas operações de simetria.

Alguns estudos anteriores envolvendo complexos semelhantes do tipo $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P})_2]$, P = PPh_3 , $\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (TOWNSEND & COSKRAN, 1971) e $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P})_n]$, P = *dppm* (n = 1) e P = *cis*- $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH=CHC}_6\text{H}_5$ (n = 2) (MAGUE & MITCHENER, 1972) apresentam algumas atribuições referentes aos modos vibracionais Ru-Cl. As geometrias dos compostos citados foram atribuídas com base no RMN ^1H e IV, sendo que aqueles contendo monofosfinas foram encontrados nas formas **I** e **II** enquanto o complexo com *dppm* foi atribuído como possuindo a geometria **III**, conforme figura 4.10.

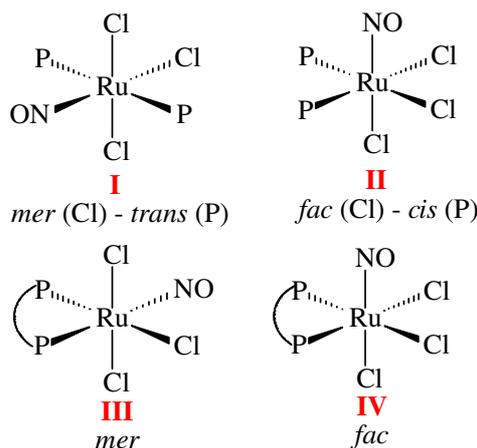


FIGURA 4.10 - Algumas geometrias possíveis para complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P})_n]$, $n = 1$ (para bifosfinas) ou 2 (para monofosfinas).

Segundo os autores a configuração **I** daria origem a duas bandas Ru-Cl, uma na região de 337-322 e a outra na faixa 290-284 cm^{-1} , devido ao Cl *trans* Cl e Cl *trans* NO respectivamente. Já complexos com a configuração **II** apresentaram quatro bandas na região do estiramento Ru-Cl, sendo a banda adicional atribuída a desdobramento do estado sólido. Foi ressaltado, entretanto, que na ausência das espécies com Br e I a atribuição inequívoca das bandas não é possível (TOWNSEND & COSKRAN, 1971). O composto com dppm por apresentar duas bandas fortes na região de estiramento Ru-Cl foi considerado com a configuração **III** (MAGUE & MITCHENER, 1972). Este último resultado é divergente dos obtidos por nosso grupo, nos quais sistematicamente a reação entre RuCl_3NO e bifosfinas leva a formação de compostos com geometria facial e que a isomerização fotoquímica leva aos respectivos meridionais, todos os compostos sendo identificados por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

O intuito de apresentar os resultados da literatura a respeito dos estiramentos Ru-Cl foi mostrar que de fato é complexa a atribuição das bandas referentes a estes modos vibracionais. De nosso trabalho pode-se tirar uma característica geral de que para os meridionais uma das bandas Ru-Cl ocorre perto de 340 cm^{-1} enquanto para os faciais a mesma banda ocorre próximo a 330 cm^{-1} .

A tabela 4.2 resume os modos vibracionais para a série *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ enquanto os espectros são mostrados na figura 4.11.

TABELA 4.2 - Frequências (cm^{-1}) correspondentes às principais bandas e atribuições tentativas dos espectros no IV dos complexos *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)].

Atribuição [#]	<i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-P)] (cm^{-1})*				
	dppm	dppe	c-dppen	dppp	dppb
vCH (ϕ)	3075 f	3082 f	3077 f	3084 f	3080 f
vCH (ϕ)	3048 f	3058 f	3056 m	3058 f	3059 m
vCH (ϕ)	3011 f	3025 f	3019 f	3022 f	3023 f
v _{as} CH ₂	2978 m	2961 f	---	2973 f	2913 f
v _s CH ₂	2928 m	2923 f	---	2934 f	2869 f
vCH	---	---	3001/2987 f	---	---
vNO	1834 F	1839 F	1837 F	1843 F	1868 F
vC-C (ϕ)	1585 f	1587 f	1585 f	1586 f	1586 f
vC-C (ϕ)	1573 f	1572 f	1573 f	1574 f	1574 f
vC-C (ϕ)	1484 m	1486 m	1484 m	1485 m	1484 m
δ CH ₂	---	---	--	1453 f	1448 f
vC-C (ϕ)	1435 F	1435 F	1437 F	1435 F	1434 F
CH ₂ wag	1385 f	1413 f	---	1394 f	1404 f
CH ₂ wag	1354 f	1356 f	---	1355 f	1358 f
vC-C (ϕ)	1337 f	1337 f	1335 f	1334 f	1332 f
CH ₂ wag	1313 f	1312 f	---	1319 f	1321 f
β C-H (ϕ)	1265 f	---	1265 f	1266 f	1267 f
β C-H (ϕ)	1189 f	1193 f	1190 f	1190 f	1187 f
β C-H (ϕ)	1158 f	1161 f	1161 f	1162 f	1162 f
CH ₂ twist	1116 f	982 f	---	1133 f	1135 f
q	1098 F	1098 F	1097 F	1095 F	1103/1096/1090 m
β C-H (ϕ)	1073 f	1075 f	1074 f	1075 m	1077 f
β C-H (ϕ)	1025 f	1028 f	1026 f	1031 f	1029 f
v anel	998 f	999 f	999 f	998 f	998 f
CH ₂ rock	779 m	873 f	---	853 f	856 f
CH ₂ rock	---	824 f	---	846 f	808 m
γ CH(ϕ)	750 sh	744 m	760 sh	765 f	760 F
γ CH(ϕ)	733 F	713 m	736 F	755 sh	752 m
γ CH(ϕ)	---	---	---	745 F	744 F
r	704 sh	707 m	701 sh	715 m	702 F
γ anel	693 F/686 F	690 F	689 F	695 F	694 F
v(P-CH ₂)	650 f	660 f	---	665 f	682 f
β anel	615 f	615 f	618 f	617 f	617 f
=CH wag	---	---	585 m	---	---
β anel	---	---	544 m	593 f	561 f
vRu-N	571 f	579 f	555 f	566 f	576 f
δ Ru-N-O	554 f	573 f	---	555 f	---
y	529 F	523 F	522 m	515 F	513 F
y	507 F	494 m	474 f	507 F	501 F
t	431 f	---	434 f	439 f	433 f
t	421 f	420 f	---	422 f	418 f
vRu-Cl	345 m	345 m	340 f	336 m	339 m
vRu-Cl	308 f	306 f	305 f	316 f	309 m
vRu-Cl	282 f	287 f	289 f	291 f	293 m

*F - muito forte; m - média; f - fraca; sh - ombro

[#]v - designa uma vibração de estiramento δ - designa uma vibração de deformação γ - designa uma vibração de deformação fora do plano β - designa uma vibração de deformação no plano

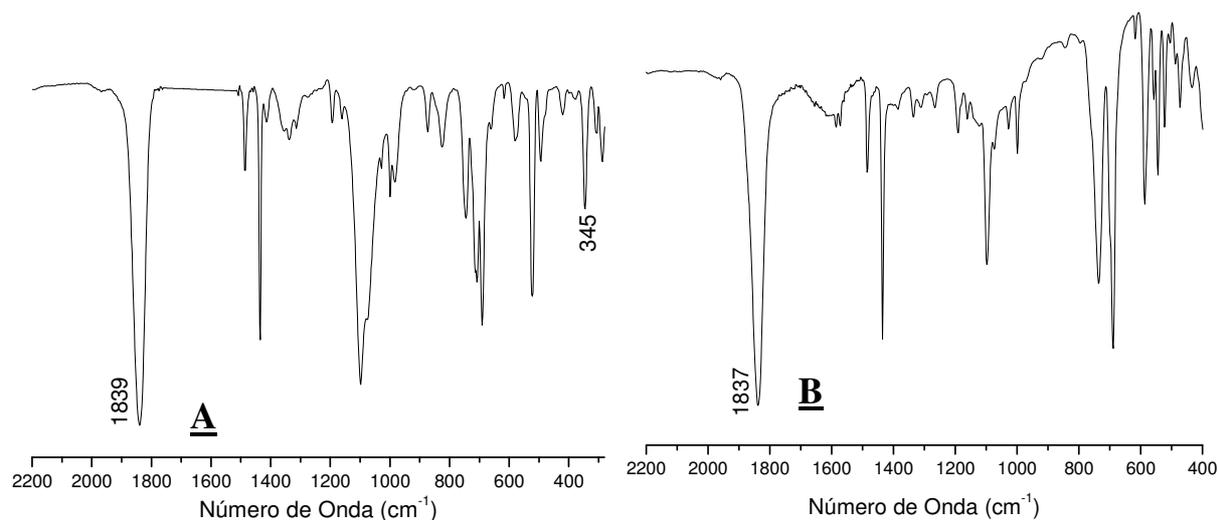


FIGURA 4.11 - Espectros no IV dos compostos *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)]. (A) dppe; (B) c-dppen.

A não equivalência dos fósforos no isômero meridional faz com que o modo vibracional $\nu_{\text{P-C}}$, que envolve o $\nu_{\text{P-C}}$, apareça desdobrado no *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)], como visto na figura 4.12, na qual a banda simples no complexo facial aparece desdobrada em três no meridional.

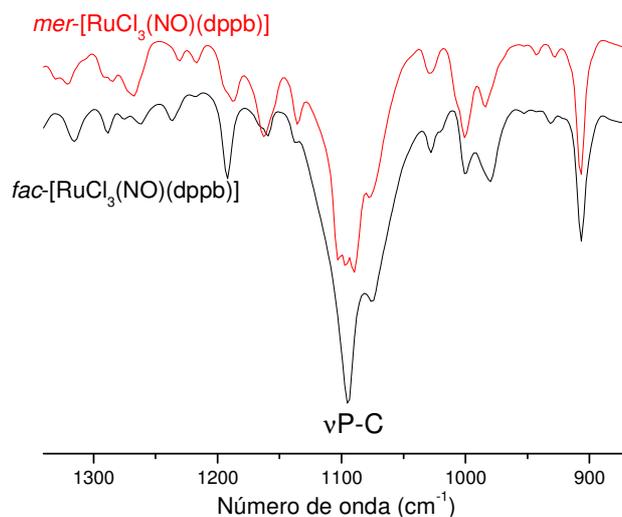


FIGURA 4.12 - Sobreposição dos espectros no IV, região 1300 a 850 cm^{-1} , do *fac* e *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)].

A tabela 4.3 apresenta os valores de ν_{NO} para todos os complexos, faciais e meridionais, da série [RuCl₃(NO)(P-P)] obtidos em solução.

TABELA 4.3 - Estiramento do NO (ν_{NO}) em solução de CH_2Cl_2 para os complexos $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$.

[$\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})$]	$\nu_{\text{NO}} (\text{cm}^{-1})$	
	<i>fac</i>	<i>mer</i>
dppm	1872	1838
dppe	1866	1858
c-dppen	1883 / 1874	1851
dppp	1870	1870
dppb	1855	1880
dcpe	1850	1851
$^{15}\text{NOdppb}$	1818	1843

Analisando-se os valores da tabela 4.3 verifica-se que três complexos meridionais apresentam o ν_{NO} em menor energia quando comparados aos respectivos faciais, porém para o composto com dppb o inverso ocorre e com os derivados com dppp e dcpe o estiramento é independente do tipo de isômero. A princípio, levando em conta somente aspectos eletrônicos, o ν_{NO} deveria ser menos energético nos meridionais uma vez que neste caso existem dois cloretos em *trans* o que torna o rutênio mais rico em elétrons (maior retrodoação para o NO) em relação à situação de cloretos *trans* a fósforos dos complexos faciais. Porém a falta de uniformidade nos valores de ν_{NO} , como mencionado anteriormente, é forte indício de que os fatores estéricos desempenhem papel importante na determinação das propriedades eletrônicas do NO coordenado. Uma discussão mais detalhada destes efeitos é apresentada nas páginas 124 a 126.

Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos meridionais apresentam padrão AX, o clássico sistema de dois spins, caracterizado pela diferença de frequência ressonante dos dois sinais ser muito maior que o acoplamento ($|v_1 - v_2| \gg J_{12}$) e que corresponde à observação de dois dubletos no espectro (GUNTHER, 1996). A não equivalência dos fósforos corrobora a geometria proposta para os complexos. Como discutido anteriormente, a síntese do *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ esclareceu definitivamente a atribuição dos fósforos para os compostos desta série. Assim, para cada composto, o dubleto mais protegido corresponde ao fósforo *trans* posicionado ao NO. Em termos de deslocamento químico, os complexos da série *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, apresentam a bem estabelecida relação com o tamanho do anel quelato da bifosfina (GARROU, 1975), da mesma maneira que outras séries como a *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ (BATISTA *et al.*, 1997) e a *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2]$ (MASON *et al.*, 1976). Os complexos contendo as bifosfinas que formam anéis de cinco membros (c-dppen, dcpe e dppe) apresentam os fósforos mais desprotegidos, o complexo com dppm apresenta os sinais mais protegidos enquanto os derivados com dppp e dppb apresentam valores intermediários.

A tabela 4.4 apresenta os valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para os complexos em questão, bem como dos respectivos faciais e na figura 4.13 exemplos representativos dos espectros são mostrados.

TABELA 4.4 - Valores de deslocamentos químicos e constantes de acoplamento para a série $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$.

P-P	<i>mer</i>			<i>fac</i>	<i>livre</i>
	δP_A	δP_B	${}^2J_{\text{P-P}}$ (Hz)	δP	δP
dppm	-9,9	-32,1	68,2	-15,3	-22,0
dppe	54,6	35,6	23,6	46,9	-11,7
c-dppen	66,0	49,2	12,8	55,3	-22,4
dppp	10,4	0,78	49,8	15,6	-17,7
dppb	13,6	10,1	37,5	22,8	-16,2
dcpe	67,1	44,0	18,2	62,9	1,0
$^{15}\text{NOdppb}$	14,2	10,7	36,9	23,0	-16,2
diop*	2,9	-4,8	39,6	---	-23,0

* VON POELHSITZ *et al.*, 2002

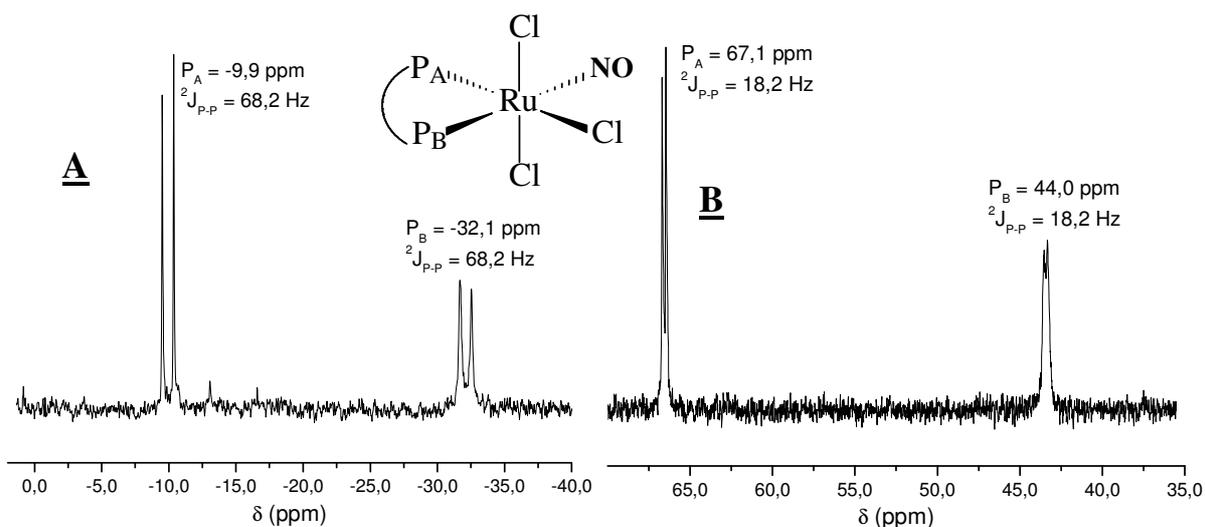


FIGURA 4.13 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ em CH_2Cl_2 . (A) dppm; (B) dcpe.

Observando-se os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da figura 4.13 nota-se claramente uma diferença de intensidade e da largura da linha de base entre os dubletos, ressaltando-se que os valores das integrais são muito próximos. Os sinais do P *trans* NO são para todos os casos menos intensos e mais largos que os P *trans* Cl. Esta característica deve estar relacionada a maior mobilidade do ligante NO em relação ao cloreto que leva a uma variação da densidade eletrônica sobre o P aumentando a faixa de deslocamento químico do

mesmo (diminuição de intensidade e alargamento do sinal). Evidências para isto foram obtidas por DE ARAÚJO (2002) para o composto *mer*-[RuCl₃(NO)(diop)], cujo espectro é semelhante aos dos compostos deste trabalho. Realizando-se experimentos a baixa temperatura (até -27^o C), figura 4.14, observou-se aumento da intensidade do dubleto correspondente ao fósforo *trans* NO, chegando a se igualar ao sinal do fósforo *trans* Cl, ou seja, a temperatura mais baixa mantém o NO mais fixo levando ao estreitamento do sinal.

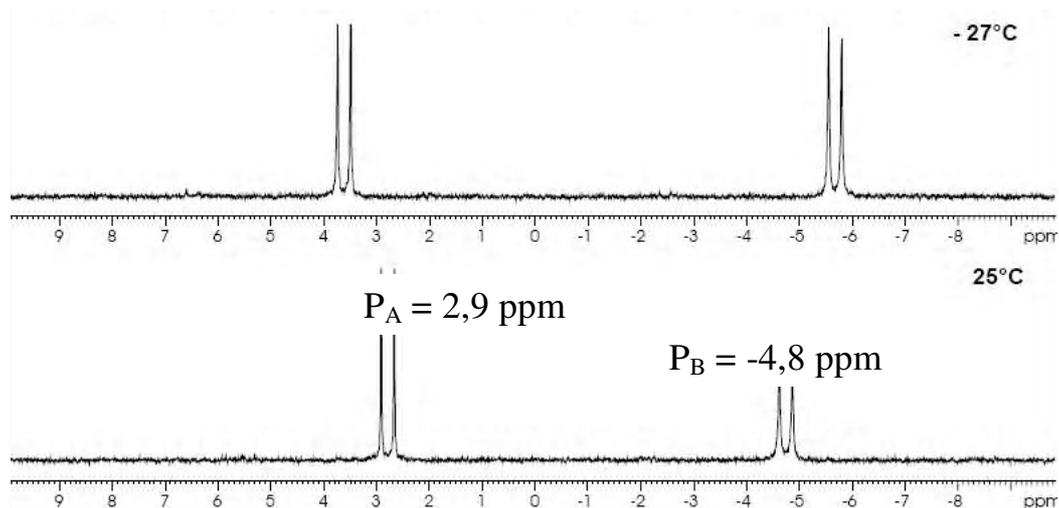


FIGURA 4.14 - Espectros de RMN ³¹P{¹H} do *mer*-[RuCl₃(NO)(diop)] em CDCl₃ a 25 e -27°C.

É interessante comparar os deslocamentos químicos dos fósforos entre os isômeros faciais (fósforos *trans* a cloretos) com os meridionais (fósforos *trans* a cloreto e NO) dos compostos com a mesma bifosfina. Nota-se que o fósforo *trans* ao NO apresenta-se deslocado para campo alto (protegido) em relação ao *trans* cloreto, o que num primeiro momento parece contraditório considerando as propriedades doadoras do cloreto e a acidez π do NO. Entretanto, considerando que a constante de blindagem de um núcleo é dada pela soma das contribuições diamagnética (σ_d) e paramagnética (σ_p) (GUNTHER, 1996) é possível compreender este fenômeno. As equações que representam o fenômeno de blindagem são mostradas a seguir,

$$\sigma_d = \frac{(\mu_0 e^2)}{(4\pi 3mc^2)} \cdot \sum Z_j r_{ij}^{-1}, \quad (1)$$

onde Z_j é o número atômico do núcleo; r é a distância núcleo-elétron

$$\sigma_p = -\frac{1}{\Delta E} \cdot \left(\frac{1}{r^{-3}}\right)_{3p} \sum_{j \neq i} Q_{ij}, \quad (2)$$

onde ΔE é a diferença média na energia de excitação eletrônica entre os estados fundamental e excitado; r é o raio dos orbitais $3p$ do fósforo; Q é o termo da ordem de ligação, que se deve a presença de elétrons π .

Para o núcleo de hidrogênio, que possui apenas um elétron, o termo σ_p é desprezível e como consequência a densidade eletrônica pode ser diretamente correlacionada ao deslocamento químico (GUNTHER, 1996). Já para núcleos mais pesados, como o fósforo, a constante de blindagem é determinada por uma contribuição paramagnética, o que torna mais difícil a correlação da densidade eletrônica com o deslocamento químico (GORENSTEIN, 1984). Assim, a presença do NO (receptor π) *trans* ao fósforo diminui o caráter π da ligação Ru-P, o que aumenta o valor de ΔE . Ao mesmo tempo o valor de Q diminui devido à diminuição da ordem da ligação π . Desta maneira, de acordo com a equação 2, o valor de σ_p diminui e uma variação do deslocamento químico para campo alto é esperada.

Este comportamento pode ser avaliado melhor dentro da série *trans*-[Ru(NH₃)₄{P(OEt)₃}L]ⁿ⁺, L = H₂O, CO e NO, na qual os deslocamentos químicos dos átomos de fósforo são: 148, 130 e 80 ppm, respectivamente (LOPES *et al.*, 2005). Observa-se então que quanto maior a acidez π do ligante *trans* ao trietilfosfito mais blindado o fósforo se encontra.

Ainda analisando-se os resultados da tabela 4.4 foi possível construir um gráfico de constante de acoplamento *versus* deslocamento químico do P *trans* NO e do P *trans* Cl, conforme mostrado na figura 4.15, sugerindo uma correlação direta entre estes dois fenômenos na série *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)].

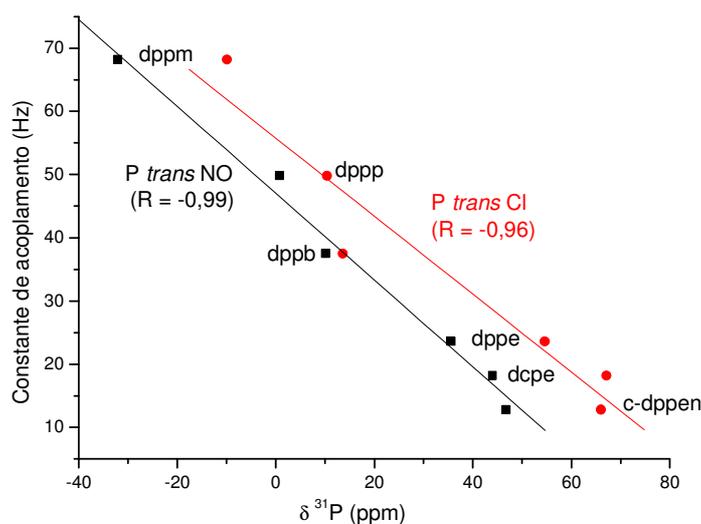


FIGURA 4.15 - Correlação entre constante de acoplamento (Hz) e deslocamento químico dos fósforos para a série *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)].

Observa-se uma melhor linearidade nos valores referentes ao P *trans* NO. Acredita-se que a presença do NO, um ligante não-inocente, com forte acidez π seja o responsável por este interessante comportamento da série *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)].

Passando-se a analisar os espectros eletrônicos, inicialmente destaca-se que os isômeros faciais apresentam uma banda bem definida no ultravioleta variando de 240 a 270 nm dependendo da bifosfina, correspondendo a uma transição intraligante ($\pi \rightarrow \pi^*$). Para alguns dos compostos com geometria meridional tal banda não aparece (dppm, dppe, c-dppen) na região estudada (230-800 nm). Para os complexos com dppp e dppb, nos quais esta banda é visualizada, a mesma ocorre deslocada para região de maior energia (25 nm para dppp e 15 nm para dppb). Desta maneira acredita-se que a não observação desta banda para alguns compostos se deva ao deslocamento da mesma para região abaixo de 230 nm. Considerando os diferentes isômeros justifica-se esta variação com base na presença do NO (forte π receptor) *trans* ao fósforo, nos meridionais, que leva a diminuição da retrodoação Ru \rightarrow P devido à competição por densidade π . O fósforo compensa este efeito drenando densidade eletrônica dos anéis aromáticos levando ao aumento da energia para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

As atribuições das bandas observadas nos espectros eletrônicos dos isômeros meridionais foram feitas por comparações com os espectros das bifosfinas livres e com complexos da literatura que tiveram suas estruturas eletrônicas calculadas, como o [RuCl₃(NO)(PPh₃)(HPz)] (MALECKI *et al.*, 2005).

TABELA 4.5 - Resultados obtidos do espectro UV/Vis para a série *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)].

Complexo	λ_{\max} , nm (ϵ , L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)				
	I	II	III	IV	V
[RuCl ₃ (NO)(dppm)]	---	276 (14790)	320 (5370)	422 (426)	---
[RuCl ₃ (NO)(dppe)]	---	276 sh	324 (4790)	420 (501)	535 (126)
[RuCl ₃ (NO)(c-dppen)]	---	272 sh	323 (4070)	413 (490)	580 (117)
[RuCl ₃ (NO)(dppp)]	245 (18620)	272 sh	326 (2510)	425 (209)	---
[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	251 (22019)	276 sh	334 (3096)	436 (187)	---

sh = ombro

I - $\pi \rightarrow \pi^*$ (intraligante fosfínico)

II - $\pi_{Cl} \rightarrow d / \pi_{Cl} + \pi_{Ph} \rightarrow d / \pi_{Ph} \rightarrow d$

III - $(\pi_{Cl} + \pi_{Ph}) \rightarrow \pi^* NO / \pi_{Cl} \rightarrow \pi^* NO / (d + \pi_{Cl} + \pi_{Ph}) \rightarrow d / \pi_{Cl} \rightarrow d / \pi_{Ph} \rightarrow d$

IV - $(\pi_{Cl} + \pi_{Ph}) \rightarrow \pi^* NO / \pi_{Cl} \rightarrow \pi^* NO / (d + \pi_{Cl} + \pi_{Ph}) \rightarrow \pi^* NO$

V - $d \rightarrow \pi^* NO / d \rightarrow d / \pi_{Cl} \rightarrow \pi^* NO$

TABELA 4.6 - Resultados obtidos do espectro UV/Vis para a série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)].

Complexo	λ_{max} , nm (ϵ , L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)			
	I	II	III	IV
[RuCl ₃ (NO)(dppm)]	267 (61300)	275 sh	377 (5355)	515 (865)
[RuCl ₃ (NO)(dppe)]	257 (28000)	276 sh	358 (2370)	454 (540)
[RuCl ₃ (NO)(c-dppen)]	243 (33650)	276 sh	353 (1920)	492 (210)
[RuCl ₃ (NO)(dppp)]	269 (19220)	276 sh	---	450 (98)
[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	270 (18600)	276 sh	---	465 (89)

sh = ombro

I - $\pi \rightarrow \pi^*$ (intraligante fosfínico)

II - $\pi_{Cl} \rightarrow d / \pi_{Cl} + \pi_{Ph} \rightarrow d / \pi_{Ph} \rightarrow d$

III - $(\pi_{Cl} + \pi_{Ph}) \rightarrow \pi^* NO / \pi_{Cl} \rightarrow \pi^* NO / (d + \pi_{Cl} + \pi_{Ph}) \rightarrow d / \pi_{Cl} \rightarrow d / \pi_{Ph} \rightarrow d$

IV - $(\pi_{Cl} + \pi_{Ph}) \rightarrow \pi^* NO / \pi_{Cl} \rightarrow \pi^* NO / (d + \pi_{Cl} + \pi_{Ph}) \rightarrow \pi^* NO / d \rightarrow \pi^* NO / d \rightarrow d / \pi_{Cl} \rightarrow \pi^* NO$

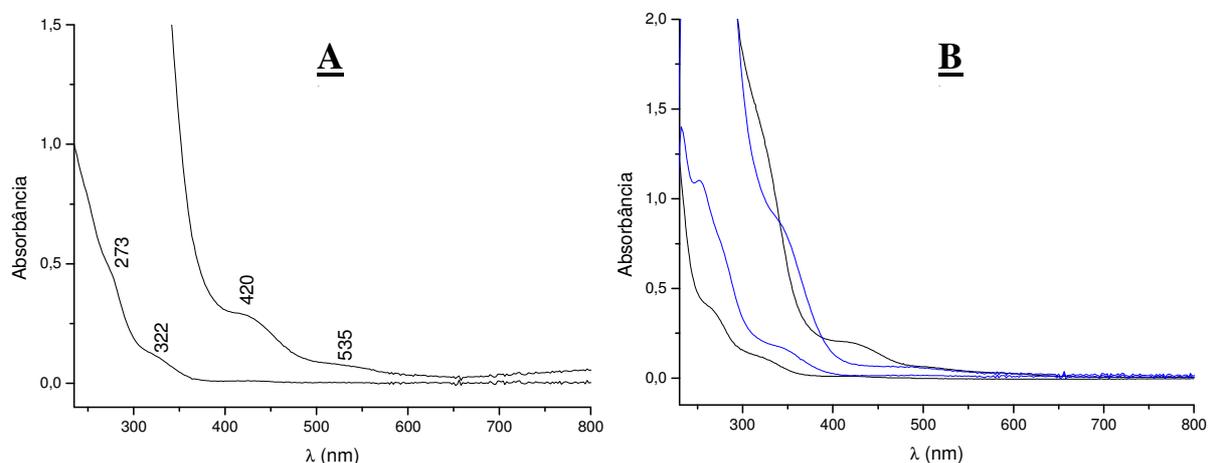


FIGURA 4.16 - Espectros eletrônicos do *mer*-[RuCl₃(NO)(dppe)] (**A**) e *fac* (azul) e *mer*-[RuCl₃(NO)(dcpe)] (preto) (**B**) em CH₂Cl₂.

TABELA 4.7 - Resultados obtidos do espectro UV/Vis para os complexos [RuCl₃(NO)(dcpe)].

Complexo	λ_{max} , nm (ϵ , L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)				
	I	II	III	IV	V
facial	252 (15500)	344	---	481	---

	/ 276 sh	(2340)		(174)	
meridional	269	320	421	505	592
	(5370)	(2190)	(309)	(97)	(43)

sh = ombro

I - (intraligante dcpe) / $\pi_{Cl} \rightarrow d$

II - $\pi_{Cl} \rightarrow \pi^* NO$ / $(d + \pi_{Cl}) \rightarrow d$ / $\pi_{Cl} \rightarrow d$

III - $\pi_{Cl} \rightarrow \pi^* NO$ / $(d + \pi_{Cl}) \rightarrow \pi^* NO$

IV - $d \rightarrow \pi^* NO$ / $d \rightarrow d$ / $\pi_{Cl} \rightarrow \pi^* NO$

V - $d \rightarrow \pi^* NO$

4.1.2.2 - Acompanhamento da isomerização

Para mostrar que a isomerização ocorre no estado sólido preparou-se uma pastilha em KBr com o isômero facial e esta foi submetida à irradiação por uma lâmpada comum de 150 W (filamento de tungstênio). Espectros na região do IV foram obtidos a intervalos de tempos regulares, como ilustrado na figura 4.17 para a isomerização *fac* \rightarrow *mer* do $[RuCl_3(NO)(dppm)]$.

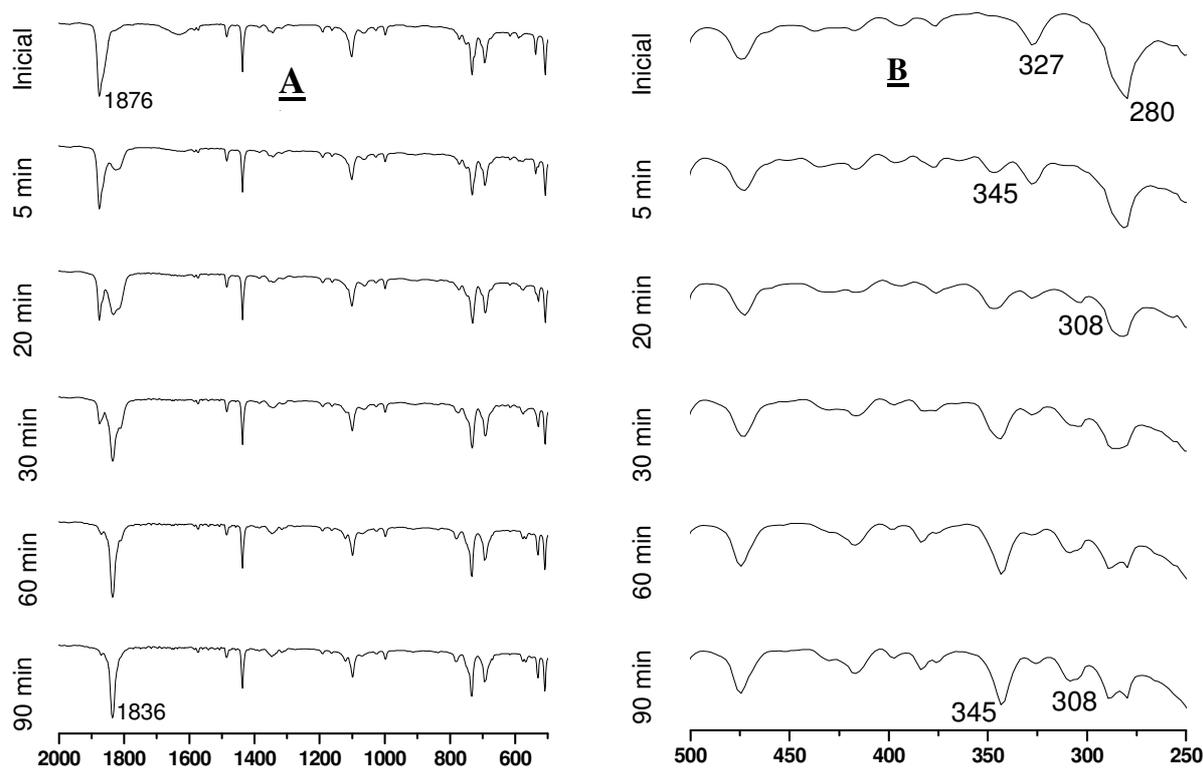


FIGURA 4.17 - Isomerização *fac* \rightarrow *mer* do $[RuCl_3(NO)(dppm)]$ acompanhada por IV (A) região do νNO ; (B) região do $\nu Ru-Cl$.

Na figura 4.17 (A) a principal alteração ocorre na banda de νNO que passa de 1876 para 1836 cm^{-1} , correspondendo à isomerização *fac* \rightarrow *mer*. O deslocamento de 40 cm^{-1}

para menor energia pode ser explicado considerando que o centro metálico está mais rico em densidade eletrônica no isômero *mer* (dois cloros em *trans*), o que aumenta a retrodoação para o NO e abaixa a energia do ν_{NO} . No isômero *fac* os três cloros estão *trans* a ligantes receptores π (dois fósforos e o NO) e conseqüentemente a densidade eletrônica é distribuída para estes.

É bastante interessante analisar mais atentamente os espectros no IV, isto é, além da evidente mudança da banda de ν_{NO} , é possível identificar diferenças mais sutis envolvendo modos vibracionais P-C, Ru-N e principalmente Ru-Cl, esta última mostrada na figura 4.17 (B). Nota-se claramente que as bandas em 327 e 280 cm^{-1} são substituídas pelas bandas em 345 e 308 cm^{-1} , indicando a isomerização *fac* \rightarrow *mer*. Uma discussão mais detalhada sobre os modos vibracionais Ru-Cl foi apresentada anteriormente.

O mesmo comportamento descrito anteriormente foi encontrado para o *fac*-[RuCl₃(NO)(dcpe)] que ao ser irradiado teve a banda de ν_{NO} em 1838 cm^{-1} diminuída concomitante ao surgimento de uma nova banda em 1822 cm^{-1} referente ao isômero meridional, ilustrado na figura 4.18 (A).

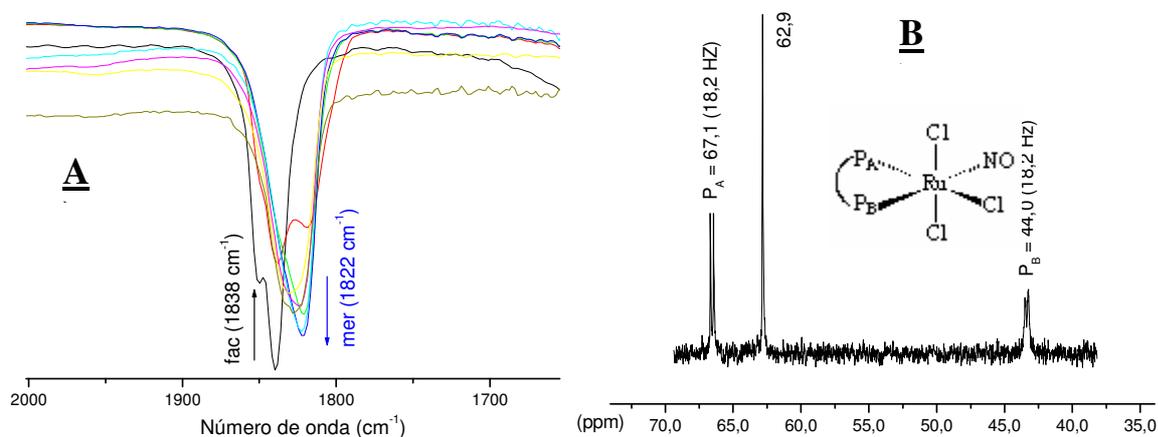


FIGURA 4.18 - Espectros no IV (A) e RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (B) durante a fotoisomerização *fac* para *mer*-[RuCl₃(NO)(dcpe)].

A formação do isômero *mer*-[RuCl₃(NO)(dcpe)] pode também ser vista por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, figura 4.18 (B). Uma solução do isômero facial submetida à uma hora de irradiação apresenta além do singlete inicial um par de dubletos, indicando a parcial conversão do *fac* para o *mer*. A total conversão é alcançada com cerca de duas horas.

O fato da isomerização *fac* \rightarrow *mer* ocorrer para todos os complexos da série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)] no estado sólido sugere que um mecanismo de rearranjo intramolecular (twist) esteja ocorrendo neste sistema. Já em solução de CH₂Cl₂ as evidências encontradas para a isomerização do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppm)] sugerem que um mecanismo dissociativo

também possa ocorrer concomitantemente, como será mostrado. O acompanhamento por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indicou além dos dubletos correspondentes a espécie meridional ($P_A = -9,9$ e $P_B = -32,1$ ppm), dois dubletos bastante deslocados para campo baixo ($\delta = 67,9$ e $40,6$ ppm), figura 4.19.

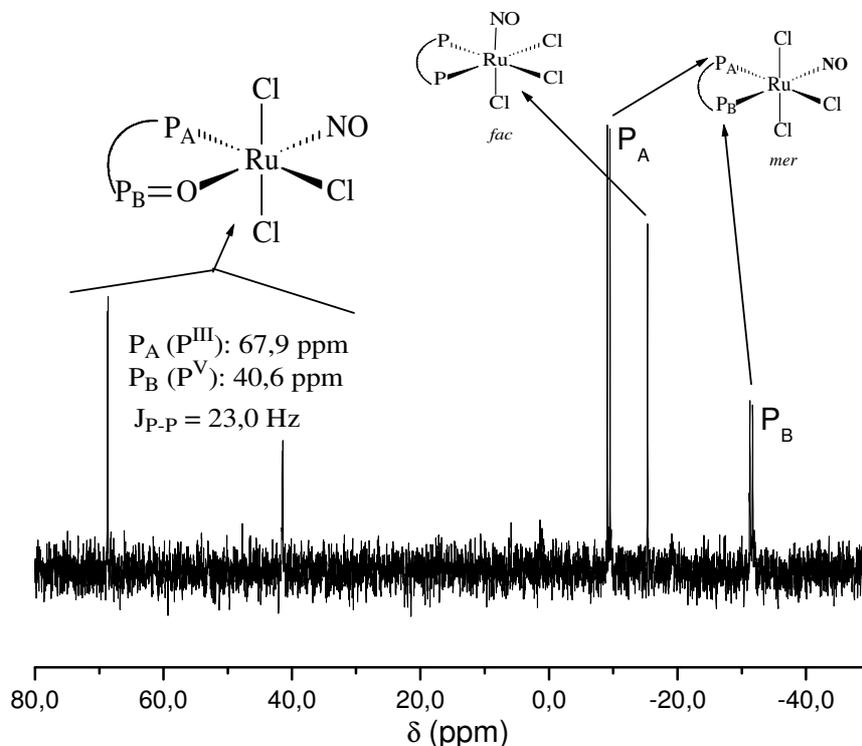


FIGURA 4.19 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ durante a fotoisomerização do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppm)].

Em estudos anteriores em nosso laboratório (ZAMPIERI, 2001) a água-mãe de uma síntese do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppm)] forneceu cristais que foram identificados como sendo o *mer*-[RuCl₃(NO)(dppmO)], cujos dubletos no RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ são coincidentes com os encontrados durante a fotoisomerização citada anteriormente. Esta coincidência permitiu a identificação dos dubletos mais desprotegidos o que nos permite sugerir que em solução existe a possibilidade de um dos fósforos se dissociar levando a isomerização observada.

Destaca-se que a observação do fósforo oxidado ocorre somente para o complexo contendo dppm. Pode-se entender este fato considerando que após a labilização do fósforo este fica temporariamente não coordenado devido ao anel quelato desta bifosfina (quatro membros) ser muito tenso, o que, na presença de oxigênio leva a oxidação do fósforo. Para as bifosfinas com cadeia maior existe uma tendência do fósforo se coordenar mais rápido e a oxidação não é observada. O ligante dppmO formado é um quelato de cinco membros e sua coordenação ao rutênio é favorecida levando ao *mer*-[RuCl₃(NO)(dppmO)], figura 4.19.

Se a reação de isomerização for feita em atmosfera de argônio apenas o *mer*-[RuCl₃(NO)(dppm)] é formado.

A atribuição dos fósforos mostrada na figura 4.19 foi baseada no complexo *cis*-[RuCl₂(dppbO)(N-N)], N-N = bipy ou phen, cuja bifosfina dppbO apresenta o mesmo modo de coordenação da dppmO no *mer*-[RuCl₃(NO)(dppmO)]. O fósforo oxidado, P^V, é atribuído como sendo mais protegido que o P^{III} (CYR *et al.*, 2002).

4.1.3 - *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)], dppf = 1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno

O complexo com a bifosfina dppf foi inicialmente caracterizado por espectroscopia no IV em pastilha de KBr. Observou-se que a banda de forte intensidade típica do grupo NO⁺ apareceu desdobrada e alargada na região em torno de 1840 cm⁻¹, figura 4.20 (A).

A literatura relata que efeitos do estado sólido podem causar este comportamento com a banda do NO (FORTNEY *et al.*, 2004), como por exemplo, o complexo [RuCl₃NO(PPh₂AsCH₂AsPPh₂)] (MAGUE & MITCHENER, 1972) que apresenta bandas em 1848 e 1832 em pastilha de KBr, porém em solução de CHCl₃ foi observada uma única banda em 1845 cm⁻¹. Assim, fez-se o espectro em solução de CH₂Cl₂ e observou-se apenas uma banda para este grupo em 1860 cm⁻¹, figura 4.20 (B). Suspeitou-se então que a causa de tal desdobramento poderia ser a interação do Br⁻ com o NO⁺ ou até mesmo a troca de cloreto por brometo na esfera de coordenação do Ru durante a preparação da pastilha. Para comprovar tal suposição realizou-se um novo espectro, agora utilizando NaCl para diluir a amostra. O espectro obtido apresentou a banda de NO em 1875 cm⁻¹, ou seja, deslocada para maior energia, notou-se ainda um ombro. Pode-se concluir então que este complexo sofre um efeito do meio em que se prepara a pastilha, pois mesmo usando NaCl um ombro aparece na banda de NO⁺, entretanto não é possível afirmar se de fato houve a troca de Cl⁻ por Br⁻. Um exemplo do efeito da troca de Cl⁻ por Br⁻ sobre o estiramento do NO são os complexos K₂[RuCl₅(NO)] e K₂(RuBr₅(NO)), cujas bandas desdobradas apresentam os valores de 1912 / 1897 e 1880 / 1865 cm⁻¹ (GANS *et al.*, 1966), respectivamente, ou seja, a presença do brometo na esfera de coordenação em substituição ao cloreto abaixa a energia do estiramento NO.

Outros modos vibracionais referentes ao grupo NO que podem ser observadas são as bandas de fraca intensidade referentes ao νRu-N e a δRu-NO na região de 550 a 650 cm⁻¹ (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992). Nossa atribuição foi feita por comparação com o espectro do ligante dppf livre e duas bandas de fraca intensidade foram consideradas

como sendo provenientes destes modos vibracionais, 553 e 546 cm^{-1} , respectivamente para o $\nu\text{Ru-N}$ e a $\delta\text{Ru-NO}$. Esta dificuldade de atribuição destes modos vibracionais tem sido relatada para outros complexos, como o $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][\text{RuCl}_3\text{NO}(\text{qn})]$ (MIKI *et al.*, 1991).

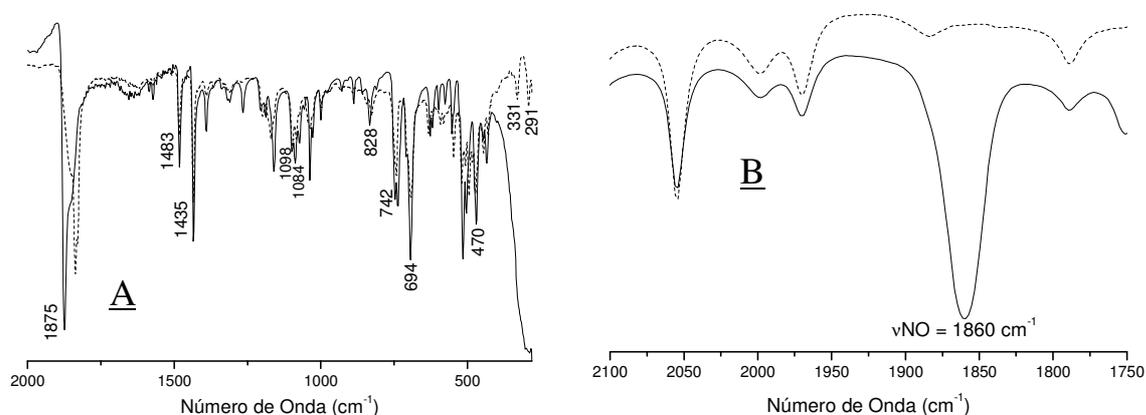


FIGURA 4.20 - Espectro no IV do *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$ em pastilha de KBr (linha tracejada) e NaCl (linha contínua) (A) e em solução de CH_2Cl_2 (linha contínua) e do solvente puro (tracejado) (B).

As outras bandas observadas no espectro são típicas para compostos contendo fosfinas aromáticas, como as bandas em 1483, 1435, 1098, 742 e 694 cm^{-1} sendo o detalhamento apresentado na tabela 4.8. Estes modos vibracionais e outros foram atribuídos seguindo a nomenclatura da literatura que denominam alguns destes de **q**, **r**, **t** e **y** por envolverem mais de um tipo de modo vibracional. O detalhamento destas bandas foi apresentado anteriormente quando da discussão da série *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$. A presença do ferroceno no ligante dppf faz surgir alguns poucos modos vibracionais de fraca intensidade envolvendo o anel ciclopentadienilo, conforme mostrado na tabela 4.8.

TABELA 4.8 - Frequências (cm^{-1}) correspondentes às principais bandas e atribuições tentativas dos espectros no IV do *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$.

Atribuição	Frequência (cm^{-1})	Atribuição	Frequência (cm^{-1})
$\nu\text{CH}(\phi)$	3110 f	ν anel	1000 f
$\nu\text{CH}(\phi)$	3100 f	$\gamma\text{CH}(\phi)$	752 sh
$\nu\text{CH}(\phi)$	3056 f	$\gamma\text{CH}(\phi)$	743 m
νNO	1875 F; 1845 sh	r	707 sh
$\nu\text{C-C}(\phi)$	1483 m	γ anel	698 F
$\nu\text{C-C}(\phi)$	1435 m	β anel	632 f
$\nu\text{C-C}(\phi)$	1335 f	$\nu\text{Ru-N}$	592 f
$\beta\text{C-H}(\phi)$	1307 f	$\delta\text{Ru-NO}$	581 f
$\beta\text{C-H}(\phi)$	1189 f	$\nu\text{Fe-Cp}$	568 f

β C-H (ϕ)	1160 f	y	519 f
v anel Cp	1123 f	y	508 f
q	1099 f	t	473 f
β C-H (ϕ)	1073 f	t	446 f
δ (CH)Cp plano	1036 f	ν Ru-Cl	331 f
β C-H (ϕ)	1028 f	ν Ru-Cl	290 f

O espectro eletrônico do complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)] juntamente com o espectro do ligante dppf livre são mostrados na figura 4.21. Nota-se que duas bandas já presentes no ligante livre (252 e 441 nm) continuam aparecendo no complexo levemente deslocadas para menor energia (260 e 455 nm). A banda no ultravioleta corresponde a transições intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos da bifosfina (fenila e ciclopentadienila) enquanto a banda na região do visível corresponde a uma transição de campo ligante (d-d) do ferro, responsável pela cor avermelhada do complexo. A nova banda que aparece em 306 nm considerando o alto valor de ϵ e complexos da literatura (MALECKI *et al.*, 2005) é atribuída a transições TCLM ($\pi_{Cl} \rightarrow d / \pi_{Cl} + \pi_{Ph} \rightarrow d / \pi_{Ph} \rightarrow d / (d + \pi_{Cl} + \pi_{Ph}) \rightarrow d$) e transições interligantes ($(\pi_{Cl} + \pi_{Ph}) \rightarrow \pi^* NO / \pi_{Cl} \rightarrow \pi^* NO$).

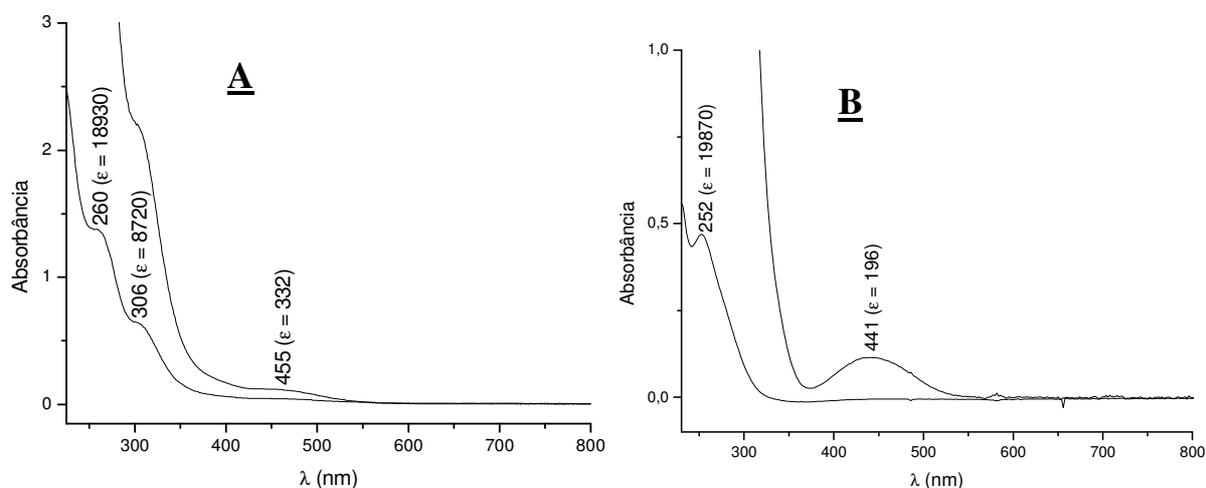


FIGURA 4.21 - Espectro eletrônico do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)] (A) em CH₂Cl₂: [complexo] = 3,6 x 10⁻⁴ e 7,2 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹; e do ligante dppf livre em CH₂Cl₂: [ligante] = 5,9 x 10⁻⁴ e 2,4 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹ (B).

A geometria facial para o complexo isolado é confirmada pelo RMN ³¹P{¹H}, figura 4.22, que apresenta um singlete em 28,0 ppm indicando a equivalência magnética dos fósforos da dppf. Comparando-se este deslocamento químico com o encontrado para o ligante livre, -16,5 ppm, nota-se sensível desproteção evidenciando a coordenação deste ligante ao rutênio.

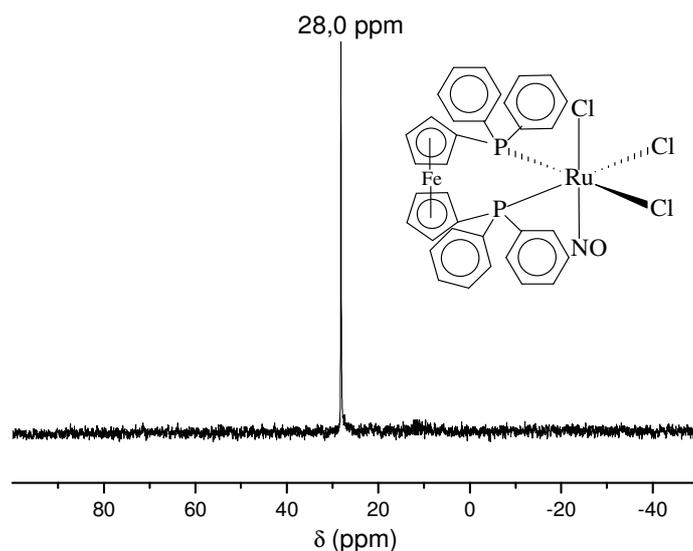
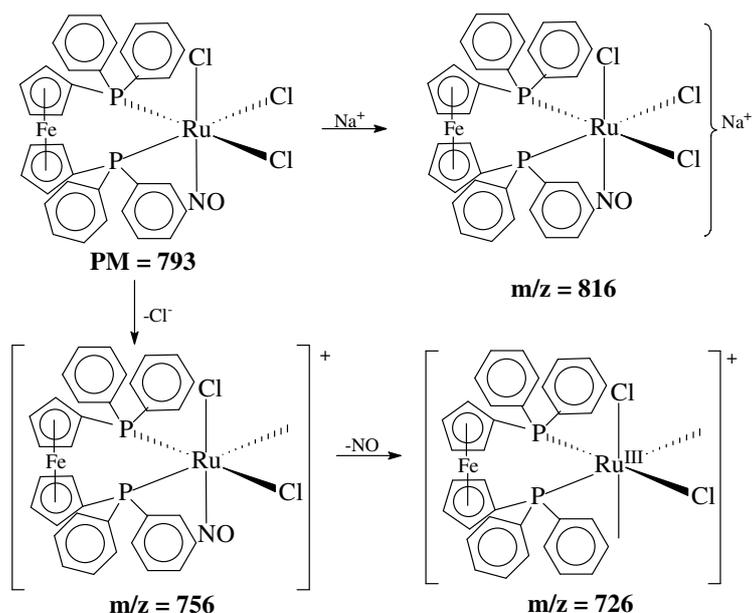


FIGURA 4.22 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$ em CH_2Cl_2 (capilar D_2O).

A caracterização de compostos de coordenação por espectrometria de massas está se tornando cada vez mais comum e alguns trabalhos envolvendo nitrosilo complexos de rutênio têm sido descritos na literatura (SLOCIK *et al.*, 2001 e SHEPHERD *et al.*, 2004).

Dentre os vários modos de ionização, o modo por electrospray (ESI), devido a sua versatilidade e por ser brando, é geralmente o mais apropriado para o estudo de complexos metálicos. O processo de ionização brando tipicamente resulta em padrões simples nos quais o pico do íon molecular ou um aduto simples são evidentes. Em baixas voltagens do cone a fragmentação é usualmente muito limitada, podendo ser estudada aumentando-se a voltagem (HENDERSON & EVANS, 1999).

Para o complexo *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$ o espectro de massas (ESI-MS - modo positivo), confirmou a composição proposta para este complexo. O *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$ é neutro e tem sido sugerido na literatura (CHAND *et al.*, 1998) que a adição de um sal de sódio facilita a observação do pico do íon molecular devido à formação de um aduto complexo/Na. O espectro, mostrado na figura 4.23, apresenta vários conjuntos de sinais, sendo os mais relevantes o pico base com $m/z = 756$ correspondendo à espécie $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{NO})(\text{dppf})]^+$, o de maior relação m/z em 816 devido ao aduto $\{[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]\text{Na}\}^+$ e a espécie sem NO, $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{dppf})]^+$ com $m/z = 726$. Alguns outros conjuntos de sinais foram observados, entretanto, não foram feitos estudos adicionais (MS/MS, CID) para atribuí-los. O esquema 1 resume os principais produtos encontrados durante a fragmentação do *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$.



Esquema 1 - Caminhos de fragmentação do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)] em condições de ESI-MS.

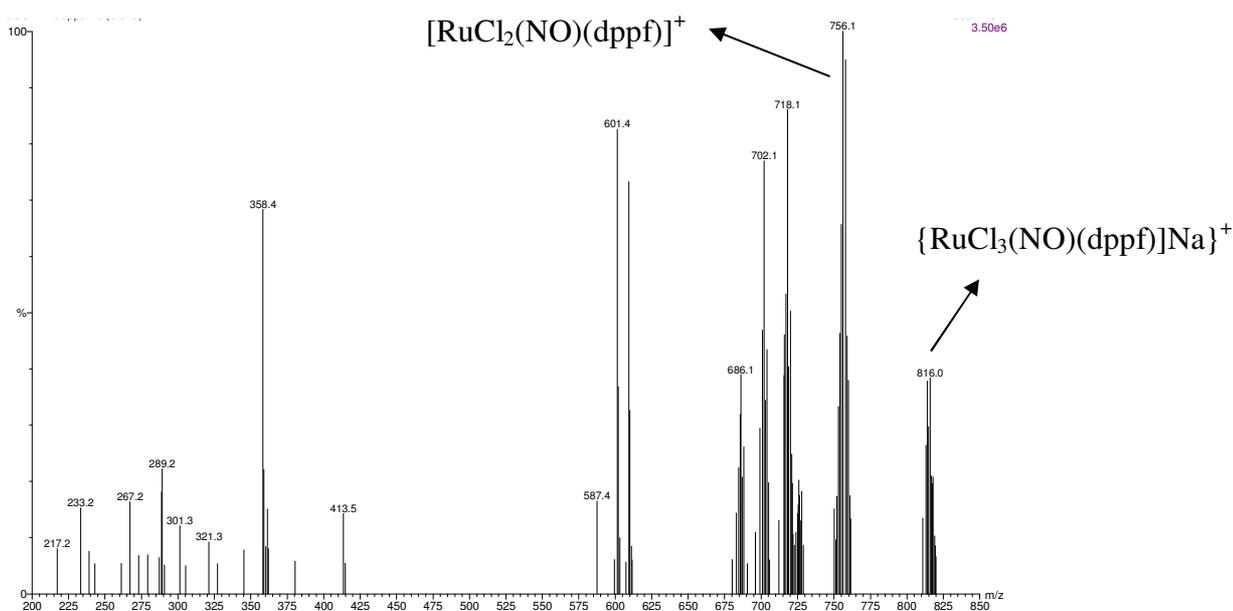


FIGURA 4.23 - Espectro de massas do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)] em CH₂Cl₂.

4.1.4 - *fac*-[RuCl₃(NO)(dcpe)], dcpe = 1,2-bis(diciclohexilfosfina)etano

O espectro no IV do complexo com a bifosfina alifática dcpe, figura 4.24, apresenta como banda mais intensa a correspondente ao ν_{NO} que aparece desdobrada em 1850 e 1838 cm^{-1} , como observado para o *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)]. Obtendo-se o espectro no IV em solução de CH₂Cl₂ observa-se apenas uma banda para o ν_{NO} , mostrando que para este complexo ocorre o mesmo efeito descrito anteriormente para o *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)]. O valor de 1850 cm^{-1} encontrado para o ν_{NO} , é consideravelmente menor que o observado para

os análogos contendo bifosfinas aromáticas, cerca de 1870 cm^{-1} . Esta diferença de 20 cm^{-1} tem origem na maior basicidade da dcpe em relação às bifosfinas aromáticas.

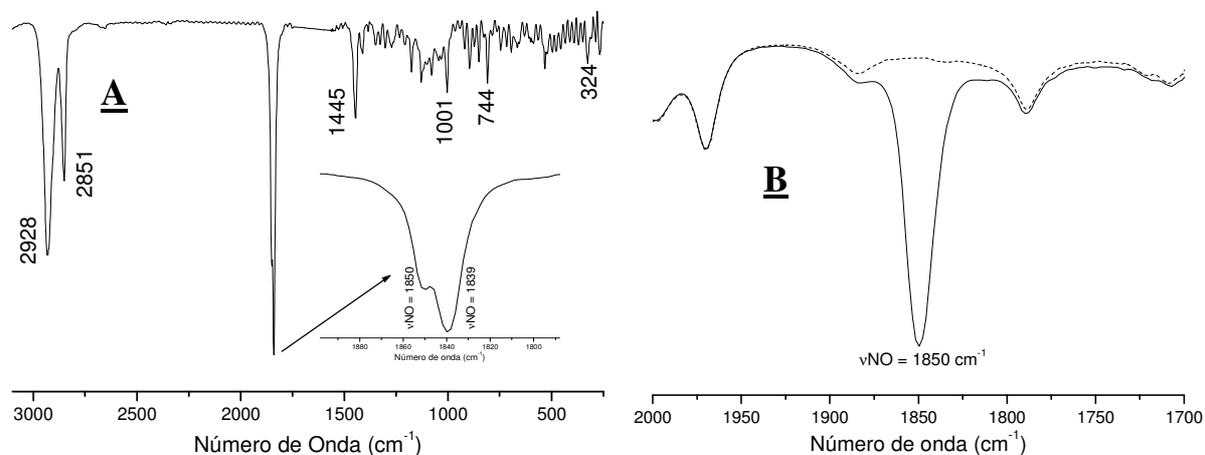


FIGURA 4.24 - Espectro no IV do *fac*-[RuCl₃(NO)(dcpe)] em KBr (A) e em solução de CH₂Cl₂ (B).

Fazendo-se a comparação entre os espectros do complexo e do ligante livre foram atribuídas quatro bandas de intensidade fraca perto de 600 cm^{-1} ao $\nu\text{Ru-N}$ e a $\delta\text{Ru-NO}$, respectivamente, 608 e 593 cm^{-1} e 601 e 586 cm^{-1} , figura 4.25. A observação de duas bandas para cada um dos modos vibracionais é justificada pelo mesmo efeito que faz a banda do NO aparecer desdobrada. Outros modos vibracionais encontrados são referentes aos anéis ciclohexila, aos grupos metilênicos, aos modos envolvendo os fósforos e os cloretos. A região de $1350\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ é dominada por bandas fracas referentes às deformações angulares simétricas e assimétricas fora do plano dos anéis (SILVERSTEIN *et al.*, 1987). A tabela 4.10 apresenta as principais bandas do espectro.

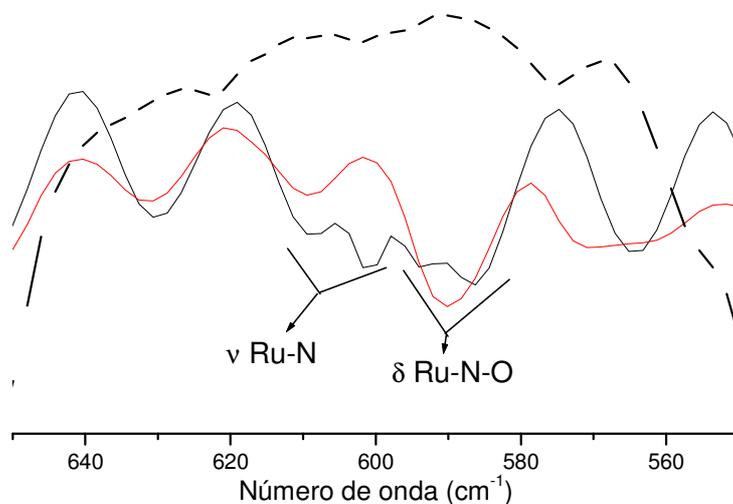


FIGURA 4.25 - Espectros no IV, região $650\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, em pastilha de KBr. *fac*-[RuCl₃(NO)(dcpe)] (preto), *mer*-[RuCl₃(NO)(dcpe)] (vermelho) e dcpe livre (---).

TABELA 4.9 - Freqüências (cm^{-1}) correspondentes às principais bandas e respectivas atribuições dos espectros no IV do *fac* e *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$.

Atribuição	$[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$	
	<i>fac</i>	<i>mer</i>
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	2928 F	2927 F
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	2851 F	2851 F
νNO	1850 F / 1839 F	1822 F
CH_2 wag	1445 m	1445 m
CH_2 rock	744 f	744 f
$\nu\text{Ru-N}$	608 f / 601 f	609 f
$\delta\text{Ru-N-O}$	593 f / 586 f	590 f
$\nu\text{Ru-Cl}$	326 f	337 f
$\nu\text{Ru-Cl}$	308 f	305 f
$\nu\text{Ru-Cl}$	287 f	289 f

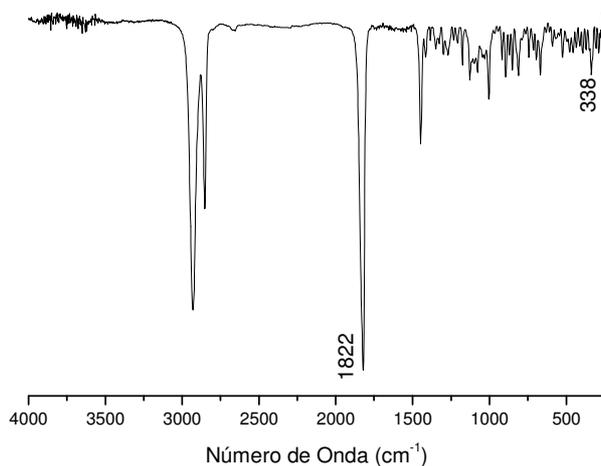


FIGURA 4.26 - Espectro no IV do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ em KBr.

A geometria facial do composto é confirmada pelo singlete em 62,9 ppm no espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, figura 4.27. A grande desproteção dos fósforos promovida pela coordenação da dcpe ao Ru, evidenciada ao se verificar que o deslocamento químico para o ligante livre ocorre em 1,0 ppm, se deve a formação de um anel quelato de cinco membros. Tem sido descrito na literatura (GARROU, 1975) que o deslocamento químico em RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para fosfinas queladas é dependente do número de membros do anel formado, sendo observado sempre para anéis de cinco membros uma grande desblindagem.

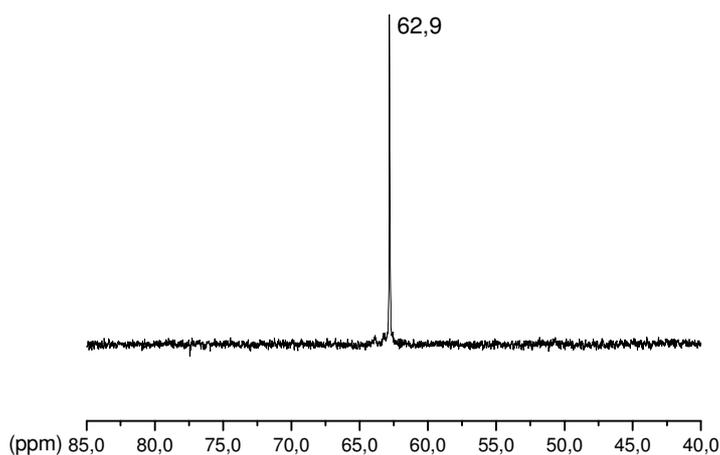


FIGURA 4.27 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ em CH_2Cl_2 .

4.1.5 - Estruturas cristalográficas dos complexos $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$

Em trabalhos anteriores em nosso laboratório vários complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ tiveram suas estruturas cristalográficas resolvidas (VON POELHSITZ *et al.*, 2002; BATISTA *et al.*, 1997; ZAMPIERI *et al.*, 2002). Neste trabalho alguns novos mono-cristais deste tipo de complexo foram obtidos e suas estruturas resolvidas. Tais resultados serão apresentados fazendo-se comparações entre as principais distâncias e ângulos de ligações dentro de toda a série.

As tabelas contendo os principais dados cristalográficos e de refinamento, bem como ângulos e distâncias de ligação para os complexos *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppm})]$, *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppp})]$, *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ e *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppf})]$ são descritas no apêndice.

Os complexos *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppm})]$ e *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppp})]$ cristalizaram no sistema cristalino monoclinico, pertencendo aos grupos espaciais $\text{C}_{2/c}$ e $\text{P}_{21/c}$, respectivamente, com as estruturas consistindo de monômeros discretos bem separados. As estruturas ORTEP são mostradas na figura 4.28.

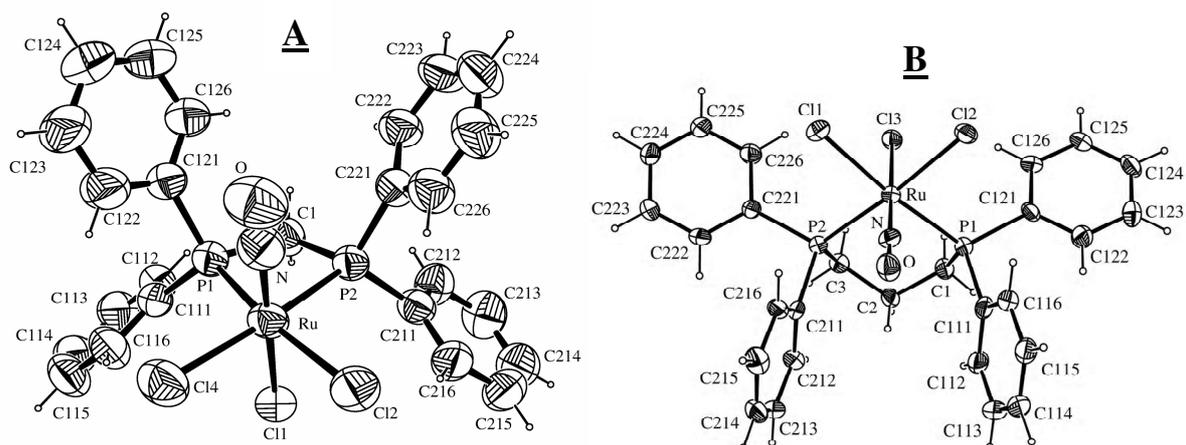


FIGURA 4.28 - ORTEP dos complexos *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)] mostrando a numeração dos átomos e as elipsóides de 50 % de probabilidade. (A) dppm; (B) dppp.

Os complexos acima apresentam uma coordenação essencialmente octaédrica em torno do centro metálico. Os três átomos cloretos estão em um arranjo facial, com os fósforos e o NO *trans* posicionados em relação aos cloretos. O ligante nitrosilo é essencialmente linear com o \angle Ru-N-O igual a 178,7(6) e 176,9(4)^o, respectivamente para dppm e dppp. Este fato em conjunto com os comprimentos das ligações Ru-N e N-O, bem como a frequência de estiramento do NO em torno de 1875 cm⁻¹ confirmam o NO coordenado na forma NO⁺. As distâncias Ru-N e N-O apresentam valores semelhantes às encontradas para outros nitrosilos de rutênio (COLL *et al.*, 1987; BATISTA *et al.*, 1999; VON POELHSITZ *et al.*, 2002; SERLI *et al.*, 2002).

As outras distâncias metal-ligante apresentam valores esperados para complexos de rutênio. As distâncias Ru-P para o complexo com dppm (\approx 2,35 Å) são mais curtas do que o encontrado para o complexo com dppp (\approx 2,38 Å), sendo um reflexo do menor “bite angle” da primeira, que faz os fósforos se aproximarem mais do centro metálico para poderem se coordenar na forma quelada.

Com o intuito de aprofundar a discussão envolvendo os dados cristalográficos e também para fins de comparação, na tabela 4.10 são apresentados valores de distâncias e ângulos de ligação selecionados para a série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)] e os respectivos ν NO. Posteriormente faz-se uma análise das relações existentes entre distâncias e ângulos de ligação e o valor do ν NO.

TABELA 4.10 - Valores de distância (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados e νNO (cm^{-1}) para a série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P).

Composto	d(Ru-Cl) ^a	d(Ru-NO)	d(N-O)	∠Ru-N-O	νNO^b	νNO^c
[RuCl ₃ (NO)(dppm)] ^d	2,345(3)	1,716(8)	1,14(1)	176,8(8)	1874	1872
[RuCl ₃ (NO)(dppm)] [#]	2,3584(12)	1,787(6)	1,029(6)	178,7(6)	1874	1872
[RuCl ₃ (NO)(dppe)] ^e	2,349(1)	1,742(3)	1,130(4)	178,4(4)	1874	1866
[RuCl ₃ (NO)(c-dppen)] ^{f,g}	2,3499(13)	1,738(4)	1,143(6)	179,0(4)	1884	1883
	2,3514(13)	1,786(5)	1,051(6)	175,7(5)	1876	1874
[RuCl ₃ (NO)(dppp)] [#]	2,3679(13)	1,734(5)	1,152(5)	176,9(4)	1875	1870
[RuCl ₃ (NO)(dppb)] ^h	2,355(3)	1,731(8)	1,124(10)	171,8(8)	1868	1855
[RuCl ₃ (NO)(dppf)] [#]	2,3475(14)	1,739(4)	1,149(6)	177,7(4)	1875	1860

[#] este trabalho. ^a *trans* ao NO. ^b em pastilha de KBr. ^c em solução de CH₂Cl₂. ^d co-cristalizado com o *cis*-[RuCl₂(dppm)₂] (BATISTA *et al.*, 1997). ^e ZAMPIERI *et al.*, 2002. ^f VON POELHSITZ, 2001. ^g duas estruturas independentes na unidade assimétrica. ^h VON POELHSITZ *et al.*, 2002.

A distância Ru-N deve refletir a extensão da retrodoação entre os centros de Ru e NO envolvidos. Deste modo era de se esperar que a d(Ru-N) diminuísse na medida que a intensidade desta ligação aumentasse. Embora a principal característica da interação Ru-NO seja o seu efeito sinérgico, o aumento da densidade π sobre o NO excede o aumento da sua basicidade σ , a exemplo do que acontece com o CO. Isto implica que um acúmulo de densidade eletrônica sobre o orbital π^* NO deve significar uma diminuição da energia νNO . Como evidenciado pelos resultados das tabelas 4.12 não há correlação entre valores de νNO e as distâncias d(Ru-N) e d(N-O) apesar de ocuparem uma significativa faixa de valores, respectivamente de 1,716 a 1,786 Å e de 1,029 a 1,152 Å, correspondendo a variações de 3,9 % e 10,7 %. Entretanto ao considerar a distância Ru-N-O (soma Ru-N + N-O) encontra-se a faixa 2,816 a 2,888 que corresponde a uma variação de apenas 2,5 %. Provavelmente esta semelhança seja a responsável pela falta de correlação comentada. Este comportamento é o mesmo relatado para outras séries de nitrosilos (BORGES *et al.*, 1998).

Buscando na literatura complexos que apresentem o νNO deslocado para maior energia (acima de 1940 cm^{-1}) e que tenham a estrutura resolvida encontramos, entre outros, que o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)P(OEt)₃]³⁺ apresenta d(Ru-NO) igual a 1,774(8) Å e d(N-O) de 1,130(1) Å (LOPES *et al.*, 2005) e o complexo [Ru(terpy)(dpa)(NO)]³⁺, apresenta a d(Ru-NO) igual a 1,765(12) Å e d(N-O) de 1,126(14) Å (CHANDA *et al.*, 2004).

Estes valores estão dentro da faixa encontrada para os complexos bifosfínicos deste trabalho e demonstram que uma diferença de aproximadamente 80 cm^{-1} na energia de νNO não é refletida nos dados cristalográficos. Assim, a distinção entre o modo de coordenação linear ou angular pode ser obtida pelas distâncias Ru-N e N-O (HAYMORE & IBERS, 1975), porém uma estimativa do real caráter NO^+ do NO coordenado não pode ser obtida a partir dos resultados cristalográficos.

Outro parâmetro que deve servir de indicador do modo de coordenação do NO é o ângulo de ligação $\angle\text{Ru-N-O}$. A tabela 4.10 mostra que todos os complexos apresentam este ângulo aproximadamente linear. O composto *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ que apresenta o ângulo menos linear, cerca de 172° também possui o νNO em menor energia, de acordo com o esperado.

As distâncias referentes ao fragmento Ru-NO são consistentes com o caráter NO^+ e indicam a existência de retrodoação entre os centros de Ru(II) e o NO ($d\pi \rightarrow \pi^* \text{NO}$), uma vez que a distância N-O é mais curta que o esperado para uma dupla ligação. Desta maneira as evidências estruturais e espectroscópicas permitem classificar todos os compostos desta série como sendo do tipo $[\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+]$.

O cristal do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ foi obtido de uma solução do *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ deixada em tubo de RMN exposto à luz ambiente por alguns dias. A resolução da estrutura mostrou que o cristal correspondia ao complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ indicando que ocorreu a isomerização do composto inicial promovida pela luz. Este mesmo comportamento foi observado para o *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppp})]$ (BATISTA *et al.*, 1997).

O *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ cristalizou no sistema cristalino triclínico no grupo espacial P-1. A unidade assimétrica é constituída de duas moléculas independentes apresentando pequena diferença na orientação dos anéis da bifosfina e uma molécula de solvente (metanol). A representação ORTEP é apresentada na figura 4.29.

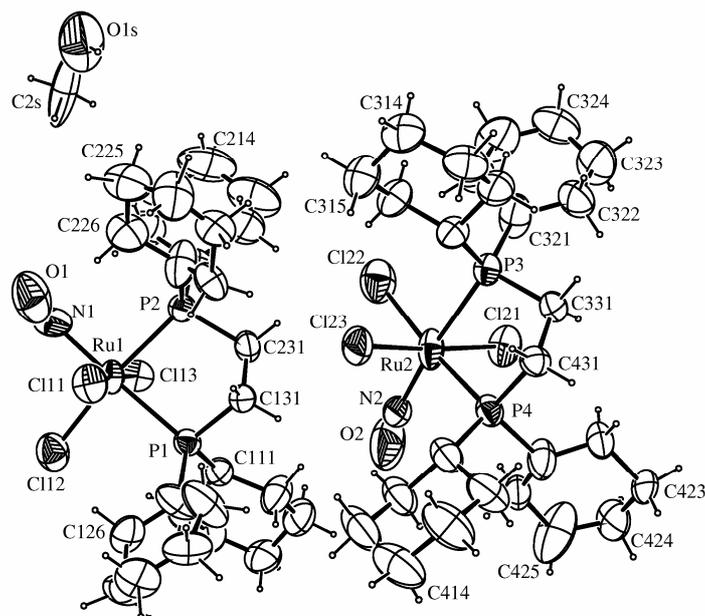


FIGURA 4.29 - Representação estrutural do *mer*-[RuCl₃(NO)(dcpe)].CH₃OH, com átomos de hidrogênio omitidos, mostrando a identificação dos átomos e as elipsóides de 50% de probabilidade.

O grupo NO apresenta-se coordenado de um modo aproximadamente linear (\angle Ru-N-O \cong 166 e 168°) sendo a distância N-O de 0,789(8) e 0,866(7) Å. Estas distâncias N-O são muito menores que o esperado para complexos do tipo Ru^{II}-NO⁺, aproximadamente 1,10-1,15 Å. Entretanto ao se analisar as distâncias Ru-N, 1,971(6) e 1,940(5) Å, observa-se que são muito maiores que a distância esperada para uma dupla ligação Ru-N, aproximadamente 1,75 Å (HAYMORE & IBERS, 1975). Tais anomalias foram observadas também para o *mer*-[RuCl₃(NO)(dppp)] (BATISTA *et al.*, 1997) e para o *mer*-[RuCl₃(NO)(bipy)] (HAUKKA *et al.*, 1995). Analisando-se mais atentamente os dados da tabela 4.10 nota-se que o *fac*-[RuCl₃(NO)(dppm)] e o *fac*-[RuCl₃(NO)(c-dppen)] apresentam uma de suas estruturas com a distância N-O sensivelmente mais curta do que a outra, sendo novamente as distâncias Ru-N mais longas que o esperado. Levando-se em conta que o grupo NO possui um alto parâmetro térmico, vários problemas de caracterização tem sido observados envolvendo desordens cristalográficas (MINGOS & SHERMAN, 1989). As posições dos átomos de oxigênio do ligante desordenado podem usualmente ser resolvidas, porém a posição do átomo de nitrogênio pode também estar desordenada, levando a uma grande amplitude vibracional para estes átomos. Isto leva a medidas sem precisão de distâncias e ângulos de ligação para o grupo nitrosilo, sendo a justificativa para as anomalias encontradas nos complexos deste trabalho e em outros da literatura.

A linearidade do NO bem como o valor do ν_{NO} indicam a presença de NO^+ coordenado (RICHTER-ADDO & LEGZDINS, 1992). As distâncias Ru-Cl (2,37 Å) apresentam-se semelhantes ao encontrado em complexos análogos (VON POELHSITZ *et al.*, 2002 e BATISTA *et al.*, 1997).

O ângulo P(1)-Ru-P(2) [84,26(4) $^\circ$] é semelhante ao encontrado para o análogo com dppe [85,05(3) $^\circ$] (ZAMPIERI *et al.*, 2002) uma vez que ambos formam anéis de cinco membros e muito próximo do encontrado para o cátion complexo $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{dcpe})(\text{bipy})]^+$, 84,71(3) $^\circ$ (de ARAÚJO *et al.*, 2005).

Na tabela 4.11 comparam-se distâncias e ângulos de ligação, bem como o ν_{NO} , para os complexos *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$.

TABELA 4.11 - Valores de distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações selecionados para os complexos *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$.

Composto	d(Ru-P)	d(Ru-NO)	d(N-O)	d(Ru-Cl) ^a	$\angle\text{Ru-N-O}$	$\nu_{\text{NO}}^{\text{b}}$	$\nu_{\text{NO}}^{\text{c}}$
$[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppp})]^{\text{d}}$	2,460(1)* 2,436(2)	1,880(4)	0,906(7)	2,365(2)	172,0(6)	1843	1870
$[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]^{\text{e}}$	2,498(3)* 2,412(2)	1,748(8)	1,18(2) ^f 1,15(2) ^f	2,384(3)	157(1) 160(1)	1868	1880
$[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]^{\text{g}}$	2,4563(12)* 2,4015(12) 2,4529(13)* 2,3922(14)	1,971(6) 1,940(5)	0,789(8) 0,866(7)	2,3743(16) 2,3776(18)	165,5(11) 168,3(9)	1822	1851
$[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{diop})]^{\text{h}}$	2,5124(11)* 2,3887(11)	1,816(5)	1,022(6)	2,3890(13)	176,0(6)	1879	---

[#] este trabalho. ^{*}P *trans* NO. ^a média das três ligações. ^b em pastilha de KBr. ^c em solução de CH_2Cl_2 . ^d BATISTA *et al.*, 1997. ^e BATISTA *et al.*, 1999. ^f NO apresenta desordem. ^g duas estruturas independentes na unidade assimétrica. ^h VON POELHSITZ *et al.*, 2002.

Analisando-se os dados das tabelas 4.10 e 4.11 podem-se observar alguns efeitos interessantes, principalmente em se tratando das distâncias de ligação envolvendo o átomo *trans* ao NO. Assim para todos os complexos *fac* a distância Ru-Cl (Cl *trans* NO) é menor do que a observada para os outros dois cloros: em torno de 2,35 Å para Ru-Cl *trans* NO e 2,43 Å para Ru-Cl *trans* P. Já para os complexos meridionais a distância Ru-P (*trans* ao NO) é maior do que a Ru-P (*trans* Cl).

Em nitrosilo complexos tem sido observado para ligantes (L) que não são π receptores, que as distâncias Ru-L *trans* NO são significativamente mais curtas do que as Ru-

L *cis* ao NO. Tais resultados são encontrados somente para o NO, não ocorrendo para ligantes análogos, tais como: NS, N₂, CO e RN₂.

Estes resultados podem ser explicados simplificada e considerando que o NO age como bom π receptor e pobre σ doador (é o ligante com a maior relação: receptor π / doador σ) (PANDEY, 1991). Nesta situação preferencialmente sobre a competição com o ligante L *trans* pelos mesmos orbitais, existe o fortalecimento da ligação do ligante *trans* ao NO devido a maior disponibilidade do orbital σ do metal. Isto, quando L é um bom σ doador e possui fraco ou ausente caráter receptor π , como por exemplo, o Cl. As distâncias Ru-NO e Ru-*trans*-L ficam mais curtas, o que tem sido descrito na literatura como efeito *trans* estrutural inverso (COE & GLENWRIGHT, 2000). O contrário disso ocorre quando ligantes receptores π estão posicionados *trans* ao NO, como o P *trans* NO. Considera-se que, neste caso, devido à competição por densidade eletrônica π a distância metal-ligante é alongada. Apenas para diferenciar, os outros ligantes com caráter ácido π (CO, NS) apresentam a relação π / σ menor que a encontrada para o NO, o que leva ao enfraquecimento da ligação dos orbitais σ do metal com o ligante *trans*, levando ao alongamento da distância M-L.

A figura 4.30, a seguir, ajuda a entender as diferenças observadas para os diferentes tipos de ligantes *trans* ao NO⁺.

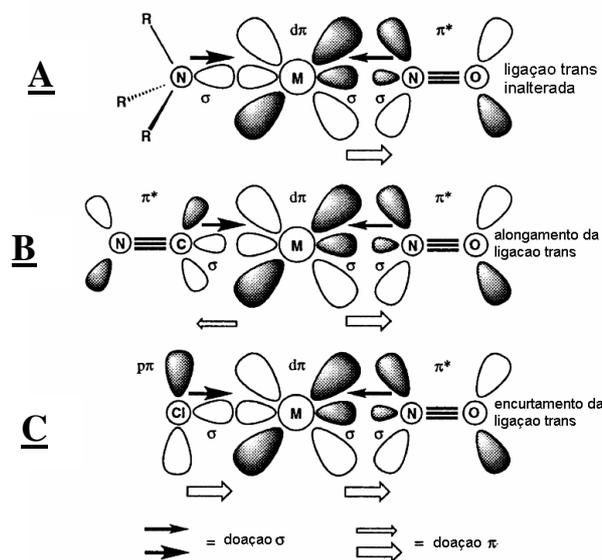


FIGURA 4.30 - Representações simplificadas de orbitais para complexos contendo o ligante nitrosil linear com diferentes tipos de ligantes *trans*. (A) σ doador: NH₃; (B) σ doador e π receptor: CN⁻; (C) σ e π doador: Cl⁻ (COE & GLENWRIGHT, 2000).

As figuras (B) e (C) acima demonstram o efeito *trans* (aumento da distância) e o efeito *trans* inverso (encurtamento da distância), respectivamente. No caso específico do P

trans NO, o efeito é o mesmo do representado em (B), considerando as características σ doadora e π receptora do fósforo.

O alongamento da distância Ru-P *trans* NO também foi observado para o complexo contendo trietilfosfito *trans*-[Ru(NH₃)₄P(OEt)₃NO]³⁺ (LOPES *et al.*, 2005), no qual a d(Ru-P) é 2,420(3) Å enquanto para os complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄(P(OEt)₃)₂]²⁺ e *trans*-[Ru(P(OEt)₃)₄Cl₂] as distâncias Ru-P são 2,366 e 2,329 Å, respectivamente. No caso do complexo *mer*-[RuCl₃(NO)(bipy)] (HAUKKA *et al.*, 1995) o efeito *trans* estrutural do NO também ocorre para a ligação Ru-N *trans* NO que apresenta o valor de 2,100(6) Å enquanto a *trans* Cl é igual a 2,079(6) Å.

O complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)] cristalizou no sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial Pnma. A estrutura ORTEP do novo nitrosilo é mostrada na figura 4.31. A bifosfina dppf é um ligante com um grande “bite angle”, o que leva a estrutura octaédrica a se apresentar ligeiramente distorcida. A esfera de coordenação apresenta os cloretos em um arranjo facial, com os fósforos da dppf e o NO *trans* posicionados a cloretos.

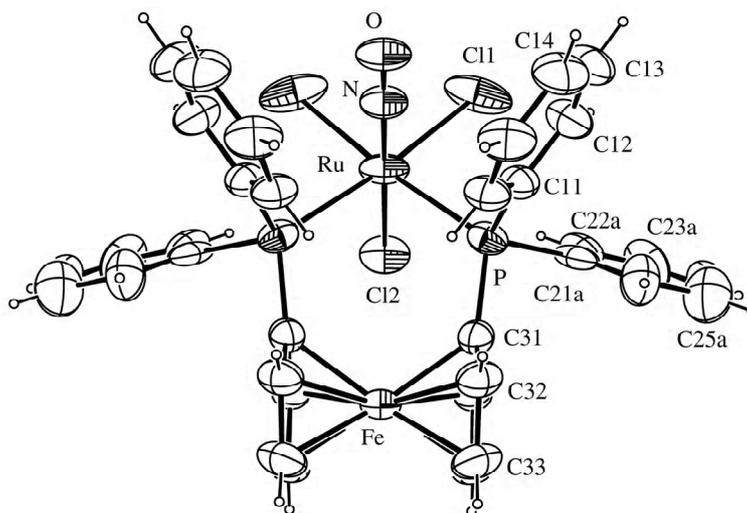


FIGURA 4.31 - ORTEP do complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)] mostrando a numeração dos átomos e as elipsóides de 50% de probabilidade.

Os valores de distâncias e ângulos de ligação envolvendo o grupo NO do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)] são semelhantes aos encontrados para os outros membros da série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)] anteriormente descritos. O efeito *trans* inverso do NO é observado já que a distância Ru-Cl *trans* NO [2,3475(14)^o] é consideravelmente mais curta que as distâncias Ru-Cl *cis* NO [2,4535(12)^o].

O ângulo P-Ru-P de 98,90(4)^o está dentro do esperado para a dppf coordenada ao rutênio, visto que para a série [Ru(RCOO)₂(dppf)], R = CH₃- CH₃CH₂- C₆H₅-, este ângulo

varia de 96,53(13) a 99,58(5)^o (LU *et al.*, 2003). Considerando toda a série facial com as várias bifosfinas, o ângulo P-Ru-P aumenta na ordem esperada: dppm [71,26(4)^o] < c-dppen [84,35(4)^o] ≈ dppe [85,05(3)^o] < dppp [93,22(5)^o] ≈ dppb [92,36(8)^o] < dppf [98,90(4)^o]. As distâncias Ru-P perto de 2,40 Å são semelhantes às encontradas para o complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)], estando dentro da faixa esperada para este tipo de complexo. Comparando-se com os compostos citados anteriormente do tipo [Ru(RCOO)₂(dppf)] a distância Ru-P no nitrosilo é consideravelmente maior (2,40 vs 2,26 Å). Esta diferença se reflete no espectro de RMN ³¹P{¹H}, como mencionado anteriormente, e o sinal do nitrosilo é cerca de 30 ppm mais protegido do que o observado na série [Ru(RCOO)₂(dppf)]. Este fato demonstra que a esfera de coordenação determina o quanto a bifosfina vai doar de densidade eletrônica σ para o metal. No caso do nitrosilo complexo que contém três cloretos, o centro metálico possui uma grande densidade eletrônica e a bifosfina precisa doar menos e como consequência fica mais afastada do metal e o sinal no RMN é mais protegido. Já no [Ru(RCOO)₂(dppf)] o centro metálico precisa de mais densidade eletrônica da bifosfina e o contrário acontece.

Outro aspecto importante relacionado à cristalografia de complexos contendo dppf envolve a orientação dos anéis ciclopentadienilo. Na maioria dos complexos descritos na literatura a conformação é “synclinal staggered”, no caso do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)] o valor de τ é 0^o indicando uma conformação do tipo “synperiplanar eclipsed” (BANDOLI & DOLMELLA, 2000). Outros parâmetros cristalográficos comumente relacionados em complexos contendo dppf são mostrados na tabela 4.12 para o *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)] bem como para complexos da literatura (BANDOLI & DOLMELLA, 2000).

TABELA 4.12 - Parâmetros estruturais relevantes para complexos de rutênio contendo dppf.

	<i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppf)]	[Ru(dppf)(η ⁶ - <i>p</i> -cimen)Cl]PF ₆	[Ru(dppf)(CO)(PPh ₃)ClH]
P-Ru-P (°)	98,90(4)	93,7	102,2
X _A -Fe-X _B ^a (°)	176,92	179,1	178,9
P-Fe-P (°)	63,08	59,5	69,3
τ ^b (°)	0	1,3	50,2
P-Ru (Å)	2,4023(10)	2,368	2,455
P-P (Å)	3,651	3,46	3,82
média δ _P ^c (Å)	-0,189	---	---

^a centróide-Fe-centróide. ^b o ângulo de torsão C_A-X_A-X_B-C_B, onde C é o carbono ligado ao P e X é o centróide. ^c desvio do átomo de P do plano do Cp, um valor negativo indica que o P está mais longe do Fe.

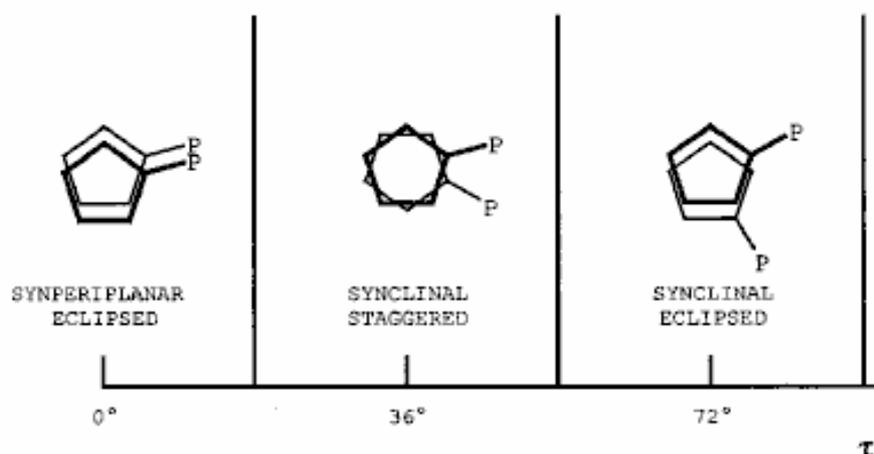


FIGURA 4.32 - Conformações ideais da dppf surgindo do ângulo twist Cp(centróide)---Fe---Cp (centróide) para coordenação na forma quelada (η^2) (BANDOLI & DOLMELLA, 2000).

4.1.6 - Comportamento eletroquímico para os complexos *fac* e *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)]

4.1.6.1 - P-P = dppm, dppe, c-dppen, dppp, dppb ou dcpe

Utilizando-se o solvente CH₂Cl₂ a resposta eletroquímica dos nitrosilo complexos é dominada por uma onda irreversível, atribuída à redução do grupo NO⁺ ligado ao Ru(II) (SERLI *et al.*, 2002; BAUMANN *et al.*, 1999). Os potenciais são apresentados na tabela 4.13 e a figura 4.33 mostra um voltamograma cíclico típico para estes compostos.

TABELA 4.13 - Resultados de VC para as séries *fac* e *mer* [RuCl₃(NO)(P-P)] (100 mV.s⁻¹ - vs Ag/AgCl).

Complexo	CH ₂ Cl ₂		CH ₃ CN	
	<i>fac</i> - E _{pc}	<i>mer</i> - E _{pc}	<i>fac</i> - E _{pc} / E _{pa}	<i>mer</i> - E _{pc} / E _{pa}
dppm	-0,79	-0,67	-0,50 / +1,42	-0,48 / +1,89
dppe	-0,87	-0,70	-0,49 / +2,03	-0,52 / +1,88
c-dppen	-0,74	-0,78	-0,60 / +2,06	-0,45 / +1,89
dppp	-0,85	-0,76	-0,60 / +2,15	-0,59 / +1,81
dppb	-0,92	-0,80	-0,54 / +2,08	-0,45 / +1,90
dcpe	-1,00	-1,11	-0,70 / +1,80	-0,92 / +1,76

$$E_{pc} = \text{Ru}^{\text{I}}\text{-NO}^+ / \text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$$

$$E_{pa} = \text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+ / \text{Ru}^{\text{III}}\text{-NO}^+$$

Estudos eletroquímicos anteriores de compostos contendo a unidade Ru-NO mostraram a redução reversível do NO⁺ em potenciais mais positivos (BORGES *et al.*, 1998 e LANG *et al.*, 2000). Por exemplo, o complexo *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ apresenta o

potencial do NO^+ reversível a +0,10 V (*vs* Ag/AgCl) (ZAMPIERI *et al.*, 2002). O potencial de redução do NO^+ mais negativo observado para os complexos $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ quando comparado com o *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ é resultado da substituição dos ligantes P π receptores / σ -doadores por ligantes cloretos, ou seja, o centro metálico está com mais densidade eletrônica e conseqüentemente adicionar um elétron sobre o NO^+ torna-se bem mais difícil.

Nos complexos $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ a redução do grupo NO^+ coordenado é acompanhado por uma rápida reação química, uma vez que não existe sinal no retorno da onda até mesmo a baixa temperatura (0° C) e velocidades de varredura até 5 V s^{-1} para todos os compostos estudados. Em todos os casos, um gráfico de corrente de pico versus raiz quadrada da velocidade de varredura fornece uma linha reta indicando que o processo de transferência de elétrons é controlado por difusão. Aplicação de potencial de varredura mais negativo que o processo de redução do NO^+ resulta em novos picos redox no voltamograma, os quais não foram estudados. Estes devem ser oriundos de produtos formados pela saída do NO^+ do complexo de partida.

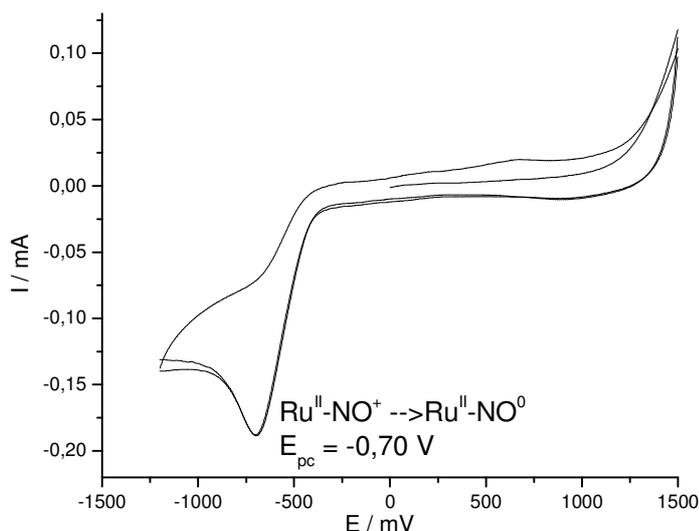


FIGURA 4.33 - Voltamograma cíclico do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppe})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (PTBA) a 100 mV.s^{-1} (*vs* Ag/AgCl).

Utilizando-se CH_3CN nos experimentos de VC algumas outras características puderam ser observadas (figura 4.34). A redução irreversível sobre o NO^+ ocorre em potencial menos negativo quando se usa este solvente em relação ao CH_2Cl_2 , por cerca de 300 mV, conforme mostrado na tabela 4.13. Este fato é uma evidência adicional para provar que esta onda corresponde à redução do NO^+ , uma vez que processos eletroquímicos ocorrendo sobre ligantes (esfera de coordenação) são mais sensíveis a mudanças do meio, por exemplo,

solvente ou eletrólito (CALLAHAN & MEYER, 1977). Pode-se explicar esta diferença com base no maior número receptor da CH_3CN em relação ao CH_2Cl_2 que faz com que a primeira estabilize o estado fundamental pela melhor interação com os ligantes doadores cloretos. Desta maneira o centro metálico fica deficiente em elétrons em relação à situação de CH_2Cl_2 como solvente e o potencial de redução do NO^+ torna-se mais acessível. Este fato tem sido observado para complexos do tipo $[\text{M}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ (BAUMANN *et al.*, 1999 e ESTRIN *et al.*, 1996).

Depois da redução irreversível do NO^+ , varrendo para potenciais positivos, observa-se uma nova onda, dependente da redução do NO^+ , em aproximadamente +1,0 V, para todos os compostos. Cloreto livre é oxidado nas condições experimentais utilizadas em +1,0 V. Assim, a redução dos compostos é acompanhada por liberação de cloreto. Entretanto observa-se uma onda catódica na varredura de volta e na varredura seguinte a corrente deste processo diminui, e é observada como um par redox reversível. Possivelmente, além da oxidação do cloreto neste potencial de +1,0 V ocorra a oxidação do Ru^{II} para Ru^{III} da espécie $[\text{RuCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dppe})]$, conforme esquema 2.

Em potenciais mais positivos uma onda irreversível, independente da redução do NO^+ , surge para todos os complexos (reversível para *fac*-dppm e *mer*-dcpe), esta é atribuída à oxidação do rutênio (OOYAMA *et al.*, 1997): $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+ / \text{Ru}^{\text{III}}\text{-NO}^+$. Estas características podem ser observadas na figura 4.34. O alto valor de potencial $\text{Ru}^{\text{II}} / \text{Ru}^{\text{III}}$ é explicado pela presença do NO^+ (forte π receptor) que pela retrodoação deixa o centro metálico deficiente em elétrons. Outros complexos têm mostrado oxidação de Ru^{II} para Ru^{III} nesta faixa de potencial. O complexo *fac*-dppm apresenta o mais baixo potencial para este processo dentro desta série, o que pode ser entendido pelo reduzido tamanho desta bifosfina quando comparada com as outras. Este fato torna o estado de oxidação Ru^{III} mais favorável neste complexo do que nos outros, devido ao tamanho levemente menor do Ru^{III} em relação ao Ru^{II} (WALKER & TAUBE, 1981 e SZCZEPURA *et al.*, 1995). A irreversibilidade do processo sobre o Ru nestes complexos indica que o fragmento $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NO}^+$ não é estável, provavelmente pela ausência de retrodoação no rutênio (III).

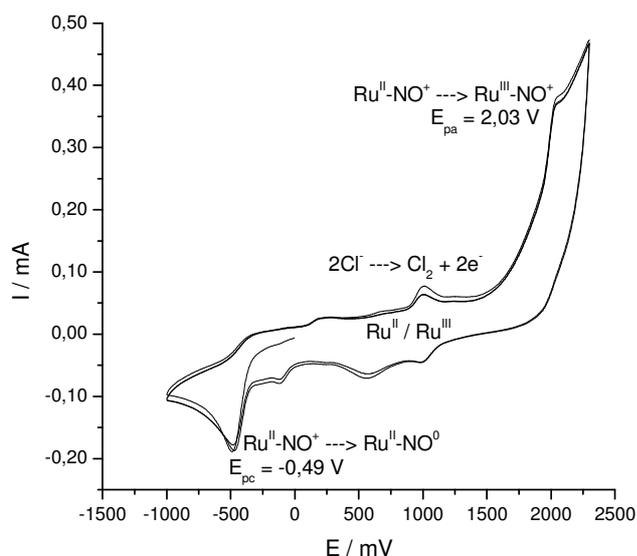
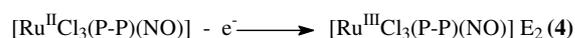
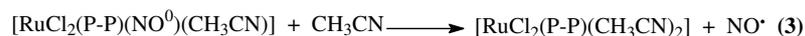
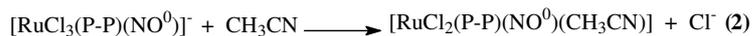
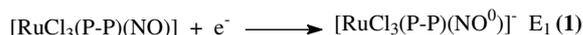


FIGURA 4.34 - Voltamograma cíclico do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppe)] em CH₃CN / 0,1 mol.L⁻¹ (PTBA) a 100 mV.s⁻¹ (vs Ag/AgCl).

O potencial de pico para o par Ru^{II} / Ru^{III} nos complexos *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺ não é observado até 2,4 V (ZAMPIERI *et al.*, 2002), mostrando a maior densidade eletrônica dos complexos [RuCl₃(NO)(P-P)] devido à presença de dois cloretos adicionais. Para o complexo [RuCl(NO)(bipy)₂]²⁺ o potencial para este processo foi determinado em SO₂ líquido como sendo 3,0 V, demonstrando um centro metálico altamente deficiente de elétrons (PIPES & MEYER, 1984).

Na etapa 1 os compostos são reduzidos no potencial *E*₁, variando entre - 640 até -1000 mV, o sítio de redução é o grupo NO⁺ formando o radical ligante NO[•]. Os complexos reduzidos são instáveis e um cloreto é substituído pelo solvente CH₃CN. Uma substituição redox induzida similar foi observada para o [*trans*-RuCl(NO)(cyclam)]²⁺ (LANG *et al.*, 2000) e [RuCl₂(dmsO-O)(NO)L], L = Cl⁻ ou NO₂⁻ (SERLI *et al.*, 2002). O complexo [RuCl₂(P-P)(NO[•])(CH₃CN)] é instável e perde NO[•] para formar o [RuCl₂(P-P)(CH₃CN)₂] que provavelmente é o par em 1,0 V. O esquema 2 mostra as equações representativas para estes processos.



Esquema 2 - Equações representativas dos processos eletroquímicos para os complexos da série [RuCl₃(NO)(P-P)].

A densidade eletrônica sobre o ligante NO^+ pode ser relacionada com os dados de νNO bem como pelos valores de potencial na voltametria (PIPES & MEYER, 1984). Na literatura algumas boas correlações entre estes dois parâmetros são encontradas (de SOUZA *et al.*, 2003 e DOVLETOGLOU *et al.*, 1996). Neste trabalho tal correlação entre νNO em CH_2Cl_2 e o E_{pc} para a redução do NO^+ no mesmo solvente está apresentada na figura 4.35. É possível observar uma boa linearidade dos dados. O complexo com νNO menos energético, possui maior densidade eletrônica sobre o NO^+ e conseqüentemente a redução ocorre em potencial mais negativo (é mais difícil adicionar elétrons onde existe maior densidade eletrônica). O complexo com a fosfina mais básica *dcpe* ($\text{pK}_a \cong 10$) (BERNERS-PRICE *et al.*, 1987) é o complexo com esta característica mais acentuada.

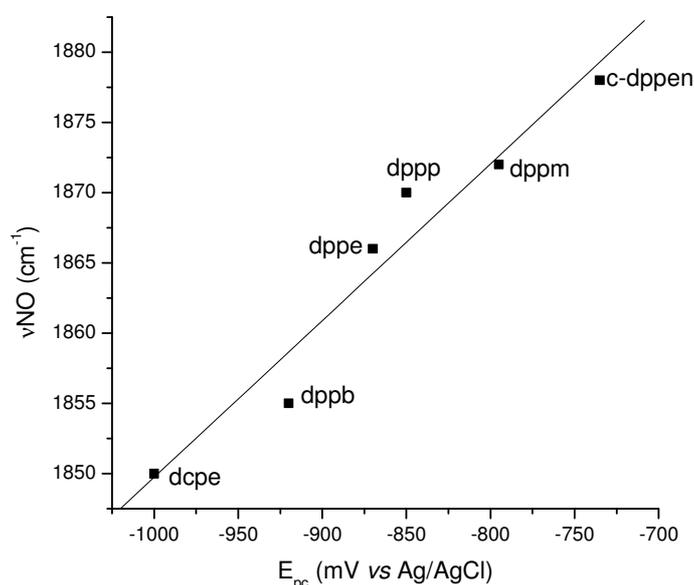


FIGURA 4.35 - Correlação entre potencial de redução do NO^+ e o estiramento do NO em CH_2Cl_2 para a série *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ ($R = 0,97$).

Comparando-se o potencial de redução do NO^+ entre os isômeros da série, os faciais deveriam apresentar potenciais menos negativos do que os meridionais, devido ao νNO ocorrer em menor energia, com exceção do *dppb*. Entretanto, quando os valores dos picos de redução são analisados eles não concordam com esta suposição inicial, e os isômeros faciais apresentam potenciais mais negativos que os meridionais. Uma possível explicação para esta aparente contradição envolve a presença do *P trans NO* no *mer*, e quando o NO^+ é reduzido a NO^0 a presença de um ligante π receptor (P) cria um caminho para a distribuição eletrônica adicional e o potencial torna-se menos negativo.

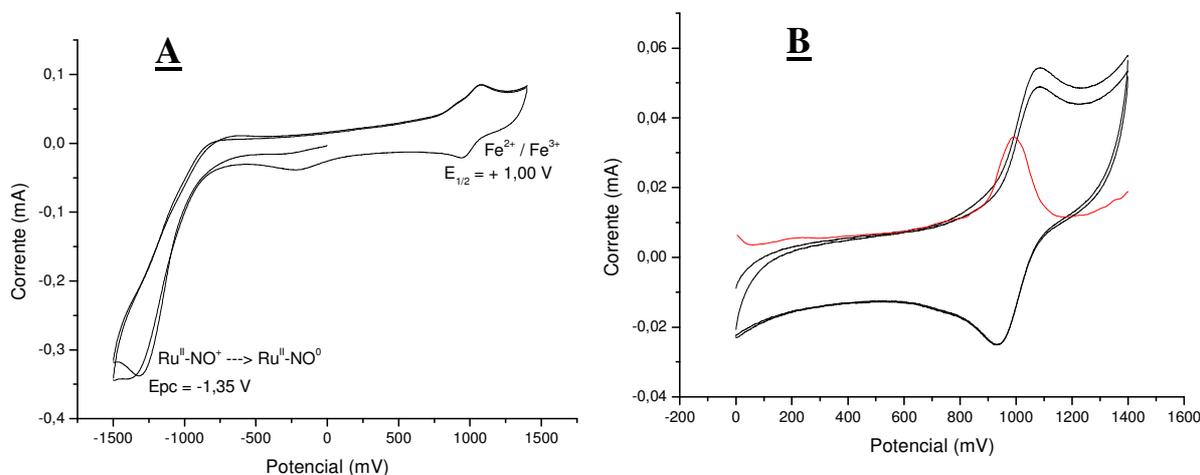
Considerando a oxidação $\text{Ru}^{\text{II}} / \text{Ru}^{\text{III}}$, no isômero *mer* tal processo deveria ocorrer com potencial menor que o *fac*, devido à presença de *Cl trans Cl* que aumenta a

densidade eletrônica sobre o Ru em relação ao *fac* que apresenta cloros *trans* a receptores π . De fato, isto é observado experimentalmente conforme dados da tabela 4.13.

4.1.6.2 - P-P = dppf

O comportamento eletroquímico do complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)] foi avaliado pela voltametria cíclica que apresentou o par redox Fe^{II}/Fe^{III} do dppf com $E_{1/2} = 1,0$ V em CH₂Cl₂, figura 4.36; o mesmo processo em CH₃CN ocorre em 0,97 V. Em geral quando coordenado aos metais de transição esta oxidação torna-se mais difícil e os potenciais encontrados são mais anódicos do que no ligante livre. De fato, comparando-se com o valor do ligante livre, $E_{1/2} = 0,74$ V, (GERBASE *et al.*, 1997) observa-se que a coordenação na forma quelada promoveu a deslocalização eletrônica estabilizando o centro de Fe²⁺.

Varrendo-se na região catódica observa-se uma onda irreversível com $E_{pc} = -1,35$ V atribuída à redução do NO⁺ a NO⁰. O potencial Ru^{II} / Ru^{III} irreversível foi observado em CH₃CN como sendo +2,35 V, figura 4.36. Estas características são semelhantes às observadas para os complexos da série [RuCl₃(NO)(P-P)] descritos anteriormente.



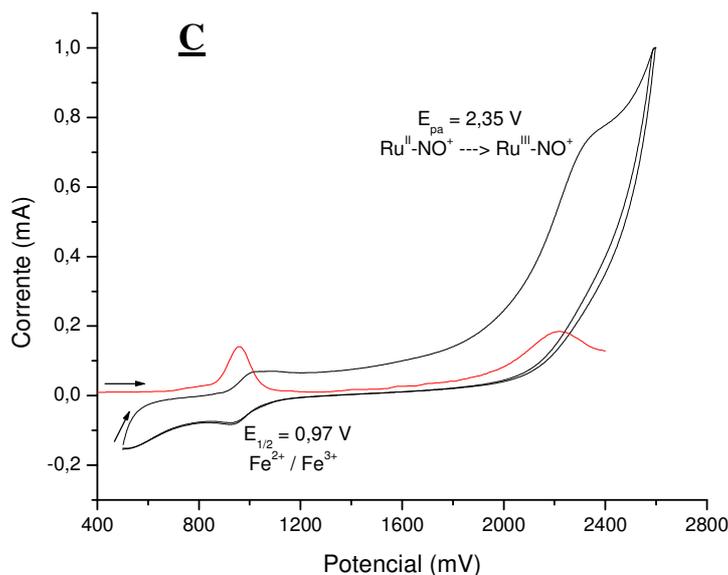


FIGURA 4.36 - Voltamogramas cíclicos (VC) e de pulso diferencial (VPD) do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)] (vs Ag/AgCl). (A) VC em CH₂Cl₂; (B) VC e VPD na região de oxidação do Fe²⁺; (C) VC e VPD em CH₃CN na região de oxidação do Fe²⁺ e Ru²⁺.

4.1.7 - Correlações variadas envolvendo os complexos *fac* e *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)]

Sempre que são feitas correlações em séries de complexos metálicos nos quais sistematicamente um dos ligantes é alterado, o parâmetro pKa do ligante pode estar afetando a propriedade que está sendo medida. No caso de nitrosilo complexos, o ν_{NO} é uma medida da densidade eletrônica sobre este ligante que por sua vez é dependente da densidade eletrônica sobre o centro metálico. Assim o gráfico de ν_{NO} em função do pKa do ligante bifosfínico foi construído, figura 4.37, para a série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)].

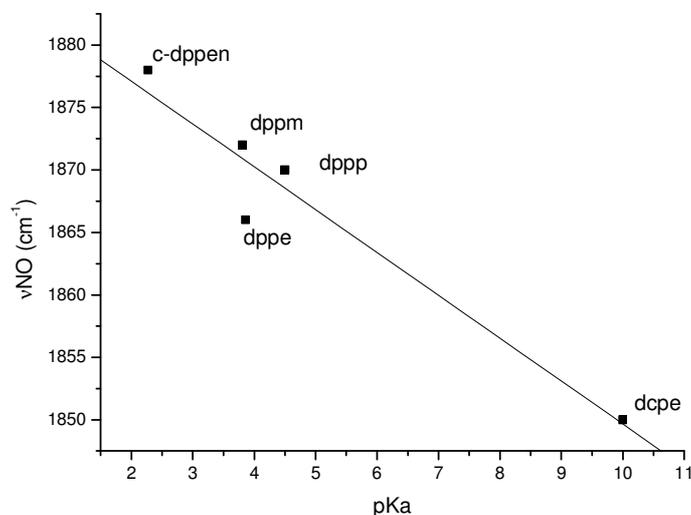


FIGURA 4.37 - Correlação entre ν_{NO} (CH₂Cl₂) e pKa do ligante bifosfínico para a série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)] (R = -0,97).

Observa-se uma boa correlação entre os dois parâmetros com o complexo contendo a bifosfina mais básica (dcpe) apresentando o νNO em menor energia. É relevante mencionar que como o ligante que está sendo trocado encontra-se *cis* posicionado ao NO, este último sente apenas levemente o efeito do pK_a da bifosfina. Isto pode ser claramente visto ao verificarmos que uma mudança de oito unidades no pK_a levou a uma variação de apenas 26 cm^{-1} no νNO .

A obtenção da série *fac* e *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, com bifosfinas aromáticas e alifáticas, e sua completa caracterização por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas permitiu fazer interessantes comparações das propriedades do ligante NO^+ em função do isômero. Além disto foi obtida uma correlação entre o νNO e o potencial de redução do NO^+ para a série *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, conforme mostrado anteriormente. Buscou-se na literatura outras séries de nitrosilo complexos que apresentassem uma correlação linear entre νNO e $E(\text{NO}^+/\text{NO}^0)$. Encontrou-se que os dados da série *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{L})]^{3+}$ ao serem adicionados aos da série *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ apresentam uma correlação linear melhor do que as séries isoladas, conforme figura 4.38.

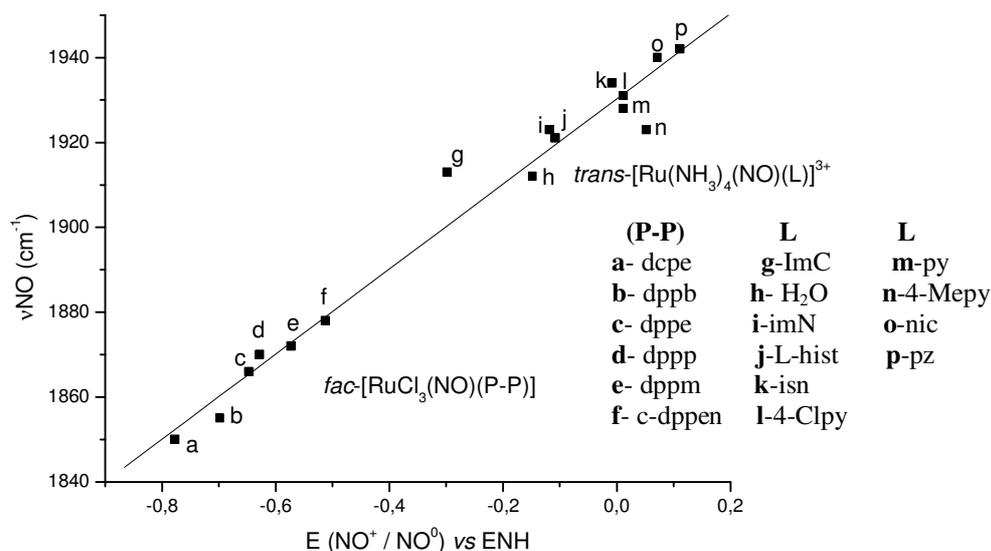


FIGURA 4.38 - Correlação entre νNO e $E_{\text{pc}}(\text{NO}^+/\text{NO}^0)$ para os complexos *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{L})]^{3+}$ (TFOUNI *et al.*, 2003) ($R = 0,99$).

Nota-se que cada série ocupa um extremo da correlação, com as tetraaminas apresentando o νNO deslocado para maior energia e conseqüentemente tendo o potencial de redução do NO^+ mais positivo, ou seja, um NO com maior caráter oxidante do que os complexos bifosfínicos.

Um melhor entendimento da correlação acima pode ser alcançado se levarmos em consideração os parâmetros de Lever dos ligantes, sendo de interesse explicar brevemente

os conceitos envolvidos. A habilidade do NO funcionar tanto como doador σ quanto como receptor π levam a significativas diferenças estruturais nos nitrosilo complexos com respeito aos ângulos e distâncias envolvendo a unidade M-N-O. A capacidade do NO aceitar densidade eletrônica π do metal é dependente da inclinação do metal para retrodoação, que é (em parte) uma função da acidez π dos outros ligantes (CLARKE & GAUL, 1993). A doação π líquida dos outros ligantes pode ser quantificada pela soma dos parâmetros eletroquímicos de Lever (ΣE_L) para os ligantes não nitrosilo. O parâmetro de Lever define a posição de cada ligante em uma série eletroquímica tal que a soma destes parâmetros se correlaciona bem com o potencial de redução de um dado complexo (LEVER, 1990):

$$E^0 = S_M \Sigma a_i E_{L(i)} + I_M \quad (3)$$

onde E^0 é o potencial de redução do metal, a_i é dentacidade de um dado ligante e S_M e I_M são constantes para um dado par M^n / M^{n-1} .

A tendência do nitrosil, mais do que o íon metálico, aceitar um elétron adicionado e a sua natureza não-inocente, que surge de sua habilidade de existir entre os estados de oxidação NO^- e NO^+ , tem levado a estimativas para o seu E_L na faixa entre 1,3 e 2,5. Conseqüentemente, o E_L para o “NO” pode ser esperado variar tanto com o metal como com os outros ligantes. Uma vez que elétrons adicionados em nitrosilo complexos de íons metálicos d^6 spin baixo entram em orbital π^* centrado no nitrosil, os potenciais de redução para o nitrosilo coordenado são função linear do ΣE_L para os outros ligantes (CLARKE & GAUL, 1993). A habilidade para ajustar este potencial é um fator chave para a elaboração de metalonitrosilos com potencial farmacêutico.

Considerando os complexos com geometria facial do tipo $[RuCl_3(NO)(P-P)]$, foram calculados os valores de ΣE_L , excluindo-se o ligante nitrosilo, destacando-se que para as bifosfinas dppb e dcpe os valores de E_L não estão disponíveis. Os valores calculados são mostrados na tabela 4.14.

TABELA 4.14 - Parâmetros de Lever para a série $[RuCl_3(NO)(P-P)]$.

$[RuCl_3(NO)(P-P)]$	E_L (V)	ΣE_L (V)
dppm	$(3 \times -0,24) + (2 \times 0,43)$	0,14
c-dppen	$(3 \times -0,24) + (2 \times 0,49)$	0,26
dppe	$(3 \times -0,24) + (2 \times 0,36)$	0,0
dppp	$(3 \times -0,24) + (2 \times 0,42)$	0,12

Construíram-se gráficos de correlação entre o ΣE_L e o potencial de pico catódico NO^+ / NO^0 , bem como com o νNO , mostrados na figura 4.39.

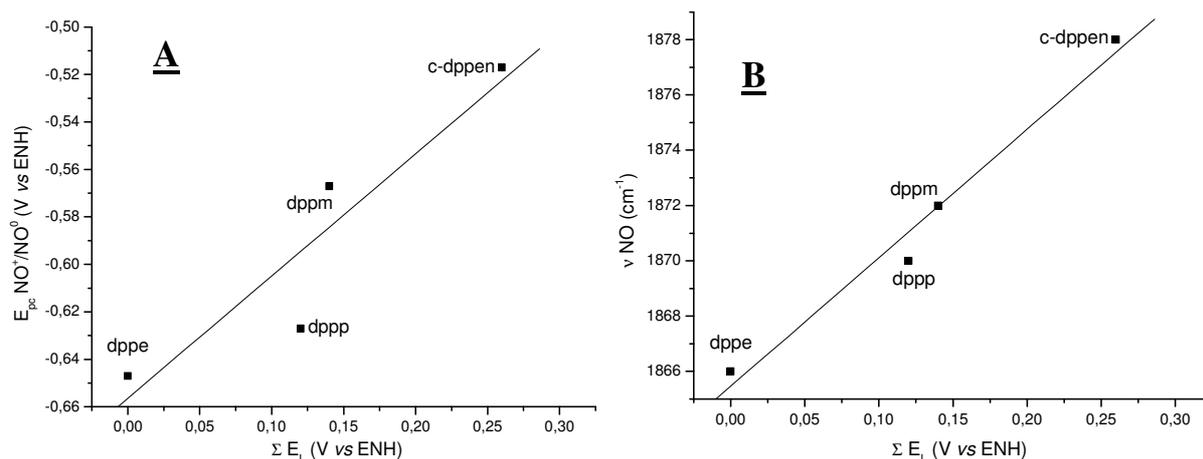


FIGURA 4.39 - Correlação entre $E_{pc}(\text{NO}^+/\text{NO}^0)$ e ΣE_L ($R = 0,93$) (A) e νNO e ΣE_L ($R = 0,99$) (B) para a série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)].

Pode-se observar uma boa relação entre estes parâmetros, sugerindo que o ligante nitrosilo sinta, ainda que levemente, os diferentes efeitos eletrônicos dos ligantes bifosfínicos.

Tomando na literatura dados representativos para o $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+/\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^0)$ de três séries de nitrosilo complexos, *cis*-[Ru(bipy)₂(NO)(L)]ⁿ⁺, *trans*-[RuCl(NO)(L)]ⁿ⁺ (de SOUZA *et al.*, 2003) e *trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)(L)]³⁺ (LOPES *et al.*, 1998) e adicionando os resultados da série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)] três conjuntos de correlações lineares com o somatório dos parâmetros de Lever (ΣE_L) dos ligantes podem ser observadas, figura 4.40. Para os propósitos deste trabalho, em analogia a literatura (DODSWORTH *et al.*, 1994), o valor de E_L do NO não é incluído no ΣE_L .

Fica evidente que os complexos *cis*-[Ru(bipy)₂(NO)(L)]ⁿ⁺ e *trans*-[RuCl(NO)(L)]ⁿ⁺, caracterizados pela presença de polipiridinas e macrociclos, apresentam comportamento semelhante e se juntam para formar um único grupo. As outras duas séries apresentam características próprias e não se correlacionam entre si, cada uma formando um novo grupo.

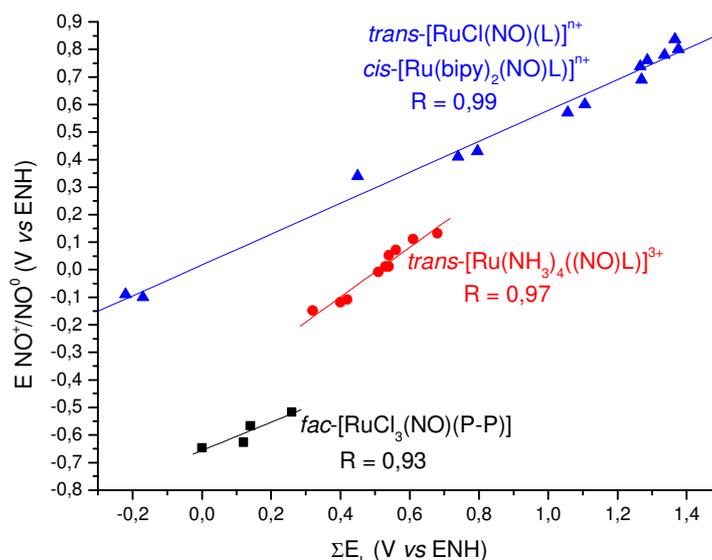


FIGURA 4.40 - Correlação entre $E(\text{NO}^+/\text{NO}^0)$ e ΣE_L para três séries de nitrosilo complexos de rutênio.

Analisando o gráfico da figura 4.40 observa-se que os três conjuntos de compostos apresentam comportamento similar de tal maneira que se pode dizer que existe uma correlação linear. A força oxidante do NO, isto é, seu caráter NO^+ está relacionada à extensão da interação $d\pi \rightarrow \pi^*$ (NO) que é afetada pelos outros ligantes do sistema. Assim, a troca de ligantes *trans* ou *cis* ao NO promove modificações nesta interação e altera os valores de E_{pc} ou $E_{1/2}$, E_L do NO e νNO .

Para os complexos fosfínicos deste trabalho, a maior força oxidante do NO ocorre para o complexo com *c*-dppen, o ligante com menor capacidade doadora (menor pK_a) e maior valor de E_L , entre as bifosfinas deste trabalho.

Informações importantes deste tipo de correlação são o coeficiente angular, chamado de S_M , e o coeficiente linear, I_M (vide equação 3). Para complexos que apresentam processos de redução centrado em um dos ligantes, o S_M traz a informações sobre a extensão na qual os co-ligantes acoplam através do centro metálico para influenciar o orbital localizado no ligante que está sendo reduzido. Já o I_L indicará o grau de interação entre o centro metálico e o LUMO do ligante (DODSWORTH *et al.*, 1994).

Comportamento semelhante ao descrito anteriormente ocorre no gráfico, figura 4.41, obtido pela correlação entre νNO e ΣE_L . Os compostos contendo ligantes com maior valor de ΣE_L são aqueles que apresentam uma tendência no νNO ocorrer em maior energia, ou seja, o centro metálico com menor densidade eletrônica torna o NO mais deficiente de elétrons conseqüentemente tornando-o com maior caráter de NO^+ .

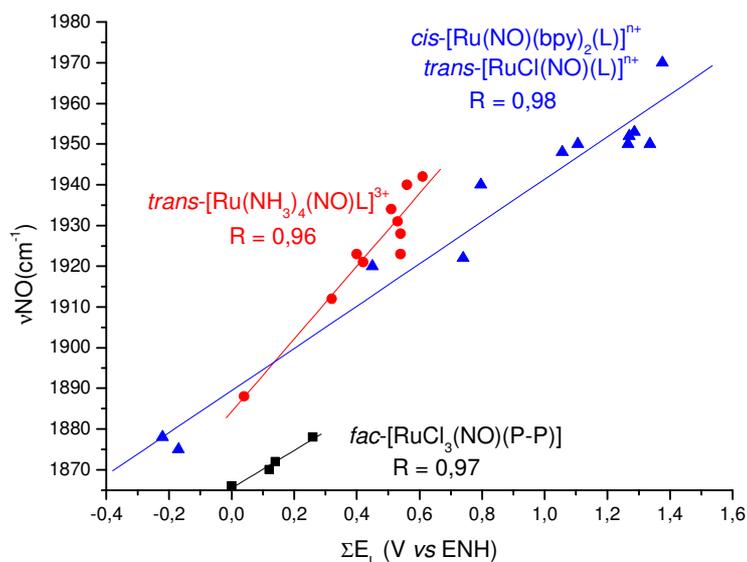


FIGURA 4.41 - Correlação entre νNO (em solução: CH_2Cl_2 para $\text{fac-RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})$; CH_3CN : os demais) e ΣE_L para três séries de nitrosilo complexos de rutênio.

Considerando a série $\text{fac-RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})$ e $\text{trans-Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{L})^{3+}$ vemos que apesar da boa correlação entre νNO e $E_{\text{pc}}(\text{NO}^+ / \text{NO}^0)$, figura 4.38, ao levar-se em consideração os parâmetros de Lever em relação ao νNO e ao E_{pc} a relação entre as séries deixa de existir e cada uma forma um grupo nos gráficos das figuras 4.40 e 4.41. Possivelmente isto ocorra pela medida do ΣE_L ser uma medida da capacidade doadora de densidade eletrônica dos ligantes, mas não uma medida direta da densidade eletrônica sobre o metal, já que esta última depende do arranjo dos ligantes na esfera de coordenação. No caso da série $\text{fac-RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})$ nota-se que o centro metálico e a esfera de coordenação são capazes de absorver melhor as mudanças promovidas pela troca da bifosfina, não repassando todo o efeito para o NO. Isto pode ser visto pelo menor coeficiente angular desta série em relação às outras duas, e principalmente sobre a série $\text{trans-Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{L})^{3+}$, significando que um aumento do ΣE_L de mesma grandeza em ambas as séries provoca um aumento na energia do νNO muito maior para as tetraaminas. Considerando estes fatos não é surpreendente que ao serem considerados dois parâmetros que envolvem diretamente o NO coordenado (νNO e E_{pc}) as duas séries se correlacionam, mas as correlações que envolvem indiretamente o NO (ΣE_L) não o fazem.

Diferentemente das boas correlações encontradas para a série $\text{fac-RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})$ envolvendo νNO e E_{pc} , bem como o νNO e E_{pc} com os parâmetros de Lever, a série $\text{mer-RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})$ não apresenta tais correlações. O gráfico da figura 4.42, ilustra a diferença de comportamento para as duas séries envolvendo a correlação entre νNO e E_{pc} .

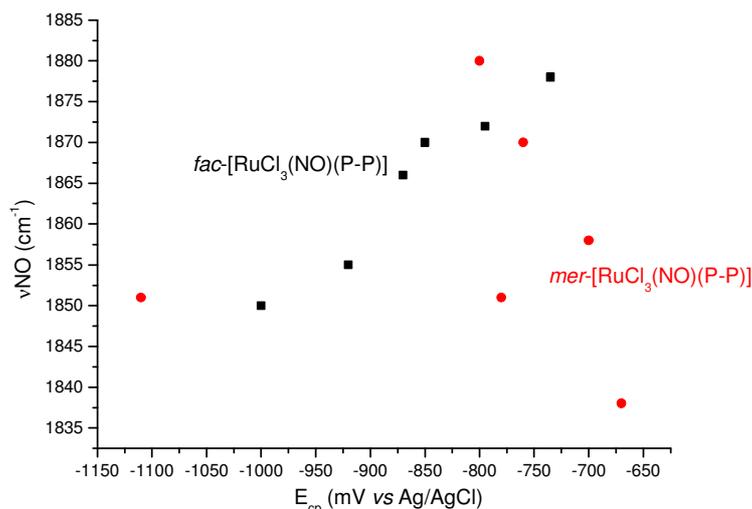


FIGURA 4.42 - Correlação entre ν_{NO} e E_{cp} (NO^+/NO^0) para as séries *fac* e *mer*- $[RuCl_3(NO)(P-P)]$.

Nota-se que os pontos representativos dos complexos meridionais são mais dispersos e apresentam tendência inversa, com o complexo que possui o potencial menos negativo para a redução do NO apresentando o ν_{NO} com menor energia, o que é o contrário do esperado, como discutido anteriormente. Obviamente esta falta de correlação também ocorre com estes dados em relação aos parâmetros de Lever.

Buscando entender este comportamento procurou-se verificar a dependência do ν_{NO} em relação a outros fatores para os complexos meridionais. Neste sentido verificou-se que os fatores estéricos das bifosfinas parecem estar relacionados ao ν_{NO} nos complexos com esta geometria.

Antes da apresentação dos gráficos de correlação é de interesse definir o conceito de “pocket angle” introduzido por BARRON (KOIDE *et al.*, 1996) e representado na figura 4.43. Este ângulo é calculado a partir das estruturas de raios-X, sendo usado para descrever o espaço disponível para substratos em um complexo contendo um ligante bidentado. O “Pocket angle” é definido como o ângulo de cone interior de um ligante bidentado, sendo calculado a partir dos dados cristalográficos do complexo (KOIDE *et al.*, 1996). Como os ângulos medidos no plano de coordenação e perpendicular ao plano podem diferir significativamente, eles são definidos independentemente e o uso combinado é recomendado (KOIDE *et al.*, 1996).

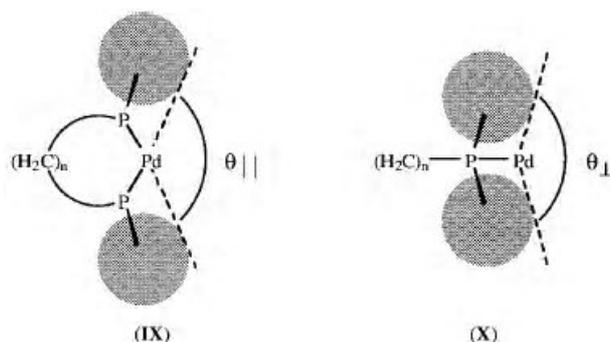


FIGURA 4.43 - Ilustração dos ângulos de cone interior paralelo e perpendicular (KOIDE *et al.*, 1996).

Na figura 4.44 são mostrados os gráficos de correlação entre o ν_{NO} e o ângulo de cone e ângulo de cone interior paralelo de algumas das bifosfinas.

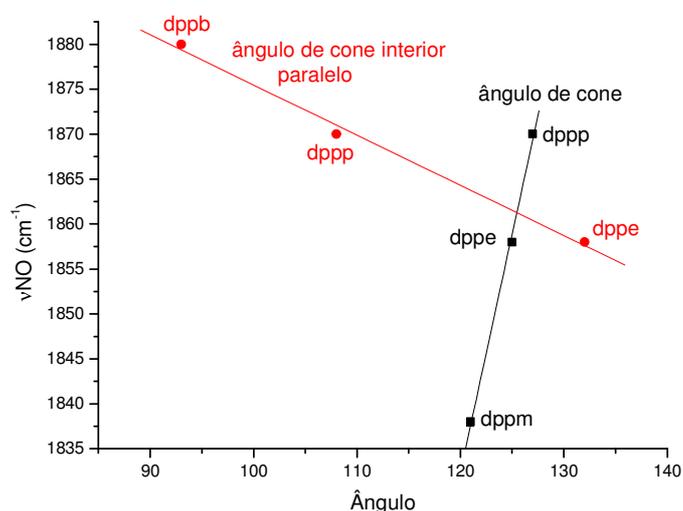


FIGURA 4.44 - Correlações entre ν_{NO} e ângulo de cone (preto) ($R = 0,99$) e entre ν_{NO} e ângulo de cone interior paralelo (vermelho) para a série *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)] ($R = -0,99$).

Na correlação acima se deve excluir a dppe (ângulo de cone = 142°) uma vez que os substituintes dos fósforos são anéis ciclohexila, mais volumosos que os anéis aromáticos das demais bifosfinas.

Os complexos faciais apresentam os pontos dispersos ao se fazer as mesmas correlações anteriores, entretanto existe uma correlação entre o ν_{NO} e o ângulo de cone interior perpendicular, figura 4.45.

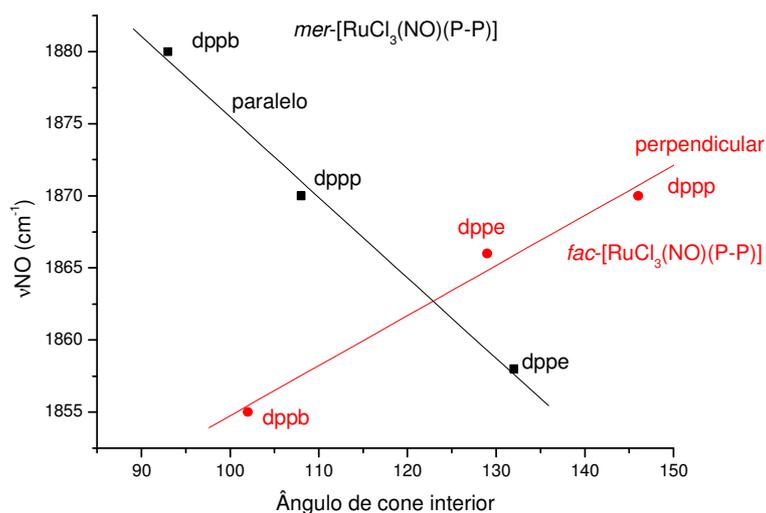


FIGURA 4.45 - Correlações entre νNO e ângulo de cone interior paralelo (preto) para $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ ($R = 0,99$) e entre νNO e ângulo de cone interior perpendicular (vermelho) para a série $\text{fac-}[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ ($R = -0,99$).

TABELA 4.15 - Valores de ângulos de cone (TOLMAN, 1977), ângulo de cone interior (KOIDE *et al.*, 1996) e νNO para a série $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ utilizados para construir os gráficos das figuras 4.44 e 4.45.

P-P	Ângulo de cone	“Pocket angle” [#]	“Pocket angle” [*]	νNO (cm^{-1}) <i>mer / fac</i>
dppm	121	nd	nd	1838 / 1872
c-dppen	nd	nd	nd	1851 / 1878
dppe	125	132	129	1858 / 1866
dppp	127	108	146	1870 / 1870
dppb	nd	93	102	1880 / 1855
dcpe	142	106	115	1851 / 1850

[#] ângulo de cone interior paralelo. ^{*} ângulo de cone interior perpendicular. nd = não disponível.

4.2 - Síntese e caracterização dos complexos [Ru(SpymMe₂-N,S)(SpymMe₂-S)(NO)(P-P)]PF₆, P-P = dppe ou c-dppen

Trabalho anterior em nosso laboratório (VON POELHSITZ, 2001) demonstrou que a reação do *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], P-P = dppe, c-dppen ou dppp, com 2-mercaptopiridina (2-pyS) leva a formação de complexos do tipo [Ru(2-pyS)₂(P-P)]. Buscando melhor entender estas reações outros ligantes do tipo tiona heterocíclicas foram utilizados. O interesse sobre estes ligantes está relacionado à variedade de modos de coordenação que pode assumir bem como as potencialidades dos complexos contendo ligantes deste tipo em bioinorgânica e catálise.

Os diversos modos de coordenação da 2-mercaptopirimidina são ilustrados na figura 4.46 (KABIR *et al.*, 2000; RAPER, 1996).

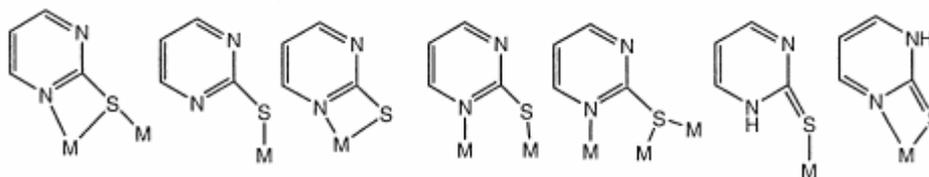


FIGURA 4.46 - Modos de coordenação para um ligante do tipo tiona heterocíclica.

A comprovação da capacidade quelante de ligantes piridina-2-tionato foi feita em 1972 com a publicação da estrutura do *cis*-[Ru(2-pyS)₂(PPh₃)₂], cujo *bite angle* (S-Ru-N) é 67,9° (FLETCHER & SKAPSKI, 1972). O anel de quatro membros formado por um tionato heterocíclico quelado N,S é bastante tenso. A figura 4.47 representa as formas possíveis para um ligante 2-mercaptopirimidina qualquer, I e II representam o equilíbrio tautomérico tiol / tiona, e III o ligante desprotonado (ÁLVAREZ *et al.*, 2005; RAPER, 1996). Este comportamento se aplica aos outros ligantes deste tipo.

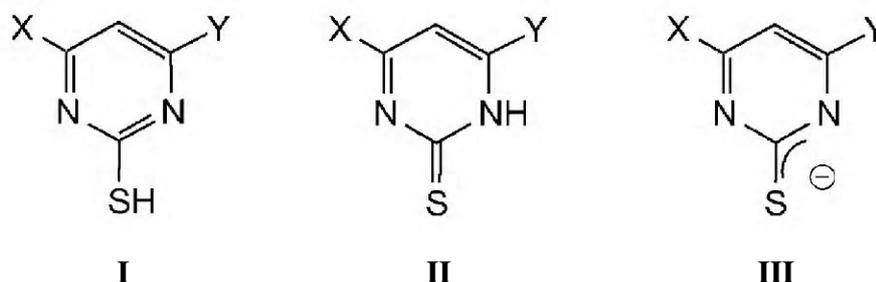


FIGURA 4.47 - Formas tautoméricas de um ligante 2-mercaptopirimidina qualquer: tiol (I), tiona (II) e tionato (III).

Serão apresentados os resultados de caracterização dos complexos de fórmula geral [Ru('SpymMe₂'-N,S)('SpymMe₂'-S)(NO)(P-P)]PF₆, P-P = dppe ou c-dppen, obtidos

pela reação do respectivo *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)] com o ligante 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina ('SpymMe₂'). Daqui por diante os complexos serão representados por [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF₆. A figura 4.48 mostra a geometria dos complexos obtidos bem como a estrutura do ligante livre.

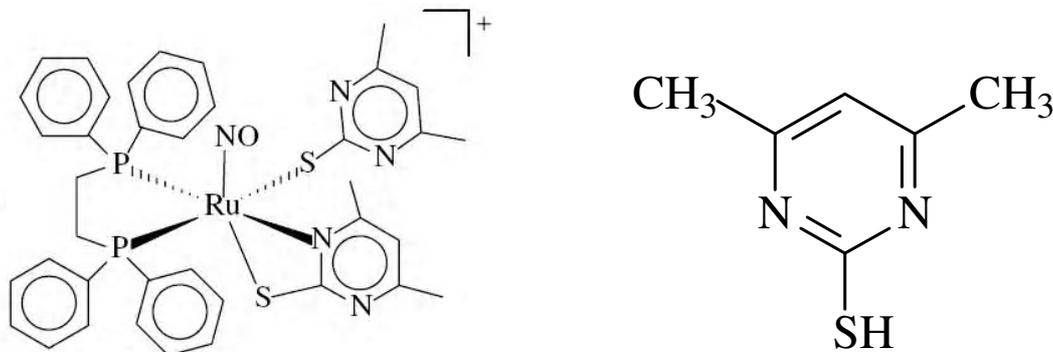


FIGURA 4.48 - Geometria dos complexos de fórmula geral [Ru('SpymMe₂'-N,S)('SpymMe₂'-S)(NO)(P-P)]⁺ e estrutura do ligante 4,6-dimetil-2-mercaptopirimidina na forma tiol.

Diferentemente do item 4.1, nesta parte a estrutura cristalográfica será apresentada e discutida antes da caracterização dos compostos. Esta escolha foi feita considerando que a composição dos compostos sintetizados foi obtida e confirmada por várias técnicas (análise elementar e espectrometria de massas, por exemplo), porém o arranjo dos ligantes nos complexos do tipo [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]⁺ só foi determinado com a resolução da estrutura cristalográfica do derivado com dppe. Este fato justifica a ordem de apresentação e discussão dos resultados escolhida.

4.2.1 - Estrutura cristalográfica do [Ru(N,S)(S)(NO)(dppe)]PF₆

Do complexo contendo o ligante 'SpymMe₂' e a bifosfina dppe foram obtidos cristais adequados para estudos de difração de raios-X. O cristal pertence ao sistema cristalino monoclinico, grupo espacial P2₁/c. A unidade assimétrica é formada por duas moléculas independentes com ângulos e distâncias de ligação muito próximas, conforme representação ORTEP na figura 4.49. A geometria ao redor do centro de Ru é um octaedro distorcido com os ligantes quelantes dppe e 'SpymMe₂'; outro ligante 'SpymMe₂' encontra-se coordenado de forma monodentada via S e o NO completa a esfera de coordenação. O arranjo destes ligantes mostra fósforos *trans* ao N e ao S (monodentado), enquanto o S (quelado) ocupa posição *trans* ao NO.

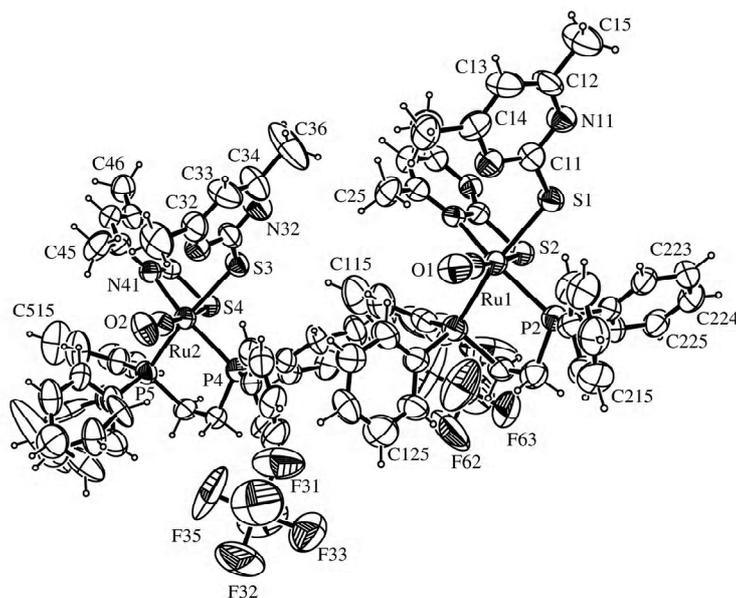


FIGURA 4.49 - Estrutura *ORTEP* do complexo $[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ mostrando a numeração dos átomos e as elipsóides de 50% de probabilidade.

Os valores de distâncias e ângulos de ligação citados na discussão a seguir referem-se à média dos valores das duas moléculas independentes.

As distâncias de ligação Ru-N e N-O são respectivamente 1,755(9) e 1,122 (9) Å enquanto o ângulo Ru-N-O é aproximadamente linear $177,8(10)^\circ$. Estas características estruturais são similares às encontradas para vários complexos nitrosilos de rutênio e permitem considerar o complexo $[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ como possuindo a unidade $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+$.

Com relação a dppe coordenada as distâncias Ru-P são levemente diferentes entre si, com o P *trans* N sendo mais curta que o P *trans* S, 2,348(3) vs 2,395(3) Å. Entretanto ambos os valores são consideravelmente maiores que o observado no complexo $[\text{Ru}(\text{dppe})(2\text{-pyS})_2]$, cujo valor médio é 2,248 Å. Provavelmente esta diferença se explique pela presença do NO^+ no complexo $[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ que ao retirar densidade eletrônica do centro metálico diminui a capacidade de retrodoação para os fósforos e conseqüentemente alongada as distâncias Ru-P em relação ao complexo não-nitrosilo. O ângulo P-Ru-P é de $84,20(11)^\circ$ valor esperado para esta bifosfina coordenada ao rutênio.

A coordenação do tionato na forma quelada S,N se caracteriza por ligações M-N curtas, ligações M-S relativamente longas, ângulos de quelação tensos e anel quelato aproximadamente planar (RAPER, 1996). Assim, o ligante ‘SpymMe2’ coordenado na forma quelada apresenta a distância Ru-N de 2,105(9) Å e a Ru-S é igual a 2,419(3) Å enquanto o ângulo S-Ru-N é $68,1(3)^\circ$, valores muito semelhantes aos encontrados para a série $[\text{Ru}(\text{P-}$

P)(2-pyS)₂] (LOBANA *et al.*, 1998) e para o complexo [Ru(PPh₃)₂(2-pymS)₂] (LOBANA *et al.*, 2005).

Tem sido proposto que na ausência de efeitos estruturais a ligação M-S formada por um tionato heterocíclico na forma quelada é levemente maior que a distância M-S do mesmo ligante coordenado na forma monodentada (RAPER, 1996). Para o complexo [Ru(N,S)(S)(NO)(dppe)]PF₆ isto não é observado e a distância Ru-S (monodentado) é levemente maior que a Ru-S (quelado), respectivamente 2,430 (3) e 2,419(3) Å. Pode-se entender esta anomalia em relação ao esperado considerado que o S (quelado) encontra-se *trans* ao NO, um ligante com destacado efeito *trans* estrutural inverso, que causa o encurtamento desta distância Ru-S.

Outra diferença entre os ligantes ‘SpymMe2’, coordenados de maneira diferente ao metal, envolve a distância S-C que é mais curta no ligante monodentado, 1,741(13) vs 1,750(11) Å. Novamente a diferença observada surge pela coordenação do ligante na forma quelada, causando um alongamento na distância S-C.

4.2.2 - Caracterização espectroscópica

A atribuição dos espectros no I.V. foi feita comparativamente aos espectros dos complexos precursores bem como do ligante livre. Em uma primeira análise nota-se a presença de uma forte banda na região de 1850-1860 cm⁻¹, indicando que o nitrosilo continua coordenado, e a ausência das bandas em região de baixa energia correspondentes aos modos vibracionais Ru-Cl. Novas bandas de intensidade forte do ligante ‘SpymMe2’ são encontradas ao longo do espectro e serão discutidas adiante. Uma observação óbvia é que os vários modos vibracionais das bifosfinas aparecem com menor intensidade do que a observada nos respectivos precursores, o que é esperado considerando a entrada de ligantes com grupos que absorvem fortemente. Os espectros no IV dos complexos [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF₆ são apresentados na figura 4.50 e na tabela 4.16 são descritos os vários modos vibracionais e as respectivas frequências de absorção.

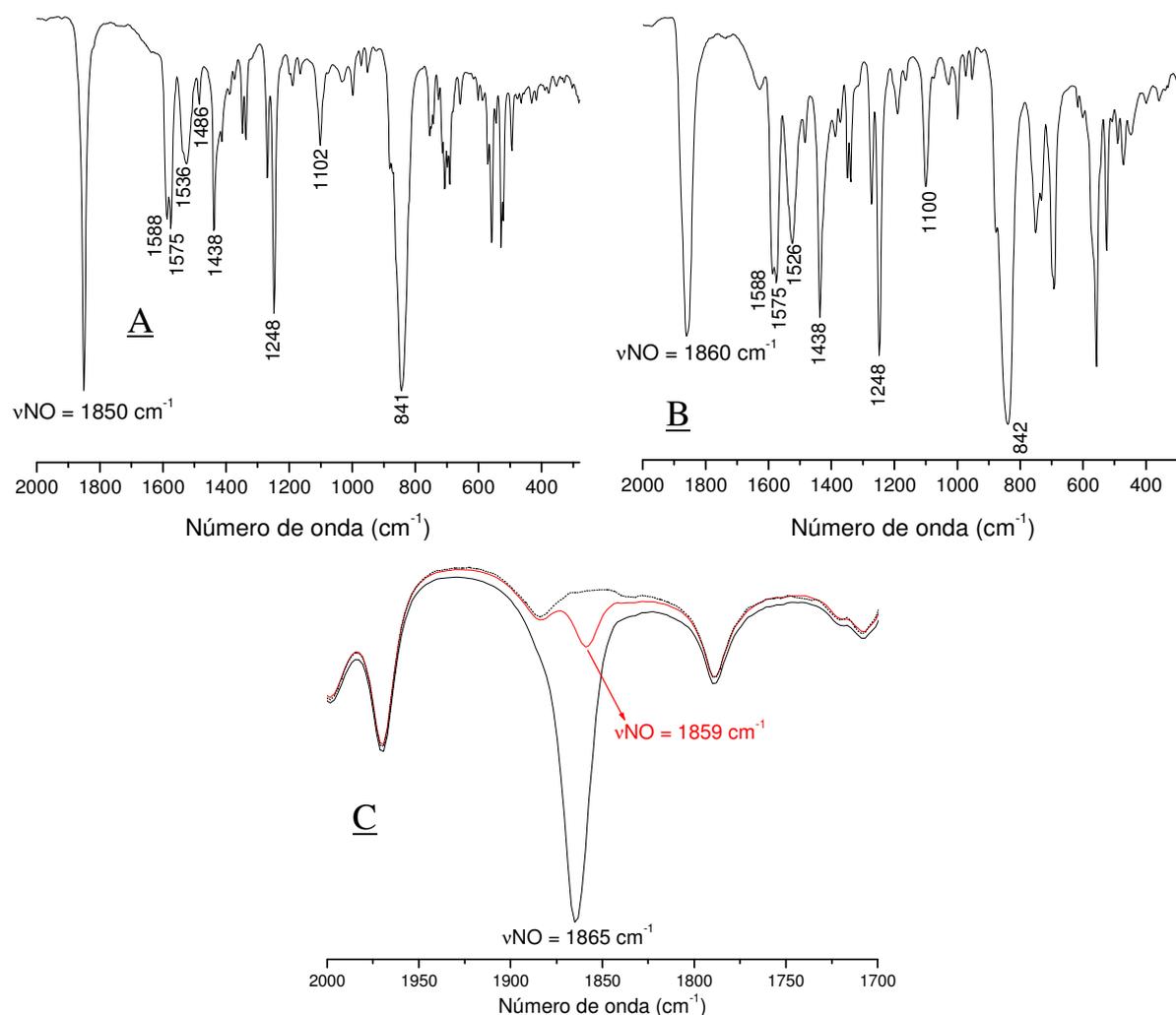


FIGURA 4.50 - Espectros no IV do $[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{P-P})]\text{PF}_6$. (A) dppe ; (B) c-dppen; em pastilha de KBr e (C) dppe (vermelho); c-dppen (preto) e CH_2Cl_2 puro (---).

TABELA 4.16 - Frequências (cm^{-1}) correspondentes às principais bandas e atribuições tentativas dos espectros no IV dos complexos $[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{P-P})]\text{PF}_6$.

Atribuição [#]	$[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{P-P})]\text{PF}_6^*$	
	dppe	c-dppen
$\nu_{\text{CH}}(\phi)$	3090; 3077; 3061; 3052; 3029 f	3083; 3054; 3014 f
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	2952 f	---
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	2925f	---
ν_{CH}	---	3001; 2963 f
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ + overtone	2916; 2853 f	2921; 2852 f
ν_{NO}	1850 F	1860 F
$\nu_{\text{NO}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	1859	1865
$\nu_{\text{C}=\text{C}}(\phi)$ py	1587; 1575m	1587; 1577 m
$\nu_{\text{C}=\text{C}} + \nu_{\text{C}=\text{N}}$	1539; 1524 m	1538 sh; 1524 m
$\nu_{\text{C}=\text{C}}(\phi)$ fosf.	1486 f; 1438 m; 1337 f	1484 f; 1437 m
CH_2 wag	1413; 1356 f	---

δCH_3	1373 f	1372 f
$\nu\text{C}=\text{S}$	1269 m; 1248 F	1272 m; 1248 F
$\beta\text{C-H} (\phi)$	1200; 1189; 1165; 1075; 1032 f	1190 f; 1164 f; 1075 f; 1028 f
q	1101 f	1100 m
νanel	999 f	999 f
$\text{CH}_2\text{ rock}$	873 f; 862 sh; 820 f	---
PF_6	844 F	840 F
$\gamma\text{CH}(\phi)$	755; 750; 743; 727; 716f	750 m; 731 m
r	707 f	710 sh
γanel	698; 692 f	698 m; 689 m
$\nu(\text{P-CH}_2)$	658 f	---
βanel	615 f	617 f
$\nu\text{Ru-N (NO)}$	602 f	601 f
$\delta\text{Ru-N-O}$	588 f	586 f
Ligante N-S	570 m	570 sh
Ligante N-S	559 m	557 m
Ru-S	545 f	545 f
y	528 m	524 m
y	522 m	508 f
t	431 f	447 f
t	417 f	400 f

*F - muito forte; m - média; f - fraca; sh - ombro

ν - designa uma vibração de estiramento

δ - designa uma vibração de deformação

γ - designa uma vibração de deformação fora do plano

β - designa uma vibração de deformação no plano

Os modos vibracionais das bifosfinas foram discutidos no item 4.1, de tal maneira que apenas as bandas correspondentes ao ‘SpymMe₂’ serão apresentadas. É conhecido que ligantes como o ‘SpymMe₂’ quando no estado sólido apresentam-se preferencialmente na forma tiona (MARTOS-CALVENTE *et al.*, 2003), como mostrado na figura 4.47 (II). Para os complexos em estudo as ausências de bandas correspondentes ao grupo N-H foi o primeiro indício da coordenação ter ocorrido na forma tionato, com o ligante apresentado uma carga negativa. As principais bandas referentes aos ligantes ‘SpymMe₂’ coordenados ocorrem em 1588; 1575 cm⁻¹ sendo bandas correspondentes ao $\nu\text{C}=\text{C}$ dos anéis da piridina, destacando-se que os precursores já apresentavam estas bandas devido aos anéis aromáticos da bifosfina, porém com intensidade muito menor. Em 1524 cm⁻¹ surge uma banda alargada e um ombro atribuídos ao modo vibracional $\nu\text{C}=\text{C} + \nu\text{C}=\text{N}$, enquanto na região de 1270 e 1248 cm⁻¹ duas bandas de forte intensidade atribuídas ao $\nu\text{C}=\text{S}$ aparecem para ambos os compostos (MARTOS-CALVENTE *et al.*, 2003).

Outras duas bandas observadas no espectro correspondem aos modos vibracionais do contra-íon PF_6^- em 842 e 560 cm⁻¹ (NAKAMOTO, 1986).

Os espectros no IV foram obtidos também em solução de CH_2Cl_2 sendo observado que o νNO ocorre levemente deslocado para maior energia em ambos os complexos, conforme descrito na tabela 4.16.

Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos $[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{P-P})]\text{PF}_6$ são caracterizados pela presença de dois dubletos, além do sinal centrado em -144 ppm correspondente ao PF_6^- , conforme mostrado na figura 4.51. A presença de dubletos indica fósforos magneticamente não equivalentes e ao se analisar os espectros constata-se que o derivado com dppe pertence ao sistema de spins AX enquanto o complexo com c-dppen apresenta um sistema de spins AB. O sistema AX já foi discutido anteriormente para a série *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, porém o sistema AB merece um comentário. Este tipo de sistema ocorre quando a diferença de frequência ressonante começa a se aproximar do valor da constante de acoplamento ($|v_1 - v_2| \sim J_{12}$) (GUNTHER, 1996), isto é visualizado no espectro pelo aumento das linhas internas dos dubletos em relação às externas, como é o caso do espectro mostrado na figura 4.51 (B).

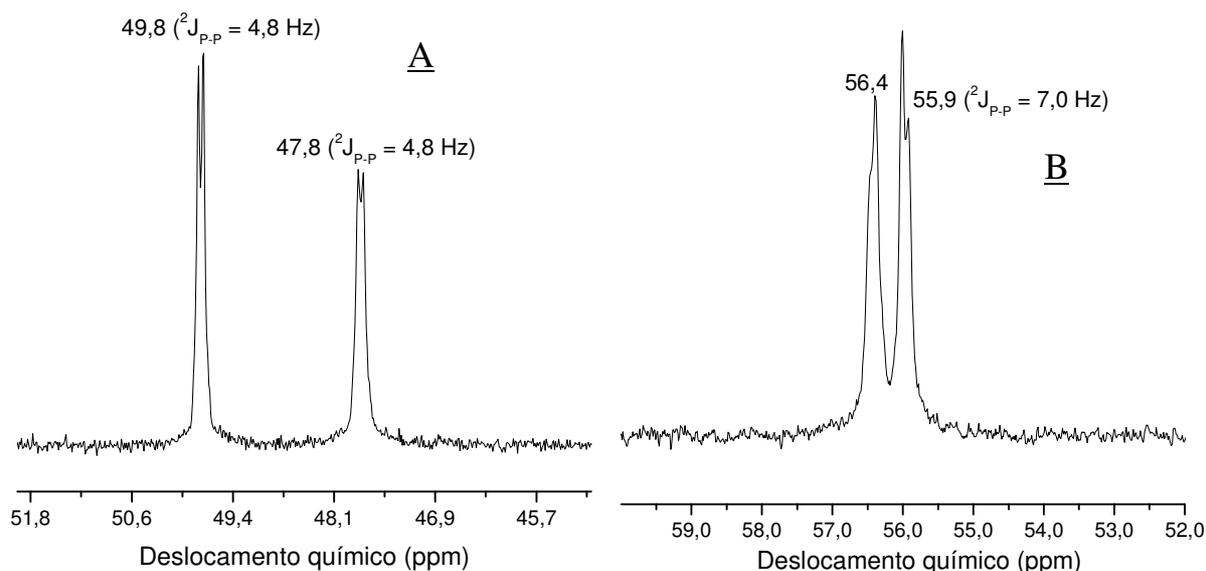


FIGURA 4.51 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{P-P})]\text{PF}_6$. (A) dppe; (B) c-dppen.

A proximidade entre os deslocamentos químicos para cada um dos fósforos de cada composto trouxe uma dúvida a respeito da estrutura obtida por difração de raios-X. A estrutura indica P *trans* a S e P *trans* a N, porém considerando a presença de dois ligantes S^- na esfera de coordenação (um formando um anel e outro monodentado) a configuração P *trans* S, P *trans* S poderia levar a fósforos com deslocamentos químicos mais próximos. Para resolver esta dúvida, foi feito espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de cristais do

[Ru(N,S)(S)(NO)(dppe)]PF₆ imediatamente após a solubilização dos mesmos em CH₂Cl₂. O espectro obtido foi idêntico ao da figura 4.51 (A), confirmando que a estrutura obtida por difração de raios-X de fato representa o material obtido na síntese.

Comparando-se os deslocamentos químicos entre os compostos nota-se que os fósforos do composto com *c*-dppen são mais desprotegidos que o do complexo com dppe, fato que sempre ocorre ao se comparar estas duas bifosfinas coordenadas na forma quelada, devido a deslocalização eletrônica adicional promovida pela dupla ligação da cadeia entre os fósforos da *c*-dppen.

Os espectros no UV/vis dos complexos [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF₆, figura 4.52, são bastante semelhantes entre si, tanto em número e formato de bandas, quanto em energia e valores de absorvidade molar conforme visto pelos resultados da tabela 4.16. As atribuições foram feitas comparativamente aos espectros dos precursores, do ligante livre ‘SpymeMe₂’ e dos complexos [Ru(2-pyS)₂(P-P)].

O espectro do ligante livre é dependente do solvente utilizado uma vez que solventes mais polares favorecem a forma tiona ($\lambda_{\text{max}} = 217, 289 \text{ e } 355 \text{ nm}$) enquanto os apolares favorecem a forma tiol ($\lambda_{\text{max}} = 213, 238 \text{ e } 275 \text{ nm}$) (MARTOS-CALVENTE *et al.*, 2003). Quando coordenado o ligante se apresenta na forma tionato, que se assemelha à forma tiona devido ao caráter de múltipla ligação do grupo C=S em ambas as situações. Desta maneira algumas transições ($\pi \rightarrow \pi^*$) presentes no ligante livre devem ocorrer no mesmo coordenado.

Os complexos [Ru(2-pyS)₂(P-P)] apresentam uma banda bem definida em torno de 315 nm ($\epsilon = 13500$) e dois ombros na região do visível, em aproximadamente 390 ($\epsilon = 2500$) e 440 nm ($\epsilon = 700$) (LOBANA & SINGH, 1995; VON POELHSITZ, 2001). Já os complexos precursores apresentam banda bem definida em 250 nm ($\epsilon = 30000$) e bandas no visível em aproximadamente 358 ($\epsilon = 2000$) e 450 nm ($\epsilon = 300$) (VON POELHSITZ, 2001).

Considerando o apresentado serão feitas as atribuições das bandas dos novos complexos. A banda na região do ultravioleta (~250 nm) com alto valor de absorvidade molar se refere às transições intraligante ($\pi \rightarrow \pi^*$) tanto da bifosfina quanto do ligante ‘SpymeMe₂’. O ombro observado em 282 nm para o [Ru(N,S)(S)(NO)(dppe)]PF₆ é atribuído a uma mistura de transições envolvendo combinação de orbitais π dos ligantes (fosfina e ‘SpymeMe₂’) para os orbitais d, ou seja, uma TCLM. Possivelmente no complexo com *c*-dppen esta banda esteja encoberta pela banda mais intensa.

Em torno de 328 nm aparece uma banda atribuída à transição intraligante ($\pi \rightarrow \pi^*$) do grupo C=S. Esta atribuição encontra apoio no deslocamento sofrido por esta banda

quando comparada com o ligante livre, cerca de 30 nm para maior energia. Ao coordenar-se via S a ordem de ligação C=S deve diminuir como consequência da transferência de elétrons para o Ru. Assim a densidade eletrônica em orbitais ligantes de grupo C=S é diminuída e a excitação torna-se mais energética. Deve-se ressaltar, entretanto, que esta banda não deve ser pura e provavelmente envolve combinações de orbitais π dos ligantes (fosfina e 'SpymMe₂') para o orbital π^* do NO bem como para orbitais d do metal.

A banda na região do visível, em torno de 404 nm, é atribuída a transição de TCML dos orbitais $d\pi$ do Ru(II) para os orbitais π^* da tiona. Os valores de ϵ encontrados são característicos para transições de transferência de carga o que possivelmente leve ao encobrimento de alguma transição para orbitais π^* do NO.

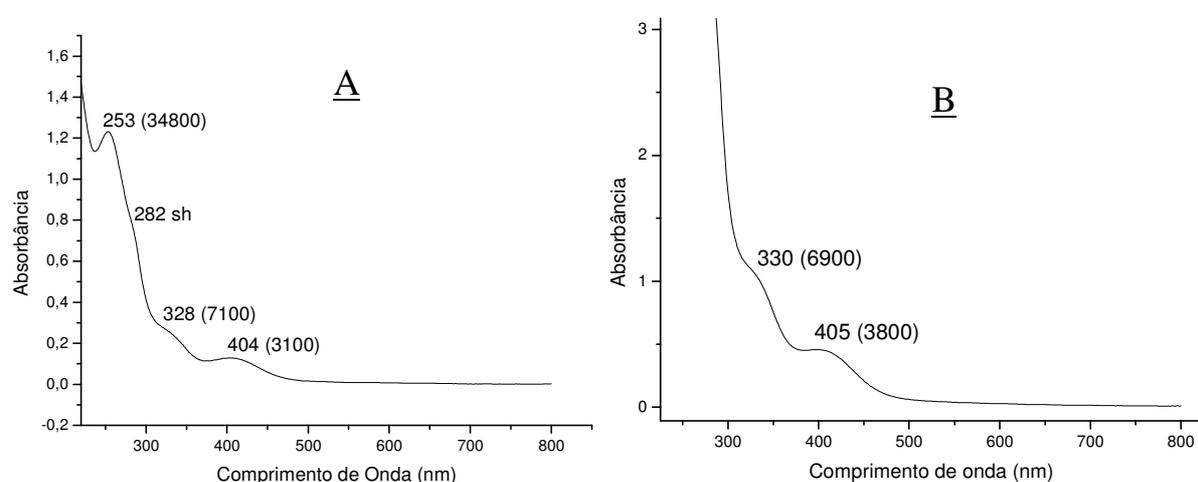


FIGURA 4.52 - Espectro eletrônico do [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF₆ em CH₂Cl₂. (A) dppe ($3,53 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹); (B) c-dppen ($1,45 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹).

TABELA 4.17 - Resultados dos espectros UV/vis para os complexos [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF₆, P-P = dppe ou c-dppen.

Complexo	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Transição
dppe	253	34800	$\pi \rightarrow \pi^*$
	282 (ombro)	---	TCLM
	328	7100	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=S) + TCIL + TCLM
	404	3100	TCML + TCIL
c-dppen	249	26500	$\pi \rightarrow \pi^*$
	330	6900	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C=S) + TCIL + TCLM
	405	3800	TCML + TCIL

A espectrometria de massas foi uma importante ferramenta para a proposição da composição da esfera de coordenação antes da resolução da estrutura cristalina. Os

espectros de massa obtidos são mostrados na figura 4.53 e apresentam como característica o pico do íon molecular que carrega a “impressão digital” do Ru devido aos vários picos m/z adjacentes correspondentes à distribuição isotópica do ^{104}Ru (18,7%), ^{102}Ru (31,6%), ^{101}Ru (17,0%), ^{100}Ru (12,6%), ^{99}Ru (12,7%), ^{98}Ru (1,88%) e ^{96}Ru (5,52%) (TOMA *et al.*, 2005). A distribuição isotópica experimental foi comparada com a teórica ocorrendo grande semelhança, o que confirma as estruturas propostas.

O pico base corresponde ao pico do íon molecular, $[\text{M-PF}_6]^+$, ocorrendo com $m/z = 808$ e 806 , respectivamente para os complexos com dppe e c-dppen. A diferença de duas unidades de massa corresponde aos dois hidrogênios a menos da bifosfina c-dppen em relação a dppe. Nas condições experimentais utilizadas não se observaram fragmentações significativas.

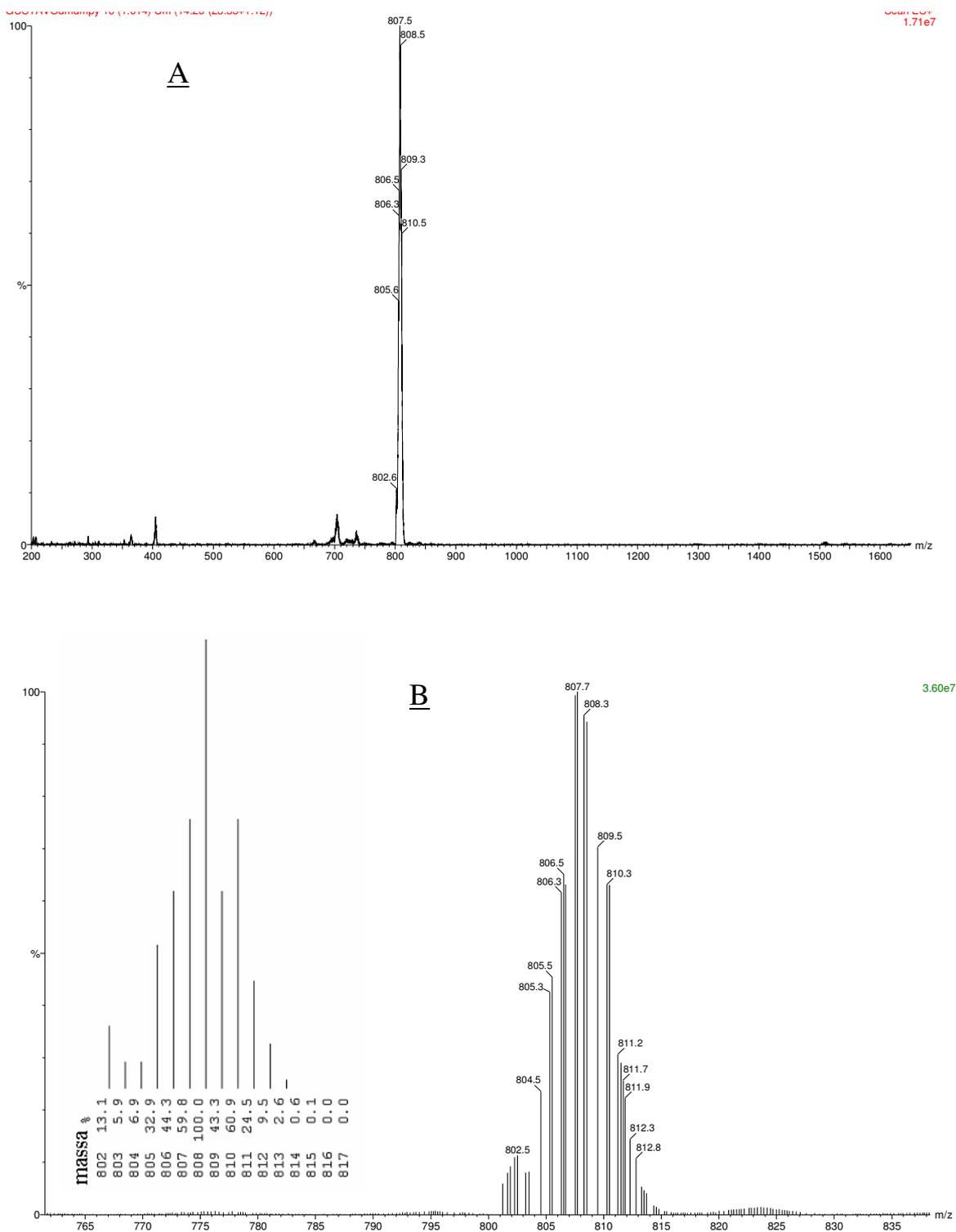
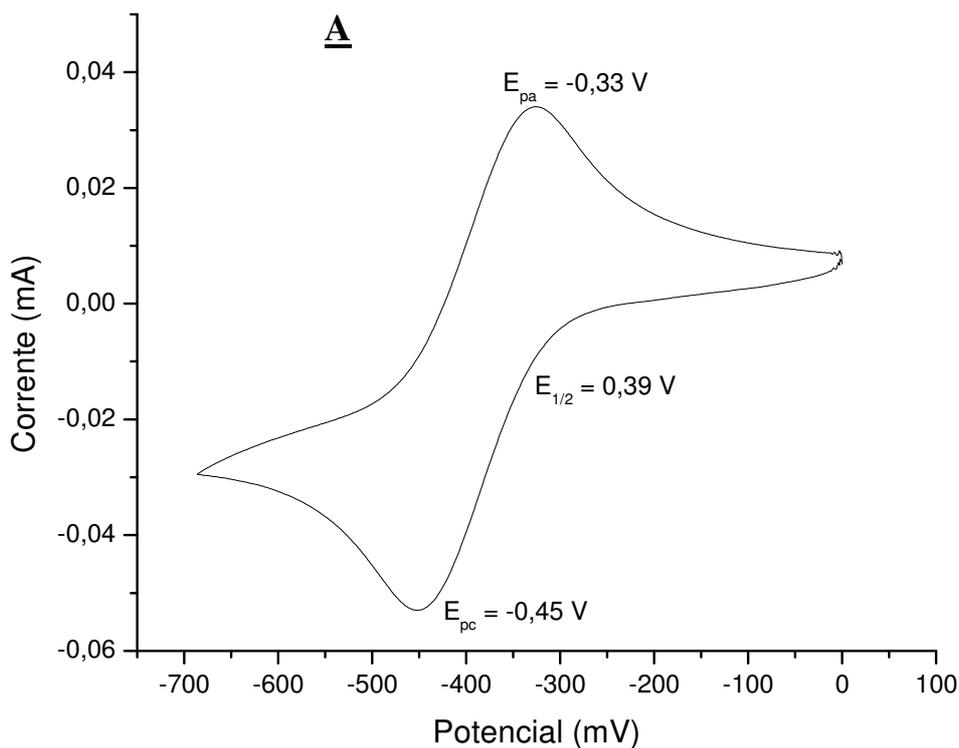


FIGURA 4.53 - Espectro de massa do $[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{dppe})]\text{PF}_6$. (A) região de m/z: 200 a 1600. (B) região de m/z: 760 a 840.

4.2.3 - Caracterização eletroquímica

O comportamento eletroquímico dos complexos $[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{P-P})]\text{PF}_6$ é apresentado na figura 4.54. Como encontrado para a grande maioria dos nitrosilo complexos a eletroquímica é dominada por processos ocorrendo sobre o ligante NO^+ . Para estes complexos a redução $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+ / \text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$ ocorre como um par reversível e seguindo-se a varredura no sentido catódico observa-se uma nova redução, desta vez irreversível, atribuída a segunda redução do NO^+ . A irreversibilidade é atribuída à instabilidade do fragmento $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^-$ como observado para vários complexos na literatura (CALLAHAN & MEYER, 1977; HIRANO *et al.*, 2001). Continuando a varredura no sentido anódico uma nova onda surge com $E_{\text{pa}} = 0,03$ V para o c-dppen, esta é dependente da segunda redução do NO. Não foram realizados estudos adicionais para atribuir este processo, porém deve-se tratar de processo envolvendo o Ru de espécies sem NO coordenado.



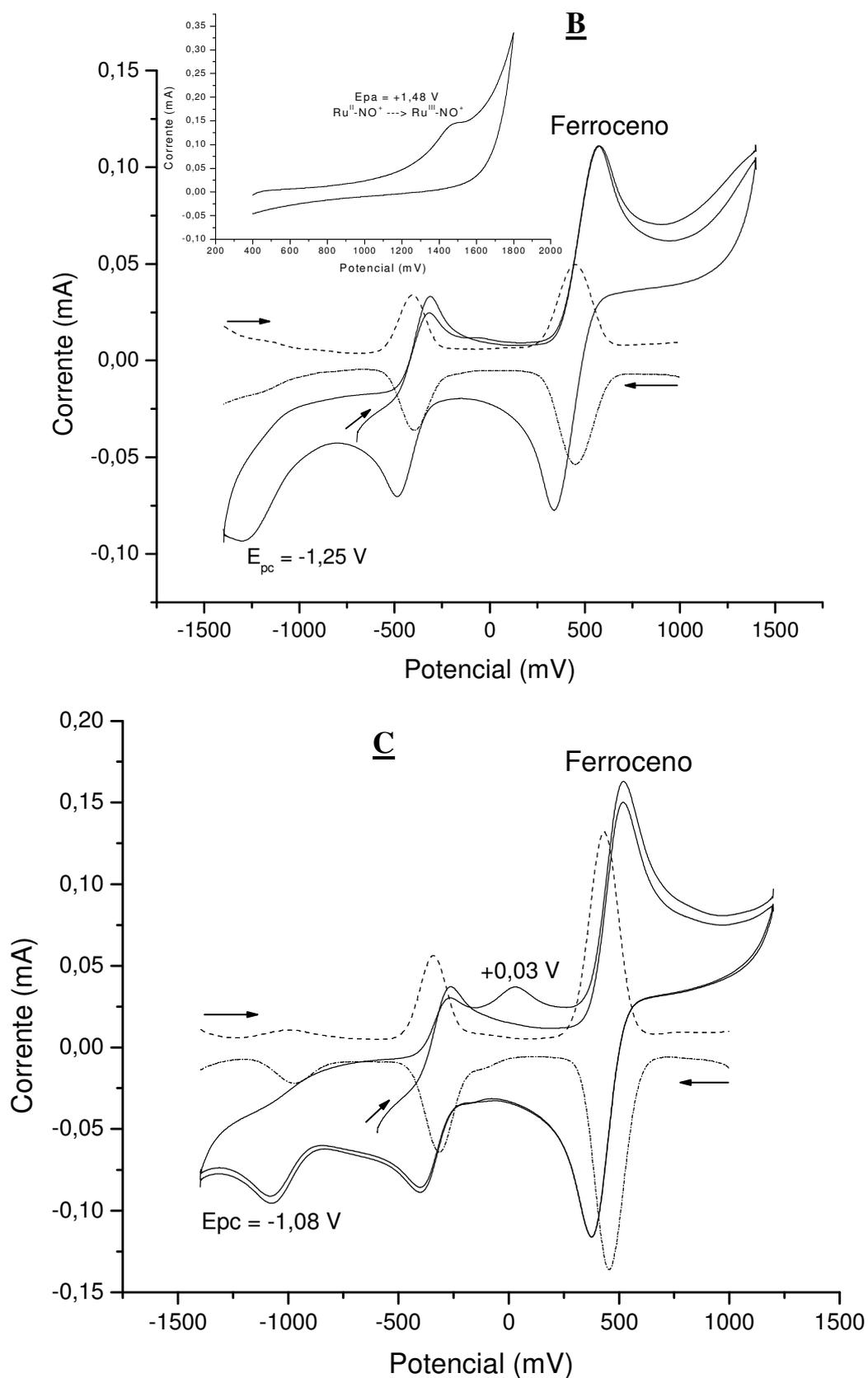


FIGURA 4.54 - Voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial para os complexos $[Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF_6$ em CH_2Cl_2 (vs Ag/AgCl). (A) e (B) dppe; (C): c-dppen.

Se comparado com os precursores *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)] o processo (Ru-NO⁺ / Ru-NO⁰) ocorre em potencial menos negativo e é reversível nos derivados [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF₆, o que pode ser entendido pela presença dos ligantes ‘SpymMe₂’ que apresentam capacidade π receptora no lugar dos três cloretos apenas doadores. Com isso a redução do NO⁺ fica mais acessível e se torna reversível, uma vez que o NO⁰ formado encontra um caminho para distribuir a densidade eletrônica adicional. O potencial Ru^{II} / Ru^{III} é irreversível e ocorre em +1,45 V para o complexo com dppe, não sendo observado para o derivado com c-dppen. Este alto potencial de oxidação do Ru^{II} é reflexo da acidez π do NO⁺ estabilizando o centro metálico, porém é mais baixo que o observado para o *fac*-[RuCl₃(NO)(dppe)]. A tabela 4.18 apresenta os valores para os processos em ambos os complexos.

TABELA 4.18 - Resultados de voltametria cíclica para os complexos [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF₆ (100 mV.s⁻¹ - vs Ag/AgCl).

P-P	E _{1/2} [*]	E _{pc} [#]	E _{pa} [§]
dppe	-0,39	-1,25	+1,48
c-dppen	-0,33	-1,08	não observado

*Ru^{II}-NO⁺ / Ru^{II}-NO⁰ ; #Ru^{II}-NO⁰ → Ru^{II}-NO⁻ ; §Ru^{II}-NO⁺ → Ru^{III}-NO⁺

A correlação entre vNO e o potencial de redução do NO⁺, neste caso E_{1/2} por se tratarem de processos reversíveis, também foi encontrada para os complexos de fórmula geral [Ru(N,S)(S)(NO)(P-P)]PF₆ da mesma forma que anteriormente mostrado neste trabalho para a série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)]. Entretanto tal correlação não se encaixa na apresentada na figura 4.38, uma vez que a esfera de coordenação foi profundamente alterada. Tomando-se na literatura dados para vários nitrosilos de rutênio contendo ligantes bipyridínicos e adicionando-os os novos dados foi encontrado uma boa correlação linear, ilustrada na figura 4.55, juntamente com a correlação da série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], para fins de comparação.

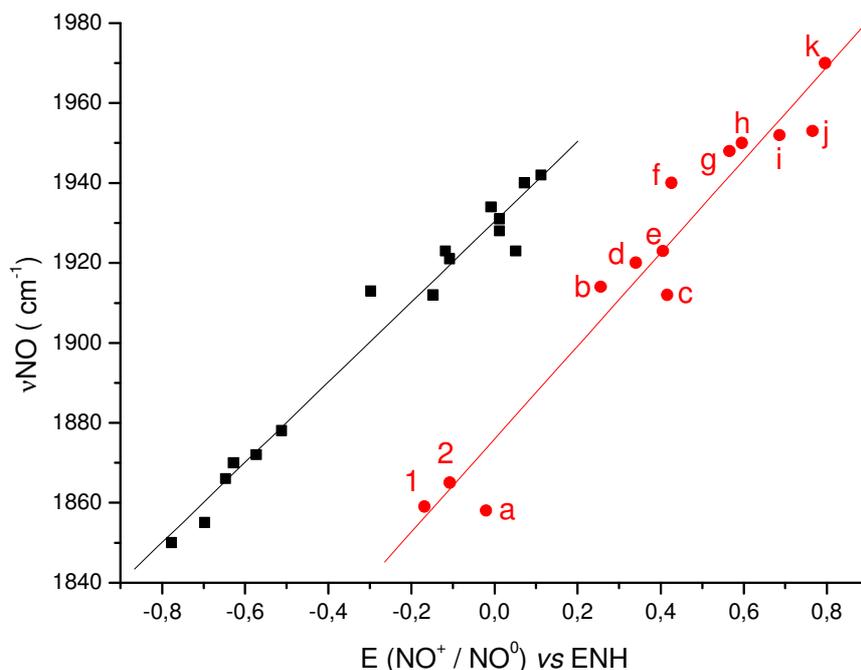


FIGURA 4.55 - Correlação entre νNO e $E_{1/2}(\text{RuNO}^+/\text{RuNO}^0)$ para os complexos $[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{P-P})]^+$ (VON POELHSITZ *et al.*, 2005) ($R = 0,97$): 1 (dppe), 2 (c-dppen) e complexos de rutênio da literatura: (a) $[\text{Ru}(\eta^2\text{-phpy})(\text{trpy})(\text{NO})]^{2+}$, (b) *cis*- $[\text{Ru}(\text{acac})(\text{terpy})(\text{NO})]^{2+}$, (c) *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{2+}$, (d) $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bpydip})]^{2+}$, (e) *cis*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{bipy})_2(\text{NO})]^{2+}$, (f) *cis*- $[\text{RuCl}(\text{bipy})_2(\text{NO})]^{2+}$, (g) *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{bipy})_2(\text{NO})]^{2+}$, (h) *cis*- $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{NO})(\text{NH}_3)]^{2+}$, (i) $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bipy})(\text{NO})]^{3+}$, (j) *cis*- $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})(\text{NO})]^{3+}$, (k) *cis*- $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO})]^{2+}$. Condições experimentais: VC em CH_3CN , exceto para **1**, **2** e **b** em CH_2Cl_2 . IV em KBr para **a**, **b**, **c**, **d**, **f** e **k**, para **g** em acetona, para **e**, **h**, **i** e **j** em CH_3CN e para **1** e **2** em CH_2Cl_2 .

Nota-se no gráfico da figura 4.55 que a maioria dos complexos da literatura apresentam νNO acima de 1910 cm^{-1} e conseqüentemente um NO com alto caráter NO^+ . Os novos pontos adicionados vêm ocupar o extremo inferior da correlação correspondendo ao νNO em menor energia e conseqüentemente um potencial de redução mais catódico. Este fato é bastante interessante, pois permite expandir a faixa de linearidade atualmente encontrada na literatura.

É de interesse comparar a equação da reta de ambos os gráficos da figura 4.55:

$$\begin{aligned}
 & \textit{fac}\text{-}[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})] + \textit{trans}\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{L})]^{3+} \\
 & \nu_{\text{NO}} = 100,3 \times E_{\text{pc}}(\text{RuNO}^+/\text{RuNO}^0) + 1930,3 \quad (R = 0,99) \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$[\text{Ru}(\text{N,S})(\text{S})(\text{NO})(\text{P-P})]^+ + [\text{Ru}(\text{L})(\text{bipy})_2(\text{NO})]^{n+}$$

$$v_{\text{NO}} = 116 \times E_{1/2}(\text{RuNO}^+/\text{RuNO}^0) + 1876 \quad (R = 0,97) \quad (5)$$

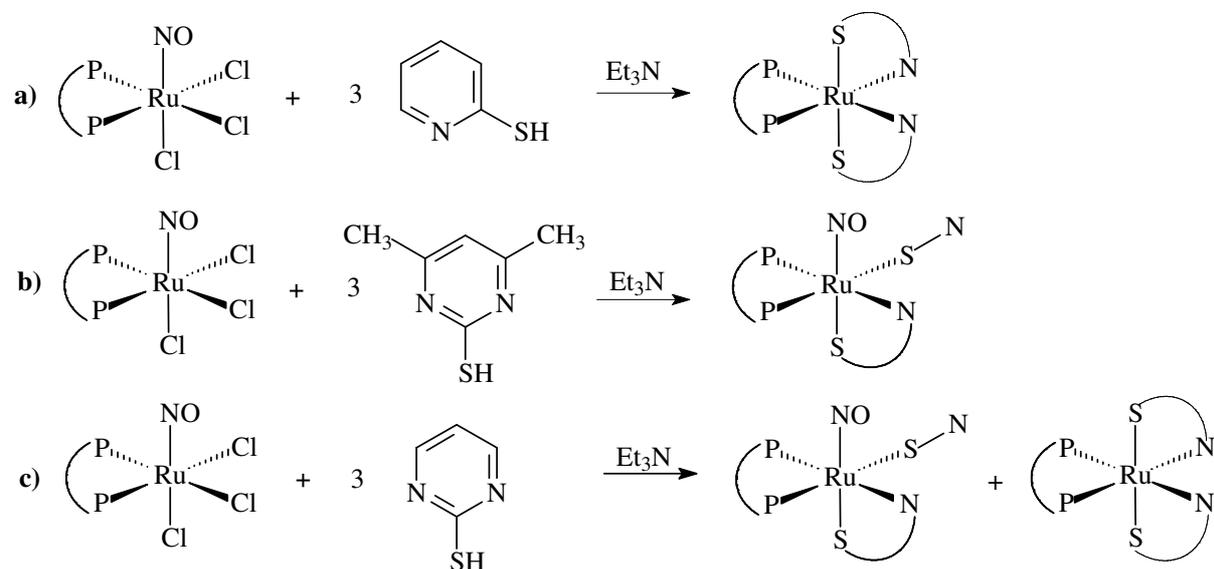
O coeficiente linear, que corresponde ao valor de v_{NO} para um complexo que apresente o potencial de redução do NO^+ em 0,0 V (*vs* ENH), é significativamente diferente entre as duas séries, chegando a 54 cm^{-1} . Levando-se em conta a faixa de potenciais que cada série contempla encontra-se: -0,8 a +0,1 e -0,2 a +0,8V o que indica um intervalo de coincidência entre as duas séries de -0,2 a +0,1 V. Calculando-se os valores de v_{NO} destes potenciais para cada série, encontram-se os intervalos de: 1910 a 1940 e 1853 a 1888. Observa-se que não ocorre sobreposição entre os intervalos de v_{NO} .

Nota-se que os dois conjuntos de pontos formam séries independentes, porém com inclinações semelhantes. Para o mesmo valor de v_{NO} são encontradas diferenças de potenciais que chegam a 500 mV entre complexos de cada uma das séries. Para entender esta diferença deve-se considerar que o potencial de redução é uma medida da facilidade de se adicionar um elétron, neste caso, sobre o orbital π^* do NO^+ . Porém os orbitais do NO^+ estão intimamente associados aos orbitais do metal de tal maneira que se pode supor uma deslocalização eletrônica quando elétrons são adicionados. Neste sentido o potencial de redução do NO^+ será fortemente dependente das propriedades eletrônicas dos co-ligantes, sendo que a presença de uma esfera de coordenação primordialmente de co-ligantes com capacidade doadora tornará a redução do NO^+ mais difícil enquanto a presença de ligantes com efeito retirador π facilitarão a redução do NO^+ . De fato, isto é representado pelos gráficos da figura 4.55 nos quais complexos contendo cloretos ou amônias na esfera de coordenação apresentam o potencial mais negativo para a redução do NO^+ enquanto complexos contendo fosfinas e ligantes N-heterocíclicos tornam o potencial de redução do NO^+ mais acessível.

4.2.4 - Comparação da reatividade em função do ligante N-S

O produto obtido na reação do ligante ‘SpymMe₂’ com os precursores *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], cuja caracterização foi mostrada neste capítulo, foi diferente do esperado, baseado no conhecimento prévio de reação similar utilizando-se a 2-mercaptopiridina. Buscando melhor entender este comportamento foi feita uma reação com o ligante 2-mercaptopirimidina, análogo ao ‘SpymMe₂’, porém sem os substituintes metila no anel. Isto

foi feito considerando que os fatores estéricos poderiam ser os responsáveis pelas diferenças observadas e ilustradas no esquema 3.



Esquema 3 - Reatividade da série *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ com tions N-heterocíclicas.

Foi possível mostrar por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que as reações com 2-mercaptopyrimidina, nas mesmas condições experimentais das reações **a** e **b**, levaram a formação de uma mistura de produtos contendo tanto a espécie com dois ligantes quelados como a espécie com NO, além de outros produtos minoritários não identificados e não observados para as reações **a** e **b**. Com isto foi possível demonstrar que, de fato, o fator estérico promovido pelas metilas é responsável pela impossibilidade do segundo ligante ‘SpymMe2’ se coordenar na forma quelada nos complexos estudados neste trabalho. Acreditamos que a presença das metilas dificulte a etapa do mecanismo que envolve o deslocamento do NO coordenado, o que leva a formação do produto descrito em **b**. Isto porque recentes estudos em nosso laboratório (TEIXEIRA, L.R., trabalho não publicado) mostraram por difração de raios-X a existência da espécie $[\text{Ru}(\text{dppp})(\text{‘SpymMe’})_2]$, com duas moléculas do ligante na forma quelada. Considerando as reações **a** e **c** nota-se que apenas a presença do segundo nitrogênio no anel já é suficiente para provocar uma limitação na capacidade de duas moléculas do ligante tiona se coordenarem de forma bidentada, o que reforça a idéia de que o deslocamento do NO seja a etapa afetada por fatores estéricos.

4.3 - Estudos envolvendo os complexos $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$, P-P = dppe ou c-dppen

Os complexos $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$, P-P = dppe ou c-dppen, foram sintetizados anteriormente em nosso laboratório em uma colaboração com o trabalho de mestrado de ZAMPIERI (2001). Os complexos foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas e por voltametria cíclica que permitiram adquirir um bom conhecimento dos mesmos (ZAMPIERI *et al.*, 2002). Continuando os estudos com estes complexos desenvolveu-se uma rota sintética alternativa para o $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$ que permitiu a obtenção do derivado com ^{15}NO . Os estudos eletroquímicos foram ampliados, avaliando-se o efeito do solvente sobre o comportamento do NO^+ coordenado bem como foram realizadas eletrólises com o intuito de caracterizar a espécie de NO^0 formada após a redução do NO^+ . Para auxiliar estes estudos a redução química foi realizada o que permitiu identificar a espécie de NO^0 coordenada. Foi estudado o comportamento fotoquímico do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_3CN e CH_2Cl_2 e avaliada a reatividade de ambos os complexos com o nucleófilo azida. É relevante mencionar que alguns experimentos foram realizados apenas para o $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$, uma vez que o análogo com c-dppen apresenta solubilidade muito menor, o que causaria dificuldades experimentais.

4.3.1 - Síntese e caracterização espectroscópica do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$

Complexos do tipo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+]$ se caracterizam por serem diamagnéticos e, portanto não apresentam sinais no espectro de RPE. Entretanto ao se obter este espectro para o $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ observou-se um sinal típico do fragmento $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0]$. Os espectros obtidos tanto no estado sólido quanto em solução de metilglicol se apresentam aproximadamente axiais ($g_{1,2} \cong 2,00$, $g_3 < 2,00$). O espectro no estado sólido apresenta linhas estreitas e ausência de hiperfinas devido ao efeito de troca, que ocorre inclusive em radicais livres no estado sólido. O espectro pode ser obtido utilizando-se valores de $g_{\parallel} = 1,8754$ e $g_{\perp} = 1,9979$, os espectros simulado e experimental são apresentados na figura 4.56. Já no espectro obtido em solução observam-se as hiperfinas, entretanto a maioria dos picos hiperfinos visíveis não podem ser “plotados” considerando um modelo de hiperfinas somente do ^{14}N . Um resultado razoável é obtido assumindo os spins: 1 ^{14}N ($I = 1$) + 2 ($S = \frac{1}{2}$) (presumivelmente ^{31}P). A simulação mostra que a região de desdobramento de g_y tem sucesso somente se dois spins $S = \frac{1}{2}$ são assumidos. Os parâmetros obtidos para este espectro são: g_x

= 1,985; $g_y = 2,016$; $g_z = 1,873$, com $A_x = 20$ e 10 G; $A_y = 3$ e 20 G; $A_z = 3$ e 10 G, respectivamente para ^{14}N e ^{31}P . Os espectros de RPE são mostrados na figura 4.56.

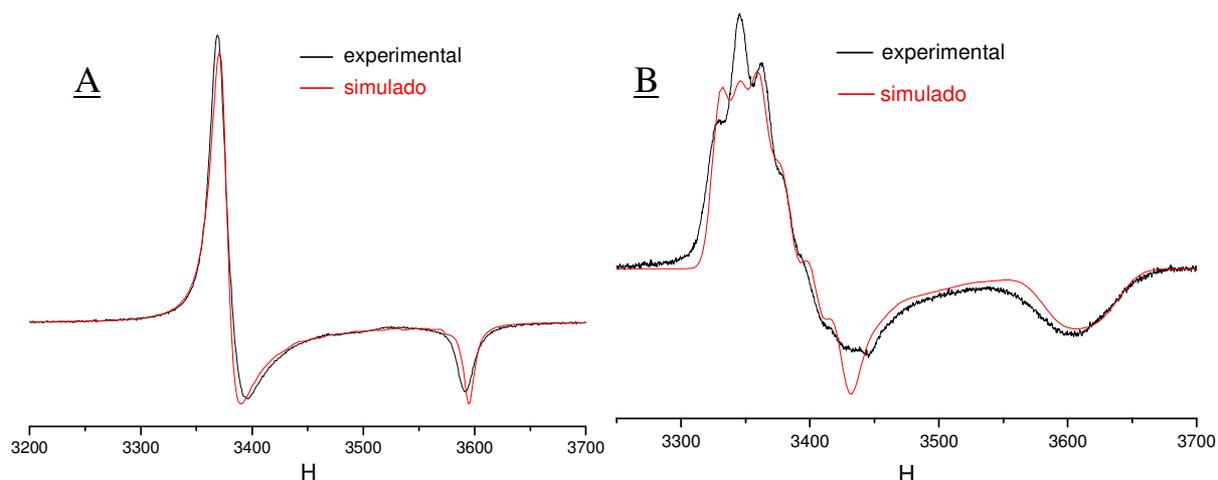


FIGURA 4.56 - Espectro de RPE do $[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{dppe})_2]^+$ no estado sólido e em solução de metilglicol a 77 K.

Complexos de Ru(II) contendo NO^0 identificados por RPE até há alguns anos eram pouco relatados, sendo o exemplo mais marcante o complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{bipy})_2]^+$ (CALLAHAN & MEYER, 1977). Recentemente um artigo descrevendo a teoria envolvida no paramagnetismo do NO^0 coordenado ao Ru(II), classificou os complexos deste tipo de raros (McGARVEY *et al.*, 2000). Entretanto, muitos relatos têm sido feitos de complexos de Ru(II)- NO^0 identificados por RPE (WANNER *et al.*, 2001; ZAMPIERI, *et al.*, 2002; DIVERSI *et al.*, 2003; SERLI *et al.*, 2003; CHANDA *et al.*, 2005; SAUAIA *et al.*, 2005).

Para fins de comparação com os dados deste trabalho são apresentados valores de g para outros complexos da literatura. Por exemplo: $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{2+}$ (McGARVEY *et al.*, 2000): $g_x = 1,995$; $g_y = 2,035$; $g_z = 1,883$; $A_x = 32,1$ G ; $A_y = 17$ G e $A_z = 15$ G; e $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{depe})_2](\text{PF}_6)_2$ (McGARVEY *et al.*, 2000): $g_x = 1,984$; $g_y = 2,010$; $g_z = 1,888$; $A_x = 35$ G ; $A_y = 18$ G e $A_z = 19$ G.

O que a princípio indica a presença de impurezas no complexo em questão, do ponto de vista da química de coordenação do NO é um resultado bastante relevante, uma vez que existem poucos relatos de complexos de rutênio no estado sólido apresentando NO^0 coordenado. Destaca-se, por exemplo, o $[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{bipy})_2]\text{I}$ (CALLAHAN & MEYER, 1977) e recentemente a obtenção dos complexos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{L})(\text{NO}^0)](\text{PF}_6)_2$, L = py, 4-Mepy e 4-acpy (SAUAIA *et al.*, 2005). Normalmente a obtenção de NO^0 coordenado é feita pela redução do respectivo complexo contendo NO^+ *in situ* no tubo de RPE e a medida realizada imediatamente, como feito para a obtenção dos espectros citados da literatura.

Considerando esta dificuldade experimental e que a redução do NO^+ poderia ter sido promovida pelo excesso de bifosfina utilizada na reação de síntese do $\text{trans-[RuCl(NO)(dppe)}_2\text{]}^{2+}$ buscou-se uma rota sintética alternativa que evitaria esta etapa. Para isto utilizou-se o $\text{cis-[RuCl}_2(\text{dppe})_2\text{]}$ como precursor em uma reação bifásica com excesso de $\text{NaNO}_2 / \text{HCl } 0,1 \text{ M}$, que permitiu a obtenção do composto pretendido. O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apresentou um singlete em cerca de 40 ppm, indicando a geometria *trans* do complexo.

O espectro de RPE do composto obtido por esta rota de síntese não apresenta sinais, indicando a pureza do composto obtido em espécies do tipo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+]$.

É interessante comparar os espectros no IV na região do νNO , nos quais pode-se observar para o composto que apresenta a espécie NO^0 uma banda bem definida e um ombro em menor energia enquanto o complexo da síntese nova apresenta uma banda bem definida e simétrica, conforme ilustrado na figura 4.57, sendo a única diferença entre os espectros considerados.

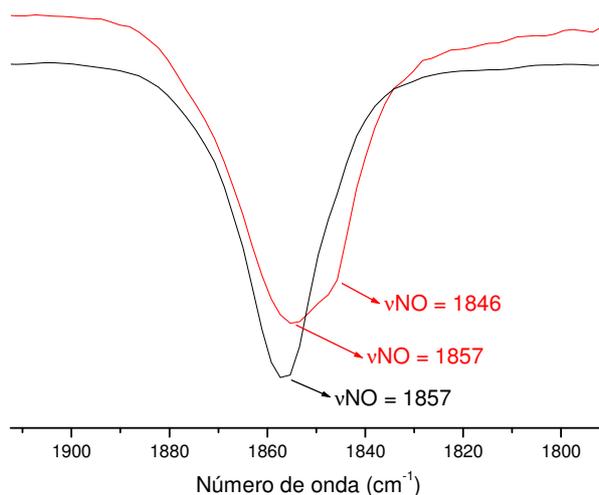


FIGURA 4.57 - Sobreposição dos espectros no IV na região do νNO para o complexo $\text{trans-[RuCl(NO)(dppe)}_2\text{]}^{2+}$ obtido por diferentes sínteses.

A banda de νNO^0 é esperada ocorrer em menor frequência, como observado para o $\text{cis-[RuCl(NO)(bipy)}_2\text{]}^{2+/+}$ (CALLAHAN & MEYER, 1977), cujo νNO^+ e νNO^0 são respectivamente 1925 e 1611 cm^{-1} , ou seja, o $\Delta\nu = 314 \text{ cm}^{-1}$. A não observação de uma banda para o νNO^0 no $\text{trans-[RuCl(NO)(dppe)}_2\text{]}^{2+}$ que apresenta sinal de NO^0 no RPE deve ser reflexo da baixa concentração da impureza, entretanto a quantidade presente acaba por alargar a banda correspondente ao νNO^+ , como visto na figura 4.57.

Está descrito na literatura que o νNO^0 ocorre muito próximo ao do νNO^+ , como para os complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{hedta})(\text{NO}^+)]^-$ ($\nu\text{NO} = 1846 \text{ cm}^{-1}$) e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{hedta})(\text{NO}^0)]^{2-}$ ($\nu\text{NO} = 1858 \text{ cm}^{-1}$) (CHEN *et al.*, 1999). A justificativa dos autores baseia-se nos diferentes modos de coordenação do NO^+ e NO^0 , a primeira sendo linear e a outra angular. A retrodoação será maior do $\text{Ru}(\text{II})$ para o NO^+ em virtude de sua carga positiva e ausência de elétrons em orbitais antiligantes, quando comparado com a neutralidade e um elétron antiligante repulsivo do NO^0 . Quando a sobreposição dos orbitais é boa para $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+$, a doação de densidade $d\pi$ aumenta a doação σ do NO^+ . Isto esvazia a densidade de ligação σ entre o N e O, bem como reduz a densidade eletrônica da ligação π . A menor sobreposição e contato angular requerido pelo ligante NO^0 resultam em muito menor transferência de densidade $d\pi$ do Ru^{II} para o NO^0 , que já tem um elétron π^* . Retrodoação adicional é desfavorecida em relação ao NO^+ , e a menor carga formal deixada no centro de Ru^{II} têm um menor efeito polarizante no par σ doado do NO^0 do que um centro de Ru^{III} tem sobre o NO^+ coordenado. O resultado é que a ordem de ligação para o NO^0 coordenado é muito próxima do encontrado para o NO^+ .

Alguns outros complexos cuja redução foi acompanhada por espectroeletrouquímica na região do IV também sugerem valores apenas ligeiramente menores para o νNO^0 em relação ao νNO^+ , por exemplo, *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{2+/+}$ ($\Delta\nu = 22 \text{ cm}^{-1}$) (LANG *et al.*, 2000 e FERREIRA, 2004), *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bpydip})]^{2+/+}$ ($\Delta\nu = 30 \text{ cm}^{-1}$) (de SOUZA *et al.*, 2003) e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dmgH})_2]^{0/-1}$ ($\Delta\nu = 23 \text{ cm}^{-1}$) (BAGATIN & TOMA, 1996). Já o complexo $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{dpk})(\text{NO})]^{3+/2+}$ (SARKAR *et al.*, 2005) apresenta comportamento oposto com o $\Delta\nu = 294 \text{ cm}^{-1}$. Para o *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+/+}$, como será mostrado adiante, o $\Delta\nu = 174 \text{ cm}^{-1}$. Claramente existe uma diferença muito grande entre os nitrosilos de rutênio mencionados, sendo possível dividi-los em dois grupos: o primeiro onde ocorre um grande valor para o $\Delta\nu$, acima de 170 cm^{-1} e o outro no qual a variação é da ordem de 30 cm^{-1} . A redução do NO^+ coordenado a NO^0 deve ser acompanhada de uma significativa redução da ordem de ligação N-O resultando na diminuição da energia de seu estiramento, conforme bem descrito na literatura. Na tentativa de racionalizar estas diferenças buscaram-se semelhanças entre os complexos pertencentes a cada grupo e neste sentido foi observado que os compostos que apresentam menor variação no estiramento do NO quando o NO^+ passa a NO^0 são aqueles que possuem uma esfera de coordenação mais doadora visto que os valores de ΣE_L destes: *bpydip* = 0,5; *cyclam* = 0,16; *dmgH* = -0,2, comparados com os que apresentam grande variação: ΣE_L *bipy* = 0,8; *dppe* = 1,2; *terpy* = 1,31. Segundo de Souza (2003) para o complexo *bpydip* a redução do NO^+ é acompanhada por significativas

mudanças no espectro vibracional do ligante bypdip, refletindo o forte envolvimento dos ligantes NO e bypdip na estrutura eletrônica do complexo de tal maneira que a redução do NO^+ deve ser melhor descrita como a redução do complexo como um todo. Este fato poderia explicar a pequena variação do ν_{NO} neste complexo e nos outros mostrados anteriormente.

Os espectros eletrônicos, assim como o IV, também apresentam diferenças entre a espécie com NO^0 e o complexo da nova síntese. Os espectros são apresentados na figura 4.58.

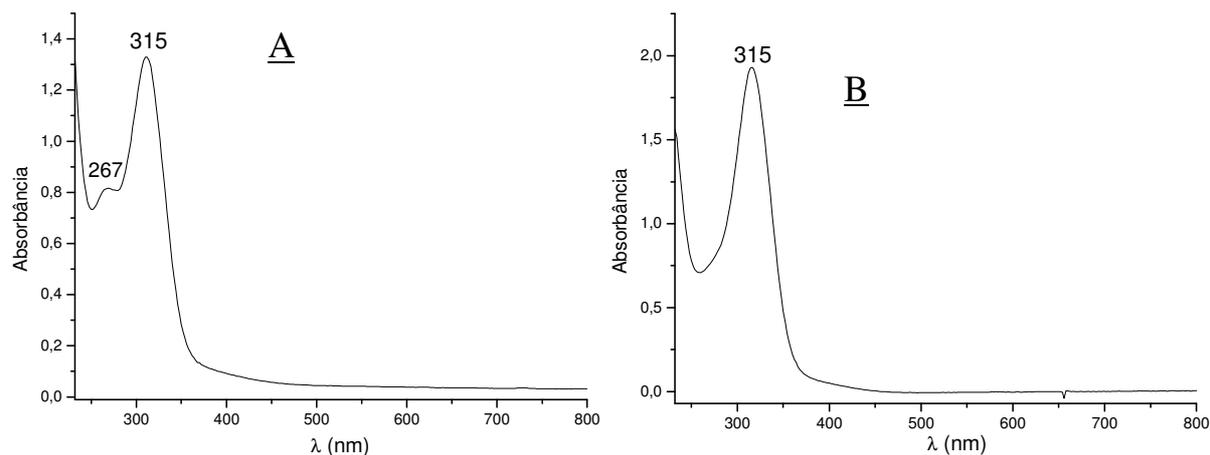
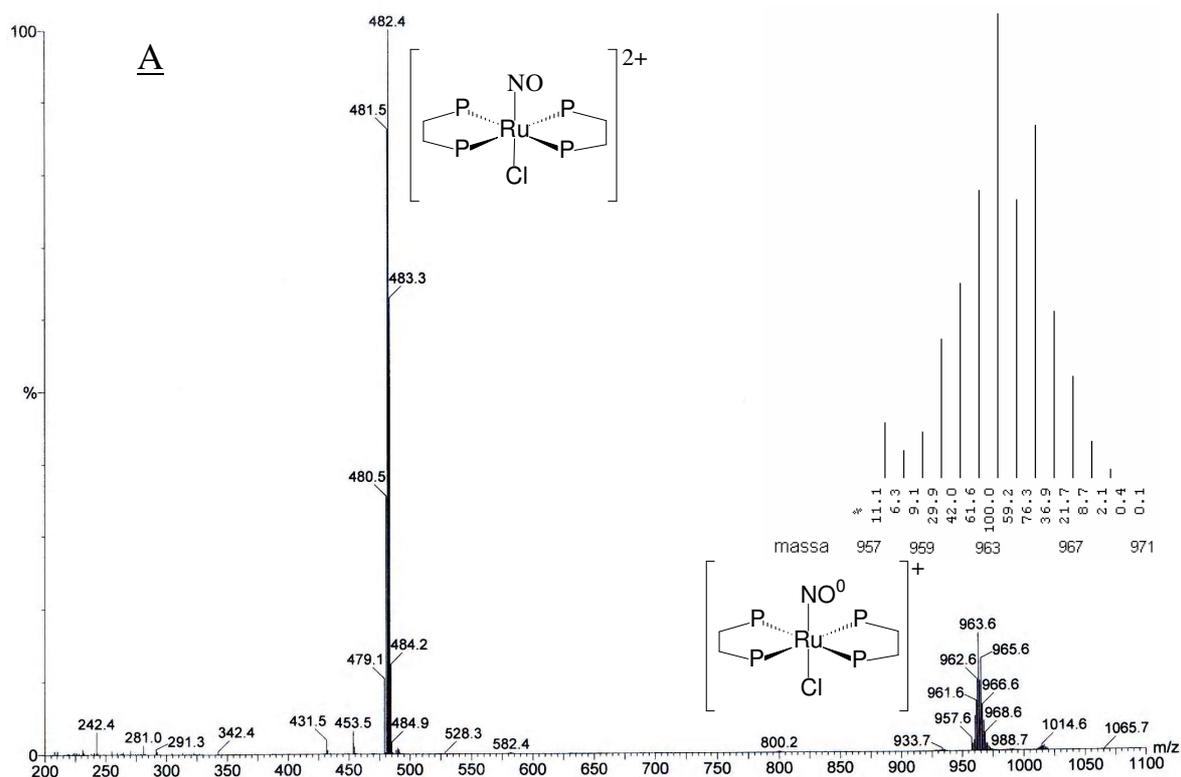


FIGURA 4.58 - Espectros eletrônicos do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_2Cl_2 . (A) amostra com sinal RPE; (B) amostra sem sinal no RPE.

Comparando-se os espectros nota-se uma banda adicional em 267 nm no composto contendo NO zero. A comprovação de que a banda em 267 nm se refere ao composto contendo NO^0 foi feita pela redução do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ com amálgama de Cd, como será mostrado mais adiante. Uma interpretação qualitativa dos espectros é feita por comparação com os espectros do $\text{fac-}[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppe})]$ (ZAMPIERI *et al.*, 2002), $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ e $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{dppe})_2]^+$ (SZCZEPURA *et al.*, 1995), bem como considerando a estrutura eletrônica calculada para o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{HPz})]$ (MALECKI *et al.*, 2005). Para complexos contendo fosfinas aromáticas é esperado na região do ultravioleta uma banda de forte intensidade referente a uma transição intraligante dos anéis aromáticos ($\pi \rightarrow \pi^*$). Tal banda é observada nos complexos tomados da literatura entre 252 e 262 nm, entretanto para o $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ não é observada, possivelmente por estar deslocada para região de maior energia, abaixo da faixa de trabalho do CH_2Cl_2 . Este efeito é promovido pelo NO que ao retirar densidade eletrônica do Ru, leva a maior doação por parte das bifosfinas e conseqüentemente a transição intraligante passa a ocorrer em maior energia. A banda a 315 nm ($\epsilon = 28000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) é atribuída a uma mistura de transições

envolvendo os orbitais ligantes das fenilas e do cloreto para orbitais d do metal (TCLM) bem como transições das fenilas e do cloreto para o orbital π^* do NO (TCIL). Um forte indício que esta transição possui envolvimento do orbital π^* do NO é o fato de que a redução do NO^+ para NO^0 leva esta banda para 267 nm, ou seja, uma variação de 48 nm para maior energia. Pode-se entender tal variação considerando que o NO^0 não é receptor π e, portanto, o centro metálico está mais rico em elétrons nesta condição e conseqüentemente as transições TCLM se tornam mais energéticas. Outra conseqüência é que a ocupação do orbital π^* do NO (NO^0) elimina a transição para este orbital, também justificando o grande deslocamento observado.

Foram obtidos os espectros de massa (ESI) dos complexos *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺ utilizando-se acetonitrila como solvente, com a detecção sendo feita no modo positivo. A figura 4.59 apresenta os espectros para o derivado com dppe e c-dppen, respectivamente, sendo os mesmos muito semelhantes entre si. Como esperado, os picos bases apareceram com $m/z = 482$ e 480 , respectivamente para dppe e c-dppen uma vez que os complexos apresentam carga +2.



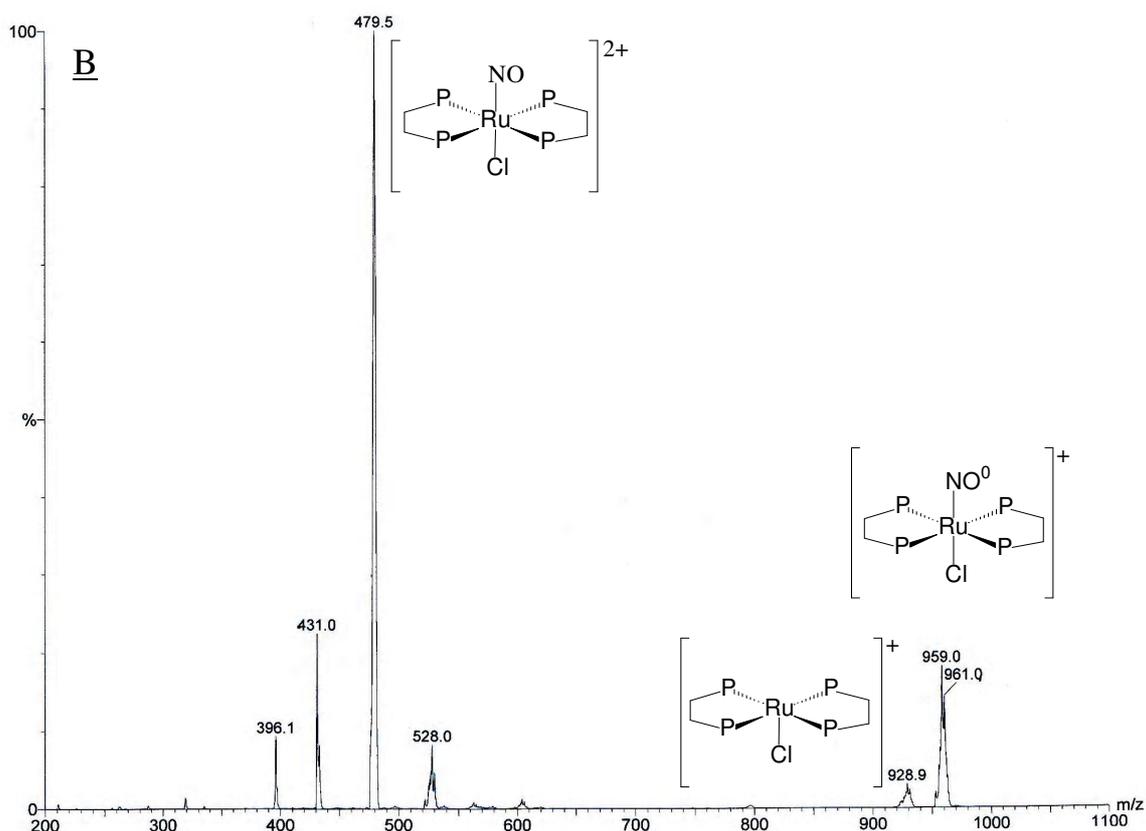
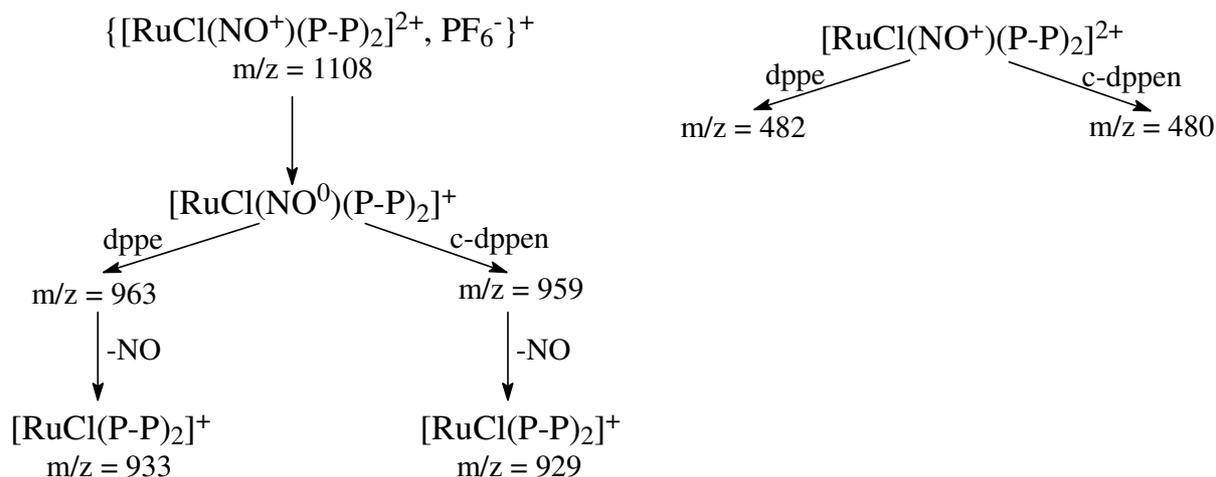


FIGURA 4.59 - Espectros de massa (ESI) para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂](PF₆)₂ em CH₃CN. (A) dppe; (B) c-dppen.

Entretanto, além do pico esperado, para ambos os compostos foram observados um conjunto de picos na região de maior *m/z* correspondendo ao complexo monocarregado. A única maneira de justificar a presença desta espécie é a formação do *trans*-[RuCl(NO⁰)(P-P)₂]⁺ que será explicada na seqüência.

É interessante mencionar que a existência da impressão digital isotópica para o rutênio permite identificar os picos que contém um centro deste metal. O pico em *m/z* = 963 foi comparado com a distribuição isotópica teórica para a formulação correspondente a esta massa. A distribuição experimental da figura 4.59 (A) relaciona-se bem com a teórica, mostrada na mesma figura.

O esquema 4 ilustra os caminhos de fragmentação observados para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺.

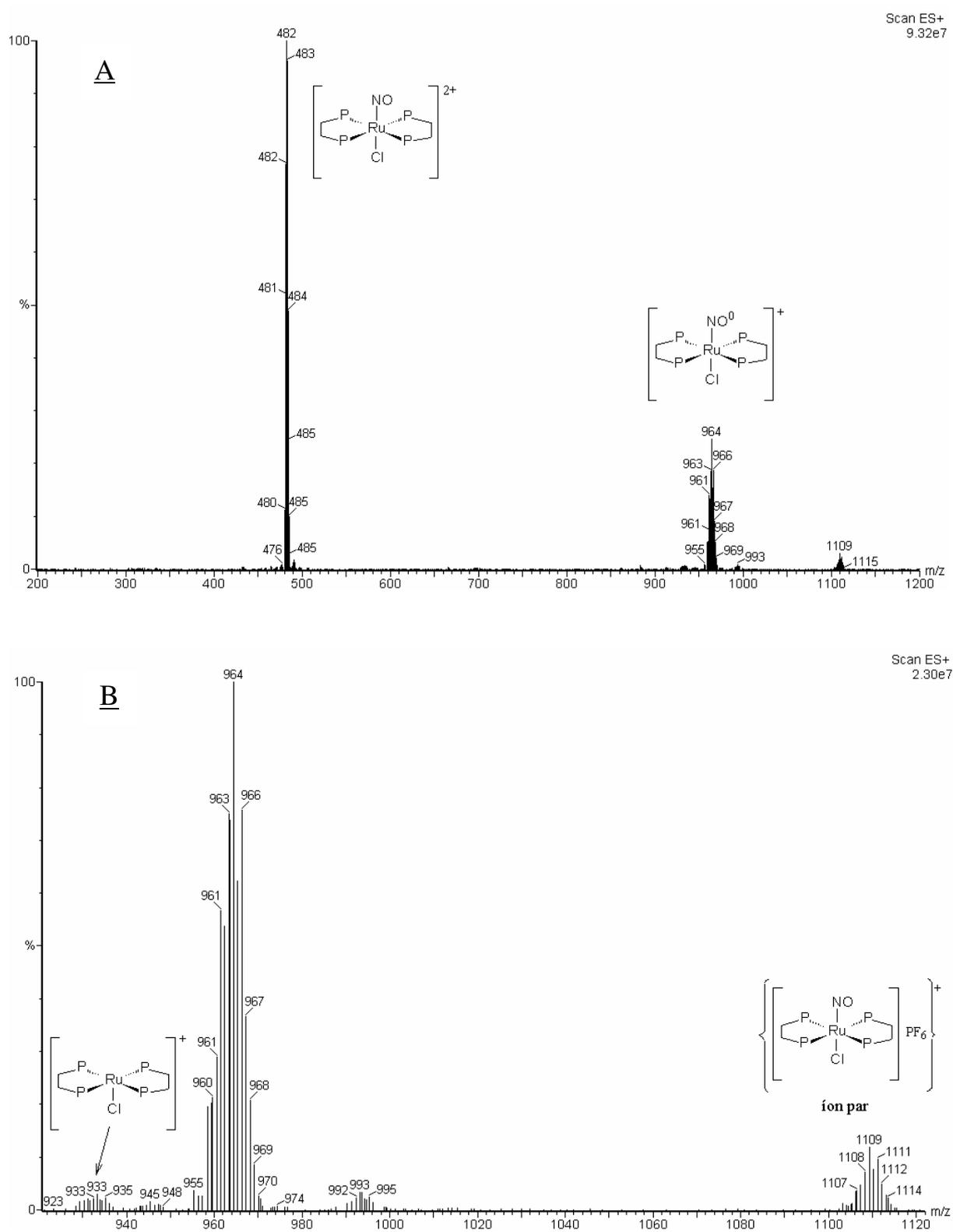


Esquema 4 - Caminhos de fragmentação por ESI do *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺.

A literatura recente mostra vários estudos por espectrometria de massas de nitrosilo complexos que ajudam a entender o comportamento observado para os *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺. Especificamente o estudo do *cis*-[RuCl(NO)(bipy)₂]Cl₂ feito por SHEPHERD (2004) mostrou que o par iônico {[RuCl(NO⁺)(bipy)₂]²⁺, Cl⁻}⁺ é formado e a partir deste o íon [RuCl(NO⁰)(bipy)₂]⁺ é gerado. Foi proposto que o complexo dentro do par iônico é capaz de remover um elétron do Cl⁻, levando a redução do NO⁺ (SHEPHERD *et al.*, 2004). Fazendo uma analogia destes com os complexos *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺, é provável que o par iônico seja formado com o PF₆⁻ e que ocorra transferência de elétrons deste para o NO⁺, conforme mostrado no esquema 4. A não observação do pico correspondente ao par iônico deve-se ao intervalo de m/z utilizado, que foi até m/z = 1100. Percebe-se, entretanto, que a formação do íon par com PF₆⁻ é menos eficiente do que observado com Cl⁻, ainda que se tratem de complexos diferentes, já que no caso do Cl⁻ a espécie reduzida é a principal.

Para ambos os nitrosilos bifosfínicos ocorre a observação da perda do NO⁰ a partir da espécie reduzida, ainda que seja um caminho de fragmentação pouco intenso. A partir do pico base não se observam fragmentos referentes à perda do NO ou qualquer outro ligante.

A comprovação da formação do par iônico {[RuCl(NO)(P-P)₂]PF₆}⁺ ocorreu na análise por ESI do *trans*-[RuCl(¹⁵NO)(dppe)₂](PF₆)₂, já que neste caso, utilizou-se um maior intervalo de m/z. Como o composto apresenta o nitrogênio marcado o par iônico {[RuCl(¹⁵NO)(dppe)₂]PF₆}⁺ ocorre com m/z = 1109, a espécie reduzida [RuCl(¹⁵NO⁰)(dppe)₂]⁺ com m/z = 964 e o pico do íon molecular e também pico base correspondente ao *trans*-[RuCl(¹⁵NO)(dppe)₂]²⁺ com m/z = 483. O espectro é mostrado na figura 4.60.



Os resultados mais relevantes de caracterização para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺, P-P = dppe ou c-dppen, são resumidos na tabela 4.19.

TABELA 4.19 - Resultados de caracterização para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺.

Propriedade	<i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺	<i>trans</i> -[RuCl(NO)(c-dppen) ₂] ²⁺
ν_{NO} (cm ⁻¹) ^a	1856	1862
λ_{max} (nm) ^b	315	319
RMN ³¹ P{ ¹ H} ^b	40,5	45,1
$E_{1/2}$ (Ru ^{II} -NO ⁺ /Ru ^{II} -NO ⁰) ^b	0,20	0,25
m/z ^c	963 [M ⁺]; 482 [M ²⁺]	959 [M ⁺]; 480 [M ²⁺]

^a em pastilha de KBr; ^b em CH₂Cl₂; ^c em CH₃CN.

A nova rota sintética para o *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ permitiu pela substituição do Na¹⁴NO₂ por Na¹⁵NO₂ obter o mesmo composto com ¹⁵NO, cuja caracterização será apresentada na seqüência.

Inicialmente comparam-se os espectros no IV das espécies com ¹⁴NO e ¹⁵NO nos quais nota-se o deslocamento de 37 cm⁻¹ para menor energia do ν_{NO} na espécie com ¹⁵N, como esperado devido à presença de um átomo mais pesado. Nas outras regiões os espectros são similares, com exceção de duas bandas em 598 e 591 cm⁻¹ que aparecem deslocadas para 583 e 576 cm⁻¹ no complexo com ¹⁵NO, conseqüentemente estas são atribuídas ao $\nu_{\text{Ru-N}}$ e a $\delta_{\text{Ru-N-O}}$. A figura 4.61 ilustra os espectros no IV destacando-se as principais diferenças entre as espécies.

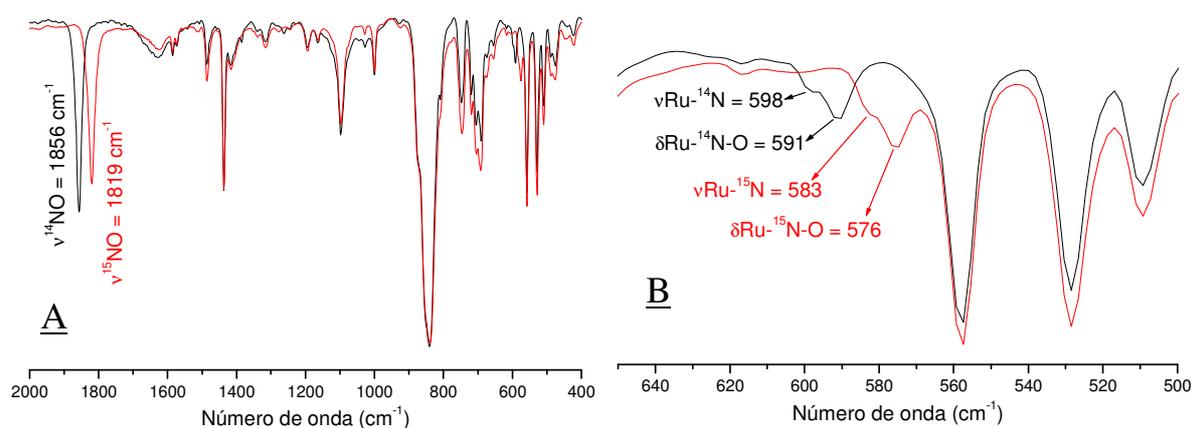


FIGURA 4.61 - Espectro no IV do *trans*-[RuCl(¹⁴NO)(dppe)₂](PF₆)₂ (preto) e *trans*-[RuCl(¹⁵NO)(dppe)₂](PF₆)₂ (vermelho). (A) região 2000 a 400 cm⁻¹; (B) ampliação região 650 a 500 cm⁻¹.

No espectro de RMN ³¹P{¹H} do *trans*-[RuCl(¹⁵NO)(dppe)₂](PF₆)₂, figura 4.62, foi observado um sinal singlete em 40,5 ppm contrariando o esperado que seria um

dubleto devido ao acoplamento dos quatro fósforos equivalentes com o ^{15}N . Provavelmente isto decorre do pequeno valor da constante de acoplamento *cis*, como já visto para o *fac*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ cujo valor é cerca de 3,0 Hz.

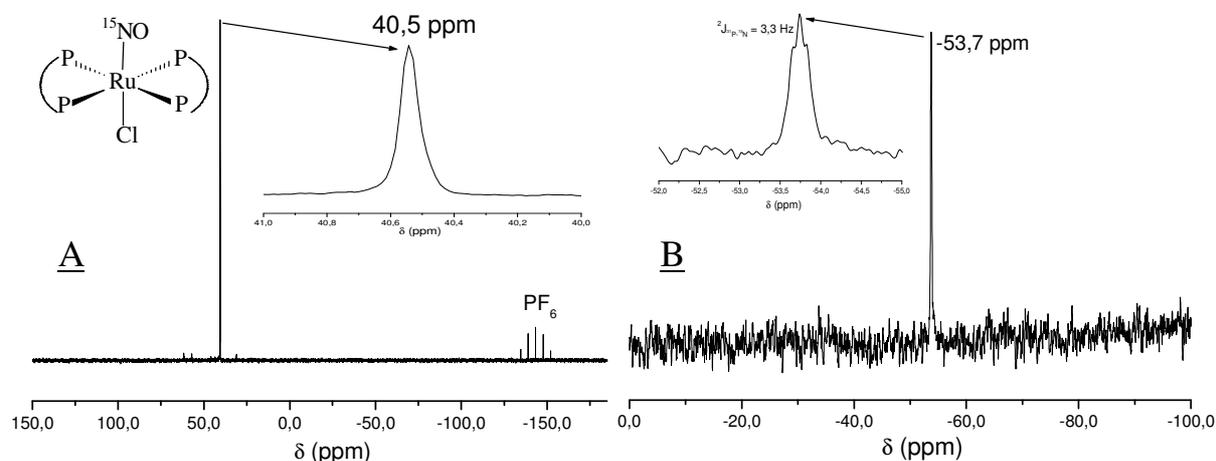


FIGURA 4.62 - Espectros de RMN do *trans*- $[\text{RuCl}(^{15}\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$. (A) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; (B) $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$.

O espectro de RMN $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ foi obtido observando-se um sinal triplete centrado em -53,7 ppm, conforme figura 4.62 (B). A multiplicidade do sinal não foi a esperada uma vez que o ^{15}N acoplado com os quatro fósforos deveria levar a um quintuplete, novamente o pequeno valor da constante de acoplamento deve justificar este fato. O valor de deslocamento químico encontrado para o *trans*- $[\text{RuCl}(^{15}\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ é muito próximo ao mostrado anteriormente para o *fac*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$, sendo que os complexos apresentam o νNO muito próximos quando em solução, porém as evidências não são suficientes para propor uma relação direta entre deslocamento químico do ^{15}N e o νNO .

4.3.2 - Estruturas cristalográficas dos complexos *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$

Os complexos *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{c-dppen})_2](\text{ClO}_4)_2$ cristalizaram nos sistemas cristalinos triclinico (grupo espacial P-1) e monoclinico (grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$), respectivamente. A unidade assimétrica do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$ é composta por duas moléculas independentes que apresentam algumas diferenças significativas, principalmente nas distância Ru-N e N-O. As estruturas ORTEP são mostradas na figura 4.63, enquanto as tabelas dos dados cristalográficos e das distâncias e ângulos de ligação são apresentadas no apêndice.

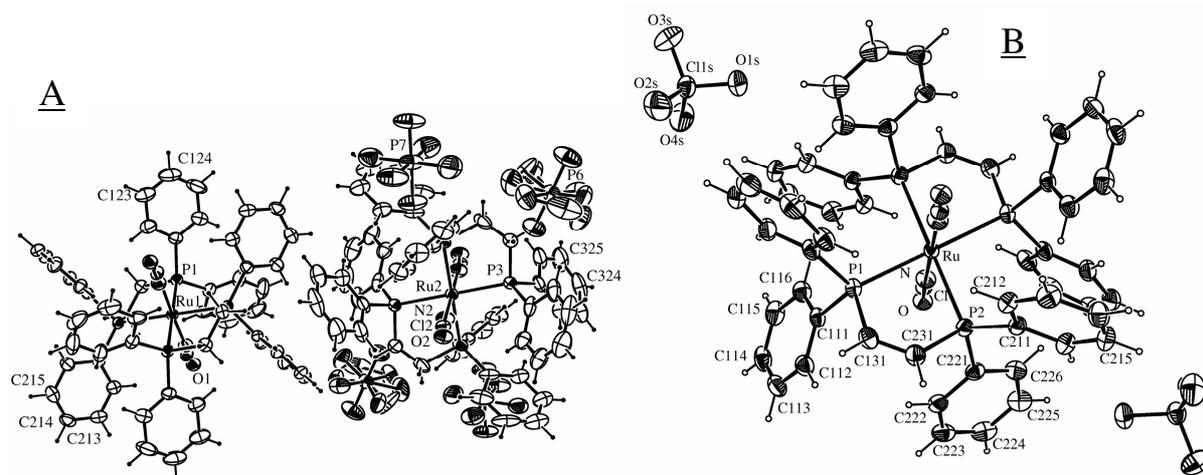


FIGURA 4.63 - ORTEP dos complexos do tipo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$ mostrando a numeração dos átomos e as elipsóides de 50 % de probabilidade. (A) P-P = dppe; (B) P-P = c-dppen.

Os complexos apresentam uma geometria octaédrica ligeiramente distorcida em função dos ângulos dos quelatos se apresentarem distantes de 90° . As bifosfinas ocupam as posições equatoriais estando, portanto, mutuamente *trans* e os ligantes NO e cloreto ocupam as posições axiais. Todas as distâncias e ângulos de ligação para o complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$ apresentadas na discussão a seguir referem-se a média das duas estruturas independentes.

As distâncias Ru-N e NO são 1,742(13); 1,211(14) Å e 1,773(6); 1,170(7) Å, respectivamente para os complexos com dppe e c-dppen, encontrando-se no limite superior de distâncias consideradas típicas de complexos do tipo $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+\}$. Entretanto os ângulos Ru-N-O estão dentro da faixa esperada para complexos contendo NO^+ , sendo respectivamente 177(2) e 173,50(10) para dppe e c-dppen, respectivamente.

É interessante destacar que para os complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ a soma das distâncias (Ru-N + N-O) apresenta como valor máximo 2,888 Å, excluindo-se o *mer* dppb que devido a desordem apresentada pelo NO chega a 2,928 Å. Para os compostos $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$ os valores são 2,953 e 2,943 Å, respectivamente para dppe e c-dppen. Analisando-se os valores da tabela 4.10, nota-se que de maneira geral tanto a d(Ru-N) como a d(N-O) são maiores para os complexos $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$ em relação aos *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$. A princípio estas significativas diferenças são atribuídas a fatores estéricos devido à presença de duas bifosfinas volumosas nas posições equatoriais levando o NO a se manter ligeiramente mais afastado do centro metálico.

As distâncias Ru-P de 2,4648(12) e 2,4532(6) Å, respectivamente para dppe e c-dppen, são mais longas que o encontrado para os complexos *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], P-P = dppe ou c-dppen, cujos valores estão na faixa de 2,34 a 2,37 Å (VON POELHSITZ *et al.*, 2002; ZAMPIERI *et al.*, 2002; BATISTA *et al.*, 1999) o que poderia ser justificado pela presença de fósforos *trans* a fósforos nos primeiros, enquanto as distâncias mais curtas se observam para fósforos *trans* a cloretos. Entretanto, para os complexos *trans*-[RuCl₂(P-P)₂], P-P = dppe ou c-dppen, as distâncias Ru-P são da ordem de 2,36 Å (BATISTA *et al.*, 1997), ou seja, sensivelmente mais curtas que as observadas para os nitrosilos.

Algumas estruturas contendo a unidade *trans*-[Ru(dppe)₂] são descritas na literatura. Tem sido proposto que a distância metal-fósforo pode ser correlacionada com o deslocamento químico do fósforo no RMN ³¹P{¹H} para uma série de compostos contendo a mesma fosfina. A distância mais curta correspondendo ao fósforo mais desprotegido. Neste sentido é de interesse verificar se tal característica ocorre com a unidade *trans*-[Ru(dppe)₂]. Além do complexo *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ foram utilizados os seguintes complexos: [RuCl₂(dppe)₂] (δ = 44,0; Ru-P = 2,37 Å), [Ru(H₂)Cl(dppe)₂]PF₆ (δ = 51,5; Ru-P = 2,38 Å e [Ru(H)(SPh)(dppe)₂] (δ = 62,3; Ru-P = 2,34 Å). Para o *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ o δ = 41 ppm e a distância Ru-P = 2,46 Å. Estes dados mostram que de fato existe uma tendência do deslocamento químico ocorrer deslocado para campo alto com maiores distâncias Ru-P, principalmente considerando os extremos.

Analisando-se as distâncias Ru-Cl para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺ encontra-se o valor de 2,27 Å, que é sensivelmente mais curta que o encontrado para Ru-Cl (*trans* NO) nos *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], cujos valores ficam próximos de 2,35 Å e ainda mais curtas que o observado para *trans*-[RuCl₂(P-P)₂], que fica em torno de 2,42 Å. As distâncias Ru-Cl *trans* NO serem mais curtas que Ru-Cl *trans* Cl se justifica pelo efeito *trans* estrutural inverso do NO amplamente conhecido (COE *et al.*, 2000). Entre as duas classes de nitrosilos comentadas a distância Ru-Cl mais curta nas espécies contendo duas bifosfinas, pode ser justificada por se tratar de um centro metálico deficiente em elétrons em relação à espécie contendo uma bifosfina, e por conseqüência trazendo o doador cloreto mais próximo ao Ru. Neste ponto é possível justificar as maiores distâncias Ru-P das espécies *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺, que surgem devido a repulsão entre os orbitais do cloreto e os da bifosfina.

Uma última análise destas estruturas envolve os ângulos de coordenação P-Ru-P que são 81,3(4)° e 81,15(2)°, respectivamente para os complexos com dppe e c-dppen. Estes valores são próximos aos observados para complexos contendo duas bifosfinas *trans*

posicionadas (*trans*-[RuCl₂(P-P)₂] e outros), porém inferiores aos encontrados para complexos contendo apenas uma bifosfina coordenada, como os complexos *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], cujos valores são 85,05(3)^o e 84,26(4)^o, respectivamente para dppe e c-dppen. Pode-se justificar facilmente esta diferença pela repulsão promovida pela presença de duas bifosfinas que acaba aproximando os fósforos do anel quelato, tornando-o mais tenso.

4.3.3 - Comportamento eletroquímico

Um voltamograma cíclico típico para os complexos do tipo *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺, é mostrado na figura 4.64. Na seqüência é detalhada a origem dos processos observados.

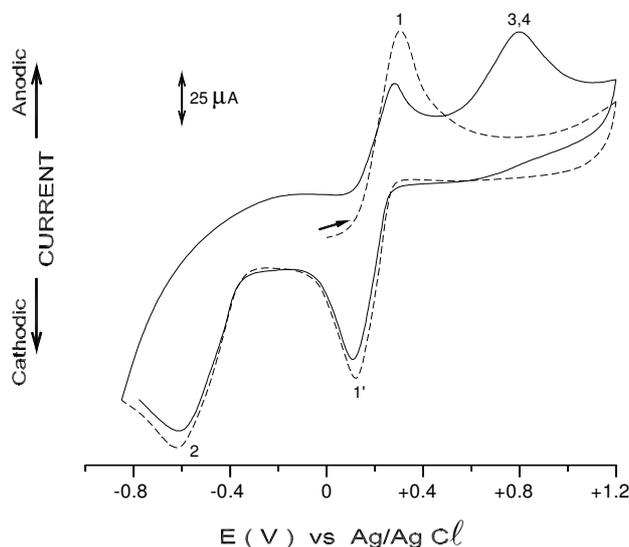


FIGURA 4.64 - Voltamograma cíclico do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ obtido em solução 1 x 10⁻³ M em CH₂Cl₂ (eletrólito suporte: PTBA; 100 mV.s⁻¹ - (vs Ag/AgCl)) (ZAMPIERI *et al.*, 2002).

O processo reversível com E_{1/2} igual a +0,20 V é atribuído ocorrer sobre o ligante nitrosilo (Ru-NO⁺ → Ru-NO⁰) e a onda catódica irreversível à segunda redução sobre o mesmo ligante. Nota-se ainda na segunda varredura a presença de uma nova onda anódica dependente da segunda redução, cuja origem foi tentativamente atribuída a um processo Ru(II) → Ru(III) de complexos sem NO formados ou ainda a oxidação do NO livre gerado em solução, sendo que não havia evidências concretas para tais atribuições. No sentido de melhor atribuir o processo eletroquímico formado após a segunda redução foram feitos experimentos de eletrólise a potencial controlado utilizando-se um potencial 0,20 V mais negativo que o E_{pc}. Os produtos das eletrólises foram caracterizados por experimentos de

voltametria cíclica e RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. A figura 4.65 apresenta o voltamograma de uma destas soluções.

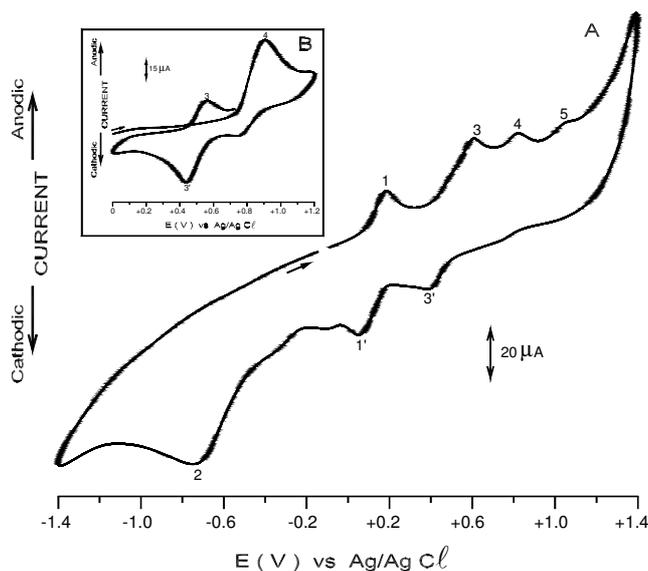


FIGURA 4.65 - (A) Voltamograma cíclico de solução do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ eletrolisada por 2 horas a $-0,800\text{ V}$. (B) Voltamograma cíclico do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$. Soluções $1,0\text{ mM}$; Eletrodos de Pt; Eletrólito suporte: $0,1\text{ M PTBA} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$; vs Ag/AgCl; $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. (ZAMPIERI *et al.*, 2002).

Observa-se que além dos processos do nitrosilo precursor identificados como 1, 1' e 2, novos processos surgem já na primeira varredura anódica (3, 4 e 5) indicando a formação de quantidades significativas de produtos. Nota-se que a onda alargada 3,4 na figura 4.64 torna-se melhor definida em duas ondas na figura 4.65. Desta solução eletrolisada fez-se RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrado na figura 4.66.

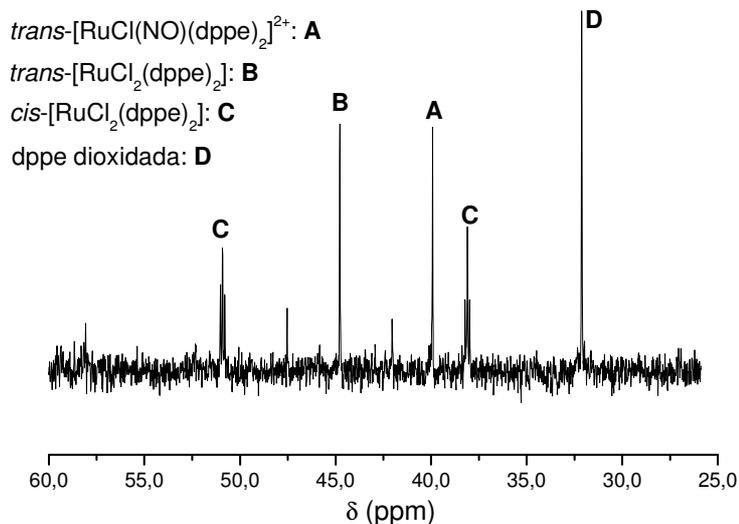


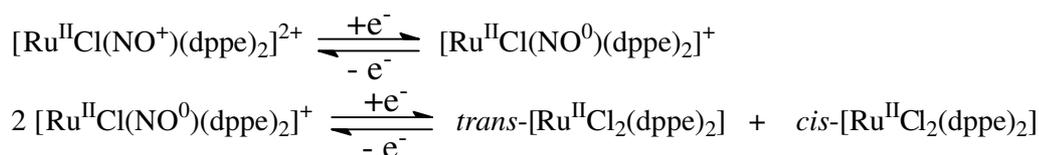
FIGURA 4.66 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de solução eletrolisada a -800 mV por 2 horas do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$.

Identificou-se o singlete em 40 ppm correspondente ao composto inicial e sinais adicionais referentes aos produtos da eletrólise, como verificado por voltametria cíclica. Assim, os isômeros *cis* e *trans*-[RuCl₂(dppe)₂] foram identificados devido aos dois tripletos em 50,9 e 38,1 ppm (²J_{P-P} = 19,5 Hz) e ao singlete em 44,8 ppm, respectivamente. Também se observou um singlete em 32,1 ppm correspondente a dppe dioxidada. Desta maneira, com o auxílio do RMN ³¹P{¹H} os processos eletroquímicos 3 e 4 foram atribuídos ao par Ru(II)/Ru(III), respectivamente para os isômeros *trans* (E_{1/2} = + 0,50 V) e *cis* (E_{pa} = + 0,90 V) [RuCl₂(dppe)₂]. A isomerização do *cis*-[RuCl₂(dppe)₂] para o *trans* promovida pela oxidação do Ru(II), figura 4.66 (B), e o maior valor de potencial para o isômero *cis* foram observados anteriormente para os análogos [RuCl₂(c-dppen)₂] (BATISTA *et al.*, 1997) e [RuCl₂(dppm)₂] (SULLIVAN & MEYER, 1982). Ressalta-se ainda que abstração de cloreto do solvente foi observada para outros complexos de rutênio (JAMES & WANG, 1976).

Após cerca de 4 horas de eletrólise encontrou-se que todo o nitrosilo complexo foi consumido, conforme identificado pelas ausências das ondas correspondentes no VC e do singlete em 40 ppm no RMN ³¹P{¹H}.

Deixando-se a solução eletrolisada armazenada observa-se que após algumas horas apenas o *trans*-[RuCl₂(dppe)₂] existe em solução, uma vez que é conhecido que este tipo de complexo apresenta além da isomerização eletroquímica, isomerização fotoquímica (SULLIVAN & MEYER, 1982).

Estes experimentos sugerem o seguinte esquema reacional:



Esquema 5 - Equações representativas dos processos eletroquímicos para o *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺ em CH₂Cl₂.

A observação do NO⁰ coordenado para o *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺, conforme mostrado anteriormente, nos estimulou a investigar melhor a conversão NO⁺ / NO⁰. Para isto fez-se o estudo eletroquímico destes complexos em um solvente coordenante, no caso CH₃CN, a fim de comparar com o comportamento já anteriormente estabelecido em CH₂Cl₂.

Assim, na figura 4.67 mostra-se o voltamograma cíclico do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ em CH₃CN.

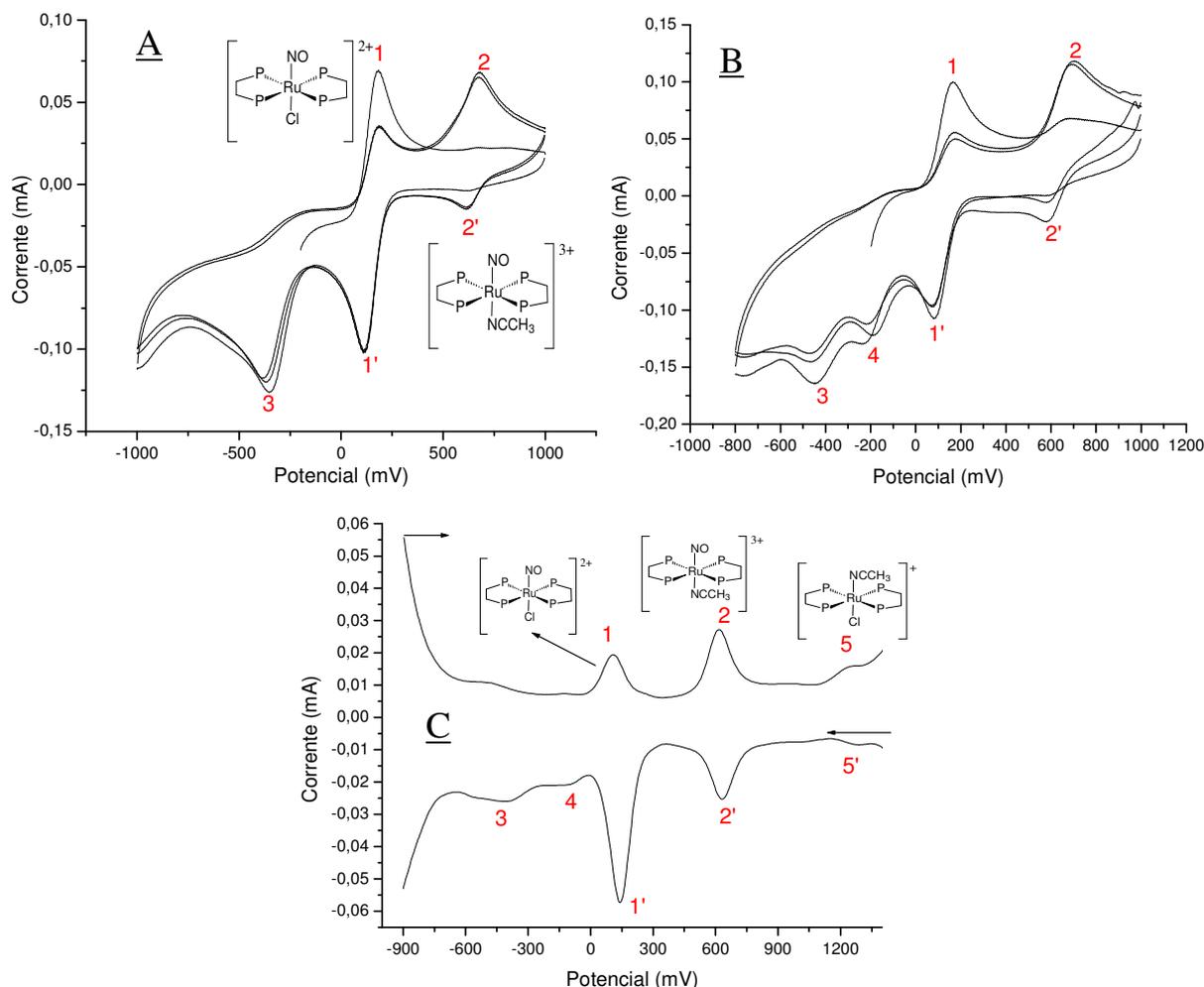


FIGURA 4.67 - Voltamogramas cíclicos do $trans-[RuCl(NO)(dppe)_2]^{2+}$ em CH_3CN (vs $Ag/AgCl$). (A) antes eletrólise; (B) após eletrólise a -150 mV. (C) voltamograma de pulso diferencial após eletrólise a -150 mV.

Na primeira varredura no sentido anódico nota-se apenas uma onda indicada como 1 ($E_{pa} = 180$ mV), já no sentido catódico aparecem o onda correspondente 1' ($E_{pc} = 112$ mV) e uma onda irreversível ($E_{pc} = -360$ mV). Na segunda varredura anódica a onda 1 apresenta uma sensível diminuição da corrente de pico e uma nova onda aparece em potencial mais elevado (2 - $E_{pa} = 670$ mV). Invertendo-se o sentido de varredura observa-se a nova onda 2' ($E_{pc} = 620$ mV) e a manutenção das outras duas reduções.

O par 1/1' reversível é atribuído à oxidação NO^0 / NO^+ , enquanto a onda irreversível 3 deve ser a segunda redução do NO passando a NO^- .

Em relação ao par 2 / 2' duas alternativas são possíveis, poderia ser da espécie sem NO formada após a segunda redução, como observado em CH_2Cl_2 , ou sua origem seria a espécie contendo NO^+ e CH_3CN coordenadas.

Para esclarecer esta dúvida fez-se uma eletrólise a -150 mV por aproximadamente 1 hora seguido de um voltamograma cíclico, mostrado na figura 4.67(B).

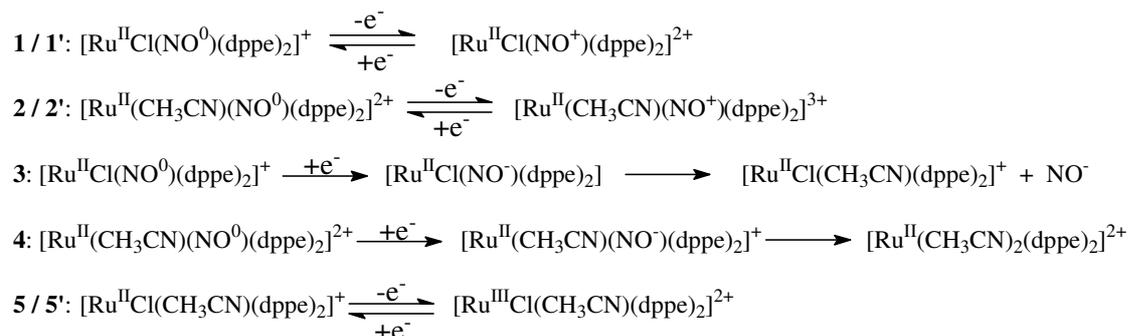
Este potencial foi escolhido, pois é um valor intermediário entre a primeira e a segunda redução do NO^+ e assim seria possível verificar se após o NO^+ passar a NO^0 alguma alteração ocorreria em solução.

Analisando-se o voltamograma da figura 4.67(B), percebe-se que o par 2 / 2' surge na primeira varredura, ou seja, a eletrólise a -150 mV levou a formação desta espécie. Isto nos permitiu concluir que a redução NO^+ a NO^0 leva o rutênio a possuir um maior caráter II diminuindo a afinidade pelo cloreto e conseqüentemente levando a substituição do mesmo por CH_3CN . Assim, a nova onda observada corresponde ao par $\text{NO}^+ / \text{NO}^0$ da espécie *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^3+$. A rápida perda de cloreto quando o NO^+ é reduzido a NO^0 foi também observada para o *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})]^2+$, que é substituído por H_2O , formando o *trans*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})(\text{cyclam})]^2+$, seguido da lenta liberação de NO (LANG *et al.*, 2000).

Uma nova onda catódica irreversível identificada como 4 ($E_{\text{pc}} = -200$ mV) atribuída a segunda redução do NO da espécie com CH_3CN coordenada também ajuda a confirmar a proposição feita. O maior potencial do par NO^+/NO^0 da espécie com CH_3CN (cerca de 0,5 V mais elevado) em relação ao complexo inicial refere-se à capacidade receptora do CH_3CN em relação ao doador cloreto, que ao deixar o centro metálico mais deficiente em elétrons diminui a retrodoação para o NO^+ elevando o seu potencial de redução. Tal efeito foi também observado para o *cis*- $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO})(\text{bipy})]^3+$ em relação ao *cis*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^2+$, cujos potenciais são respectivamente 0.56 e 0.20 V, com a estabilização promovida pela CH_3CN sendo igual a 0,36 V (CALLAHAN *et al.*, 1975). A maior estabilização observada no *trans*- $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO})(\text{dppe})_2]^3+$ em relação ao *cis*- $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO})(\text{bipy})]^3+$ se justifica pela CH_3CN estar *trans* posicionada ao NO.

Também foram obtidos voltamogramas de pulso diferencial, figura 4.67(C), da solução eletrolisada a -150 mV e além das espécies anteriores observou-se um novo par 5 / 5' em aproximadamente 1200 mV. Este par foi atribuído a oxidação Ru(II) / Ru(III) da espécie *trans*- $[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$ formada como resultado da saída de parte do NO^0 formado na primeira redução.

Assim, após os experimentos de voltametria cíclica e de pulso diferencial o comportamento eletroquímico do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^2+$ em CH_3CN pode ser resumido com as equações mostradas no esquema 6:



Esquema 6 - Equações representativas dos processos eletroquímicos para o *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺ em CH₃CN.

O voltamograma cíclico do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ foi analisado também na região catódica até -1,9 V, conforme figura 4.68. Nesta região foi encontrado um processo com E_{1/2} = - 1,43 V atribuído a redução Ru^{II} → Ru^I da espécie [RuCl(dppe)₂]⁺, formada após a segunda redução do NO⁺ e conseqüente labilização do mesmo. O complexo pentacoordenado [RuCl(dppp)₂]⁺ apresenta o par Ru^{II} / Ru^I com E_{1/2} = -0,84 V em CH₂Cl₂ (CORDEIRO, 1994) serve de base para nossa atribuição do processo em reversível em -1,43 V.

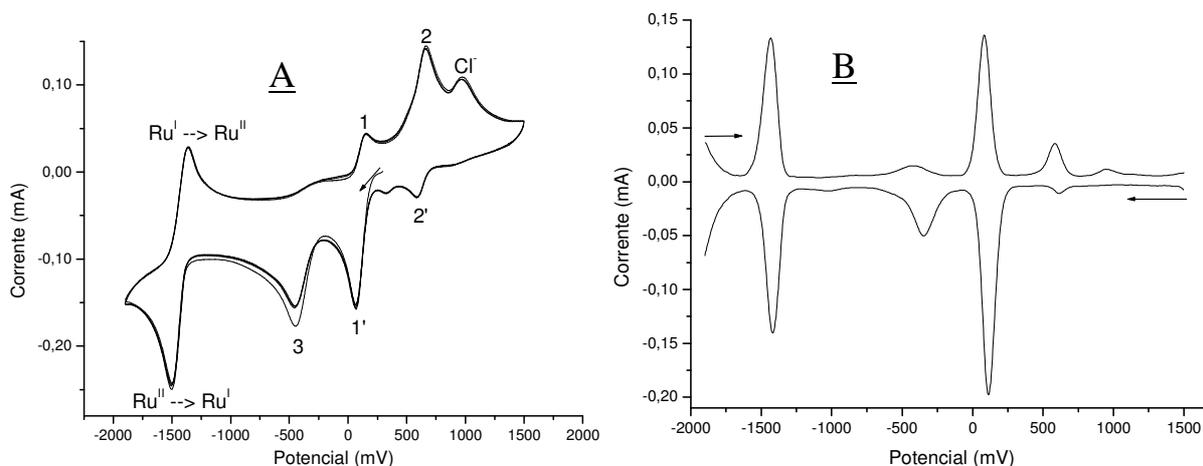


FIGURA 4.68 - Voltamogramas cíclico (A) e de pulso diferencial (B) do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ em CH₃CN na faixa de -1900 a 1500 mV (*vs* Ag/AgCl).

A espécie pentacoordenada [RuCl(dppe)₂]⁺ detectada no voltamograma deve rapidamente reagir com o solvente CH₃CN para completar a esfera de coordenação formando o [RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺, não observado no voltamograma da figura 4.68, provavelmente devido a baixa concentração formada ou pela difusão para a solução, uma vez que existe um longo tempo (na escala de tempo da VC) para o potencial sair de -1,9 V e atingir 1,2 V, o potencial de oxidação do Ru^{II} da espécie [RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺. Outra característica relevante deste VC foi a observação de um pico anódico irreversível em 0,97 V, correspondendo a oxidação do Cl⁻ livre em solução. Quando a varredura foi realizada até

potenciais menos negativos (figura 4.67) a formação de Cl^- não ficou evidente no VC, sendo visualizada como uma onda de baixa intensidade no pulso diferencial. O fato da onda referente ao Cl^- aparecer mais intensa quando a varredura foi a potenciais mais catódicos (figura 4.68) deve-se ao maior tempo que os potenciais ficaram na região negativa, como se fosse uma eletrólise por alguns segundos, gerando maior concentração das espécies derivadas do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$.

Na literatura são relatados complexos de fórmula $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^+$, P-P = dppe ou dppp, (PILLONI *et al.*, 1978) considerados como sendo $\text{Ru}^0\text{-NO}^+$ em cujos voltamogramas cíclicos são observados dois processos eletroquímicos. Um par reversível com $E_{1/2}$ perto de -1,3 V e uma onda irreversível perto de -1,9 V, ambas as reduções atribuídas ocorrer sobre o NO^+ . Apesar da onda reversível em -1,3 V ocorrer em um potencial próximo ao encontrado no VC do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ (-1,43 V) não acreditamos que se tratem de processos envolvendo as mesmas espécies. Para isto acontecer as reduções observadas no VC do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ deveriam ter grande participação do Ru que passaria a ser Ru^0 , esta idéia pode ser descartada pela observação no RPE do $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$.

A reversibilidade do processo $\text{NO}^+ / \text{NO}^0$ do complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$ foi avaliada em CH_3CN . Com o intuito de melhor avaliar a reversibilidade do processo adicionou-se quantidade equimolar de ferroceno ($\Delta E_p = 90 \text{ mV}$; $E_{1/2} = 0,39 \text{ V}$), que é considerado um padrão interno para medidas eletroquímicas (GAGNÉ *et al.*, 1980).

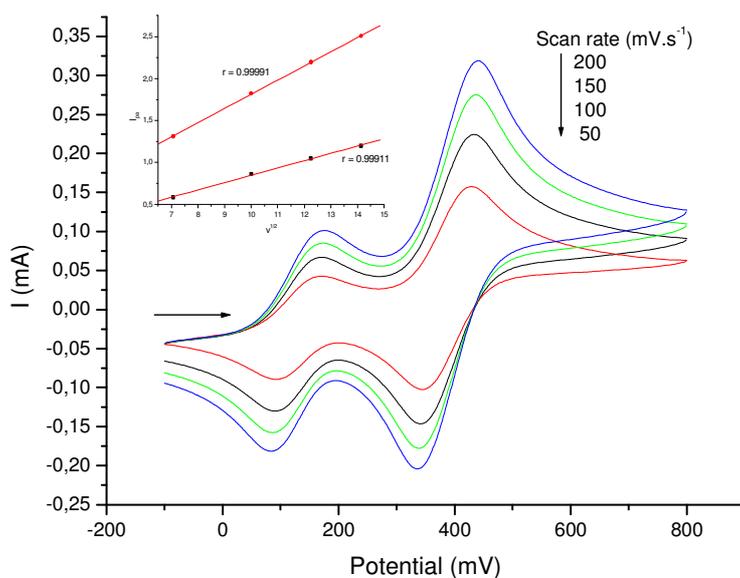


FIGURA 4.69 - Voltamogramas cíclicos a várias velocidades de varredura do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$ com quantidades equimolares de ferroceno ($1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$) em CH_3CN (vs Ag/AgCl).

Analisando-se os parâmetros eletroquímicos para determinar a reversibilidade nota-se que a diferença entre os picos catódico e anódico varia de 78 para 91 mV quando a velocidade de varredura muda de 50 para 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, ou seja, é praticamente constante; que a relação entre a corrente de pico anódica e catódica é próxima da unidade e que o gráfico entre corrente de pico vs raiz quadrada da velocidade de varredura é linear, mostrado no gráfico inserido na figura 4.69. Estas características permitem atribuir o processo como sendo reversível.

A caracterização espectroscópica do produto eletrolisado que permitiu identificar o NO^0 coordenado será mostrada na seqüência.

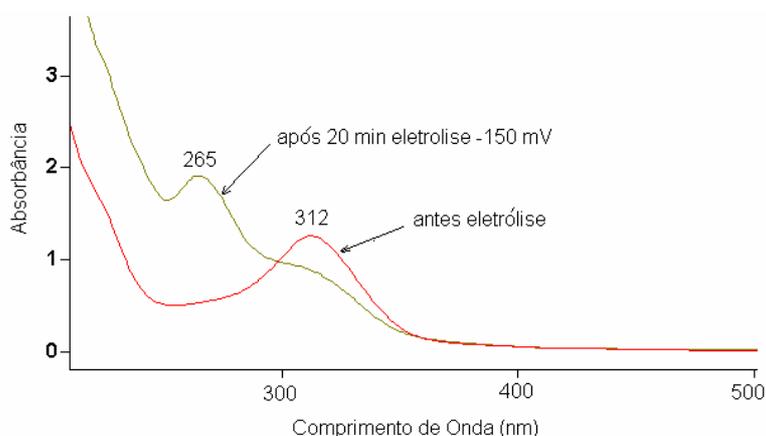


FIGURA 4.70 - Espectro eletrônico do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ antes e depois da eletrólise a -150 mV em CH_3CN .

O espectro eletrônico, figura 4.70, comprovou que a eletrólise a -150 mV levou a redução do NO^+ a NO^0 o que foi visualizado pelo aparecimento da banda em 265 nm, suportando a suposição prévia de formação da espécie $\text{NO}^0\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-Cl}$ que na presença de CH_3CN teria o cloreto substituído pelo solvente coordenante formando a espécie $\text{NO}^0\text{-Ru}^{\text{II}}\text{-NCCH}_3$.

Na espectroscopia no IV observa-se que a eletrólise leva a diminuição da banda de νNO em 1859 cm^{-1} , sendo possível também verificar o aparecimento de uma pequena banda em 1680 cm^{-1} atribuída ao νNO^0 , conforme mostrado na figura 4.71.

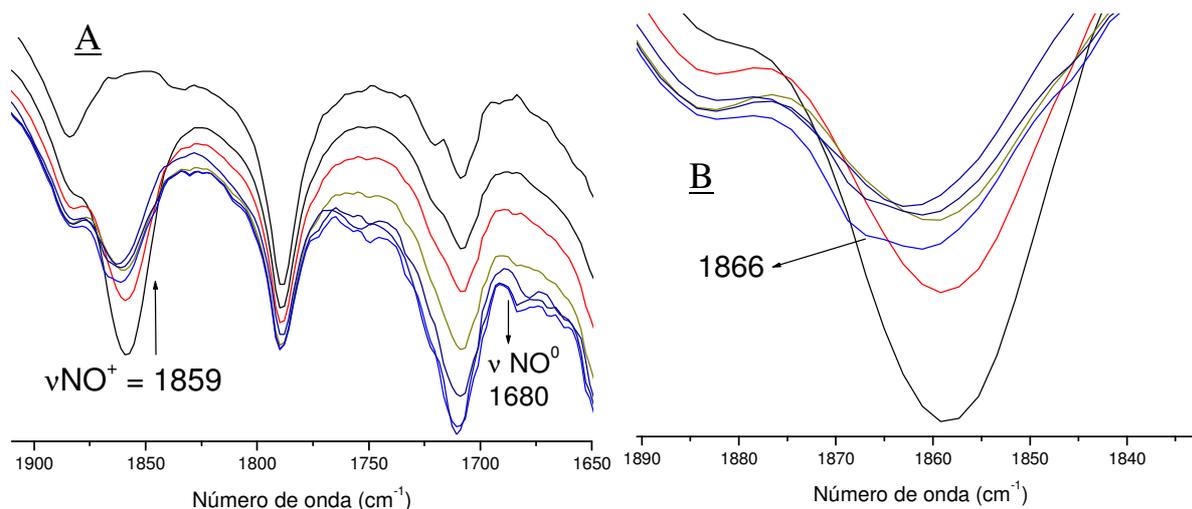


FIGURA 4.71 - (A) Espectros no IV durante a eletrólise (-150 mV) do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ em CH₂Cl₂. t = 0; 15; 48; 108; 168; 220 min. (B) Ampliação na região do νNO.

O voltamograma cíclico da solução eletrolisada por três horas em CH₃CN é mostrado na figura 4.72 (A) sendo observados três processos reversíveis: em 0,15 V o par correspondente ao precursor não eletrolisado, em 0,65 V o par NO⁺/NO⁰ da espécie *trans*-[Ru(NO)(CH₃CN)(dppe)₂]⁺ e o par Ru^{II} / Ru^{III} da espécie *trans*-[RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺ em 1,27 V. O RMN ³¹P{¹H} desta solução, figura 4.72 (B), apresenta os três singletos correspondentes as espécies citadas anteriormente. O sinal em 41,7 ppm do complexo precursor, o singlete em 45,5 ppm correspondente ao *trans*-[RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺, estas comprovadas pela utilização de amostras puras isoladas. Já o sinal mais desprotegido, em 61,7 ppm, corresponde a espécie reduzida *trans*-[Ru(NO)(CH₃CN)(dppe)₂]²⁺.

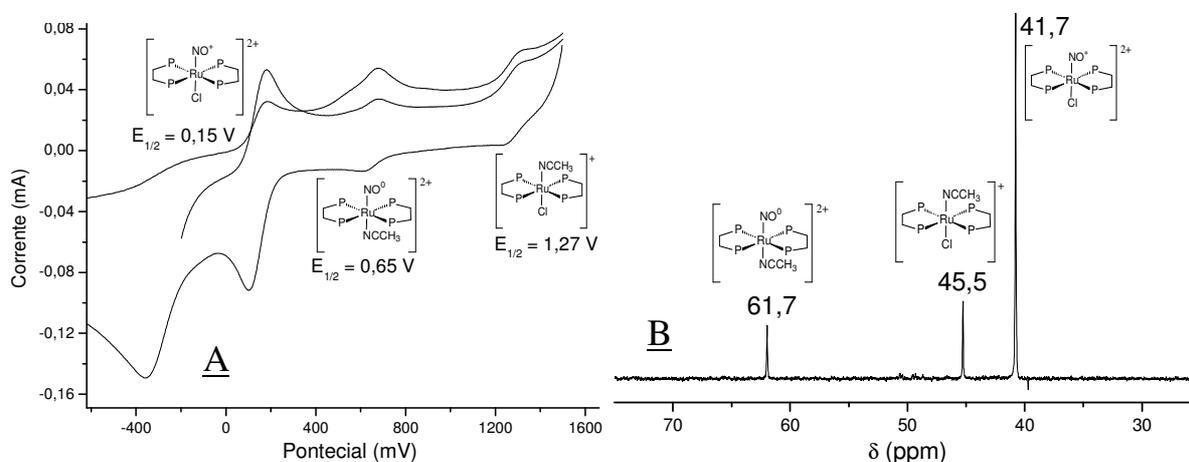


FIGURA 4.72 - (A) Voltamograma cíclico do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ eletrolisado (-150 mV) em CH₃CN por 3 horas. (B) Espectro de RMN ³¹P{¹H} da mesma solução.

4.3.4 - Correlação entre νNO e $E_{1/2}(\text{NO}^+/\text{NO}^0)$

Considerando os resultados para os complexos $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$ deste trabalho, P-P = dppe ou c-dppen em conjunto com outros dois análogos da literatura, P-P = depe ou dppm, foi possível mostrar que existe a correlação entre νNO e $E_{1/2}(\text{NO}^+/\text{NO}^0)$, conforme notado para outros complexos desta tese e da literatura. Assim, o complexo com potencial mais positivo apresenta o νNO em maior frequência, como esperado. Os valores também apresentam uma tendência de seguirem o pKa da bifosfina, sendo o complexo contendo a mais básica (depe) o que apresenta menor potencial e a c-dppen, mais ácida, apresentando o maior potencial.

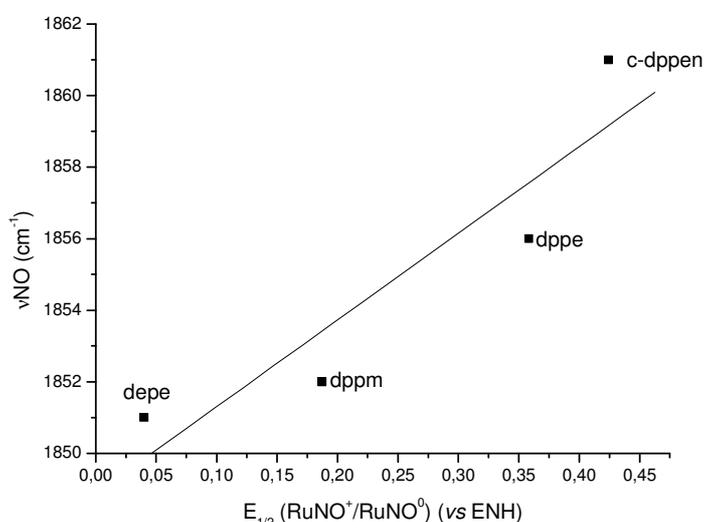


FIGURA 4.73 - Correlação entre νNO (KBr) e $E_{1/2} \text{NO}^+/\text{NO}^0$ ($\text{CH}_3\text{CN} - \text{PTBA}$) para a série $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$. Dados para depe de BAGATIN (2002); para $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppm})_2](\text{BF}_4)_2$ dado de IV de MAGUE & MITCHENER (1972). Equação da reta: $\nu\text{NO} = 1849 \pm 2 + 24 \pm 7 \times (E_{1/2} \text{RuNO}^+/\text{RuNO}^0)$ ($R = 0,92$). (6)

Uma vez que νNO e o $E(\text{NO}^+/\text{NO}^0)$ são dependentes da extensão da retrodoação $d\pi-\pi^*(\text{NO})$ algumas boas correlações entre estas duas propriedades têm aparecido na literatura como para a série $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{L})]^{3+}$ (LOPES *et al.*, 1998) bem como $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{L})(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{n+}$ (de SOUZA *et al.*, 2003) como anteriormente mencionado. Outras correlações envolvendo ΣE_L vs νNO ou $E(\text{NO}^+/\text{NO}^0)$ tem apresentando bons resultados também. Para um melhor entendimento das propriedades eletrônicas no $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ é interessante, além da correlação mostrada na figura 4.73 que envolve complexos análogos, buscar correlações com os complexos citados na literatura. É possível observar que o $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ apresenta νNO em baixa frequência quando se

considera que o potencial de redução é relativamente alto. Os nitrosilo complexos contendo polipiridinas que apresentam a redução do NO^+ perto de 0,15 V (*vs* Ag/AgCl) apresentam νNO ao redor de 1920 cm^{-1} . Na tabela 4.20 são resumidos alguns dados para nitrosilo complexos de geometria *trans* que serão utilizados para uma discussão das propriedades do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺.

TABELA 4.20 - Propriedades de alguns nitrosilo complexos de fórmula *trans*-[RuCl(NO)(L-L)₂]²⁺.

Propriedade	<i>trans</i> -[RuCl(NO)(dppe) ₂] ²⁺	<i>trans</i> -[RuCl(NO)(depe) ₂] ²⁺	<i>trans</i> -[RuCl(NO)(bipy) ₂] ²⁺
νNO (cm^{-1}) ^a	1856	1851	1912
$E_{1/2}$ (<i>vs</i> ENH) ^b	0,37	0,040	0,022
E_{pc} (<i>vs</i> ENH) ^b	-0,138	-0,60	-0,598
ΣE_L (V <i>vs</i> ENH) ^c	1,20	---	0,796
dRu-Cl (Å)	2,256(3)	2,365(1)	2,306(2)
dN-O (Å)	1,211(14)	1,148(5)	1,132(9)
pKa (ligante)	3,86	8,41	4,72

^a em KBr; ^b em CH₃CN; ^c não considerando o E_L do NO.

Os dados de νNO claramente demonstram que o NO nos complexos bifosfínicos apresentam maior retrodoação $d\pi-\pi^*(\text{NO})$ quando comparados com o *trans*-[RuCl(NO)(bipy)₂]²⁺. Outra clara observação é a semelhança entre os potenciais de redução do *trans*-depe com o *trans*-bipy apesar da diferença de 61 cm^{-1} na energia do νNO . Para racionalizar estas diferenças é necessário considerar que os pKa's das bifosfinas são bastante diferentes e levar em conta as distâncias Ru-Cl. Assim, entre os complexos bifosfínicos no *trans*-dppe com menor pKa (mais ácida) a distância Ru-Cl é sensivelmente mais curta que no *trans*-depe, isto para satisfazer a acidez π do NO. No *trans*-depe que apresenta ligantes mais doadores o rutênio necessita menos da densidade eletrônica do cloreto, por isto a distância Ru-Cl é maior. Assim, a justificativa para a baixa frequência de νNO nos complexos bifosfínicos não é a mesma. No *trans*-dppe a justificativa é a forte doação pelo cloreto, enquanto no *trans*-depe a doação pelos ligantes bifosfínicos. Ao se comparar a dRu-Cl do *trans*-depe com a do *trans*-bipy esta idéia se torna mais clara, pois ainda que esta distância seja menor no *trans*-bipy o νNO ocorre em maior frequência.

Quando os valores de νNO dos três complexos são analisados juntos com os valores de $E_{1/2}$ para a redução do NO^+ nota-se uma discordância em relação ao esperado uma vez que os complexos com mais baixos νNO apresentam o potencial mais positivo. Para explicar este fato é necessário fazer uma distinção entre estas duas propriedades do NO. O IV

é uma medida direta da ordem de ligação do NO que é dependente da densidade eletrônica sobre o mesmo. Os dados da tabela 4.20 claramente demonstram que o valor de $E_{1/2}$ não é uma medida direta da densidade eletrônica sobre o NO, mas sim uma medida da tendência da espécie reduzida ser formada (se é estável o potencial de redução é deslocado para potenciais anódicos). Neste sentido, o *trans*-dppe apresenta ligantes melhores receptores que o *trans*-depe e o *trans*-bipy de tal maneira que a espécie reduzida é mais facilmente formada no primeiro e seu potencial NO^+/NO^0 ocorre em potencial mais positivo. Os resultados para estes complexos sugerem que o potencial NO^+/NO^0 é determinado principalmente pelas propriedades receptoras dos co-ligantes, uma vez que a depe é muito melhor doadora que a bipy (maior pKa) e o potencial dos complexos é similar, o que indica que a capacidade receptora da depe é similar a da bipy.

Considerando os parâmetros de Lever (LEVER, 1990) o *trans*-dppe apresenta o maior valor em relação aos outros dois, como consequência o rutênio é mais deficiente de elétrons sendo esperado um potencial mais positivo (redução mais fácil) do NO^+ o que é de fato experimentalmente observado.

4.3.5 - Redução química do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$

A observação de NO^0 coordenado a Ru^{II} estável no estado sólido como impureza no *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ nos levou a tentar isolar o composto com NO^0 na forma pura. Nas tentativas feitas tanto por redução eletroquímica quanto por redução química não houve êxito, pois o produto reduzido mostrou-se instável, sendo observado entre outras coisas a ocorrência de isomerização *trans* \rightarrow *cis* e até mesmo a labilização da bifosfina dependendo do solvente utilizado. Apesar de não existir um entendimento total do mecanismo envolvido bem como de todos os produtos formados alguns resultados mais relevantes da redução química em CH_2Cl_2 e CH_3CN serão apresentados como complemento aos resultados eletroquímicos já discutidos e fotoquímicos a serem apresentados.

As amostras reduzidas eletroquimicamente ou com amálgama apresentam espectros de RPE similares aos mostrados anteriormente na figura 4.56 e por este motivo não serão novamente mostrados.

Os espectros eletrônicos obtidos durante a redução com Cd(Hg) são mostrados na figura 4.74. Nota-se que em CH_3CN a banda em 312 nm diminui de intensidade ao mesmo tempo em que uma nova banda em 265 nm aparece, ocorrendo a formação de um ponto

isobéstico em 282 nm. A mesma redução feita em CH_2Cl_2 apresenta o mesmo comportamento, porém com as bandas levemente deslocadas para menor energia.

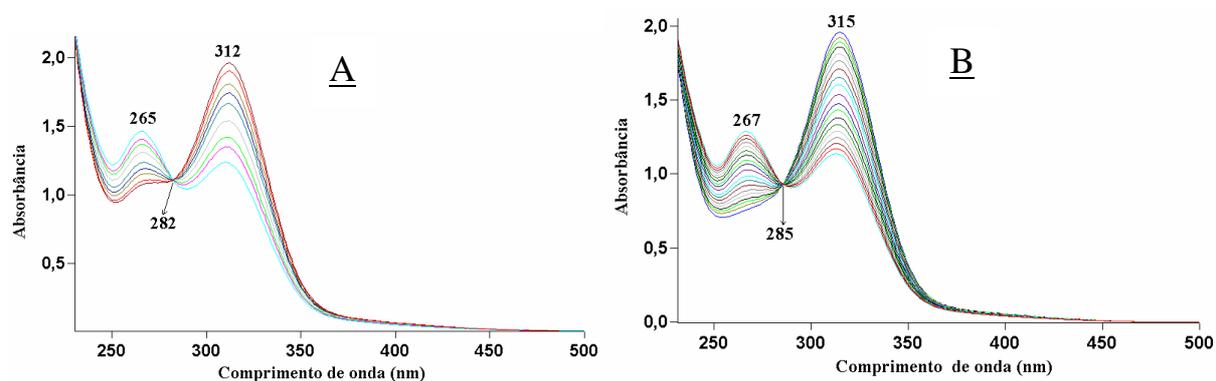


FIGURA 4.74 - Acompanhamento por espectroscopia eletrônica da redução do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ por $\text{Cd}(\text{Hg})$. **(A)** em CH_3CN . **(B)** em CH_2Cl_2 .

A banda que se forma em 265 nm corresponde a espécie *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{dppe})_2]^+$ formada pela redução de um elétron do NO^+ , como mostrado anteriormente.

Buscando obter maiores informações sobre as propriedades do complexo reduzido acompanhou-se a reação por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ilustrados na figura 4.75. Deixou-se a solução do complexo (CH_3CN e CH_2Cl_2) em contato com $\text{Cd}(\text{Hg})$ sendo retiradas alíquotas para a obtenção dos espectros.

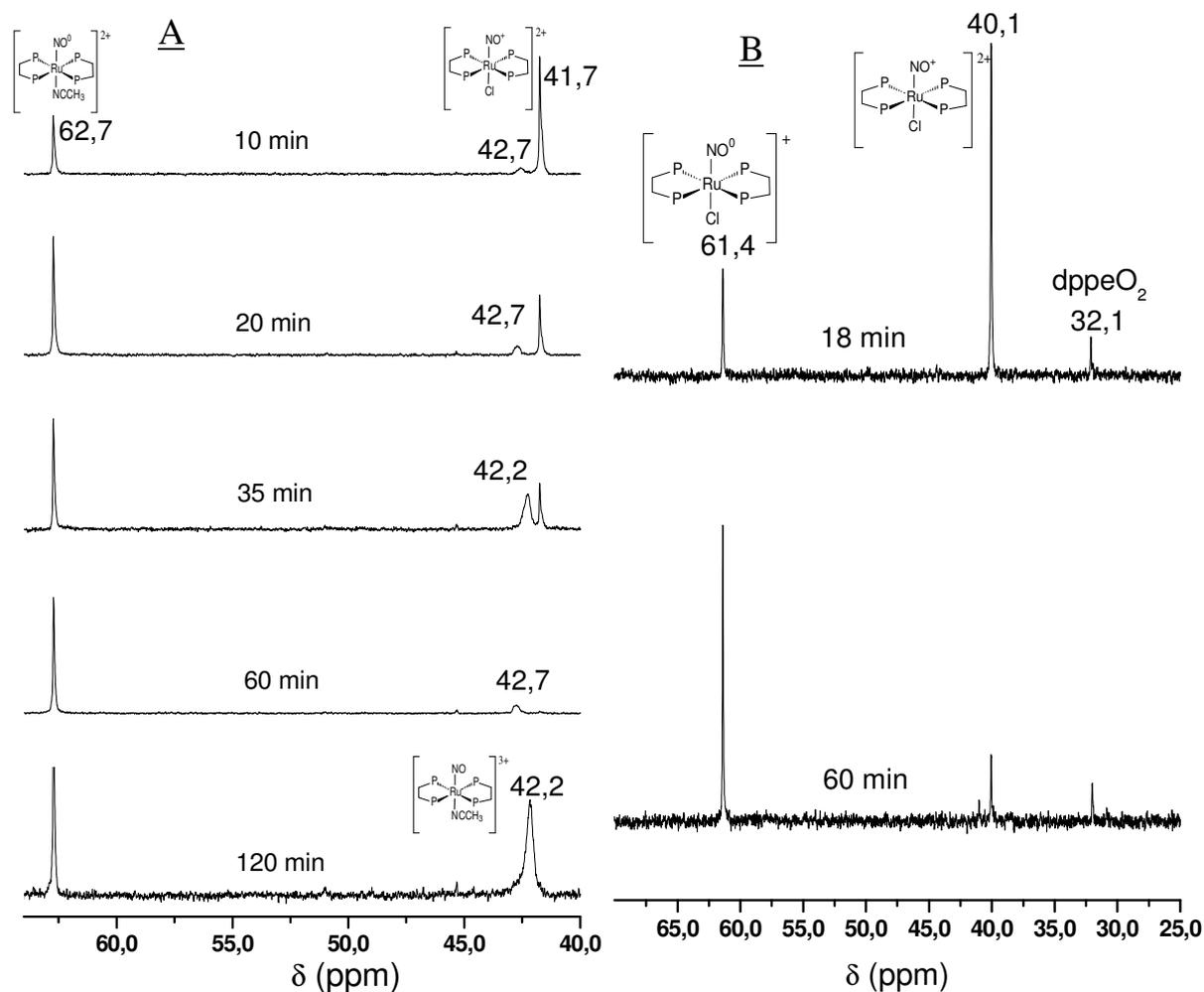


FIGURA 4.75 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ durante redução com $\text{Cd}(\text{Hg})$. (A) em CH_3CN . (B) em CH_2Cl_2 .

Os novos sinais na redução feita em CH_3CN são interpretados considerando que o precursor $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{NO}^+)(\text{dppe})_2]^{2+}$ (41,7 ppm) passa ao $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{dppe})_2]^+$, este último perde o cloreto entrando uma molécula de CH_3CN , levando a espécie $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO}^0)(\text{dppe})_2]^{2+}$ (62,7 ppm), cujo sinal foi observado anteriormente na espécie obtida na eletrólise a -150 mV, figura 4.72. Já o sinal alargado em 42,2 ppm provavelmente corresponde a espécie $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NO}^+)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^{3+}$.

Na redução em CH_2Cl_2 ocorre o surgimento de um novo sinal em 61,4 ppm correspondente ao $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{dppe})_2]^+$ e um sinal de baixa intensidade em 32,1 ppm característico da dppe dioxida. A ausência do sinal perto de 42 ppm é uma evidência que o mesmo possui CH_3CN em sua estrutura. A observação de fosfina oxidada na redução em CH_2Cl_2 mostra que algum tipo de rearranjo estrutural ocorre no complexo reduzido levando a labilização de parte da dppe, o que não ocorre na presença do solvente coordenante CH_3CN .

Evidências para a presença do NO na espécie correspondente ao singlete em 61,4 ppm foram obtidas pela redução do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{}^{15}\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_2Cl_2 com Cd(Hg). No espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, figura 4.76, obtido para este composto reduzido, o sinal em 61,4 ppm aparece como um dubleto com $^2J_{31\text{P}-15\text{N}} = 6,4$ Hz, indicando que na molécula formada existe um segundo núcleo com spin $1/2$, ou seja, o ^{15}N . A conclusão de que se trata do complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{}^{15}\text{NO}^0)(\text{dppe})_2]^+$ é feita considerando a banda de νNO^0 observada no espectro IV, mostrado a seguir (figura 4.77).

Observa-se que no composto $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{}^{14}\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ durante a redução que a banda de νNO em 1859 cm^{-1} é consumida ao mesmo tempo em que uma nova banda se forma em 1685 cm^{-1} , atribuída ao νNO^0 . Para comprovar esta sugestão foram realizados experimentos usando o composto com nitrogênio marcado $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{}^{15}\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$. Neste caso a banda inicial em 1820 cm^{-1} é substituída por uma banda em 1648 cm^{-1} após a redução, espectros mostrados na figura 4.77. Comparando-se os resultados observa-se uma diferença muito semelhante entre os valores de νNO^+ e νNO^0 para as espécies com ^{14}NO e ^{15}NO , respectivamente 39 e 37 cm^{-1} . Desta maneira comprovou-se a ocorrência do νNO^0 em 1685 cm^{-1} para o $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{dppe})_2]^+$, valor próximo ao encontrado na eletrólise (figura 4.71).

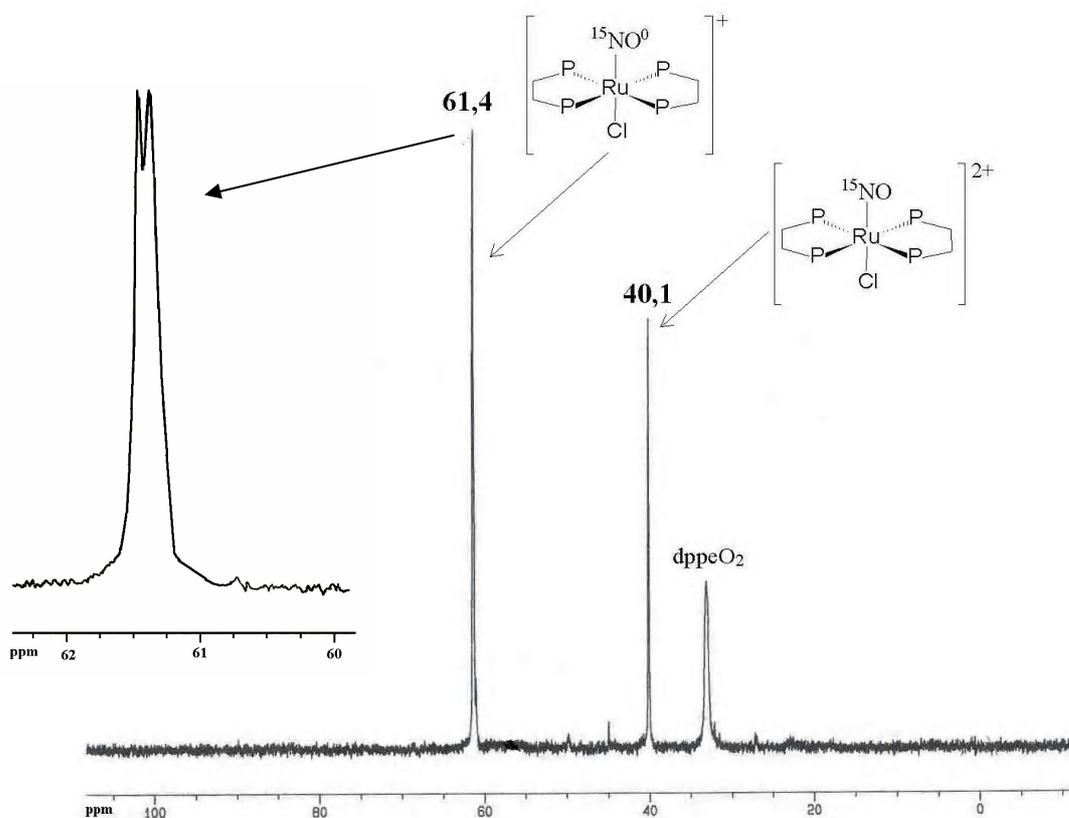


FIGURA 4.76 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{}^{15}\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ reduzido com Cd(Hg) em CH_2Cl_2 .

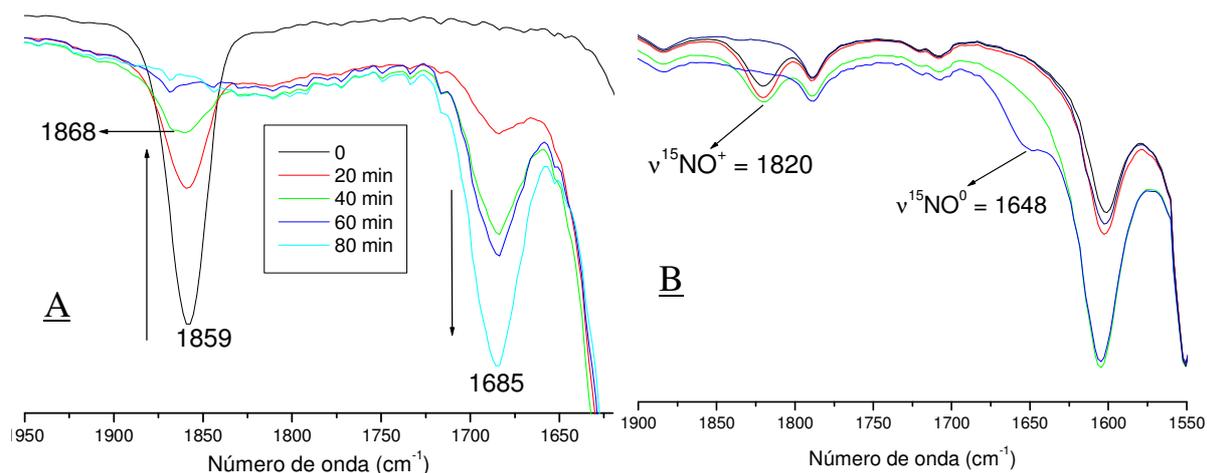


FIGURA 4.77 - Acompanhamento por espectroscopia no IV da redução do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ (A) e $trans\text{-}[\text{RuCl}({}^{15}\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ (B) por $\text{Cd}(\text{Hg})$ em CH_2Cl_2 .

A figura 4.78 apresenta a geometria e os valores de νNO para ambos os complexos.

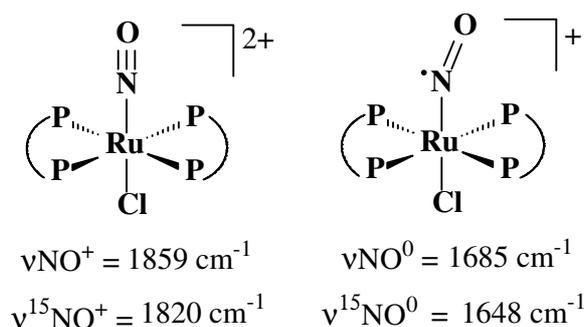


FIGURA 4.78 - Representação do complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{n+}$ com NO^+ e NO^0 .

Durante a redução em CH_3CN os espectros no IV, figura 4.79, mostram que mesmo na amostra (redução por 60 min) que não apresenta o precursor, como visto pelo RMN ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, existem bandas na região de νNO^+ , demonstrando que ocorre a formação do $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{3+}$.

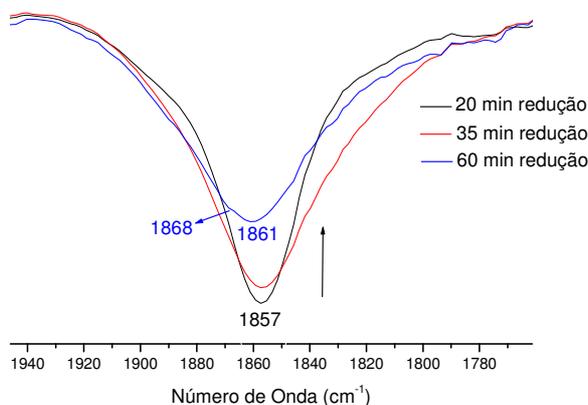


FIGURA 4.79 - Espectros no IV durante redução com $\text{Cd}(\text{Hg})$ do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_3CN .

As amostras reduzidas foram armazenadas em solução a temperatura ambiente na ausência de luz e os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ novamente obtidos após 24 h. Para ambos os solventes o sinal mais desprotegido, perto de 62 ppm, não aparece mais, existe uma parcial regeneração da espécie inicial em CH_2Cl_2 e formação do *trans*- $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{3+}$ em CH_3CN . Em CH_2Cl_2 é observado um aumento da intensidade relativa do sinal da dppe oxidada em relação ao sinal em 40 ppm. Já em CH_3CN ocorre a formação de sinais multipletos sendo difícil atribuir todos os sinais em virtude da baixa concentração e do número de espécies formadas. Os espectros de RPE destas amostras armazenadas apresentam sinal de NO^0 coordenado a Ru^{II} mesmo na ausência do sinal perto de 62 ppm no RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, indicando que o produto reduzido sofre isomerização *trans* \rightarrow *cis*, sendo que as espécies *cis* apresentam espectro mais complexo pela presença de fósforos não equivalentes, como ilustrado na figura 4.80.

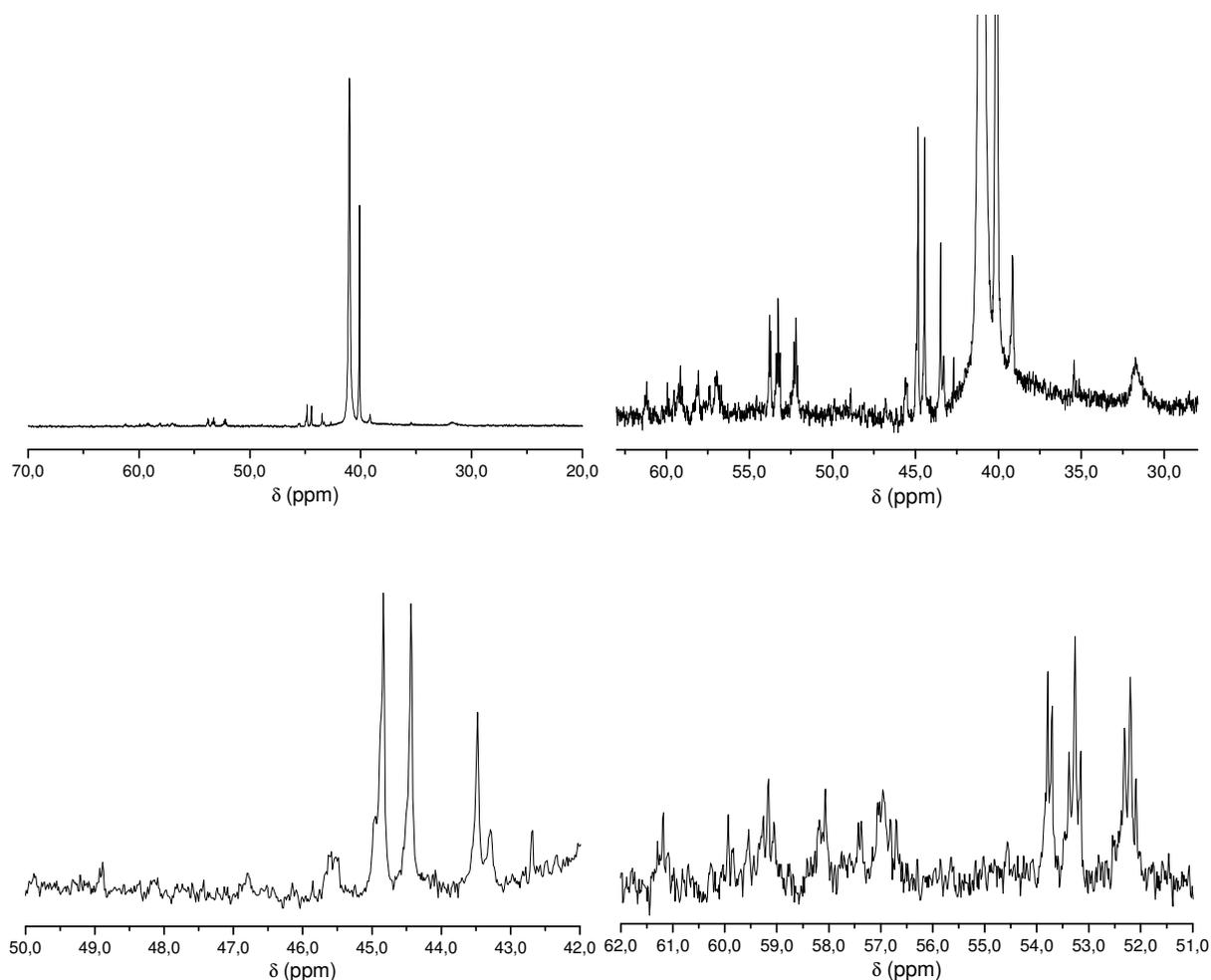


FIGURA 4.80 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ reduzido com $\text{Cd}(\text{Hg})$ em CH_3CN e armazenado por 24 h. Amostra seca e espectro obtido em CH_2Cl_2 .

Os espectros eletrônicos das amostras após 24 h em solução foram obtidos e são mostrados na figura 4.81.

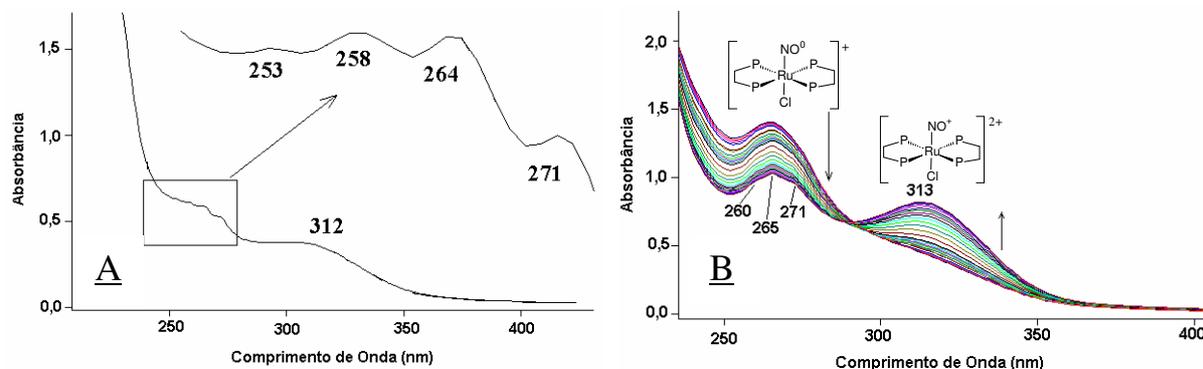


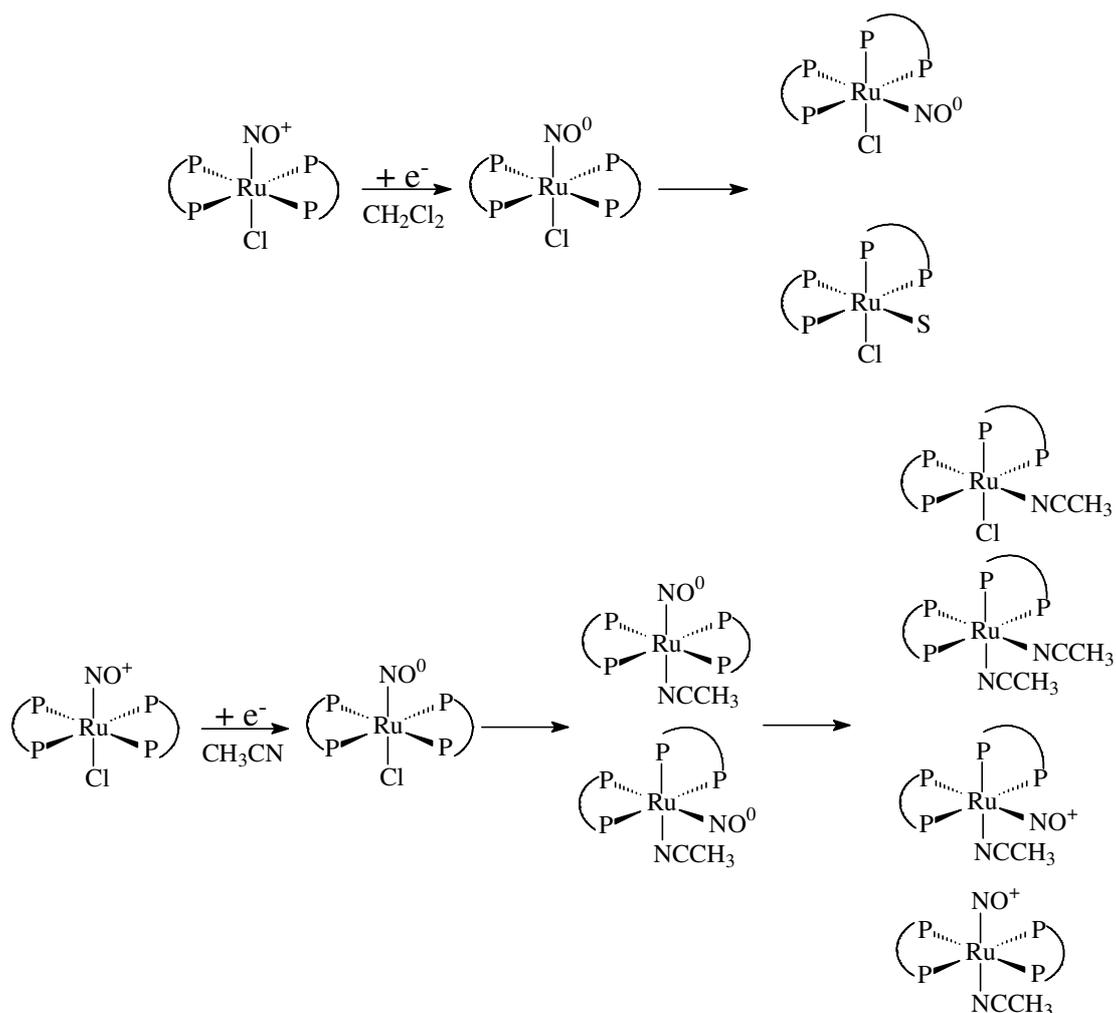
FIGURA 4.81 - (A) Espectro eletrônico do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ reduzido com $\text{Cd}(\text{Hg})$ em CH_3CN obtido após 3 dias em solução. (B) Variação do espectro eletrônico do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ após redução por $\text{Cd}(\text{Hg})$ em CH_2Cl_2 acompanhado por 12 horas.

Em CH_3CN observa-se à presença da banda em 312 nm correspondente ao precursor e indicando uma parcial regeneração da espécie inicial. Observa-se ainda o surgimento de quatro bandas muito próximas entre si, 253, 258, 264 e 271 nm.

Estas bandas não são formadas imediatamente após a redução, como visto na figura 4.81, mas sim dependem da espécie com NO^0 permanecer em solução e gerar seus produtos de degradação. A formação destas quatro bandas de certa maneira confirma o resultado obtido por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ no qual são formados vários compostos. Através dos valores dos máximos de absorção pode-se dizer que as espécies $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{dppe})_2]$ e / ou $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$ pois ambas possuem uma banda em 258 nm e a $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{dppe})_2]^+$, cuja banda ocorre em 265 nm, são produtos de degradação do $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{NO}^0)(\text{dppe})_2]^{2+}$. As duas bandas restantes não podem ser atribuídas, uma vez que os espectros dos outros possíveis produtos não são conhecidos.

Em CH_2Cl_2 foi feito o acompanhamento por espectroscopia eletrônica durante 12 horas após a redução com $\text{Cd}(\text{Hg})$, mostrado na figura 4.81 (B). O espectro inicial apresenta apenas a banda em 265 nm, com o passar do tempo ocorre a regeneração de parte do precursor (absorção em 315 nm) e o surgimento de ombros em 260 e 271 nm.

Os resultados experimentais permitem sugerir os seguintes produtos formados após a redução do NO^+ a NO^0 no $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$, ilustrados no esquema 7.



Esquema 7 - Produtos de degradação formados a partir do *trans*-[RuCl(NO⁰)(dppe)₂]⁺ em CH₂Cl₂ e CH₃CN, sugeridos com base nos resultados experimentais.

4.3.6 - Estudos fotoquímicos do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺

A irradiação com luz contínua de 355 nm de uma solução desaerada de *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ em CH₃CN resultou no decréscimo contínuo do máximo de absorção a 312 nm concomitante com a formação de uma banda com máximo de absorção em 256 nm e um ombro em 370 nm, figura 4.82. Observou-se a formação de ponto isobéptico a 273 nm indicando que a formação de intermediários e/ou fotólise secundária dos produtos não levam a alterações significativas dos espectros de absorção. O produto da reação fotoquímica mostrou-se estável por um período de pelo menos 24 horas. O valor do rendimento quântico espectroscópico obtido para o consumo do complexo de partida foi igual a 0,04.

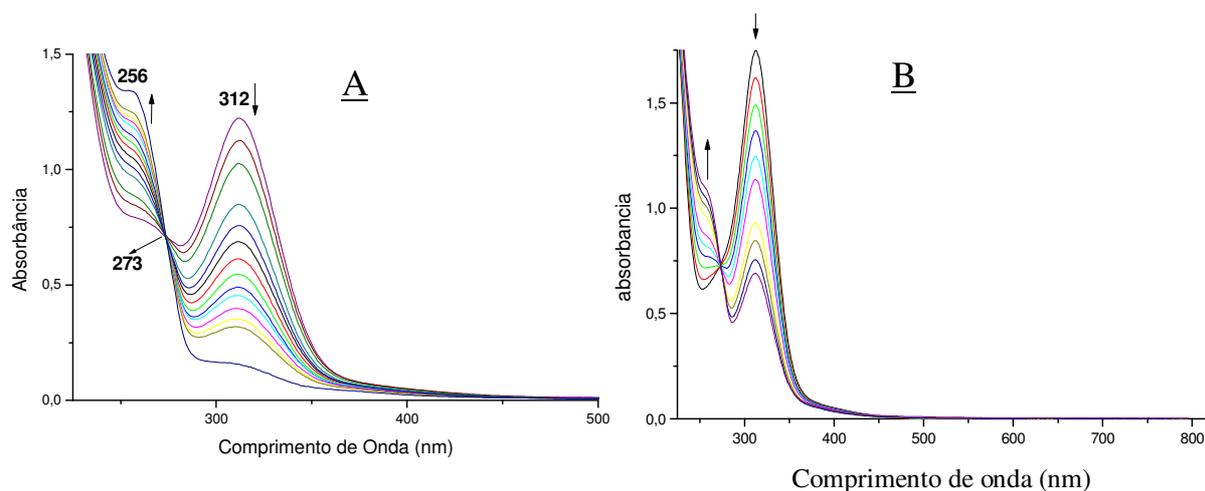


FIGURA 4.82 - (A) Espectros eletrônicos obtidos durante a fotólise do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO}^+)(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_3CN (solução desaerada). (B) Espectros eletrônicos obtidos durante a fotólise do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_3CN , mantida sob fluxo de O_2 antes da irradiação.

É importante observar que as mesmas variações espectroscópicas (UV/vis, RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) e valor de rendimento quântico foram obtidos para uma solução mantida sob fluxo de oxigênio durante 15 min antes da irradiação, figura 4.82(B). Nenhuma banda nova foi observada. As novas absorções observadas em ambos os espectros são similares às exibidas pelo $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$ em CH_3CN . Assim, considerando que o principal produto da fotoquímica é o solvento complexo, pode-se propor de maneira indireta que a liberação de NO ocorreu.

Quando a reação fotoquímica foi acompanhada por espectroscopia na região do IV observou-se o contínuo desaparecimento da frequência de estiramento do NO^+ em 1860 cm^{-1} em função do aumento do tempo de irradiação, conforme indicado na figura 4.83 (A).

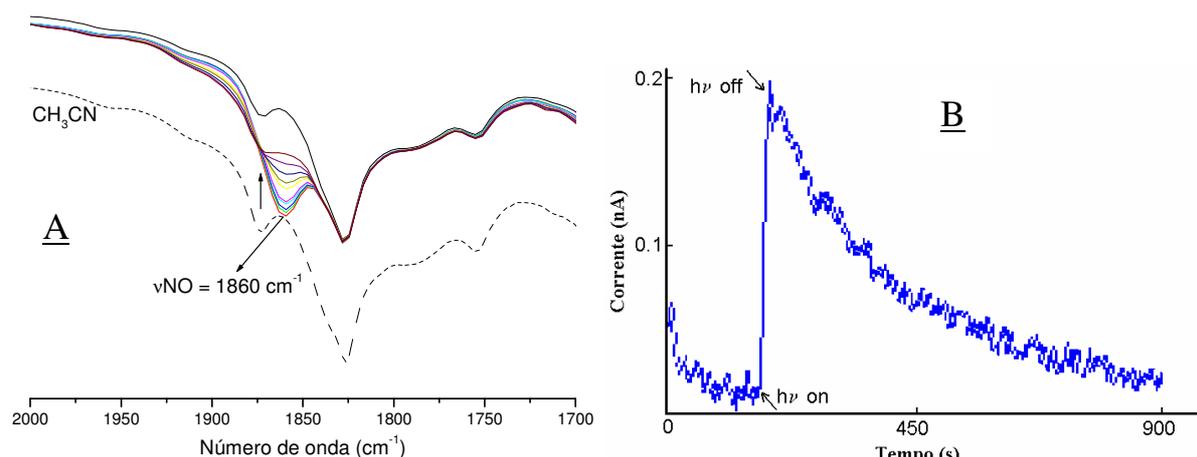


FIGURA 4.83 - Experimentos envolvendo o $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_3CN . **(A)** Acompanhamento por IV durante a fotólise contínua (355 nm). **(B)** Cronoamperograma de liberação do NO, $85,2 \mu\text{mol.L}^{-1}$, durante laser flash-fotólise. Sensibilidade calibrada: $0,044 \text{ nA}/\mu\text{mol.L}^{-1}$.

A utilização de um experimento cronoamperométrico, figura 4.83 **(B)**, específico para a detecção de NO^0 livre em solução foi a demonstração definitiva de que a irradiação (355 nm) leva a liberação de NO do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$. Ao se iniciar a irradiação (hv on) ocorre um aumento de corrente correspondente à presença de NO em solução; quando a irradiação é cessada (hv off) ocorre diminuição da corrente devido ao consumo do NO pelos mecanismos de auto-oxidação.

Acompanhamento por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da fotólise em CH_3CN

A figura 4.84 mostra os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtidos durante a reação fotoquímica deste complexo em solução desaerada. As alterações espectrais mostram o desaparecimento do singlete em 41,7 ppm, característico do complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$, e a formação de uma espécie que apresenta sinal em 51,1 ppm, que a princípio não pôde ser atribuída mas que evidências posteriores (ver seção 4.4.2) indicam ser o $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$. Outros singletos aparecem em 45,5 ppm característico da formação de $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^{2+}$ e em 43,3 ppm, sendo possivelmente o $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^{3+}$.

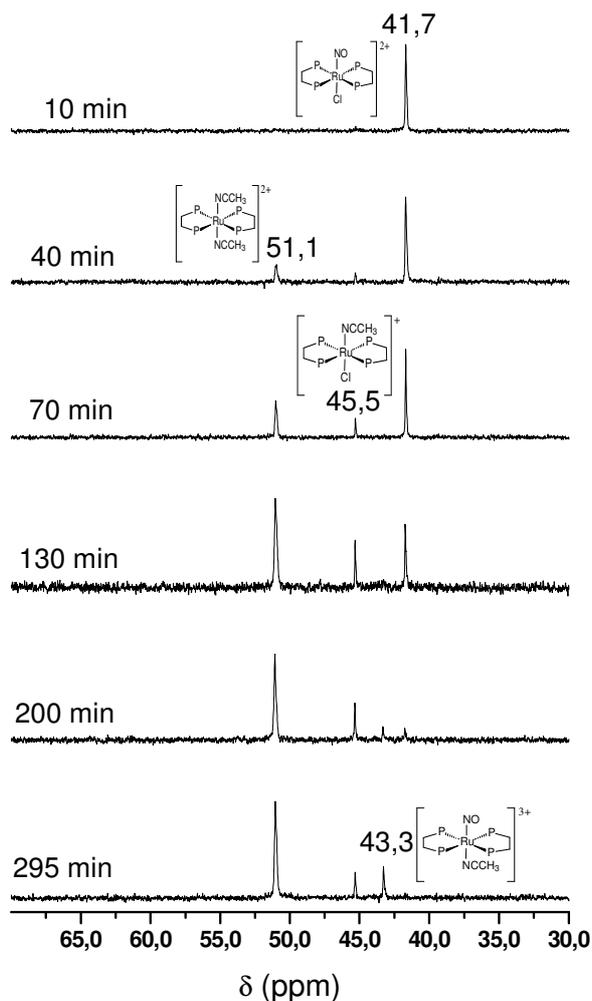


FIGURA 4.84 - Sequência de espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ durante fotólise contínua (355 nm) do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$, para vários tempos de irradiação, em CH_3CN .

A solução final foi mantida no tubo de RMN e um novo espectro foi obtido após seis dias, sendo o mesmo idêntico àquele do final da fotólise, conforme antecipado pelo espectro eletrônico. Este fato mostra que os sinais observados referem-se a espécies estáveis em solução, portanto não envolvem NO^0 coordenado. O fato do RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indicar a formação de novos sinais mostra que a fotólise leva a produtos de Ru^{II} .

Voltametria Cíclica (VC) do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ após fotólise em CH_3CN

Técnicas eletroquímicas têm sido bastante utilizadas para a investigação do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$, destacando-se a diferença de comportamento em CH_2Cl_2 ou CH_3CN e os experimentos de eletrólise. Os possíveis produtos da fotoquímica, espécies sem NO coordenado, apresentam comportamento eletroquímico distinto do precursor, além disso, o valor de potencial de meia-onda pode sugerir o ambiente em que o metal se encontra, desta maneira o VC da solução fotolisada pode fornecer informações importantes sobre os produtos.

Na figura 4.85 apresenta-se o VC obtido para amostra irradiada por quatro horas.

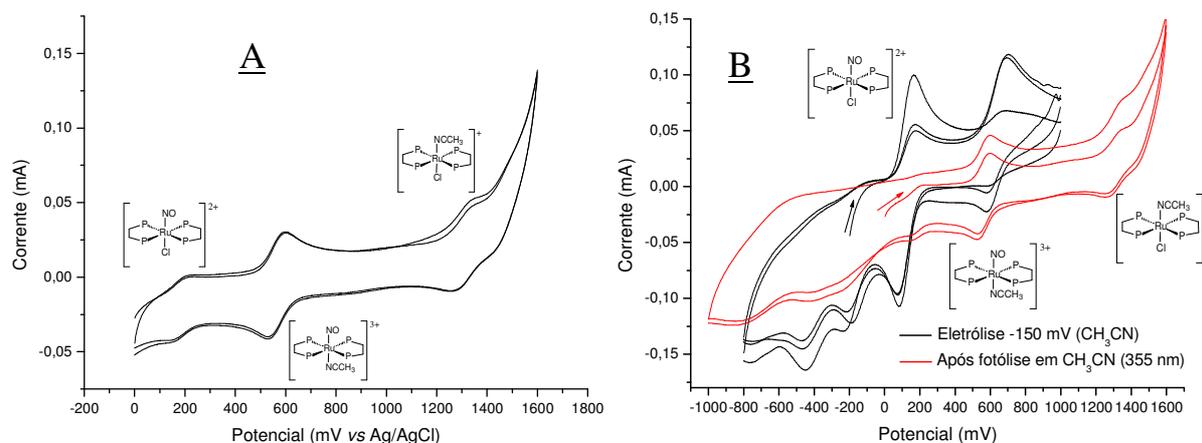


FIGURA 4.85 - (A) Voltamograma cíclico de solução fotolisada (CH_3CN) do $trans-[RuCl(NO)(dppe)_2]^{2+}$. (B) Sobreposição dos voltamogramas cíclicos de solução fotolisada e eletrolisada do $trans-[RuCl(NO)(dppe)_2]^{2+}$ em CH_3CN .

São observados três processos reversíveis com valores de $E_{1/2} \cong 0,15; 0,60$ e $1,27$ V. O primeiro se deve a presença de precursor, devido à semelhança no valor de $E_{1/2}$ com uma amostra pura, não fotolisada. O potencial mais positivo é atribuído à espécie sem NO, $trans-[Ru^{II}Cl(CH_3CN)(dppe)]^+$, pela comparação com o valor de $E_{1/2}$ encontrado para uma amostra pura. A coincidência observada entre os processos com $E_{1/2} \cong +0,60$ V e $E_{pc} \cong -0,20$ V das espécies eletrolisada e fotolisada permitem atribuir um dos produtos da fotoquímica como sendo o $trans-[Ru(CH_3CN)(NO)(dppe)_2]^{3+}$.

Na voltametria de pulso diferencial (VPD) além dos processos mencionados, um processo irreversível em aproximadamente 1,0 V fica evidente. Este valor de potencial é semelhante ao encontrado para a oxidação de cloreto livre e, portanto, é atribuída a presença deste íon em solução. Provavelmente, quando a espécie NO^0 é formada o cloreto em *trans* é labilizado.

A espécie $trans-[Ru(CH_3CN)_2(dppe)_2]^{2+}$ não aparece no VC na faixa de potencial utilizada. Considerando que o $trans-[RuCl(CH_3CN)(dppe)_2]^+$ apresenta $E_{1/2} = 1,27$ V, a substituição do Cl por CH_3CN deveria elevar este potencial por cerca de 400 a 500 mV.

Espectro de RPE de amostra fotolisada em CH₃CN

a) ausência de oxigênio

O espectro de RPE desta amostra, figura não mostrada, não apresentou picos definidos que poderiam ser atribuídos à formação de complexos de Ru³⁺, entretanto um pequeno sinal na região de $g = 2,0$ foi observado. Provavelmente tal sinal se refere à presença de NO⁰ coordenado a Ru²⁺. A porção g_z do espectro não pode ser vista, provavelmente devido ao espectro apresentar-se alargado na região de $g \sim 2,0$, não permitindo a simulação do espectro.

b) presença de oxigênio

O espectro de RPE de uma solução fotolisada nestas condições apresentou vários sinais que podem ser atribuídos à formação de espécies de NO⁰ coordenado a Ru²⁺ e Ru³⁺, figura 4.86.

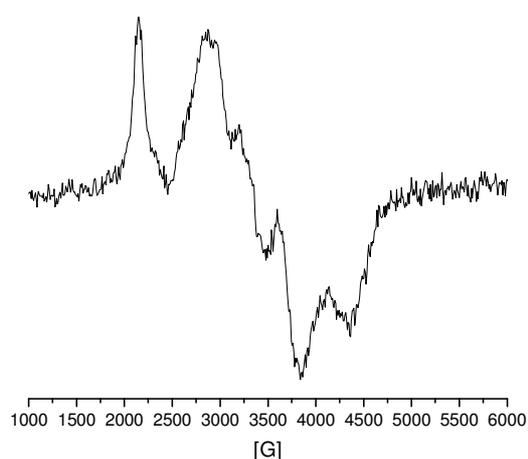


FIGURA 4.86 - Espectro de RPE obtido à temperatura do N₂ líquido de uma solução fotolisada de *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ em CH₃CN.

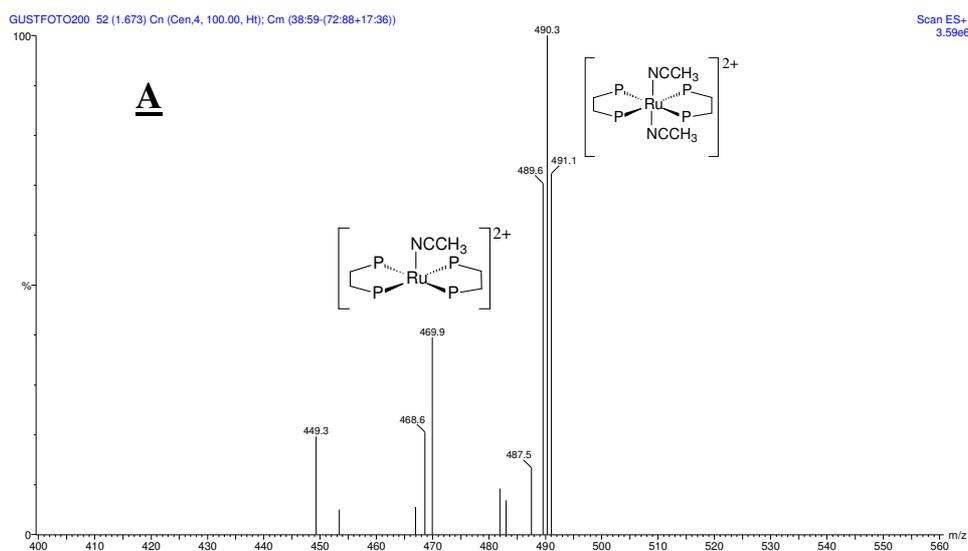
Na literatura encontra-se um trabalho no qual o complexo *cis*-[Ru^{II}Cl(NO)(bipy)₂]²⁺ foi fotolisado em acetonitrila (saturada com argônio) produzindo as espécies [Ru^{II}Cl(CH₃CN)(bipy)₂]⁺ e [Ru^{III}Cl(CH₃CN)(bipy)₂]²⁺ em uma relação de 1:3 estimada pelos espectros eletrônicos. Quando a fotólise ocorre em soluções saturadas de ar ou sob vácuo o único produto é [Ru^{III}Cl(CH₃CN)(bipy)₂]²⁺. A explicação sugerida pelo autor envolve a reação de volta NO + [Ru^{III}Cl(CH₃CN)(bipy)₂]²⁺ → [Ru^{II}Cl(CH₃CN)(bipy)₂]⁺ + NO⁺ que pode ocorrer a não ser que o NO seja removido da solução pela reação com oxigênio ou pelo vácuo (CALLAHAN & MEYER, 1977).

Comparando-se o resultado acima com os nossos pode-se verificar semelhanças, uma vez que maior concentração de Ru(III) é encontrada na amostra irradiada

na presença de oxigênio, ou seja, o NO formado reage com O₂ e o equilíbrio da reação é deslocado no sentido de consumir o complexo de partida.

Espectro de Massa após fotólise em CH₃CN

Esta técnica foi utilizada com a intenção de identificar as espécies formadas durante a fotólise, uma vez que os possíveis produtos são conhecidos podendo-se então obter os padrões isotópicos teóricos para cada um deles e comparar com o espectro experimental. Dois fatores adicionais são úteis na espectrometria de massas: os possíveis produtos apresentam diferentes cargas e, portanto, os picos aparecem em regiões bem distintas de *m/z* e o fato do rutênio apresentar impressão digital isotópica, permitindo identificar os picos que contém este centro metálico. Como será visto na figura 4.87, o experimento confirmou o que o RMN ³¹P{¹H} e a VC mostraram e permitiu a observação do sinal correspondente à espécie *trans*-[Ru(CH₃CN)₂(dppe)₂]²⁺.



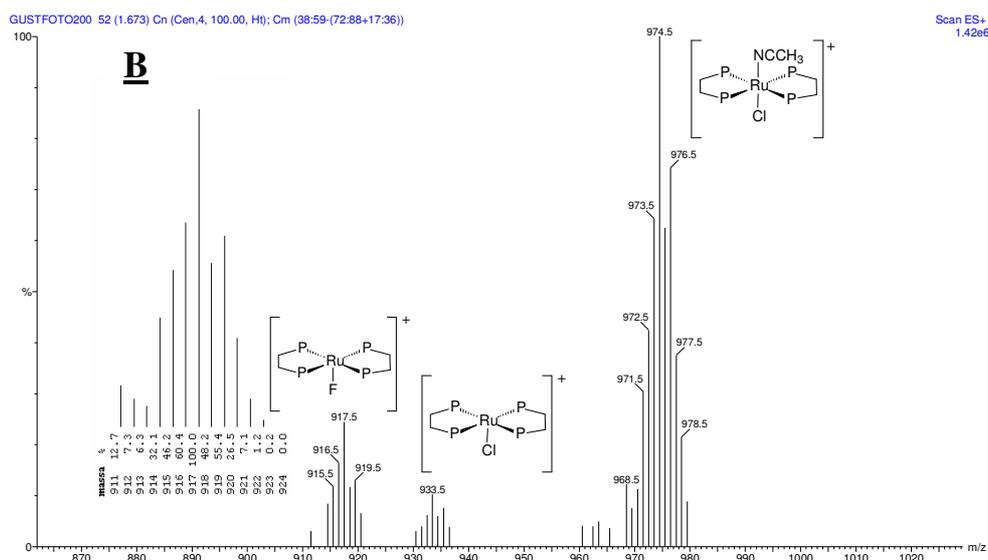


FIGURA 4.87 - Espectro de massas de solução do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ fotolisada em CH_3CN . (A) ampliação região 400 a 560 m/z; (B) ampliação região 870 a 1020 m/z.

A tabela 4.21 relaciona possíveis produtos da fotoquímica do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ e suas respectivas relações massa / carga, a fim de comparar com os picos encontrados no espectro de massas.

TABELA 4.21 - Possíveis produtos da fotoquímica e respectivas massas moleculares e relação massa / carga.

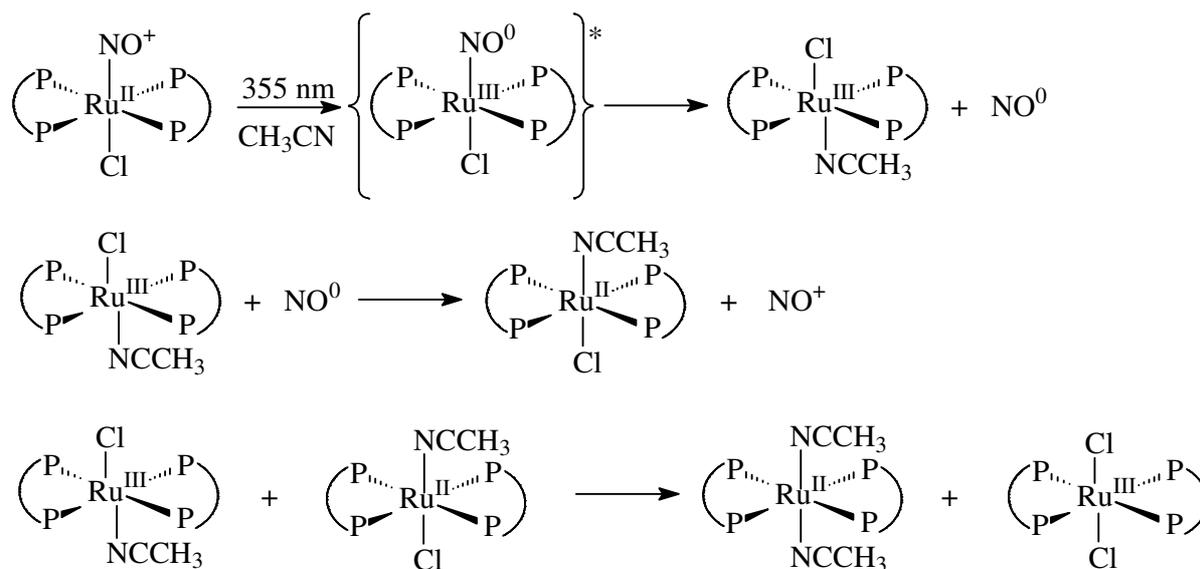
Complexo	Massa molecular	Relação massa/carga
$[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$	974,4	974,4*
$[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^{\text{a}}$	933,4	933,4*
$[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^{2+}$	974,4	487,2
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^{3+}$	968,9	323,0
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^0)(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^{2+}$	968,9	484,5
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$	980,0	490*
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^{2+\text{a}}$	939,0	469,5*
$[\text{RuF}(\text{dppe})_2]^+$	916,9	916,9*

^a fragmentos formados nas condições experimentais de ESI; * sinais observados

Pela espectrometria de massas pode-se identificar o $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$, cujo pico aparece como pico base com $m/z = 974$, e que já havia sido identificado tanto por RMN quanto por VC. A distribuição isotópica observada, considerada como impressão digital da presença do rutênio tem perfeita coincidência com o padrão isotópico teórico. O conjunto de sinais que apresenta $m/z = 933,4$ se deve a espécie $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^+$ formada pela fragmentação do solvente complexo (perda de CH_3CN , $\text{PM} = 41$). Outro pico nesta região ocorre com $m/z = 917$, que foi atribuído a espécie $[\text{RuF}(\text{dppe})_2]^+$,

que foi sugerida após várias proposições de fórmulas que não foram consistentes. A origem do F é o contra-íon PF_6^- , porém o mecanismo envolvido na formação desta espécie é desconhecido. O complexo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{terpy})(\text{bpm})](\text{PF}_6)_2$, bpm = 2,2'-bipirimidina, apresenta como pico base em seu espectro de massas (FAB/MS) o íon $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bpm})\text{F}]^+$ (SWAVEY *et al.*, 2002) mostrando que de fato existe a possibilidade de gerar espécies com F na espectrometria de massas. Na região de menor relação m/z do espectro, figura 4.87 (A), alguns outros picos são encontrados com valores de m/z consistente com possíveis produtos. Pode-se atribuir o pico com $m/z = 490$ a espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ e o pico com $m/z = 470$ a um fragmento do bis-acetonitrila, a espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^{2+}$. A presença desta espécie justifica o singleto em 51,1 ppm no RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Já na VC o processo referente a esta espécie deve ser bastante positivo, além da faixa de trabalho permitida para a CH_3CN .

Considerando resultados da literatura e principalmente as caracterizações dos produtos da fotólise por várias técnicas é possível propor a seqüência de reações mostrada no esquema 8 para a irradiação do $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_3CN .



Esquema 8 - Caminho fotoquímico para o $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_3CN .

A reação de volta do NO com a espécie de Ru^{III} levando a formação do solvente complexo de Ru^{II} , mostrada no esquema 8, foi anteriormente proposta por MEYER para o complexo $\text{cis}-[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{2+}$ (CALLAHAN & MEYER, 1977). A proposta para formação da espécie bis-acetonitrila de Ru^{II} é melhor descrita no esquema 13.

Considerando que as propriedades coordenantes do solvente poderiam estar influenciando a reação fotoquímica e até mesmo aumentando o número de produtos, iniciamos estudos usando solventes fracamente coordenantes como CH_2Cl_2 .

A figura 4.88 mostra os espectros de absorção obtidos durante fotólise contínua com luz de 350 nm de uma solução de *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ (~ 1 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹) em CH₂Cl₂ mantida sob fluxo de argônio. As alterações espectroscópicas observadas estão de acordo com àquelas obtidas em CH₃CN até o período de conversão de aproximadamente 10%. No entanto, posteriormente observou-se à perda do ponto isobéptico e a formação de produtos com absorções em 268, 276, 293, 417, 475 e 715 nm indicando a formação de complexos de Ru³⁺. Obteve-se o valor de 0,02 para o rendimento quântico espectroscópico calculado considerando o desaparecimento do complexo de partida.

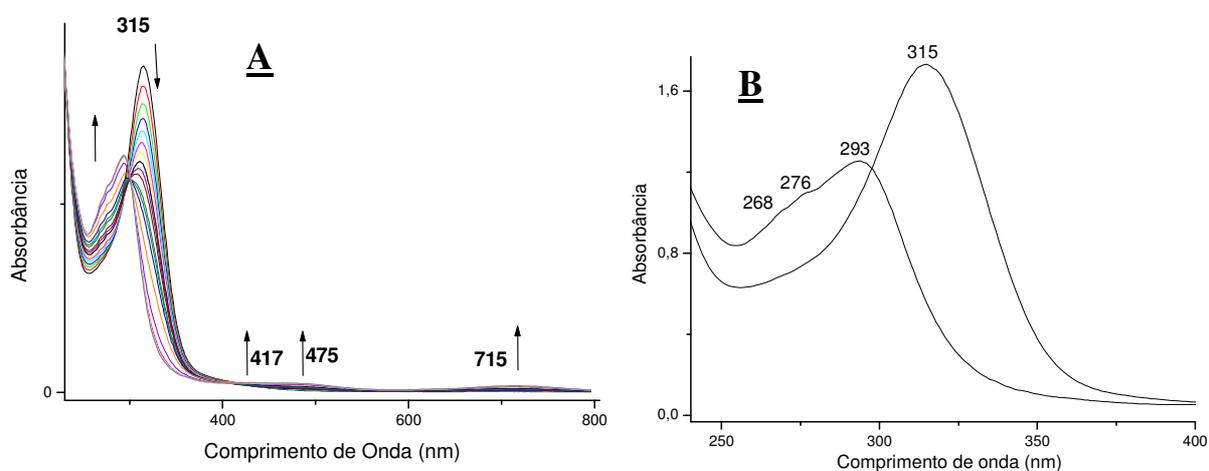


FIGURA 4.88 - (A) Espectros eletrônicos obtidos durante fotólise do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ em CH₂Cl₂ na presença de O₂. (B) Ampliações dos espectros inicial e final.

Um dos possíveis produtos de Ru³⁺ obtidos durante a reação fotoquímica seria o complexo *trans*-[RuCl₂(dppe)₂]⁺. Assim para se identificar este produto adicionou-se um excesso de Ce^{IV} a uma solução de *trans*-[RuCl₂(dppe)₂] em CH₂Cl₂. O espectro de absorção obtido após duas horas de reação apresentou absorções a 295, 417, 475 e 715 nm idênticas às obtidas durante a fotólise.

Com o intuito de observar as variações no espectro no IV durante a fotólise foram obtidos espectros para vários tempos de irradiação. A figura 4.89 apresenta alguns destes que são representativos do comportamento observado.

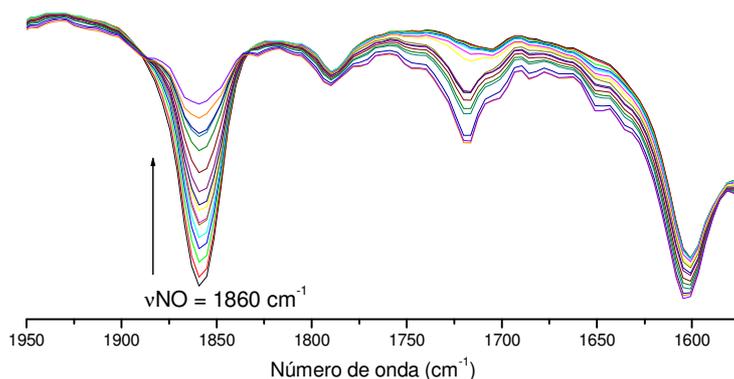


FIGURA 4.89 - Acompanhamento por IV durante a fotólise (355 nm) do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ em CH₂Cl₂.

A banda de estiramento do NO⁺ em 1860 cm⁻¹ diminui com o aumento do tempo de irradiação, analisando-se o restante do espectro não ocorre nenhuma outra alteração que possa ser atribuída a espécies contendo NO⁺ e/ou NO⁰.

Também foi obtido o espectro de RMN ³¹P{¹H} da amostra fotolisada em CH₂Cl₂. Foram observadas significativas diferenças em relação ao experimento que utilizou CH₃CN, o que era esperado, devido à fraca capacidade coordenante do CH₂Cl₂. Após cerca de 4 horas de irradiação o espectro mostrado na figura 4.90 foi obtido.

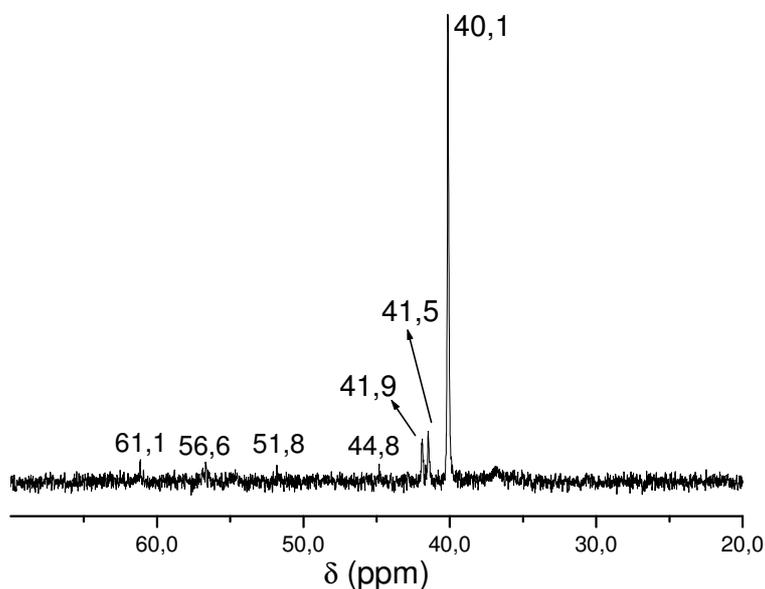


FIGURA 4.90 - Espectro de RMN ³¹P após fotólise do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ em CH₂Cl₂.

O singlete mais intenso com deslocamento químico em 40,1 ppm se refere ao precursor não fotolisado. Outros sinais aparecem, dentre eles os mais intensos são dois singletos em 41,5 e 41,9 ppm, que não são atribuídos. Os demais são menos intensos, porém é possível atribuir dois deles com alguma certeza, o pequeno sinal em 61 ppm é muito

semelhante ao encontrado na redução com Cd(Hg) no mesmo solvente, correspondendo a espécie $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{dppe})_2]^+$ e o sinal em 44,8 ppm corresponde a espécie $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$.

Comparando-se com o mesmo experimento feito em CH_3CN é possível afirmar que a reação fotoquímica é mais lenta em CH_2Cl_2 , uma vez que para tempos semelhantes de irradiação em soluções com a mesma concentração o precursor ainda está presente. Outra diferença envolve o não aparecimento de um sinal dominante do produto da fotoquímica, tal fato deve ser motivado pela formação preferencial de compostos de Ru^{III} .

Evidências definitivas da formação de NO^0 coordenado a Ru^{2+} e de espécies de Ru^{3+} foram obtidas dos espectros de RPE mostrados na figura 4.91. O interessante nesta figura é a observação de um espectro complexo sugerindo a presença de mais de um composto. Uma parte do espectro é idêntico àquele obtido na redução química de um elétron no ligante nitrosil para o complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ e a outra parte corresponde a formação de espécies de Ru^{3+} . Estes espectros foram simulados separadamente e então adicionados para se chegar a um espectro simulado total. Os valores de g são mostrados na tabela 4.22. A integração das áreas de pico dos dois espectros resultou numa proporção das duas espécies de 2:1 (Ru^{3+} : $\text{Ru}^{2+}\text{-NO}^0$). É interessante observar que o valor de rendimento quântico espectroscópico obtido para o consumo do complexo de partida foi de 0,02, ou seja, metade do valor obtido para solução em CH_3CN .

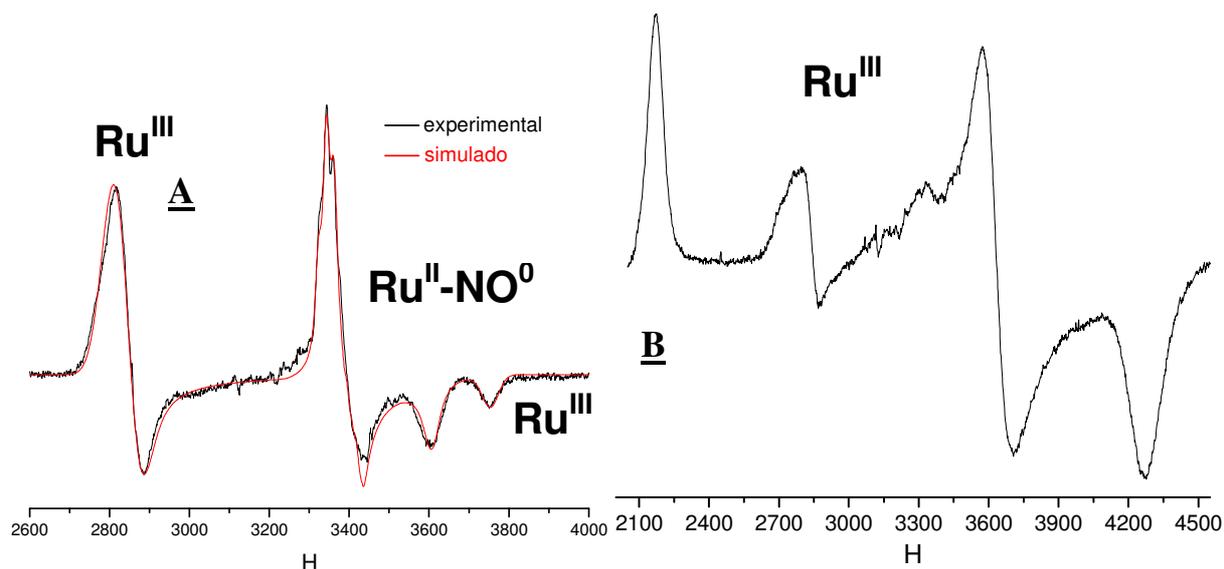


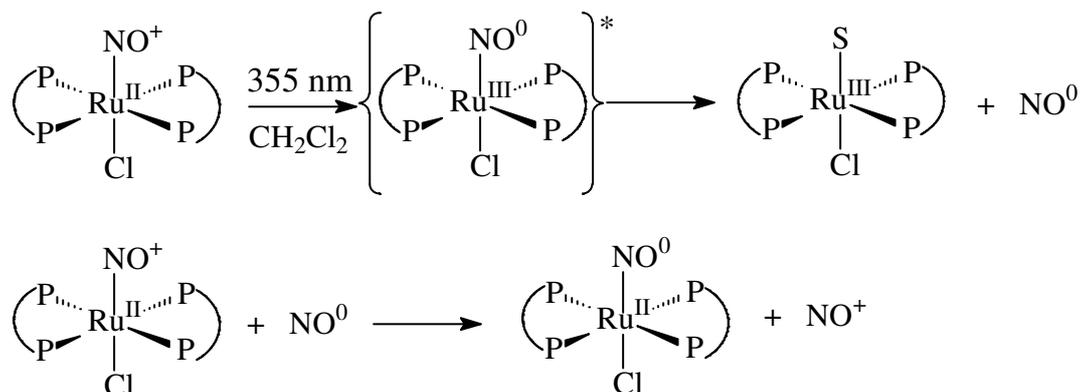
FIGURA 4.91 - Espectros de RPE obtidos a temperatura do N_2 líquido de soluções do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ em CH_2Cl_2 após fotólise. (A) sob argônio. (B) com oxigênio.

TABELA 4.22 - Dados de RPE obtidos após fotoquímica e redução química do complexo *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺.

Complexo	g _x	g _y	g _z	A _x (¹⁴ N), A _x (³¹ P)	A _y (¹⁴ N), A _y (³¹ P)	A _z (¹⁴ N), A _z (³¹ P)
^a [Ru ²⁺ NO ⁰]	1,985	2,016	1,873	20, 10	3, 20	3, 10
^b [Ru ²⁺ NO ⁰]	1,985	2,016	1,870	25, 10	3, 20	3, 10
^b [Ru ³⁺]	2,405	2,365	1,797	---	---	---
^c [Ru ³⁺]	1,578	1,855	3,100	---	---	---

^a Espectro obtido em metilglicol após redução química com amalgama de Cd. ^b Espectro obtido após fotólise de uma solução desaerada com Ar de *trans*-[RuCl(NO⁺)(dppe)₂]²⁺ em CH₂Cl₂. ^c Espectro obtido após fotólise de uma solução mantida sob fluxo de O₂ de *trans*-[RuCl(NO⁺)(dppe)₂]²⁺ em CH₂Cl₂.

Os espectros eletrônicos obtidos durante a fotólise de uma amostra mantida sob fluxo de O₂ antes da irradiação foram similares aos observados para soluções desaeradas. No entanto, os espectros de RPE apresentaram resultados espectroscópicos distintos. A figura 4.91 (B) mostra a formação de mais de uma espécie de Ru³⁺ e nenhum sinal relativo à presença de NO⁰ coordenado a Ru²⁺. Uma das espécies apresenta valor de g_p na região de 2,37-2,40 podendo ser identificada como sendo da espécie paramagnética de Ru³⁺ observada anteriormente em CH₂Cl₂ desaerado, porém a identidade da outra espécie não pode ser estabelecida. As reações mostradas no esquema 9 representam o comportamento fotoquímico do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ em CH₂Cl₂.

Esquema 9 - Caminho fotoquímico para o *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ em CH₂Cl₂.

Um estudo recente feito para o *cis*-(Cl,Cl)-[RuCl₂(NO)(terpy)]Cl procurou detalhar o mecanismo pela qual este complexo libera NO por fotólise. Na figura 4.92 são apresentadas as características geométricas e de energia da fotoreação de liberação de NO calculado a nível B3LYP/SDD. O complexo inicial, indicado como 1, sob irradiação com lâmpada de mercúrio em CH₃CN é inicialmente excitado para o estado tripleto 3, que na

seqüência libera NO diretamente ou pelos estados metaestáveis MS-II e MS-I, formando o solvento complexo 5 (KARIDI *et al.*, 2005).

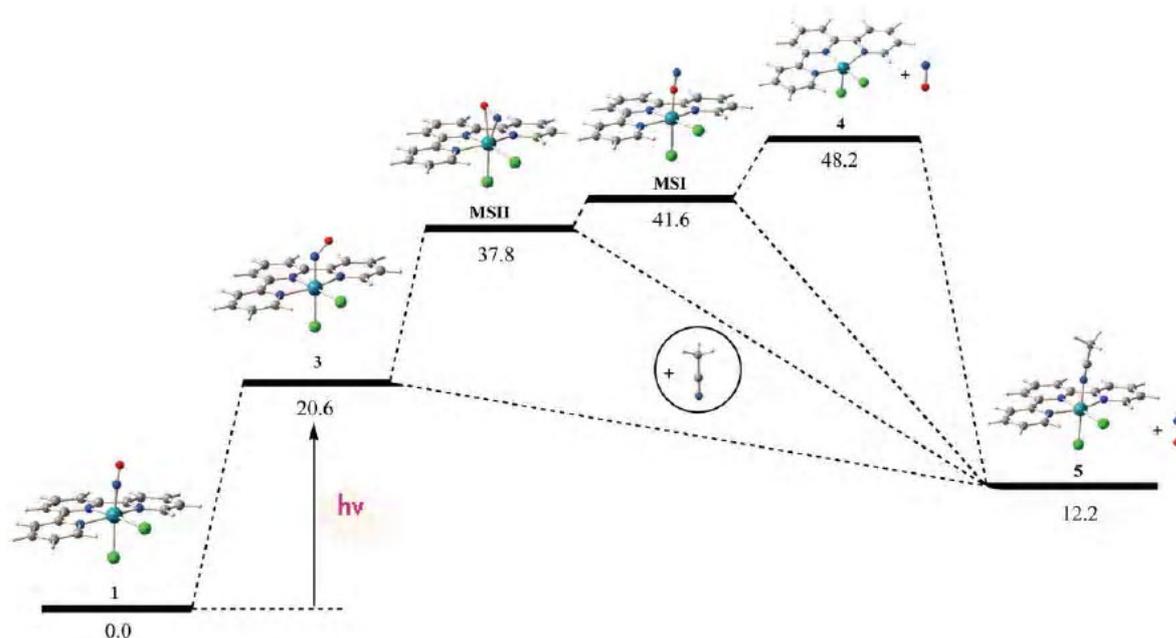


FIGURA 4.92 - Características energéticas e geométricas da liberação de NO foto-induzida do complexo *cis*-(Cl,Cl)-[RuCl₂(terpy)(NO)]Cl em CH₃CN calculado a nível B3LYP/SDD (KARIDI *et al.*, 2005).

É justo supor que o caminho de foto-liberação de NO em outros nitrosilo complexos, tal como o *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺, seja similar ao encontrado para o *cis*-(Cl,Cl)-[RuCl₂(NO)(terpy)]Cl, ainda que para o complexo da literatura o único produto formado seja o solvento complexo de Ru^{III}, fato que não ocorre para o complexo deste trabalho no qual além de espécies de Ru^{III} são encontradas espécies de Ru^{II} como produtos da fotólise. A justificativa para este fato será mostrada no item 4.4.3.

4.3.7 - Outros ensaios fotoquímicos

Buscando que a liberação do NO no *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ ocorresse com irradiação de luz com comprimento de onda no visível e sabendo que o complexo não apresenta bandas nesta região fez-se a fotólise na presença do corante rodamina B. A irradiação com luz de 520 nm em CH₃CN levou a mudanças espectroscópicas coincidentes com as observadas na irradiação com luz ultravioleta, conforme mostrado na figura 4.93.

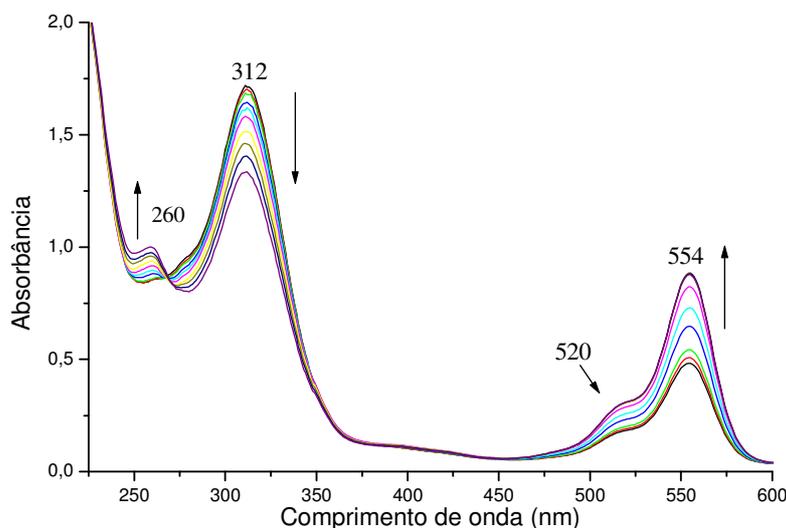
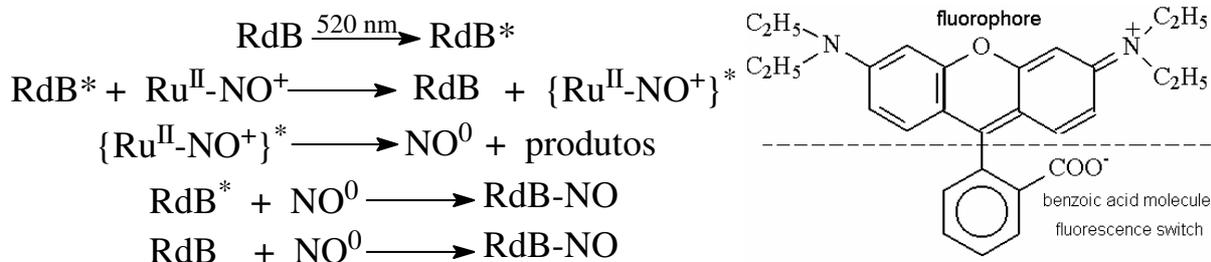


FIGURA 4.93 - Mudanças espectrais do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ e Rd. B em CH_3CN (λ_{irr} 520 nm; $I\phi = 1,12 \times 10^{-8}$ einstein. s^{-1} ; 5 h irradiação).

As variações no espectro eletrônico indicam a formação do solvento complexo e liberação de NO com a irradiação no visível, ou seja, a rodamina B está funcionando como um sensibilizador, absorvendo a luz visível, passando ao estado excitado e esta energia extra é transferida para o $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ que libera NO, conforme ilustrado no esquema 10.



Esquema 10 - Comportamento fotoquímico do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ na presença de Rodamina B.

Nota-se nos espectros da figura 4.93 que as absorvâncias das bandas da rodamina (520 e 554 nm) aumentam com o tempo de irradiação o que não é esperado uma vez que o corante deve funcionar apenas como sensibilizador transferindo energia para o nitrosilo. Foram obtidos os espectros de emissão e excitação durante a irradiação com luz de 520 nm, mostrados na figura 4.94, e de fato nota-se aumento da intensidade de emissão e excitação indicando que algum tipo de alteração ocorre na rodamina B.

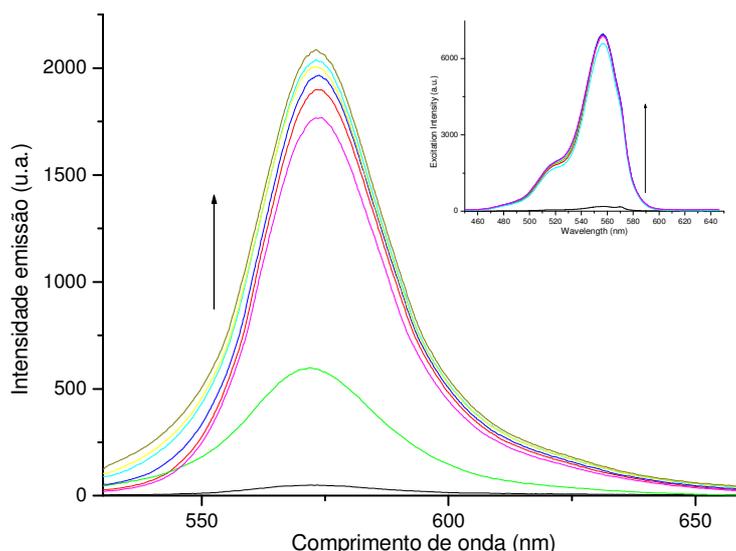


FIGURA 4.94 - Variações no espectro de emissão da Rodamina B ($\lambda_{exc} = 520$ nm) em CH_3CN obtida durante fotólise sensibilizada do $trans$ - $[RuCl(NO)(dppe)_2]^{2+}$ por Rd. B usando irradiação a 520 nm. Insert: variações dos espectros de excitação.

Considerando que o NO liberado é uma espécie altamente reativa é possível que exista uma reação entre rodamina B e o NO. De fato, na literatura são encontrados vários exemplos de utilização de corantes como sensores fluorescentes para NO (NAGANO & YOSHIMURA, 2002).

A irradiação em 355 nm do $trans$ - $[RuCl(NO)(dppe)_2]^{2+}$ em CH_2Cl_2 foi feita na presença de mercaptotiazolina em solução desaerada e não desaerada. As mudanças espectrais mostraram-se dependentes da presença de oxigênio, como pode ser visto na figura 4.95.

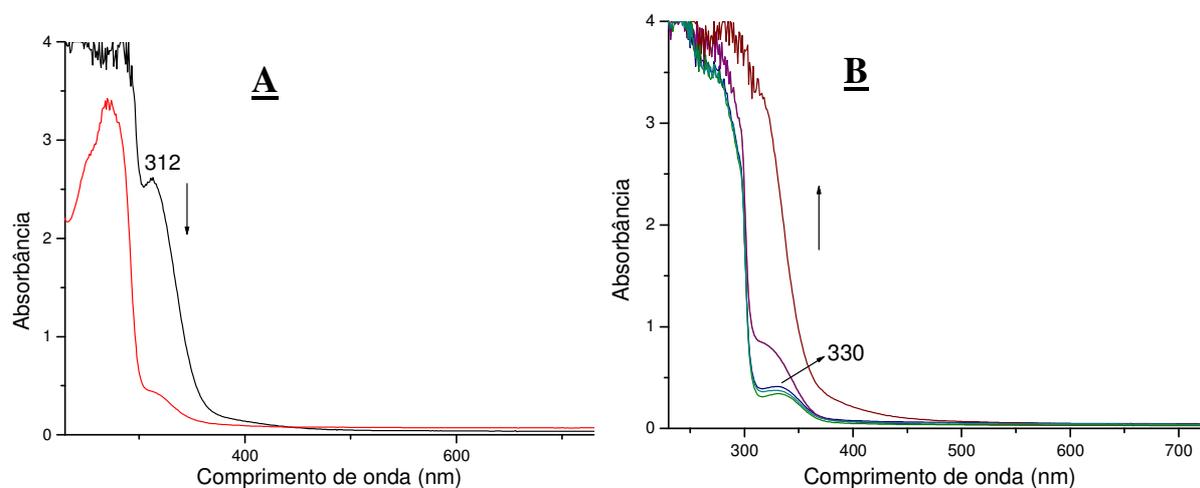
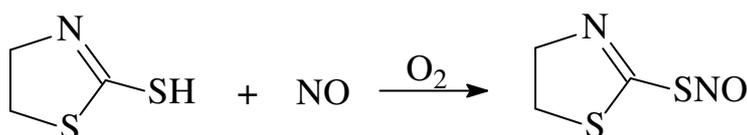
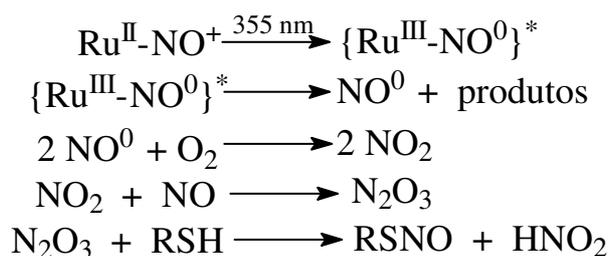


FIGURA 4.95 - Variações do espectro eletrônico do $trans$ - $[RuCl(NO)(dppe)_2]^{2+}$ e da mercaptotiazolina (tiol) em CH_3CN sob irradiação em 355 nm. (A) desaerada. (B) não desaerada.

Na ausência de oxigênio, figura 4.95 (A), a fotólise apresenta o mesmo comportamento já mostrado com a diminuição da banda em 315 nm e formação de banda em aproximadamente 290 nm, ou seja, aparentemente a presença do tiol não influenciou o comportamento fotoquímico. Entretanto na presença de oxigênio o comportamento espectroscópico foi diferente ocorrendo à formação de banda em 330 nm e seu aumento de intensidade com o tempo de irradiação. O esquema 11 ilustra as reações envolvidas na fotólise na presença de mercaptotiazolina.



Esquema 11 - Comportamento fotoquímico do $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ na presença de mercaptotiazolina.

É descrito na literatura que a nitrosilação de tióis não ocorre diretamente pela reação entre NO e o respectivo tiol; esta reação é dependente da presença de oxigênio para desencadear a formação de N_2O_3 , este sim um agente nitrosilante capaz de formar o nitrosotiol (R-SNO) (BUTLER & RHODES, 1997). A classe de compostos conhecida como nitrosotiol se caracteriza por absorver perto de 330 nm (OAE & SHINHAMA, 1983), banda observada no espectro obtido com a amostra contendo oxigênio, figura 4.95 (B), sendo mais uma evidência de que a fotólise levou a liberação de óxido nítrico que por sua vez reagiu com oxigênio levando a formação do nitrosotiol correspondente da mercaptotiazolina como mostrado no esquema 11.

4.4 - Estudo da reatividade dos complexos $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$, $\text{P-P} = \text{dppe}$ ou c-dppen

4.4.1 - Acompanhamento da reação com íon azida

A capacidade nucleofílica do NO^+ pode ser avaliada pela reatividade do mesmo com nucleófilos, entre eles o íon azida (N_3^-) (BOTTOMLEY, 1977). Relatos da literatura mostram que o ataque do NO pela azida leva a labilização do mesmo com a formação do solvento complexo. Assim, escolheu-se este íon para avaliar o caráter NO^+ dos compostos do tipo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$, uma vez que se o ataque ocorresse os produtos seriam facilmente identificados.

Inicialmente a reação do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ foi acompanhada por espectroscopia eletrônica utilizando-se CH_3CN como solvente. Adicionou-se excesso de aproximadamente duas vezes do íon azida, selou-se a cubeta e espectros foram obtidos ao longo de aproximadamente 2 horas. A figura 4.96 apresenta os espectros obtidos.

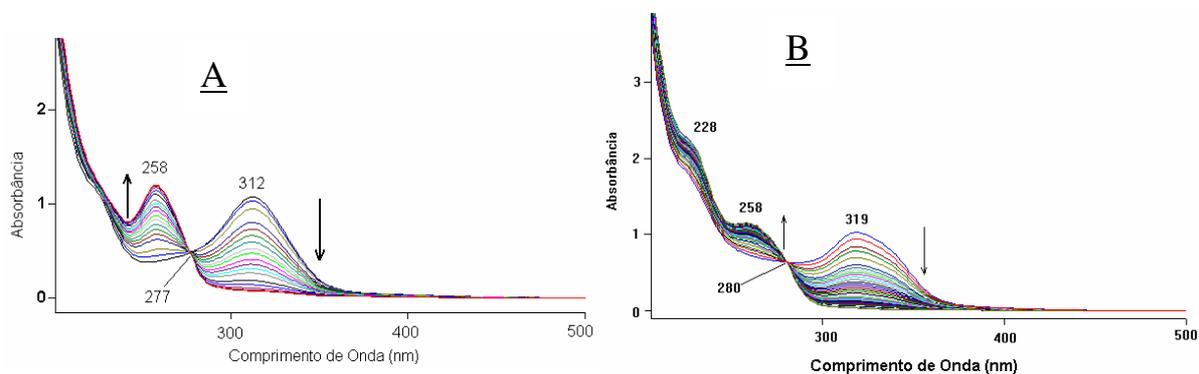


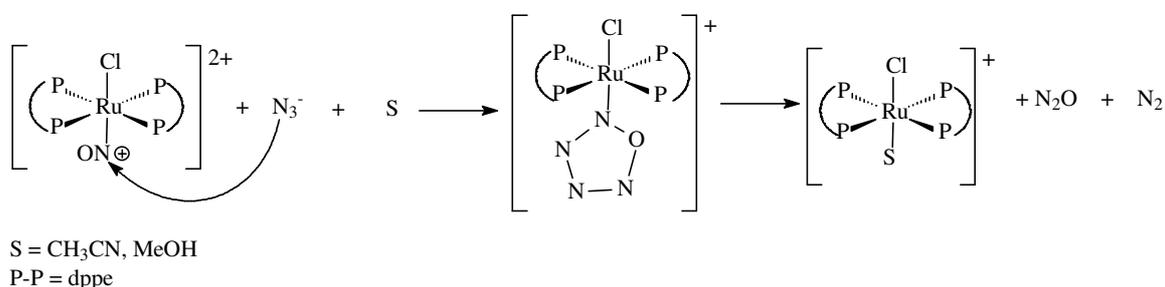
FIGURA 4.96 - Espectros eletrônicos durante a reação do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$ com o íon azida em CH_3CN . (A) dppe ; (B) c-dppen .

Observa-se um total consumo da banda em 312 nm correspondente a espécie inicial e o concomitante aparecimento de uma banda em 258 nm, com a formação de um ponto isobéptico em 277 nm. O mesmo comportamento é observado utilizando-se metanol como solvente, por exemplo, para o complexo com dppe a banda em 312 nm dá origem a uma nova banda em 254, com ponto isobéptico em 279 nm. Comparando-se os espectros nos dois solventes nota-se que a banda correspondente ao composto de partida ocorre no mesmo comprimento de onda, mas a banda do produto da reação com o íon azida aparece com uma diferença de 5 nm. Este fato sugere que o produto seja o complexo com solvente coordenado,

ou seja, a presença de CH₃CN ou metanol na esfera de coordenação causa pequena variação na energia da transição eletrônica envolvida no aparecimento da nova banda.

Na figura 4.96 (B) apresenta-se o acompanhamento da reação do *trans*-[RuCl(NO)(c-dppen)₂]²⁺ com azida em CH₃CN. Observa-se o mesmo comportamento descrito para o análogo com dppe, ocorrendo a diminuição da banda do composto inicial em 319 nm, o aparecimento de uma nova banda em 258 nm correspondente ao produto *trans*-[RuCl(CH₃CN)(c-dppen)₂]⁺ com a formação de um ponto isobéstico em 280 nm.

O esquema 12 demonstra o mecanismo da reação envolvida no ataque nucleofílico da azida sobre o NO⁺ (ADEYEMI *et al.*, 1972) com a formação de um intermediário cíclico e posterior liberação de N₂O e N₂.



Esquema 12 - Mecanismo proposto para o ataque da azida sobre o NO⁺.

4.4.2 - Caracterização dos complexos *trans*-[RuCl(CH₃CN)(P-P)₂]⁺PF₆⁻, P-P = dppe ou c-dppen

Com o intuito de identificar corretamente as espécies formadas na reatividade com azida fez-se reações em maior escala e isolou-se os produtos de coloração amarelo pálido, identificados como *trans*-[RuCl(CH₃CN)(P-P)₂]⁺, P-P = dppe ou c-dppen, cuja caracterização é apresentada na seqüência.

Na figura 4.97 são mostradas as sobreposições dos espectros no IV dos nitrosilo complexos iniciais e dos respectivos produtos contendo CH₃CN coordenada.

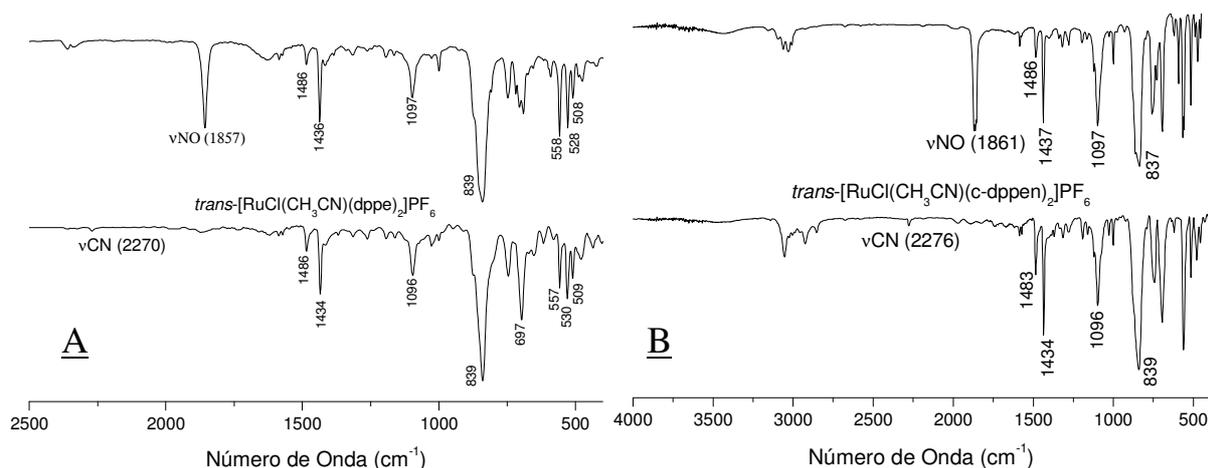


FIGURA 4.97 - Espectros no IV do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)_2$ e $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]\text{PF}_6$ (A) e do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{c-dppen})_2](\text{PF}_6)_2$ e $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{c-dppen})_2]\text{PF}_6$ (B).

Nota-se claramente que a banda de forte intensidade correspondente ao νNO (1857 cm^{-1} para dppe e 1861 cm^{-1} para c-dppen) não está presente no produto, indicando que o NO reagiu completamente com a azida. Uma banda de fraca intensidade próxima a 2270 cm^{-1} é observada nos produtos, sendo atribuída ao $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ do CH_3CN coordenado (COLTHUP *et al.*, 1990). No restante do espectro nota-se uma grande semelhança entre os mesmos uma vez que as bandas de maior intensidade são características das bifosfinas dppe e c-dppen presentes nos complexos. Adicionalmente são observadas bandas em 839 e 557 cm^{-1} características do contra-íon PF_6^- .

A espectroscopia de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ permitiu o acompanhamento da reação entre os complexos do tipo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$ e o íon azida. A figura 4.98 apresenta os espectros durante a reação para ambos os complexos.

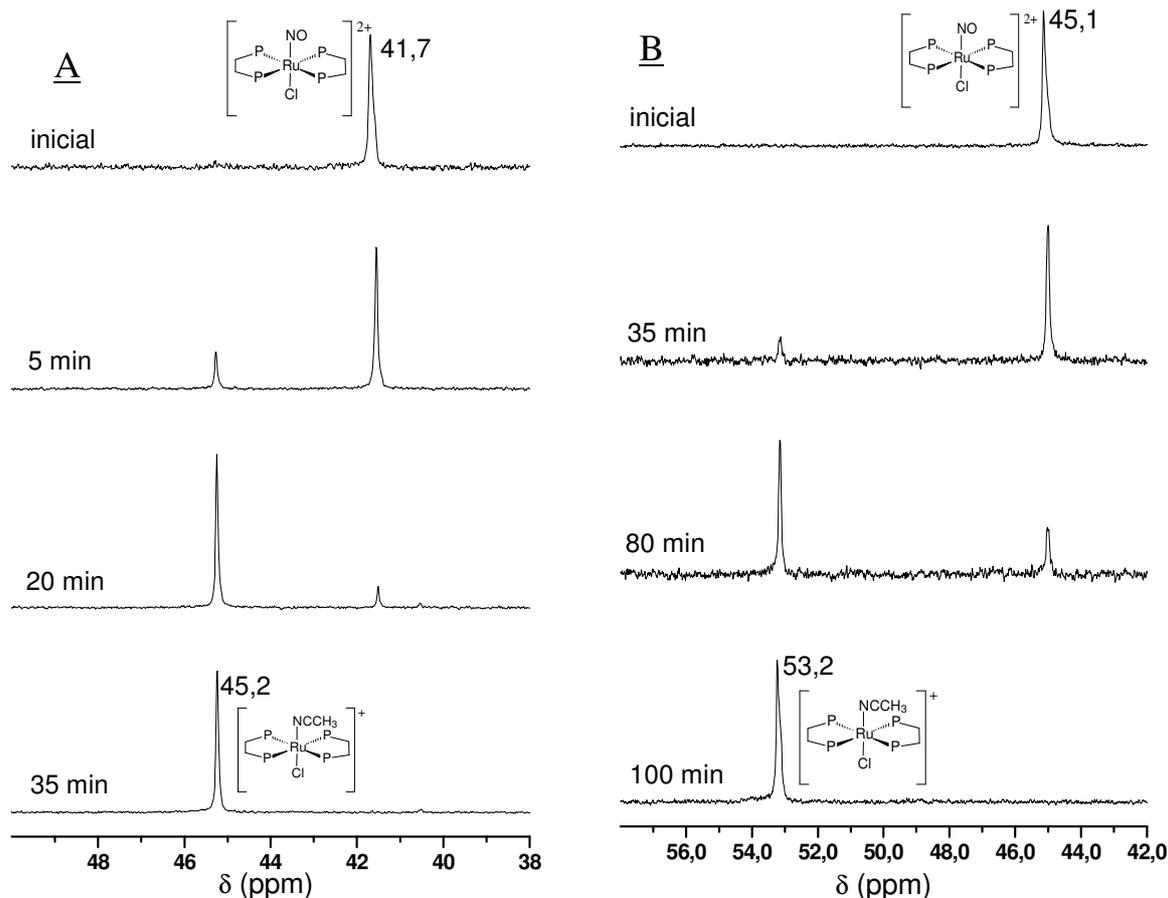


FIGURA 4.98 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da reação do $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$ com o íon azida em CH_3CN em diferentes tempos (estequiometria 1:1,2). (A) dppe; (B) c-dppen.

O precursor $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ apresenta um sinal singlete em $41,7$ ppm e o espectro obtido logo após a adição da azida já apresenta um novo sinal em $45,2$ ppm, ambos indicando a geometria *trans* para os complexos. Utilizando-se os valores de integral estima-se que após 5 minutos de reação 20% do precursor foi consumido e após 35 minutos a conversão foi total. Assim, o complexo $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$ se caracteriza por apresentar um sinal singlete em $45,2$ ppm. Este valor é bem próximo do encontrado para o $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ (44 ppm) (BRESSAN & RIGO, 1975), sendo um valor típico de complexos contendo duas dppe's em posição *trans*.

Para o $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{c-dppen})_2]^{2+}$ o singlete inicial em $45,1$ ppm é totalmente convertido para o singlete correspondente ao $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{c-dppen})_2]^+$ em $53,2$ ppm. Este valor é bem próximo do encontrado para o $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{c-dppen})_2]$ (55 ppm) (BATISTA *et al.*, 1997), como o observado para o análogo com dppe.

Para ambos os complexos o NO^+ leva a uma pequena proteção dos fósforos quando se comparam os nitrosilos precursores com os derivados. Este fato está relacionado ao

seu caráter ácido que deve diminuir a densidade eletrônica sobre o rutênio e conseqüentemente os fósforos receberão menos retrodoação, o que deverá torná-los mais afastados do metal e, portanto, mais protegidos (uma vez que ficarão mais parecidos com os fósforos da bifosfina livre).

Outra técnica utilizada para caracterizar os complexos *trans*-[RuCl(CH₃CN)(P-P)₂]²⁺ foi a voltametria cíclica, cujo comportamento típico é representado na figura 4.99.

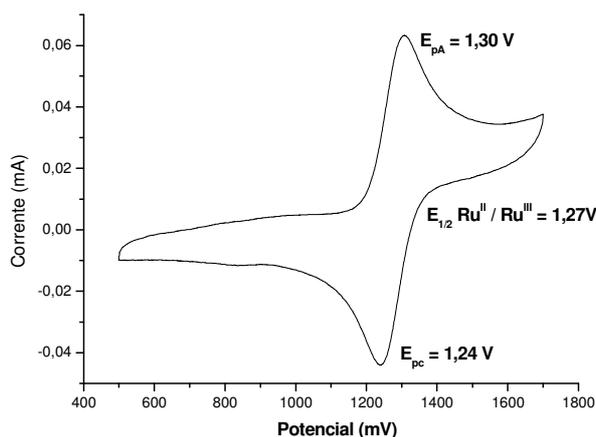


FIGURA 4.99 - Voltamograma cíclico do *trans*-[RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺ obtido em CH₃CN. Velocidade de Varredura: 100 mv.s⁻¹ ; vs Ag/AgCl.

Analisando-se o voltamograma observa-se um processo reversível com $E_{1/2} = 1,27$ V atribuído ao par Ru^{II} / Ru^{III}. Comparando-se este valor com o do *trans*-[RuCl₂(dppe)₂] ($E_{1/2} = 0,50$ V) (BATISTA *et al.*, 1997), percebe-se que o centro metálico no complexo *trans*-[RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺ possui sensível diminuição da densidade eletrônica. Esta observação é consistente com a substituição de um ligante bom doador σ e π pelo fraco receptor π CH₃CN.

O análogo com a bifosfina *c*-dppen apresentou comportamento semelhante com a observação de um processo reversível com $E_{1/2} = 1,35$ V. Este valor levemente maior para o complexo *c*-dppen em relação ao dppe tem sido observado para outras séries. Justifica-se a diferença pela maior capacidade de deslocalização eletrônica da *c*-dppen em relação a dppe devido à presença de uma dupla ligação entre os carbonos que unem os fósforos.

O composto *trans*-[RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺ foi analisado também por espectrometria de massas, cujo espectro é mostrado na figura 4.100.

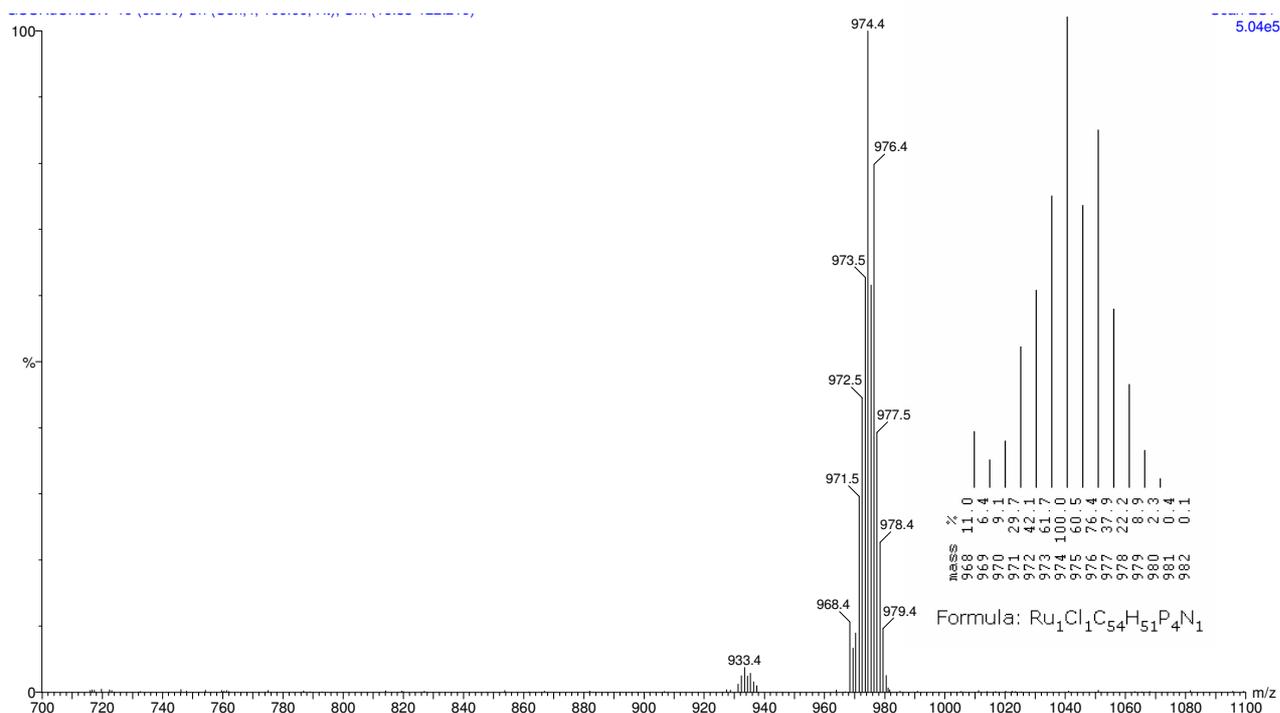


FIGURA 4.100 - Espectro de massa (ES-MS – modo positivo) do *trans*-[RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺ obtido em CH₃CN.

O pico base e também pico do íon molecular apareceu com $m/z = 974$, sendo que a distribuição isotópica observada, considerada como impressão digital da presença do rutênio, apresenta uma perfeita coincidência com o padrão isotópico teórico (Sheffield) mostrado junto à figura 4.100. Quanto à fragmentação observou-se apenas uma perda correspondente a CH₃CN (PM = 41) levando a formação da espécie [RuCl(dppe)₂]⁺ que apresenta $m/z = 933$.

Recorrendo-se a literatura para verificar se os complexos com acetonitrila já haviam sido relatados, encontramos apenas uma citação para o *trans*-[RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]²⁺ (HIGGINS *et al.*, 2001), mas não são fornecidos qualquer dados de caracterização e nem citadas outras referências. O isômero *cis* deste complexo foi citado (CHIN *et al.*, 1994) e os dados de RMN ³¹P{¹H}, IV e espectro de massas são fornecidos. Já o análogo com *c*-dppe até onde conhecemos não é citado na literatura.

4.4.3 - Estudos envolvendo o *trans*-[Ru^{II}Cl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺

O complexo *trans*-[Ru^{II}Cl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺ é um dos produtos da fotólise do *trans*-[Ru^{II}Cl(NO⁺)(dppe)₂]²⁺, como demonstrado anteriormente por VC, RMN ³¹P{¹H} e espectrometria de massas (4.3.6). A sugestão é que este complexo tenha sido gerado pela

reação entre o NO livre e o complexo $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^{2+}$, que é o primeiro produto da fotólise. Assim, optou-se por gerar o complexo de Ru^{III} em questão a partir de uma amostra pura do análogo de Ru^{II} a fim de tentar esclarecer os produtos da fotoquímica em CH_3CN . Para alcançar este objetivo fez-se eletrólise a potencial controlado de +1,40 V do $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$ em CH_3CN .

Inicialmente para verificar o andamento da eletrólise fez-se medidas de voltametria cíclica. Após aproximadamente 90 min pode-se observar o surgimento de dois novos processos reversíveis com $E_{1/2} = 0,51$ e $0,91$ V, além da presença do par reversível do complexo de partida com $E_{1/2} = 1,20$ V. A figura 4.101 apresenta o VC e o VPD para esta amostra.

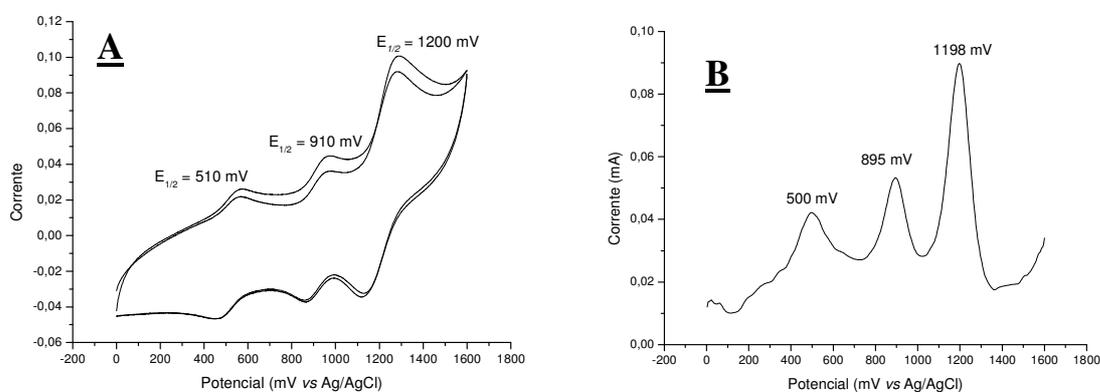


FIGURA 4.101 - (A) Voltamograma cíclico; (B) Voltamograma de pulso diferencial. Obtidos após 1h 30 min de eletrólise do $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$ a 1400 mV em CH_3CN (vs Ag/AgCl).

Da solução eletrolisada obteve-se o espectro eletrônico, mostrado na figura 4.102 juntamente com o espectro do precursor.

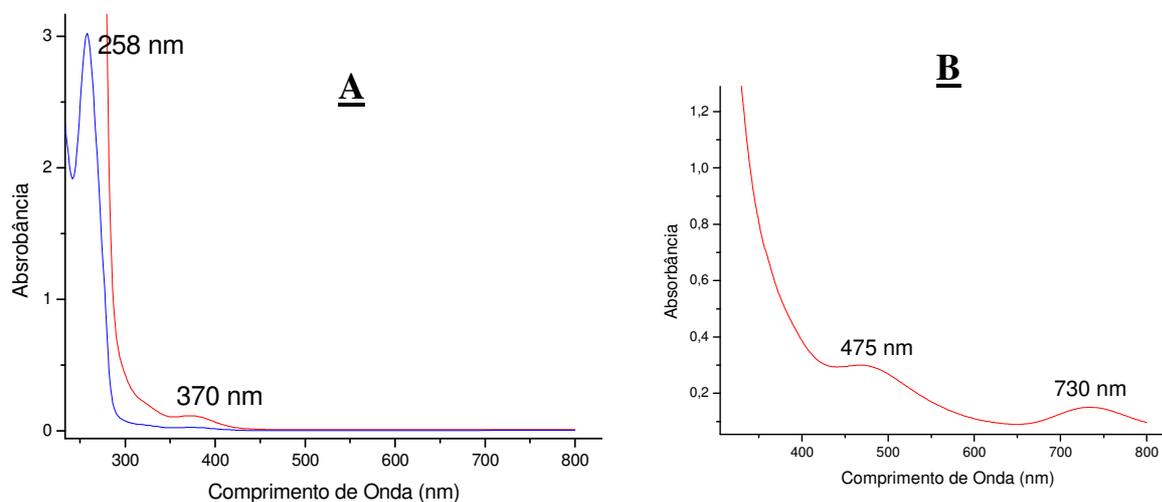


FIGURA 4.102 - Espectros UV/vis do $trans\text{-[RuCl(CH}_3\text{CN)(dppe)}_2\text{]}^+$: (A) antes da eletrólise. (B) após 90 min. de eletrólise a +1,40 V.

Devido à semelhança entre os espectros eletrônicos da figura 4.102 com os dos produtos da fotoquímica em CH_2Cl_2 (figura 4.88), suspeitou-se da possibilidade do produto de Ru(III) não apresentar CH_3CN coordenada.

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtido é mostrado na figura 4.103. Além do singlete inicial predominante em 45 ppm, mostrando que a eletrólise foi parcial, um novo singlete aparece em 51,5 ppm. Este é coincidente com o formado na fotoquímica do $trans\text{-[RuCl(NO}^+)(dppe)}_2\text{]}^{2+}$ em CH_3CN como mostrado na figura 4.84.

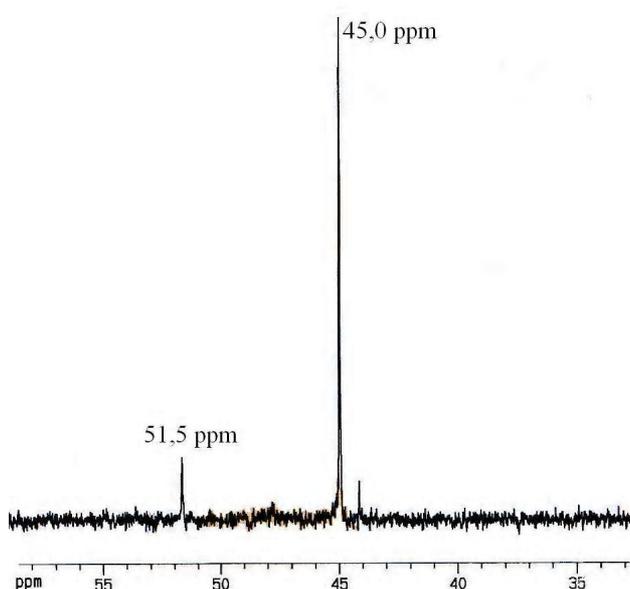


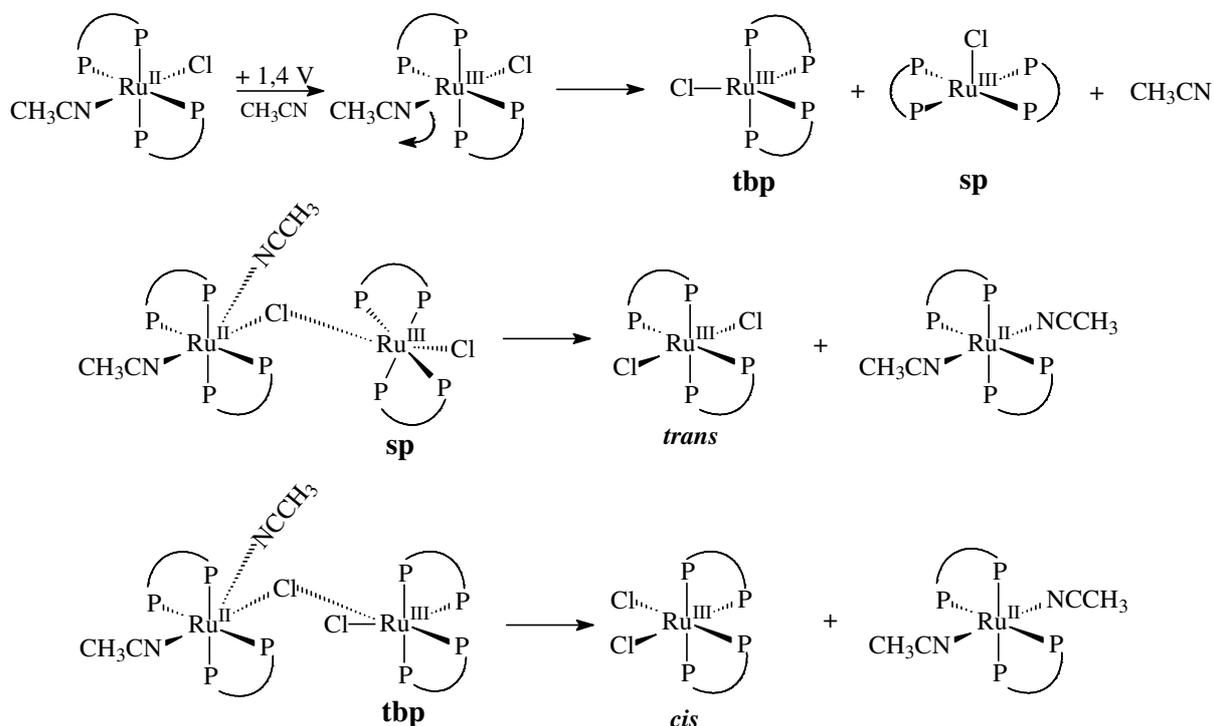
FIGURA 4.103 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $trans\text{-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl(CH}_3\text{CN)(dppe)}_2\text{]}^+$ após eletrólise a +1,40 V em CH_3CN .

Analisando-se todos os resultados de caracterização dos produtos da eletrólise conclui-se que os novos processos visualizados no V.C. correspondem às espécies *cis* e *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{dppe})_2]^+$, que também são responsáveis pelas bandas em 475 e 730 nm no espectro eletrônico. No RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ estes complexos não apresentam sinal uma vez que são paramagnéticos.

O novo sinal singlete em 51,5 ppm no RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ é atribuído a espécie $trans\text{-[Ru(CH}_3\text{CN)}_2(\text{dppe})_2]^{2+}$, cujo processo eletroquímico $\text{Ru}^{\text{II}} / \text{Ru}^{\text{III}}$ não foi visualizado na faixa de trabalho utilizado, devendo ocorrer próximo a 1,8 V.

A justificativa para a formação das espécies descritas é a maior afinidade do Ru^{III} pelo cloreto. Assim quando o complexo $trans\text{-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl(CH}_3\text{CN)(dppe)}_2\text{]}^+$ é eletrolisado, ocorre a diminuição da afinidade pela CH_3CN , levando a formação da espécie

pentacoordenada $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{dppe})_2]^{2+}$ que pode apresentar geometria bipirâmide trigonal (**tbp**) ou pirâmide de base quadrada (**sp**) (BRIGGS *et al.*, 1984). Esta espécie interage com o cloreto da espécie $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$, que acaba se transferindo para o complexo de Ru^{III} , formando *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]^+$ em quantidades aproximadamente iguais, considerando que existe a mesma probabilidade de reação com o complexo pentacoordenado nas suas diferentes geometrias. O solvente do meio completa a esfera de coordenação do complexo de Ru^{II} , formando o $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$. O esquema 13 ilustra o descrito acima, destacando-se que na ausência de dados cinéticos os intermediários sugeridos são meramente especulativos.



Esquema 13 - Proposta de mecanismo para formação do $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dppe})_2]^{2+}$ na eletrólise do $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppe})_2]^+$.

Estudo semelhante feito por Cordeiro (1994) mostrou que uma mistura de isômeros *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{c-dppen})_2]$ quando eletrolisadas a +1,10 V em CH_2Cl_2 leva a total conversão para o isômero *trans*. A confirmação do caráter de Ru^{III} foi feita por RPE, indicando a formação da espécie $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{c-dppen})_2]^+$ (BATISTA *et al.*, 1997).

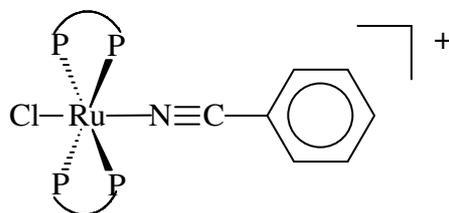
4.4.4 - Reatividade do $\text{trans}-[\text{RuCl}(\text{NO}^+)(\text{P-P})_2]^{2+}$, P-P = dppe ou c-dppen, com azida e ligantes nitrogenados

Utilizando-se a reatividade do NO^+ coordenado com o íon azida foram sintetizados complexos contendo benzonitrila e 2-mercaptopiridina em substituição ao NO. Este tipo de reatividade tem sido sistematicamente explorada na literatura para vários nitrosilo complexos (COE *et al.*, 1996), como o $\text{trans-[RuCl(NO)(pdma)}_2\text{]}^{2+}$. O maior interesse neste tipo de reação envolve a possibilidade de se adicionar, em uma posição controlada, vários tipos de ligantes em substituição ao NO (COE *et al.*, 1997). Apesar da literatura sugerir que o primeiro complexo formado é o $\text{trans-[RuCl(N}_2\text{)(pdma)}_2\text{]}^+$ (COE *et al.*, 1996) não se encontraram evidências para a formação deste nas reações do $\text{trans-[RuCl(NO)(P-P)}_2\text{]}^{2+}$ com azida.

O íon cloreto nos nitrosilos $\text{trans-[RuCl(NO)(P-P)}_2\text{]}^{2+}$ é inerte a substituição por ligantes neutros, entretanto, esta reação ocorre com excesso do íon azida, e completa substituição do cloreto é obtida produzindo o $\text{cis-[Ru(N}_3\text{)}_2\text{(P-P)}_2\text{]}$, P-P = dppe ou c-dppen, como será mostrado.

4.4.4.1 - $\text{trans-[RuCl(PhCN)(dppe)}_2\text{]}^+$

A geometria do complexo contendo o ligante benzonitrila é mostrada a seguir.



Evidências para a mesma foram encontradas por meio das técnicas espectroscópicas e da voltametria cíclica conforme será mostrado.

O espectro no IV, figura 4.104, não apresenta a banda do NO^+ indicando que a reação com o íon azida foi completa. Uma banda de fraca intensidade em 2223 cm^{-1} é observada no produto, sendo atribuída ao $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ da benzonitrila coordenada (COLTHUP *et al.*, 1990). No restante do espectro nota-se uma grande semelhança com o espectro do precursor uma vez que as bandas de maior intensidade são características da bifosfina dppe presente em ambos os complexos. Adicionalmente, observa-se a presença das bandas em 839 e 557 cm^{-1} , características do contra-íon PF_6^- .

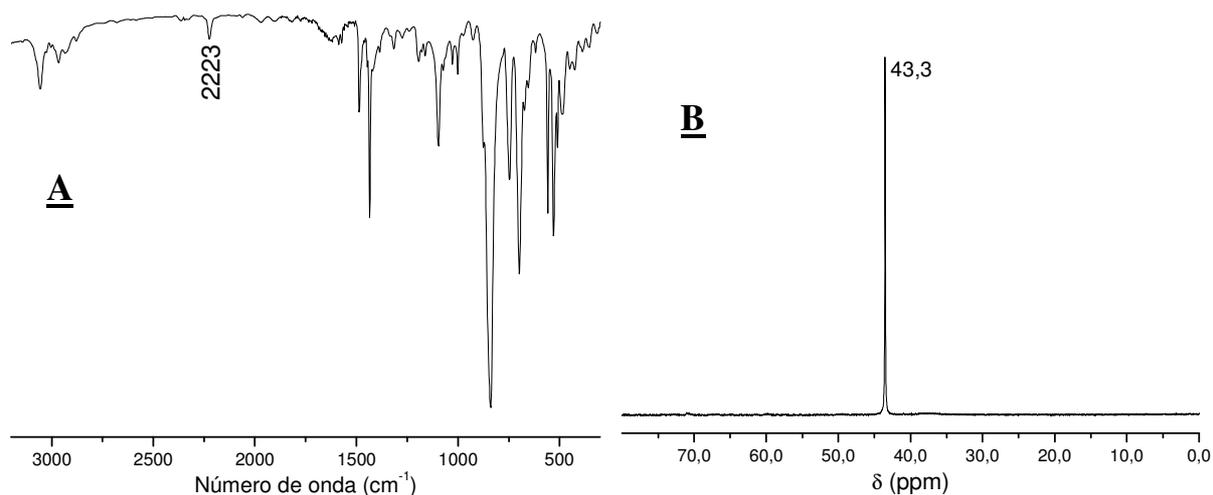


FIGURA 4.104 - Espectros do *trans*-[RuCl(PhCN)(dppe)₂]PF₆. (A) IV; (B) RMN ³¹P{¹H}.

É interessante comparar o estiramento da nitrila (νCN) no ligante livre (2230 cm⁻¹) e quando coordenada (2223 cm⁻¹). Tem sido descrito que o νCN desloca-se para maior frequência com a complexação (NAKAMOTO, 1986), por exemplo, nos complexos [MX₂(PhCN)₂], M = Pt(II) ou Pd(II). Entretanto nas pentaaminas de rutênio o valor do νCN depende do estado de oxidação do metal, para Ru(II) νCN = 2188 cm⁻¹ e para Ru(III) o νCN = 2267 cm⁻¹. Este último exemplo pode ser resultado da forte habilidade de fazer retrodoação do Ru(II) (NAKAMOTO, 1986).

O RMN ³¹P{¹H} do complexo isolado, figura 4.106 (B), apresentou um singlete em 43,3 ppm indicando a geometria *trans* das bifosfinas no complexo. O valor de deslocamento químico encontra-se muito próximo de outros compostos contendo dppe *trans* a dppe, como por exemplo: [RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺ (45 ppm), [RuCl₂(dppe)₂] (44 ppm).

O voltamograma cíclico apresentou um processo considerado reversível com E_{1/2} = 1,48 V, atribuído ao par Ru^{II}/Ru^{III}. O alto valor de potencial é consistente com a presença de apenas um cloreto na esfera de coordenação e os outros ligantes possuindo caráter receptor π. Comparando-se com o E_{1/2} do *trans*-[RuCl₂(dppe)₂] (E_{1/2} = 0,50 V), percebe-se que o centro metálico no complexo *trans*-[RuCl(PhCN)(dppe)₂]⁺ possui sensível diminuição da densidade eletrônica. Esta observação é consistente com a substituição de um ligante bom doador σ e π (Cl) pelo fraco receptor π benzonitrila. Ainda comparando-se com análogo *trans*-[RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺ (E_{1/2} = 1,27 V) pode-se inferir sobre as propriedades dos ligantes CH₃CN e PhCN. O maior valor de E_{1/2} para o PhCN indica a maior capacidade receptora deste em relação a CH₃CN, sendo consistente com o caráter retirador de densidade eletrônica do anel benzênico em comparação com o grupo doador CH₃.

4.4.4.2 - *cis*-[RuCl(HSpy)(dppe)₂]⁺

Diferentemente dos derivados obtidos com acetonitrila e benzonitrila no qual a geometria se manteve *trans*, o ligante 2-mercaptopiridina, aqui representado como HSpy considerando que o N está protonado (forma tiona), forneceu um produto cuja geometria é *cis*.

Pelo espectro no IV, figura 4.105, verifica-se que a reação ocorreu completamente já que a banda de NO⁺ não aparece. Evidências da coordenação da 2-mercaptopiridina são obtidas com as novas bandas que surgem em 1616 (δ NH), 1420 (ν C-C da 2-mercaptopiridina) e os modos vibracionais do grupo tioamida em 1320, 1263, 1138 e 812 cm⁻¹ (COLTHUP, 1990 & TOMA, *et al.*, 1987). Outras bandas referentes ao contra-íon PF₂O₂ surgem na região de 1028 cm⁻¹ (P=O) e em 838 cm⁻¹ (P-F) (GIBSON *et al.*, 1999).

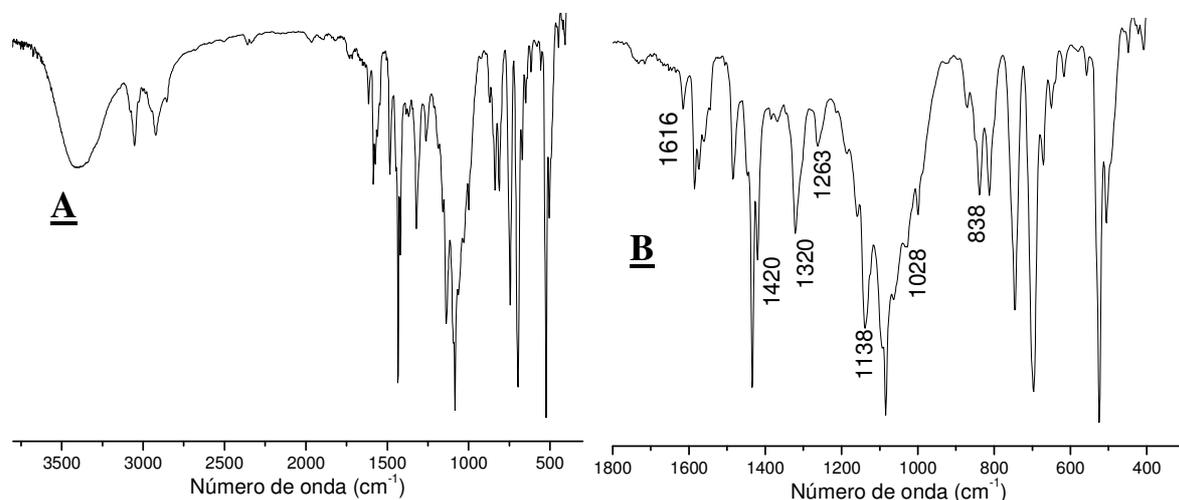
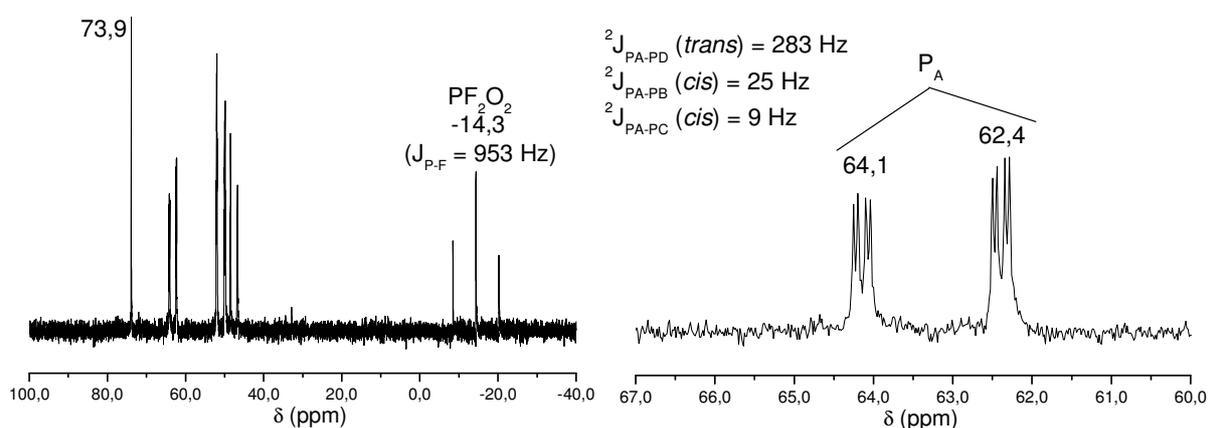


FIGURA 4.105 - (A) Espectro no IV do *cis*-[RuCl(HSpy)(dppe)₂]PF₂O₂. (B) ampliação da região de 1800 a 300 cm⁻¹.

O espectro de RMN ³¹P{¹H} apresenta vários conjuntos de sinais cuja interpretação será apresentada na sequência. Na figura 4.106 são mostradas várias ampliações do espectro e na figura 4.107 a geometria sugerida para o composto formado.



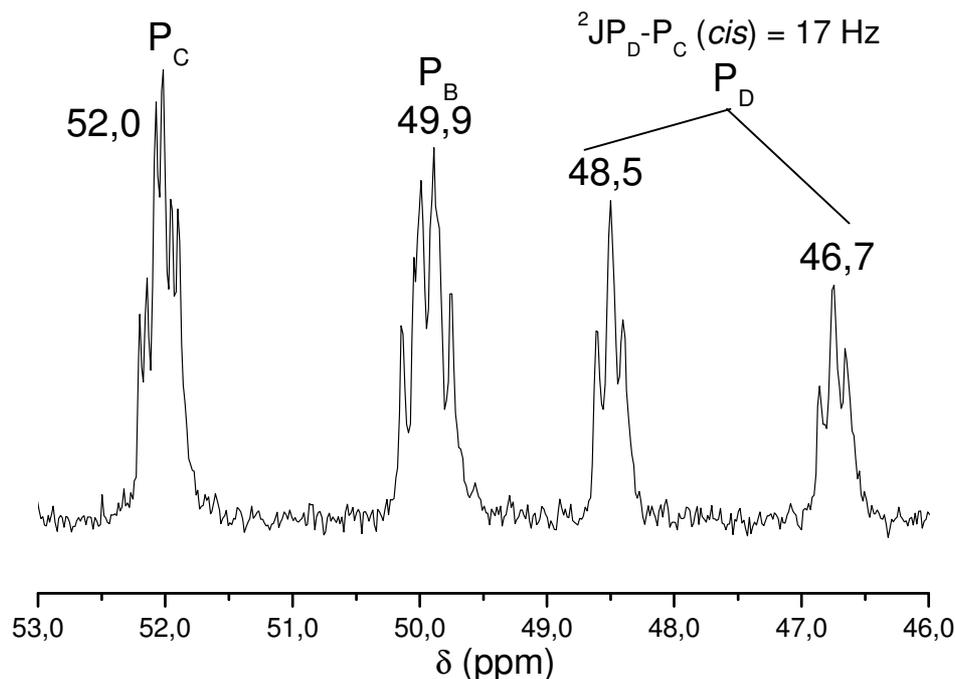


FIGURA 4.106 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do *cis*- $[\text{RuCl}(\text{HSpy})(\text{dppe})_2]\text{PF}_2\text{O}_2$. (A)

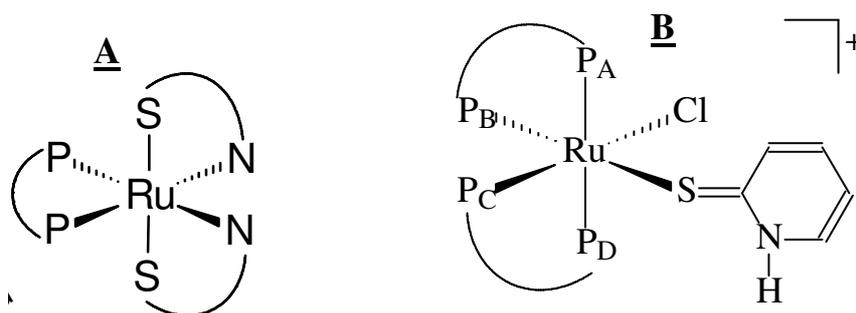


FIGURA 4.107 - (A) Geometria do $[\text{Ru}(2\text{-pyS})_2(\text{dppe})]$. (B) Geometria proposta para o *cis*- $[\text{RuCl}(\text{HSpy})(\text{dppe})_2]^+$.

O singlete em 73,9 ppm é atribuído ao complexo *trans*- $[\text{Ru}(2\text{-pyS})_2(\text{dppe})]$ a partir da comparação com o espectro de uma amostra pura. Este complexo foi obtido em nosso mestrado pela reação do $[\text{RuCl}_3\text{NO}(\text{dppe})]$ com 2-mercaptopiridina (VON POELHSITZ, 2001) e também descrito por outros autores (LOBANA & SINGH, 1995). Justifica-se a formação deste composto pelo excesso de ligante utilizado, pela formação de anel de cinco membros com a coordenação e pelo fato de, neste modo de coordenação, a 2-mercaptopiridina ser aniônica favorecendo a saída do cloreto.

Além do singlete o espectro apresenta outros seis conjuntos de multipletos entre 64,1 e 46,7 ppm correspondendo aos quatro fósforos não equivalentes. Os deslocamentos químicos encontrados são: $\delta\text{P}_A = 62,5$; $\delta\text{P}_B = 49,9$; $\delta\text{P}_C = 52,0$ e $\delta\text{P}_D = 47,6$

ppm. A atribuição dos fósforos foi feita considerando que dois sinais apresentam um constante bastante grande (283 Hz) e, portanto correspondem aos fósforos *trans* posicionados P_A e P_D . Assume-se que P_A , o fósforo cujo sinal é mais desblindado, é o que mais sente a presença do ligante HSp_y e portanto precisa receber alguma influência do mesmo; isto ocorre via P_B que então fica *trans* posicionado ao enxofre. Desta maneira P_C e P_D apresentam deslocamentos químicos mais próximos entre si do que P_A e P_B . Esta atribuição pode ser corroborada pelos sinais observados no *cis*-[RuCl(CO)(dppe)₂]⁺ no qual a bifosfina que apresenta um dos fósforos *trans* ao Cl apresenta sinais em 45,9 e 51,5 ppm (CHIN *et al.*, 1994), ou seja, muito próximos ao encontrado para P_C e P_D no *cis*-[RuCl(HSp_y)(dppe)₂]⁺. Sistemas contendo quatro fósforos não equivalentes deveriam formar um padrão ABMX no qual o sinal para cada fósforo apresenta oito linhas (WINTER & SCHEIRING, 2000). Entretanto, no espectro da figura 4.106 apenas o sinal correspondente ao P_A apresenta as oito linhas, para os outros três fósforos observam-se seis linhas. Isto decorre da não observação de duas constantes de acoplamento (²J_{P_B-P_C} e 2J_{P_B-P_D}) provavelmente devido ao pequeno valor. Analisando-se os valores das constantes de acoplamento encontrou-se um valor de 283 Hz para o acoplamento dos fósforos *trans* posicionados ²J_{P_A-P_D} e as constantes *cis* ²J_{P_A-P_B} (25 Hz), ²J_{P_A-P_C} (9 Hz) e ²J_{P_D-P_C} (17 Hz), sendo os valores encontrados típicos para constantes de acoplamento ²J_{P-P} *trans* e *cis* (VERKADE, 1987).

Os valores das integrais também concordam com a estrutura sugerida, uma vez que os dois conjuntos de sinais que formam P_A e P_D apresentam a mesma integral dos sinais multipletos de P_B e P_C .

Um fato bastante curioso deste espectro é a presença de um tripleto em -14,3 ppm com J = 952 Hz. Como o sinal do PF₆⁻ não apareceu e a provável estrutura exigia um complexo catiônico, o sinal tripleto foi atribuído como proveniente de alguma reação do contra-íon inicial PF₆⁻. Consultando a literatura encontrou-se que a hidrólise do PF₆⁻ leva a formação do PF₂O₂⁻ cujo tripleto aparece com deslocamento químico δ = -12,9 ppm (t) com J = 948 Hz (GIBSON *et al.*, 1999). Outros trabalhos relatam a coordenação do difluorofosfato, formado a partir da hidrólise do ânion PF₆⁻ (CHEN *et al.*, 1998).

O VC e o VPD, figura 4.108, apresentam dois processo reversíveis, sendo o menor com E_{1/2} = 0,37 V correspondente ao par Ru^{II} / Ru^{III} do complexo [Ru(2-pyS)₂(dppe)], como visto no RMN ³¹P{¹H}. O processo predominante com E_{1/2} = 1,10 V corresponde ao par Ru^{II} / Ru^{III} do *cis*-[RuCl(HSp_y)(dppe)₂]⁺. O alto valor de potencial indica uma grande estabilização do centro metálico promovido por esta esfera de coordenação. Além destes processos verifica-se um de menor intensidade em torno de 0,62 V de origem desconhecida.

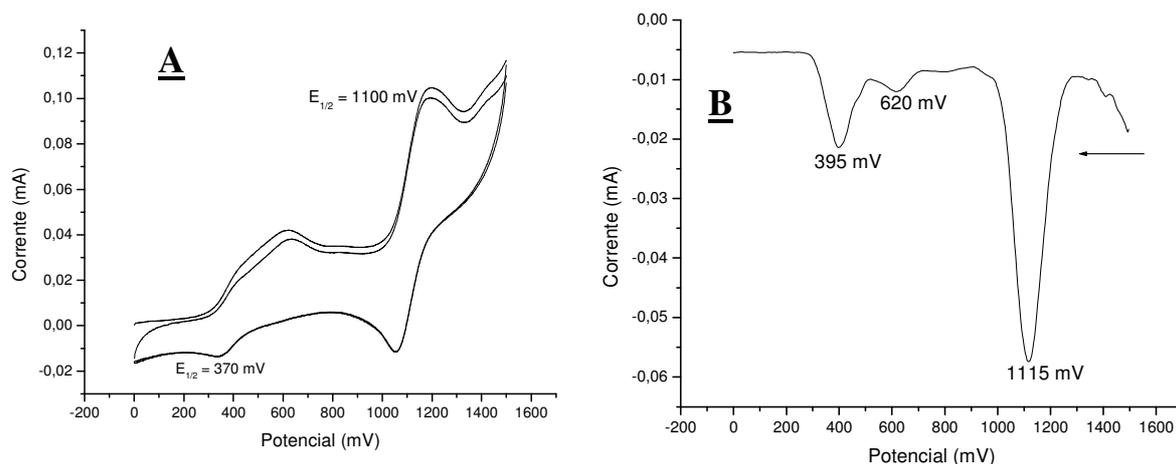


FIGURA 4.108 - VC (A) e VPD (B) do $cis\text{-}[\text{RuCl}(\text{HSpy})(\text{dppe})_2]^+$ obtidos em CH_2Cl_2 .

4.4.4.3 - $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{P-P})_2]$, P-P = dppe ou c-dppen

O espectro no IV dos complexos de fórmula $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{P-P})_2]$ são mostrados na figura 4.109, apresentando como principal característica uma banda de forte intensidade, em 2051 cm^{-1} para o dppe e $2059/2044\text{ cm}^{-1}$ para o c-dppen, sendo evidência da presença do ligante N_3^- (ν_{as}) coordenado (NAKAMOTO, 1986). Em torno de 1320 cm^{-1} deveria ser observada a banda correspondente ao $\nu_s \text{N}_3^-$, entretanto nesta região não existe uma banda diferente da encontrada para o precursor e, portanto tal modo vibracional não é atribuído. Outros modos típicos deste ligante são a deformação angular (δNNN) e o estiramento ($\nu \text{Ru-N}$), estas ocorrem provavelmente em 509 e 408 cm^{-1} e em 514 e 426 cm^{-1} , respectivamente para os derivados com dppe e c-dppen.

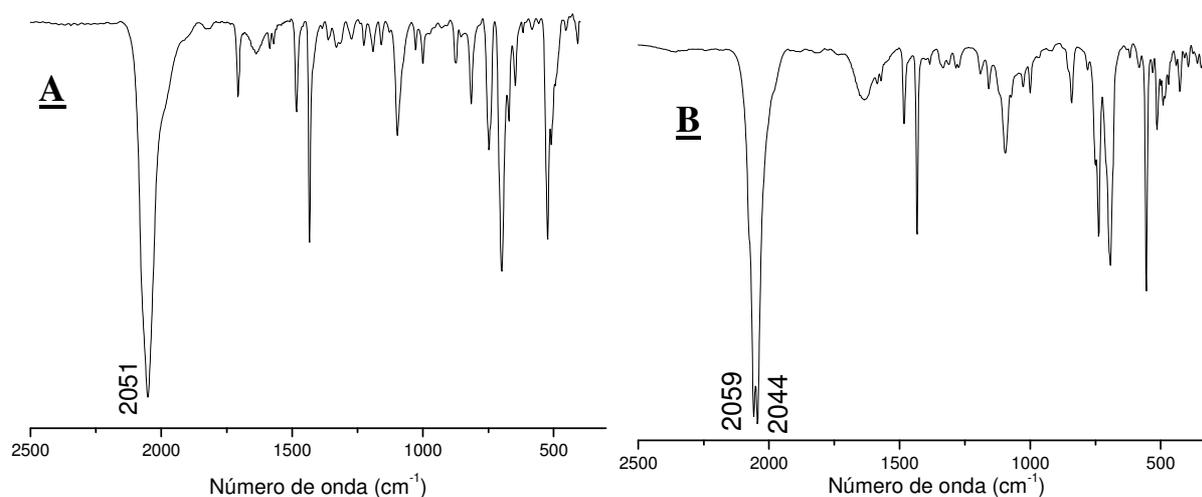


FIGURA 4.109 - Espectros no IV do $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{P-P})_2]$. (A) dppe; (B) c-dppen.

As demais bandas encontradas para ambos os complexos próximas a 1483, 1433, 1097, 747, 699 e 523 cm^{-1} são consistentes com modos vibracionais das bifosfinas que já foram discutidos anteriormente.

Destaca-se ainda, no IV, a ausência das bandas características do contra-íon PF_6^- (839 e 557 cm^{-1}) indicando a formação de um complexo neutro. A azida livre absorve em 2041 cm^{-1} .

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ permitiu propor a geometria *cis* para os derivados com azida coordenada uma vez que a observação de dois conjuntos de tripletos, figura 4.110, é um padrão típico para bifosfinas *cis* posicionadas entre si e mais do que isso, que os dois ligantes que completam a esfera de coordenação são iguais. Isto leva a um sistema com dois tipos de fósforos (P_A e P_B), cada um deles tendo dois vizinhos e, portanto, gerando tripletos.

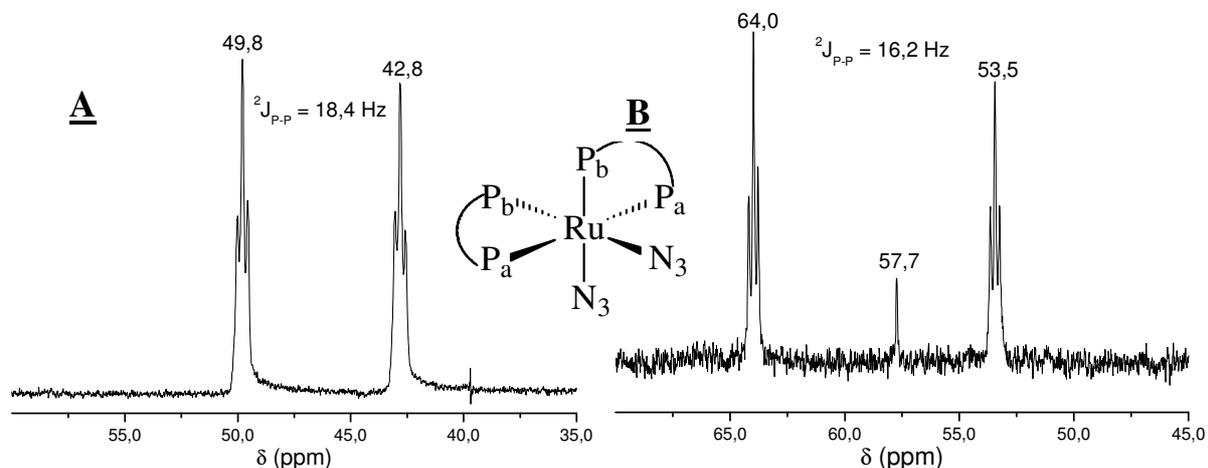


FIGURA 4.110 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos *cis*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{P-P})_2]$ em CH_2Cl_2 . (A) dppe; (B) c-dppen.

Para fins de comparação os deslocamentos químicos dos fósforos do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ são apresentados: 50,9 (t) e 37,9 (t) com $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 19,6$ Hz. Nota-se uma semelhança entre os deslocamentos químicos dos compostos com Cl e com N_3 , devido às propriedades eletrônicas semelhantes destes ligantes. O sinal mais protegido corresponde ao P *trans* P considerando o experimentalmente observado de que o P *trans* a ligantes receptores π são protegidos em relação àqueles *trans* posicionados a ligantes doadores π , como o Cl e N_3^- .

No espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do derivado com c-dppen, figura 4.110 (B), se observa um sinal de baixa intensidade (singleto) em 57,7 ppm que corresponde ao isômero *trans*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{c-dppen})_2]$.

A fim de completar a caracterização fez-se voltametria cíclica e de pulso diferencial, mostrados na figura 4.111. Observa-se um processo reversível predominante com

$E_{1/2} = 0,65$ V e outro de menor intensidade em 0,37 V, atribuídos ao par $\text{Ru}^{\text{II}} / \text{Ru}^{\text{III}}$ dos isômeros *cis* e *trans*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppe})_2]$, respectivamente.

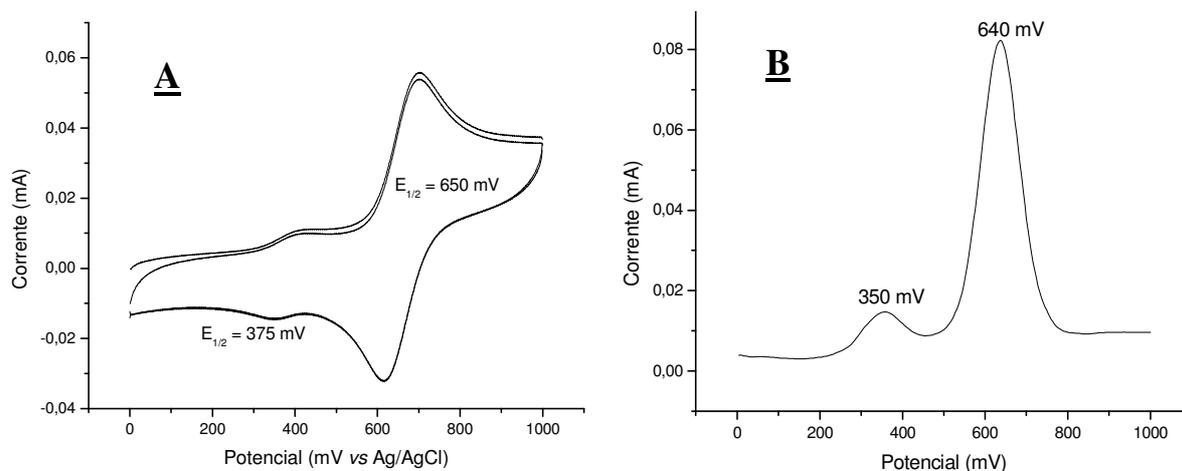


FIGURA 4.111 - (A) Voltamograma cíclico e (B) de pulso diferencial do *cis*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppe})_2]$ obtidos em CH_2Cl_2 (PTBA - vs Ag/AgCl).

Os valores de potencial são inferiores aos encontrados para o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ (0,90 V) e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ (0,50 V), indicando uma menor estabilização promovida pelos ligantes azida em relação aos cloretos. Este fato vai ao encontro do esperado em virtude da capacidade doadora levemente maior do N_3^- em relação ao Cl^- , haja vista os valores de E_L de -0,30 e -0,24, respectivamente.

O fato dos produtos obtidos apresentarem geometria diferente dos precursores nos fez investigar mais atentamente a reatividade observada. Para este fim fez-se a reação do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ com excesso de azida obtendo-se o mesmo composto descrito anteriormente, ou seja, o *cis*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppe})_2]$. A alteração da geometria do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ passando a *cis*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppe})_2]$ na reação com excesso de azida provavelmente é resultado de fatores estéricos. A substituição do cloreto foi conseguida num meio contendo Na^+ em excesso, forçando a saída do mesmo e o ligante de entrada possuindo carga negativa é atraído para o metal carregado positivamente.

Uma última análise feita para o *cis*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppe})_2]$ foi a espectrometria de massas. A análise foi feita por eletrospray no modo de detecção positivo. O composto possui peso molecular igual a 981,9. No espectro, figura 4.112, observa-se o pico base e do íon molecular com $m/z = 940$. A diferença de 42 unidades de massa corresponde à perda de uma molécula de azida gerando o complexo catiônico, $[\text{Ru}(\text{N}_3)(\text{dppe})_2]^+$.

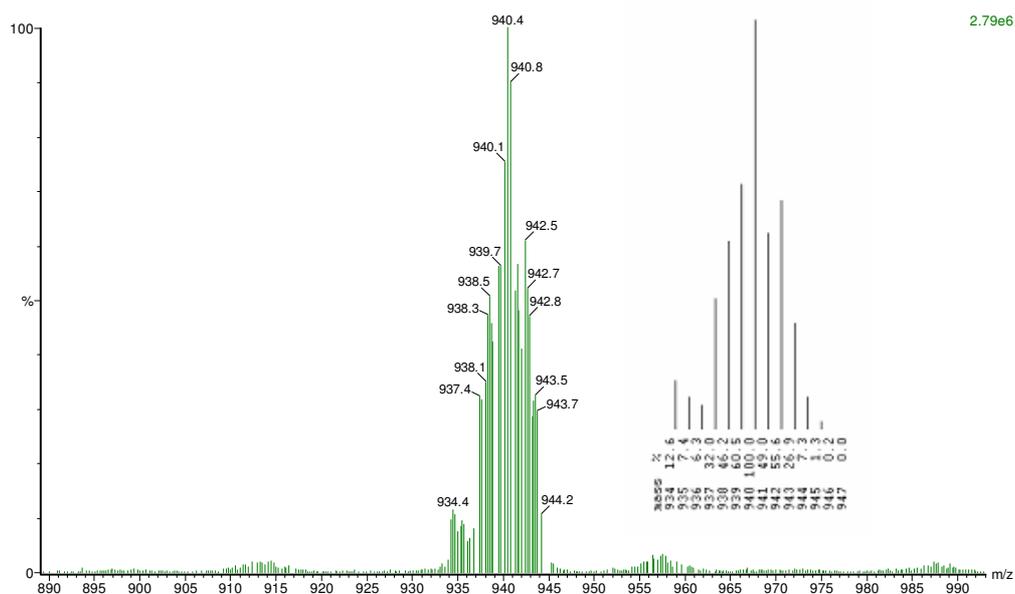


FIGURA 4.112 - Espectro de massas (ESI) do *cis*-[Ru(N₃)₂(dppe)₂] em CH₂Cl₂.

Observa-se uma perfeita concordância entre as linhas teórica e experimental o que confirma a estrutura proposta.

Complexos semelhantes ao *cis*-[Ru(N₃)₂(P-P)₂], P-P = dppe ou *c*-dppen, são descritos na literatura, por exemplo, o *trans*-[Ru(N₃)₂(depe)₂] (BUYS *et al.*, 1995) foi obtido pela reação do *trans*-[RuCl₂(depe)₂] com N₃, apresentando os seguintes resultados: RMN ³¹P{¹H}: 52,9 (singleto); IV vN₃: 2026 (nujol).

Uma reação análoga foi reportada, na qual o *trans*-[RuCl(NO)(pdma)₂]Cl₂ foi reagido com excesso de NaN₃ e o complexo isolado foi o *trans*-[RuCl(N₃)(pdma)₂]. A reação do *cis*-[RuCl₂(pdma)₂] com NaN₃ levou à formação do *cis*-[Ru(N₃)₂(pdma)₂] (DOUGLAS & FELTHAM, 1972).

4.5 - Nitrosilo complexos derivados do *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)], N-O = 2-acpy ou 2-bzpy

Na tentativa de isolar novos nitrosilo complexos de rutênio contendo dppb em suas estruturas os precursores do tipo *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)], N-O = 2-acpy ou 2-bzpy, sintetizados anteriormente em nosso laboratório (QUEIROZ *et al.*, 2003), nos pareceram bons candidatos tanto pela provável facilidade na síntese do nitrosilo, uma vez que os correspondentes carbonilos foram obtidos (QUEIROZ, S.L. resultados não publicados), quanto pelas propriedades que os nitrosilos poderiam apresentar em virtude da presença do ligante piridilcetônico. Os resultados, que serão apresentados na seqüência, mostram que além da coordenação do NO ao centro metálico o ligante piridilcetônico (2-acpy ou 2-bzpy) sofreu alterações em virtude da reação com NO. Para o derivado com 2-acpy é bastante claro que o mesmo é oxidado ao íon picolinato (2-pic) permanecendo coordenado na forma quelada no nitrosilo [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]⁺ e no *cis*-[Ru^{III}Cl₂(2-pic)(dppb)], este último obtido da água-mãe do nitrosilo. Entretanto, para o derivado com 2-bzpy as evidências indicam que a oxidação da carbonila leva a compostos que provavelmente contenham os grupos ONO e ON ligados ao carbono, sendo que estes são instáveis e após 24 h em solução o produto formado é o [RuCl(NO)(dppb)(2-bzpy)]²⁺.

4.5.1 - Caracterização dos complexos [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF₆ e *cis*-[RuCl₂(2-pic)(dppb)]

A figura 4.113 apresenta o espectro no IV do nitrosilo complexo derivado do *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)]. Para melhor visualização o espectro é apresentado na região de 2000 a 300 cm⁻¹, uma vez que acima de 2000 cm⁻¹ aparecem apenas bandas referentes aos estiramentos dos grupos CH, CH₂ e CH₃ que são pouco informativas para determinar a estrutura do composto. Na tabela 4.23 estão descritas as principais bandas e respectivas atribuições para o nitrosilo bem como para o *cis*-[RuCl₂(2-pic)(dppb)].

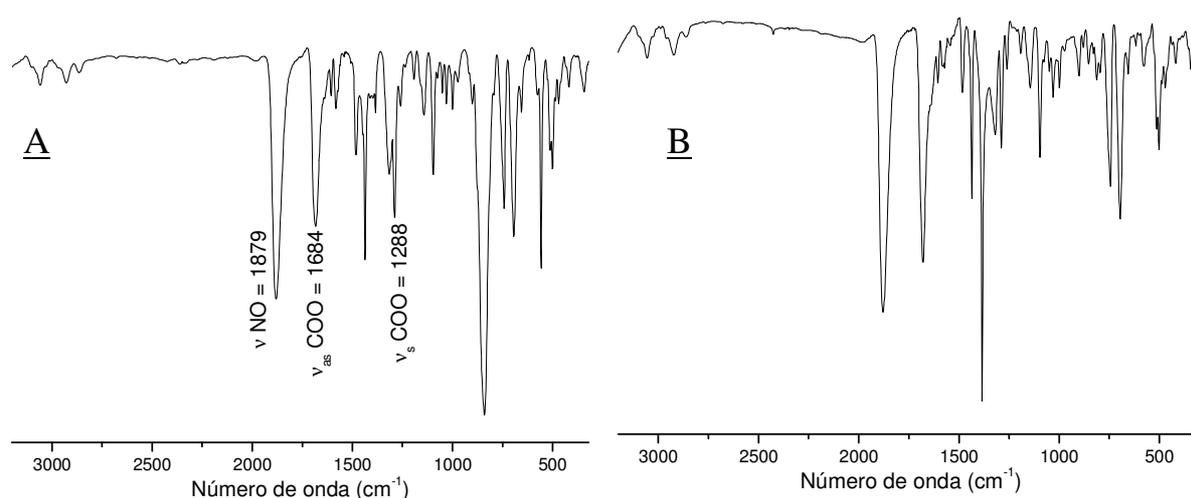


FIGURA 4.113 - Espectros no IV do $[\text{RuCl}(2\text{-pic})(\text{NO})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ (A) e do $[\text{RuCl}(2\text{-pic})(\text{NO})(\text{dppb})]\text{NO}_3$ (B).

TABELA 4.23 - Frequências (cm^{-1}) correspondentes às principais bandas e atribuições dos espectros no IV dos complexos $[\text{RuCl}(2\text{-pic})(\text{NO})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ e $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(2\text{-pic})(\text{dppb})]$.

Atribuição	$[\text{RuCl}(2\text{-pic})(\text{NO})(\text{dppb})]\text{PF}_6$	$\text{cis-}[\text{RuCl}_2(2\text{-pic})(\text{dppb})]$
$\nu\text{CH}(\phi)$	3101-3028 f	3101-3028 f
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	2929 f	2917 f
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	2864 f	2853 f
νNO	1879 F	---
$\nu_{\text{as}}\text{COO}$	1690 m	1672
$\nu\text{C-C}(\phi)$	1584; 1573; 1483; 1436 m	1589; 1573; 1484; 1474; 1449; 1435 m
CH_2 wag	1314 m	1306 m
$\nu_{\text{s}}\text{COO}$	1288 m	1286
$\nu\text{C-O}$	1141	1142
$\nu\text{P-C}(\phi)$	1095 m	1097 m
$\nu\text{P-F}$	839 F	---
$\gamma\text{CH}(\phi)$	749 m	749 m
$\nu\text{P-C}_{\text{alifático}}$	739; 700 m	740; 701 m
γ_{anel}	693 m	695 m
PF_6	557 f	---
$\delta\text{P-C}(\phi)$	525; 511 m	511 m

Ao se analisar espectros no IV é sempre válido comparar o espectro do produto obtido com o do complexo precursor, bem como com o do novo ligante adicionado, se for o caso. Do complexo precursor $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-acpy})]$ vale destacar duas características:

- a banda de carbonila do ligante 2-acpy não aparece da maneira usual (banda intensa na região de 1700 cm^{-1}) uma vez que a coordenação ao rutênio ocorre pelo oxigênio. Este fato

leva a sensível enfraquecimento da ligação C=O, que se reflete no abaixamento da energia da banda de estiramento (provavelmente aparece próximo de 1600 cm^{-1}) e na fraca intensidade da mesma.

- o grupo CH_3 vizinho a carbonila do ligante 2-acpy apresenta uma absorção de média intensidade bastante característica em 1370 cm^{-1} (1357 cm^{-1} no ligante livre) devido a sua deformação angular.

Analisando-se o espectro do nitrosilo derivado nota-se duas bandas de forte intensidade bastante aparentes que não estão presentes no precursor. A primeira em 1879 cm^{-1} típica de NO coordenado a Ru(II) na forma NO^+ (nitrosônio) e outra em 1690 cm^{-1} típica de carbonila. Como no complexo precursor a banda correspondente à carbonila não é observada é provável que alguma alteração tenha ocorrido sobre o ligante 2-acpy, de tal maneira que a carbonila não se encontra mais coordenada. Analisando-se o espectro mais atentamente notam-se outras duas diferenças importantes, a ausência da banda em 1370 cm^{-1} ($\delta\text{ CH}_3$) e uma banda nova de média intensidade em 1288 cm^{-1} . Considerando então que o grupo CH_3 não está mais presente e as propriedades oxidantes dos óxidos de nitrogênio, sugeriu-se a possibilidade da formação do grupo carboxilato na posição 2 da piridina (o íon picolinato - 2-pic), que de fato daria origem a bandas de estiramento assimétrico e simétrico em 1690 e 1288 cm^{-1} , respectivamente. Destaca-se ainda que a presença do ligante nitrogenado foi verificada por bandas na região de $1600, 1460\text{ cm}^{-1}$ e outras em energia menores.

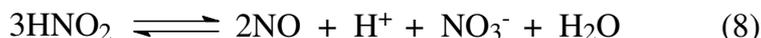
A presença do ligante bifosfínico pode ser mostrada pelas bandas em $1483, 1436, 1094, 741$ e 693 cm^{-1} que são características de fosfinas aromáticas e praticamente insensíveis a troca dos outros ligantes.

Por último a presença do contra-íon PF_6^- foi confirmada pelas bandas de forte e média intensidades em 839 e 557 cm^{-1} , respectivamente.

O complexo $[\text{RuCl}(\text{2-pic})(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ foi isolado apresentado o $\nu^{15}\text{NO}$ em 1843 cm^{-1} , ou seja, 36 cm^{-1} deslocado para menor energia. Esta diferença é similar à observada para outros complexos com ^{15}NO sintetizados neste trabalho quando comparados com os análogos contendo ^{14}NO , como o *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$ e o correspondente *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{14}\text{NO})(\text{dppb})]$.

A espectroscopia no IV permitiu facilmente identificar a formação de um novo nitrosilo complexo e forneceu fortes indícios de que o ligante 2-acpy sofreu uma reação de oxidação que levou à formação do íon picolinato. Para confirmar tal mudança foi obtido o espectro de RMN ^1H do nitrosilo, que será discutido mais adiante.

Quando não se adiciona o PF_6^- como contra-íon o composto isolado é o $[\text{RuCl}(\text{2-pic})(\text{NO})(\text{dppb})]\text{NO}_3$, espectro no IV mostrado na figura 4.119 (B). É interessante mostrar as reações que levam a formação de NO_3^- em solução a partir do NO, considerando que o solvente tratado contenha traços de água.



O espectro no IV apresenta as mesmas bandas já descritas anteriormente com exceção das referentes ao contra-íon. Assim, as bandas em 839 e 577 cm^{-1} características do íon PF_6^- estão ausentes neste complexo, e uma banda adicional estreita e de forte intensidade é observada em 1384 cm^{-1} , podendo ser atribuída ao grupo NO_3^- .

O espectro no IV do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{2-pic})(\text{dppb})]$ é mostrado na figura 4.114. A principal banda aparece em 1672 cm^{-1} , sendo uma banda intensa e fina, característica de carbonila. Assim, no complexo em questão, o ligante 2-acpy foi oxidado ao íon picolinato, como já descrito anteriormente. Desta maneira os estiramentos assimétrico e simétrico do carboxilato ocorrem respectivamente em 1672 e 1286 cm^{-1} . Outras bandas do ligante nitrogenado podem ser notadas, como o $\nu\text{C}=\text{N}$ em 1604 cm^{-1} e o $\nu\text{C}-\text{O}$ em 1141 cm^{-1} . As bandas da dppb são aquelas descritas anteriormente.

Vale mencionar que o deslocamento da banda de $\text{C}=\text{O}$ de 1690 para 1672 cm^{-1} quando são comparados o $[\text{RuCl}(\text{2-pic})(\text{NO})(\text{dppb})]^+$ e o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{2-pic})(\text{dppb})]$ deve estar associado à mudança do estado de oxidação do Ru, que no estado III receberá maior densidade eletrônica do carboxilato e enfraquecerá a ligação $\text{C}=\text{O}$, o que se reflete na diminuição do $\nu\text{C}=\text{O}$.

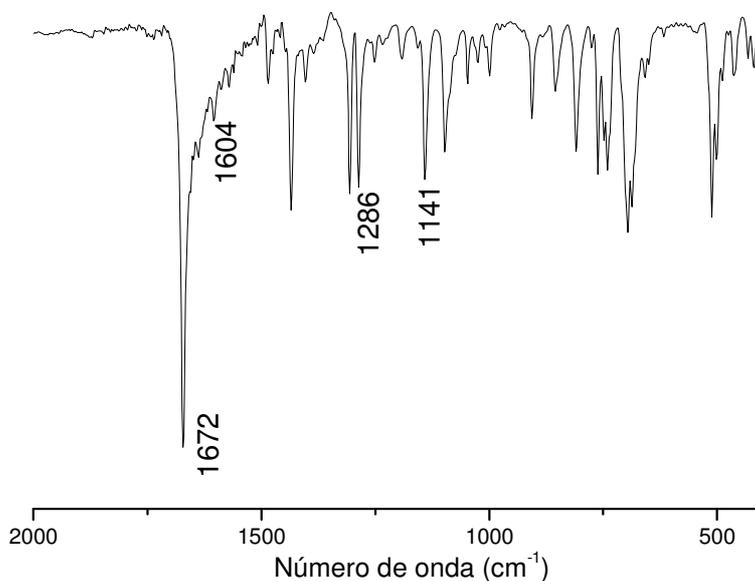


FIGURA 4.114 - Espectro no IV do *cis*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{2-pic})(\text{dppb})]$.

A comprovação de que o ligante 2-acpy foi oxidado a 2-pic foi alcançada com a resolução da estrutura cristalográfica do *cis*-[RuCl₂(2-pic)(dppb)]. O complexo cristalizou no sistema monoclinico, grupo espacial P2₁/c. A figura 4.115 mostra a estrutura molecular do *cis*-[RuCl₂(2-pic)(dppb)] junto com o esquema de numeração utilizado. A geometria sobre o centro metálico é octaédrica distorcida com os ligantes quelatos 2-pic e a bifosfina; os átomos de cloro ocupam as posições *cis* e os fósforos ocupam posições *trans* a átomos de cloro e nitrogênio.

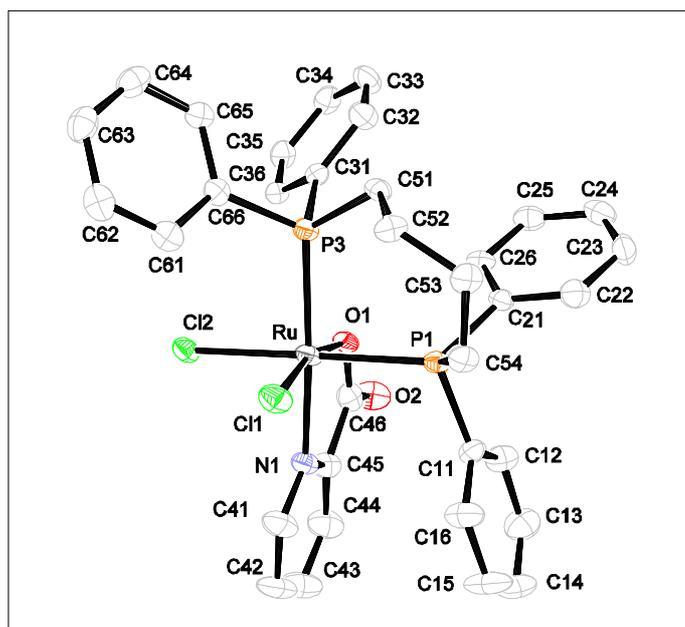


FIGURA 4.115 - ORTEP do complexo *cis*-[Ru^{III}Cl₂(2-pic)(dppb)].

A distância Ru-P (P *trans* Cl) de 2,386 Å e Ru-Cl (Cl *trans* P) de 2,392 Å são similares às encontradas para o *mer*-[RuCl₃(H₂O)(dppb)], que também é um complexo de Ru^{III} (DINELLI *et al.*, 1999). Com relação aos ângulos e distâncias envolvendo o ligante 2-pic, a distância Ru-O de 2,037 Å é mais curta e a distância Ru-N levemente maior que as observadas para complexos de Ru^{II} contendo este ligante. O ângulo N-Ru-O de 79,14° está na faixa encontrada para este ligante em complexos de rutênio (SENGUPTA *et al.*, 2001), sendo o responsável pela distorção de uma geometria octaédrica ideal.

No grupo carboxilato pode-se observar claramente a presença de uma dupla ligação entre o carbono e o oxigênio não coordenado (1,235 Å), enquanto a ligação entre o carbono e o oxigênio coordenado é simples (1,292 Å). Estes valores são similares às observadas em outros complexos (MITRA *et al.*, 1997).

O espectro de RMN de ¹H do nitrosilo foi feito com o objetivo de verificar a presença de um grupo específico na molécula, no caso o grupo CH₃ do ligante 2-acpy. Para

fins de comparação, o espectro do precursor *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] foi obtido e é mostrado na figura 4.116 (A). Apesar do grande número de sinais principalmente na região dos hidrogênios aromáticos 6,5-9,0 ppm, a região de interesse do grupo CH₃ do ligante 2-acpy é relativamente limpa, o que permitiu identificar um singlete em 2,3 ppm integrando para três hidrogênios que pode ser inequivocamente atribuído a este grupo.

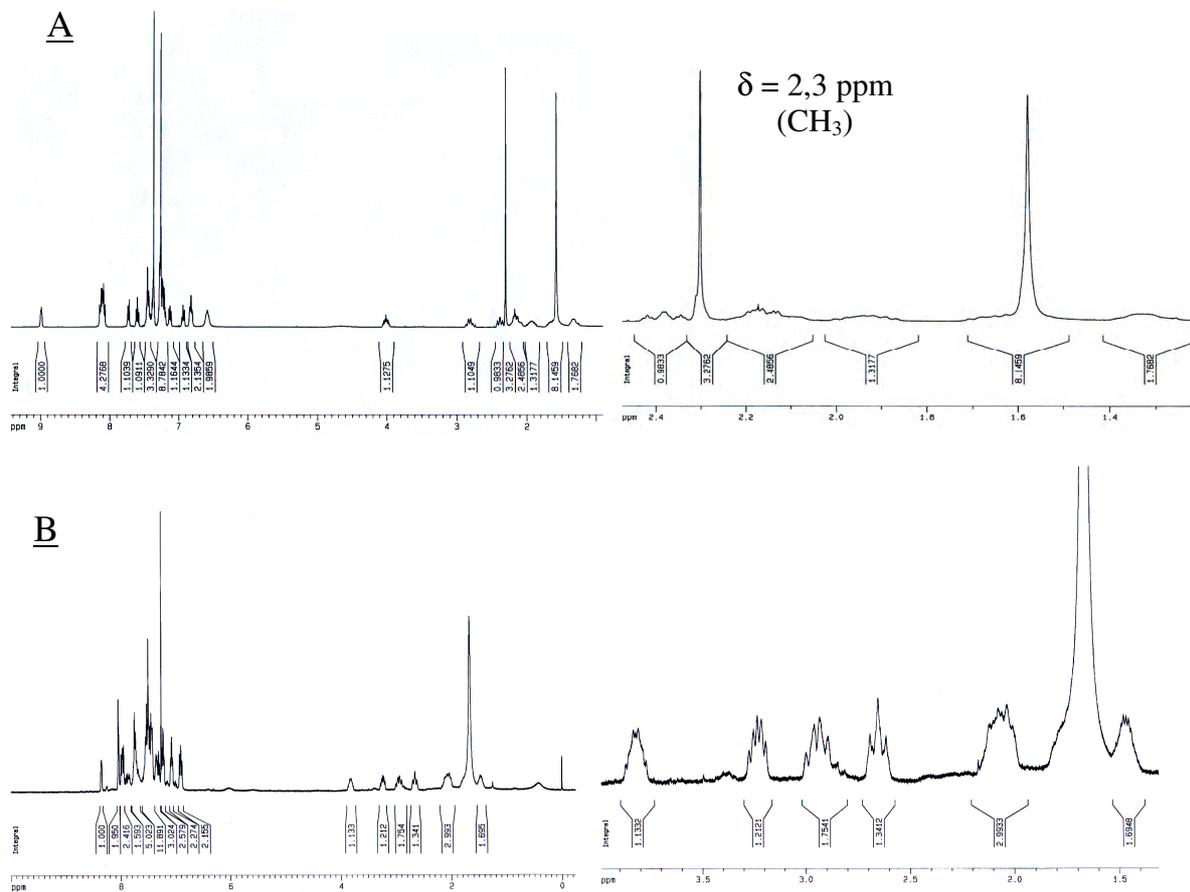


FIGURA 4.116 - Espectros de RMN ¹H do precursor *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)] (A) e do [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF₆ (B).

O espectro do nitrosilo [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF₆ é mostrado na figura 4.122 (B). Nota-se semelhança deste com o espectro do precursor, tanto em quantidade de sinais quanto em multiplicidade, a principal diferença sendo a ausência de qualquer sinal singlete próximo de 2,3 ppm, o que veio confirmar a sugestão feita através do espectro no IV.

O espectro de RMN ³¹P{¹H} do [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF₆ é apresentado na figura 4.117. São observados dois dubletos com deslocamento químico de 27,1 e 14,5 ppm (²J_{P-P} = 40,6 Hz) correspondentes aos fósforos da dppb coordenada ao rutênio. A presença de dubletos indica que os fósforos são magneticamente não equivalentes, ou seja, cada fósforo tem um átomo diferente na posição *trans*. Normalmente espera-se que dubletos deste tipo

apresentem intensidades iguais, entretanto deve-se notar que este não é o caso para o complexo em questão (apesar dos valores de integrais serem iguais), o que indica um alargamento do sinal. Em nosso trabalho tal fato tem sido observado para os complexos *mer*-[RuCl₃NO(P-P)] nos quais as estruturas de raios-X indicam um dos P *trans* a NO, como mostrado no item 4.1.

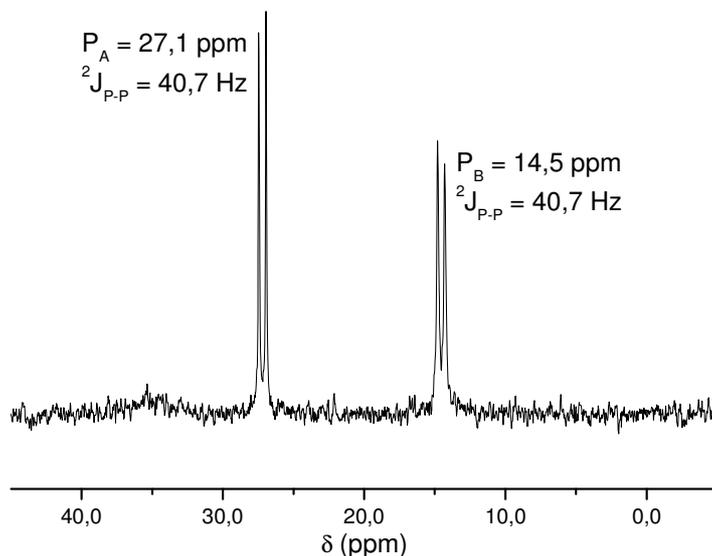


FIGURA 4.117 - Espectro de RMN ³¹P{¹H} do [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF₆.

Para uma melhor interpretação dos resultados de RMN é interessante observar valores de deslocamento químico de outros complexos contendo dppb, mostrados na tabela 4.24. Observando-se as estruturas e os respectivos deslocamentos químicos dos fósforos percebe-se claramente que a presença de ligantes forte receptores π (CO e NO) em posição *trans* aos fósforos leva a um sensível deslocamento dos mesmos para campo alto (proteção).

TABELA 4.24 - Deslocamentos químicos de ³¹P{¹H} (ppm) para complexos contendo dppb.

Complexo	δP_A	δP_B	² J _{P-P} (Hz)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-acpy)]	46,3	41,1	38,0
[RuCl(2-acpy)(dppb)(CO)]PF ₆	39,6	16,0	34,0
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	13,6	10,1	37,5
[RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF ₆	27,1	14,5	40,6

Na tentativa de confirmar a geometria do nitrosilo [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]⁺ foi isolado o complexo contendo ¹⁵NO, o [RuCl(2-pic)(¹⁵NO)(dppb)]⁺. Os espectros de RMN ³¹P{¹H} e ¹⁵N{¹H} deste derivado são apresentados na figura 4.118.

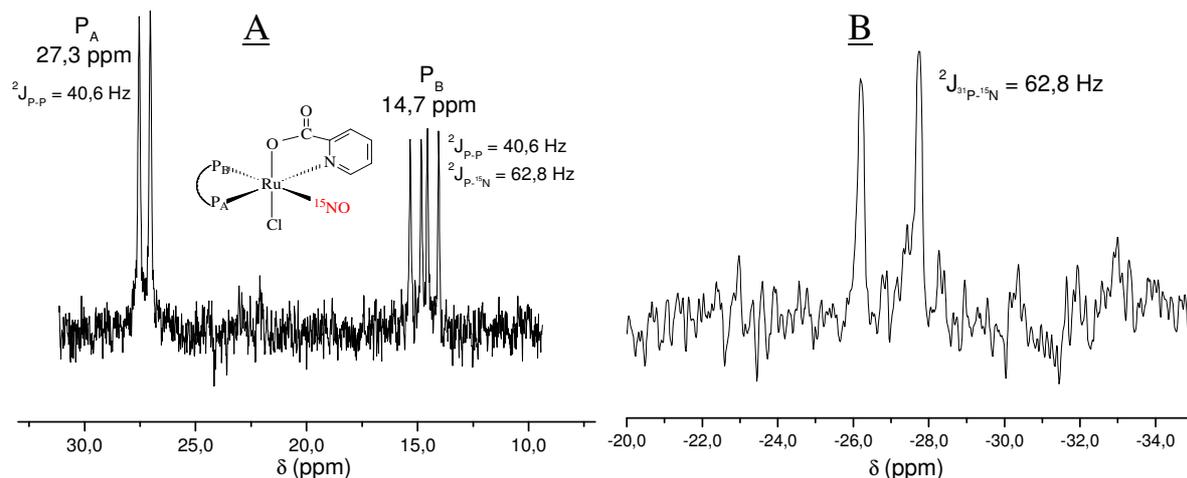


FIGURA 4.118 - Espectros de RMN do $[\text{RuCl}(2\text{-pic})(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]\text{PF}_6$. (A) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$; (B) $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$.

Da mesma maneira que observado para o *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$, figura 4.2, no espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrado na figura 4.118 (A) o dubleto mais protegido desdobrou-se em um duplo dubleto confirmando que o fósforo correspondente a este sinal está *trans* posicionado ao NO. O sinal esperado no espectro de RMN $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ da figura 4.118 (B) seria um dublo dubleto AB, semelhante ao da figura 4.3. Entretanto, a baixa relação sinal ruído não permitiu uma definição do sinal que é observado com um dubleto em -27,0 ppm, valor muito próximo ao encontrado para o *mer*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{dppb})]$, sendo um valor típico de $^{15}\text{NO}^+$.

O espectro de massas do $[\text{RuCl}(2\text{-pic})(\text{NO})(\text{dppb})]^+$ foi obtido em CH_3CN (ESI), sendo a massa molecular do cátion complexo $715,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e uma vez que a carga é +1, espera-se observar um pico com *m/z* próximo deste valor.

Na figura 4.126 é mostrado o espectro de massas de íon positivo deste complexo. O pico base, de maior intensidade, aparece em 715 o que de início confirma a carga +1 do complexo. Além deste, aparecem dois outros conjuntos de picos com relações *m/z* mais intensas em 708 e 686.

Naturalmente o pico em 715 é atribuído ao íon $[\text{RuCl}(2\text{-pic})(\text{NO})(\text{dppb})]^+$, a confirmação pode ser feita comparando-se o padrão do pico observado com o calculado para a suposta estrutura (mostrada inserida na figura 4.119).

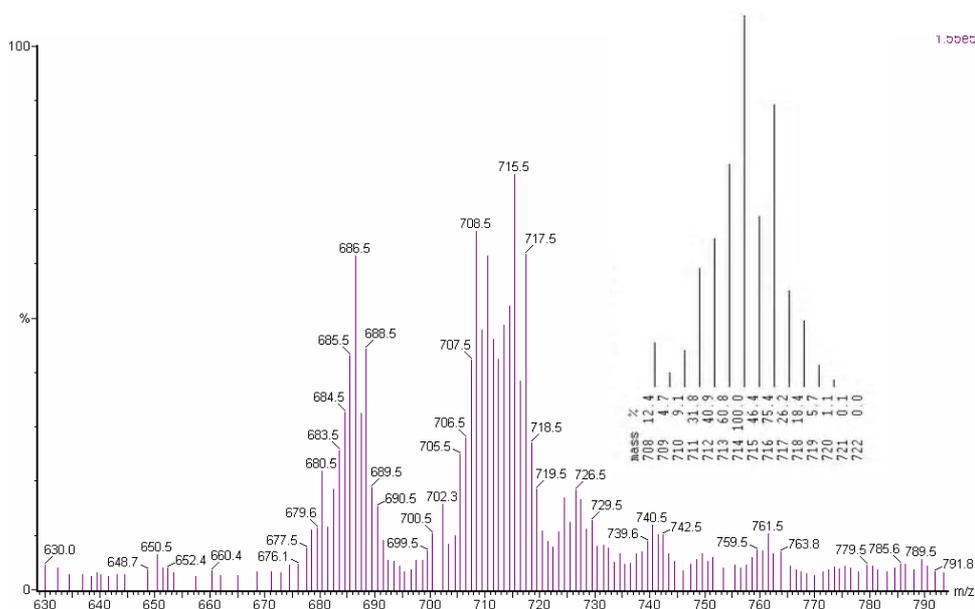


FIGURA 4.119 - Espectro de massa do $[\text{RuCl}(2\text{-pic})(\text{NO})(\text{dppb})]^+$ em CH_3CN .

Os outros picos provavelmente são fragmentos do íon complexo, assim nota-se claramente uma perda de $m/z = 29$ correspondendo a saída do NO^+ ($m = 30$) e adição de um H^+ , dando origem ao íon complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(2\text{-picH})(\text{dppb})]^+$. Finalmente o pico em 708 que não corresponde a um fragmento do pico com $m/z = 715$, mas sim a adição de Na^+ ao complexo $[\text{RuCl}(2\text{-pic})(\text{dppb})]$, formando o aduto $\{[\text{RuCl}(2\text{-pic})(\text{dppb})]\text{Na}\}^+$.

O composto em questão possui duas geometrias possíveis I-II, mostradas na figura 4.120.

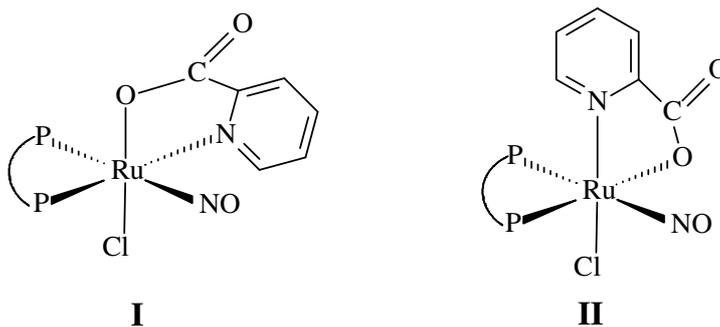


FIGURA 4.120 - Possíveis isômeros do complexo $[\text{RuCl}(2\text{-pic})(\text{NO})(\text{dppb})]^+$ (Cargas omitidas).

As considerações feitas anteriormente sobre intensidades dos dubletos e os valores de deslocamento químicos da tabela 4.23, bem como o resultado de espectrometria de massas permite sugerir que o composto obtido apresenta o ligante 2-pic coordenado e que o

NO está *trans* ao P, o que nos leva a dois isômeros possíveis (I e II). Considerando que a geometria do precursor bem como do complexo de Ru^{III} apresentam P *trans* N acredita-se que esta se mantenha no produto, assim a estrutura I é mais provável para o [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]⁺.

4.5.2 - *cis*-[RuCl₂(2-bzpy)(dppb)] + NO

Propor a composição do complexo isolado nesta reação foi possível principalmente pela utilização da espectrometria de massas, uma vez que o IV indicou a presença do NO e alterações sobre o ligante 2-bzpy e o RMN ³¹P{¹H} forneceu indícios sobre a geometria do complexo. Ainda que as proposições feitas sejam coerentes com os resultados experimentais não se descarta a possibilidade de que outros complexos estejam envolvidos na reatividade observada. Qualquer proposição mecanística apresentada é meramente especulativa.

O espectro no IV mostrado na figura 4.121 (A) apresenta banda assimétrica de estiramento do NO em 1877 cm⁻¹ com um ombro em 1858 cm⁻¹. Nota-se ainda a presença de bandas características do ligante nitrogenado bem como do ligante dppb, já discutidas anteriormente. A presença do contra-íon PF₆⁻ é confirmada pelas bandas em 840 e 558 cm⁻¹. Neste caso não se observa a banda de forte intensidade da carbonila o que descarta a formação do picolinato, ao contrário do descrito para o precursor com 2-acpy. Comparando-se com o espectro do precursor são observadas bandas adicionais além daquelas esperadas referentes ao NO e PF₆⁻. São bandas com intensidade variando de fraca a média em: 1244, 1208, 1088, 1071, 1054, 1032, 1020, 973, 944, 902 e 895 cm⁻¹.

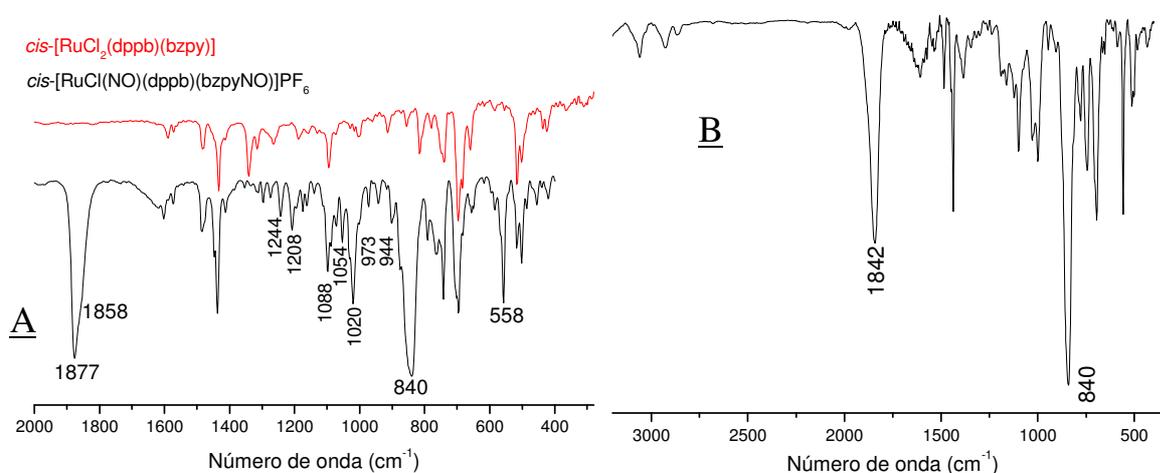


FIGURA 4.121 - Espectros no IV. (A) mistura [RuCl(NO)(2-bzpyONO)(dppb)]PF₆ e [RuCl(NO)(2-bzpyON)(dppb)]PF₆. (B) produto isolado após a mistura (A) permanecer 24 h em solução.

O composto isolado é instável em solução e após 24 h um novo complexo é isolado, sendo o espectro no IV mostrado na figura 4.121 (B). A banda de ν_{NO} aparece deslocada para menor energia, ocorrendo em 1842 cm^{-1} . Além disto, das bandas adicionais em relação ao precursor, apenas àquelas na região de 1020 cm^{-1} aparecem e mesmo assim com intensidade relativa menor que no espectro da figura 4.121 (A).

Na figura 4.122 o espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ é apresentado. São observados quatro sinais dubletos indicando a presença de uma mistura de dois compostos, que a julgar pela semelhança nos deslocamentos químicos apresentam estruturas similares.

Um dos compostos apresenta os sinais em 27,7 e 11,6 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 45,0\text{ Hz}$) e o outro em 25,6 e 11,9 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 45,0\text{ Hz}$). Para fins de comparação os deslocamentos químicos dos fósforos para o precursor *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-bzpy})$ ocorrem em 40,1 e 44,8 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 37\text{ Hz}$), ou seja, muito próximo do análogo com 2-acpy discutido anteriormente.

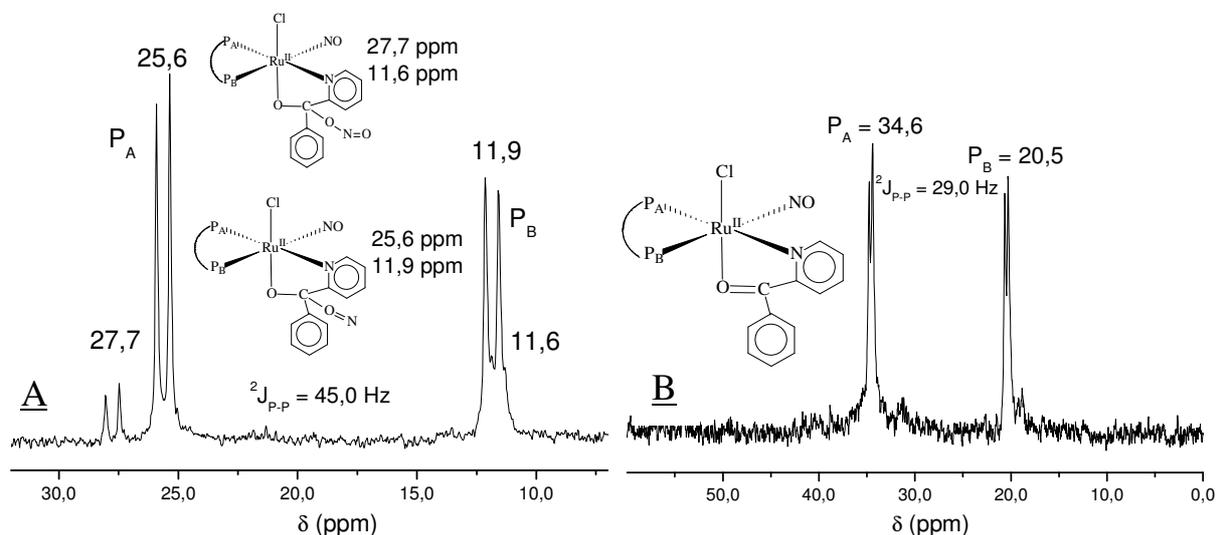


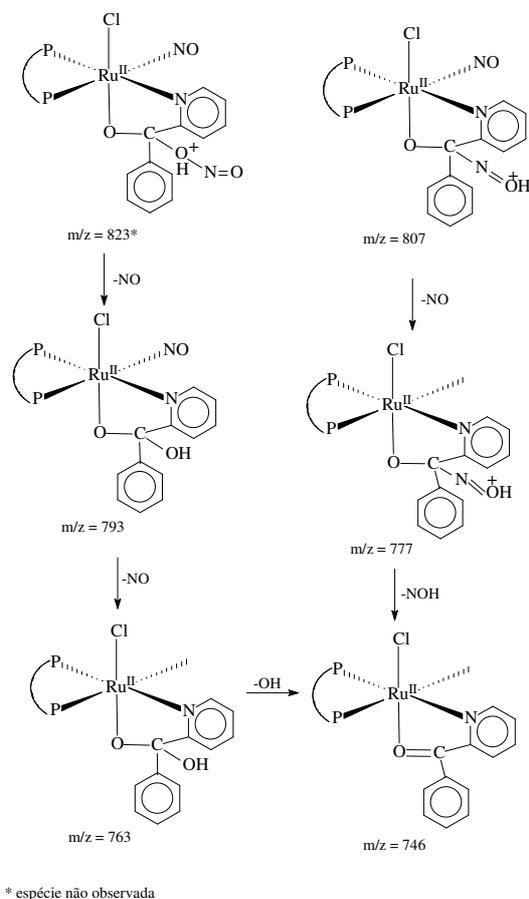
FIGURA 4.122 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. (A) mistura $[\text{RuCl}(\text{NO})(2\text{-bzpyONO})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{NO})(2\text{-bzpyON})(\text{dppb})]\text{PF}_6$. (B) mesma amostra após 24 h em solução.

Com base na discussão feita anteriormente os dubletos de menor intensidade em relação ao seu par são aqueles deslocados para campo alto e são atribuídos a fósforos *trans* a NO. A quase coincidência dos sinais em 11,5 ppm também evidencia que estes fósforos estão *trans* aos mesmos átomos.

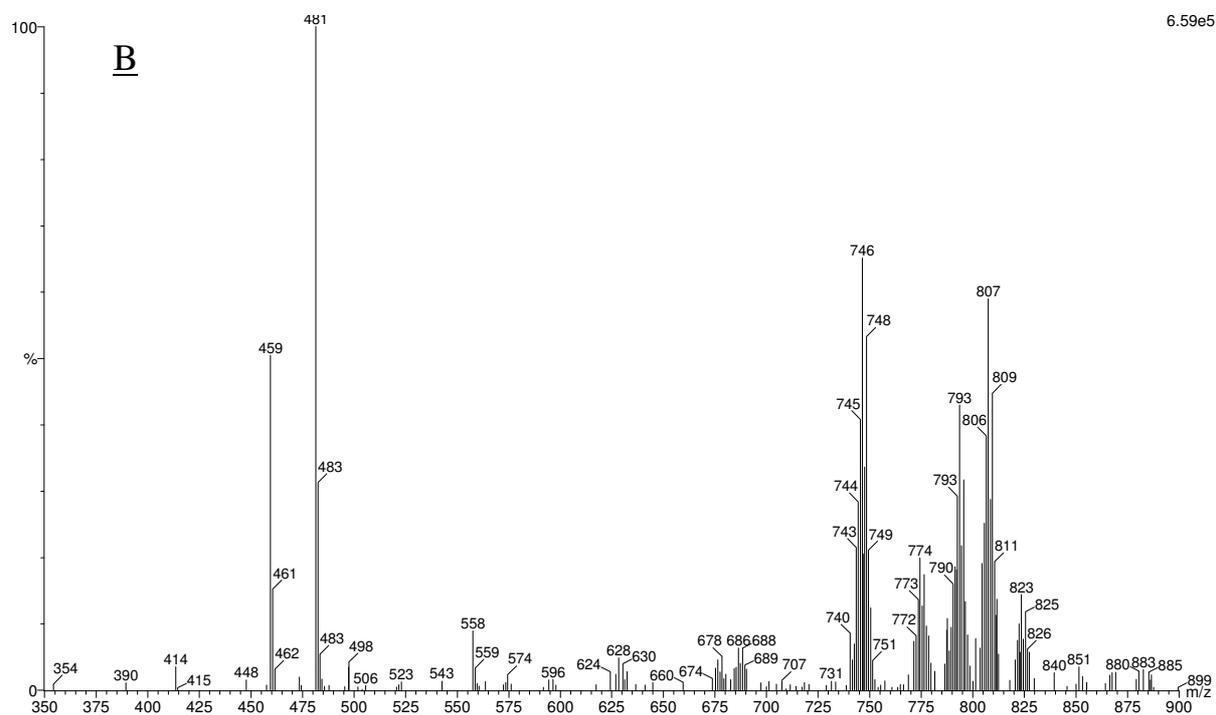
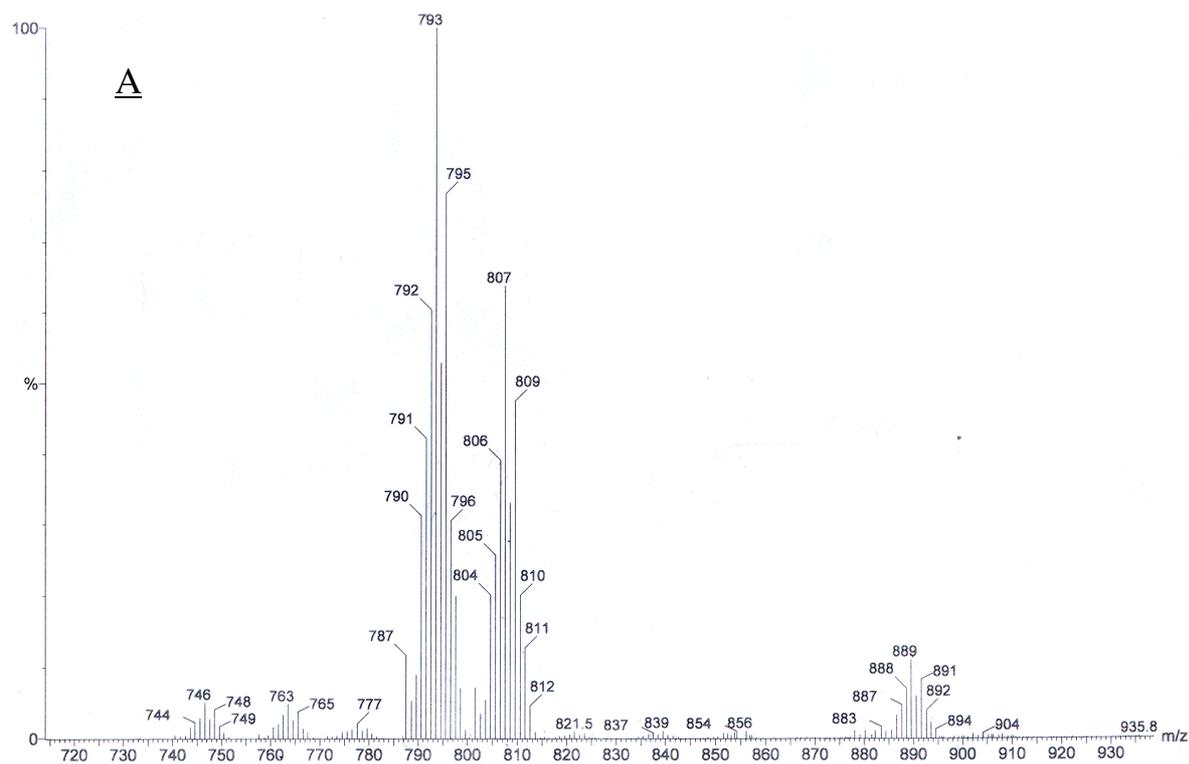
Na figura 4.122 (B) é apresentado o espectro do complexo formado após 24 h em solução da mistura $[\text{RuCl}(\text{NO})(2\text{-bzpyONO})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{NO})(2\text{-bzpyON})(\text{dppb})]\text{PF}_6$, espectro da figura 4.122 (A). O par de dubletos formado ocorre cerca de 10 ppm deslocado para campo baixo em relação ao composto inicial.

A composição proposta para ambos os compostos foi feita pelos resultados obtidos por espectrometria de massas, cujos espectros são mostrados na figura 4.123. Pelos valores de m/z observados, 807 e 793, já se nota que o complexo apresenta carga +1 e para isto ocorrer a carbonila passou a C-O⁻. Algumas possibilidades de produtos podem ser imediatamente descartadas, como a adição do NO no complexo precursor em substituição a um cloreto e que nas condições do experimento de massa o NO⁺ estivesse como NO⁰, isto resultaria em um pico com $m/z = 777$. Se o produto fosse *cis*-[RuCl₂(NO)(dppb)(2-bzpy)]⁺, considerando o ligante 2-bzpy coordenado apenas pelo N, a relação m/z seria 813. Esta última possibilidade pode também ser descartada devido às intensidades relativas das várias linhas serem coincidentes com a presença de apenas um cloreto ligado ao rutênio.

Os picos observados apresentam m/z maior que o esperado o que vem comprovar que alguma alteração ocorreu no ligante 2-bzpy. Considerando as possibilidades de reação do 2-bzpy com NO e derivados, encontra-se que o pico centrado em 807 é coincidente com a adição de uma molécula de NO sobre o ligante 2-bzpy e que o pico em 793 corresponde à perda de uma molécula de NO de uma espécie contendo ONO, não observada no espectro 4.123 (A). O esquema 14 ilustra o anteriormente descrito.



Esquema 14 - Caminhos de fragmentação por ESI do nitrosilo derivado do *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bzpy)].



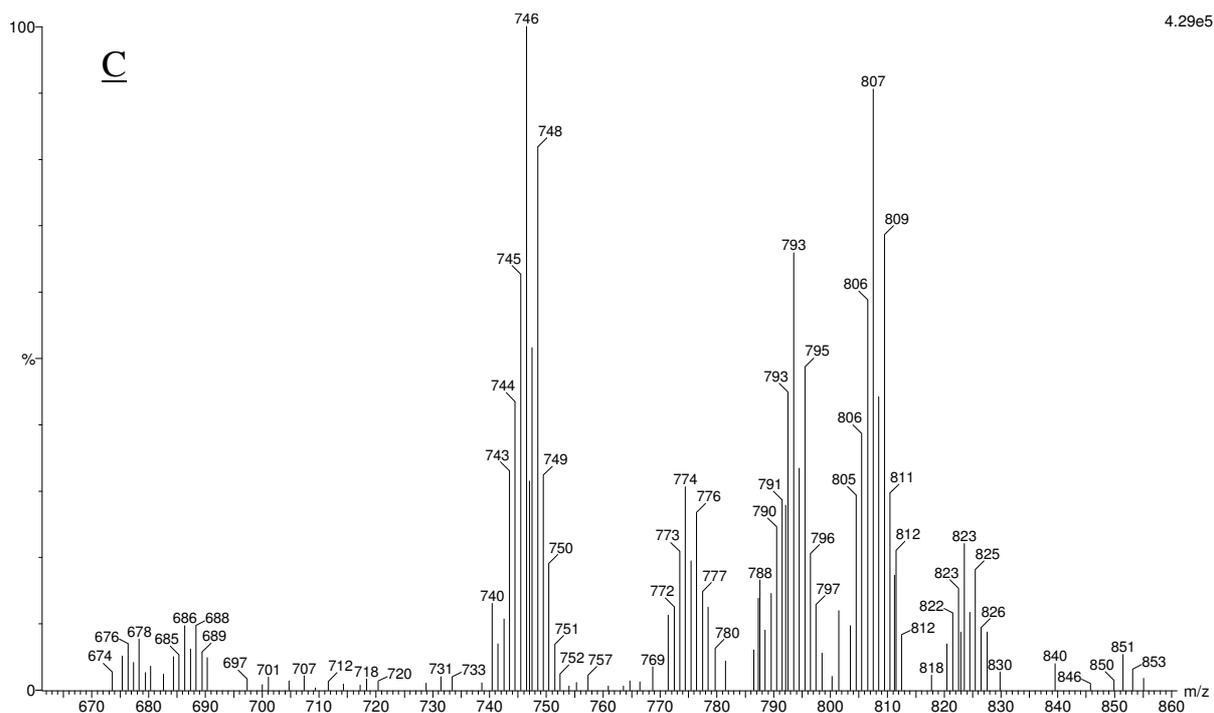
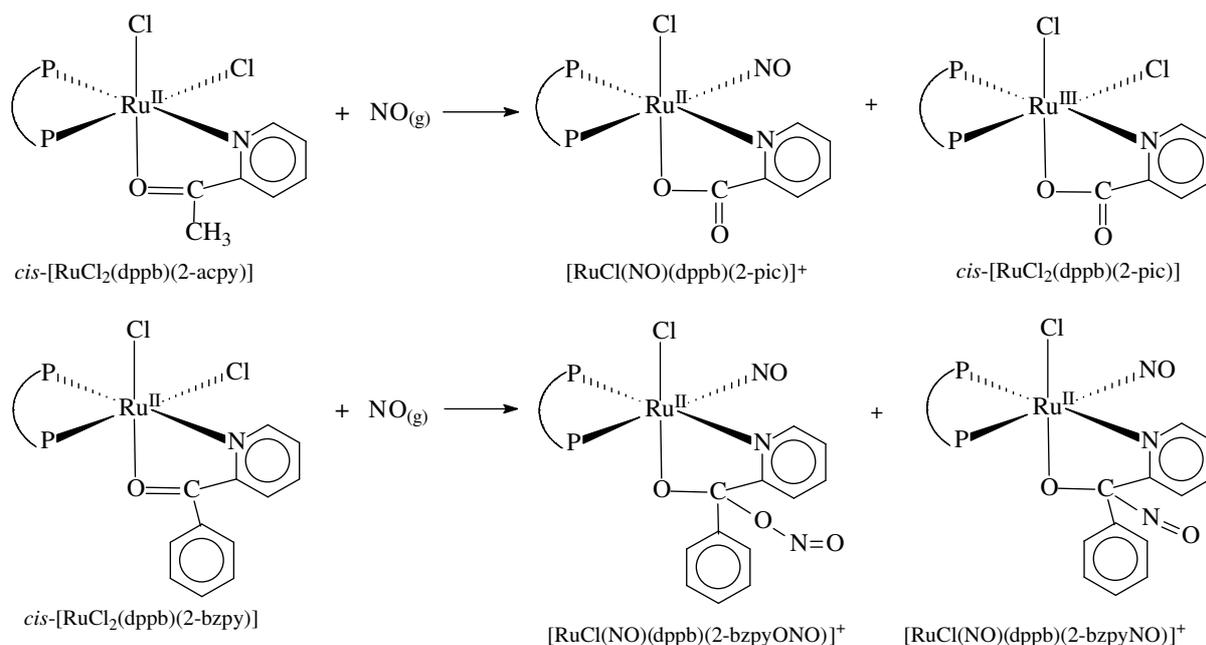


FIGURA 4.123 - Espectros de massa da mistura $[\text{RuCl}(\text{NO})(2\text{-bzpyONO})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{NO})(2\text{-bzpyON})(\text{dppb})]\text{PF}_6$ (A) e após 24 h em solução (B) e (C).

Foi obtido também o espectro de massas, figura 4.123 (B) e (C), do sólido isolado a partir da mistura de nitrosilos deixados em solução por 24h. Os conjuntos de picos centrados em $m/z = 807$ e 793 persistem, porém algumas diferenças são observadas. A principal delas é que o pico base observado em $m/z = 746$, sendo que este pico apresenta uma pequena intensidade no composto inicial. A atribuição para esta espécie é a mesma mostrada no esquema 14, correspondendo a perda do ligante NO da espécie $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppb})(2\text{-bzpy})]^{2+}$. No espectro da figura 4.123 (B) e (C) observa-se um conjunto de sinais centrado em $m/z = 823$ o que reforça a existência da espécie $[\text{RuCl}(2\text{-bzpyONO})(\text{NO})(\text{dppb})]^+$, como mostrado no esquema 14. Para a proposição de algumas espécies ser condizente com os resultados experimentais foi necessário adicionar um próton, como é o caso dos picos centrados em $m/z = 823, 807, 793, 777$ e 763 . Acredita-se que a fonte de hidrogênios sejam resíduos de H_2O ou CH_3OH presentes no complexo.

As reações dos complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-acy})]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-bzpy})]$ com NO levou a formação de nitrosilo complexos não esperados devido a reatividade com o ligante piridilcetônico. Entretanto, as alterações sofridas pelos ligantes não foram as mesmas, pois enquanto o 2-acy foi oxidado a 2-pic o ligante 2-bzpy sofreu adição de ONO e NO na carbonila que então se transformou em C-O \cdot . O esquema 15 resume as reações observadas.



Esquema 15 - Representação das reações dos complexos $\text{cis-[RuCl}_2\text{(dppb)(N-O)]}$, N-O = 2-acpy ou 2-bzpy, com óxido nítrico.

4.5.3 - $[\text{Ru(2-pic)}_2\text{(dppb)}]$

Considerando a reatividade observada na reação do $\text{cis-[RuCl}_2\text{(dppb)(2-acpy)]}$ com NO que levou a formação do ligante 2-pic, utilizou-se este ligante obtido comercialmente para sintetizar um precursor para a posterior síntese de um nitrosilo. Neste sentido o complexo $\text{mer-[RuCl}_3\text{(dppb)(H}_2\text{O)]}$, anteriormente sintetizado em nosso laboratório (DINELLI *et al.*, 1999), foi escolhido por apresentar a bifosfina dppb e ligantes apropriados para a substituição pelo 2-picolinato.

O espectro no IV, figura 4.124 (A), apresenta as bandas características do ligante bifosfínico em 1483, 1434, 1096, 741 e 696 cm^{-1} , sendo que o detalhamento das mesmas foi apresentado anteriormente. A presença do ligante 2-pic foi confirmada pelas bandas de estiramento simétrico e assimétrico dos carboxilatos em 1654 e 1630 cm^{-1} .

No espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, figura 4.124 (B), observa-se um singlete em 46,6 ppm indicativo de fósforos magneticamente equivalentes. A presença deste sinal no RMN indica que o complexo inicial de Ru^{III} foi reduzido na reação com o ligante 2-pic. Além disto, considerando que o ligante 2-pic é potencialmente bidentado, a observação de um singlete indica que duas moléculas do ligante se coordenaram. O deslocamento químico encontrado é muito similar a outros complexos contendo dppb, com os fósforos *trans* a nitrogênios piridínicos (QUEIROZ *et al.*, 1998).

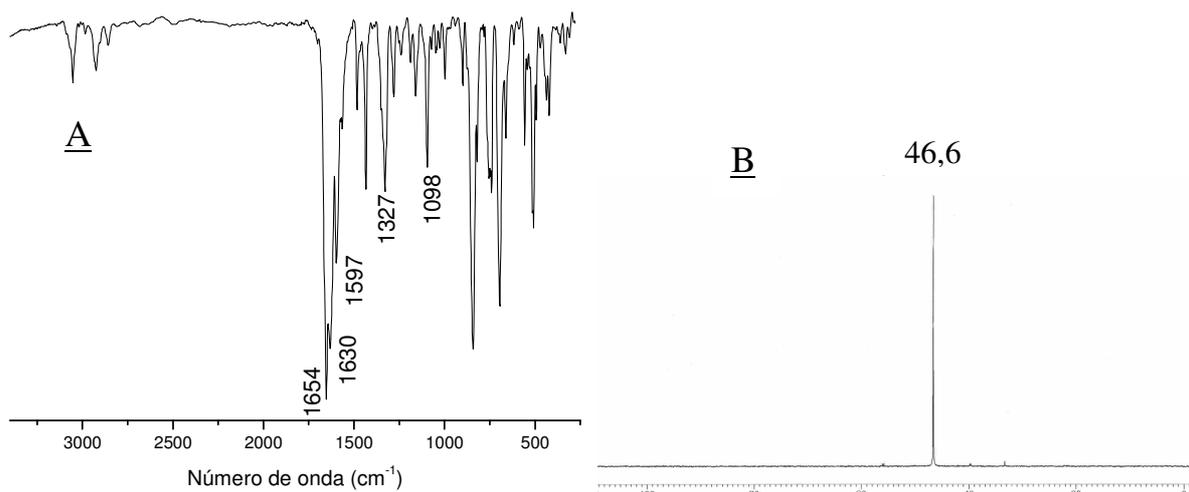


FIGURA 4.124 - Caracterização espectroscópica do $[\text{Ru}(2\text{-pic})_2(\text{dppb})]$. (A) IV; (B) RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

O comportamento eletroquímico do $[\text{Ru}(2\text{-pic})_2(\text{dppb})]$ foi avaliado pelas voltametrias cíclica e de pulso diferencial, mostrados na figura 4.125. Observa-se um processo reversível característico do par $\text{Ru}^{\text{II}} / \text{Ru}^{\text{III}}$ com $E_{1/2} = 0,65 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 0,14 \text{ V}$). Quando comparado ao potencial encontrado para o $[\text{Ru}(2\text{-pyS})_2(\text{dppb})]$, cujo $E_{1/2} = 0,34 \text{ V}$, o complexo com 2-picolinato apresenta um centro metálico mais estabilizado devido a presença de um ligante com menor capacidade doadora.

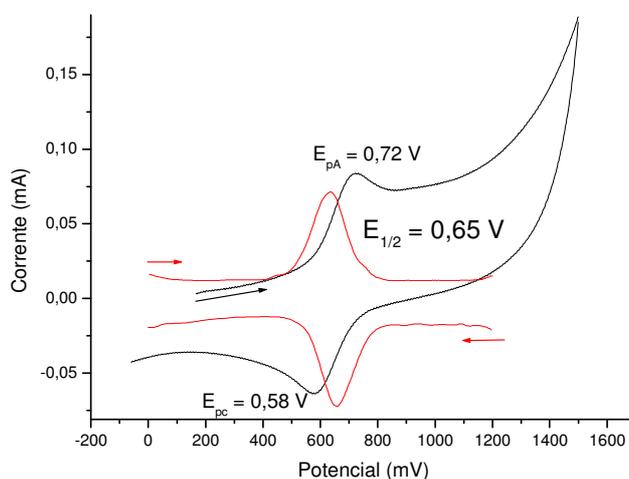


FIGURA 4.125 - Voltamogramas cíclico (preto) e de pulso diferencial (vermelho) do $[\text{Ru}(2\text{-pic})_2(\text{dppb})]$ em CH_2Cl_2 (vs Ag/AgCl).

A resolução da estrutura cristalográfica do $[\text{Ru}(2\text{-pic})_2(\text{dppb})]$ confirmou a proposição de fósforos *trans* aos nitrogênios do ligante 2-pic, conforme ORTEP mostrado na figura 4.126. O complexo cristalizou no sistema monoclinico, grupo espacial $\text{P}2_1/\text{n}$, sendo que outros dados do cristal e os parâmetros interatômicos são apresentados no apêndice D. A

geometria octaédrica ligeiramente distorcida deste complexo surge do ângulo de quelação dos ligantes 2-pic. As distâncias médias Ru-N (2,118 Å), Ru-O (2,095 Å), C-O (1,216 Å) e C=O (1,292 Å) bem como o ângulo N-Ru-O (77,9°) são muito similares a outros complexos de Ru^{II} contendo o ligante 2-pic, tal como o *cis*-[Ru(2-pic)₂(PPh₃)₂] (SENGUPTA *et al.*, 2001) e o [Ru(2-pic)(N-N)₂], N-N = *N*-aril-piridina-2-aldeimina (MITRA *et al.*, 1997). A distância média Ru-P (2,296 Å) bem como o ângulo P-Ru-P (93,49°) são muito próximos aos encontrados para outros complexos contendo dppb *trans* a nitrogênios piridínicos, como o *trans*-[RuCl₂(dppb)(py)₂] (dRu-P = 2,290 Å) (QUEIROZ *et al.*, 1998) e o [Ru(2-pyS)₂(dppb)] (dRu-P = 2,276 Å) (HORN *et al.*, 1993).

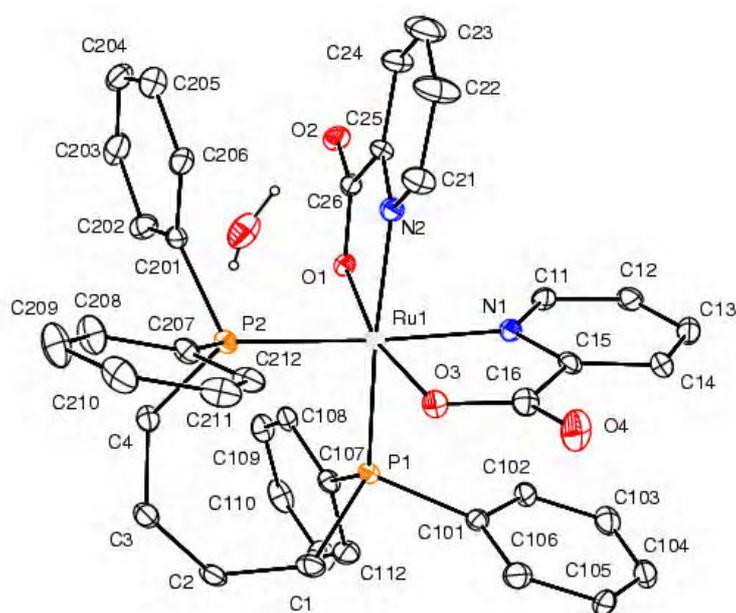


FIGURA 4.126 - ORTEP do complexo [Ru(2-pic)₂(dppb)].

4.6 - Estudo dos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$, N-N = bipy, Me-bipy ou phen

Os complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ foram sintetizados em nosso laboratório pelo Prof. Dr. Márcio Peres de Araújo, à época pós-doutorando, para utilização como potenciais catalisadores em alguns tipos de reações orgânicas, tais como hidrogenação de cetonas e reações de Diels-Alder. Este tipo de complexo nos pareceu bastante interessante de ser estudado considerando as propriedades que o ligante nitrosilo poderia adquirir em uma esfera de coordenação contendo um ligante bifosfínico e um ligante N-heterocíclico.

Inicialmente serão apresentadas as caracterizações espectroscópicas e por voltametria cíclica e posteriormente estudos iniciais envolvendo a liberação de óxido nítrico.

A presença do NO nos complexos foi confirmada pela presença de uma banda de intensidade forte em torno de 1890 cm^{-1} , conforme mostrado na figura 4.127. Na tabela 4.25 são apresentados os principais modos vibracionais e respectivas frequências de absorção.

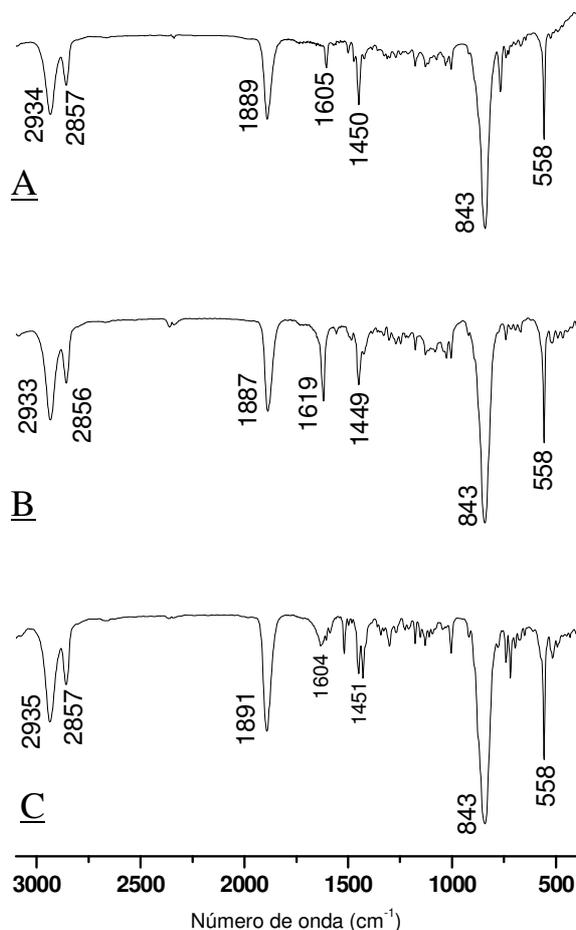


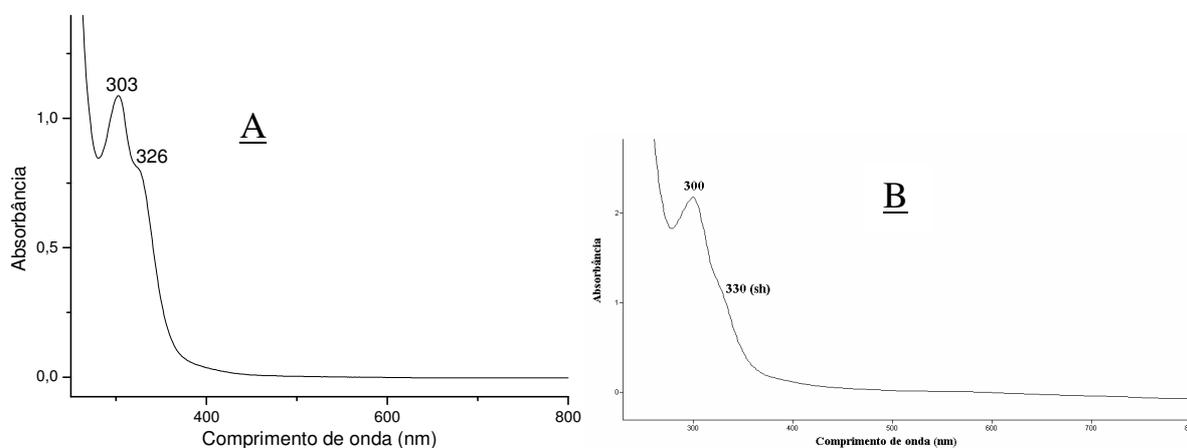
FIGURA 4.127 - Espectros no IV para a série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$. (A) bipy; (B) Me-bipy; (C) phen.

TABELA 4.25 - Principais modos vibracionais para a série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$.

Modo vibracional	bipy	Me-bipy	phen
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	2934 (F)	2933 (F)	2935 (F)
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	2857 (m)	2857 (m)	2857 (m)
νNO	1889 (F)	1887 (F)	1891 (F)
$\nu\text{C}=\text{N}$	1605 (f)	1619 (F)	1604 (f)
CH_2 wag	1450 (m)	1449 (m)	1451 (m)
νPF_6	843 (F)	843 (F)	843 (F)
νPF_6	558 (F)	558 (F)	558 (F)

É interessante destacar que apesar da alta basicidade da bifosfina dcpe e do NO encontrar-se *trans* a um dos fósforos, o νNO ocorre com uma relativamente alta frequência vibracional, em torno de 1890 cm^{-1} , principalmente quando comparado aos valores dos complexos bifosfínicos descritos anteriormente neste trabalho. Por exemplo, no *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$, que apresenta o NO *trans* ao P, o valor de νNO é 1822 cm^{-1} , indicando um alto grau de retrodoação para o NO. Para entender esta significativa diferença é necessário considerar os outros ligantes da esfera de coordenação. No caso do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ em relação aos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ a presença de dois cloretos adicionais é o fator principal para a baixa frequência do νNO . Outros fatores colaboram para a maior frequência de νNO nos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$, como a acidez π dos ligantes N-heterocíclicos e o fato dos complexos serem catiônicos.

Os espectros eletrônicos são muito semelhantes entre si, caracterizados por uma forte absorção e um ombro, ambos na região do ultravioleta, mostrados na figura 4.128. Na tabela 4.26 são listadas as transições encontradas com os respectivos valores de absorvidade molar.



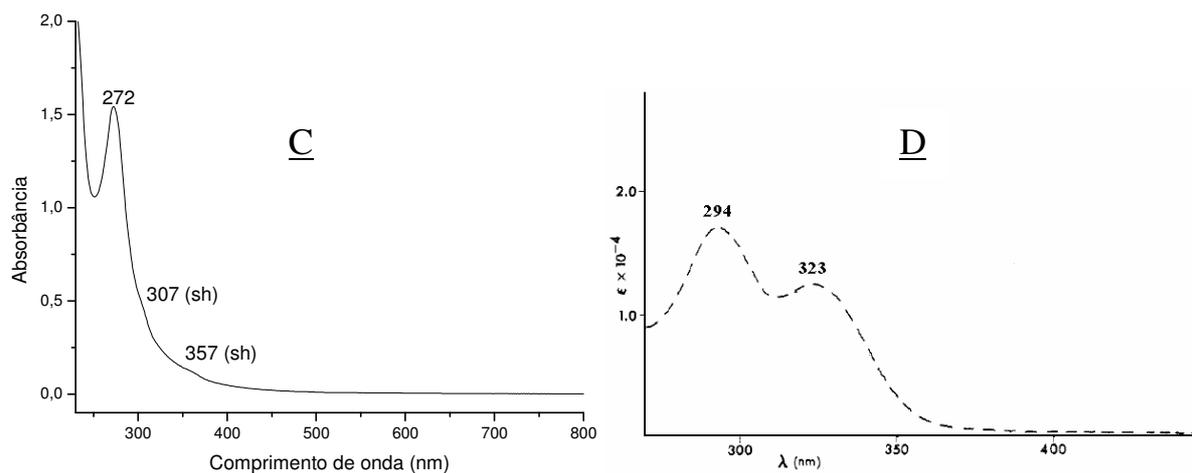


FIGURA 4.128 - Espectros eletrônicos da série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$, $\cong 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em CH_2Cl_2 . (A) bipy; (B) Me-bipy; (C) phen. (D) *cis*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{2+}$ (CALLAHAN & MEYER, 1977).

Os espectros eletrônicos da série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ são similares aos encontrados para outros nitrosilos de rutênio contendo ligantes polipiridínicos, como o *cis*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipy})_2]^{2+}$ que apresenta bandas em 294 e 323 nm (CALLAHAN & MEYER, 1977). Este fato demonstra o papel secundário do ligante bifosfínico dcpe nas propriedades eletrônicas destes nitrosilo complexos.

TABELA 4.26 - Resultados dos espectros eletrônicos para a série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$.

Complexo	λ_{max} , nm (ϵ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)		
	I	II	III
bipy	303 (8000)	326 (5200)	---
Me-bipy	300 (15000)	330 sh (6800)	---
phen	272 (24000)	307 sh (7000)	357 sh (2000)

I - $\pi \rightarrow \pi^*$; II - TCML; III - TCML

Para fins de comparação e auxílio na atribuição dos espectros eletrônicos dos nitrosilos são apresentadas as principais bandas de absorção e respectivos valores de absortividade molar para os complexos precursores dos nitrosilos e para os carbonilos análogos.

TABELA 4.27 - Resultados dos espectros eletrônicos para as séries *cis*-[RuCl₂(dcpe)(N-N)] e [RuCl(CO)(dcpe)(N-N)]⁺.

Complexo	λ_{\max} , nm (ϵ , L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)			
	I	II	III	IV
<i>cis</i> -bipy	298 (22000)	354 (4100)	492 (3600)	592 sh (1600)
<i>cis</i> -Me-bipy	295 (20000)	349 (3600)	433/478 (2900)/(3300)	572 sh 1600
<i>cis</i> -phen	271 (34000)	293 sh (12000)	473 (5500)	586 (1800)
CO bipy	247/290 (22000)/(22000)	314 (11000)	355 (4500)	---
CO Me-bipy	252/287 (7900)/(8400)	311 sh (4100)	350 (1700)	---
CO phen	264/274 (12000)/(11000)	335 sh (2200)	371 sh (1600)	---

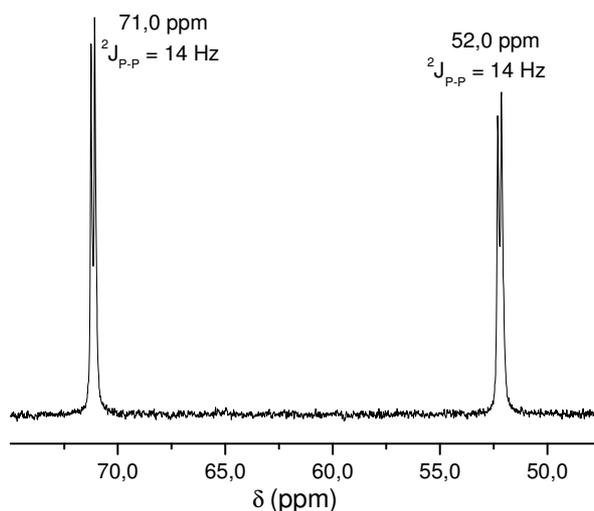
sh = ombro

Analisando-se os dados das tabelas 4.26 e 4.27 pode-se concluir que as bandas que ocorrem em maior energia são transições típicas dos ligantes N-heterocíclicos, ou seja, transições intra-ligantes ($\pi \rightarrow \pi^*$). Para as três séries apresentadas esta banda ocorre com aproximadamente a mesma energia para bipy e Me-bipy e nos derivados com phen são deslocadas para maior energia, por cerca de 25 nm. Outra transição observada nos nitrosilos ocorre entre 307 e 330 nm dependendo do complexo, sendo tentativamente atribuída à transferência de carga do Ru para os orbitais π^* do ligante N-heterocíclico. Esta sugestão pode ser feita considerando que tanto os nitrosilos quanto os carbonilos não apresentam as bandas de TCML acima de 400 nm presentes nos precursores, isto porque devido à acidez π do NO e do CO estas transições são deslocadas para maior energia pela menor disponibilidade de elétrons nestes complexos em relação aos precursores. É possível que a banda em menor energia dos nitrosilos apresente algum envolvimento de transições para o orbital π^* do NO, porém seriam necessários cálculos teóricos para se determinar todas as transições envolvidas nas bandas observadas.

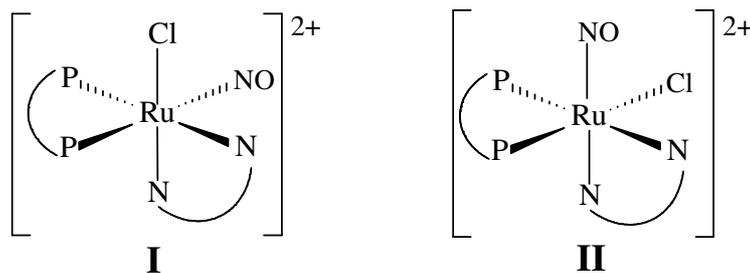
Os espectros de RMN ³¹P{¹H} são caracterizados pela presença de dois dubletos, indicando a não equivalência magnética dos fósforos, sendo os deslocamentos químicos praticamente insensíveis à variação do ligante N-heterocíclico, conforme visto na tabela 4.28. Um espectro típico desta série é mostrado na figura 4.129.

TABELA 4.28 - Deslocamentos químicos (δ) e constantes de acoplamento (Hz) para os fósforos da série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$.

N-N	δP_A	δP_B	${}^2J_{P-P}$ (Hz)
bipy	70,6	53,0	14
Me-bipy	70,0	52,8	15
phen	71,0	52,0	14

FIGURA 4.129 - Espectro de RMN ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{phen})](\text{PF}_6)_2$.

Os resultados mostrados até o momento ainda não são suficientes para a determinação da geometria dos complexos obtidos, uma vez que dois isômeros são possíveis para fósforos não equivalentes, conforme figura 4.130.

FIGURA 4.130 - Dois isômeros possíveis para complexos de fórmula $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$.

Para determinar qual dos isômeros (I ou II) corresponde aos complexos sintetizados, o composto $[\text{RuCl}({}^{15}\text{NO})(\text{dcpe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ foi isolado, isto porque os espectros de RMN ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos possíveis isômeros apresentariam características distintas. O complexo com a geometria I apresenta o NO *trans* ao P o que levaria a uma alteração da multiplicidade do sinal, que passaria a um duplo dubleto devido ao acoplamento com o outro P e com ${}^{15}\text{N}$. Na estrutura II ambos os fósforos estão *cis* ao NO, de tal maneira que ambos sentiriam o

mesmo efeito deste ligante, porém devido ao pequeno valor da constante de acoplamento *cis*, existe a possibilidade de não serem observadas alterações na multiplicidade. O espectro obtido é mostrado na figura 4.131.

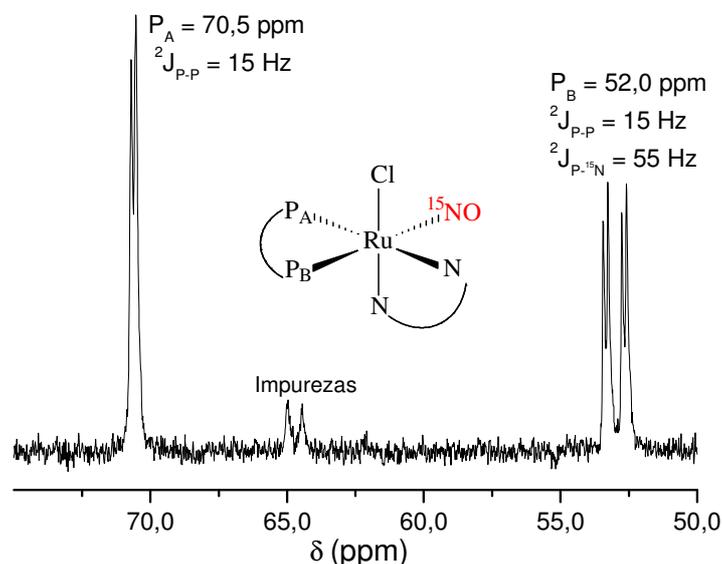


FIGURA 4.131 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{RuCl}(\text{}^{15}\text{NO})(\text{dcpe})(\text{bipy})]^{2+}$.

Pode-se observar que apenas o sinal mais protegido teve a multiplicidade alterada passando de dupletto para duplo dupletto, mostrando que o ^{15}NO está posicionado *trans* ao P o que confirma a geometria I como a correta. O valor da constante de acoplamento $^2J_{31\text{P}-15\text{N}}$ foi determinado como sendo 55 Hz, um valor típico para acoplamento de fósforo *trans* posicionado a nitrogênio.

É de interesse comparar os deslocamentos químicos dos fósforos nos complexos desta série com o encontrado para o *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ (67,1 e 44,0 ppm) que também apresenta NO *trans* ao P. A primeira observação é que ambos os dubletos são mais protegidos no *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$ o que, novamente, deve ser reflexo de uma esfera de coordenação mais doadora neste complexo e por conseqüência os fósforos doam menos densidade eletrônica ficando mais protegidos. Este fato torna-se mais evidente ao se verificar que o P *trans* NO se apresenta 8 ppm deslocado para campo alto (protegido) no *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dcpe})]$, uma vez que a acidez π do NO pode ser satisfeita com a densidade eletrônica do Ru enquanto no caso do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ o fósforo acaba doando densidade eletrônica para compensar a acidez do NO, assim se aproxima mais do Ru e torna-se mais desprotegido.

O espectro no IV do $[\text{RuCl}(\text{}^{15}\text{NO})(\text{dcpe})(\text{bipy})]$ possui a banda de $\nu^{15}\text{NO}$ em 1852 cm^{-1} , ou seja, deslocada 37 cm^{-1} para menor frequência devido a presença do átomo de nitrogênio pesado. Esta diferença é semelhante ao encontrado para os outros complexos com

^{15}NO sintetizados neste trabalho. Na figura 4.132 é apresentada a sobreposição dos espectros no IV dos complexos com ^{14}NO e ^{15}NO .

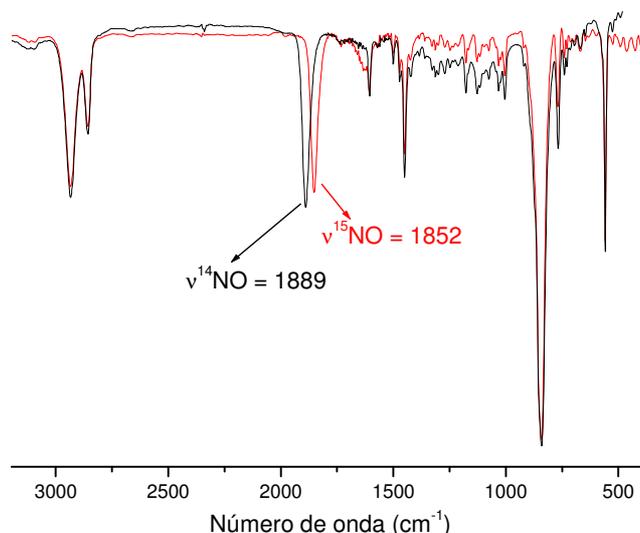


FIGURA 4.132 - Sobreposição dos espectros no IV do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ com ^{14}NO (preto) e ^{15}NO (vermelho).

O comportamento eletroquímico dos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ em CH_2Cl_2 é caracterizado por duas reduções sucessivas de um elétron cada, ambas ocorrendo sobre o ligante nitrosilo como é observado para o *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dppe})_2]^{2+}$ (ZAMPIERI *et al.*, 2002) e para vários complexos da literatura (CALLAHAN & MEYER, 1977; PATRA *et al.*, 2004; CHANDA *et al.*, 2005). A primeira redução é reversível e ocorre com $E_{1/2}$ variando entre 0,0 e 0,12 V dependendo do ligante N-heterocíclico, enquanto a segunda redução é irreversível ocorrendo próxima a -0,90 V. Um VC típico da série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ é mostrado na figura 4.133 e a tabela 4.29 resume os valores de potenciais para a série de nitrosilos bem como dos respectivos precursores.

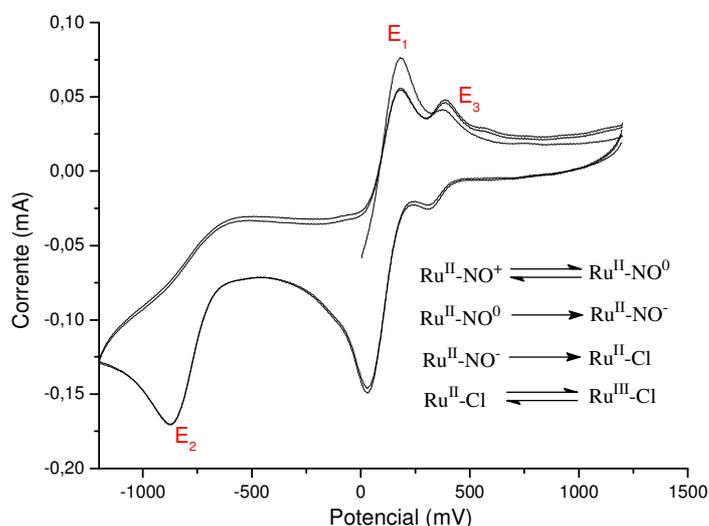


FIGURA 4.133 - Voltamograma cíclico do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{bipy})]$ em CH_2Cl_2 (vs Ag/AgCl).

TABELA 4.29 - Resultados de voltametria cíclica (V) para a série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ e $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dcpe})(\text{N-N})]^*$ em CH_2Cl_2 .

	$E_{1/2} (\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+ / \text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0)$	$E_{\text{pc}} (\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0 \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^-)$	$\text{Ru}^{\text{II}} / \text{Ru}^{\text{III}} *$
bipy	0,10	-0,88	0,41
Me-bipy	0,0	- 0,86	0,35
phen	0,12	-0,91	0,41

Os resultados mostram que a variação do ligante N-heterocíclico altera levemente o potencial do par $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+ / \text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$. No caso dos complexos com bipy e Me-bipy a diferença observada é reflexo direto do pKa dos ligantes, assim a bipy que apresenta menor capacidade doadora (pKa = 4,5) apresenta um potencial mais positivo para a redução do NO em relação ao Me-bipy (pKa = 4,92). Para o derivado com phen (pKa = 4,93) o comportamento é oposto, pois neste caso o fator estérico deve estar envolvido e não se pode fazer uma relação direta com os complexos com bipy e Me-bipy. Ao se analisar o valor do ν_{NO} já se nota que o complexo com Me-bipy é o que apresenta menor frequência para esta banda, ainda que a diferença não seja pronunciada. Comparando-se os valores dos potenciais dos nitrosilos com seus precursores, tabela 4.29, nota-se a mesma tendência, ou seja, o complexo com Me-bipy apresenta o menor potencial para o par $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ devido a sua maior capacidade doadora.

Quando o solvente coordenante CH_3CN foi utilizado o comportamento eletroquímico para a série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ foi diferente do apresentado na figura 4.133. A primeira redução sobre o NO^+ é irreversível a temperatura ambiente, indicando a labilização do NO^0 formado, ocorrendo o surgimento de uma nova onda reversível com $E_{1/2} = 0,90$ V correspondendo ao par $\text{Ru}^{\text{II}} / \text{Ru}^{\text{III}}$ do solvente complexo $[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^+$. Quando a temperatura foi diminuída a primeira redução tornou-se reversível e a formação do solvente complexo foi limitada, o que pode ser visto pela diminuição da intensidade de corrente para este par. A figura 4.134 ilustra as diferenças nos voltamogramas em três temperaturas do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{phen})]^{2+}$.

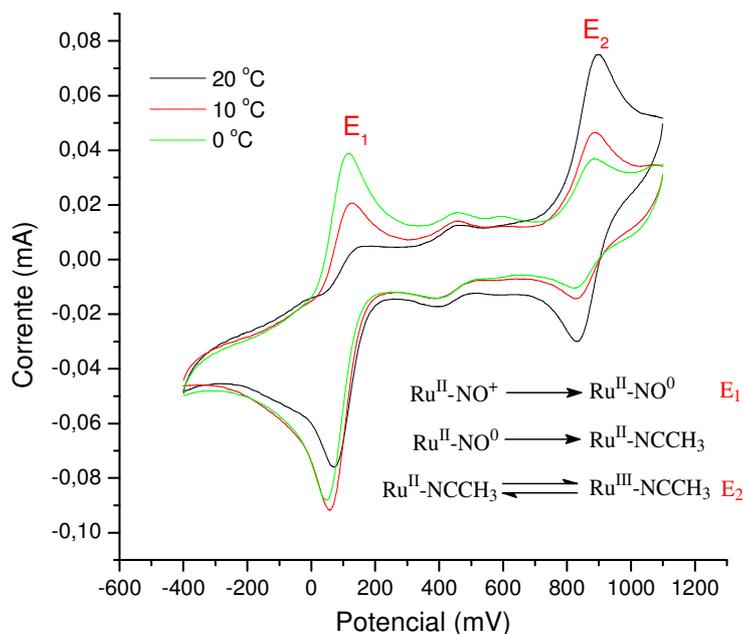


FIGURA 4.134 - Voltamogramas cíclicos do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{phen})]^{2+}$ em CH_3CN a diferentes temperaturas (vs Ag/AgCl).

O abaixamento da temperatura torna a dissociação do NO^0 mais lenta permitindo que na escala de tempo da voltametria cíclica o processo de oxidação $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^0 / \text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+$ torne-se reversível.

Neste ponto cabe esclarecer a origem de um par reversível de relativa baixa intensidade que aparece nos voltamogramas das figuras 4.133 e 4.134. A princípio as técnicas espectroscópicas e a análise elementar indicavam que os compostos sintetizados estavam puros, porém ao se fazer os ensaios eletroquímicos notou-se sistematicamente para todos os complexos em ambos os solventes a presença um par reversível de menor intensidade ao lado da onda correspondente ao $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+/\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^0$. Verificou-se que tal par reversível é independente dos processos envolvendo o ligante nitrosilo e que existe uma coincidência de potencial com os respectivos precursores. Sabendo-se que a síntese do nitrosilo envolve o borbulhamento de gás NO a uma solução do precursor existe a possibilidade de oxidação de parte do precursor, formando $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{dcpe})(\text{N-N})]^+$ que daria origem a um processo próximo a 0,40 V. Existem fortes evidências para esta sugestão. Primeiramente o fato do RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrar a presença de apenas uma espécie é indício de que a impureza é de Ru^{III} . No V.C. em CH_3CN este processo próximo a 0,4 V permanece constante durante todo o tempo do experimento, o que mostra que a impureza não é o *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dcpe})(\text{N-N})]$, pois como visto (de ARAÚJO *et al.*, 2005) este não é estável em CH_3CN e imediatamente perde um cloreto. Outra evidência será mostrada quando os espectros de massas forem discutidos.

Para os complexos da série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ buscou-se a correlação entre νNO e $E_{1/2} \text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+/\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$, como feito anteriormente neste trabalho para a série *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ e $[\text{Ru}(\text{'SpymMe}_2\text{'-N,S})(\text{'SpymMe}_2\text{'-S})(\text{NO})(\text{P-P})]^+$ e em várias séries da literatura (CLARKE & GAUL, 1993; de SOUZA *et al.*, 2003; LOPES *et al.*, 1998). Tal correlação é mostrada na figura 4.135, são incluídos todos os complexos da figura 4.55 além de outros complexos nitrosilos contendo ligantes polipiridínicos (anexo 1).

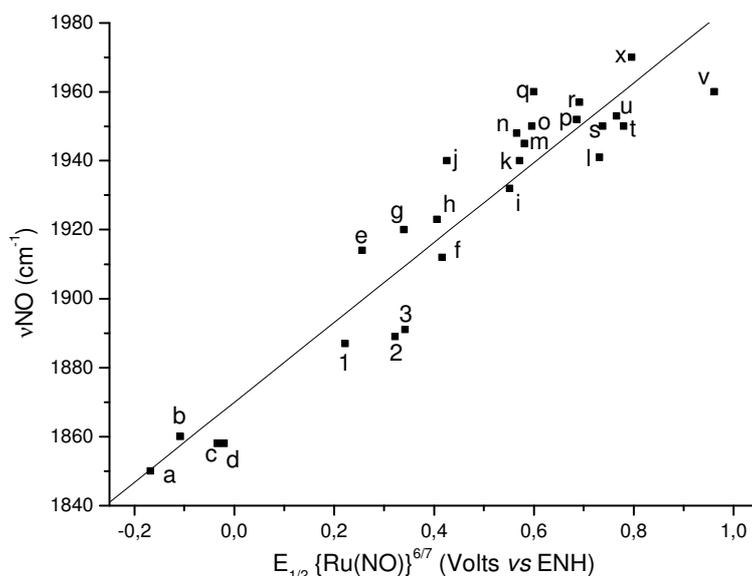


FIGURA 4.135 - Correlação entre νNO e $E_{1/2} \{\text{Ru}(\text{NO})\}^{6/7}$ para a série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ e complexos da literatura ($R = 0,95$).

Observa-se, em um grande número de complexos nos quais se mantém constante o centro metálico, o ligante nitrosilo e o ligante polipiridínico (bi ou tridentado), uma boa correlação entre o νNO e o $E_{1/2} \{\text{Ru}(\text{NO})\}^{6/7}$. Uma vez que estas duas propriedades (νNO e o $E_{1/2} \{\text{Ru}(\text{NO})\}^{6/7}$) estão relacionadas a densidade eletrônica sobre o ligante NO são de grande utilidade para o planejamento de complexos com propriedades eletrônicas específicas como demonstrado no gráfico da figura 4.135. Os novos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ vêm ocupar uma região intermediária da faixa linear na qual não havia outros complexos sendo, portanto de grande utilidade para demonstrar a validade da relação em todo o seu intervalo.

A avaliação do caráter nitrosônio do NO coordenado nos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ foi feita pela reação com o nucleófilo azida. Na figura 4.136 são mostrados os espectros na região do IV do complexo Me-bipy e do produto de sua reação com o nucleófilo azida (N_3^-). A ausência do νNO no produto indica que o ataque nucleofílico levou a saída do NO, mostrando o caráter NO^+ do mesmo.

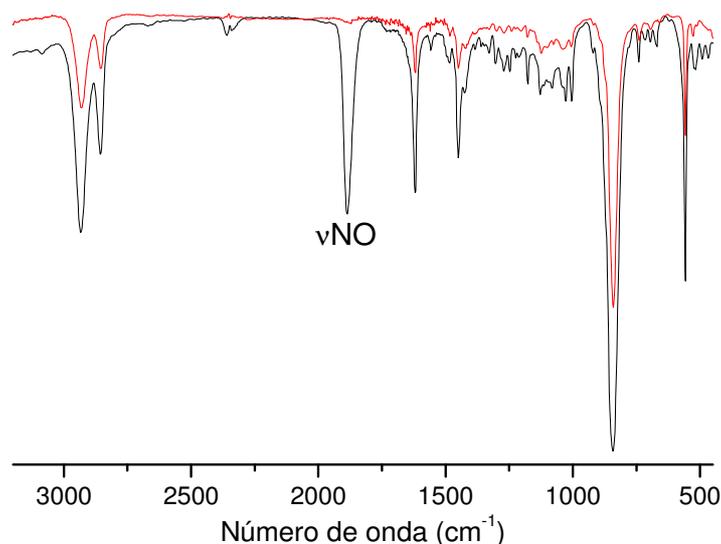


FIGURA 4.136 - Espectro no IV do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})](\text{PF}_6)_2$ (preto) e produto da reação com azida (vermelho).

A reação dos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{bipy})]^{2+}$ e $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$ com azida foi também acompanhada por espectroscopia eletrônica. Ambos os complexos apresentam comportamento similar, como pode ser observado nos espectros da figura 4.137.

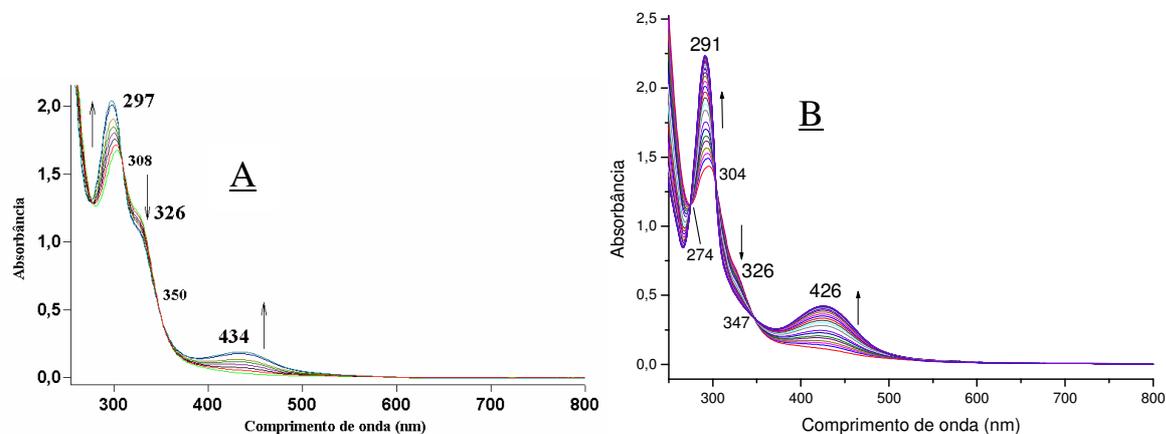


FIGURA 4.137 - Sequência de espectros eletrônicos durante a reação do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ com NaN_3 em CH_3CN . (A) bipy; (B) Me-bipy.

As alterações espectrais mostram deslocamento e aumento da intensidade da banda próxima a 300 nm, o surgimento de uma nova banda em 434 nm para o bipy e 426 nm para Me-bipy, além da diminuição do ombro em 326 nm com a formação de pontos isobásticos em 308 e 350 nm (bipy) e 274, 304 e 347 nm (Me-bipy). A banda no ultravioleta corresponde à transição típica do ligante biperidínico ($\pi \rightarrow \pi^*$) sendo o aumento de intensidade justificado pela diminuição da carga do complexo com a saída do NO (BIGNOZZI *et al.*, 1993). A diminuição do ombro em 326 nm é indício de que nesta banda

existe o envolvimento de transições para o orbital π^* do NO. A banda próxima a 430 nm corresponde a TCML ($\text{Ru} \rightarrow \pi^*$ bipy ou Me-bipy) da espécie sem NO formada na reação, sendo uma região típica para este tipo de transição em complexos de Ru^{II} com polipiridinas.

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ desta mesma reação, que será discutido a seguir, indica que o produto principal é $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^+$ (aproximadamente 2,5:1 em relação ao $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{N-N})]^+$), o que permite afirmar que a banda próxima a 430 nm é característica deste composto.

A mesma reação foi acompanhada por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, sendo os espectros obtidos em vários tempos de reação mostrados na figura 4.138.

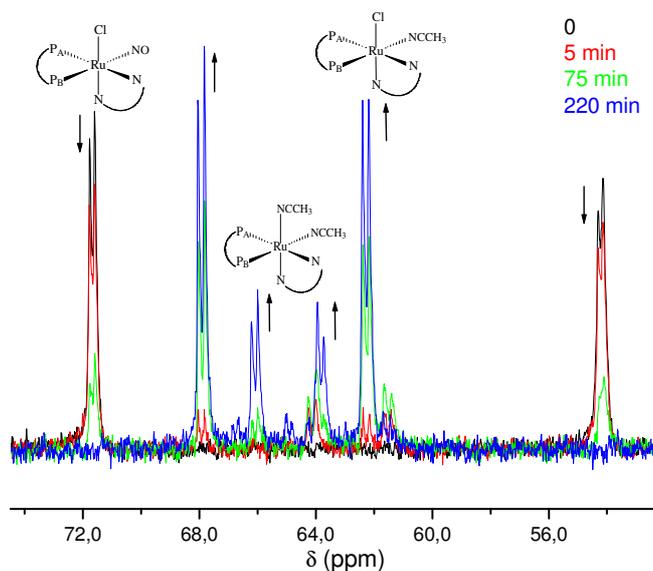


FIGURA 4.138 - Acompanhamento por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da reação do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{phen})]^{2+}$ com azida (1:1,2) em CH_3CN .

Nota-se a formação de quatro dupletos com constantes de acoplamento iguais, que a princípio são atribuídos aos complexos $[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dcpe})(\text{phen})]^+$ (67,9 e 62,2 ppm) e $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{phen})]^{2+}$ (66,0 e 63,9 ppm). Posteriormente serão mostradas evidências que suportam esta sugestão.

Os complexos desta série mostraram-se instáveis em solução de CH_3CN expostas à luz branca, conforme ilustrado na figura 4.139. O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sofreu variações no deslocamento químico dos fósforos e o IV indicou a ausência do NO.

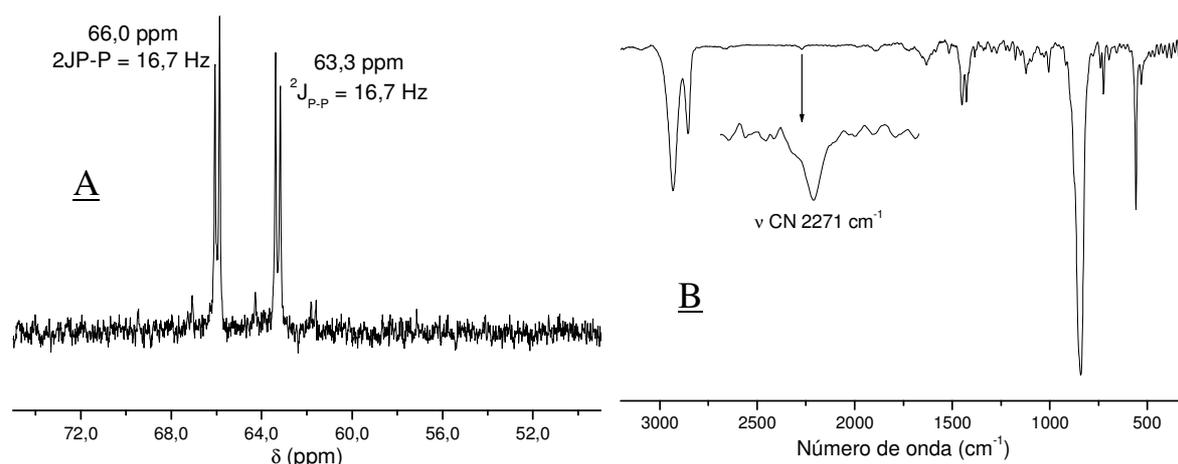


FIGURA 4.139 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (A) e no IV (B) do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{phen})]^{2+}$ em CH_3CN após 1 semana em solução sob luz branca.

Mostrou-se que tal reação é dependente da luz, uma vez que solução do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$ em CH_3CN armazenada no escuro não sofreu alterações significativas após 1 semana, enquanto a solução exposta a luz branca sofreu as mesmas alterações mostradas na figura 4.139.

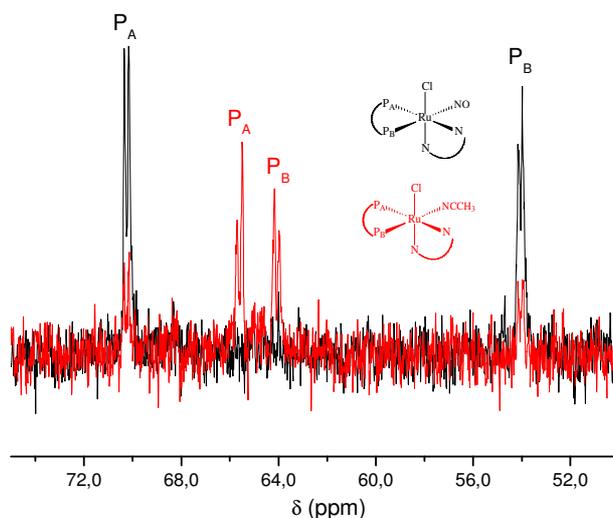


FIGURA 4.140 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$ em CH_3CN após 1 semana em solução armazenada no escuro (preto) e em luz branca (vermelho).

Foram feitos acompanhamentos da estabilidade em solução dos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ também em CH_2Cl_2 e neste caso tanto no escuro quanto sob luz branca os compostos não sofreram alterações perceptíveis pelo RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

A fotólise contínua (355 nm) do complexo $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$ em CH_3CN foi acompanhada por espectroscopia no IV A figura 4.141 mostra a diminuição da intensidade da banda de νNO com a irradiação. Evidência adicional da fotolabilização de NO

e da presença do mesmo em solução foi obtida utilizando-se o eletrodo sensor de NO como mostrado na figura 4.141.

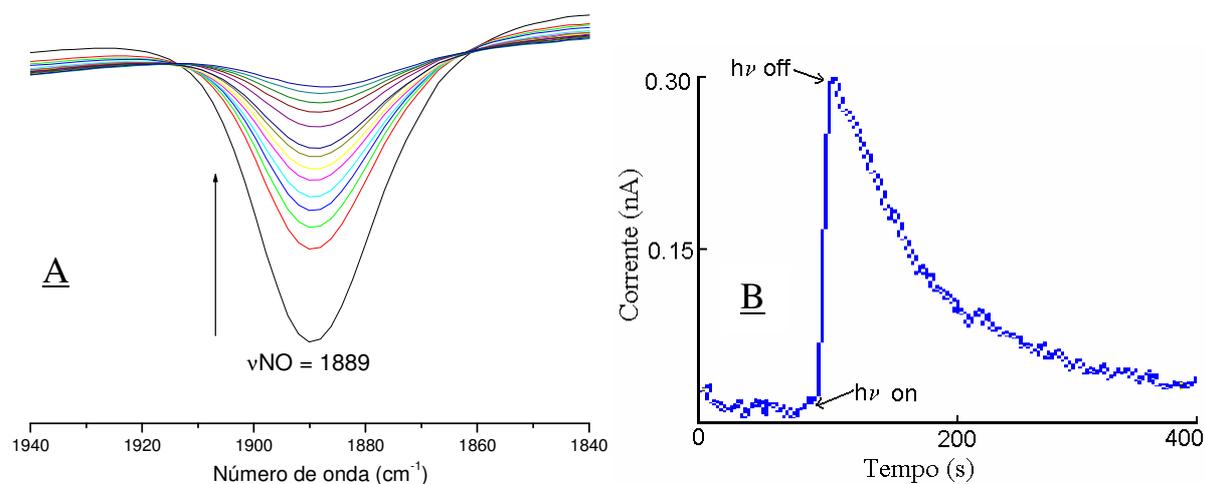


FIGURA 4.141 - Evidências da liberação de NO do complexo $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$. (A) Seqüência de espectros no IV durante irradiação (355 nm) em CH_3CN . (B) Cronoamperograma de liberação do NO em CH_3CN , $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, durante “flash”-fotólise (355 nm). Sensibilidade calibrada: $0,44 \text{ nA}/\mu\text{mol.L}^{-1}$.

A fotólise foi também acompanhada por espectroscopia eletrônica sendo observadas significativas alterações consistentes com a formação de espécies de Ru^{III} e Ru^{II} , principalmente quando se consideram as evidências das outras técnicas de caracterização. Na figura 4.142 pode-se observar o desaparecimento do ombro em 326 nm e o surgimento de novas bandas em 292, 312, 388 e 572 nm. A ausência de banda na região de 430 nm indica que o produto de Ru^{II} não é o $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^+$, o que já havia sido antecipado pelo espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que apresenta como sinais principais os dubletos correspondentes ao $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$.

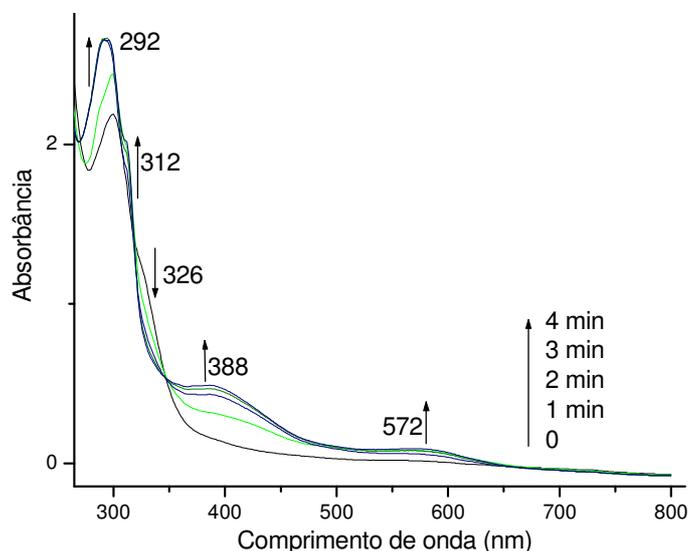
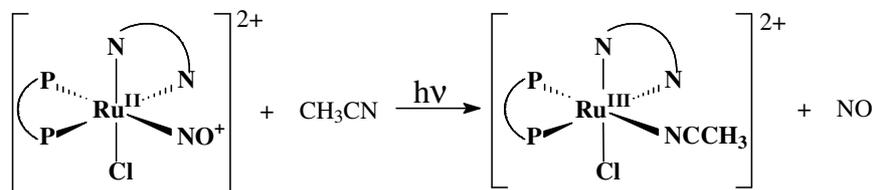


FIGURA 4.142 - Variação no espectro UV/vis do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$ em CH_3CN com irradiação em 355 nm.

As alterações observadas não podem ser explicadas considerando somente a formação do solvente complexo de Ru^{III} como tem sido proposto na literatura para vários nitrosilo complexos de Ru que apresentam liberação de NO por fotólise. São observadas duas bandas no ultravioleta (292 e 312 nm) que são típicas transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante Me-bipy. No nitrosilo esta banda ocorre em 300 nm e tem sido sugerido na literatura que a posição desta banda é dependente do estado de oxidação do rutênio (WEAVER *et al.*, 1975). Em complexos de Ru(II) comumente esta banda ocorre entre 285 e 295 nm e nos compostos de Ru(III) ocorre deslocamento para o vermelho ficando entre 300 e 310 nm, além de ocorrer desdobramento em duas bandas e redução da intensidade. Considerando o descrito a banda em 292 nm é atribuída a um complexo de Ru(II) e o ombro em 312 a uma espécie de Ru(III). As novas bandas que surgem no visível (388 e 572 nm) são típicas transições do tipo TCML do Ru^{II} para a Me-bipy, uma vez que em complexos de Ru^{III} contendo ligantes N-heterocíclicos as bandas no visível apresentam absorções mais fracas, geralmente ombros, e estariam encobertas pelas TCML da espécie de Ru^{II} .

Esta interpretação das alterações no espectro eletrônico é suportada pelas evidências de outras técnicas, como a observação da liberação de NO (eletrodo sensor de NO e IV) que para ocorrer exige a formação de Ru^{III} e a formação do *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$ mostrada por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Assim analisando-se as técnicas em conjunto pode-se propor os produtos formados.

O comportamento fotoquímico da série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ em CH_3CN sob irradiação 355 nm pode ser resumido pelo esquema abaixo, comumente observado para vários nitrosilo complexos.

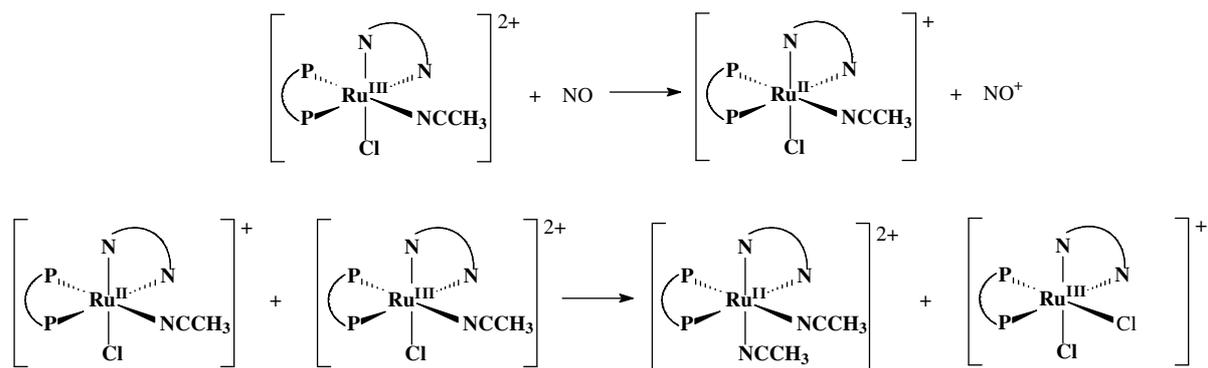


Esquema 16 - Representação parcial do comportamento fotoquímico dos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$.

Entretanto o complexo de Ru^{III} e o NO livre não são os únicos produtos formados uma vez que a amostra fotolisada apresenta dois dubletos no RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ou seja, existe a formação de Ru^{II} . Sugere-se, com base na literatura, que o NO livre seja capaz de

reduzir parte do Ru^{III} a Ru^{II} sem a ocorrência da reação de volta (coordenação do NO). A partir deste ponto a reação se assemelha ao encontrado na eletrólise do *trans*-[Ru^{II}Cl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺ em CH₃CN descrito anteriormente que levou a formação do *trans*-[Ru^{II}(CH₃CN)₂(dppe)₂]²⁺ e *cis* e *trans*-[Ru^{III}Cl₂(dppe)₂]⁺. No caso do produto da reação fotoquímica, gera-se o composto [Ru^{III}Cl(CH₃CN)(dcpe)(N-N)]²⁺ e NO livre que acaba por reduzir parte do complexo de Ru^{III} formando [Ru^{II}Cl(CH₃CN)(dcpe)(N-N)]⁺, sendo neste ponto que ocorre a semelhança, pois ocorre a formação do [Ru^{III}Cl₂(dcpe)(N-N)]⁺ (não visualizado no RMN ³¹P{¹H}) e do *cis*-[Ru^{II}(CH₃CN)₂(dcpe)(N-N)]²⁺, cujos dubletos são observados. No caso da reação com azida não existe o envolvimento de Ru^{III} e por isto o produto principal é o [RuCl(CH₃CN)(dcpe)(N-N)]⁺, mas ainda assim se forma pequena quantidade do bis-acetonitrila. Outra evidência de um mecanismo envolvendo Ru^{III} para a formação do bis-acetonitrila é o fato do *cis*-[RuCl₂(dcpe)(bipy)] em CH₃CN não formar a espécie bis-acetonitrila, a não ser em condições em que se force a saída do segundo cloreto.

Desta maneira o esquema 16, acima, deve ser completado com as seguintes reações:



Esquema 17 - Complemento da representação do comportamento fotoquímico dos complexos [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)]²⁺.

Considerando a similaridade dos espectros dos nitrosilos aqui relatados com alguns da literatura não é surpreendente que o comportamento fotoquímico seja parecido, ocorrendo a labilização do NO e algumas alterações espectroscópicas semelhantes, como o aumento da intensidade da banda intra-ligante do N-heterocíclico, o desaparecimento da banda em torno de 330 nm e o surgimento de uma banda no visível próximo a 400 nm (CALLAHAN & MEYER, 1977; KARIDI, *et al.*, 2005). A figura 4.143 mostra os espectros eletrônicos durante a irradiação do *cis*-(Cl-Cl)-[RuCl₂(terpy)(NO)]Cl (produto único da fotólise foi atribuído como sendo [Ru^{III}Cl₂(terpy)(CH₃CN)]⁺, como exemplo da semelhança com os complexos deste trabalho.

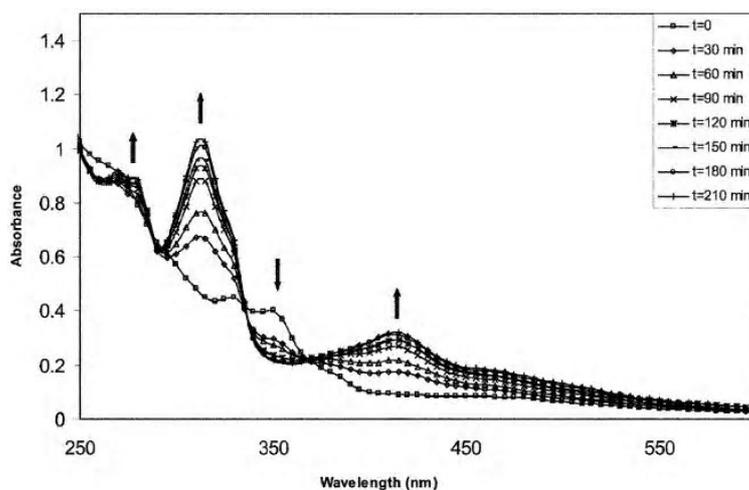
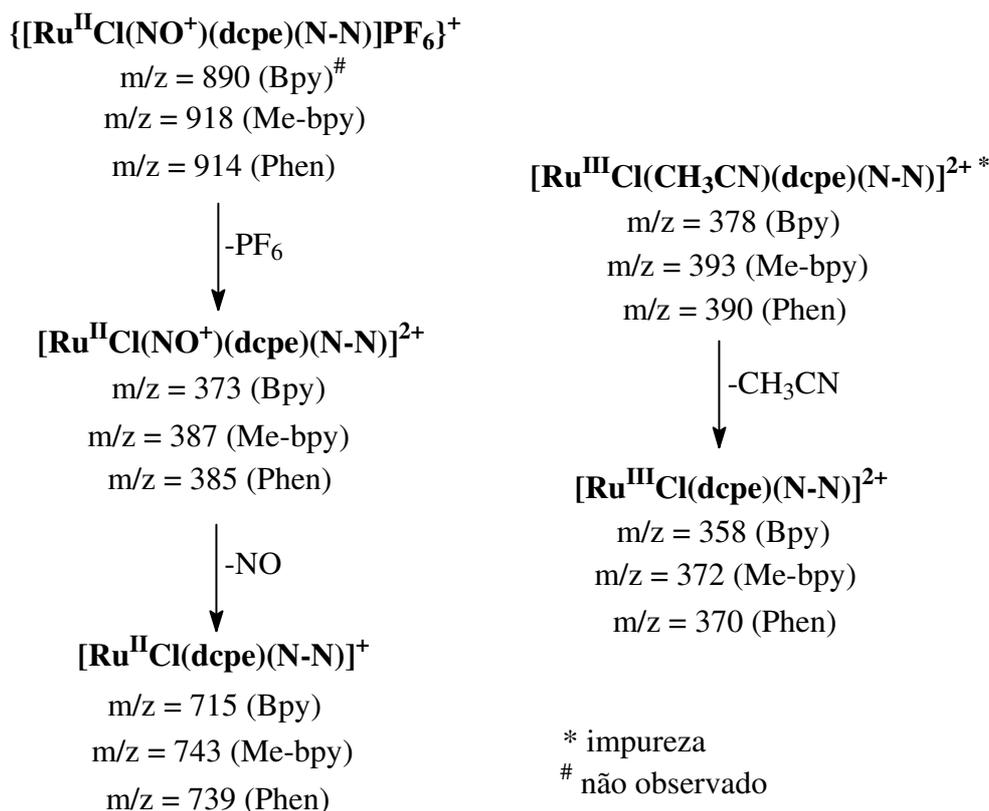


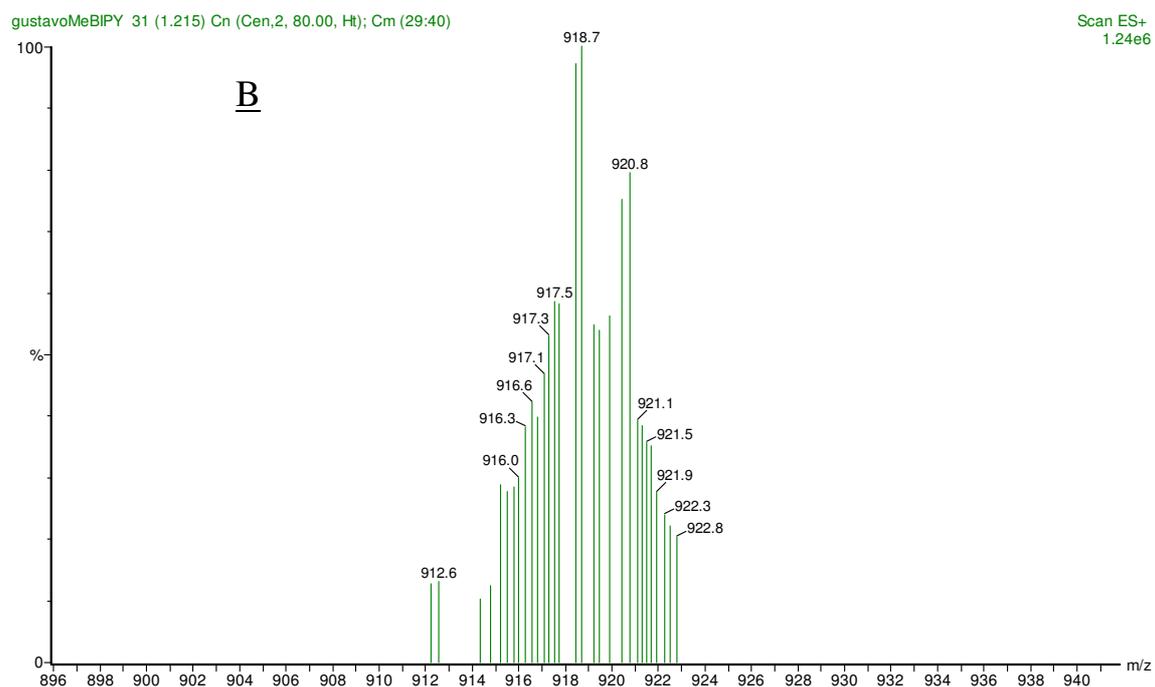
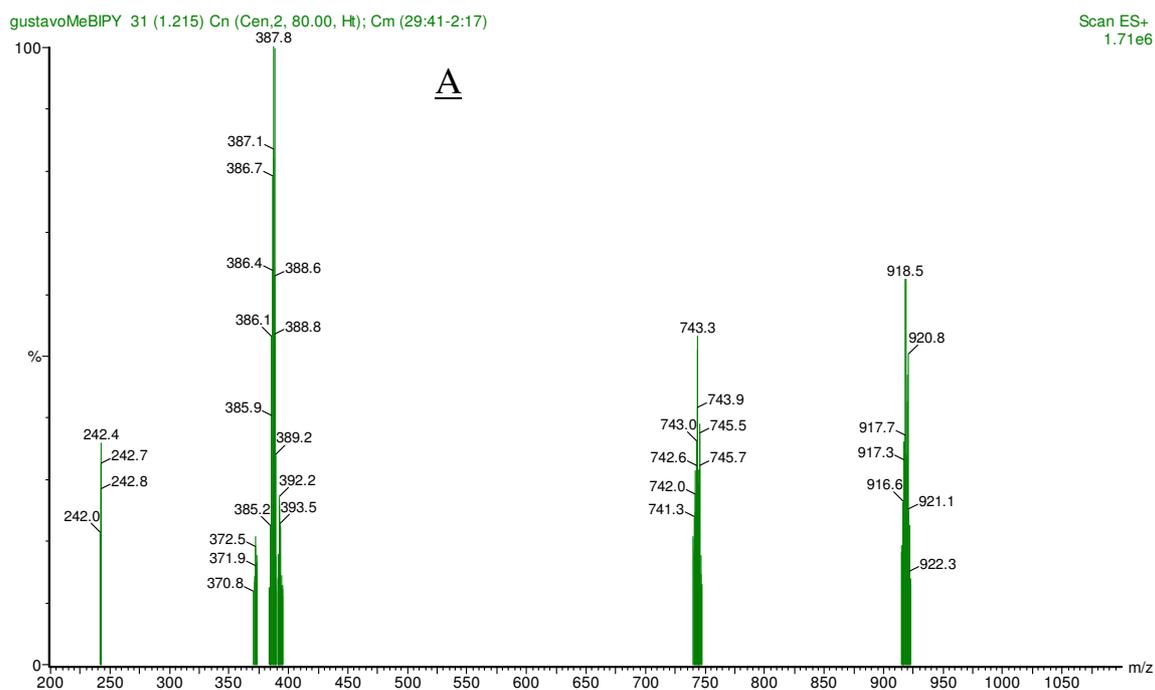
FIGURA 4.143 - Espectro eletrônico do *cis*-(Cl-Cl)-[RuCl₂(terpy)(NO)]Cl em CH₃CN durante irradiação com lâmpada de mercúrio (KARIDI *et al.*, 2005).

Neste momento da discussão é relevante mencionar que no trabalho de CALLAHAN & MEYER (1977) é relatado que a fotólise do *cis*-[RuCl(NO)(bipy)₂]²⁺ em CH₃CN (saturada de argônio) leva a formação de [Ru^{II}Cl(CH₃CN)(bipy)₂]⁺ e [Ru^{III}Cl(CH₃CN)(bipy)₂]²⁺ em uma relação de 1:3 estimada pelos espectros eletrônicos. Entretanto a irradiação em solução saturada de oxigênio produz somente [Ru^{III}Cl(CH₃CN)(bipy)₂]²⁺, indicando que consumo do NO pelo oxigênio inibe a reação de redução do Ru^{III} de volta a Ru^{II}. Relatos posteriores de vários nitrosilos de rutênio que apresentam liberação de NO foto-induzida sugerem que o único produto seja o solvento complexo de Ru^{III}, como o [Ru(salen)(NO)(Cl)] (WORKS & FORD, 2000), [Ru(salen)(NO)(H₂O)]⁺ (BORDINI *et al.*, 2002), [RuCl(NO)(bpb)], bpb = 1,2-bis(piridina-2-carboxamido)benzeno, (PATRA, *et al.*, 2004), [Ru(PaPy₃)(NO)]²⁺, PaPy = *N,N'*-bis(2-piridilmetil)amina-*N*-etil-2-piridina-2-carboxamida, (PATRA & MASCHARAK, 2003), *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(NO)]³⁺, L = 4-Mepy, py, nic, pz, 4-acpy, P(OEt)₃, L-Hist, imN, (CARLOS *et al.*, 2004), *cis*-(Cl-Cl)-[RuCl₂(terpy)(NO)]Cl (KARIDI *et al.*, 2005), *cis*-[Ru(NO)(bipy)₂(L)]³⁺, L = py, 4-Mepy, 4-acpy, (SAUAIA *et al.*, 2003). Para a maioria dos complexos citados assume-se a formação do produto único de Ru^{III} somente por espectroscopia eletrônica. Em nosso trabalho tanto para o *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ e [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)]²⁺ a possibilidade de utilizar RMN ³¹P{¹H} na análise dos foto-produtos mostrou claramente que alguns dos produtos são solventes complexos de Ru^{II}, como há muito relatado por CALLAHAN & MEYER (1977). Estas observações sugerem que a atribuição atualmente proposta na fotoquímica de nitrosilo complexos de rutênio deve ser analisada com cautela, ainda que os produtos principais sejam de Ru^{III}.

Os espectros de massa (ESI) dos complexos $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ foram obtidos em CH_2Cl_2 sendo caracterizados pela presença do pico base correspondente ao íon $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, além da espécie sem NO $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dcpe})(\text{N-N})]^+$. Outro pico observado corresponde a espécie $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ provavelmente gerada do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{dcpe})(\text{N-N})]^+$, presente como impureza nos nitrosilos, como discutido anteriormente na parte eletroquímica. Destaca-se que todos os picos contendo Ru carregam a “impressão digital” dos picos de m/z adjacentes devido à distribuição isotópica do Ru, e se relacionam bem com a distribuição isotópica teórica para cada conjunto de picos centrado no principal pico isotópico. Para o complexo com Me-bipy e phen um conjunto de picos adicional foi observado com m/z mais alto, correspondendo ao par iônico $\{[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})](\text{PF}_6)\}^+$, justificando a redução do NO^+ a NO^0 e formação da espécie $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dcpe})(\text{N-N})]^+$. O esquema 18 representa as fragmentações para os complexos da série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})]^{2+}$ e a figura 4.144 apresenta um espectro típico.



Esquema 18 - Caminho de fragmentação (ESI) para a série $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{N-N})](\text{PF}_6)_2$.



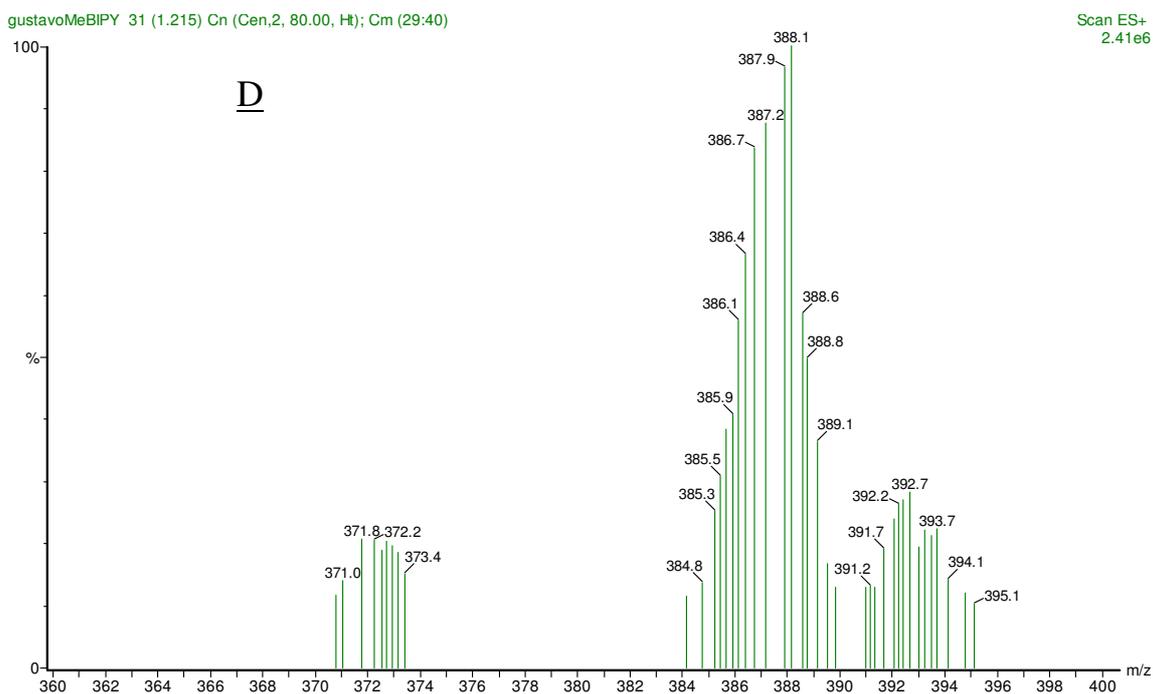
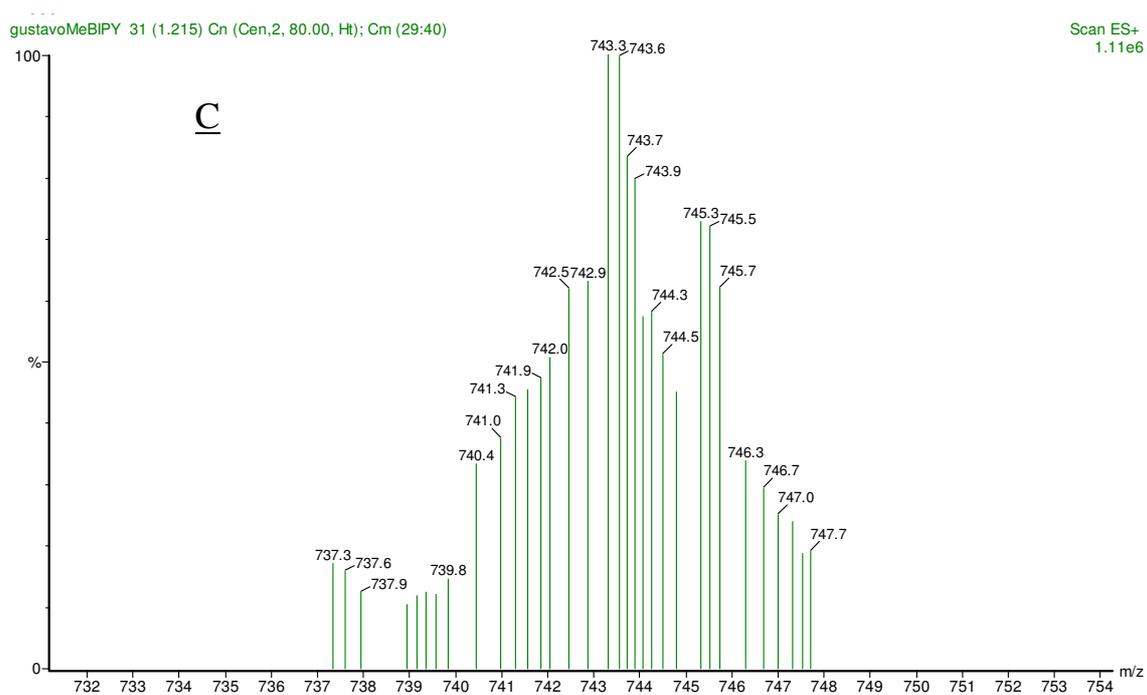


FIGURA 4.144 - Espectro de massa do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{Me-bipy})]^{2+}$ em CH_2Cl_2 . (A) região m/z: 200 a 100. (B) região m/z: 896 a 940. (C) região m/z: 732 a 754. (D) região m/z: 360 a 400.

4.6.1 - Caracterização do *cis*- $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$

Para esclarecer definitivamente a origem dos sinais observados no RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ sintetizou-se o composto bis-acetonitrila *cis*- $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{bipy})]^{2+}$, sendo os resultados de condutividade e análise elementar consistentes com a estrutura proposta. O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apresenta dois dubletos em 63,0 e 64,8 ppm com $^2J_{\text{P-P}} = 16$ Hz. A adição de um doador de cloreto a solução do *cis*- $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{bipy})]^{2+}$ levou ao aparecimento de um novo par de dubletos em 60,7 e 66,9 ppm com $^2J_{\text{P-P}} = 16$ Hz, coincidente com o observado na reação com azida, sendo atribuído ao $[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dcpe})(\text{bipy})]^+$.

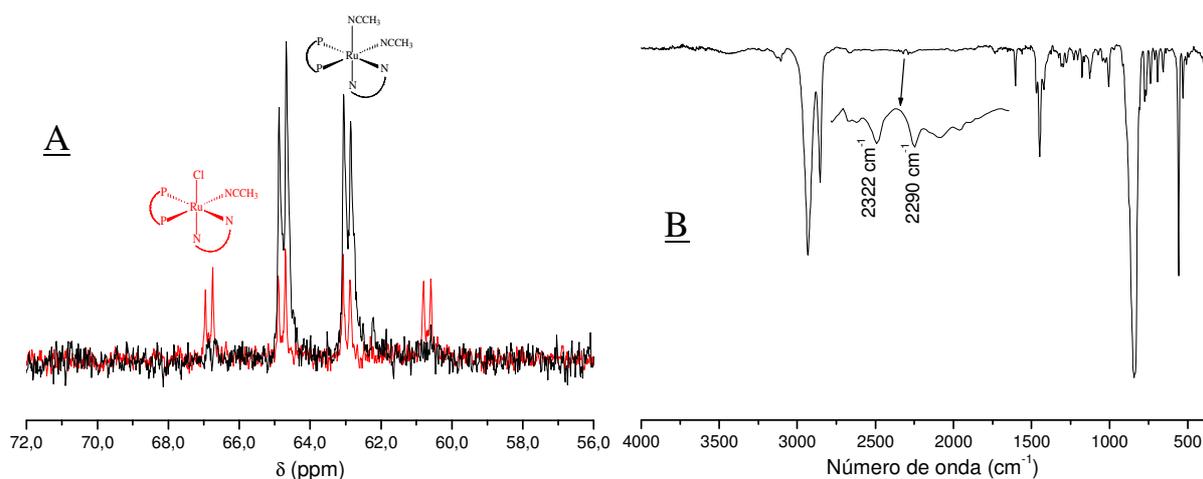


FIGURA 4.145 - (A) Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do *cis*- $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ (preto); com adição de Et_3NHCl (vermelho). Ambos em CH_2Cl_2 . (B) Espectro no IV do *cis*- $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$.

O espectro eletrônico do *cis*- $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{dcpe})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ em CH_3CN apresenta a banda típica do ligante bipyridina em 291 nm e uma banda no visível centrada em 395 nm devido a TCML ($\text{Ru} \rightarrow \text{bipy}$), estas duas bandas são semelhantes às encontradas no espectro do produto da fotólise, figura 4.146, sendo mais uma evidência de que o bis-acetonitrila é um dos produtos da fotoquímica.

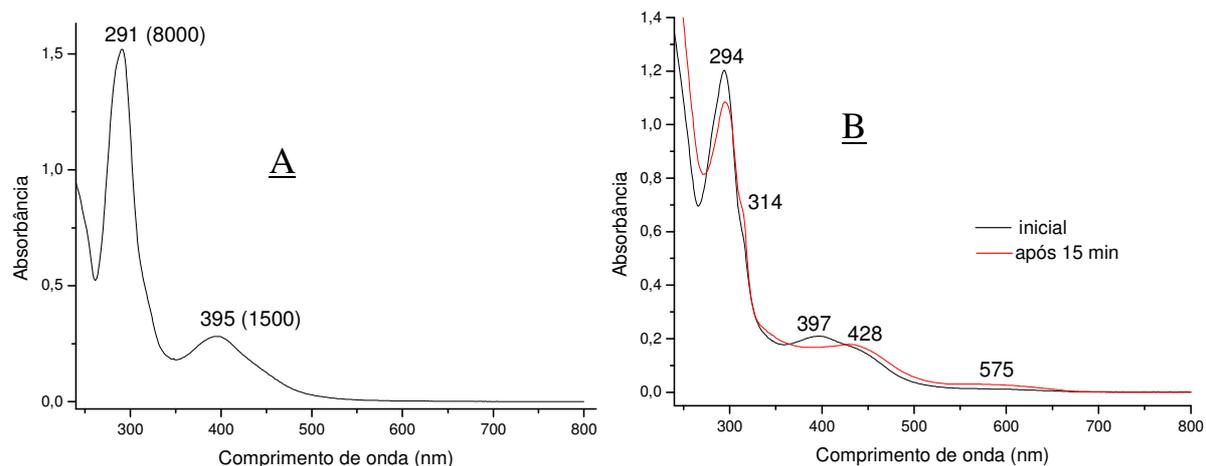
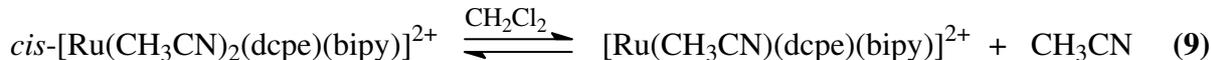
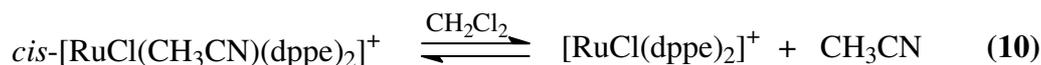


FIGURA 4.146 - Espectros eletrônicos do *cis*-[Ru(CH₃CN)₂(dcpe)(bipy)](PF₆)₂ em CH₃CN (A) e CH₂Cl₂ (B).

Ao se obter o espectro em CH₂Cl₂ algumas diferenças foram observadas sugerindo que o processo de dissolução neste solvente é acompanhado por mudanças estruturais. De fato, após 15 minutos define-se um ombro em 314 nm e duas bandas no visível, 428 e 575 nm. Sugere-se que ocorra a saída de uma CH₃CN formando uma espécie pentacoordenada, conforme a equação:



Este tipo de equilíbrio foi encontrado para o *cis*-[RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]PF₆ (BASALLOTE, *et al.*, 1998):



No voltamograma cíclico, figura 4.147 (A), observa-se um processo reversível com $E_{1/2} = 1,15$ V atribuído ao par Ru^{II} / Ru^{III} da espécie *cis*-[Ru(CH₃CN)₂(dcpe)(bipy)]²⁺. O alto valor de potencial encontrado indica um centro metálico estabilizado consistente com a presença de dois ligantes acetonitrila fracamente doadores. Ainda na VC é possível observar ondas de baixa intensidade que são claramente visualizadas nos voltamogramas de pulso diferencial, figura 4.147 (B). Com base em resultados prévios podem-se atribuir com certeza duas espécies, o [RuCl(CH₃CN)(dcpe)(bipy)]⁺ (CH₃CN *trans* P) com $E_{1/2} = 0,93$ V e o *cis*-[RuCl₂(dcpe)(bipy)] com $E_{1/2} = 0,44$ V. O outro processo observado é tentativamente atribuído ao outro isômero do [RuCl(CH₃CN)(dcpe)(bipy)]⁺ (CH₃CN *trans* N) com $E_{1/2} = 0,67$ V. Estas espécies são consideradas impurezas presentes no bis-acetonitrila.

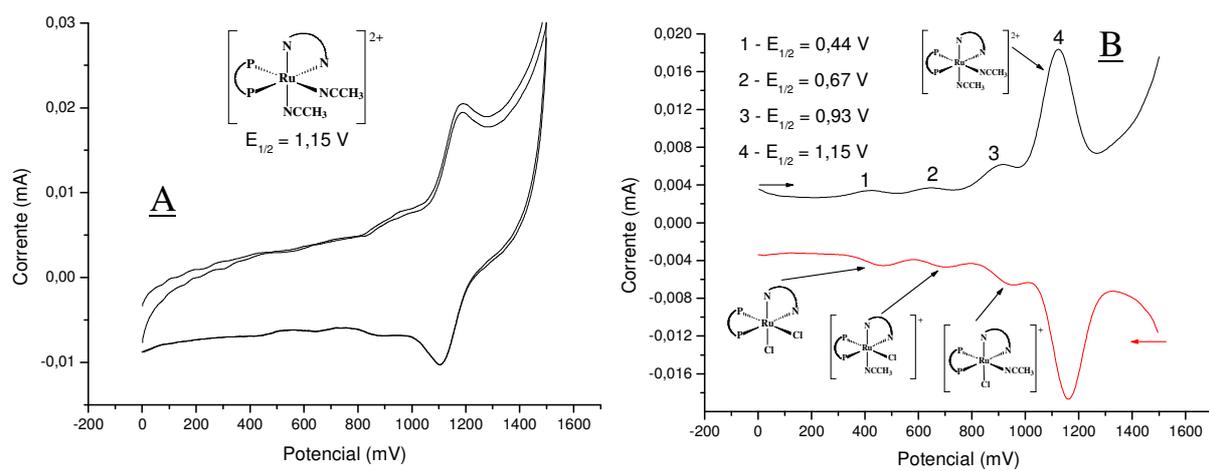


FIGURA 4.147 - Voltamogramas cíclico (**A**) e de pulso diferencial (**B**) do *cis*-[Ru(CH₃CN)₂(dcpe)(bipy)](PF₆)₂ em CH₂Cl₂ (vs Ag/AgCl).

5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nitrosilo complexos de rutênio contendo bifosfinas têm sido alvo de investigação em nosso grupo, tanto do ponto de vista de síntese e estrutura, quanto da reatividade, comportamento eletroquímico e fotoquímico e mais recentemente como possíveis agentes anti-tumorais. Tais estudos se iniciaram com a série *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], P-P = dppm, dppe, c-dppen ou dppp, que foi obtida pela adição da respectiva bifosfina no precursor RuCl₃NO.2H₂O. Como característica desta série destaca-se o singlete no RMN ³¹P{¹H}, confirmando a geometria facial (fósforos equivalentes). No espectro IV, o νNO ocorre em torno de 1870 cm⁻¹. Este fato, junto com a distância N-O (1,14 Å) e o ângulo aproximadamente linear Ru-N-O observados nas estruturas cristalinas resolvidas mostram que os complexos são do tipo {Ru^{II}-NO⁺}.

O complexo desta série com dppb foi obtido por uma rota sintética alternativa, borbulhando-se gás NO em uma suspensão do *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)]. Neste caso o isômero *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] foi isolado. Ao aquecer este isômero em metanol ocorre mudança da coloração verde para amarela, resultante da formação do isômero *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)].

Buscou-se então preparar os isômeros meridionais dos outros membros da série, o que foi alcançado através da fotoisomerização dos isômeros faciais. A característica marcante destes isômeros é a presença de dois dubletos no RMN ³¹P{¹H}. Para assinalar qual dubleto corresponde a cada fósforo foi obtido o complexo *mer*-[RuCl₃(¹⁵NO)(dppb)]. A presença do ¹⁵NO fez com que o dubleto em campo mais alto se desdobrasse em um duplo dubleto, demonstrando que o sinal em campo mais alto corresponde ao fósforo *trans* ao NO. No espectro IV observa-se, de maneira geral, que a banda de νNO dos isômeros meridionais desloca-se para menor energia em relação aos faciais.

Durante a isomerização do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppm)] ocorreu à formação do *mer*-[RuCl₃(NO)(dppmO)]. Este resultado sugere que o mecanismo da isomerização em solução, para o complexo com dppm, envolve a labilização de um dos fósforos da bifosfina. A observação de fosfina mono-oxidada se dá apenas com a dppm, cujo anel de quatro membros não forma um quelato favorável, existindo tempo suficiente para a oxidação do fósforo e posterior coordenação via oxigênio.

Os voltamogramas cíclicos de ambos os tipos de isômeros são caracterizados por uma onda irreversível entre -0.70 e -0.90 V (faciais) e entre -0.60 e -0.80 V (meridionais), processos atribuídos à redução NO⁺ → NO⁰. Uma explicação para o menor potencial de

redução nos isômeros meridionais em relação aos análogos faciais envolve o P (receptor π) *trans* ao NO^+ . Este último ao ser reduzido a NO^0 torna-se um melhor doador e a presença do fósforo cria um caminho para a distribuição eletrônica e conseqüente abaixamento do potencial do NO^+ . No isômero *facial* o cloreto doador *trans* ao NO^+ não favorece esta redução.

A fim de verificar a influência da basicidade da bifosfina nas propriedades do NO sintetizou-se o complexo com a bifosfina alifática *dcpe*, cujo pK_a é aproximadamente dez, enquanto nas bifosfinas aromáticas *dppm*, *dppe*, *c-dppen*, *dppp* e *dppb* o pK_a fica em torno de quatro. De fato o aumento da basicidade resultou na diminuição da energia do estiramento NO por cerca de 20 cm^{-1} e tornou o potencial de redução o mais negativo da série, cerca de -1.0 V , mostrando que o NO^+ está mais rico em elétrons.

Considerando este último resultado foi possível obter uma boa correlação entre o νNO e os potenciais de redução do NO^+ para a série *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$. Para a série *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ foram observadas correlações entre parâmetros estéricos das bifosfinas e o νNO .

A reatividade dos complexos *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, P-P = *dppe* ou *c-dppen*, foi avaliada frente ao ligante 4,6-dimetil-2-mercaptopiridina em metanol, sendo isolado os correspondentes nitrosilos $[\text{Ru}(\text{'SpymMe2'},{-N,-S})(\text{'SpymMe2'},{-S})(\text{NO})(\text{P-P})]\text{PF}_6$. Nestes derivados os voltamogramas cíclicos apresentam a primeira redução do NO^+ reversível em $-0,35 \text{ V}$, sendo que a segunda redução é irreversível ocorrendo em $\cong -1,1 \text{ V}$. O complexo $[\text{Ru}(\text{'SpymMe2'},{-N,-S})(\text{'SpymMe2'},{-S})(\text{NO})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ foi utilizado em um ensaio preliminar como agente anti-tumoral sobre a linhagem MDA-MB 231, sendo encontrado um valor de IC_{50} em torno de $15 \mu\text{M}$.

Também foram isolados compostos do tipo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{P-P})_2]^{2+}$, P-P = *dppe* ou *c-dppen*. A rota sintética para a obtenção de tais compostos foi a reação do RuCl_3NO com excesso da bifosfina, entretanto os produtos sintetizados apresentaram uma pequena fração do NO coordenado como NO^0 (detectado por RPE). Assim, desenvolveu-se uma nova síntese partindo do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2]$ e os nitrosilos assim obtidos não mostraram sinal no RPE. Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraram um singlete indicando a geometria *trans* dos mesmos e o νNO aparece em torno de 1860 cm^{-1} .

Considerando que o óxido nítrico é essencial em muitos processos fisiológicos e que devido a sua natureza radicalar e alta reatividade podem levar a formação de vários derivativos em meio biológico, o estudo mecanístico da formação e quebra da ligação M- NO^0 , são importantes na elucidação da química *in vivo* do NO^0 . Assim buscou-se avaliar os efeitos

do meio na formação e quebra da ligação M-NO⁰ e sua subsequente substituição usando o complexo *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ como precursor e a fotoquímica, eletroquímica e redução química com Cd(Hg) como agentes redutores. As análises e comparações destas técnicas nos permitiram avaliar as similaridades e descontinuidades de comportamento deste complexo frente aos diferentes modos de redução empregados. As técnicas espectroscópicas (UV/vis, IV, RMN ³¹P{¹H} e RPE) e eletroquímicas (VC e VPD) foram utilizadas para detectar e caracterizar as espécies de NO⁺, NO⁰ e NO⁻ livres e coordenadas a Ru²⁺, bem como espécies de Ru³⁺.

O VC do *trans*-[RuCl(NO⁺)(dppe)₂]²⁺ em CH₃CN mostra um processo reversível (E_{1/2} = + 0,20 V) relacionado ao par [Ru-NO]²⁺/[RuNO]⁺ e uma onda catódica (E_{pc} = -0,50 V) correspondente à segunda redução do NO⁺. Subseqüentes varreduras resultam em novo processo anódico reversível a 0,70 V, que é dependente de E_{pc}. Eletrólise redutiva a - 0.15 V resultou na formação de novas ondas em 0,70 V e 1,2 V. Eletrólise a -0,5 V produz o solvente complexo *trans*-[RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺, confirmado pela comparação com uma amostra sintetizada.

A investigação fotoquímica do *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ em CH₂Cl₂ e CH₃CN, na ausência e presença de tióis, usando as técnicas de irradiação contínua e laser flash fotólise foi realizada. Quando o *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ foi irradiado em CH₃CN com luz contínua (355 nm) as variações nas características espectrais indicam a formação do solvente complexo *trans*-[RuCl(CH₃CN)(dppe)₂]⁺, NO livre e espécies de Ru^{III}. A irradiação em CH₂Cl₂ formou o *trans*-[RuCl(NO⁰)(dppe)₂]⁺ e espécies de Ru^{III}, identificados por RPE. O NO livre formando na fotólise (355 nm) em CH₃CN é capturado por tióis formando S-nitrosotióis detectados por UV/vis. A geração de NO foi também confirmada por experimento de transferência de energia para o NO, usando rodamina B como agente sensibilizador. Nestes experimentos irradiação a 520 nm de soluções contendo rodamina B e o nitrosilo complexo promoveram alterações espectrais iguais àquelas encontradas na fotólise direta. Interessantemente, durante a fotólise os espectros de absorção, excitação e emissão do corante em 554 nm aumentaram de intensidade. Estes resultados mostram que o corante pode agir tanto como um indutor para a geração fotoquímica de NO na região do visível como um sensor fluorescente para óxido nítrico. A razão das concentrações de produtos formados e os valores de rendimento quântico são dependentes do solvente e da presença de O₂. Em CH₃CN: Ru²⁺ com φ= 0,04 e em CH₂Cl₂: 2:1 (Ru³⁺:Ru²⁺) com φ= 0,02. Esta é a primeira vez que se observa a formação de complexo Ru²⁺-NO⁰ estável tanto por via eletroquímica como fotoquímica.

O caráter nitrosônio do NO nos complexos *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺ foi avaliado pela reação com o nucleófilo azida em CH₃CN, sendo observado labilização do NO e formação do solvente complexo. Estes complexos apresentam νNO em relativamente baixa energia (≅ 1860 cm⁻¹) e sofrem ataque nucleofílico, sendo dos mais baixos existentes na literatura com tal característica.

Os complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-O)], N-O = 2-acpy ou 2-bzpy foram escolhidos como precursores dado a afinidade do Ru(II) pelo NO, por conter um ligante bidentado piridilcetônico (hemi-lábil) e pela facilidade de caracterização por RMN ³¹P{¹H}. Entretanto, além da coordenação do NO na forma nitrosônio (NO⁺), foi observado uma reação sobre a carbonila dos ligantes N-O. O complexo com 2-acpy gerou o nitrosilo [RuCl(2-pic)(NO)(dppb)]PF₆, sendo que a água-mãe da síntese deu origem a cristais vermelhos identificados como *cis*-[Ru^{III}Cl₂(2-pic)(dppb)].

A confirmação da transformação do ligante 2-acpy em 2-pic no complexo foi feita por RMN ¹H na qual o sinal singlete da metila em aproximadamente 2,3 ppm não foi observado. O RMN ³¹P{¹H} apresentou dois dubletos em δ = 14,3 e 27,1 ppm indicando que os núcleos de fósforo não são equivalentes. A reatividade do NO sobre os co-ligantes tem sido descrita na literatura. Acredita-se que íons NO₂⁻, formados pela reação do NO com oxigênio e traços de água, levaram a um ataque nucleofílico sobre a carbonila da 2-acpy e 2-bzpy.

Considerando as interessantes propriedades eletrônicas que poderiam advir de nitrosilo compostos contendo bifosfinas e ligantes do tipo N-heterocíclico quelados, uma nova série foi obtida com fórmula geral [RuCl(NO)(dcpe)(N-N)]²⁺, N-N = bipy, Me-bipy ou phen. A banda de νNO ocorre próxima a 1890 cm⁻¹ e o processo eletroquímico reversível Ru^{II}-NO⁺ / Ru^{II}-NO⁰ próximo a 0,10 V. Estes nitrosilos quando expostos a luz branca em CH₃CN apresentam alterações espectrais típicas da formação de Ru^{III}, sendo o NO⁰ livre detectado utilizando-se um eletrodo específico. Entretanto, o RMN ³¹P{¹H} de solução exposta à luz indicou que um dos produtos é o complexo de Ru^{II} *cis*-[Ru(CH₃CN)₂(dcpe)(N-N)]²⁺, sendo proposto um mecanismo para tal reatividade.

Em resumo, este trabalho permitiu explorar diversos aspectos da química dos nitrosilo complexos bifosfínicos de rutênio, dentre eles: síntese, estrutura, reatividade, espectroscopia, correlações entre propriedades do complexo e do NO, comportamento eletroquímico e fotoquímico. Neste sentido acreditamos ter contribuído para um melhor entendimento da química desta classe de compostos que poderá ser de grande utilidade na eventualidade de algum composto apresentar atividade anti-tumoral promissora.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEYEMI, S.A.; MILLER, F.J. & MEYER, T.J. "Synthetic aspects of the reactions between azide ion and $\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{NO})\text{X}^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_2$). Substitution-induced nitro-nitrito isomerism". *Inorg. Chem.* **11**(5): 994, 1972.

ÁLVAREZ, S.; AULLÓN G.; FANDOS, R.; FIERRO, J. L. G.; OCÓN, P.; OTERO, A.; ROJAS, S. & TERREROS, P. "A pyrimidine thiolate Rh(I) complex: structure, bonding and one-dimensional interactions in solid and in solution". *Dalton Trans.*, **5**: 938-944, 2005.

de ARAUJO M.P. *Complexos cofaciais de dirutênio contendo haletos em ponte e fosfinas como ligantes: Estudos espectrais, eletroquímicos e de reatividade*. Araraquara, Curso de Pós-graduação em Química - UNESP, 2001. Tese de doutorado, 116 p.

de ARAUJO, M. P.; de FIGUEIREDO, A.T.; BOGADO, A. L.; VON POELHSITZ, G.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; DONNICI, C.L.; COMASSETO, J.V. & BATISTA, A.A. "Ruthenium phosphines/diimines complexes: syntheses, characterization, reactivity with carbon monoxide and catalytic hydrogenation of ketones". Disponível on-line 29/10/05. *Organometallics*, 2005.

ARULSAMY, N.; BOHLE, D.S. BUTT, J.A.; IRVINE, G.J.; JORDAN, P.A. & SAGAN, E. "Interrelationships between conformational dynamics and the redox chemistry of S-nitrosothiols". *J. Am. Chem. Soc.* **121**(30): 7115-7123, 1999.

BACCI, M. "Infrared spectra of $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCD}_2\text{CD}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ". *Spectrochimica Acta Part A - Molecular Spectroscopy*, **28**(11): 2286-2289, 1972.

BAGATIN, I.A. & TOMA, H.E. "FTIR spectroelectrochemical investigation of the trans- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{dimethylglyoximate})_2\text{Cl}]$ complex: vibrational characterization of the $\text{NO}^{+/0}$ and $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ redox couples". *Spectroscopy Letters*, **29**(7): 1409-1416, 1996.

BAGATIN, I. A.; SANTOS, R. H. A.; FRANCO, D.W.; MAGALHÃES, A. & FERREIRA, A.G. "Spectroscopic and electrochemical properties of a new nitrosyl-complex of Ru(II): trans- $[\text{Ru}(\text{NO})\{\text{CH}_3\text{CH}_2\}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\}_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ ". *Inorg. Chim. Acta*, **333**: 109-115, 2002.

BAKHTIAR, R. & OCHIAI, E.I. "Pharmacological applications of inorganic complexes". *General Pharmacology*, **32**(5): 525-540, 1999.

BALABAN, A.T. & SEITZ, W. "Relevance of chemical kinetics for medicine: the case of nitric oxide". *J. Chem. Edu.*, **80**(6): 662-665, 2003.

BALZANI, V. & CARASSITI, V. *Photochemistry of coordination compounds*. London: Academic Press, 1970. 432p.

BANDOLI, G. & DOLMELLA, A. "Ligating ability of 1,1'-(bis(diphenylphosphino)ferrocene: a structural survey (1994-1998)". *Coord. Chem. Rev.*, **209**: 161-196, 2000.

BARNARD, C.F.J.; HARRAP, K.R.; GODDARD, P.M.; KELLAND, L.R. & MORGAN, S.E. *Platinum and other metal coordination compounds in cancer chemotherapy*, Howell, S.B., Ed.; New York: Plenum Press, 1991. 93 p.

BATISTA, A.A.; PEREIRA, C.; QUEIROZ, S.L.; OLIVEIRA, L.A.A.; SANTOS, R.H.A. & GAMBARDELLA, M.T.P. "Nitrosyl ruthenium complexes with general formula $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ ($\text{P-P} = \{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}$, $n = 1-3$ and $\{\text{PPh}_2\text{-CH=CH-PPh}_2\}$). X-ray structure of $[\text{RuCl}_3(\text{NO})\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}]$ ". *Polyhedron*, **16**(6): 927, 1997.

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". *Inorg. Chim. Acta* **258**(2): 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*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ 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): 2123-2128, 2001.

BAUTISTA, M.T.; CAPPELLANI, E.P.; DROUIN, S.D.; MORRIS, R.H.; SCHWEITZER, C.T.; SELLA, A. & ZUBKOWSKI, J. “Preparation and spectroscopic properties of the η²-dihydrogen complexes [MH(η²-H₂)(PR₂CH₂CH₂PR₂)₂]⁺ (M = Fe, Ru; R = Ph, Et) and trends in properties down the iron group triad”. *J. Am. Chem. Soc.* **113**(13): 4876-4887, 1991.

BAUMANN, F.; KAIM, W.; BARALDO, L.M.; SLEP, L.D.; OLABE, J.A. & FIEDLER, J. “Reduction of the NO⁺ ligand in the pentacyanonitrosylsulfate(II) ion “. *Inorg. Chim. Acta*, **285**(1): 129-133, 1999.

BELL, L.K.; MASON, J.; MINGOS, D.M.P. & TEW, D.G. “15 NMR studies of nitrosyl (bent and linear), nitro, and nitrito ligands in 4-, 5-, and 6- coordinate complexes of platinum metal”. *Inorg. Chem.*, **22**(24): 3497-3502, 1983.

BENIAL, A.M.F.; RAMAKRISHNAN, V. & MURUGESAN, R. “Infrared and laser Raman studies of [Ni^(II)(dppe)Cl₂] and [Co^(III)(dppe)₂Cl₂]PF₆ (dppe=1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)”. *Spectrochimica Acta Part A*, **58**(8): 1703-1712, 2002.

BERGAMO, A.; GAVA, B.; ALESSIO, E.; MESTRONI, G.; SERLI, B.; COCCHIETTO, M.; ZORZET, S. & SAVA, G. “Ruthenium-based NAMI-A type complexes with *in vivo* selective metastasis reduction and *in vitro* invasion inhibition unrelated to cell cytotoxicity”. *International Journal of Oncology*, **21**(6): 1331-1338, 2002.

BERNERS-PRICE, S. J.; MIRABELLI, C. K.; JOHNSON, R. K.; MATTERN, M. R.; McCABE, L.; FAUCETTE, F.; SUNG, C. M.; MONG, S. M.; SADLER, P. J. & CROOKE, S. T. “In vivo antitumor-activity and in vitro cytotoxic properties of bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethane]gold(I) chloride”. *Cancer Research*, **46**(11): 5486-5493, 1986.

BERNERS-PRICE, S.J.; NORMAN, R.E. & SADLER, P.J. “The autoxidation and proton dissociation-constants of tertiary diphosphines - relevance to biological-activity”. *J. Inorg. Biochem.* **31**(3): 197-209, 1987.

BIERBACH, U. & FARREL, N. “Modulation of nucleotide binding of trans platinum(II) complexes by planar ligands. A combined proton NMR and molecular mechanics study”. *Inorg. Chem.*, **36**(17): 3657-3665, 1997.

BINCOLETTA, C.; TERSARIOL, I.L.S.; OLIVEIRA, C.R.; DREHER, S.; FAUSTO, D.M.; SOUFEN, M.A.; NASCIMENTO, F.D. & CAIRES, A.C.F. “Chiral cyclopalladated complexes derived from N,N-dimethyl-1-phenethylamine with bridging bis(diphenylphosphine)ferrocene ligand as inhibitors of the cathepsin B activity and as antitumoral agents”. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **13**(8): 3047-3055, 2005.

BIGNOZZI, C.A.; CHIORBOLI, C.; MURTAZA, Z.; JONES, W.E. & MEYER, T.J. “Photophysical and photochemical behavior of nitro complexes of ruthenium (II)”. *Inorg. Chem.*, **32**(6): 1036-1038, 1993.

BLAISE, G.A.; GAUVIN, D.; GANGAL, M. & AUTHIER, S. “Nitric oxide, cell signaling and cell death”. *Toxicology*, **208**(2): 177-192, 2005.

BOGDAN, C. “Nitric oxide and the immune response”. *Nature Immunology*, **2**(10): 907-916, 2001.

BORDINI, J.; HUGHES, D.L.; DA MOTTA NETO, J.D. & CUNHA, C. J. “Nitric Oxide Photorelease from Ruthenium Salen Complexes in Aqueous and Organic Solutions”. *Inorg. Chem.*, **41**(21): 5410-5416, 2002.

BORGES, S.D.S.; DAVANZO, C.U.; CASTELLANO, E.E.; Z-SCHPECTOR, J., SILVA, S.C. & FRANCO, D. W. “Ruthenium nitrosyl complexes with N-heterocyclic ligands”. *Inorg. Chem.*, **37**(11): 2670, 1998.

BOTTOMLEY, F. “Electrophilic behavior of coordinated nitric oxide”. *Acc. Chem. Res.*, **11**(4): 158-163, 1978.

BOTTOMLEY, F. “Nitrosyl complexes of ruthenium”. *Coord. Chem. Rev.* **26**(1): 7-32, 1978.

- BRESSAN, M. & RIGO, P. "5-Coordinate complexes of ruthenium(II) with di(tertiary phosphines)". *Inorg. Chem.* **14**(9): 2286-2288, 1975.
- BRIGGS, J.C., McAULIFFE, C.A. & DYER, G. "Octahedral trigonal-bipyramidal complexes of ruthenium(II) with bidentate phosphine ligands". *J. Chem. Soc. Dalton* **3**: 423-427, 1984.
- BUTLER, A.R. & RHODES, P. "Chemistry, analysis, and biological roles of S-nitrosothiols". *Anal. Biochem.*, **249**(1): 1-9, 1997.
- BUTLER, A.R. & NICHOLSON, R. *Life, Death, and Nitric Oxide*, 1sted. London: Royal Society of Chemistry, 2003. 140p.
- BUYS, I.E.; FIELD, L.D.; GEORGE, A.V. HAMBLEY, T.W. & PURCHES, G.R. "Synthesis and reactions of azido complexes of ruthenium", *Aust. J. Chem.*, **48**(1): 27-34, 1995.
- CAIRES, A.C.F.; ALMEIDA, E.T.; MAURO, A.E.; HEMERLY, J.P. & VALENTINI, S.R. "Síntese e atividade citotóxica de alguns azido-ciclopaladados estabilizados com ligantes bifosfínicos". *Química Nova*, **22**(3): 329-334, 1999.
- CALLAHAN, R.W.; BROWN, G.M. & MEYER, T.J. "Reversible electron transfer to the nitrosyl group in ruthenium nitrosyl complexes". *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(4): 894-895, 1975.
- CALLAHAN, R.W. & MEYER, T.J. "Reversible electron transfer in ruthenium nitrosyl complexes". *Inorg. Chem.* **16**(3): 574, 1977.
- CAMERON, B.R.; DARKES, M.C.; YEE, H.; OLSEN, M.; FRICKER, S.P.; SKERLJ, R.T.; BRIDGER, G.J.; DAVIES, N.A.; WILSON, M.T.; ROSA, D.J. & ZUBIETA, J. "Ruthenium(III) polyaminocarboxylate complexes: efficient and effective nitric oxide scavengers". *Inorg. Chem.*, **42**(6): 1868-1876, 2003.
- CARDUCCI, M.D.; PRESSPRICH, M.R. & COPPENS, P. "Diffraction studies of photoexcited crystals: Metastable nitrosyl-linkage isomers of sodium nitroprusside". *J. Am. Chem. Soc.* **119**(11): 2669-2678, 1997.
- CARLOS, R.M.; FERRO, A.A.; SILVA, H.A.S.; GOMES, M.G.; BORGES, S.S.S; FORD, P.C.; TFOUNI, E. & FRANCO, D.W. "Photochemical reactions of *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ complexes". *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 1381-1388, 2004.
- CARLTON, L. & WEBER, R. "Triphenylcyanoborate complexes of Rhodium. A Nitrogen-15 NMR study of [Rh(NCBPh₃)(PPh₃)₃] and [Rh(CNBPh₃)(PPh₃)₃] and their derivatives". *Inorg. Chem.* **35**(20): 5843-5850, 1996.
- CAULTON, K.G. "Synthetic methods in transition metal nitrosyl chemistry". *Coord. Chem. Rev.* **14**(4): 317-355, 1975.
- CERVANTES, G.; MARCHAL, S.; PRIETO, M.J.; PÉREZ, J.M.; GONZÁLEZ, V.M.; ALONSO, C. & MORENO, V. "DNA interaction and antitumor activity of a Pt(III) derivative of 2-mercaptopyridine". *J. Inorg. Biochem.*, **77**(3-4): 197-203, 1999.
- CHAND, S.; COLL, R.K. & McINDOE, J.S. "Mass spectrometric and structural studies of some platinum-group metal complexes: the crystal and molecular structure of *trans*-[Ru(NO)Cl₃(SbPh₃)₂]"'. *Polyhedron*, **17**(4):507, 1998.
- CHANDA, N.; MOBIN, S.M.; PURANIK, V.G.; DATTA, A.; NIEMEYER, M. & LAHIRI, G.K. "Stepwise synthesis of [Ru(trpy)(L)(X)]ⁿ⁺ (trpy) 2,2':6',2"-terpyridine; L = 2,2'-dipyridylamine; X = Cl⁻, H₂O, NO₂, NO⁺, O₂⁻. Crystal structure, spectral, electron-transfer, and photophysical aspects". *Inorg. Chem.*, **43**(3): 1056-1064, 2004.
- CHANDA, N.; PAUL, D.; KAR, S.; MOBIN, S.M.; DATTA, A.; PURANIK, V.G.; RAO, K.K. & LAHIRI, G.K. "Effect of 2-(2-pyridyl)azole-based ancillary ligands (L¹⁻⁴) on the electrophilicity of the nitrosyl function in [Ru^{II}(trpy)(L¹⁻⁴)(NO)]³⁺ [trpy = 2,2':6',2"-terpyridine]. Synthesis, structures, and spectroscopic, electrochemical, and kinetic aspects". *Inorg. Chem.*, **44**(10): 3499-3511, 2005.
- CHAUDRET, B; COMMENGES, G. & POILBLANC, R. "Bis(diphenylphosphino)methane complexes of ruthenium(0) and ruthenium(II)". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **8**: 1635-1639, 1984.

CHEN, L.; KHAN, M.A. & RICHTER-ADDO, G.B. "Nitrosylation of octaethylporphyrin osmium complexes with alkyl nitrites and thionitrites: molecular structures of three osmium porphyrin derivatives". *Inorg. Chem.* **37**(3): 533-540, 1998.

CHEN, Y.; LIN, F.T. & SHEPHERD, R.E. "¹⁵N NMR and electrochemical studies of [Ru^{II}(hedta)]⁻ complexes of NO, NO⁺, NO₂⁻, and NO". *Inorg. Chem.* **38**(5): 973-983, 1999.

CHIN, B.; LOUGH, A.J.; MORRIS, R.H.; SCHWEITZER, C.T. & D'AGOSTINO, C. "Influence of chloride versus Hydride on H-H bonding and acidity of the *trans* dihydrogen ligand in the complexes *trans*-[Ru(H₂)X(PR₂CH₂CH₂PR₂)₂]⁺, X = Cl, H, R = Ph, Et. Crystal structure determinations of [RuCl(dppe)₂]PF₆ and *trans*-[Ru(H₂)Cl(dppe)₂]PF₆". *Inorg. Chem.*, **33**(26): 6278-6288, 1994.

CINI, R.; CINQUANTINI, A.; SABAT, M. & MARZILLI, L.G. "Ruthenium(II)-6-mercaptopurine complex synthesis and solution properties. Molecular and crystal structure of bis(6-mercaptopurine) bis(triphenylphosphine)ruthenium(II) chloride". *Inorg. Chem.*, **24**(23): 3903-3908, 1985.

CINI, R.; TAMASI, G.; DEFAZIO, S.; CORSINI, M.; ZANELLO, P.; MESSORI, L.; MARCON, G.; PICCIOLI, F. & ORIOL, P. "Study of ruthenium(II) complexes with anticancer drugs as ligands. Design of metal-based phototherapeutic agents". *Inorg. Chem.*, **42**(24): 8038-8052, 2003.

CLARKE, M.J. & GAUL, J.B. "Chemistry relevant to the biological effects of nitric oxide and metallonitrosyls". *Structure and Bonding*, **81**: 148-181, 1993.

CLARKE, M.J.; ZHU, F. & FRASCA, D.R. "Non-platinum chemotherapeutic metallopharmaceuticals". *Chemical Reviews*, **99**(9): 2511-2533, 1999.

CLARKE, M.J. "Ruthenium metallopharmaceuticals". *Coord. Chem. Rev.*, **232**(1-2): 69-93, 2002.

COE, B.J.; MEYER, T.J. & WHITE, P.S. "Synthetic and structural studies on *trans*-tetrapyridine complexes of ruthenium (II)". *Inorg. Chem.* **34**(3): 593-602, 1995.

COE, B.J.; CHERY, M.; BEDDOES, R.L.; HOPE, H. & WHITE, P.S. "Axial ligand substitutions in *trans*-bis[1,2-phenylenebis(dimethylarsine)] complexes of ruthenium (II)". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **20**: 3917-3924, 1996.

COE, B.J.; HAYAT, S.; BEDDOES, R.L.; HELLIWELL, M.; JEFFERY, J.C.; BATTEN, S.R. & WHITE, P.S. "Synthesis and properties of ligand-bridged dinuclear complexes containing *trans*-bis[o-phenylenebis(dimethylarsine)]-chlororuthenium(II) centres". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **4**: 591-599, 1997.

COE, B. J. & GLENWRIGHT, S. J. "Trans-effects in octahedral transition metal complexes". *Coord. Chem. Rev.*, **203**: 5-80, 2000.

COLL, R.K.; FERGUSSON, J.E.; McKEE, V.; PAGE, C.T.; ROBINSON, W.T. & KEONG, T.S. "Photochemical oxidation reaction of tribromobis(diethyl sulfide)nitrosylruthenium (II) [Ru(NO)Br₃(Et₂S)₂]: reaction and structural chemistry." *Inorg. Chem.* **26**(1): 106-111, 1987.

COLTHUP, N.B.; DALY, L.H. & WIBERLEY S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3^a ed. New York:Academic Press Inc., 1990. 547p.

CONNELLY, N.G. "Recent developments in transition metal nitrosyl chemistry". *Inorg. Chim. Acta*, **6**: 47-89, 1972.

COPPENS, P.; NOVOZHILOVA, I. & KOVALEVSKY, A. "Photoinduced linkage isomers of transition-metal nitrosyl compounds and related complexes". *Chem. Rev.*, **102**(4): 861-883, 2002.

CORDEIRO, L.A.C. *Estudo eletroquímico de complexos fosfínicos mono e binucleares de Rutênio*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química - Universidade Federal de São Carlos, 1994. Tese de doutorado, 250 p.

CYR, P.W.; RETTIG, S.J.; PATRICK, B.O. & JAMES, B.R. "Formation of ruthenium(II)-bis(phosphine)monoxide complexes from the bis(phosphine) precursors: BINAP-monoxide (BINAPO) as a six-electron (*P,O*,η²-naphthyl) donor". *Organometallics*, **21**(22): 4672-4679, 2002.

- CZAP, A. & van ELDIK, R. "The unusually fast reactions between ruthenium(III)-ammine complexes and NO revisited". *Dalton Trans.*, **4**: 665-671, 2003.
- CZAP, A.; HEINEMANN, F.W. & van ELDIK, R. "Influence of terpyridine as π -acceptor ligand on the kinetics and mechanism of the reaction of NO with ruthenium(III) complexes". *Inorg. Chem.*, **43**(24): 7832-7843, 2004.
- DAASCH, L.W. & SMITH, D.C. "Infrared spectra of phosphorus compounds". *Anal. Chem.*, **23**(6): 853, 1951.
- DARENSBOURG, D.J. & MURPHY, M.A. "The solution photosubstitution chemistry of triphenylphosphine derivatives of molybdenum hexacarbonyl". *J. Am. Chem. Soc.*, **100**(2): 463-468, 1978.
- DAVIES, M. S.; THOMAS, D. S.; HEGMANS, A.; BERNERS-PRICE, S. J. & FARREL, N. "Kinetic and equilibria studies of the aquation of the trinuclear platinum phase II anticancer agent [μ -*trans*-Pt(NH₃)₂(NH₂(CH₂)₆NH₂)₂]⁴⁺ (BBR3464)". *Inorg. Chem.*, **41**(5): 1101-1109, 2002.
- DEACON, G.B. & GREEN, J.H.S. "Vibrational spectra of ligands and complexes-2 infra-red spectra (3650-375 CM-1) of triphenylphosphine triphenylphosphine oxide and their complexes". *Spectrochim. Acta, A-M A*, **24**(7): 845, 1968.
- DIERKS, E.A.; HU, S.Z.; VOGEL, K.M.; YU, A.E.; SPIRO, T.G. & BURSTYN, J.N. "Demonstration of the role of scission of the proximal histidine-iron bond in the activation of soluble guanylyl cyclase through metalloporphyrin substitution studies". *J. Am. Chem. Soc.*, **119**(31): 7316-7323, 1997.
- DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WOHNATH, K.; de ARAUJO, M.P.; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R.; CYR, P.W.; MACFARLANE, K.S. & JAMES, B.R. "Synthesis and characterization of [RuCl₃(P-P)(H₂O)] complexes; P-P = achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands". *Inorg. Chem.*, **38**(23): 5341, 1999.
- DING, X.D.; WEICHSEL, A.; ANDERSEN, J.F.; SHOKHIREVA, T.K.; BALFOUR, C.; PIERIK, A.J.; AVERILL, B.A.; MONTFORT, W.R. & WALKER, F.A. "Nitric Oxide Binding to the Ferri- and Ferroheme States of Nitrophorin 1, a Reversible NO-Binding Heme Protein from the Saliva of the Blood-Sucking Insect, *Rhodnius prolixus*". *J. Am. Chem. Soc.* **121**(1): 128-138, 1999.
- DIVERSI, P.; FONTANI, M.; FULIGNI, M.; LASCHI, F.; MARCHETTI, F.; MATTEONI, S.; PINZINO, C. & ZANELLO, P. "Reduction of the NO⁺ ligand in 'half-sandwich' ruthenium derivatives". *J. Organomet. Chem.* **675**(1-2): 21-34, 2003.
- DJINOVIC, V.; MOMCILOVIC, M.; GRGURIC-SIPKA, S.; TRAJKOVIC, V.; STOJKOVIC, M. M.; MILJKOVIC, D. & SABO, T. "Novel ruthenium complex K₂[Ru(dmgl)Cl₄].2H₂O is toxic to C6 astrocytoma cell line, but not to primary rat astrocytes". *J. Inorg. Biochem.*, **98**(12): 2168-2173, 2004.
- DODSWORTH, E.S.; VLECK, A.A. & LEVER, A.B.P. "Factorization of ligand-based reduction potential". *Inorg. Chem.*, **33**(6): 1045-1049, 1994.
- DOUGLAS, P.G.; FELTHAM, R.D. & METZGER, H.G. "Reactions of coordinated ligands - synthesis of a new dinitrogen complex". *J. Am. Chem. Soc.* **93**(1): 84, 1971.
- DOUGLAS, P.G. & FELTHAM, R.D. "Reactions of coordinated ligands. II. Azide and dinitrogen complexes of ruthenium". *J. Am. Chem. Soc.*, **94**(15): 5254, 1972.
- DOVLETOGLOU, A.; ADEYEMI, S.A. & MEYER, T.J. "Coordination and redox chemistry of substituted-polypyridyl complexes of ruthenium". *Inorg. Chem.*, **35**(14): 4120-4127, 1996.
- EGOROVA, M.B.; DROBACHENKO, A.V. & POPOV, A.M. "Synthesis of mixed-ligand chelates of ruthenium (II) with 2,2'-bipyridyl and bidentate phosphines". *Koord. Khimya*, **13**(4): 541, 1987.
- EISENBERG, R. & MEYER, C.D. "The coordination chemistry of nitric oxide". *Acc. Chem. Res.*, **8**(1): 26-34, 1975.
- EISENBERG, R. & HENDRIKSEN, D.E. "The binding and activation of carbon monoxide, carbon dioxide, and nitric oxide and their homogeneously catalyzed reactions". *Adv. Catal.*, **28**: 79-172, 1979.

- ENEMARK, J.H. & FELTHAM, R.D. "Principles of structure, bonding, and reactivity for metal nitrosyl complexes". *Coord. Chem. Rev.*, **13**(4): 339-406, 1974.
- ESTRIN, D. A.; BARALDO, L. M.; SLEP, L.D.; BARJA, B.C.; OLABE, J.A.; PAGLIERI, L. & CORONGIU, G. "Theoretical and experimental study of medium effects on the structure and spectroscopy of the $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ion". *Inorg. Chem.*, **35**(13): 3897-3903, 1996.
- FAIRY, M.B. & IRVING, R.J. "Complexes of ruthenium nitrosyl trihalides". *J. Chem. Soc. (A)*, **5**: 476, 1966.
- FEELISCH, M. & STAMLER, J.S. (Editores) *Methods in Nitric Oxide Research*, New York: John Wiley & Sons Inc, 1996. 712p.
- FELDMAN, P.L.; GRIFFITH, O.W. & STUEHR, D.J. "The surprising life of nitric oxide". *Chemical & Engineering News*, 1993.
- FERLAY, S.; SCHMALLE, H.W.; FRANCESE, G.; STOECKLI-EVANS, H.; IMLAU, M.; SCHANIEL, D. & WOIKE, T. "Light-Induced metastable states in oxalatenitrosylruthenium(II) and terpyridinenitrosylruthenium(II) complexes". *Inorg. Chem.*, **43**(11): 3500-3506, 2004.
- FERREIRA, K.Q. *Síntese, caracterização e propriedades químicas e fotoquímicas de nitrosilo complexos de rutênio com ligantes tetraazamacrocíclicos*. Ribeirão Preto, Curso de Pós-Graduação em Química - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Departamento de Química - Universidade de São Paulo, 2004. Tese de doutorado, 238 p.
- FLETCHER, S.R. & SKAPSKI, A.C. "Crystal and molecular structure of bis(pyridine-2-thiolato)bis(triphenylphosphine)ruthenium(II)". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **5**: 635, 1972.
- FORTNEY, C.F.; GEIB, S.J.; LIN, F. & SHEPHERD, R.E. "Synthesis and characterization of $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpp})\text{Cl}.2\text{H}_2\text{O}]$ [bpp = N,N'-bis(2-pyridinecarboxamide)-1,3-propane dianion] and $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpe})\text{Cl}.2\text{H}_2\text{O}]$ [bpe = N,N'-bis(2-pyridinecarboxamide)-1,2-ethane dianion]". *Inorg. Chim. Acta*, **358**(10): 2921-2932, 2005.
- FORD, P.C.; FERNANDEZ, B.O. & LIM, M.D. "Mechanisms of reductive nitrosylation in iron and copper models relevant to biological systems". *Chemical Reviews*, **105**(6): 2439-2455, 2005.
- FORD, P.C. & LAVERMAN, L.E. "Reaction mechanisms relevant to the formation of iron and ruthenium nitric oxide complexes". *Coord. Chem. Rev.*, **249**(3-4): 391-403, 2005.
- FRAUSIN, F.; SCARCIA, V.; COCCHIETTO, M.; FURLANI, A.; SERLI, B.; ALESSIO, E. & SAVA, G. "Free exchange across cells, and Echistatin-sensitive membrane target for the metastasis inhibitor NAMI-A (imidazolium trans-Imidazole Dimethyl Sulfoxide Tetrachlororuthenate) on KB tumor cells". *J. Pharm. Exp. Therap.*, **313**(1): 227-233, 2005.
- FREEDMAN, D.A.; JANZEN, D.E.; VREELAND, J.L.; TULLY, H.M. & MANN, K.R. "Ligand substitution, pH dependent deoxygenation, and linkage isomerization reactions of the 2,2'-bipyridinetranitroruthenate dianion". *Inorg. Chem.*, **41**(15): 3820- 3829, 2002.
- FREM, R.C.G. *Complexos de Níquel (0): Síntese, Reatividade e Fotoquímica*. Araraquara, Curso de Pós-Graduação em Química, UNESP - 1992. Tese de doutorado, 252 p.
- FRICKER, S.P. "Ruthenium, nitric oxide and disease: a novel inorganic chemistry approach to drug design". *Platinum Metal Rev.*, **39**(4): 150-159, 1995.
- GAGNÉ, R.R.; KOVAL, C.A. & LISENSKY, G.C. "Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements". *Inorg. Chem.*, **19**(9): 2854-2855, 1980.
- GANS, P.; SABATINI, A. & SACCONI, L. "Infrared spectra and bonding in transition metal nitrosyl complexes". *Inorg. Chem.*, **5**(11): 1877-1881, 1966.
- GARROU, P.E. "Ring contributions to the phosphorus-31 chemical shifts of transition metal-phosphorus chelate complexes". *Inorg. Chem.*, **14**(6): 1435-1439, 1975.
- GERBASE, A.E.; VICHI, E.J.S.; STEIN, E.; AMARAL, L.; VASQUEZ, A.; HORNER, M. & MOSSMER,

C.M. "Preparation, characterization and electrochemical studies of 1,1'-bis(diphenylphosphino) ferrocene (dppf) derivatives. Crystal structure of [dppfCo(NO)₂] [SbF₆]⁻". *Inorg. Chim. Acta*, **266**(1): 19-27,1997.

GIBSON, D.H.; DING, Y.; MILLER, R.L.; SLEADD, B.A.; MASHUTA, M.S. & RICHARDSON, J.F. "Synthesis and characterization of ruthenium, rhenium and titanium formate, acetate and trifluoroacetate complexes. Correlation of IR spectral properties and bonding types". *Polyhedron*, **18**(8-9):1189-1200, 1999.

GODWIN, J.B. & MEYER, T.J. "The preparation of ruthenium nitrosyl complexes containing 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline". *Inorg. Chem.* **10**(3): 471- 474, 1971.

GORENSTEIN, D. G. *Phosphorus-31 NMR. Principles and applications*, New York: Academic Press, 1984. 604p.

GRIFFITH, W.P. "Organometallic nitrosyls". *Adv. Organomet. Chem.*, **7**: 211-239, 1968.

GUNTHER, H. *NMR Spectroscopy: Basic Principles, Concepts, and Applications in Chemistry*, 2nd ed., New York:John Wiley & Sons, 1996. 602p.

GUIX, F. X.; URIBESALGO, I.; COMA, M. & MUNOZ, F.J. "The physiology and pathophysiology of nitric oxide in the brain". *Progress in Neurobiology*, **76**: 126-152, 2005.

HAUKKA, M.; VENÄLÄINEN, T.; AHLGRÉN, M. & PAKKANEN, T.A. "Reactions of [Ru(bpy)(CO)₂Cl₂] in acidic media: formation and structural characterization of [Ru(bpy)Cl₃(NO)], [Ru₂N(bpy)₂Cl₅(H₂O)], and (H₃O₂)[Ru₂N(bpy)₂Cl₆]⁻". *Inorg. Chem.*, **34**(11): 2931-2936, 1995.

HAYMORE, B.L. & IBERS, J.A. "Comparison of linear and singly bent aryldiazo complexes of ruthenium. Structures of RuCl₃(NO)(P(C₆H₅)₃)₂ and RuCl₃(p-NNC₆H₄CH₃)(P(C₆H₅)₃)₂.CH₂Cl₂". *Inorg. Chem.*, **14**(12): 3060-3066, 1975.

HENDERSON, W. & EVANS, C. "Electrospray mass spectrometric analysis of transition-metal halide complexes". *Inorg. Chim. Acta*, **294**(2): 183-192, 1999.

HENRY, Y.A.; GUISSANI, A. & DUCASTEL, B. (editores) *Nitric Oxide Research from Chemistry to Biology: Epr Spectroscopy of Nitrosylated Compounds*, Austin:Landes Co. Biom. Publ, 1996. 331p.

HIGGINS, S.J.; LA PENSÉE, A.; STUART, C.A. & CHARNOCK, J.M. "Silver(I)- mediated isomerisation of *trans*-[RuCl₂(P-P)₂] (P-P = four-membered ring chelate diphosphine ligand) to *cis*-[Ru(P-P)₂(μ-Cl)₂]_nAg⁺ species, and applications in stereoselective synthesis of *cis*- and *trans*-[RuCl(L)(P-P)₂]⁺ (L = neutral ligand)." *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **6**:902-910, 2001.

HIRANO, T.; UEDA, K.; MUKAIDA, M.; NAGAO, H. & OI, T. "Reactions of [RuCl₂(NO)(terpy)]⁺ (terpy = 2,2':6,2''-terpyridine) with mono anions such as NO₂⁻, Br⁻ and N₃⁻, and structural studies on terpyridineruthenium having a nitrosyl ligand". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **16**: 2341-2345, 2001.

HORN, E.; LOBANA, T. S.; SINGH, R. & TIEKINK, E.R.T. "Crystal-structure of [bis-1,4-(diphenylphosphino)butane]bis(pyridine-2-thiolato)ruthenium(II), C₃₈H₃₆N₂P₂RuS₂". *Z. Kristallogr.*, **205**: 291-293, 1993.

HOSSAIN, M.; MAJI, M.; et al. "Synthesis, characterization and reactivity of *cis*-Ru(L)(PPh₃)Cl₂; L = 2-pyridyl-N-(2-methylthiophenylmethyleneimine): crystal structure of *cis*-Ru(L)(PPh₃)Cl₂ and [Ru(L)(PPh₃)(bpy)](ClO₄)₂". *Polyhedron*, **17**(11-12):1897, 1998.

HUGHES, M.N. "Relationships between nitric oxide, nitroxyl ion, nitrosonium cation and peroxynitrite". *Biochimica et Biophysica Acta-Bioenergetics*, **1411**(2-3): 263-272,1999.

IGNARRO, L.J.; BUGA, G.M.; WOOD, K.S.; BYRNS, R.E. & CHAUDHRI, G. "Endothelium-derived relaxing factor produced and released from artery and vein is nitric oxide". *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **84**(24): 9265-9269, 1987.

IGNARRO, L.J. (editor) *Nitric oxide: Biology and Pathobiology*, 1st ed. San Diego: Academic Press, 2000. 1017p.

JAMES, B.R. & WANG, D.K.W. "Hyrido-ditertiary phosphine, ditertiary-arsine, and ditertiary-chiral phosphine complexes of ruthenium(II)". *Inorg. Chim. Acta* **19**(2):L17-L18, 1976.

JAMIESON, E.R. & LIPPARD, S.J. "Structure, recognition, and processing of cisplatin-DNA adducts". *Chemical Reviews*, **99**(9): 2467-2498, 1999.

JOHNSON, B.F.G. & McCLEVERTY, J.A. "Nitric oxide compounds of transition metals". *Prog. Inorg. Chem.*, **7**: 277-359, 1966.

KABIR, S.E; ABDUL MALIK, K.M.; MOLLA, E. & ABDUL MOTTALIB, M. "Reactivity of $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}]$ with organic heterothiols; X-ray structures of $[\text{H}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_8(\eta^2\text{-pyS})\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})(\text{C}_6\text{H}_4)\}]$ and $[\text{Os}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-}\eta^2\text{-pyS})\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\}]$ ". *J. Organom. Chem.*, **616**(1-2): 157-164, 2000.

KAMINSKI, H.J. & ANDRADE, F.H. "Nitric oxide: biologic effects on muscle and role in muscle diseases.". *Neuromuscular Disorders*, **11**: 517-524, 2001.

KARIDI, K.; GAROUFIS, A.; TSIPIIS, A.; HADJILIADIS, N.; DEN DULK, H. & REEDIJK, J. Synthesis, characterization, *in vitro* antitumor activity, DNA-binding properties and electronic structure (DFT) of the new complex *cis*-(Cl,Cl)[Ru^{II}Cl₂(NO⁺)(terpy)]Cl. *Dalton Transactions*, **7**: 1176-1187, 2005.

KIM, C.; NOVOZHILOVA, I.; GOODMAN, M.S.; BAGLEY, K.A. & COPPENS, P. "On the photochemical behavior of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{nicotinamide}]^{3+}$ cation and the relative stability of light-induced metastable isonitrosyl isomers of Ru complexes". *Inorg. Chem.* **39**(25): 5791-5795, 2000.

KLIMISCH, R.L. & LARSON, J.G. "The catalytic chemistry of nitrogen oxides". Eds.; Plenum Press: New York, 1975.

KOIDE, Y.; BOTT, S.G. & BARRON, A.R. "Alumoxanes as Cocatalysts in the Palladium-Catalyzed Copolymerization of Carbon Monoxide and Ethylene: Genesis of a Structure-Activity Relationship". *Organometallics*, **15**(9): 2213-2226, 1996.

KUNG, A.; PIPER, T.; WISSIACK, R.; ROSEMBERG, E. & KEPPLER, B.K. "Hydrolysis of the tumor-inhibiting ruthenium(III) complexes HIm *trans*-[RuCl₄(im)₂] and HInd *trans*-[RuCl₄(ind)₂] investigated by means of HPCE and HPLC-MS". *J. Biol. Inorg. Chem.*, **6**(3): 292-299, 2001.

LALA, P.K. & ORUCEVIC, A. "Role of nitric oxide in tumor progression: Lessons from experimental tumors". *Cancer and Metastasis Reviews*, **17**(1): 91-106, 1998.

LALA, P.K. & CHAKRABORTY, C. "Role of nitric oxide in carcinogenesis and tumor progression". *Lancet Oncol.*, **3**: 149-156, 2001.

LANCASTER, J. (editor) *Nitric Oxide: Principles and actions*, San Diego:Academic Press, 1996. 355p.

LANG, D.R.; DAVIS, J.A.; LOPES, L.G.F.; FERRO, A.A.; VASCONCELLOS, L.C.G.; FRANCO, D.W.; TFOUNI, E.; WIERASZKO, A. & CLARKE, M.J. "Controlled NO-releasing Compound: Synthesis, Molecular Structure, Spectroscopy, Electrochemistry, and Chemical Reactivity of R,R,S,S-*trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺ (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)". *Inorg. Chem.*, **39**(11): 2294-2300, 2000.

LEVER, A.B.P. "Electrochemical parametrization of metal complexes redox potentials, using the Ruthenium(III)/Ruthenium(II) couple to generate a ligand electrochemical series". *Inorg. Chem.*, **29**(6): 1271-1285, 1990.

LIPPONER, K.G.; VOGEL, E. & KEPPLER, B.K. "Ruthenate(III), A new anticancer ruthenium complex. ir, uv, nmr, hplc investigations and antitumor activity. crystal structures of *trans*-1-methyl-Indazoliumtetrachlorobis(1-methylindazole)ruthenate(III) and its hydrolysis product *trans*-monoaquatrichlorobis(1-methylindazole)ruthenate(III)". *Metal Based Drugs*, **3**: 243, 1996.

LOBANA, T.S.; VERMA, R. & SINGH, R. "The chemistry of pyridine thiols and related ligands, Part 6. The crystal and molecular structure of [1,3-*bis*(diphenylphosphino)-propane][*bis*(pyridine-2-thiolato)]ruthenium (II). A comparison with solution phase behavior". *Trans. Met. Chem.*, **23**(1): 25-28, 1998.

- LOBANA, T.S.; KAUR, P. & CASTINEIRAS, A. "Synthesis, spectroscopy and structure of *cis,cis,trans*:*N,N,P,P,S,S*-[*bis*(triphenylphosphine)][*bis*(pyrimidine-2-thiolato)]ruthenium(II)". *J. Coord. Chem.*, **58**(5): 429-435, 2005.
- LOBANA, T.S. & SINGH, R. "Chemistry of pyridinethiols and related ligands-4. Complexes of bis(pyridine-2-thiolato- or 1-oxopyridine-2-thione) ruthenium (II) with bis(diphenylphosphino)alkanes". *Polyhedron*, **14**(7): 907-912, 1995.
- LOPES, L.G.F.; GOMES, M.G.; BORGES, S.S.S. & FRANCO, D.W. "Correlation between the Lever parameter and electronic properties of nitrosyl ruthenium (II) complexes". *Aust. J. Chem.*, **51**(9): 865- 866, 1998.
- 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". *Inorg. Chim. Acta*, **358**(10): 2883-2890, 2005.
- LU, X.L.; NG, S.Y.; VITTAL, J.J.; TAN, G.K.; GOH, L.Y. & HOR, T.S.A. "Structural dynamics and ligand mobility in carboxylate and dithiocarbamate complexes of Ru(II) containing 1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene (dppf)". *J. Organom. Chem.*, **688**(1-2): 100-111, 2003.
- MAES, E.M.; WEICHSEL, A.; ANDERSEN, J.F.; SHEPLEY, D. & MONTFORT, W.R. "Role of binding site loops in controlling nitric oxide release: structure and kinetics of mutant forms of nitrophorin 4". *Biochemistry*, **43**(21): 6679-6690, 2004.
- MAGUE, J.T. & MITCHENER, J.P. "Mono- and di(tertiary phosphine and arsine) complexes of ruthenium (II) and ruthenium (III)". *Inorg. Chem.*, **11**(11): 2714-2720, 1972.
- MALECKI, J.G.; JAWORSKA, M. & KRUSZYNSKI, R. "Synthesis, molecular, crystal and electronic structure of [RuCl₃(NO)(PPh₃)(HPz)]". *Polyhedron*, **24**(2): 359-368, 2005.
- MALINA, J.; NOVAKOVA, O.; KEPPLER, B.K.; ALESSIO, E. & BRABEC, V. "Biophysical analysis of natural, double-helical DNA modified by anticancer heterocyclic complexes of ruthenium(III) in cell-free media". *J. Biol. Inorg. Chem.*, **6**(4): 434-445, 2001.
- MARTOS-CALVENTE, R.; de la PEÑA O'SHEA, V.A.; CAMPOS-MARTIN, J. M. & FIERRO J.L. G. "The usefulness of density functional theory to describe the tautomeric equilibrium of 4,6-dimethyl-2-mercaptopyrimidine in solution". *J. Phys. Chem. A*, **107**(38): 7490-7495, 2003.
- MASON, R.; MEEK, D.W. & SCOLLARY, G.R. "Polyphosphine complexes of ruthenium (II)". *Inorg. Chim. Acta*, **16**: L11-L12, 1976.
- MASON, J.; MINGOS, D.M.P.; SCHAEFER, J.; SHERMAN, D. & STEJSKAL, E.O. "Nitrogen- 15 N.M.R. characterization of bent and linear nitrosyl ligands in the solid state by cross-polarisation magic-angle-spinning spectroscopy of complexes of ruthenium". *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 444- 446, 1985.
- MASON, J.; LARKWORTHY, L.F. & MOORE, E.A. "Nitrogen NMR spectroscopy of metal nitrosyl and related compounds". *Chem. Rev.* **102**(4): 913-934, 2002.
- McCLEVERTY, J.A. "Reactions of nitric oxide coordinated to transition metals". *Chem. Rev.*, **79**(1): 53-76, 1979.
- McCLEVERTY, J.A. "Chemistry of nitric oxide relevant to biology". *Chem. Rev.*, **104**(2): 403-418, 2004.
- McGARVEY, B.R.; FERRO, A.A.; TFOUNI, E.; BEZERRA, C.W.B.; BAGATIN, I. & FRANCO, D.W. "Detection of the EPR spectra of NO⁺ in Ruthenium (II) complexes". *Inorg. Chem.* **39**(16): 3577-3581, 2000.
- MERCER, E.E.; McALLISTER, W.A. & DURIG, J.R. "An infrared study of the directive influences by ligands in nitrosylruthenium complexes". *Inorg. Chem.* **5**(11): 1881-1886, 1966.
- MESSORI, L.; ORIOLI, P.; VULLO, D.; ALESSIO, E. & IENGO, E. "A spectroscopic study of the reaction of NAMI, a novel ruthenium (III) anti-neoplastic complex, with bovine serum albumin". *Eur. J. Biochem.*, **267**(4): 1206-1213, 2000.

- MESSORI, L.; MARCON, G.; ORIOLI, P.; FONTANI, M.; ZANELLO, P.; BERGAMO, A.; SAVA, G. & MURA, P. "Molecular structure, solution chemistry and biological properties of the novel [ImH] [*trans*-IrCl₄(Im)(DMSO)], (I) and of the orange form of [(DMSO)₂H][*trans*-IrCl₄(DMSO)₂], (II), complexes". *J. Inorg. Biochem.*, **95**(1): 37-46, 2003.
- MIKI, E.; ISHIMORI, T.; YAMATERA, H. & OKUNO, H. "The effects of outer sphere cations and halide ions on infrared spectra of pentahalogenonitrosylruthenium(III) complexes". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **42**(10): 3007-3008, 1969.
- MINGOS, D.M.P. & SHERMAN, D.J. "Transition metal nitrosyl complexes". *Advances in Inorganic Chemistry*, **34**: 293-377, 1989.
- MITRA, K.N.; CHOUDHURY, S.; GOSWAMI, S. & PENG, S. "A family of mixed ligand complexes of Ru^{II}-L [L = N-aryl-pyridine-2-aldehyde], their reactions, isolation and characterization. X-ray structure of [Ru(pic)(L¹)₂][ClO₄].CH₂Cl₂ [pic = 2-picolinate ion)". *Polyhedron*, **16**(10): 1605-1614, 1997.
- MOCELLA, M.T.; OKAMOTO, M.S. & BAREFIELD, E.K. "Nitrosonium salts as reagents in inorganic synthesis". *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **4**: 69-90, 1974.
- MONDAL, B.; PAUL, H.; PURANIK, V.G. & LAHIRI, G.K. "Ruthenium mononitro and mononitroso terpyridine complexes incorporating azoimine based ancillary ligands. Synthesis, crystal structure, spectroelectrochemical properties and kinetic aspects". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **4**: 481-487, 2001.
- MOORE, E. A. & MASON, J. "¹⁵N NMR shielding tensors in bent nitrosyl complexes of cobalt". *Journal of Molecular Structure*, **602-603**: 347-356, 2002.
- MUKAIDA, M.; SATO, Y.; KATO, H.; MORI, M.; OYAMA, D.; NAGAO, H. & HOWELL, F.S. "Behaviors of the one-electron reduction species of {RuNO}⁶⁻ type complexes. An oxygen-transfer reaction occurs in the nitrosyl site of *cis*-[Ru(NO)X(bpy)₂]ⁿ⁺ (X = ONO₂ para n =1, X = CH₃CN, H₂O para n = 2) ({RuNO}⁷ type) to give an identical nitro species". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**(1): 85-95, 2000.
- MURA, P.; CAMALLI, M.; MESSORI, L.; PICCIOLI, F.; ZANELLO, P. & CORSINI, M. "Synthesis, Structural Characterization, Solution Chemistry, and Preliminary Biological Studies of the Ruthenium(III) Complexes [TzH][*trans*-RuCl₄(Tz)₂] and [TzH][*trans*-RuCl₄(DMSO)(Tz)].(DMSO), the Thiazole Analogues of Antitumor ICR and NAMI-A". *Inorg. Chem.* **43**(13): 3863-3870, 2004.
- NAGANO, T. & YOSHIMURA, T. "Bioimaging of nitric oxide". *Chem. Rev.*, **102**(4): 1235-1269, 2002.
- NAGAO, H.; MUKAIDA, M.; SHIMIZU, K.; HOWELL, F.S. & KAKIHANA, H. "First synthesis of a nitro complex of ruthenium (III), as a key intermediate in the oxidation of nitro ligand to give both nitrosyl and nitrate ligands". *Inorg. Chem.*, **25**(23): 4312, 1986.
- NAGAO, H.; NISHIMURA, H.; FUNATO, H.; ICHIKAWA, Y.; HOWELL, F. S. MUKAIDA, M. & KAKIHANA, H. "Synthesis, properties and molecular structure of *trans*-chloronitrosylbis(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+): *trans* and *cis* isomer characteristics compared". *Inorg. Chem.* **28**(21): 3955- 3959, 1989.
- NAKAMOTO, K.; FUJITA, J. & MURATA, H. "Infrared spectra of metallic complexes. V. The infrared spectra of nitro and nitrito complexes." *J. Am. Chem. Soc.*, **80**(18): 4817-4823, 1958.
- NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* - 5^a ed., New York:Wiley-Interscience, 1997. 771p.
- NAPOLI, C. & IGNARRO, L.J. "Nitric oxide-releasing drugs". *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, **43**: 97-123, 2003.
- NOVAKOVA, O.; KASPARKOVA, J.; VRANA, O.; VANVLIET, P.M.; REEDIJK, J. & V. BRABEC, V. "Correlation between cytotoxicity and dna-binding of polypyridyl ruthenium complexes". *Biochemistry*, **34**(38): 12369-12378, 1995.
- OAE, S. & SHINHAMA, K. "Organic thionitrites and related substances. A review". *Org. Prep. and Proc. Int.*, **15**(3): 165-198, 1983.

OLIVEIRA, F.S.; TOGNILO, V.; PUPO, T.T.; TEDESCO, A.C. & DA SILVA, R.S. "Nitrosyl ruthenium complex as nitric oxide delivery agent: synthesis, characterization and photochemical properties". *Inorg. Chem. Commun.* **7**(2): 160-164, 2004.

OOYAMA, D., NAGAO, N.; NAGAO, H.; SUGIMOTO, Y.; HOWELL, F. S. & MUKAIDA, M. "One-electron oxidation behavior of $\{M-NO\}^6-$ type complexes having acetylacetonato ligand, $[M(NO)Cl_{5-2n}(acac)_n]^m$ (M = Ru, Os; n = 1,2; acac = acetylacetonato)". *Inorg. Chim. Acta*, **261**(1): 45, 1997.

PALMER, R.M.J.; FERRIGE, A.G. & MONCADA, S. "Nitric oxide release accounts for the biological-activity of endothelium derived relaxing factor". *Nature*, **327**(6122): 524-526, 1987.

PANDEY, K.K. "Comparison of the electronic structures of ruthenium thionitrosyl and ruthenium nitrosyl complexes: a molecular orbital study". *J. Coord. Chem.*, **22**(4): 307-331, 1991.

PATRA A.K.; ROSE, M.J.; MURPHY, K.A.; OLMSTEAD, M.M. & MASCHARAK, P.K. "Photolabile ruthenium nitrosyls with planar dicarboxamide tetradentate N_4 ligands: effects of in-plane and axial ligand strength on NO release". *Inorg. Chem.*, **43**(14): 4487-4495, 2004.

PAVLOS, C.M.; XU, H. & TOSCANO, J.P. "Photosensitive precursors to nitric oxide". *Curr. Top. Med. Chem.*, **5**(7): 635-645, 2005.

PEREIRA, C. *Complexos Bifosfínicos Nitrosilados de Rutênio (II)*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1996. Dissertação de mestrado, 107 p.

PERRIN, D.D., ARMAREGO, W.L.F. & PERRIN, D.R. "Purification of Laboratory Chemicals". 2^ª Ed., New York, Pergamon Press, 1980. 391p.

PIFFERI, C. & CINI, R. "Synthesis and solution studies of ruthenium (II) complexes with thiazole and antileukaemic drug thiopurines. Crystal structure of *trans*-dichlorotris(1,3-thiazole)(triphenylphosphine)ruthenium (II)". *J. Chem. Soc. Dalton Transactions*. **16**: 2679-2688, 1998.

PILLONI, G.; ZOTTI, G.; CORVAJA, C. & MARTELLI, M. "Electrochemistry of coordination compounds. Part XIV. Polarographic behaviour of d^8 ruthenium nitrosyl complexes". *J. Electroanal. Chem.*, **91**(3): 385-392, 1978.

PIPES, D.W. & MEYER, T.J. "Comparisons between polypyridyl nitrosyl complexes of Osmium (II) and Ruthenium (II)". *Inorg. Chem.*, **23**(16): 2466, 1984.

PLUIM, D.; VAN WAARDENBURG, R.C.A.M.; BEIJNEN, J.H. & SCHELLENS, J.H.M. "Cytotoxicity of the organic ruthenium anticancer drug NAMI-A is correlated with DNA binding in four different human tumor cell lines". *Cancer Chemotherapy and Pharmacology*, **54**(1): 71-78, 2004.

PRAKASH, R.; CZAJA, A.U.; HEINEMANN, F.W. & SELLMANN, D. "Visible light induced reversible extrusion of nitric oxide from a ruthenium (II) nitrosyl complex: a facile delivery of nitric oxide". *J. Am. Chem. Soc.*

QUEIROZ, S.L. & BATISTA A.A. "Complexos fosfínicos e suas aplicações na medicina". *Química Nova*, **19**(6): 651-659, 1996.

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(o-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine". *Inorg. Chim. Acta*, **267**(2): 209-221, 1998.

QUEIROZ, S.L.; BATISTA, A.A.; DE ARAÚJO, M.P.; BIANCHINI, R.C.; OLIVA, G.; ELLENA, J. & JAMES, B.R. "Dichloro(diphosphine)(2-pyridylpyridylketone) ruthenium(II) complexes". *Can. J. Chem.* **81**(11): 1263-1269, 2003.

RADEMAKER-LAKHAI J.M.; VAN DER BONGARD, D.; PLUIM D.; BENIJNEN J.H. & SCHELLENS, L.H. "A phase I and pharmacological study with imidazolium-trans-DMSOimidazole-tetrachlororuthenate, a novel ruthenium anticancer agent". *Clinical Cancer Research*, **10**(11): 3717- 3727, 2004.

RAHMAN, M.M.; LIU, H.Y.; ERIKS, K.; PROCK, A.; GIERING, W.P. "Separation of phosphorus (III) ligands into pure σ -donors and σ -donors / π acceptors: comparison of basicity and σ -donicity". *Organometallics*, **8**(1):1, 1989.

RAPER, E.S. "Complexes of heterocyclic thionates. Part 1. Complexes of monodentate and chelating ligands". *Coord. Chem. Rev.*, **153**: 199-255, 1996.

RICHTER-ADDO, G.B. & LEGZDINS, P. *Metal Nitrosyls*, New York:Oxford University Press, 1992. 383p.
SADLER, P.J. "Cytotoxicity and antitumor-activity of some tetrahedral bis(diphosphino)gold(I) chelates". *J. Med. Chem.*, **33**(5): 1386-1392, 1990.

SARKAR, S.; SARKAR, B.; CHANDA, N.; KAR, S.; MOBIN, S.M.; FIEDLER, J.; KAIM, W. & LAHIRI, G.K. "Complex series $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{dpk})(\text{X})]^{n+}$ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine; dpk = 2,2'-dipyridil ketone; X = Cl^- , CH_3CN , NO_2^- , NO^+ , NO): substitution and electron transfer, structure, and spectroscopy". *Inorg. Chem.*, **44**(17): 6092-6099, 2005.

SAUAIA, M.G.; OLIVEIRA, F.S.; TEDESCO, A.C.; da SILVA, R.S. "Control of NO release by light irradiation from nitrosyl ruthenium complexes containing polypyridyl ligands". *Inorg. Chim. Acta*, **355**: 191-196, 2003.

SAUAIA, M.G.; OLIVEIRA, F.S.; de LIMA, R.G.; CACCIARI, A.L.; TFOUNI, E. & da SILVA, R. S. "Syntheses, characterization and photochemical properties of new NO⁻-ruthenium(II) complexes". *Inorg. Chem. Commun.*, **8**(4): 347- 349, 2005.

SAVA, G.; ALESSIO, E.; BERGAMO, A. & MESTRONI, G. "Sulfoxide ruthenium complexes: non toxic tools for the selective treatment of solid tumour metastases". Topics in Biological Inorganic Chemistry, Volume 1 "Metallo-pharmaceuticals", M. J. Clarke and P. J. Sadler eds., Springer, Berlin, 1999, pp. 143-169.

SCOLARO, C.; BERGAMO, A.; BRESCACIN, L.; DELFINO, R.; COCCHIETTO, M.; LAURENCZY, G.; GELDBACH, T.J.; SAVA, G. & DYSON, P.J. "In Vitro and in Vivo Evaluation of Ruthenium(II)-Arene PTA Complexes". *J. Med. Chem.*, **48**(12): 4161- 4171, 2005.

SENGUPTA, P.; DINDA, R.; GHOSH, S. & SHELDRIK, S. "Synthesis and characterisation of some ruthenium(II) complexes of α -N heterocyclic carboxylic acids - X-ray structures of *cis*- $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^1)_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ and *cis*- $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{L}^3\text{H})_2]$ (L^1H =pyridine 2-carboxylic acid and L^3H_2 =imidazole 4,5-dicarboxylic acid)". *Polyhedron*, **20**(28): 3349- 3354, 2001.

SERLI, B.; ZANGRANDO, E.; LENGU, E.; MESTRONI, G.; YELLOWLEES, L. & ALESSIO, E., "Synthesis and structural, spectroscopic, and electrochemical characterization of new ruthenium dimethyl sulfoxide nitrosyls". *Inorg. Chem.*, **41**(15): 4033- 4043, 2002.

SERLI, B.; ZANGRANDO, E.; GIANFERRARA, T.; YELLOWLEES, L. & ALESSIO, E. "Coordination and release of NO by ruthenium-dimethylsulfoxide complexes – implications for antimetastases activity". *Coord. Chem. Rev.*, **245**: 73- 83, 2003.

SHEFFIELD. O software para cálculo do padrão teórico é encontrado no site: <http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/isotopes.html>.

SHELDRIK, G. M.; *SHELXS-97*; Program for Crystal Structure Resolution; University of Göttingen; Göttingen, Germany, 1997.

SHELDRIK, G. M.; *SHELXL-97*; Program for Crystal Structures Analysis; University of Göttingen; Göttingen, Germany, 1997.

SHEPHERD, R. E.; SLOCIK, J. M.; STRINGFIELD, T. W.; SOMAYAJULA, K. V. & AMOSCATO, A. A. "Electrospray mass spectrometry of *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{bpy})_2]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine): fragmentation from desolvated $\{[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{bpy})_2]^{2+}, \text{Cl}^-\}^+$ ion pairs by electron transfer and internal Lewis base pathways". *Inorg. Chim. Acta*, **357**(4): 965-979, 2004.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. & MORRIL, T.C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 3ª ed. Rio de Janeiro:Editora Guanabara, 1987. 300p.

- SIMON, T. M.; KUNISHIMA, D. H. & VIBERT, G. J.; LORBER, A. "Inhibitory effects of a new oral gold compound on HeLa-cells". *Cancer*, **44**(6): 1965- 1975, 1979.
- SINGEL, D.J. & STAMLER, J.S. "Chemical physiology of blood flow regulation by red blood cells: The Role of Nitric Oxide and S-Nitrosohemoglobin". *Annu. Rev. Physiol.*, **67**: 99- 145, 2005.
- SIZOVA, O.V. & LUBIMOVA, O.O. "Electronic structure of metastable isomers of Ru nitroso complexes". *Russ. J. Coord. Chem.*, **31**(1): 32- 42, 2005.
- SLEP, L.D.; BARALDO, L.M.; OLABE, J.A.; ZÁLIS, S. & BAERENDS, E.J. "EPR Characteristics of the $[(NC)_5M(NO)]^{3-}$ Ions (M = Fe, Ru, Os). Experimental and DFT study establishing NO' as a ligand". *Inorg. Chem.* **40**(22): 5704, 2001.
- SLOCIK, J. M.; SOMAYAJULA, K. V. & SHEPHERD, R.E. "Electrospray mass spectrometry of *trans*- $[Ru(NO)Cl(dpaH)_2]^{2+}$ (dpaH = 2,2'-dipyridylamine) and 'caged NO', $[RuCl_3(NO)(H_2O)_2]$: loss of HCl and NO from positive ions versus NO and Cl from negative ions". *Inorg. Chim. Acta* **320**(1-2): 148-158, 2001.
- de SOUZA, V.R.; FERREIRA, A.M.D. & TOMA, H.E., "Synthesis, characterization and reactivity of *trans*- $[RuCl(NO)(bpydip)]^{2+}$ {bpydip = N,N-bis(7-methyl-2-pyridylmethylene)-1,3-diiminopropane}: a novel nitrosyl ruthenium complex displaying high electronic delocalization". *Dalton Trans.*, **3**: 458-463, 2003.
- STEPHENSON, T. A & WILKINSON, G. "New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine triphenylarsine trichlorostannate pyridine and other ligands". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**(4): 945, 1966.
- SULLIVAN, B.P. & MEYER, T.J. "Comparisons of the physical and chemical properties of isomeric pairs. 2. Photochemical, thermal, and electrochemical cis-trans isomerizations of $M(Ph_2PCH_2PPh_2)_2Cl_2$ (M = Ru^{II}, Os^{II})". *Inorg. Chem.* **21**(3):1037-1040, 1982.
- SZCZEPURA, L.F.; GIAMBRA, J.; SEE, R.F.; LAWSON, H.; JANIK, T.S.; JIRCITANO, J.A.; CHURCHILL, M.R. & TAKEUCHI, K.J. "Crystal structures of *trans*- $[Ru(dppe)_2(CO)(Cl)](BF_4)$ center dot 2(toluene) and *trans*- $[Ru(dppm)_2(CO)(Cl)](BF_4)$ center dot CH_2Cl_2 : A study of the steric and electronic ligand effects of *trans*-positioned diphosphine ligands" *Inorg. Chim. Acta*, **239**(1-2): 77-85, 1995.
- SWAVEY, S.; FANG, Z & BREWER, K.J. "Mixed-metal supramolecular complexes coupling phosphine-containing Ru(II) light absorbers to a reactive Pt(II) through polyazine bridging ligands". *Inorg. Chem.*, **41**(9): 2598- 2607, 2002.
- SWINEHART, J.H. "The nitrorusside ion". *Coord. Chem. Rev.*, **2**: 385-402, 1967.
- TFOUNI, E.; KRIEGER, M.; MCGARVERY, B.R. & FRANCO, D.W. "Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes" *Coord. Chem. Rev.* **236**: 57, 2003.
- THOMAS, L.C. *Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compounds*, London:John Wiley & Sons LTD, 1974. 268p.
- THOMSEN, L.L.; MILES, D.W.; HAPPERFIELD, L.; BOBROW, L.G.; KNOWLES, R.G. & MONCADA, S. "Nitric-oxide synthase activity in human breast-cancer". *British J. Cancer* **72**(1): 41-44, 1995.
- TOGNILO, V.; DA SILVA, R. S. & TEDESCO, A. C. "Photo-induced nitric oxide release from chlorobis(2,2'-bipyridine)nitrosylruthenium (II) in aqueous solution". *Inorg. Chim. Acta*, **316**(1-2): 7-12, 2001.
- TOLMAN, C. A. "Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis". *Chem. Rev.*, **77**(3): 313-345, 1977.
- TOMA, H.E.; SANTOS, P.A.; MATTIOLI, M.P.D. & OLIVEIRA, L.A.A. "Kinetics, electrochemistry and resonance raman spectra of the (2-mercaptopyridine)(edta)ruthenium(III) complex". *Polyhedron*, **6**(3): 603, 1987.
- TOMA, H.E.; ALEXIOU, A.D.P.; FORMIGA, A.L.B.; NAKAMURA, M.; DOVIDAUSKAS, S.; EBERLIN, M.N. & TOMAZELA, D.M. "A nitric oxide releaser based on the μ -oxo-hexacetate-bis(4-methylpyridine)triruthenium nitrosyl complex". *Inorg. Chim. Acta*, **358**(10): 2891-2899, 2005.

- TOMIZAWA, H.; HARADA, K.; MIKI, E.; MIZUMACHI, K.; ISHIMORI, T.; URUSHIYAMA, A. & NAKAHARA, M. "Preparation and characterization of ethylenediaminetrihalogenonitrosylruthenium(II) complexes". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**(6): 1658-1663, 1993.
- TOWNSEND, R.E. & COSKRAN, K.J. "A reinvestigation of the reaction between nitrosyl ruthenium trichloride and several tertiary phosphines and arsines". *Inorg. Chem.*, **10**(8): 1661- 1664, 1971.
- VERKADE, J.G. & QUIM, L.D. (Editores) *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis (methods in stereochemical analysis)*, Weinheim:Vch Pub., 1987. 717p.
- VON POELHSITZ, G. *Complexos Contendo o Ligante 2-Mercaptopiridina Derivados da Série [RuCl₃NO(P-P)]*. Araraquara, Curso de Pós Graduação em Química - UNESP, 2001. Dissertação de Mestrado, 167p.
- VON POELHSITZ, G.; ARAÚJO, M.P.; de OLIVEIRA, L.A.A.; QUEIROZ, S.L.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; FERREIRA, A.G.; BATISTA, A.A. "*fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)] (I) and *mer*-[RuCl₃(NO)(diop)] (II) complexes: syntheses, characterization and X-ray structures". *Polyhedron*, **21**(22): 2221-2225, 2002.
- VON POELHSITZ, G.; BATISTA, A. A.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E. & LANG, E. S. "Synthesis and characterization of nitrosyl complexes containing 4,6-dimethyl-pyrimidine-2-thiolato ('SpymMe₂') as ligand: [Ru('SpymMe₂', -N,-S)(('SpymMe₂',-S)(NO)(P-P)](PF₆) (P-P = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane or 1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene. X-ray structure of [Ru('SpymMe₂',-N,-S)(('SpymMe₂',-S)(NO)(dppe)](PF₆)". *Inorg. Chem. Commun.*, **8**(9): 805-808, 2005.
- XIE, K.P. & FIDLER, I. J. "Therapy of cancer metastasis by activation of the inducible nitric oxide synthase". *Cancer and Metastasis Reviews*, **17**(1): 55- 75, 1998.
- YONETANI, T.; YAMAMOTO, H.; ERMAN, J.E.; LEIGH, J.S., Jr. & REED, G.H. "Electromagnetic properties of hemoproteins.V. Optical and electron paramagnetic resonance characteristics of nitric oxide derivatives of metalloporphyrin-apohemoprotein complexes". *J. Biol. Chem.*, **247**(8): 2447- 2455, 1972.
- WALKER, D.D. & TAUBE, H. "N-macrocyclic complexes of ruthenium(II) and ruthenium(III)". *Inorg. Chem.*, **20**(9): 2828-2834, 1981.
- WALKER, F.A. "Nitric oxide interaction with insect nitrophorins and thoughts on the electron configuration of the {FeNO}⁶ complex". *J. Inorg. Biochem.*, **99**(1): 216-236, 2005.
- WANAT, A.; SCHNEPPENSIEPER, T.; KAROCKI, A.; STOCHEL, G. & ELDIK, R. "Thermodynamics and kinetics of Ru^{III}(edta) as an efficient scavenger for nitric oxide in aqueous solution". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **6**: 941-950, 2002.
- WANG, H.; TOMIZAWA, H. & MIKI, E. "Photoirradiation reactions and crystal structures of two geometrical isomers of [Ru(OAc)(2cqn)₂NO] (H2cqn = 2-chloro-8-quinolinol)". *Inorg. Chim. Acta*, **357**(14): 4291-4296, 2004.
- WANNER, M.; SCHEIRING, T. & KAIM, W. "EPR characteristics of the [(NC)₅M(NO)]₃⁻ ions (M = Fe, Ru, Os). Experimental and DFT study establishing NO⁻ as a ligand". *Inorg. Chem.*, **40**(22): 5704-5707, 2001.
- WEAVER, T.R.; MEYER, T. J.; ADEYEMI, S.A.; BROWN, G.M.; ECKBERG, R.P.; HATFIELD, W.E.; JOHNSON, E.C.; MURRAY, R.W. & UNTEREKER, D. "Chemically significant interactions between ruthenium ions in oxo-bridged complexes of ruthenium (III)". *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(11), 3039- 3048, 1975.
- WEGNER, E.E. & ADAMSON, A.W. "Photochemistry of complex ions. III. Absolute quantum yields for the photolysis of some aqueous chromium (III) complexes. Chemical actinometry in the long wavelength visible region". *J. Am. Chem. Soc.*, **88**(3): 394- 404, 1966.
- WHIFFEN, D.H. "Vibrational frequencies and thermodynamic properties of fluoro-, chloro-, bromo-, and iodo-benzene". *J. Chem. Soc.* 1350-1356, 1956.
- WILLIAMS, D.L.H. *Nitrosation*, 1^o ed., Cambridge:Cambridge University Press, 1998. 224p.

WINTER, R.E. & SCHEIRING, T. "Synthesis, structures, ligand substitution reactions, and electrochemistry of the nitrile complexes *cis*-[Ru(dppm)₂Cl(NCR)]⁺PF₆⁻ (dppm = Bis(diphenylphosphino)methane, R = CH₃, C₂H₅, 'Bu, Ph)". *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**: 1196-1204, 2000.

WOHNRATH, K. *Utilização do [RuCl₃(dppb)(H₂O)] na Obtenção de Complexos Mono e Binucleares*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química - UNESP, 1999. Tese de doutorado, 235 p.

WONG, E.; GIANDOMENICO, C.M. "Current status of platinum-based antitumor drugs". *Chem. Rev.* **99**(9): 2451-2466, 1999.

WORKS, C.F. & FORD, P.C. "Photoreactivity of the ruthenium nitrosyl complex, Ru(salen)(Cl)(NO). Solvent effects on the back reaction of NO with the Lewis acid RuIII(salen)(Cl)". *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(31): 7592-7593, 2000.

ZAMPIERI, R.C.L. *Nitrosilo-complexos de rutênio contendo bifosfinas e aminoácidos em suas estruturas*. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2001. Dissertação de Mestrado, 92p.

ZAMPIERI, R.C.L.; VON POELHSITZ, G.; BATISTA, A.A.; CASTELLANO, E.E.; ELLENA, J. & NASCIMENTO, O.R. "Syntheses, characterization and x-ray structures of the *fac*-[RuCl₃(NO)(dppe)] and the *trans*-[RuCl(NO)(dppe)₂]²⁺ species." *J. Inorg. Biochem.*, **92**(1): 82-88, 2002.

APÊNDICE A

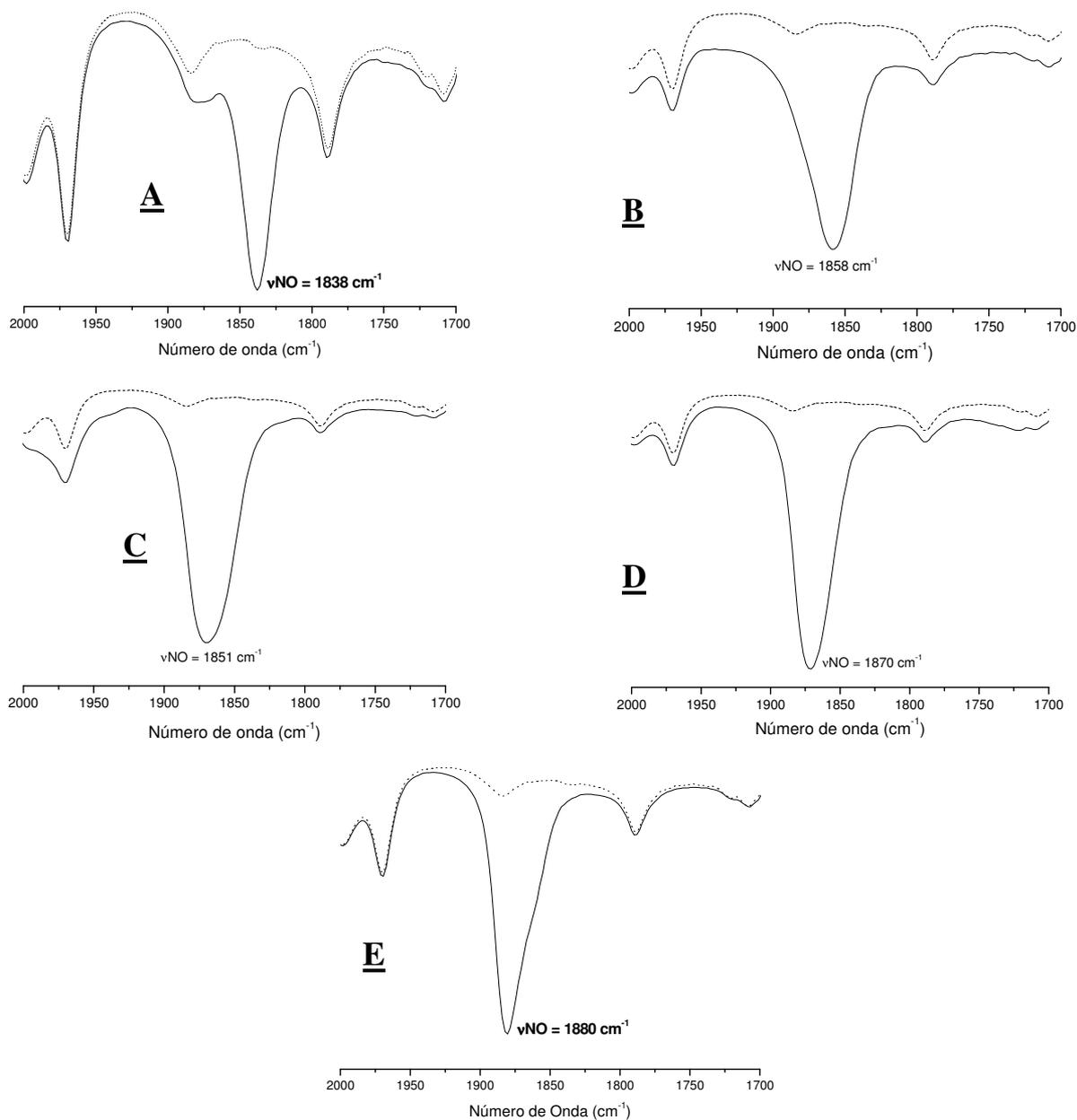
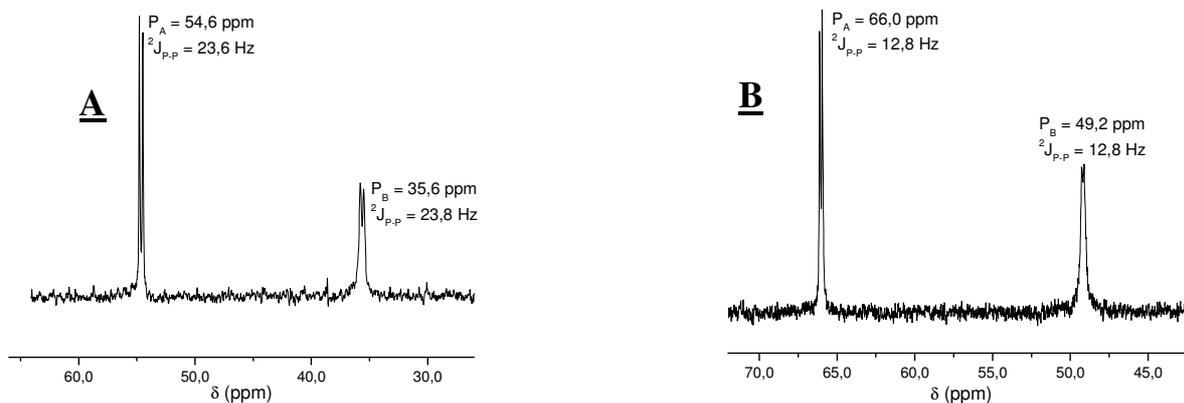


FIGURA A1 - Espectro no IV em solução de CH_2Cl_2 para a série *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$. (A) dppe; (B) dppe; (C) c-dppen; (D) dppp; (E) dppb. Solvente puro (----).



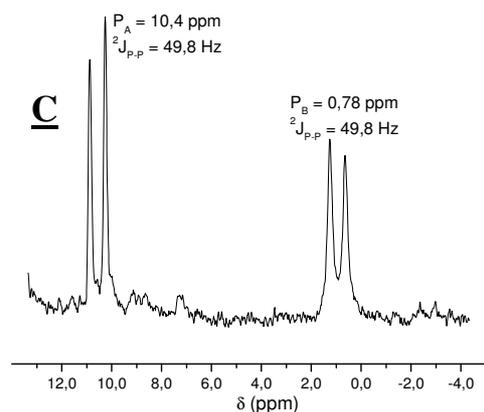


FIGURA A2 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ em CH_2Cl_2 . (A) dppe; (B) c-dppen; (C) dppp.

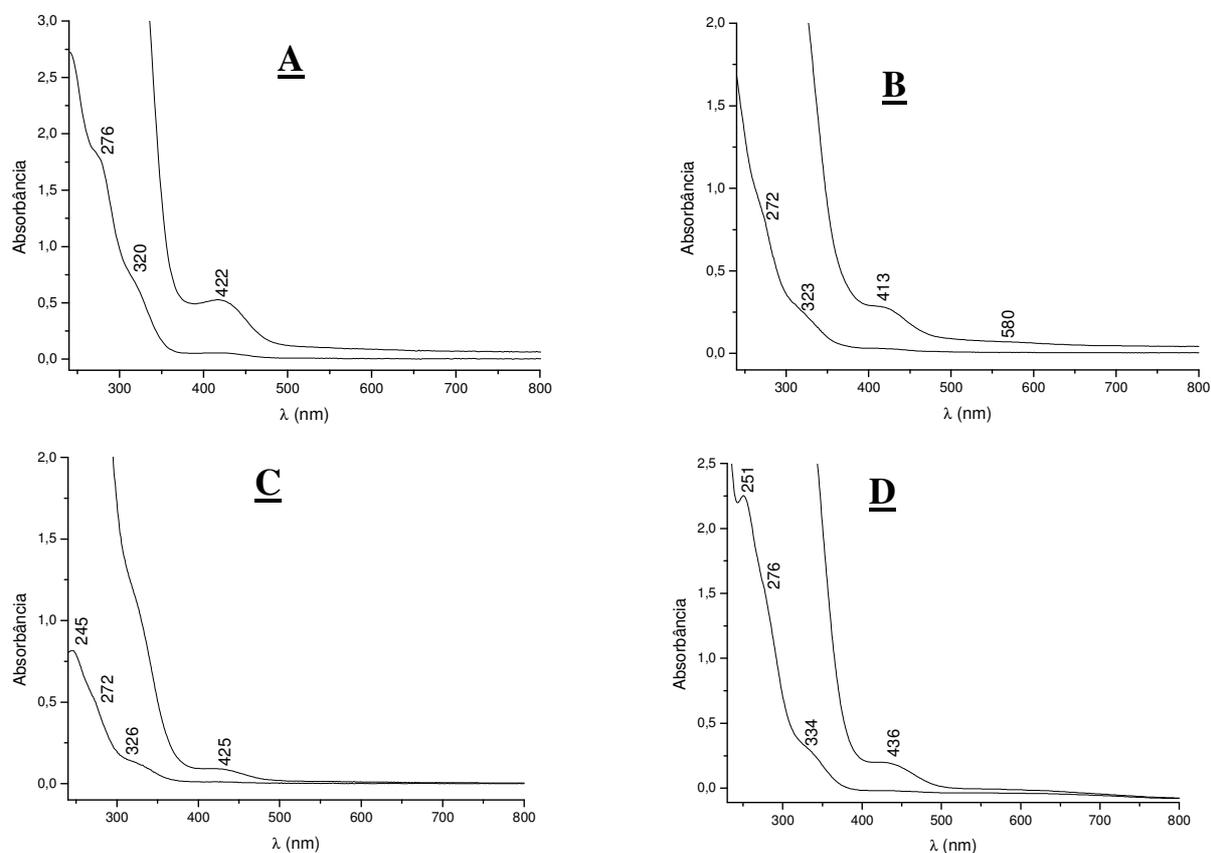


FIGURA A3 - Espectros eletrônicos para a série $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ em CH_2Cl_2 . (A) dppm; (B) c-dppen; (C) dppp; (D) dppb.

TABELA A1 - Dados cristalográficos e de refinamento para os complexos $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$.

	<i>fac</i> -dppm	<i>fac</i> -dppp
Fórmula molecular	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{NOP}_2\text{Ru}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{NOP}_2\text{Ru}$
Massa molecular	621,80	649,85
Grupo espacial/sistema cristalino	$\text{C}2/c$ / Monoclínico	$\text{P}2_1/c$ / Monoclínico
$a/\text{Å}$	26,160(2)	16,4595(9)
$b/\text{Å}$	15,433(1)	10,8249(5)
$c/\text{Å}$	17,514(1)	16,4840(7)

β°	127,876(4)	115,259(2)
Volume da célula, V (\AA^3)	5581,3(7)	2656,2(2)
Célula unitária, Z	8	4
Densidade _{calc.} (Mgm^{-3})	1,480	1,625
Temperatura (K)	120(2)	120(2)
$\lambda/\text{\AA}$	0,71073 (Mo-K α)	0,71073 (Mo-K α)
F(000)	2496	1312
Coefficiente de absorção (mm^{-1})	0,981	1,035
Tamanho do cristal (mm^3)	0,22 x 0,18 x 0,10	0,08 x 0,02 x 0,01
Limite de θ para coleta de dados	3,74 até 25,00°	2,73 até 25,00°
Faixa de índices	$-31 \leq h \leq 31$, $-17 \leq k \leq 18$, $-20 \leq l \leq 20$	$-19 \leq h \leq 19$, $-12 \leq k \leq 12$, $-19 \leq l \leq 19$
Reflexões coletadas	8708	14318
Reflexões independentes (R_{int})	4891 (0,0321)	4675 (0,1089)
Coleta até $\theta = 25^\circ$ (%)	99,5	99,8
Dados / Parâmetros	4891 / 298	4675 / 317
Correção de absorção	Semi-empírica from equivalents	Semi-empírica from equivalents
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0,0485, R' = 0,1327	R = 0,0521, R' = 0,1135
R1; wR2 (Total)	R = 0,0646, R' = 0,1447	R = 0,0743, R' = 0,1221
S	1,047	1,091
Residual max, min ($e \text{\AA}^{-3}$)	0,568; -0,814	0,979; -1,126

TABELA A2 - Principais distâncias (\AA) e ângulos de ligação ($^\circ$) para o *fac*-[RuCl₃(NO)(dppm)] e *fac*-[RuCl₃(NO)(dppp)].

dppm		dppp	
Ru-N	1,787(6)	Ru-N	1,734(5)
Ru-Cl(1)	2,3584(12)	Ru-Cl(3)	2,3679(13)
Ru-Cl(4)	2,4231(14)	Ru-Cl(1)	2,4180(13)
Ru-Cl(2)	2,4288(13)	Ru-Cl(2)	2,4068(13)
Ru-P(2)	2,3582(11)	Ru-P(2)	2,3971(13)
Ru-P(1)	2,3488(12)	Ru-P(1)	2,3686(13)
O-N	1,029(6)	O-N	1,152(5)
N-Ru-Cl(1)	175,93(14)	N-Ru-Cl(3)	179,05(14)
N-Ru-P(2)	93,27(14)	N-Ru-P(1)	93,33(14)
P(1)-Ru-Cl(4)	99,59(5)	Cl(3)-Ru-P(1)	86,27(5)
N-Ru-P(1)	92,55(14)	N-Ru-P(2)	94,44(15)
P(2)-Ru-Cl(1)	83,96(4)	P(1)-Ru-Cl(2)	88,07(5)
P(2)-Ru-Cl(4)	170,00(5)	P(2)-Ru-Cl(2)	174,56(5)
N-Ru-Cl(4)	91,13(14)	N-Ru-Cl(1)	90,13(14)
Cl(1)-Ru-Cl(4)	91,15(5)	Cl(3)-Ru-Cl(1)	90,33(5)
P(1)-Ru-Cl(1)	83,74(4)	Cl(3)-Ru-P(2)	84,73(5)
P(1)-Ru-P(2)	71,26(4)	P(1)-Ru-P(2)	93,22(5)
N-Ru-Cl(2)	92,09(15)	N-Ru-Cl(2)	90,76(14)
P(2)-Ru-Cl(2)	97,90(5)	P(2)-Ru-Cl(1)	90,34(5)
P(1)-Ru-Cl(2)	168,43(5)	P(1)-Ru-Cl(1)	174,83(5)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	91,24(5)	Cl(3)-Ru-Cl(2)	90,08(5)
Cl(4)-Ru-Cl(2)	90,90(5)	Cl(2)-Ru-Cl(1)	88,05(5)
O-N-Ru	178,7(6)	O-N-Ru	176,9(4)

TABELA A3 - Dados cristalográficos e de refinamento para os complexos [RuCl₃(NO)(P-P)].

	mer-dcpe	fac-dppf
Fórmula molecular	C ₂₆ H ₄₈ Cl ₃ NOP ₂ Ru.CH ₃ OH	C ₃₄ H ₂₈ NOP ₂ Cl ₃ FeRu
Massa molecular	728,4	791,78
Grupo espacial / sistema cristalino	P-1/ Triclínico	Pnma / Ortorrômbico

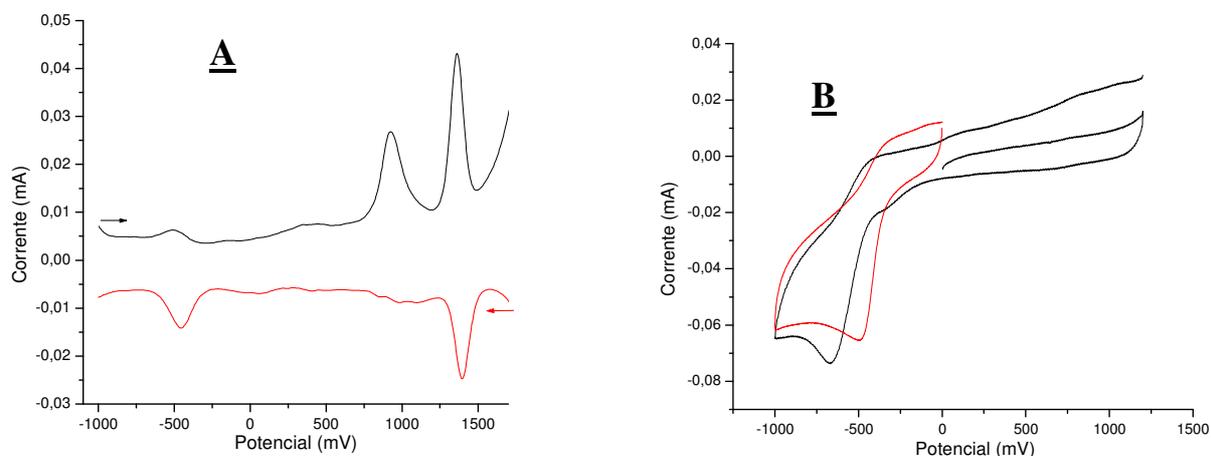
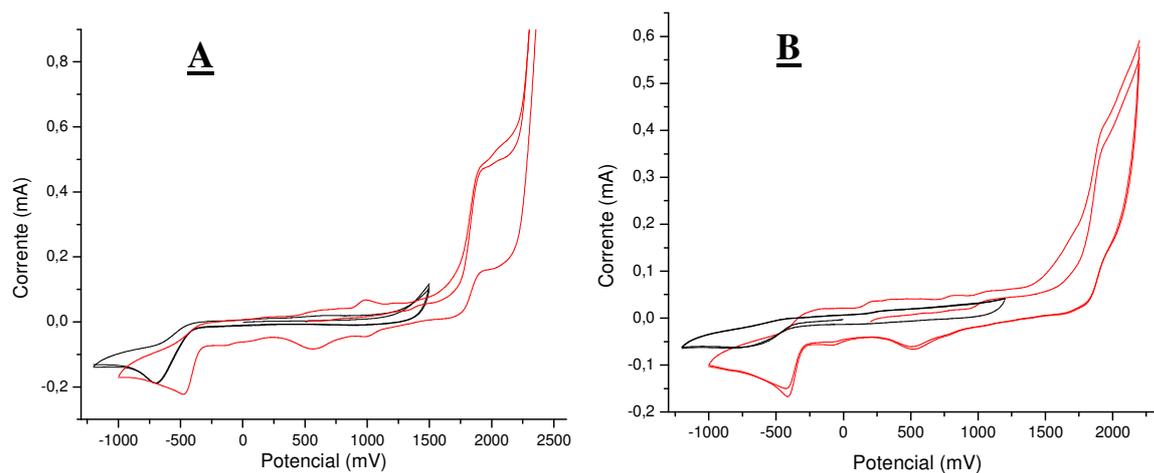
$a/\text{Å}$	12,2066(3)	17,6531(3)
$b/\text{Å}$	15,5411(3)	22,9843(4)
$c/\text{Å}$	17,5250(4)	8,6763(2)
α°	89,9580(10)	---
β°	79,6110(10)	---
γ°	74,1000(10)	---
Volume da célula, $V (\text{Å}^3)$	3140,79(12)	3520,36(12)
Célula unitária, Z	2	4
Densidade _{calc.} (Mgm^{-3})	1,392	1,494
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
$\lambda/\text{Å}$	0,71073 (Mo-K α)	0,71073 (Mo-K α)
F(000)	1365	1592
Coefficiente de absorção (mm^{-1})	0,876	1,187
Tamanho do cristal (mm^3)	0,45 x 0,34 x 0,07	0,29 x 0,14 x 0,12
Limite de θ para coleta de dados	3,17 até 25,00°	3,29 até 25,00°
Faixa de índices	14 $\leq h \leq 14$, -17 $\leq k \leq 18$, -20 $\leq l \leq 20$	-20 $\leq h \leq 20$, -27 $\leq k \leq 27$, -10 $\leq l \leq 9$
Reflexões coletadas	20685	18244
Reflexões independentes (R_{int})	11048 (0,0382)	3166 (0,0448)
Coleta até $\theta = 25^\circ$ (%)	99,7	99,2
Dados / Parâmetros	11048 / 767	3166 / 233
Correção de absorção	Gaussian	Gaussian
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0,0532, R' = 0,1345	R = 0,0402, R' = 0,1160
R1; wR2 (Total)	R = 0,0697, R' = 0,1449	R = 0,0468, R' = 0,1203
S	1,042	1,099
Residual max, min ($e \text{ Å}^{-3}$)	0,798; -1,171	0,703; -0,623

TABELA A4 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) selecionados para o *mer*-[RuCl₃(NO)(dcpe)].

Ru(1)-N(1)	1,971(6)	Ru(2)-N(2)	1,940(5)
Ru(1)-P(2)	2,4015(12)	Ru(2)-P(4)	2,3922(14)
Ru(1)-P(1)	2,4563(12)	Ru(2)-P(3)	2,4529(13)
Ru(1)-Cl(11)	2,3748(14)	Ru(2)-Cl(23)	2,3718(14)
Ru(1)-Cl(13)	2,3723(12)	Ru(2)-Cl(21)	2,3884(14)
Ru(1)-Cl(12)	2,3759(16)	Ru(2)-Cl(22)	2,3726(18)
O(11)-N(11)	0,789(8)	O(21)-N(21)	0,866(7)
N(1)-Ru(1)-P(2)	93,1(2)	N(2)-Ru(2)-P(4)	95,14(19)
N(1)-Ru(1)-P(1)	174,29(18)	N(2)-Ru(2)-P(3)	171,95(16)
P(2)-Ru(1)-P(1)	84,26(4)	P(3)-Ru(2)-P(4)	83,86(4)
N(1)-Ru(1)-Cl(11)	90,62(18)	N(2)-Ru(2)-Cl(23)	95,70(17)
P(2)-Ru(1)-Cl(11)	92,88(5)	P(3)-Ru(2)-Cl(23)	92,25(5)
P(1)-Ru(1)-Cl(11)	84,46(5)	P(4)-Ru(2)-Cl(23)	88,51(5)
N(1)-Ru(1)-Cl(13)	93,94(18)	N(2)-Ru(2)-Cl(21)	89,00(17)
P(2)-Ru(1)-Cl(13)	86,94(4)	P(3)-Ru(2)-Cl(21)	83,05(5)
P(1)-Ru(1)-Cl(13)	90,98(4)	P(4)-Ru(2)-Cl(21)	91,45(5)
Cl(11)-Ru(1)-Cl(13)	175,44(5)	Cl(23)-Ru(2)-Cl(21)	175,28(6)
N(1)-Ru(1)-Cl(12)	93,5(2)	N(2)-Ru(2)-Cl(22)	92,81(19)
P(2)-Ru(1)-Cl(12)	172,18(5)	P(3)-Ru(2)-Cl(22)	88,63(5)
P(1)-Ru(1)-Cl(12)	89,52(5)	P(4)-Ru(2)-Cl(22)	171,63(5)
Cl(11)-Ru(1)-Cl(12)	91,23(6)	Cl(23)-Ru(2)-Cl(22)	88,09(6)
Cl(13)-Ru(1)-Cl(12)	88,43(5)	Cl(21)-Ru(2)-Cl(22)	91,31(6)
O(1)-N(1)-Ru(1)	165,5(11)	O(2)-N(2)-Ru(2)	168,3(9)

TABELA A4 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para o *fac*-[RuCl₃(NO)(dppf)].

Ru-N	1,739(4)	N-Ru-Cl(2)	178,94(14)
Ru-Cl(2)	2,3475(14)	N-Ru-P ⁱ	91,60(9)
Ru-P ⁱ	2,4023(10)	Cl(2)-Ru-P ⁱ	87,71(3)
Fe-C(31) ⁱ	2,016(4)	P ⁱ -Ru-P	98,90(4)
Ru-Cl(1)	2,4535(12)	Cl(2)-Ru-Cl(1) ⁱ	92,68(4)
P-C(31)	1,801(4)	P ⁱ -Ru-Cl(1) ⁱ	87,27(5)
P-C(11)	1,816(4)	Cl(1) ⁱ -Ru-Cl(1)	86,57(8)
P-C(21A)	1,850(11)	N-Ru-Cl(1) ⁱ	88,09(11)
N-O	1,149(6)	P-Ru-Cl(1) ⁱ	173,84(5)
Fe-C(33)	2,047(4)	N-Ru-Cl(1)	88,09(11)
Fe-C(32)	2,042(4)	O-N-Ru	177,7(4)
Fe-C(34)	2,037(4)		
Fe-C(35)	2,021(4)		

FIGURA A4 - (A) VPD do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppm)] em CH₃CN; (B) Sobreposição dos voltamogramas cíclicos do *mer*-[RuCl₃(NO)(dppm)] em CH₂Cl₂ (preto) e em CH₃CN (vermelho).

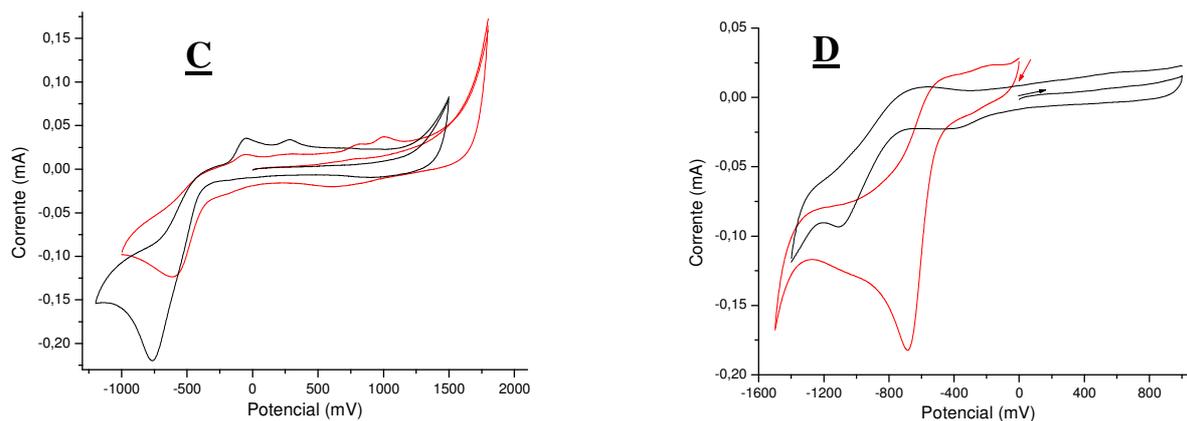


FIGURA A5 - Sobreposição dos voltamogramas cíclicos do *mer*-[RuCl₃(NO)(P-P)] em CH₂Cl₂ (preto) e CH₃CN (vermelho). (A) dppe; (B) c-dppen; (C) dppp; (D) dcpe.

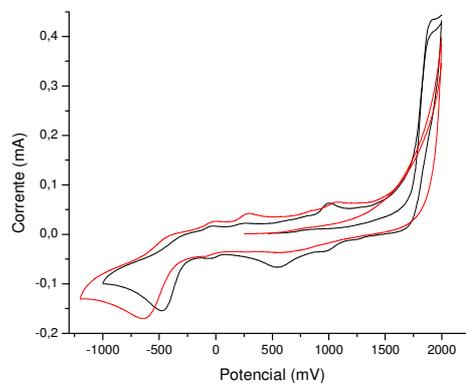


FIGURA A6 - Voltamograma cíclico do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)] (vermelho) e do *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] (preto) em CH₃CN.

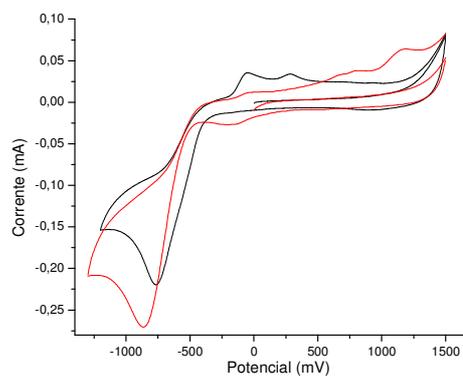


FIGURA A7 - Voltamograma cíclico do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppp)] (vermelho) e do *mer*-[RuCl₃(NO)(dppp)] (preto) em CH₂Cl₂.

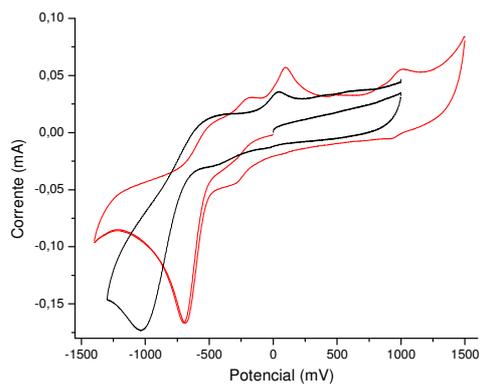


FIGURA A8 - Voltamograma cíclico do *fac*-[RuCl₃(NO)(dcpe)] em CH₂Cl₂ (preto) e em CH₃CN (vermelho).

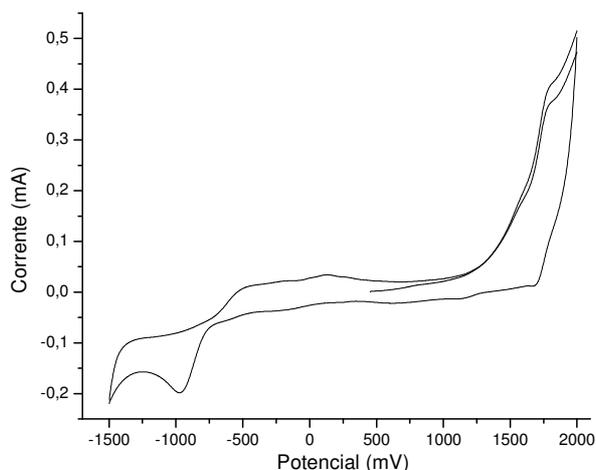


FIGURA A9 - Voltamograma cíclico do *mer*-[RuCl₃(NO)(dcpe)] em CH₃CN.

APÊNDICE B

TABELA B1 - Dados cristalográficos e de refinamento para o complexo [Ru('SpymMe₂'-*N,S*)('SpymMe₂'-*S*)(NO)(dppe)]PF₆.

Fórmula molecular	2[C ₃₈ H ₃₈ N ₅ O ₂ S ₂ P ₂ Ru].2(PF ₆)
Massa molecular	1905.67
Grupo espacial / sistema cristalino	P2 ₁ /c Monoclínico
<i>a</i> / Å	23,968(1)
<i>b</i> / Å	13,340(1)
<i>c</i> / Å	27,403(2)
β /°	98,474(2)°
Volume da célula, V (Å ³)	8666,0(10)
Célula unitária, Z	4
Densidade _{calc.} (Mgm ⁻³)	1,461
Temperatura (K)	293(2)
λ /Å	0,71073 (Mo-K α)
F(000)	3872
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,631
Tamanho do cristal (mm ³)	0,24 x 0,14 x 0,05
Limite de θ para coleta de dados	3,00 até 25,00°
Faixa de índices	-28 $\leq h \leq$ 28, 0 $\leq k \leq$ 15, 0 $\leq l \leq$ 32
Reflexões coletadas	15143

Reflexões independentes (R_{int})	15143 (0,1904)
Coleta até $\theta = 25^\circ$ (%)	99,2
Dados / Parâmetros	15143 / 1029
Correção de absorção	Semi-empirical from equivalents
R1; wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	R = 0,0816, R' = 0,1535
R1; wR2 (Total)	R = 0,2539, R' = 0,2134
S	1,022
Residual max, min (e \AA^{-3})	0,591; -0,481

TABELA B2 - Distâncias de ligação (\AA) e ângulos ($^\circ$) selecionados para o $[\text{Ru}(\text{'SpymMe}_2\text{'-N,S})(\text{'SpymMe}_2\text{'-S})(\text{NO})(\text{dppe})]\text{PF}_6$.

Ru(1)-N(1)	1,751(9)	Ru(2)-N(2)	1,759(8)
Ru(1)-N(21)	2,108(8)	Ru(2)-N(41)	2,101(9)
Ru(1)-P(2)	2,343(3)	Ru(2)-P(4)	2,352(3)
Ru(1)-P(1)	2,401(3)	Ru(2)-P(5)	2,388(3)
Ru(1)-S(2)	2,416(3)	Ru(2)-S(4)	2,421(3)
Ru(1)-S(1)	2,435(3)	Ru(2)-S(3)	2,424(3)
O(1)-N(1)	1,127(9)	O(2)-N(2)	1,116(8)
S(2)-C(21)	1,740(10)	S(1)-C(11)	1,729(11)
N(1)-Ru(1)-N(21)	106,6(4)	P(4)-Ru(2)-P(5)	84,48(11)
N(21)-Ru(1)-P(2)	160,1(3)	N(2)-Ru(2)-S(4)	172,4(3)
N(1)-Ru(1)-P(1)	97,1(3)	N(41)-Ru(2)-S(4)	68,4(3)
P(2)-Ru(1)-P(1)	83,92(11)	P(4)-Ru(2)-S(4)	92,24(10)
N(21)-Ru(1)-S(2)	67,8(3)	N(2)-Ru(2)-S(3)	100,6(3)
P(2)-Ru(1)-S(2)	92,31(10)	N(41)-Ru(2)-S(3)	86,9(2)
P(1)-Ru(1)-S(2)	84,17(10)	P(4)-Ru(2)-S(3)	89,94(11)
N(1)-Ru(1)-S(1)	98,3(3)	P(5)-Ru(2)-S(3)	164,62(11)
P(1)-Ru(1)-S(1)	163,82(10)	S(4)-Ru(2)-S(3)	81,54(10)
O(1)-N(1)-Ru(1)	178,0(10)	O(2)-N(2)-Ru(2)	177,5(9)

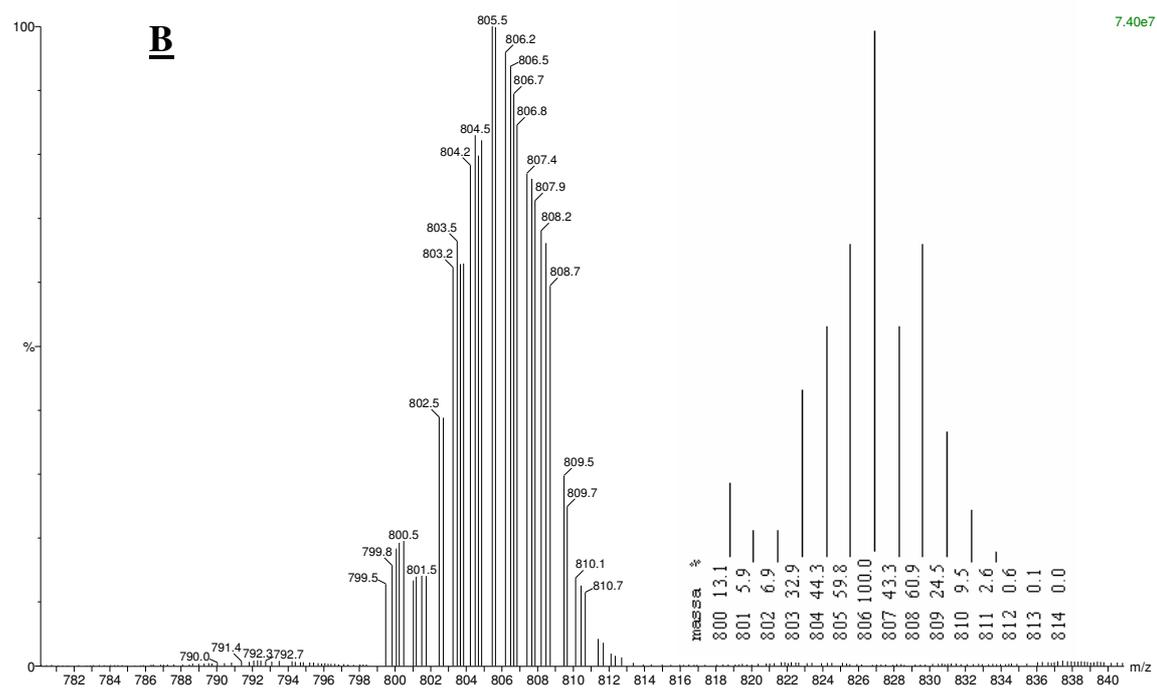
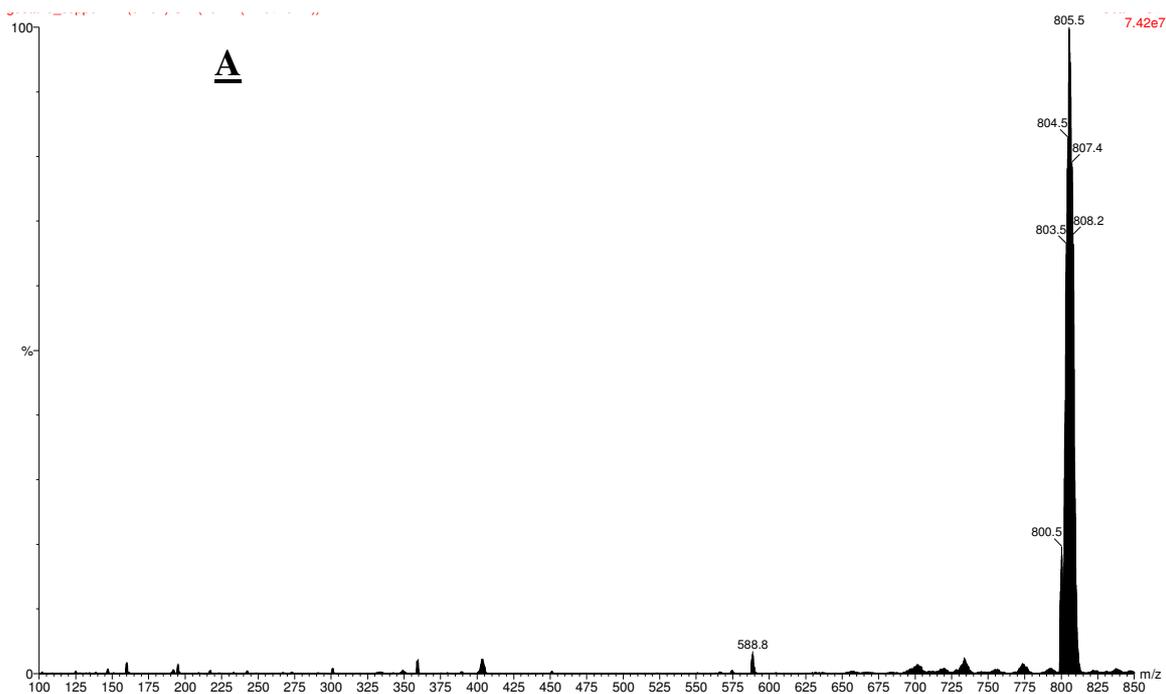


FIGURA B1 - Espectro de massa do $[\text{Ru}(\text{N},\text{S})(\text{S})(\text{NO})(\text{c-dppen})]\text{PF}_6$. (A) região de m/z: 100 a 850. (B) região de m/z: 780 a 840.

APÊNDICE C

TABELA C1 - Dados do cristal e de refinamento das estruturas dos complexos do tipo *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺, P-P = dppe e c-dppen.

	dppe	c-dppen
Fórmula molecular	[C ₅₂ H ₄₈ P ₄ NOCl Ru].2(PF ₆)	C ₅₂ H ₄₄ Cl ₃ NO ₉ P ₂ Ru
Massa molecular	1253,25	1158,18
Grupo espacial / sistema cristalino	P-1 Triclínico	P2 ₁ /n Monoclínico
<i>a</i> /Å	12,6475(3)	10,3296(1)
<i>b</i> /Å	12,8329(2)	13,1923(2)
<i>c</i> /Å	18,3347(6)	18,0597(3)
α°	75,980(1)	---
β°	72,369(1)	97,686(1)°
γ°	66,562(1)	---
Volume da célula, V (Å ³)	2576,66(11)	2438,91(6)
Célula unitária, Z	2	2
Densidade _{calc.} (Mgm ⁻³)	1,615	1,577
Temperatura (K)	120(2)	120(2)
λ/Å	0,71073 (Mo-Kα)	0,71073 (Mo-Kα)
F(000)	1268	1180
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,627	0,677
Tamanho do cristal (mm ³)	0,35 x 0,10 x 0,06	0,25 x 0,17 x 0,16
Limite de θ para coleta de dados	4,14 até 25,00°	3,57 até 25,00°
Faixa de índices	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Reflexões coletadas	16161	15552
Reflexões independentes (R _{int})	8497 (0,0578)	4274 (0,0492)
Coleta até θ = 25° (%)	93,5	99,6
Dados / Parâmetros	8497 / 715	4274 / 325
Correção de absorção	Semi-empírica from equivalents	Semi-empírica from equivalents
R1; wR2 [I > 2σ(I)]	R = 0,0489, R' = 0,1016	R = 0,0310, R' = 0,0773
R1; wR2 (Total)	R = 0,0851, R' = 0,1158	R = 0,0373, R' = 0,0800
S	1,025	1,049
Residual max, min (e Å ⁻³)	0,973; -0,633	0,512; -0,748

TABELA C2 - Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(P-P)₂]²⁺, P-P = dppe e c-dppen.

	dppe		c-dppen
Ru(1)-N(1)	1,774(13)	Ru-N	1,773(6)
Ru(1)-Cl(1)	2,256(3)	Ru-Cl	2,262(2)
Ru(1)-P(2)	2,4473(11)	Ru-P(2)	2,4521(6)
Ru(1)-P(1)	2,4629(11)	Ru-P(1)	2,4543(6)
N(1)-O(1)	1,189(15)	O-N	1,170(7)
Ru(2)-N(2)	1,710(12)		
Ru(2)-Cl(2)	2,282(3)	N-Ru-Cl ⁱ	179,8(4)
Ru(2)-P(3)	2,4784(12)	N ⁱ -Ru-P(2) ⁱ	88,9(3)
Ru(2)-P(4)	2,4706(12)	N-Ru-P(2) ⁱ	91,1(3)
N(2)-O(2)	1,233(14)	Cl ⁱ -Ru-P(2) ⁱ	88,81(4)
		Cl-Ru-P(2) ⁱ	91,19(4)
N(1)-Ru(1)-Cl(1) ⁱ	177,0(7)	N ⁱ -Ru-P(2)	91,1(3)
P(2)-Ru(1)-P(1) ⁱ	98,19(4)	N-Ru-P(2)	88,9(3)
N(1)-Ru(1)-P(2)	87,9(7)	Cl ⁱ -Ru-P(2)	91,19(4)
N(1) ⁱ -Ru(1)-P(2)	92,1(7)	N-Ru-P(1)	89,9(4)
Cl(1)-Ru(1)-P(2)	85,60(9)	Cl ⁱ -Ru-P(1)	90,34(5)

Cl(1) ⁱ -Ru(1)-P(2)	94,40(9)	Cl-Ru-P(1)	89,66(5)
N(1)-Ru(1)-P(2) ⁱ	92,1(7)	Cl-Ru-P(2)	88,81(4)
P(2)-Ru(1)-P(2) ⁱ	180,000(1)	N ⁱ -Ru-P(1) ⁱ	89,9(4)
N(1)-Ru(1)-P(1)	86,2(6)	N-Ru-P(1) ⁱ	90,1(4)
N(1) ⁱ -Ru(1)-P(1)	93,8(6)	Cl ⁱ -Ru-P(1) ⁱ	89,66(5)
Cl(1)-Ru(1)-P(1)	87,90(9)	Cl-Ru-P(1) ⁱ	90,34(5)
P(2)-Ru(1)-P(1)	81,81(4)	P(2) ⁱ -Ru-P(1) ⁱ	81,15(2)
Cl(1)-Ru(1)-P(1) ⁱ	92,10(9)	P(2)-Ru-P(1) ⁱ	98,85(2)
O(1)-N(1)-Ru(1)	177(2)	N ⁱ -Ru-P(1)	90,1(4)
		P(2) ⁱ -Ru-P(1)	98,85(2)
		P(2)-Ru-P(1)	81,15(2)
		O-N-Ru	173,5(10)

APÊNDICE D

TABELA D1 - Dados cristalográficos e de refinamento para os complexos para o complexo *cis*-[RuCl₂(2-pic)(dppb)].

Fórmula molecular	C ₃₄ H ₃₂ Cl ₂ NO ₂ P ₂ Ru
Massa molecular	720,52
Grupo espacial / Sistema cristalino	P2 ₁ /c / Monoclínico
<i>a</i> / Å	11,776(3)
<i>b</i> / Å	9,7820(14)
<i>c</i> / Å	27,277(6)
β/°	100,92(2)
Volume da célula, V (Å ³)	3085,2(11)
Célula unitária, Z	4
Densidade _{calc.} (Mgm ⁻³)	1,551
Temperatura (K)	293(2)
λ/Å	0,71073
F(000)	1468
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,818
Tamanho do cristal (mm ³)	0,05 x 0,2 x 0,09
Limite de θ para coleta de dados	3.04 to 27.51
Faixa de índices	-15 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 11, -35 ≤ l ≤ 30
Reflexões coletadas	18854
Reflexões independentes (R _{int})	6942 (0.0716)
Coleta até θ = 27,51° (%)	97,9
Dados / Parâmetros	6942 / 460
Correção de absorção	nenhuma
R1; wR2 [I>2σ(I)]	R1 = 0,0432, wR2 = 0,0779
R1; wR2 (Total)	R1 = 0,1016, wR2 = 0,0910
S	0,990
Residual max, min (e Å ⁻³)	0,680; -0,679

TABELA D2 - Principais distâncias (Å) e ângulos ($^{\circ}$) de ligação do *cis*-[RuCl₂(2-pic)(dppb)].

Ru-O(1)	2,037(2)	O(1)-Ru-N(1)	79,14(10)
Ru-N(1)	2,138(3)	O(1)-Ru-P(2)	96,54(7)
Ru-P(1)	2,3864(10)	N(1)-Ru-P(2)	173,63(8)
Ru-P(2)	2,3348(10)	O(1)-Ru-Cl(1)	167,04(7)
Ru-Cl(1)	2,3451(11)	N(1)-Ru-Cl(1)	89,98(8)
Ru-Cl(2)	2,3923(9)	P(2)-Ru-Cl(1)	94,86(4)
O(2)-C(46)	1,235(4)	O(1)-Ru-P(1)	85,52(7)
O(1)-C(46)	1,292(4)	N(1)-Ru-P(1)	93,96(8)
P(1)-C(21)	1,821(3)	P(2)-Ru-P(1)	90,34(4)
P(1)-C(54)	1,836(3)	Cl(1)-Ru-P(1)	88,26(4)
P(2)-C(31)	1,828(3)	O(1)-Ru-Cl(2)	91,79(7)
P(2)-C(51)	1,830(3)	N(1)-Ru-Cl(2)	84,51(8)
C(41)-N(1)	1,341(4)	P(2)-Ru-Cl(2)	90,98(3)
N(1)-C(45)	1,338(4)	Cl(1)-Ru-Cl(2)	94,18(4)
C(65)-C(66)	1,401(5)	P(1)-Ru-Cl(2)	177,12(3)

TABELA D3 - Dados cristalográficos e de refinamento para o complexo [Ru(2-pic)₂(dppb)].

Fórmula molecular	C ₄₀ H ₃₄ N ₂ O ₄ PRu
Massa molecular	738,73
Grupo espacial / Sistema cristalino	P2 ₁ /n / Monoclínico
<i>a</i> / Å	15,9360(8)
<i>b</i> / Å	11,4520(7)
<i>c</i> / Å	20,8460(9)
β/°	102,512(3)°
Volume da célula, V (Å ³)	3713,9(3)
Célula unitária, Z	4
Densidade _{calc.} (Mgm ⁻³)	1,321
Temperatura (K)	293(2)
λ/Å	0,71073
F(000)	1516
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,506
Tamanho do cristal (mm ³)	0,1 x 0,1 x 0,04
Limite de θ para coleta de dados	1,47 até 27,42
Faixa de índices	-20 ≤ h ≤ 20, -13 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 26
Reflexões coletadas	15306
Reflexões independentes (R _{int})	8378 [R(int) = 0.1922]
Coleta até θ = 27,42° (%)	99,1
Dados / Parâmetros	8378 / 432
Correção de absorção	nenhuma
R1; wR2 [I>2σ(I)]	R1 = 0,0713, wR2 = 0,1555
R1; wR2 (Total)	R1 = 0,2648, wR2 = 0,2782
S	0,964
Residual max, min (e Å ⁻³)	1,109; -1,510

TABELA D4 - Principais distâncias (Å) e ângulos (°) de ligação do [Ru(2-pic)₂(dppb)].

Ru(1)-O(1)	2,092(7)	O(1)-Ru(1)-O(3)	167,1(3)
Ru(1)-O(3)	2,098(7)	O(1)-Ru(1)-N(1)	91,3(3)
Ru(1)-N(1)	2,115(8)	O(3)-Ru(1)-N(1)	78,0(3)
Ru(1)-N(2)	2,121(8)	O(1)-Ru(1)-N(2)	77,7(3)
Ru(1)-P(1)	2,292(2)	O(3)-Ru(1)-N(2)	93,8(3)
Ru(1)-P(2)	2,300(3)	N(1)-Ru(1)-N(2)	83,8(3)
O(1)-C(26)	1.280(11)	O(1)-Ru(1)-P(1)	100,58(19)
O(2)-C(26)	1.208(12)	O(3)-Ru(1)-P(1)	87,04(19)
O(4)-C(16)	1.223(14)	N(1)-Ru(1)-P(1)	91,4(2)
O(3)-C(16)	1.303(13)	N(2)-Ru(1)-P(1)	174,8(2)
P(1)-C(107)	1.839(11)	O(1)-Ru(1)-P(2)	89,64(19)
P(1)-C(1)	1.878(10)	O(3)-Ru(1)-P(2)	100,4(2)
P(2)-C(207)	1.831(10)	N(1)-Ru(1)-P(2)	174,7(2)
P(2)-C(4)	1.844(10)	N(2)-Ru(1)-P(2)	91,4(2)
N(1)-C(11)	1.350(12)	P(1)-Ru(1)-P(2)	93,49(9)

APÊNDICE E

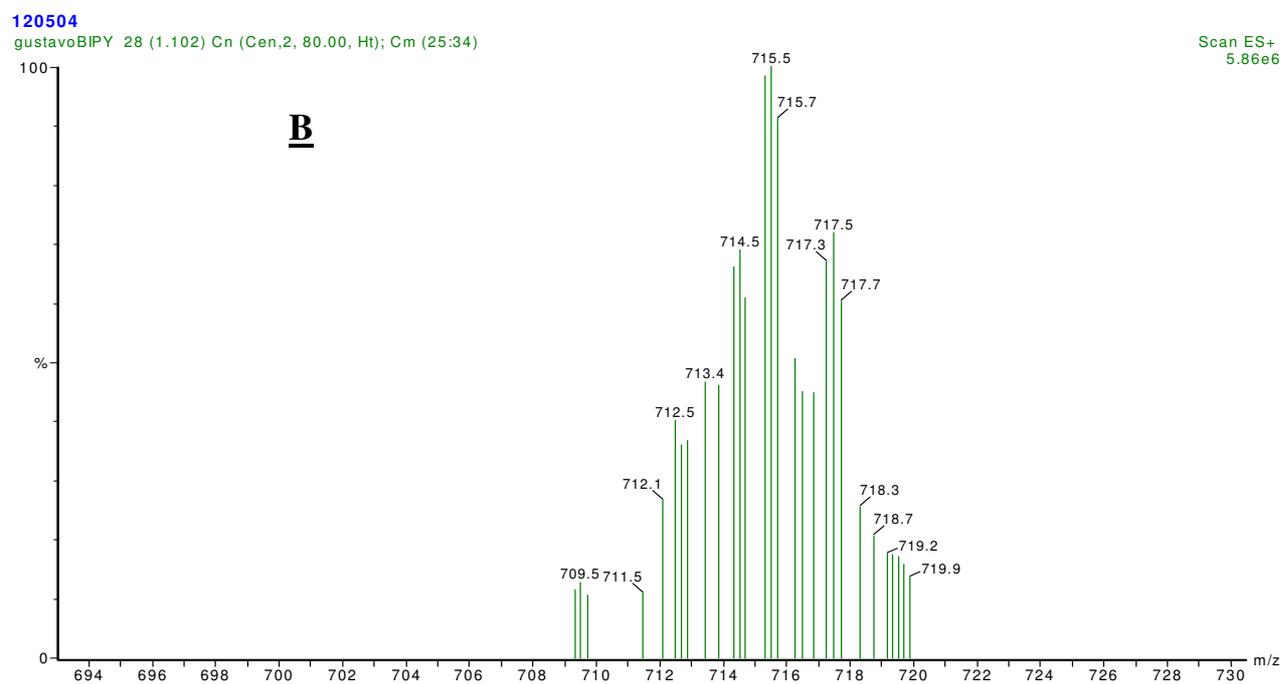
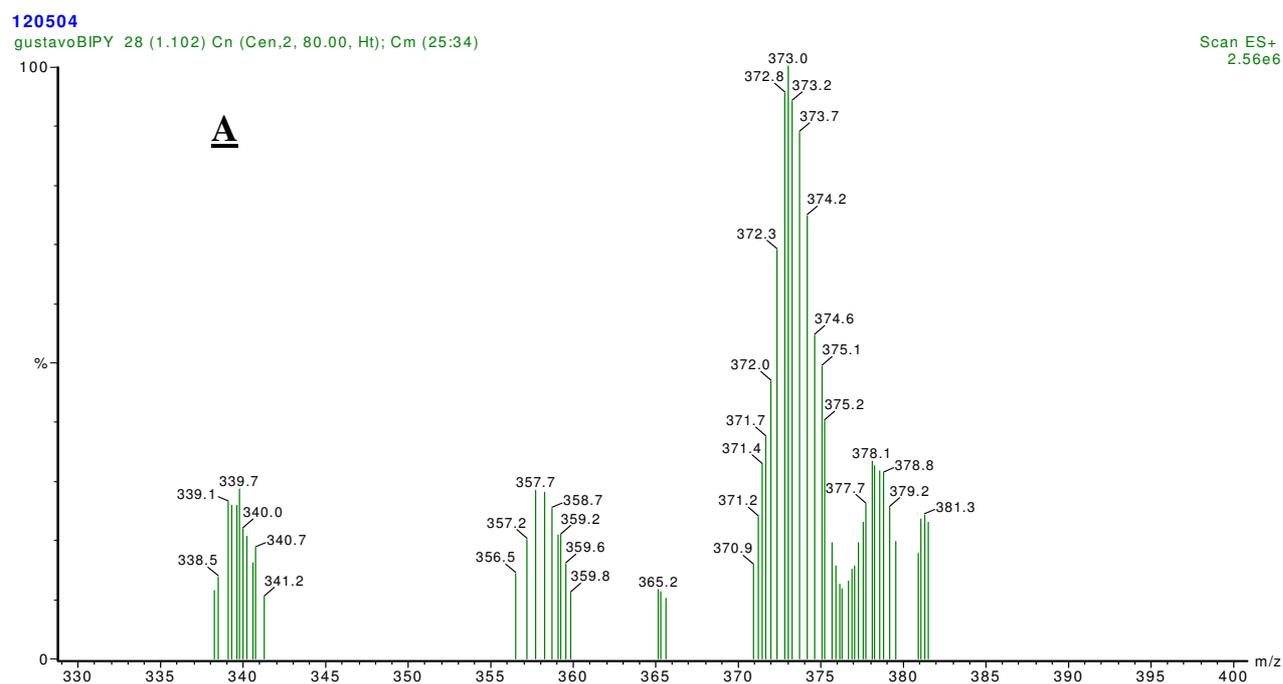


FIGURA E1 - Espectro de massa do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{bipy})]^{2+}$ em CH_2Cl_2 . (A) região de m/z: 330 a 400. (B) região de m/z: 694 a 730.

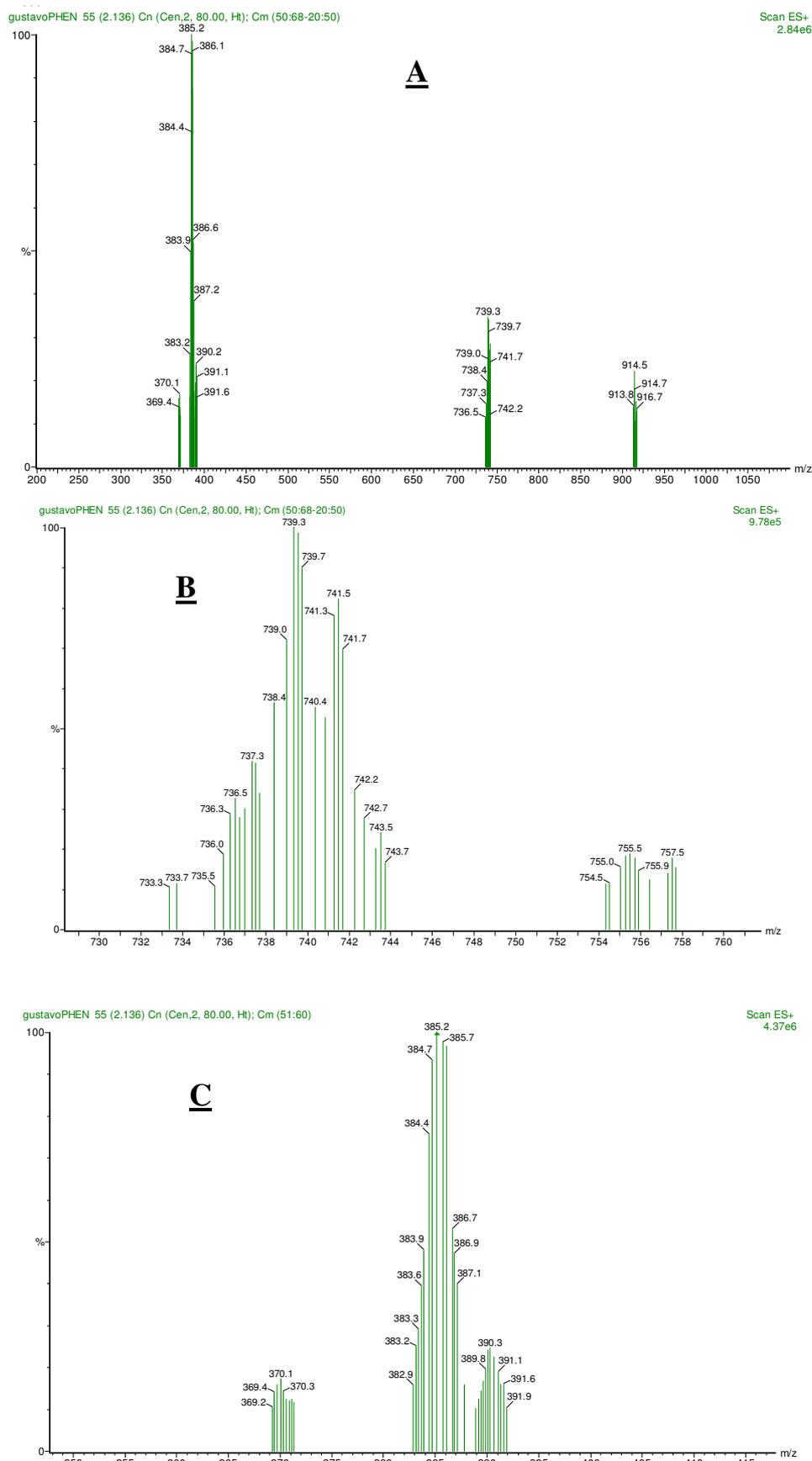


FIGURA E2 - Espectro de massa do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcpe})(\text{phen})]^{2+}$ em CH_2Cl_2 . (A) região de m/z: 200 a 1050. (B) região de m/z: 730 a 760. (C) região m/z: 350 a 415.

ANEXO 1

TABELA AN 1 - Valores de $E_{1/2} \text{NO}^+/\text{NO}^0$ e νNO utilizados para construir os gráficos das figuras 4.55 e 4.135.

Complexo	$E_{1/2}$ (V vs ENH)	NO (cm^{-1})	Referência
A [Ru(SpymMe2- <i>N</i> , <i>S</i>)(SpymMe2- <i>S</i>)(NO)(dppe)] ⁺	-0,168	1850	a
B [Ru(SpymMe2- <i>N</i> , <i>S</i>)(SpymMe2- <i>S</i>)(NO)(c-dppen)] ⁺	-0,108	1860	a
C [Ru(terpy)(pp)(NO)] ³⁺	-0,0335	1858	b
D [Ru(η^2 -phpy)(terpy)(NO)] ²⁺	-0,02	1858	b
E <i>cis</i> -[Ru(acac)(terpy)(NO)] ²⁺	0,256	1914	c
F <i>trans</i> -[RuCl(NO)(bipy) ₂] ²⁺	0,416	1912	c
G [RuCl(NO)(bpydip)] ²⁺	0,34	1920	d
H <i>cis</i> -[Ru(N ₃)(bipy) ₂ (NO)] ²⁺	0,406	1923	c
I [Ru(terpy)(L4)(NO)] ³⁺	0,5515	1932	e
J <i>cis</i> -[RuCl(bipy) ₂ (NO)] ²⁺	0,426	1940	c
K [Ru(terpy)(L3)(NO)] ³⁺	0,5715	1940	e
L [Ru(terpy)(L2)(NO)] ³⁺	0,7315	1941	e
M [Ru(terpy)(dpa)(NO)] ³⁺	0,5815	1945	f
N <i>cis</i> -[Ru(NO ₂)(bipy) ₂ (NO)] ²⁺	0,566	1948	c
O <i>cis</i> -[Ru(bipy) ₂ (NO)(NH ₃)] ²⁺	0,596	1950	c
P [Ru(terpy)(bipy)(NO)] ³⁺	0,686	1952	c
Q [Ru(terpy)(dpk)(NO)] ³⁺	0,60	1960	g
R [Ru(terpy)(L1)(NO)] ³⁺	0,6915	1957	e
S <i>cis</i> -[Ru(bipy) ₂ (4-pic)(NO)] ²⁺	0,738	1950	h
T <i>cis</i> -[Ru(bipy) ₂ (4-acpy)(NO)] ²⁺	0,78	1950	h
U <i>cis</i> -[Ru(bipy) ₂ (py)(NO)] ³⁺	0,766	1953	c
V [Ru(terpy)(pap)(NO)] ³⁺	0,9615	1960	i
X <i>cis</i> -[Ru(bipy) ₂ (CH ₃ CN)(NO)] ²⁺	0,796	1970	c
1 [RuCl(NO)(dcpe)(bipy)] ²⁺	0,3223	1889	j
2 [RuCl(NO)(dcpe)(Me-bipy)] ²⁺	0,2223	1887	j
3 [RuCl(NO)(dcpe)(phen)] ²⁺	0,3423	1891	j

L¹ = 2-2(-piridil)benzoxazol; L² = 2-2(-piridil)benzotiazol

L³ = 2-2(-piridil)benzimidazol; L⁴ = 1-metil-2-(2-piridil)-1*H*-benzimidazol

a) VON POELHSITZ *et al.*, 2005; **b)** HADADZADEH *et al.*, 2001; **c)** DOVLETGLOU *et al.*, 1996; **d)** DE SOUZA *et al.*, 2003; **e)** CHANDA *et al.*, 2005; **f)** CHANDA *et al.*, 2004; **g)** SARKAR *et al.*, 2005; **h)** SAUAIA *et al.*, 2003; **i)** MONDAL *et al.*, 2001; **j)** este trabalho.

TABELA AN 2 - Valores de ΣE_L , $E_{1/2}$ NO^+/NO^0 e νNO utilizados para construir os gráficos das figuras 4.38, 4.40 e 4.41.

Complexo	ΣE_L	$E_{1/2}$ (V vs ENH)	$\nu\text{NO}(\text{cm}^{-1})$	Referência
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(salen)]	-0,45	---	1844	a
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(dmgH) ₂]	-0,22	-0,09	1878	b
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(cyclam)] ²⁺	-0,17	-0,10	1875	c
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(bpydip)] ²⁺	0,45	0,34	1920	a
<i>cis</i> -[Ru(N ₃)(NO)(bipy) ₂] ²⁺	0,74	0,41	1922	d
<i>cis</i> -[RuCl(NO)(bipy) ₂] ²⁺	0,796	0,43	1940	d
<i>cis</i> -[Ru(NO ₂)(NO)(bipy) ₂] ²⁺	1,056	0,57	1948	d
<i>cis</i> -[Ru(NO)(bipy) ₂ (NH ₃)] ³⁺	1,106	0,60	1950	d
<i>cis</i> -[Ru(NO)(bipy) ₂ (4-pic)] ³⁺	1,266	0,74	1950	d
<i>cis</i> -[Ru(NO)(terpy)(bipy)] ³⁺	1,27	0,69	1952	d
<i>cis</i> -[Ru(NO)(bipy) ₂ (Py)] ³⁺	1,286	0,76	1953	d
<i>cis</i> -[Ru(NO)(bipy) ₂ (4-acpy)] ³⁺	1,336	0,78	1950	d
<i>cis</i> -[Ru(NO)(bipy) ₂ (Pz)] ³⁺	1,366	0,84	1950	d
<i>cis</i> -[Ru(NO)(bipy) ₂ (CH ₃ CN)] ³⁺	1,376	0,80	1970	d
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(imiC)] ³⁺	-0,54	-0,30	1913	e
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(H ₂ O)] ³⁺	0,32	-0,15	1912	e
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(imiN)] ³⁺	0,40	-0,12	1923	e
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(L-Hist)] ³⁺	0,42	-0,11	1921	e
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(4-pic)] ³⁺	0,51	-0,008	1934	e
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(4-ClPy)] ³⁺	0,54	0,01	1928	e
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(Py)] ³⁺	0,53	0,01	1931	e
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(nic)] ³⁺	0,56	0,07	1940	e
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(isn)] ³⁺	0,54	0,05	1923	e
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(Pz)] ³⁺	0,61	0,11	1942	e
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(P(OEt) ₃)] ³⁺	0,68	0,13	1909	e
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (NO)(P(OMe) ₃)] ³⁺	0,70	0,160	1940	e

a) DE SOUZA *et al.*, 2003; **b)** BAGATIN & TOMA, 1996; **c)** LANG *et al.*, 2000; **d)** DOVLETGLOU *et al.*, 1996; **e)** TFOUNI *et al.*, 2003.