

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

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS CINÉTICOS DA  
ISOMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS DE Ru(II) CONTENDO  
LIGANTES (X-bipy)  
(X= -H, -NO<sub>2</sub>, -Me, -COOH, -SMe, O=SMe, -Cl, -OMe)”**

**Marcelo Oliveira Santiago\***

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 FAPESP**

**São Carlos - SP  
2004**

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

S235sc

Santiago, Marcelo Oliveira.

Síntese, caracterização e estudos cinéticos da isomerização de compostos de Ru(II) contendo ligantes (X-bipy) ( X=-H, -NO<sub>2</sub>, -Me, - COOH, -SMe, O=SMe, -Cl, -OMe) / Marcelo Oliveira Santiago. -- São Carlos : UFSCar, 2005. 125 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Complexos metálicos. 2. Rutenio. 3. Fosfina. 4. Bipyridinas substituídas. 5. Fotoisomerização. 6. Compostos de coordenação. I. Título.

CDD: 546.3 (20<sup>a</sup>)

***“Na vida nós procuramos os caminhos  
do amor, da felicidade e da santidade  
para chegarmos à realização pessoal,  
profissional e espiritual.”***

À minha esposa Rita Alves Dutra Santiago,  
o apoio, carinho e amor que sempre demonstrou;

Ao meu filho Mateus,  
a principal obra de minha vida;

Aos meus pais e irmãos,  
o incentivo e a força propiciada,

A vocês dedico o meu trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. **Alzir Azevedo Batista** pela oportunidade, amizade, discussões e toda a estrutura e tempo disponibilizado para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Ícaro de Sousa Moreira**, pelo exemplo de pesquisador, amizade, incentivo e interesse em minha formação pessoal.

Ao Prof. Dr. **Cláudio Luis Donnici**, pela colaboração com a síntese dos ligantes substituídos, pela amizade e incentivo, sempre com muita luz.

Ao Prof. Dr. **Eduardo Ernesto Castellano** e Prof. Dr. **Javier Ellena** pela atenção dispensada na resolução e tratamentos dos cristais obtidos.

Ao Prof. **Dr. Douglas Wagner Franco** pela cessão de seu laboratório para os experimentos fotoquímicos e análises por ressonância paramagnética eletrônica.

À Dra. **Rose Maria Carlos** pela amizade, discussões e ajuda dispensada para o estudo cinético e fotoquímico da reação de isomerização.

Aos amigos do Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos (LERCI): **Alberth, Alexandre, Alexandre Valeta, André, Andrey, Bianca, Carol, Eidi, Eliana, Fernanda, Fernando, Gustavo, Irineu, Karen, Karina, Kátia, Kikuti, Lincoln, Luis, Makoto, Márcio, Melchior, Mônica, Patrícia, Queite, Renata, Rita, Rodrigo, Rose, Tatiane, Túlio e Valdemir**, pelo clima de amizade, discussão científica e descontração, aos quais facilitam o trabalho e a convivência.

Aos amigos do grupo de **Bioinorgânica** da Universidade Federal do Ceará (UFC): **Ana Lúcia, Eduardo, Euriberto, Flávia, Idalina, Izaura, Jackson, José Carlos e Luizinho**, pelo interesse, amizade e disponibilidade.

Aos técnicos da Universidade Federal de São Carlos sempre prestativos, em especial **Ademir, Luciana e Paulo**. Às secretárias da pós-graduação: **Ariane, Cristina e Luciani**, por oferecerem sua simpatia e atenção em todos os momentos.

Aos colegas de República, **Aloísio, Glauco, Luis, Neuri, Rafael, Carlos André, Igor, Marcelo Zampieri e Odisney** pela convivência e amizade em todos os momentos.

Aos amigos do movimento das equipes de Nossa Senhora, **Bete e Beto, Bia e Maurício, Lúcia e Rogério, Sirley e Paulo, Ana e Jorge, Silvio e Fátima, Dayse e Walter**, com quem aprendi a importância da família, de Deus e da

verdadeira amizade na vida.

À **Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)**, através do **Programa de Pós-Graduação em Química (PPG-Q)** e de seus professores, principalmente, Prof. Dr. **Antônio Gilberto Ferreira**, Profa. Dra. **Clélia Mara de Paula Marques**, Prof. Dr. **Edson Rodrigues Filho**, Prof. Dr. **Edward Ralph Dockal**, Prof. Dr. **João Batista Fernandes**, Prof. Dr. **Paulo César Vieira**, Profa. Dra. **Quézia Bezerra Cass** e Prof. Dr. **Romeu Cardoso Rocha Filho** pelos ensinamentos, exemplos de pesquisadores e discussões.

À **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)**, pela bolsa concedida e auxílio financeiro dado a esta pesquisa.

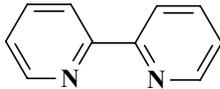
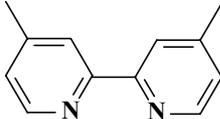
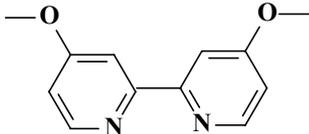
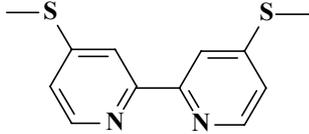
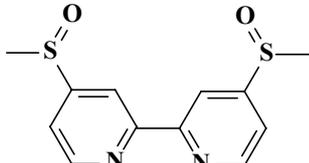
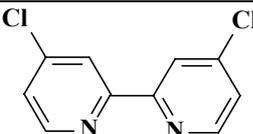
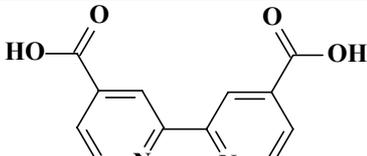
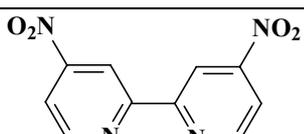
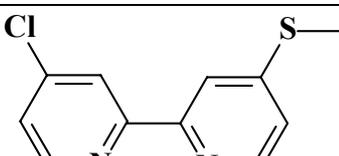
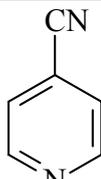
## SUMÁRIO

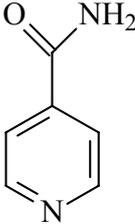
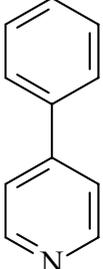
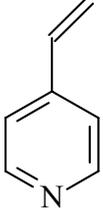
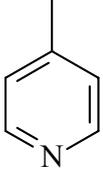
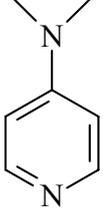
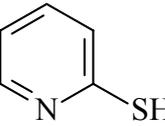
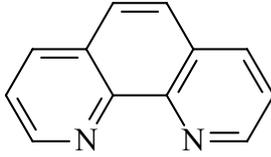
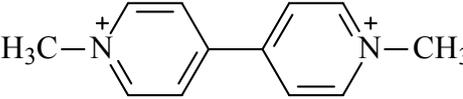
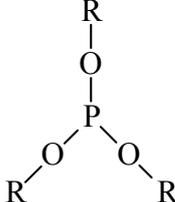
1 – INTRODUÇÃO .....	1
1.1 – ESTRUTURA E LIGAÇÃO EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO .....	1
1.2 – ASPECTOS DO RUTÊNIO .....	2
1.3 – LIGANTES FOSFÍNICOS .....	3
1.4 – LIGANTES N-HETEROCÍCLICOS .....	4
1.5 - INFLUÊNCIA DOS LIGANTES .....	8
2 – OBJETIVOS .....	12
3 – PARTE EXPERIMENTAL .....	13
3.1 – OBTENÇÃO DE ATMOSFERA INERTE .....	13
3.2 – SOLVENTES ORGÂNICOS .....	13
3.3 – REAGENTES e SOLUÇÕES .....	13
3.4 – SÍNTESES .....	15
3.4.1 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS MONONUCLEARES .....	15
3.4.1.1 – SÍNTESE DOS PRECURSORES .....	17
3.4.1.2 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS DO TIPO $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-bipy})$ , X = H, Me, $\text{NO}_2$ , OMe, SMe, MeSO, Cl, COOH .....	18
3.4.1.3 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS DO TIPO $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})$ , X = H, Me, $\text{NO}_2$ , OMe, SMe, MeSO, Cl, COOH .....	18
3.4.1.4 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE $\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{X-bipy})$ , X = H, Me .....	18
3.4.1.5 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS $[\text{Ru}(\text{X-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ , X = H, Me, OMe, SMe .....	19
3.4.2 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS POLINUCLEARES .....	19
3.4.2.1 – SÍNTESE DOS $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeS-bipy})]_2[\mu\text{-RuCl}_2(\text{P-P})]$ .....	19
3.4.2.2 – SÍNTESE DO $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_2[\mu\text{-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$ .....	20
3.4.2.3 – SÍNTESE DO $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bipy})_3]$ .....	20
3.5 – EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS .....	20
3.6 – TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS .....	22
4 – CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES .....	28
4.1 – SÍNTESE .....	28
4.2 – ESPECTROS VIBRACIONAIS DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO .....	30
4.3 – ESPECTROS ELETRÔNICOS .....	37
4.4 – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR .....	39
4.5 – DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE IONIZAÇÃO (pKa) .....	42

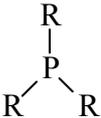
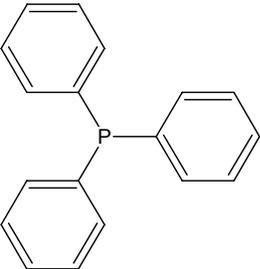
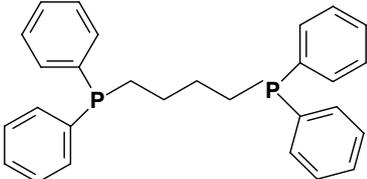
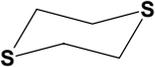
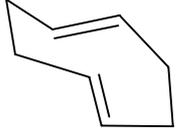
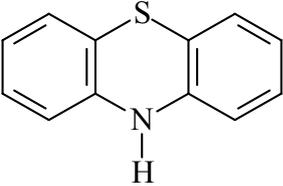
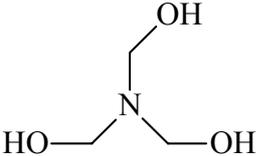
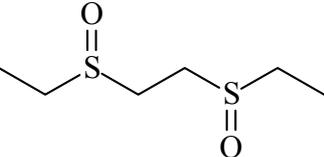
5 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS FOSFÍNICOS.....	46
5.1 – SÍNTESE .....	46
5.2 – ANÁLISE ELEMENTAR.....	48
5.3 – ELETROQUÍMICA .....	49
5.4 – ESPECTROS ELETRÔNICOS .....	57
6 – ESTRUTURAS DOS COMPOSTOS FOSFÍNICOS .....	61
6.1 – ESPECTROS RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR <sup>31</sup> P .....	61
6.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	65
7 – REAÇÃO DE FOTOISOMERIZAÇÃO .....	70
7.1 – ESTUDO DAS REAÇÕES SECUNDÁRIAS .....	70
7.2 – ESTUDO DOS PARÂMETROS FOTOQUÍMICOS DA REAÇÃO .....	71
7.3 – PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ..	74
7.4 – ESTUDO DA SOLVÓLISE DO COMPLEXO RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy).....	76
7.5 – CONSTANTE DE VELOCIDADE PARA A SÉRIE DE COMPLEXOS RuCl <sub>2</sub> (dppb)(X-bipy) .....	78
7.6 – PROPOSTA DE MECANISMO .....	80
8 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS BIPYRIDÍNICOS, NÃO CONTENDO FOSFINAS EM SUAS ESTRUTURAS.....	83
8.1 – SÍNTESE .....	83
8.2 – ANÁLISE ELEMENTAR.....	85
8.3 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR <sup>1</sup> H.....	85
8.4 – ELETROQUÍMICA .....	90
9 – CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS POLINUCLEARES .....	92
9.1 – COMPLEXOS TRINUCLEARES, [RuCl <sub>2</sub> (P-P)(MeS-bpy)] <sub>2</sub> {μ-[RuCl <sub>2</sub> (P-P)]}..	92
9.2 – COMPLEXO [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO)] <sub>2</sub> [μ-RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bpy)].2DMF .....	102
9.3 – COMPLEXO [RuCl <sub>2</sub> (dppb)] <sub>3</sub> [μ-Ru(MeSO-bipy)] <sub>3</sub> (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> .....	106
10 – CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	110
11 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	113

## LISTA DE ABREVIACOES, SÍMBOLOS E ESTRUTURAS

ACN	acetonitrila
<i>c, t</i>	cis, trans (cloros, fósforos)
dmf	N,N'-dimetilformamida
dmsO	dimetilsulfóxido
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico
$E_{pc}$	Potencial de pico catódico
EtOH	etanol
HNP	Potencial medido na metade da neutralização
$I_{pa}$	Corrente de pico anódico
$I_{pc}$	Corrente de pico catódico
Im	Imidazol
ISC	Cruzamento entre sistemas
J	Constante de acoplamento
M	átomo de metal central em um complexo
MeOH	Metanol
MLCT	Transferência de carga metal – ligante
nbd	norbornadieno
$^{31}P\{^1H\}$	Fósforo desacoplado de próton
Ph	Fenil, $C_6H_5$
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
t	tempo
<i>t</i>	trans (cloros)
TMS	tetrametilsilano
X-bipy	bipiridina substituída
X-py	piridina substituída
$\Delta$	Variação
$\delta$	deslocamento químico
$\epsilon$	Absortividade molar
$\Phi$	Rendimento quântico
$\lambda$	Comprimento de onda (nm)
$\nu$	Freqncia de estiramento
$\sigma$	Parâmetros de Hammett
$\Delta H^*$	Entalpia de ativação
$\Delta S^*$	Entropia de ativação

Nome	Abreviatura	Estrutura
2,2'-bipiridina	bipy	
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina	Me-bipy	
4,4'-dimetóxi-2,2'-bipiridina	MeO-bipy	
4,4'-dimetiltio-2,2'-bipiridina	MeS-bipy	
4,4'-dimetilsulfóxido-2,2'-bipiridina	MeSO-bipy	
4,4'-dicloro-2,2'-bipiridina	Cl-bipy	
4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina	COOH-bipy	
4,4'-dinitro-2,2'-bipiridina	NO <sub>2</sub> -bipy	
4-Cloro-4'-Metiltio-2,2'-bipiridina	Cl, MeS-bipy	
piridina	py	
4-ciano-piridina	4-CNpy	

4-nicotinamida	4-CONH <sub>2</sub> py	
4-fenil-piridina	4-Phpy	
4-vinil-piridina	4-Vpy	
4-picolina	4-Mepy	
4-(dimetilamino)piridina	4-NMe <sub>2</sub> py	
2-mercaptopiridina	pyS	
1,10-fenantrolina	phen	
Metilviológeno	MV	
Fosfitos	P(OR) <sub>3</sub>	

Fosfinas	$PR_3$	
Trifenilfosfina	$PPh_3$	
1,4-bis(difenilfosfino)butano	dppb	
1,4-ditiano	dt	
1,5-Ciclooctadieno	COD	
Fenotiazina	PTZ	
Trietanolamina	TEOA	
1,2-bis(etilsulfinil)etano	BESE	

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 4.1 - Propriedades das ligações C - H para compostos orgânicos .....	31
TABELA 4.2 - Atribuição das frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos ligantes bipyridínicos, X-bipy, nos espectros de absorção do infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	35
TABELA 4.3 – Atribuições das frequências vibracionais das bandas características dos grupos substituintes nos ligantes bipyridínicos, X-bipy, nos espectros de absorção na região do infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	36
TABELA 4.4 – Atribuição das bandas dos espectros eletrônicos dos ligantes bipyridínicos, em diclorometano: $\lambda_{\text{max}}$ ; $\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ .....	38
TABELA 4.5 - Atribuições dos espectros de RMN $^{13}\text{C}$ e $^1\text{H}$ dos ligantes bipyridínicos em $\text{CDCl}_3$ .....	41
TABELA 4. 6 - Extrapolação dos valores de pKa de Tsai para o meio aquoso .....	44
TABELA 4.7 - Valores de HNP e pKa para os ligantes bipyridínicos.....	45
TABELA 5.1 - Dados de microanálise para complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-bipy})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$ ; experimental (calculado).....	48
TABELA 5. 2 - Valores dos potenciais formais para complexos contendo grupos fosfínicos e bipyridinas substituídas em PTBA 0,1 mol / L em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ vs Ag / AgCl .....	50
TABELA 5.3 - Valores dos potenciais formais para compostos com piridinas, em PTBA 0,1 mol / L em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ vs Ag / AgCl.....	50
TABELA 5.4 - Potenciais redox dos complexos do tipo c- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ , em PTBA 0,1 mol / L em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ vs Ag / AgCl.....	51
TABELA 5.5 - Dados sobre a redução do ligante coordenado nos complexos do tipo t- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$ , em PTBA 0,1 mol / L em $\text{CH}_3\text{CN}$ vs Ag / AgCl.....	53
TABELA 5.6 - Espectros eletrônicos dos compostos c,t- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-bipy})]$ e t- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$ em diclorometano, $\lambda_{\text{max}}$ ( $\log \epsilon$ ) .....	59
TABELA 6.1 - Dados de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{X-bipy})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	63
TABELA 6.2 - Dados de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos contendo ligantes X-py em $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .....	64
TABELA 6.3 - Dados cristalográficos e refinamento dos complexos cis- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-bipy})]$ .....	66

TABELA 6.4 - Distâncias interatômicas para os complexos cis-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (X-bipy)] .....	67
TABELA 6.5 - Ângulos entre as ligações atômicas para os complexos cis- [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (X-bipy)].....	69
TABELA 7.1 - Dados de rendimento quântico em diferentes condições para reação de fotoisomerização do complexo t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)] em trinta minutos de reação .....	72
TABELA 7.2 - Constantes de velocidade em diferentes temperaturas e parâmetros de ativação para a reação de fotoisomerização do complexo t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)] em diclorometano.....	75
TABELA 7.3 - Constantes de velocidade da reação de fotoisomerização para os complexos do tipo [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(X-bipy)], C = 1,0 x 10 <sup>-3</sup> mol.L <sup>-1</sup> sob incidência de luz solar, em PTBA 0,1 mol / L em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> vs Ag / AgCl , T= 25° ± 1° C .....	78
TABELA 8.1 - Dados de microanálise para complexos do tipo t-[RuCl <sub>2</sub> (X-bipy)(COD)] e [Ru(X-bipy) <sub>3</sub> ]A <sub>2</sub> , em que A pode ser Cl <sup>-</sup> ou PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ; experimental (calculado).....	85
TABELA 8.2 - Valores de RMN <sup>1</sup> H para [RuCl <sub>2</sub> (COD)(X-bipy)] em CDCl <sub>3</sub> (ppm) .....	86
TABELA 8.3 – Deslocamentos químicos de RMN de <sup>1</sup> H para complexos com fórmula geral [Ru(X-bipy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> .....	86
TABELA 8.4 - Valores de potenciais formais de meia-onda para complexos de formula geral [RuCl <sub>2</sub> (COD)(X-bipy)] e [Ru(X-bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> , em PTBA 0,1 mol / L em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> vs Ag / AgCl .....	91
TABELA 9.1 - Dados cristalográficos e refinamento do complexo [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(1,4-dt)]. .....	94
TABELA 9.2 - Principais distâncias interatômicas (Å ) do complexo [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(dt)]	95
TABELA 9.3 - Principais ângulos entre as ligações interatômicas (°) do complexo [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(dt)] .....	95
TABELA 9.4 - Dados de microanálise para compostos trinucleares e complexos contendo o 1,4-ditiano; experimental (calculado).....	95
TABELA 9.5 - Dados de caracterização dos compostos trinucleares e de compostos precursores contendo o ligante 4,4'-di(metil)tió-2,2'-bipiridina e compostos contendo o ligante 1,4-ditiano. ....	96
TABELA 9.6 - Microanálise do [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CO)] <sub>2</sub> [μ-RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bpy)].2dmf; experimental (calculado) .....	102

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Representação das interações metal-ligante: 1, ligação $\sigma$ ; 2, retrodoação $\pi$ .....	1
FIGURA 1.2 - Esquema para a redução fotoquímica da H <sub>2</sub> O, utilizando [Ru(bipy) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup> ..5	5
FIGURA 1.3 - Esquema do funcionamento de uma célula solar com um sensibilizador7	7
FIGURA 1.4 - Sistemas supramoleculares: a) linear; b) cíclico; c) complementar direto; d) complementar indireto.....	7
FIGURA 1.5 - Ângulos de cone para fosfinas: a) Simétricas; b) Quirais.....	8
FIGURA 1.6 - Correlações entre o potencial redox do centro metálico e o pKa do ligante piridínico para os complexos: a) [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (X-py)]; b) [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(X-py)].....	10
FIGURA 1.7 - Correlações entre distância Ru - P e deslocamento químico de fósforo em sistemas contendo: a) a bifosfina dppb, em que os pontos no gráfico representam os compostos: a [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(PPh <sub>3</sub> )], b c-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(phen)], c c-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)], d t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(py) <sub>2</sub> ], e [Ru <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (dppb) <sub>2</sub> (dmsu)], f [RuCl <sub>2</sub> (nbd)(dppb)], g [Ru(dppb)(ACN) <sub>4</sub> ][PF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> , h [RuCl(dppb)(C <sub>7</sub> D <sub>8</sub> )][PF <sub>6</sub> ]; b) as bifosfinas P - P = Ph <sub>2</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> PPh <sub>2</sub> , com n = 2 – 4, em que os pontos no gráfico representam os sistemas: (■) [Ru(P-P)(pyS) <sub>2</sub> ], com pyS = 2-mercaptopiridina; (●) fac-[RuCl <sub>3</sub> (P-P)(NO)] .....	11
FIGURA 3.1 – Esquema geral de síntese dos complexos mononucleares .....	16
FIGURA 3.2 - Determinação dos parâmetros eletroquímicos em voltametria cíclica...22	22
FIGURA 3.3 - Determinação dos parâmetros eletroquímicos em um voltamograma de pulso diferencial: a) Varredura anódica, b) Varredura catódica. ....	22
FIGURA 4.1 - Representação da formação do dímero de ácidos carboxílicos.....	32
FIGURA 4.2 - Diagramas representativos das transições observadas nos ligantes bipyridínicos. ....	38
FIGURA 4.3 - Espectros de RMN <sup>13</sup> C e <sup>1</sup> H da 2,2'-bipyridina em CDCl <sub>3</sub> .....	39
FIGURA 4.4 - Efeito de grupos retiradores de elétrons na densidade eletrônica dos carbonos do anel aromático .....	39
FIGURA 4.5 - Correlações entre valores de potenciais na metade da neutralização ( $\Delta$ HNP) com o pKa conhecido de compostos nitrogenados.....	43
FIGURA 4.6 - Curva da titulação potenciométrica da 4,4'-di(metóxi)-2,2'-bipyridina, mostrando o volume de equivalência (V <sub>eq</sub> ) e o potencial correspondentes na metade da neutralização (HNP) .....	44

FIGURA 5.1 – Voltametria cíclica (a) e voltametria de pulso diferencial (b), do complexo trans-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(Me-bipy)], em PTBA 0,1 mol / L em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> vs Ag / AgCl. ....	49
FIGURA 5.2 - Correlações entre potenciais redox (tabela 5.2) dos complexos [RuCl <sub>2</sub> (P-P)(X-bipy)] com a basicidade do ligante livre (pKa), em que X-bipy = bipyridina substituída, em que P – P; a) c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(X-bipy)]; b) t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(X-bipy)] .....	52
FIGURA 5.3 – Voltametria cíclica do complexo t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeO-bipy)] na faixa negativa do voltamograma, em PTBA 0,1 mol / L em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> vs Ag / AgCl .....	54
FIGURA 5.4 - Correlações dos potenciais de redução dos ligantes coordenados com seus respectivos valores de pKa em complexos de formula [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(X-bipy)]: (a) primeira redução; (b) Segunda redução.....	55
FIGURA 5.5 - Correlação da diferença entre os potenciais de redução dos ligantes coordenados com seus respectivos valores de pKa .....	56
FIGURA 5.6 - Espectros eletrônicos em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> dos compostos: a) c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeS-bipy)]; b) t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bipy)] .....	58
FIGURA 5.7 - Correlações entre pKa dos ligantes bipyridínicos e os comprimentos de onda (λ) das transições de transferência de carga para os complexos: a) c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (X-bipy)]; b) t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(X-bipy)]. .....	59
FIGURA 5.8 - Correlações entre potenciais redox dos processos Ru <sup>III/II</sup> e as energias das transições de transferência de carga para os complexos: a) c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (X-bipy)]; b) t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(X-bipy)] .....	60
FIGURA 6.1 - Ressonância magnética nuclear <sup>31</sup> P em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> dos compostos: (a) [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeS-bipy)]; (b) [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bipy)]. .....	61
FIGURA 6.2 - Possíveis geometrias de: a) [RuCl <sub>2</sub> (P-P)(N-N)]; b) [RuCl <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> (N-N)], em que P = monofosfina, P – P = bifosfina e N – N = bipyridina substituída. ....	62
FIGURA 6.3 - Ressonância magnética nuclear de <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} do complexo c – [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bipy)] em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	62
FIGURA 6.4 - Possíveis geometrias de: a) [RuCl <sub>2</sub> (P – P)(N) <sub>2</sub> ]; b) [RuCl <sub>2</sub> (P) <sub>2</sub> (N) <sub>2</sub> ], em que P = monofosfina, P – P = bifosfina e N = piridina substituída.....	63
FIGURA 6.5 - Estruturas cristalográficas dos complexos: a) c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Me-bipy)]; b) c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeS-bipy)]; c) c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl,MeS-bipy)] .....	65
FIGURA 6.6 - Correlação entre distância Ru – P e deslocamentos químicos dos respectivos fósforos em compostos contendo a trifenilfosfina ou a dppb.....	68

- FIGURA 7.1 – Monitoramento de uma solução do complexo t-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)], sob proteção da luz, durante 12 horas por: a) Espectroscopia eletrônica em diclorometano; b) Voltametria de pulso diferencial em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs Ag / AgCl .....70
- FIGURA 7.2 - Monitoramento de uma solução do complexo c-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)], sob incidência de luz branca durante 2 horas por: a) Espectroscopia eletrônica em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; b) Voltametria de pulso diferencial, em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs Ag / AgCl.....71
- FIGURA 7.3 - Monitoramento da reação de fotoisomerização do composto t-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] (2,1 x 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>) em diclorometano, sob luz incidente de comprimento de onda de 370 nm a 298K .....71
- FIGURA 7.4 – Sugestão de diagramas do tipo de Jablonski para os compostos: a) [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>; b) [RuCl<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>].....73
- FIGURA 7.5 - Espectro de absorção e emissão do complexo t-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] em etanol – metanol (4:1) a 77 K com comprimento de onda de excitação a 290 nm .....73
- FIGURA 7.6 – Sugestão de diagrama de Jablonski para o complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)].....74
- FIGURA 7.7 - Dependência da temperatura sobre a velocidade de isomerização em diclorometano: a) Gráfico de Arrhenius; b) Gráfico de Eyring .....75
- FIGURA 7.8 - Acompanhamento da condutividade de complexos do tipo trans-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(X-bipy)] em acetonitrila por 24 horas.....76
- FIGURA 7.9 - RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} do complexo obtido da solvólise do t-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] em metanol: a) sem incidência de luz; b) com incidência de luz.....77
- FIGURA 7.10 - Possíveis isômeros obtidos na solvólise do t-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] em metanol .....78
- FIGURA 7.11 - Monitoramento da reação de fotoisomerização por voltametria de pulso diferencial do complexo t-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] (C = 1,0 x 10<sup>-3</sup> M) sob incidência de luz branca, em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs Ag / AgCl (T = 25° ± 1° C)..79
- FIGURA 7.12 - Correlações entre constantes de velocidade da reação de isomerização dos complexos t-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(X-bipy)] com: (a) pKa do ligantes X-bipy; (b) potencial redox do centro Ru(II) nos complexos .....79
- FIGURA 7.13 - Mecanismo dissociativo para isomerização de complexos octaédricos .....80

FIGURA 7.14 - Mecanismo de rearranjo intramolecular ( <i>Twist</i> ) para isomerização de complexos octaédricos.....	81
FIGURA 7.15 - Mecanismo de isomerização para o complexo t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)]..	82
FIGURA 8.1 - Curvas de acompanhamento cinético da reação de formação: a) [Ru(bipy) <sub>2</sub> (Im) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ; b) [Ru(bipy) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )(Im)] <sup>2+</sup> .....	84
FIGURA 8.2 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do complexo [RuCl <sub>2</sub> (COD)(bipy)] em CDCl <sub>3</sub> .....	87
FIGURA 8.3 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do complexo [RuCl <sub>2</sub> (COD)(Me-bipy)] em CDCl <sub>3</sub> .	87
FIGURA 8.4 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do complexo [Ru(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> em D <sub>2</sub> O.....	88
FIGURA 8.5 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do complexo [Ru(Me-bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> em (CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	88
FIGURA 8.6 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do complexo [RuCl <sub>2</sub> (MeO-bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> em D <sub>2</sub> O .	89
FIGURA 8.7 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H do complexo [Ru(MeS-bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> em CDCl <sub>3</sub> ...	89
FIGURA 8.8 - Voltamogramas cíclicos referentes aos complexos, em PTBA 0,1 mol / L em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> vs Ag / AgCl: a) [RuCl <sub>2</sub> (COD)(bipy)]; b) [RuCl <sub>2</sub> (COD)(Me-bipy)] .....	90
FIGURA 8.9 - Voltamogramas cíclicos dos complexos, em PTBA 0,1 mol / L em ACN vs Ag / AgCl: a) [Ru(bipy) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> ; b) [Ru(bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> . .....	90
FIGURA 8.10 - Voltamogramas cíclicos dos complexos em PTBA 0,1 mol / L em CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> vs Ag/AgCl: a) [Ru(Me-bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ; b) [Ru(MeO-bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ; c) [Ru(MeS-bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> , em acetonitrila; PTBA 0,1 mol / L vs Ag / AgCl .....	91
FIGURA 8.11 - Correlação entre potencial redox dos complexos [Ru(X-bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> com a basicidade do ligante livre (pKa), em que X-bipy = biperidina substituída .....	91
FIGURA 9.1 - Estruturas dos trimeros de fórmula, a) [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeS-bpy)] <sub>2</sub> {μ-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; b) [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeS-bpy)] <sub>2</sub> {μ-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)]}; c) [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bpy)] <sub>2</sub> {μ-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; d) [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bpy)] <sub>2</sub> {μ-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)]} .....	92
FIGURA 9.2 - Estrutura cristalográfica do complexo [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(1,4-dt)] .....	93
FIGURA 9.3 - Estruturas do 1,4-ditiano: a) Barco; b) Cadeira .....	93
FIGURA 9.4 - Estruturas possíveis para os compostos contendo o 1,4-ditiano: a) c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dt)]; b)t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(dt)] .....	97
FIGURA 9.5 - Espectros de ressonância magnética nuclear de <sup>31</sup> P dos compostos, em diclorometano: (a) [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (dt)]; (b) [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(dt)]; (c) [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeS-bipy)] <sub>2</sub> [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; (d) [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeS-bipy)] <sub>2</sub> [RuCl <sub>2</sub> (dppb)]; (e) [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bipy)] <sub>2</sub> [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; (f) [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bipy)] <sub>2</sub> [RuCl <sub>2</sub> (dppb)] .....	100

- FIGURA 9.6. Voltametrias cíclicas dos compostos, em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs Ag / AgCl: (a) [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dt)]; (b) [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(dt)]; (c) [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeS-bipy)]<sub>2</sub>[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; (d) [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeS-bipy)]<sub>2</sub>[RuCl<sub>2</sub>(dppb)]; (e) [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bipy)]<sub>2</sub>[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; (f) [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bipy)]<sub>2</sub>[RuCl<sub>2</sub>(dppb)]. No gráfico são atribuídos os processos, em que Ru<sub>N</sub> representa o centro metálico ligado à átomos de nitrogênio e Ru<sub>S</sub> representa o centro metálico ligado à átomos de enxofre..... 101
- FIGURA 9.7 - Ressonância magnética nuclear <sup>1</sup>H, na faixa de δ 2,0 a 3,0 ppm do complexo [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)]<sub>2</sub>[μ-RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bpy)] em clorofórmio deuterado ..... 103
- FIGURA 9.8 - RMN <sup>31</sup>P [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)]<sub>2</sub>[μ-RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bpy)] em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> . 103
- FIGURA 9.9 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo trinuclear [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)]<sub>2</sub>[μ-RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bpy)], em pastilha de KBr ..... 104
- FIGURA 9.10 – a) Voltamograma cíclico; b) Voltamograma de pulso diferencial do complexo [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)]<sub>2</sub>[μ-RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bpy)], em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs Ag / AgCl ..... 105
- FIGURA 9.11 - Estrutura do composto [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)]<sub>2</sub>[μ-RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bpy)] ..... 105
- FIGURA 9.12 - Espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de 700 a 1300 cm<sup>-1</sup>, do complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>3</sub>[μ-Ru(MeSO-bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> em KBr ..... 106
- FIGURA 9.13 - Ressonância magnética nuclear <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} do complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>3</sub>[μ-Ru(MeSO-bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ..... 107
- FIGURA 9.14 - Espectro de ressonância magnética nuclear <sup>1</sup>H, na faixa de 0,8 a 3,8 ppm, do complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>3</sub>[μ-Ru(MeSO-bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO ..... 108
- FIGURA 9.15 - Voltametria de pulso diferencial do [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>3</sub>[μ-Ru(MeSO-bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>3</sub>CN vs Ag / AgCl, mostrando as relações entre as áreas relativas a cada processo redox ..... 109
- FIGURA 9.16 - Provável estrutura do complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>3</sub>[μ-Ru(MeSO-bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ..... 109
- FIGURA 10. 1 – Estrutura de uma porfirina polimetálica obtida ..... 111

## RESUMO

### SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS CINÉTICOS DA ISOMERIZAÇÃO DE COMPOSTOS FOSFÍNICOS DE Ru(II) CONTENDO LIGANTES X - bipy (X= -H, -NO<sub>2</sub>, -Me, -COOH, -SMe, O = SMe, -Cl, -OMe)

A síntese de compostos de coordenação contendo bipyridinas substituídas e a influência dos grupos substituintes nas propriedades físicas e químicas destes compostos foram estudadas neste trabalho.

Compostos mistos do tipo [RuCl<sub>2</sub>(P - P)(X - bipy)] foram sintetizados, onde X - bipy representa a bipyridina substituída e P - P = trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb). A caracterização dos compostos demonstrou a obtenção de diferentes isômeros dependendo da fosfina utilizada. O isômero obtido para compostos com trifenilfosfina apresenta uma estrutura com os grupos fosfínicos em posição trans. Para os complexos isolados com a bifosfina, a dppb é observada em posição trans às espécies nitrogenadas. As propriedades espectroscópicas e eletroquímicas desses compostos mostraram dependência com o grupo substituinte X da bipyridina, demonstrada pelos estudos de correlação linear com o valor de pKa destes ligantes. Neste sentido, os valores de pKa, determinado para as bipyridinas substituídas, ilustra que grupos retiradores de elétrons tornam os átomos de nitrogênio do anel piridínico mais ácido. Dessa forma, as interações de retrodoação são favorecidas implicando na redução de energia das transições de transferência de carga metal - ligante e o aumento no potencial redox do centro metálico.

Os compostos com bifosfina sofreram reações de isomerização sob incidência de luz, as quais foram monitoradas por espectroscopia eletrônica ou voltametria de pulso diferencial. Os estudos de fotólise do composto com o ligante 2,2'-bipyridina, permitiram a atribuição do estado de campo ligante como responsável pela fotoquímica destes compostos. Os dados cinéticos forneceram subsídios para a atribuição de um mecanismo do tipo *twist* para o processo de isomerização. Foi observado um aumento do valor da constante de velocidade desse processo com o aumento do valor de pka do ligante bipyridínico.

A reatividade do complexo [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>n</sub>, onde COD representa o ligante 1,5 -ciclooctadieno, frente às bipyridinas substituídas foi estudada com vistas à obtenção de complexos contendo diferentes composições com simples mudanças nas condições de reação. Os complexos [RuCl<sub>2</sub>(COD)(X-bipy)], para X = H e Me, foram obtidos e caracterizados por microanálise, ressonância magnética nuclear

(RMN) de hidrogênio e técnicas eletroquímicas. As reações com as demais bipyridinas, resultaram em misturas de complexos de difícil purificação, necessitando de um estudo mais sistemático para a correta atribuição de suas estruturas. As tris(bipyridinas) de rutênio,  $[\text{Ru}(\text{X-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{MeS}$ , foram obtidas e caracterizadas por microanálise, RMN  $^1\text{H}$  e técnicas eletroquímicas.

Com os grupos substituintes contendo enxofre, MeS e MeSO, obteve-se os compostos polinucleares  $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeS-bipy})][(\mu)\text{-RuCl}_2(\text{P-P})]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2][(\mu)\text{-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$  e  $\{[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[(\mu)\text{-Ru}(\text{MeSO-bipy})_3]\}(\text{PF}_6)_2$ , os quais foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Nesses compostos observou-se um interessante mecanismo de condução eletrônica, onde sugere-se que o átomo de enxofre desloca densidade eletrônica do centro metálico por interações de retrodoação, transmitindo-a ao anel piridínico, que por se tornar mais básico, retransmite parte desta densidade ao segundo centro metálico.

## ABSTRACT

### **SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ISOMERIZATION KINETIC STUDY OF Ru(II) COMPOUNDS CONTAINING X - BIPY (X= -H, -NO<sub>2</sub>, Me-, -COOH, -SMe, O = SMe, -Cl, -OMe) LIGANDS**

The synthesis of coordination compounds containing bipyridine derivative ligands and the influence of the substituent groups on the physical and chemical properties were studied in this work.

Mixed compounds of the type  $[\text{RuCl}_2(\text{P} - \text{P})(\text{X} - \text{bipy})]$  were synthesized, where X - bipy represents the bipyridine derivatives and P - P = triphenylphosphine ( $\text{PPh}_3$ )<sub>2</sub>, 1,4-bis(diphenylphosphino)butane (dppb). The characterization of the compounds showed that the isomer formed in solution is dependent on the phosphine used. The isomer of the compounds containing the triphenylphosphine exhibited a structure where the phosphine groups are mutually in trans position. For the biphosphine compounds, dppb is trans to N-heterocyclic ligand. The spectroscopic and electrochemical properties of the compounds showed dependence with substituent group of the bipyridine. It was observed a linear correlation of the pKa values of the X-bipy ligands with the redox potential of the complexes. The decrease of the pKa value with the increase in the electron-withdrawing ability of the X groups makes the ligand less basic. This effect enhances the  $\pi$ -backbonding interactions, which implies in the energy decrease of the MLCT transitions and in the redox potential increase of the metal center.

For the  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$  complexes, the isomerization reactions under light incidence were monitored by electronic spectroscopy or differential pulse voltammetry. The photolysis study of the compound with the 2,2'-bipyridine ligand allowed the assignment of the field ligand state for its photochemical activity. The kinetic data supplied the assignment of a *twist* mechanism for the isomerization process. It was observed an increase in the rate constant value for this process with the increase pka values of the ligand.

The reactivity of the compound  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ , COD is 1,5-cyclooctadiene ligand, with the substituted bipyridine was studied in order to obtain compounds containing different compositions with changes in reaction conditions. Compounds of the type  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{X-bipy})]$ , for X = H and Me, were obtained and characterized by microanalysis, hydrogen nuclear magnetic resonance (RMN) and

electrochemical techniques. The reactions with other bipyridines resulted in mixtures of compounds of hard purification, needing a more systematic studies for the correct attribution of their composition and structures. Tris(diimine)ruthenium complexes,  $[\text{Ru}(\text{X-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  with  $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}, \text{MeS}$ , were obtained and characterized by microanalysis, hydrogen nuclear magnetic resonance and electrochemical techniques.

With substituent groups containing sulfur atom, MeS and MeSO, polynuclear complexes were obtained. The  $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeS-bipy})][(\mu)\text{-RuCl}_2(\text{P-P})]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2][(\mu)\text{-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$  and  $\{[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[(\mu)\text{-Ru}(\text{MeSO-bipy})_3]\}(\text{PF}_6)_2$  compounds were synthesized and characterized by spectroscopic and electrochemical techniques. An interesting electronic conducting mechanism was observed. The sulfur atom is believed to withdraw electron density of the metallic center by backdonation interaction transferring to the pyridine ring which, by being more basic, transfer part of this density to the second metallic center.

## 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1 – ESTRUTURA E LIGAÇÃO EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Os conceitos de ácido e base de Lewis, e sua combinação na formação de complexos, são úteis para a descrição das estruturas de moléculas e íons poliatômicos<sup>1</sup>. Estes aspectos são especialmente úteis para a discussão sobre estruturas e reatividades de compostos de metais de transição.

Um íon metálico em solução não está isolado, mas em combinação com ligantes, tais como moléculas de solvente ou íons simples, dando origem aos íons complexos ou compostos de coordenação<sup>2</sup>. Muitos complexos são espécies relativamente inertes, passando por uma seqüência de operações químicas ou físicas, sem mudanças estruturais, podendo ser isolados como sólidos estáveis. Outros complexos têm uma existência muito curta e podem existir somente em solução ou serem altamente reativos e facilmente convertidos em outras espécies<sup>3</sup>.

A capacidade de um metal formar complexos estáveis com um específico ligante vai depender da adequação de sua estrutura eletrônica para formar uma forte interação com este ligante. Os metais são átomos que formam cátions deficientes de elétrons os quais tendem a interagir com moléculas que possuem pares de elétrons propensos a serem compartilhados. Esta interação ocorre entre orbitais que se encontram no mesmo eixo de ligação, ligação  $\sigma$ <sup>4</sup>.

Outra forma de interação entre metais e ligantes ocorre quando o metal possui um orbital preenchido de elétrons que podem ser doados a um orbital vazio do ligante, com simetria adequada. Os orbitais envolvidos nesta interação, similarmente à ligação  $\pi$ , estão em eixos ortogonais ao eixo de ligação, paralelos entre si. Neste sistema a densidade eletrônica é sinergisticamente compartilhada do ligante para o metal e do metal para o ligante, originando uma ligação mais estável. Este retorno da densidade eletrônica ao ligante é denominado retrodoação<sup>5</sup>.

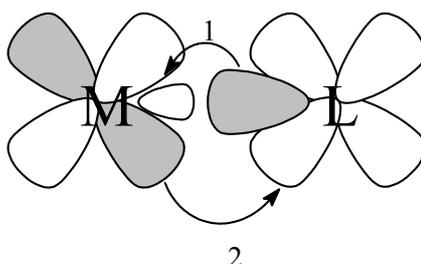


FIGURA 1.1 - Representação das interações metal-ligante: 1, ligação  $\sigma$ ; 2, retrodoação  $\pi$

Metais com baixo número de elétrons nos orbitais  $d$  interagem de forma mais efetiva com ligantes fortemente  $\sigma$  - doadores; enquanto metais com os orbitais  $d$  preenchidos, interagem de forma mais efetiva com ligantes fortemente  $\pi$  receptores. Os metais com configuração eletrônica  $d^6$  em baixo spin, possuem 2 orbitais vazios ( $e_g$ ), ávidos por elétrons, que podem se ligar a ligantes  $\sigma$ -doadores, entretanto também possuem três orbitais  $d$  preenchidos ( $t_{2g}$ ), que podem interagir com orbitais de simetria adequada de ligantes  $\pi$  receptores. Esta configuração é especialmente interessante por permitir a interação com ligantes doadores e receptores de elétrons, e um exemplo de íon metálico com esta configuração é o rutênio no estado de oxidação (II)<sup>6</sup>.

## 1.2 – ASPECTOS DO RUTÊNIO

Embora raro, o rutênio é um dos metais menos caro do grupo da platina, estando comercialmente disponível em várias formas, sendo o  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e o  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  os mais usados para sínteses de complexos.

O rutênio destaca-se, entre os metais de transição, pela sua capacidade de formar complexos assumindo estados de oxidação de (-II) a (+VIII), exceto o (-I)<sup>6</sup>. Esta variedade de estados de oxidação, principalmente (+II) e (+III), confere ao rutênio uma química muito diversificada em que ocorre a fácil interconversão entre as configurações eletrônicas  $d^6$  -  $d^5$ , estabilizando compostos penta e hexacoordenados, preferencialmente.

O Ru(III) comporta-se como um íon metálico  $\sigma$  e  $\pi$ -receptor, relativamente duro, sendo bastante inerte com relação à troca de ligantes. Este íon possui grande afinidade por ligantes saturados, tais como:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , etc<sup>7</sup>.

Observa-se que a interação de retrodoação não é tão significativa nos complexos de Ru(III) o quanto é para complexos de Ru(II), em que o íon apresenta configuração ( $t_{2g}$ )<sup>6</sup> e comporta-se como um íon metálico doador relativamente mole, tendo portanto grande afinidade por ligantes insaturados de características moles que apresentam orbitais vazios, tais como:  $\text{N}_2$ , N-heterocíclicos, CO, organonitrilas, tióis, etc<sup>8</sup>. Entretanto, isto não significa que o Ru(II) não forme complexos estáveis com ligantes saturados, como aminas e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Embora a interação do rutênio com ligantes  $\pi$ -insaturados seja dependente da valência do metal, a mudança no estado de oxidação não altera obrigatoriamente a sua esfera de coordenação oferecendo uma oportunidade ímpar

para estudo da reatividade de ligantes com esta mudança.

Os complexos de Ru(III) geralmente apresentam transferência de carga ligante  $\rightarrow$  metal na região do visível, em menores energias que os análogos de Ru(II). A grande versatilidade do rutênio em formar ligações do tipo  $\sigma$  e / ou  $\pi$ , torna sua química tão rica quanto fascinante. Embora o Ru(III) não apresente propriedades tão inerentes quanto o Ru(II), abundantes estudos de síntese, caracterização, reatividade e todos os tipos de aplicações de complexos inorgânicos têm sido desenvolvidos tanto com Ru(II), como Ru(III)<sup>6</sup>. Podemos citar estudos de reatividade catalítica, homogênea ou heterogênea ancorada em uma matriz, envolvendo reações de hidrogenação, oxigenação, carbonilação, hidroformilação, isomerização, polimerização e decarbonilação de substratos orgânicos ou biológicos<sup>9</sup>. Estes estudos geralmente apresentam complexos contendo grupos fosfinas em sua constituição.

### **1.3 – LIGANTES FOSFÍNICOS**

As fosfinas possuem um par de elétrons capaz de formar ligações  $\sigma$  estáveis, e orbitais híbridos, do tipo  $3p\sigma^*d\pi$ , vazios e capazes de receber elétrons  $\pi$ <sup>10</sup>. Desta forma são adequadas à retrodoação. As fosfinas conseguem combinar as propriedades da ligação  $\sigma$  doadora forte, como as aminas, com as ligações receptoras  $\pi$ , semelhantes ao monóxido de carbono, tornando-se ligantes muito versáteis, capazes de estabilizar as valências mais altas e as mais baixas de metais de transição<sup>11</sup>.

A possibilidade de variar os substituintes ligados ao átomo de fósforo com grupos doadores ou receptores de densidade eletrônica torna as fosfinas úteis à exploração sistemática dos efeitos dos ligantes L, na labilidade da ligação de alguns complexos do tipo P - M - L, bem como na afinidade do centro metálico por tais ligantes<sup>12</sup>.

Os ligantes de fósforo (III), quando coordenados a um metal, exercem alterações fundamentais sobre a reatividade do centro metálico, labilizando a posição trans, estabilizando estados de oxidação mais baixos e aumentando a solubilidade desses complexos em solventes orgânicos<sup>11</sup>.

Outro aspecto ilustrativo da versatilidade das fosfinas refere-se ao impedimento estérico. Aumentando-se o tamanho do substituinte R em compostos do tipo P(OR)<sub>3</sub> ou PR<sub>3</sub>, é possível aumentar os ângulos R – P – R; variar os ângulos

entre L e outros ligantes associados ao metal; aumentar a distância M - P e M - L; reduzir o caráter doador dos pares isolados do fósforo; favorecer baixos números de oxidação; favorecer reações de adição oxidativa e intramolecular; favorecer a coordenação e a formação de isômeros, em que o impedimento estérico seja menor. Essas propriedades, somadas à versatilidade de um metal como o rutênio, forma um sistema único que permita mudanças na esfera de coordenação de diversas maneiras, sem no entanto, desestabilizar o composto. Por estas razões, complexos de rutênio contendo fosfinas em sua constituição são amplamente usados no estudo de catálise homogênea<sup>9</sup>, seja pelo envolvimento de reações de transferência de elétrons ou aproveitando a força do ligante em estabilizar o complexo, mesmo com a esfera de coordenação contendo sítios vagos.

Devido à crescente importância de complexos de rutênio em catálise homogênea e à variedade de reações envolvidas nos processos catalíticos, a síntese e estudo de complexos de rutênio contendo fosfinas ou arsinas terciárias em sua constituição tem sido cada vez mais freqüente<sup>13</sup>.

#### **1.4 – LIGANTES N-HETEROCÍCLICOS**

Do mesmo modo que as fosfinas, os ligantes N-heterocíclicos são muito versáteis, podendo-se variar suas propriedades físicas e químicas com a estrutura: sistemas aromáticos ou não, anéis de diferentes formatos, compostos com anéis conjugados ou não, adição de grupos substituintes em diferentes posições<sup>14</sup>. Uma de suas características é a propriedade de mimetizar estruturas biológicas que possuem propriedades particulares no metabolismo geral: ácidos nucleicos, proteínas, enzimas, alcalóides, etc<sup>15</sup>.

Os N-heterocíclicos possuem orbitais  $p\pi$  antiligantes vazios e um par de elétrons capaz de formar ligações  $\sigma$  fortes e desta forma são adequados à retrodoação, doando elétrons através da ligação  $\sigma$  e recebendo elétrons do metal através do orbital  $p\pi$  antiligante vazio<sup>16</sup>. A 2,2'-bipiridina é uma destas diversas estruturas, formando complexos com uma grande variedade de íons metálicos em ampla faixa de estados de oxidação. Com íons metálicos nos estados de oxidação mais freqüentes, a interação  $d\pi$  do metal com os orbitais  $\pi$  antiligante do ligante é importante, mas não é indispensável. Estes ligantes podem estabilizar os íons metálicos em estados de oxidação formais baixos. Nesses complexos acredita-se que há uma extensa ocupação dos orbitais  $\pi$  antiligantes do ligante, de modo que os

compostos podem ser considerados como tendo anions do ligante ( $L^-$ )<sup>17</sup>.

As propriedades físicas e químicas das bipyridinas de rutênio e seus derivados são amplamente estudadas desde a década de 60<sup>6</sup>. A razão para isto é o reflexo da combinação perfeita de estabilidade química e propriedades eletroquímicas e fotoquímicas destes compostos. Estas características tornam estes complexos ideais para o uso em diversos tipos de aplicações, como sensores<sup>18</sup>, conversão de energia<sup>19</sup>, catalisadores<sup>20</sup>, modificação de eletrodos<sup>21</sup>, sistemas supramoleculares<sup>22</sup> e de transferência de elétrons<sup>23</sup>.

A química redox exibida pelo complexo  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$  tem promovido diversas investigações para o uso deste complexo como fotosensibilizador de reações de oxi-redução<sup>24</sup>. A tris(bipiridina) de rutênio no estado excitado ( $E_{1/2} = -0,84V$ ) é um agente redutor mais forte que no estado fundamental ( $E_{1/2} = 1,26 V$ ) e portanto mais susceptível a participar de reações de transferência de elétrons. A figura 1.2 mostra um exemplo com a fotodissociação da água pela luz visível<sup>24</sup>. Neste caso, a absorção de luz pela tris(bipiridina) de rutênio leva ao estado excitado, ao qual sofre supressão oxidativa pelo metilviológeno,  $MV^{2+}$ . Então, na presença de platina coloidal, o  $MV^+$  reduz a água ao gás hidrogênio. Para evitar a rápida reação de retorno, é adicionado ao sistema um doador de elétrons como a trietanolamina (TEOA), que é capaz de reduzir a tris(bipiridina) de rutênio, regenerando o sistema.

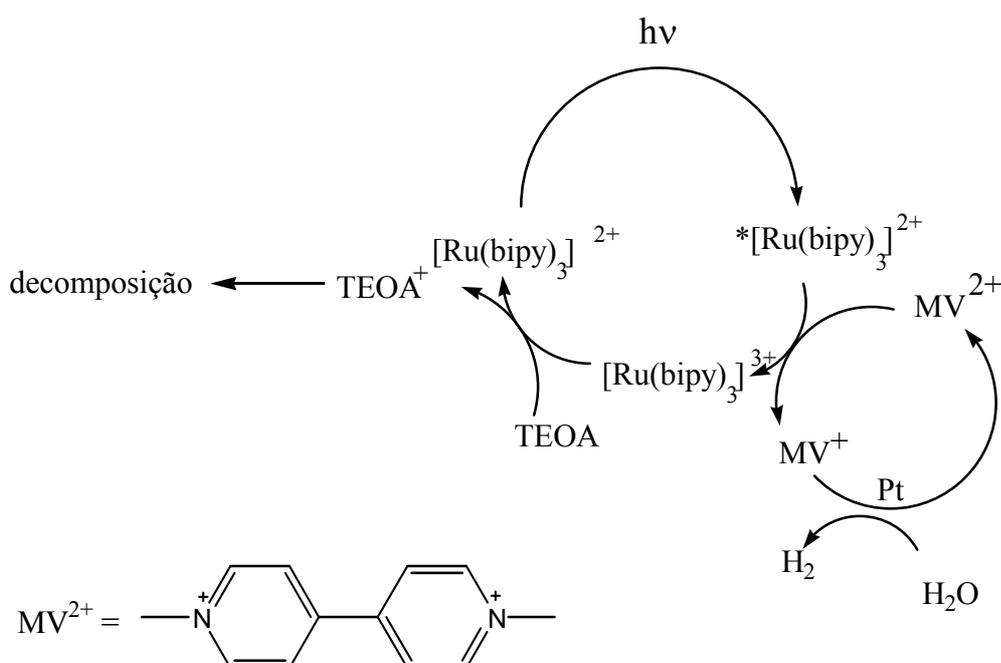


FIGURA 1.2 - Esquema para a redução fotoquímica da  $H_2O$ , utilizando  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ <sup>24</sup>

Conhecendo a dependência das propriedades de complexos de bipyridinas de rutênio com os grupos substituintes, pode-se desenvolver novas estruturas de compostos com vistas a um objetivo de aplicação desejado<sup>25</sup>. Por exemplo, Balzani<sup>22</sup> revisou a construção de sistemas polinucleares, desde a análise das propriedades dos precursores mononucleares, a idealização de ligantes ambidentados que proporcionem a interligação entre os centros metálicos, até as principais características do sistema para poder exercer funções específicas em dispositivos moleculares.

Outro exemplo ocorre na busca do aprimoramento de células fotovoltaicas<sup>26</sup>, em que os complexos metálicos têm se destacado, devido à facilidade da adequação de parâmetros para melhora da eficiência da célula, como podemos citar:

- **Eficiência de absorção da luz do sol:** Avaliada pela comparação do espectro de absorção do composto com o espectro de emissão da luz solar, é possível a inserção de grupos cromóforos para aumentar a absorção de fótons.

- **Eficiência de injeção de elétrons no semicondutor:** Grupos substituintes, como o carboxilato, proporcionam uma interação do complexo com o semicondutor melhorando a eficiência da transferência de elétrons.

- **Eficiência na redução pelo doador (R):** Um agente redutor, escolhido com base no potencial redox do complexo, é adicionado à célula para regeneração do sistema.

A variação de ligantes na esfera de coordenação do metal; variação de grupos substituintes nos ligantes envolvidos; estado de oxidação e natureza do metal alteram os níveis de energia dos orbitais envolvidos nas transições<sup>19</sup>. Na figura 1.3 é mostrado um exemplo de complexo usado como sensibilizador em uma célula fotovoltaica<sup>27</sup>. O complexo de rutênio, funciona como cromóforo, absorvendo fótons (1). O grupo fenotiazina estabiliza a separação de cargas no complexo doando elétrons ao centro metálico (2) e evitando processos de recombinação. Este, por sua vez, fica com uma alta densidade eletrônica e se oxida, transferindo elétrons ao semicondutor (3) através da interação do grupo carboxilato. Os elétrons são usados no sistema, e retornam ao complexo através da oxidação de compostos doadores (R) presentes no meio (4) regenerando a célula solar.

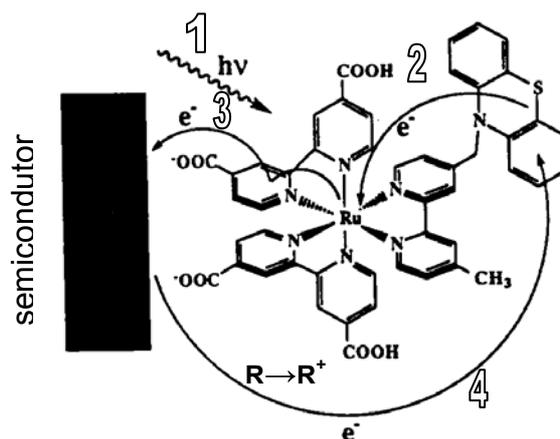


FIGURA 1.3 - Esquema do funcionamento de uma célula solar com um sensibilizador<sup>27</sup>

Deronzier<sup>28</sup> demonstrou que a eficiência da eletrocatalise de  $\text{CO}_2$  em água, utilizando filmes poliméricos de complexos do tipo  $[\text{Ru}(\text{X-bipy})(\text{CO})_2]_n$ , com  $\text{X} = \text{H}, \text{Me}, (\text{CH}_3)_3\text{C-}, (\text{CH}_3)_2\text{CH-O-C(O)-}, \text{C}_4\text{H}_4\text{N-(CH}_2)_3\text{-O-C(O)-}$ , é fortemente dependente do grupo substituinte. Para grupos doadores de elétrons o produto principal da eletrocatalise é o  $\text{CO}$  (98%), mas para grupos retiradores de elétrons, tais como ésteres, a seletividade da reação muda drasticamente, e o formil ( $\text{HCOO-}$ ) é o principal produto.

Grupos substituintes contendo átomos doadores de elétrons, como S, N e P, podem ser úteis na preparação de complexos polinucleares, ou até mesmo de estruturas supramoleculares. O uso de espaçadores para a avaliação da distância entre os átomos doadores tem sido outra estratégia de trabalho. Diversos são os exemplos de complexos polinucleares sintetizados<sup>29</sup>, utilizando-se derivatizações de ligantes conhecidos com grupos coordenantes. As mais diversas estruturas são possíveis, lineares, cíclicas ou complementares (figura 1.4).

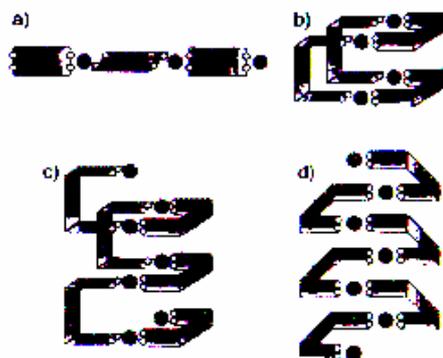


FIGURA 1.4 - Sistemas supramoleculares: a) linear; b) cíclico; c) complementar direto; d) complementar indireto<sup>29</sup>

## 1.5 - INFLUÊNCIA DOS LIGANTES NAS PROPRIEDADES DOS COMPLEXOS

O ambiente ligante exerce uma profunda influência sobre a estabilidade e reatividade dos centros metálicos<sup>4</sup>. Em geral, a influência do ligante pode ser traduzida em efeitos eletrônicos e estéricos, sendo que é difícil separar um efeito do outro. Existem relativamente poucos estudos envolvendo a quantificação dos efeitos estéricos<sup>30-40</sup>. Tolman<sup>30</sup> utilizou valores de ângulos de cone como um meio de comparação das propriedades estéricas de monofosfinas terciárias. As medidas originais<sup>31</sup> dos ângulos de cone foram feitas segundo um modelo físico simples, o qual pode ser visto na figura 1.5. Para complexos ou substituintes de cadeia longa, é escolhida a conformação que resulta menor ângulo de cone. Em fosfinas quirais, o ângulo de cone é calculado como dois terços da soma das metades dos ângulos de cone das fosfinas simétricas. Este modelo foi estendido para cálculos matemáticos<sup>32</sup> e modelagem molecular<sup>33</sup>, sendo que alguns trabalhos<sup>34</sup> usam dados de difração de raios-X para observar e medir diretamente o ângulo de cone.

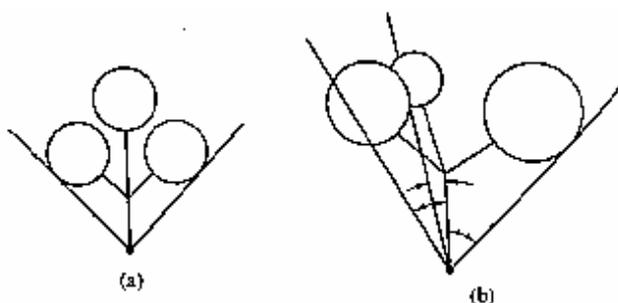


FIGURA 1.5 - Ângulos de cone para fosfinas: a) Simétricas; b) Quirais<sup>11</sup>

Ângulos de cone são medidas úteis do volume estérico dos ligantes fosfínicos, como demonstrado pelas ótimas correlações lineares com uma série de parâmetros, como: constantes cinéticas de reações de hidrogenação<sup>35</sup>, constantes de velocidade de reações de substituição do ligante<sup>36,37</sup> e dados de equilíbrio<sup>38</sup>.

Recentemente Brown<sup>39</sup> introduziu o conceito de energia repulsiva do ligante,  $E_R$ , como uma nova medida do efeito estérico do ligante, com base em cálculos de mecânica molecular.  $E_R$  é definido como a força repulsiva entre um ligante, que pode ser a fosfina, e um centro metálico, por exemplo  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ , originado apenas de forças repulsivas de van der Waals agindo ao longo do eixo da ligação metal-ligante, ou seja,  $\text{Cr} - \text{P}$ . Takeuchi<sup>40</sup> correlacionou, de modo quantitativo, a influência destes parâmetros com as constantes de velocidade em

reações de substituição em complexos do tipo  $[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{L-L})_2(\text{PR}_3)]^{2+}$ .

O efeito eletrônico é amplamente apresentado na literatura<sup>41-54</sup>, sendo designado por mudanças nas propriedades moleculares resultantes da transmissão ao longo da ligação química. Diferentes medidas físico-químicas têm servido para avaliar a contribuição do efeito eletrônico dos ligantes, dentre as quais podemos citar: deslocamento químico ( $\delta$ ) e constantes de acoplamento (J) no espectro de ressonância magnética nuclear<sup>41</sup>; frequência de estiramento de uma ligação específica no espectro de infravermelho<sup>42</sup>; potencial redox do centro metálico no complexo<sup>43</sup> e constantes de equilíbrio de ionização da forma ácida do ligante ( $\text{pKa}$ )<sup>44</sup>.

A correlação entre estas propriedades em uma série de compostos deu origem a parâmetros empíricos para os grupos substituintes, os quais podem atuar como medidas quantitativas dos seus efeitos eletrônicos. Alguns destes parâmetros são: Hammett<sup>45</sup> para o substituinte em posição orto ( $\sigma_o$ ), meta ( $\sigma_m$ ) e para ( $\sigma_p$ ); Taft<sup>46</sup> ( $\sigma^\circ$ ), Taft ressonante ( $\sigma^\circ_R$ ); Taft indutivo ( $\sigma^\circ_I$ ); Taft estérico ( $\sigma_{ES}$ ); Kabachnik<sup>47</sup> ( $\Sigma\sigma^\phi$ ) e os parâmetros eletroquímicos de Lever ( $E_L(\text{L})$ )<sup>48</sup>.

As dificuldades de se correlacionar propriedades dos derivados ligantes com propriedades dos complexos encontra-se no fato das medidas não serem centradas diretamente no ligante substituído, mas no centro metálico ou em outros ligantes da esfera de coordenação do metal.

Wohnrath<sup>49</sup> relatou a caracterização de uma série de complexos do tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{X-py})]$  e mostrou a boa correlação dos dados de potencial redox do centro metálico com diferentes parâmetros dos grupos substituintes ( $\text{pKa}$ , parâmetros de Hammett, Taft e Lever). Entretanto, os dados de  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\nu_{\text{Ru-CO}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{31}\text{P}$  correlacionam-se pobremente com os mesmos parâmetros.

A determinação do  $\text{pKa}$  do átomo doador de um ligante, demonstra a sua tendência em doar elétrons ao próton, sendo um excelente parâmetro de avaliação de sua basicidade  $\sigma^{44}$ . Interessantes observações foram feitas por Alyea e colaboradores<sup>50</sup> através de tentativas de correlações entre  $\text{pKa}$  de uma extensa série de piridinas substituídas e ressonância magnética nuclear de molibdênio ( $\delta^{95}\text{Mo}$ ) em complexos de fórmula geral  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}]$ . Observou-se que um aumento da basicidade de L, aumentava paralelamente a densidade eletrônica do átomo central, refletindo no aumento da proteção do átomo de molibdênio.

Os mesmos autores<sup>51</sup>, ao relacionar os dados de ressonância magnética nuclear de molibdênio, em complexos do tipo  $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{p-X-C}_6\text{H}_4)_3\text{P}]$ , com os valores de pKa das fosfinas, demonstraram que a densidade eletrônica ao redor do átomo central não variou com as propriedades eletrônicas das fosfinas. Concluiu-se destes experimentos que não somente efeitos eletrônicos proporcionados pela basicidade  $\sigma$  da fosfina são responsáveis pelas mudanças de densidade eletrônica no átomo de molibdênio, mas interações de retrodoação também são importantes.

Queiroz<sup>52,53</sup> estudou a relação do potencial redox do centro metálico com o pKa de ligantes derivados piridínicos em complexos do tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{X-py})]$ . Ela atribuiu que o aumento da basicidade do ligante reflete no aumento da densidade eletrônica do centro metálico, facilitando sua oxidação. Embora os ligantes piridínicos possuam importante interação de retrodoação com o rutênio (II), a correlação foi bem comportada (figura 1.6).

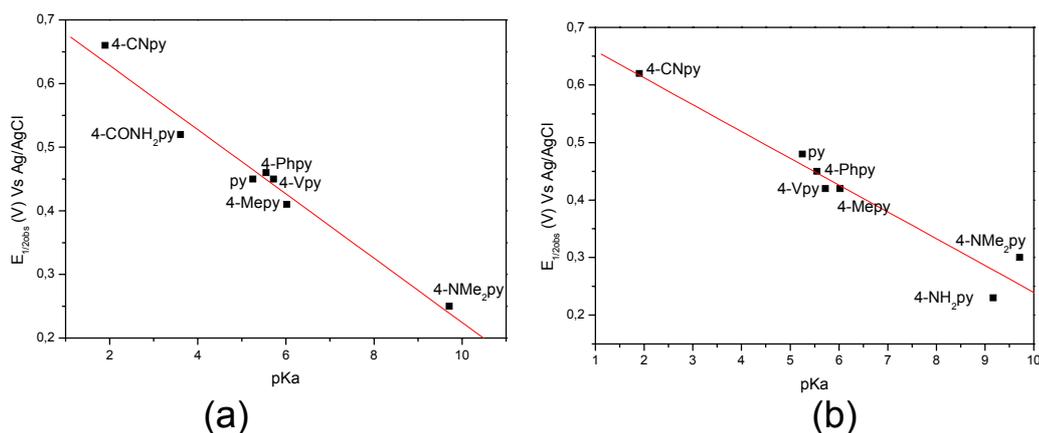
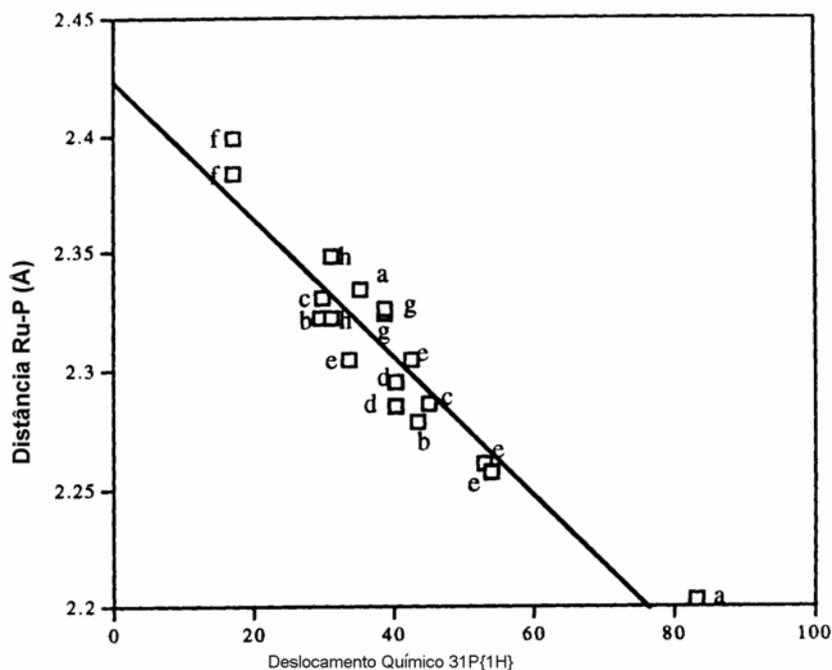
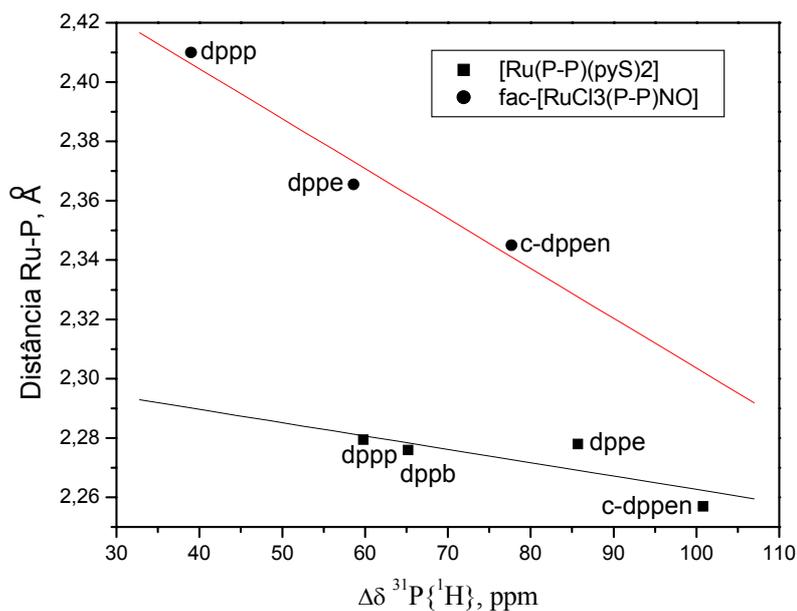


FIGURA 1.6 - Correlações entre o potencial redox do centro metálico e o pKa do ligante piridínico para os complexos: a)  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-py})]$ <sup>52</sup>; b)  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-py})]$ <sup>53</sup>

Em outra forma de correlação, Queiroz<sup>53</sup> mostrou que o deslocamento químico de fósforo para a bifosfina dppb, possui uma dependência inversa com a distância Ru – P em uma série de complexos, ou seja, quanto mais forte a ligação Ru – P mais protegido é o fósforo. Von Poelhsitz<sup>54</sup> mostrou que esta relação é verdadeira para bifosfinas diferentes, sendo que se deve utilizar a diferença entre os deslocamentos químicos da fosfina complexada e da fosfina livre ( $\Delta\delta^{31}\text{P} = \delta_{\text{coordenada}} - \delta_{\text{livre}}$ ).



(a)



(b)

FIGURA 1.7 - Correlações entre distância Ru - P e deslocamento químico de fósforo em sistemas contendo: a) a bifosfina dppb, em que os pontos no gráfico representam os compostos: a  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ , b  $c\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{phen})]$ , c  $c\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ , d  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$ , e  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{dms})]$ , f  $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{dppb})]$ , g  $[\text{Ru}(\text{dppb})(\text{ACN})_4][\text{PF}_6]_2$ , h  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{C}_7\text{D}_8)][\text{PF}_6]^{53}$ ; b) as bifosfinas P - P =  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ , com  $n = 2 - 4$ , em que os pontos no gráfico representam os sistemas: (■)  $[\text{Ru}(\text{P-P})(\text{pyS})_2]$ , com pyS = 2-mercaptopiridina; (●)  $\text{fac-}[\text{RuCl}_3(\text{P-P})(\text{NO})]^{54}$

## **2 – OBJETIVOS**

Aproveitando os ligantes comerciais, 2,2'-bipiridina, 4,4'-di(metil)-bipiridina e ácido 4,4'-di(carboxi)-2,2'-bipiridina e ligantes sintetizados pelo grupo do Prof. Dr. Cláudio Luiz Donnici do Departamento de Química - ICEX - Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 4,4'-di(cloro)-2,2'-bipiridina, 4,4'-di(metóxi)-2,2'-bipiridina, 4,4'-di(metiltio)-2,2'-bipiridina, 4,4'-di(metilsulfóxido)-2,2'-bipiridina e 4,4'-di(nitro)-2,2'-bipiridina, objetiva-se sintetizar e caracterizar complexos mistos de bipiridinas e fosfinas, de fórmula geral  $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{X-bipy})]$ , em que P – P representa a trifenilfosfina e 1,4-bis(difenilfosfino)butano e X-bipy a bipiridina substituída.

O uso de substituintes no anel piridínico altera a estrutura eletrônica do ligante e as possíveis interações de  $\sigma$  - doação e  $\pi$  - retrodoação com o centro metálico. O estudo da variação das propriedades físicas e químicas dos complexos com a variação de grupos substituintes, entre retiradores e doadores de elétrons, pode fornecer subsídios para o planejamento de compostos com as propriedades desejadas para aplicações específicas. Deste modo, pretende-se correlacionar as propriedades físicas dos complexos  $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{X-bipy})]$  com a basicidade da bipiridina.

A reação de isomerização do complexo  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  para a forma cis será acompanhada por ressonância magnética nuclear<sup>55</sup> e eletroquímica<sup>56</sup>. Pretende-se estudar mais detalhadamente esta reação em diferentes condições experimentais, relacionar os dados cinéticos com a basicidade das bipiridinas substituídas e sugerir um mecanismo para a reação de isomerização.

O complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$  possui sua reatividade dependente das condições experimentais resultando em complexos contendo ou não o ciclooctadieno ou até com a completa substituição da esfera de coordenação. Esta característica torna o  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$  um excelente candidato a precursor de bis e tris(bipiridinas) de rutênio. Por isso, pretende-se estudar a reatividade do  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$  frente às bipiridinas substituídas.

Utilizando os átomos de enxofre dos grupos substituintes MeS e MeSO, propõe-se a síntese dos complexos polinucleares,  $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeS-bipy})][(\mu)\text{-RuCl}_2(\text{P-P})]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2][(\mu)\text{-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$  e  $\{[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[(\mu)\text{-Ru}(\text{MeSO-bipy})_3](\text{PF}_6)_2\}$ .

### **3 – PARTE EXPERIMENTAL**

#### **3.1 – OBTENÇÃO DE ATMOSFERA INERTE**

##### ARGÔNIO

Argônio, de procedência AGA ou White Martins, foi utilizado durante os procedimentos de síntese, análise por eletroquímica, análise por RMN e para o estudo cinético, evitando a presença de oxigênio e umidade<sup>57</sup>. O gás é conduzido por uma coluna com sílica gel e em seguida por uma coluna com catalisador BTS – R – 3 – 11 (Fluka Chemika), aquecida a 60 °C para eliminação de oxigênio, para somente então ser levado aos recipientes de reação.

#### **3.2 – SOLVENTES ORGÂNICOS**

Acetonitrila, de procedência Aldrich (grade HPLC) foi utilizada sem qualquer purificação prévia. Os demais solventes orgânicos foram submetidos à purificação prévia<sup>58</sup>, envolvendo o tratamento de possíveis contaminantes, destilação e secagem dos mesmos.

#### **3.3 – REAGENTES e SOLUÇÕES**

##### CLORETO FÉRRICO

O cloreto férrico,  $\text{FeCl}_3$ , de procedência Reagen, foi utilizado para preparação de 1 L de solução 1,5 M, para síntese do actinômetro ferrioxalato de potássio.

##### OXALATO DE POTÁSSIO

O oxalato de potássio,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , de procedência Reagen, foi utilizado na preparação de 1 L de solução 1,5 M, para síntese do actinômetro ferrioxalato de potássio.

##### 1,10-FENANTROLINA

100 mL de solução de fenantrolina a 0,1% em água foram preparados para uso nas determinações dos parâmetros fotoquímicos da reação de fotoisomerização do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$ .

##### FERRIOXALATO DE POTÁSSIO

O composto ferrioxalato de potássio<sup>59</sup>,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , foi preparado pela mistura de soluções de cloreto férrico e oxalato de potássio 1,5 M, na proporção 1:3, com imediata precipitação do composto, o qual foi recolhido em um funil de placa porosa, lavado com água morna, seco e protegido da luz.

Foi preparado 1 L de solução  $6,0 \times 10^{-3}$  M de  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  em ácido sulfúrico 0,1 M, para uso como actinômetro nas determinações dos parâmetros fotoquímicos da reação de fotoisomerização do complexo  $[RuCl_2(dppb)(X-bipy)]$ .

#### SOLUÇÃO TAMPÃO

1 L de solução tampão de acetato de sódio ( $CH_3COONa$ ) / ácido acético (HAc) foi preparado pela mistura de 600 mL de  $CH_3COONa$  1 M e 360 mL HAc 1 M, para uso nas determinações dos parâmetros fotoquímicos da reação de fotoisomerização do complexo  $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$ .

#### SAL DE REINECK

O composto,  $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ , foi convertido ao sal de Reineck<sup>60</sup>,  $K[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ , por simples mistura com nitrato de potássio em solução aquosa à quente, sendo o precipitado recolhido por funil de placa porosa, seco e protegido da luz em dessecador. Este composto então foi utilizado como actinômetro quando o uso de comprimentos de onda maiores que 430 nm foi necessária.

#### NITRATO FÉRRICO

O composto nitrato de Ferro (III),  $Fe(NO_3)_3$ , foi utilizado para preparação de 1 L de solução 0,1 M em  $HClO_4$  0,5 M, para uso nas determinações dos parâmetros fotoquímicos da reação de fotoisomerização do complexo  $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$ .

#### HEXAFLUORFOSFATO DE AMÔNIO

O sal hexafluorofosfato de amônio, de procedência Aldrich, foi utilizado para precipitar os complexos de tris(bipiridina) de rutênio em meio aquoso.

#### PERCLORATO DE TETRABUTILAMÔNIO

Perclorato de tetrabutylamônio (PTBA), de procedência Merck, foi utilizado na preparação de soluções 0,1 M em diclorometano, com a finalidade de eletrólito para os procedimentos de análise eletroquímica.

#### PERCLORATO DE SÓDIO

Perclorato de sódio, de procedência Fluka, foi utilizado como eletrólito na determinação do pKa dos ligantes bipiridínicos. A solução saturada em ácido acético glacial foi usada como solução interna do eletrodo de vidro para solventes não aquosos. Soluções 0,1 M foram usadas como solventes para todas as soluções empregadas nesta determinação.

#### ÁCIDO PERCLÓRICO

Ácido perclórico, de procedência Aldrich, foi utilizado como titulante, na

forma de solução 0,01 M, na determinação do pKa dos ligantes bipyridínicos.

### LIGANTES

Os ligantes N-heterocíclicos: 2,2'-bipyridina, 4,4'-di(metil)-2,2'-bipyridina e ácido 4,4'-di(carboxi)-2,2'-bipyridina, de procedência Aldrich e Fluka, foram utilizados sem qualquer purificação prévia. Os ligantes 4,4'-di(cloro)-2,2'-bipyridina, 4,4'-di(nitro)-2,2'-bipyridina, 4,4'-di(metóxi)-2,2'-bipyridina, 4,4'-di(metiltio)-2,2'-bipyridina e 4,4'-di(metilsulfóxido)-2,2'-bipyridina foram sintetizados pelo grupo do Prof. Dr. Cláudio Luiz Donicci da UFMG (Universidade Federal de Minas Gerais)<sup>61</sup>.

Os ligantes trifenilfosfina e 1,4-bis(difenilfosfina)butano, de procedência Aldrich, também foram utilizados sem qualquer purificação prévia.

### TRICLORETO DE RUTÊNIO

O composto  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , de procedência Aldrich, foi utilizado nas sínteses dos complexos precursores,  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{62}$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n^{63}$ .

## 3.4 – SÍNTESES

### 3.4.1 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS MONONUCLEARES

A figura 3.1. mostra o esquema de síntese geral seguido, na obtenção dos precursores, dos complexos mistos N-heterocíclicos e fosfínicos de rutênio do tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-bipy})]$  e dos compostos derivados do  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  e tris(bipyridinas) de rutênio.

## 1. Síntese dos Precursores

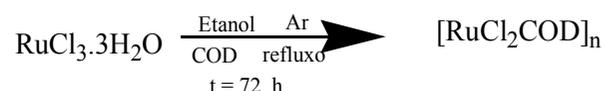
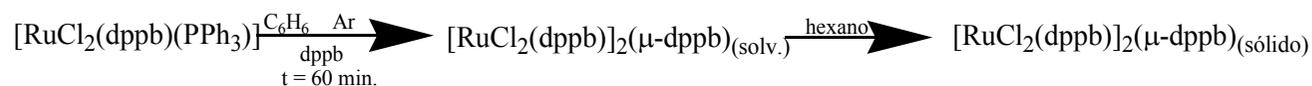
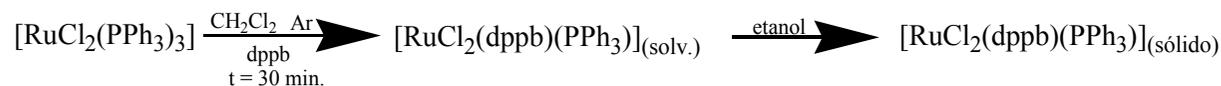
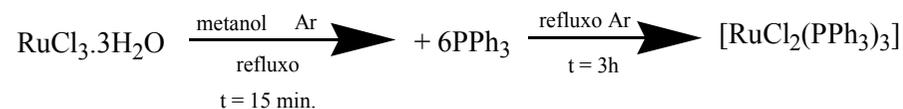
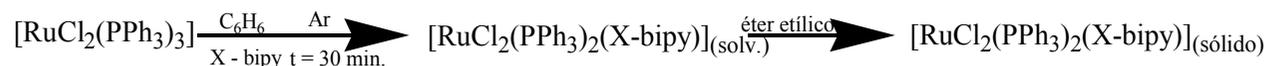
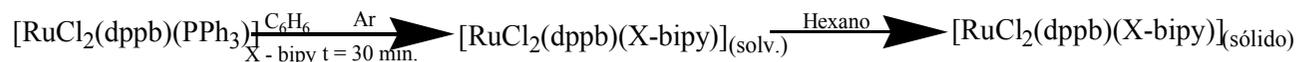
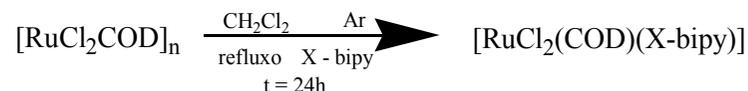
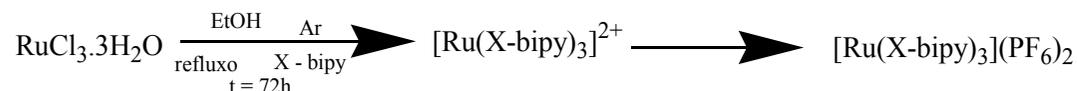
2. Síntese dos Complexos do tipo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-bipy})$ , (X=H, Me, NO<sub>2</sub>, OMe, SMe, Cl, MeSO, COOH)3. Síntese dos Complexos do tipo  $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})$  (X = H, Me, NO<sub>2</sub>, OMe, SMe, Cl, MeSO, COOH)4. Síntese dos Complexos do tipo  $\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{X-bipy})$ , (X = H, Me)5. Síntese dos Complexos do tipo  $[\text{Ru}(\text{X-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ , (X = H, Me, MeS, MeO)

FIGURA 3.1 – Esquema geral de síntese dos complexos mononucleares

### 3.4.1.1 – SÍNTESE DOS PRECURSORES

DICLOROTRIS(TRIFENILFOSFINA)RUTÊNIO (II),  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{62}$

1,00 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4,80 mmoles) foram dissolvidos em 200 mL de metanol, previamente deaerado. A solução foi posta sob refluxo durante 15 minutos e 5,75 g de trifenilfosfina (21,9 mmoles) foram adicionados. Prosseguiu-se o refluxo por mais três horas, quando o precipitado formado foi recolhido por filtração em funil de placa porosa, lavado com metanol e seco em dessecador sob pressão reduzida. O sólido seco foi pesado, obtendo-se 4,16 g (rendimento 90 %).

DICLORO(TRIFENILFOSFINA)[1,4-BIS(DIFENILFOSFINA)BUTANO] RUTÊNIO (II),  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]^{64}$

200,0 mg de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0,20 mmoles) foram dissolvidos em 10,0 mL de diclorometano, previamente deaerado. A solução foi deixada sob fluxo de argônio à temperatura ambiente e 89,0 mg de 1,4-bis(difenilfosfina)butano (0,22 mmoles) foram adicionados. Após 30 minutos, o complexo foi precipitado pela adição de etanol. O precipitado formado foi recolhido por filtração em funil de placa porosa, lavado com etanol e éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. O sólido seco foi pesado, obtendo-se 170,0 mg (rendimento 95%).

$[\mu\text{-}1,4\text{-BIS(DIFENILFOSFINO)BUTANO}]_2\text{BIS}\{\text{DICLORO}[1,4\text{-BIS(DIFENILFOSFINO)BUTANO]RUTÊNIO(II)}\}$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})^{65}$

200,0 mg de  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0,20 mmoles) foram dissolvidos em 10,0 mL de benzeno, previamente deaerado. A solução foi deixada sob fluxo de argônio à temperatura ambiente e 180,0 mg de 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb) foram adicionados. A reação foi deixada por 1 hora, então foi concentrada à metade do volume, quando foi adicionado hexano. O precipitado formado foi recolhido por filtração em funil de placa porosa, lavado com etanol e éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. O sólido seco foi pesado, obtendo-se 150,0 mg (rendimento 84%).

DICLORO(1,5-CICLOOCTADIENO)RUTÊNIO(II),  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n^{63}$

1,00 g de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4,8 mmoles) foi disperso em 25 mL de etanol. 2,0 mL de 1,5-ciclooctadieno (16,3 mmoles) foram adicionados e a reação prosseguiu sob refluxo por 48 horas. O precipitado formado foi recolhido por filtração em funil de placa porosa, lavado com etanol e seco em dessecador sob pressão reduzida. O sólido seco foi pesado, obtendo-se 1,08 g (rendimento 75%).

### 3.4.1.2 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS DO TIPO $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-bipy})]$ , X = H, Me, NO<sub>2</sub>, OMe, SMe, MeSO, Cl, COOH

100,0 mg do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (0,10 mmoles) foram dissolvidos em 2,0 mL de diclorometano previamente deaerado. Quantidade suficiente de ligante foi adicionado (0,11 mmoles), observando-se imediata mudança da cor marrom para vermelho ou azul dependendo do ligante. A reação permaneceu por 30 minutos sob atmosfera inerte. 6,0 mL de éter etílico previamente deaerado foram adicionados. O precipitado formado foi recolhido em funil de placa porosa, lavado com éter etílico e seco em dessecador à pressão reduzida. Os complexos foram obtidos com rendimento variando de 80 a 95%, tendo sido caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica, RMN <sup>31</sup>P e técnicas eletroquímicas.

### 3.4.1.3 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS DO TIPO $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$ , X = H, Me, NO<sub>2</sub>, OMe, SMe, MeSO, Cl, COOH

100,0 mg do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$  (0,11 mmoles) foram dissolvidos em 2,0 mL de benzeno previamente deaerado. Quantidade suficiente de ligante foi adicionada (0,12 mmoles), observando-se imediata mudança da cor verde para vermelho ou azul dependendo do ligante. A reação permaneceu por mais 30 minutos sob atmosfera inerte. 6,0 mL de hexano previamente deaerado foram adicionados. O precipitado formado foi recolhido em funil de placa porosa, lavado com éter etílico e seco em dessecador à pressão reduzida. Os complexos foram obtidos com rendimento variando de 85 a 95%, tendo sido caracterizados por análise elementar, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica, RMN <sup>31</sup>P e técnicas eletroquímicas.

### 3.4.1.4 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE $[\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{X-bipy})]$ , X = H, Me

100,0 mg de  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$  (0,36 mmoles) foram dispersos em diclorometano sob atmosfera inerte. Quantidade suficiente de ligante (0,73 mmoles) foi adicionada e a reação foi posta sob refluxo por 24 horas, então foi adicionado éter etílico. O precipitado formado foi recolhido em funil de placa porosa, lavado com éter etílico e seco a pressão reduzida. O sólido foi pesado, obtendo-se 116,82 mg (rendimento de 75%) para a bipyridina e 132,6 mg (rendimento de 80%) para o derivado metilado tendo sido caracterizados por análise elementar, espectroscopia eletrônica, RMN <sup>1</sup>H e técnicas eletroquímicas.

### 3.4.1.5 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS $[\text{Ru}(\text{X-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ , X = H, Me, OMe, SMe

20,0 mg de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,076 mmoles) foram dissolvidos em etanol, sob atmosfera inerte. Quantidade suficiente do ligante bipyridínico (0,25 mmoles) foi adicionado e a reação foi posta sob refluxo por 72 horas, quando foi evaporada à secura. O sólido obtido foi dissolvido na menor quantidade de água e adicionado à uma solução saturada de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (82,0 mg ou 0,5 mmoles). O precipitado formado foi recolhido em funil de placa porosa, lavado com éter etílico e seco em dessecador a pressão reduzida. Os sólidos secos foram pesados rendendo 53,26 mg (rendimento de 81%) para o composto com a bipyridina, 57,00 mg (rendimento de 79 %) para a 4,4'-di(metil)-2,2'-bipyridina, 58,85 mg (rendimento de 74 %) para a 4,4'-di(metóxi)-2,2'-bipyridina e 60,83 mg (rendimento de 70 %) para a 4,4'-di(metiltio)-2,2'-bipyridina, tendo sido caracterizados por espectroscopia eletrônica, RMN  $^1\text{H}$  e técnicas eletroquímicas.

### 3.4.2 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS POLINUCLEARES

#### 3.4.2.1 – SÍNTESE DOS COMPLEXOS $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeS-bipy})]_2[\mu\text{-RuCl}_2(\text{P-P})]$

O complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeS-bipy})]$  (P-P =  $\text{PPh}_3$  ou dppb) (0,026 mmoles), foi dissolvido em 2,0 mL de diclorometano previamente deaerado e a solução permaneceu sob atmosfera inerte. Quantidade suficiente de precursor (0,013 mmoles),  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  ou  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$ , foi adicionada, visando manter uma relação estequiométrica 2:1 entre os compostos. A reação permaneceu por 30 minutos, quando foram adicionados 6,0 mL de éter etílico. O precipitado formado foi recolhido em funil de placa porosa, lavado com éter etílico e seco em dessecador à pressão reduzida. Os sólidos pesaram 40,33 mg (rendimento 60%) para  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]\}$ , 48,51 mg (rendimento 75%) para  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]\}$ , 44,75 mg (rendimento 72%) para  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]\}$  e , 46,19 mg (rendimento 77%) para  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]\}$  e caracterizados por microanálise, espectroscopia eletrônica, RMN  $^{31}\text{P}$  e técnicas eletroquímicas.

### 3.4.2.2 – SÍNTESE DO $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_2[\mu\text{-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$

50,0 mg do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$  (0,059 mmoles) foram dissolvidos em 5,0 mL de diclorometano. 94,19 mg do precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{DMF})]$  (0,118 mmoles) foi adicionada e a reação foi deixada por mais 2 horas. 15,0 mL de éter etílico previamente deaerado foram adicionados. O precipitado foi recolhido em funil de placa porosa, lavado com éter etílico e seco em dessecador à pressão reduzida. O sólido seco foi pesado, obtendo-se 100,0 mg (rendimento 73,8 %), tendo sido caracterizado por microanálise, técnicas eletroquímicas, RMN  $^{31}\text{P}$  e  $^1\text{H}$  e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

### 3.4.2.3 – SÍNTESE DO $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bipy})_3]$

41,9 mg do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$  (0,049 mmoles) foram dissolvidos em 5,0 mL de acetonitrila. 20,0 mg do composto  $[\text{Ru}(\text{MeSO-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  (0,016 mmoles) foi adicionado e a reação foi deixada por 6 horas. 15,0 mL de éter etílico previamente deaerado foram adicionados. O precipitado foi recolhido em funil de placa porosa, lavado com éter etílico e seco em dessecador à pressão reduzida. O sólido seco foi pesado, obtendo-se 22,0 mg (rendimento 50,3 %), tendo sido caracterizado por técnicas eletroquímicas, RMN  $^1\text{H}$  e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

## 3.5 – EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

### ANÁLISE ELEMENTAR

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

### ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro da BOMEM - MICHELSON FT MB-102, com o uso de pastilhas diluídas em CsI ou KBr.

### ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

Os espectros na região do visível e ultravioleta foram obtidos no espectrofotômetro de arranjo de diodo da Hewlett Packard, modelo 8452A ou no espectrofotômetro modelo Cary 500 de duplo feixe da Varian. Os espectros para

acompanhamento da cinética da reação de fotoisomerização foram obtidos, à temperatura ambiente, no espectrofotômetro Hitachi, modelo U-3501 de duplo feixe. Foram utilizadas células de quartzo retangular de caminho ótico de 1,0 e 0,2 cm. Os dados de máximos de absorção ( $\lambda_{\text{max}}$ ) e absortividades molares foram determinados diretamente dos espectros. O espectro de emissão da solução do complexo t-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] ( $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>) foi obtido em um espectrofluorímetro Hitachi modelo F-4500. Os comprimentos de onda de excitação foram selecionados de acordo com os máximos de absorção do espectro eletrônico.

#### ELETROQUÍMICA

A voltametria cíclica e a voltametria de pulso diferencial foram realizadas em um sistema eletroquímico da Bioanalytical System modelo BAS100W à temperatura ambiente, usando uma célula convencional de três eletrodos: prata - cloreto de prata como eletrodo de referência e platina (área = 1,51 cm<sup>2</sup>) como eletrodos auxiliar e de trabalho. O eletrodo de referência foi utilizado acondicionado em um Luggin-Haber contendo solução do eletrólito suporte no solvente adequado, meio no qual o ferroceno é oxidado a 0,43 V<sup>66</sup>.

#### RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram obtidos em um espectrômetro BRUKER ARX200 ou BRUKER DRX400 pertencentes ao Departamento de Química da UFSCar. Para a análise de Fósforo (<sup>31</sup>P) dos complexos sintetizados, as amostras foram dissolvidas em diclorometano e usou-se como referência externa um capilar contendo D<sub>2</sub>O. Para a análise de Hidrogênio, <sup>1</sup>H e de Carbono, <sup>13</sup>C, dos ligantes e complexos, as amostras foram dissolvidas no solvente deuterado adequado e os deslocamentos químicos foram medidos em relação ao tetrametilsilano (TMS) ou 2,2'-dimetil-2-silapentano-5-sulfonato de sódio (DSS) dependendo do solvente.

#### FOTÓLISE CONTINUADA

Irradiação monocromática a 300, 370 e 500 nm foi gerada usando uma lâmpada de xenônio 200W com uma fonte de lâmpada de arco universal modelo Oriel 68805 selecionada com um filtro de interferência adequado (Oriel).

### 3.6 – TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

#### PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

Os parâmetros eletroquímicos foram obtidos diretamente dos ciclo - voltamogramas dos processos reversíveis ou quasi-reversíveis, os quais apresentaram linhas de base anódica e catódica bem definidas. A figura 3.2 ilustra os principais parâmetros extraídos de um voltamograma cíclico com linhas de base bem definidas. As correntes de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e catódico ( $I_{pc}$ ), foram determinadas pelas extrapolações das respectivas linhas de base até os interceptos das alturas máximas das correntes. Os potenciais de pico anódico ( $E_{pa}$ ) e catódico ( $E_{pc}$ ) foram determinados pelas projeções verticais dos máximos de corrente sobre o eixo dos potenciais. O potencial formal de meia onda é calculado pela média aritmética simples entre os valores de potencial de pico anódico e catódico<sup>67</sup>.

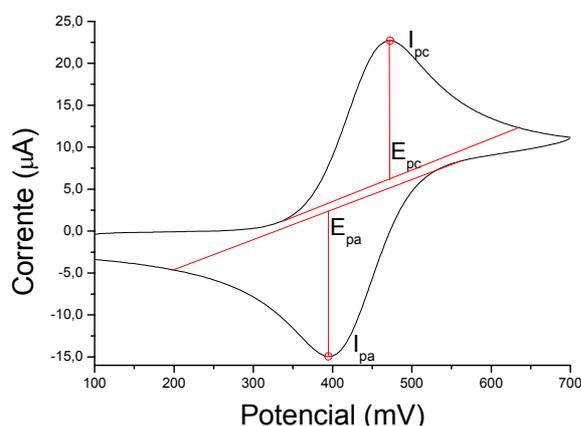


FIGURA 3.2 - Determinação dos parâmetros eletroquímicos em voltametria cíclica<sup>67</sup>.

No caso dos voltamogramas de pulso diferencial os parâmetros eletroquímicos são extraídos de varreduras uma em cada sentido (anódico e catódico), respectivamente.

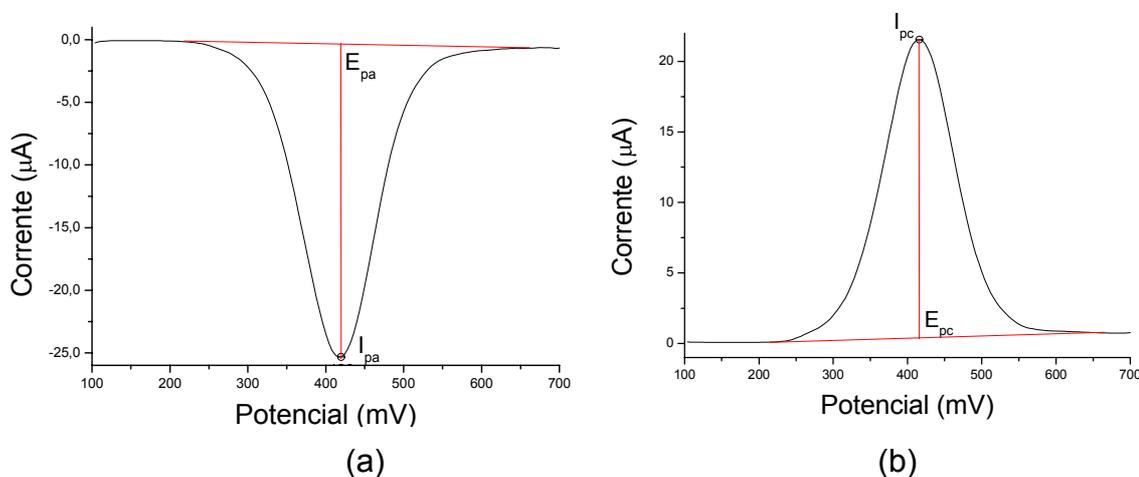


FIGURA 3.3 - Determinação dos parâmetros eletroquímicos em um voltamograma de pulso diferencial: a) Varredura anódica, b) Varredura catódica<sup>67</sup>.

### DETERMINAÇÃO DO pKa DOS LIGANTES BIPIRIDÍNICOS

Foram preparados 10,0 mL de solução  $5,0 \times 10^{-3}$  M do ligante biperidínico em 0,1 M NaClO<sub>4</sub> em nitrometano. Esta foi titulada por uma solução 0,01 M de ácido perclórico em 0,1 M NaClO<sub>4</sub> em nitrometano sendo monitorada por potenciometria. Os eletrodos utilizados foram um eletrodo de vidro com uma solução interna de 0,1 M NaClO<sub>4</sub> em nitrometano como trabalho e Ag/AgCl como referência. O pKa do ligante ácido 4,4'-di(carboxi)-2,2'-bipiridina foi extraído da literatura<sup>68</sup>. Foi feito um gráfico de potencial x volume adicionado e a primeira derivada desse gráfico fornece o volume de equivalência da reação. Encontrou-se então o potencial na metade do volume de equivalência (HNP) e utilizou-se a seguinte equação para cálculo do pKa das biperidinas, utilizando a 2,2'-bipiridina como valor padrão:

$$\text{pKa} = 4,44 - 0,0129 \times \Delta\text{HNP} \quad (1)$$

### PARÂMETROS CINÉTICOS

Uma massa adequada do complexo foi adicionada à 3 mL de solução 0,1 M de perclorato de tetrabutilamônio em diclorometano em uma célula eletroquímica sob proteção da luz. A reação de fotoisomerização sob ação da luz ambiente foi monitorada por voltametria de pulso diferencial.

A reação de fotoisomerização, sendo de primeira ordem, indica que a concentração do reagente deve desaparecer exponencialmente com o tempo<sup>69</sup>. A constante de velocidade pode ser calculada graficamente pelo coeficiente angular da reta que descreve o decréscimo do logaritmo da concentração do reagente com o tempo.

A corrente de pico segundo os parâmetros eletroquímicos já explicados é proporcional a concentração da espécie pela equação de Randles-Sevcik<sup>70</sup>:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 \times n^{3/2} A D^{1/2} C^b v^{1/2} \quad (2)$$

em que :

$n$  = número de elétrons da reação

$C^b$  = concentração

$A$  = área do eletrodo

$v$  = velocidade de varredura

$D$  = coeficiente de difusão

$i_p$  = corrente de pico;

Podemos acompanhar o comportamento da concentração de reagente pela corrente de pico correspondente ao seu processo redox. As constantes de velocidade para a reação de isomerização dos compostos tipo trans-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(X-bipy)] foram calculadas a partir do gráfico de  $\ln(i_t - i_o)$  x tempo, observando a corrente do processo redox do complexo trans.

## ACTINOMETRIA

A actinometria é a técnica usada na determinação da intensidade de radiação eletromagnética, 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 totalmente conhecido. A medida da velocidade da reação permite o cálculo do fluxo de fótons absorvidos.

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 300 e 370 nm, a intensidade da luz foi determinada pelo seguinte procedimento: 3 mL da solução do actinômetro ferrioxalato de potássio em ácido sulfúrico foram irradiados, no comprimento de onda em estudo, 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 absorvâncias 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 absorvância do complexo produzido pela adição de fenantrolina em 510 nm.

A intensidade da luz incidente foi calculada pela equação<sup>71</sup> 3:

$$I_1 = \frac{6,02 \times 10^{23} \times \Delta A \times v_1 \times v_3}{\epsilon_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}} \times l \times \Phi_{\text{Fe}^{2+}} \times v_2 \times t \times f} \quad (3)$$

em que,

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

$v_2$  = volume da alíquota de solução irradiada para análise

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

$\Delta A$  = absorvância corrigida a 510 nm da solução irradiada

$\Phi_{\text{Fe}^{2+}}$  = rendimento quântico de formação de  $\text{Fe}^{2+}$  no comprimento de onda de irradiação (para  $\lambda = 404 \text{ nm}$ ,  $\Phi_{\text{Fe}} = 1,14$ )<sup>71</sup>

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

t = tempo de irradiação (em segundos)

l = caminho ótico da cela fotolisada usada (cm)

$\epsilon_{[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}}$  = coeficiente de extinção molar do composto  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  em 510 nm ( $1,11 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<sup>71</sup>

$I_i$  = intensidade de luz incidente (einstein/s)

O ferrioxalato possui uma limitação para uso em comprimentos de onda acima de 500 nm. Adamson and Wegner<sup>60</sup> 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<sup>60</sup> 4:

$$I_i = \frac{6,02 \times 10^{23} \times \Delta A \times v_1 \times v_3}{\epsilon_{\text{Fe}(\text{NCS})_3} \times l \times \Phi_{\text{NCS}^-} \times v_2 \times t} \quad (4)$$

em que,

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

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

$\Delta A$  = absorvância corrigida a 450 nm da solução irradiada;

l = caminho ótico da cela fotolisada usada (cm)

$\Phi_{\text{NCS}^-}$  = rendimento quântico do sal de Reineck no comprimento de onda de irradiação

$\varepsilon_{\text{Fe}}$  = coeficiente de extinção molar de  $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{4-}$  a 450 nm ( $4,30 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )<sup>60</sup>

t = tempo de irradiação

$I_i$  = intensidade de luz incidente

### 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 fotoisomerização foi determinado pelo seguinte experimento: Uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  foi preparada em diclorometano, sob atmosfera inerte. Parte da solução foi transferida para uma cela de quartzo por meio de um capilar, sendo então totalmente fechada. A reação de fotoisomerização sob ação da luz de comprimento de onda conhecido foi monitorada por espectroscopia eletrônica. O cálculo do rendimento quântico foi feito, tendo - se o valor da intensidade de luz incidente obtida na actinometria, pela equação 5<sup>72</sup>:

$$\Phi = \frac{\Delta A \times V \times n}{I_0 \times F \times \Delta t \times \Delta \varepsilon} \quad (5)$$

em que,

$\Phi$  = Rendimento quântico

$\Delta A$  = Diferença entre absorção no tempo t=0 e tempo t = t

V = Volume

n = Número de moles

$I_0$  = Intensidade de luz incidente no comprimento de onda de irradiação, calculada por actinometria

F = Fração da luz absorvida no comprimento de onda da medida

$\Delta t$  = Diferença de tempo

$\Delta \varepsilon$  = Diferença de absorvidade molar entre produto e reagente no comprimento de onda monitorado

### SOLVÓLISE

A solvólise foi efetuada em um tubo de ressonância pela dissolução do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  em um solvente coordenante.

### DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As estruturas de alguns dos compostos sintetizados em nosso trabalho

foram resolvidas pelo Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos – USP, pelos professores Dr. Eduardo Ernesto Castellano e Dr. Javier Ellena. Para estas medidas utilizou-se um difratômetro com monocromador de grafite ENRAF-NONIUS KAPPA-CCD utilizando radiação da linha  $K_{\alpha}$  do molibdênio (0,71073 Å). Para todos os cristais, *c,t*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me-bipy)], *c,t*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeS-bipy)] e *c,t*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl,MeS-bipy)], as dimensões da cela unitária e a orientação do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica foram determinadas a partir de todas as reflexões medidas.

A coleta de dados foi feita usando o programa *COLLECT*<sup>73</sup>; a integração e escala das reflexões foi efetuada com o sistema de programas *HKL Denzo – Scalepack*<sup>74</sup>. As correções de absorção foram efetuadas usando-se o método multi-scan. As estruturas foram resolvidas com o programa *SHELXS-97*<sup>75</sup> por métodos diretos. Os modelos foram refinados pelo método dos mínimos quadrados através do programa *SHELXL-97*<sup>76</sup>. Todos os átomos de hidrogênio foram posicionados estereoquimicamente e refinados com um modelo rígido. Os átomos de hidrogênio do anel aromático e metileno (CH<sub>2</sub>) foram fixados isotropicamente com um parâmetro térmico 20 % maior do que o equivalente parâmetro de substituição isotrópico de cada átomo em que está ligado. Esta percentagem foi aumentada para 50% para os átomos de hidrogênio dos grupos metila. O cristal do composto *c,t* - [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl,MeS-bipy)] foi obtido a partir de uma solução do complexo *c,t* - [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeS-bipy)], devendo ser uma impureza não mensurável por técnicas espectroscópicas ou por dados de microanálise.

## **4 – CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES**

### **4.1 – SÍNTESE**

Poucos ligantes orgânicos têm recebido mais atenção que a 2,2'-bipiridina e seus derivados. Antes da metade do século XX, a habilidade da bipiridina de formar complexos altamente coloridos com íons metálicos impulsionou sua utilização em química analítica na detecção e determinação quantitativa destes cátions<sup>77</sup>. Este interesse proporcionou o desenvolvimento de uma rica química de coordenação com os mais diversos centros metálicos<sup>17</sup>. Atualmente, as bipiridinas continuam a atrair a atenção para a quelação de metais de transição, por conferir propriedades específicas aos compostos de coordenação propiciando sua aplicação como catalisadores<sup>78,79</sup>, sensores eletroquímicos<sup>80,81</sup>, dispositivos óticos<sup>82,83</sup>, metalodrogas<sup>84,85</sup> e muitas outras.

A substituição no anel piridínico tem um profundo efeito sob a estabilidade e as propriedades químicas e físicas de seus compostos. Além disso, derivados da 2,2'-bipiridina com grupos substituintes que podem coordenar-se a outros centros metálicos, favorecem a síntese de compostos supramoleculares<sup>25</sup>. Entretanto, os métodos disponíveis para síntese de novos e mesmo de bem conhecidos derivados simétricos e assimétricos da 2,2'-bipiridina são usualmente pouco práticos e apresentam baixo rendimento<sup>61</sup>. Derivados da 2,2'-bipiridina podem ser obtidos por três rotas principais: 1) ciclização de precursores substituídos propriamente<sup>86</sup>; 2) reações de acoplamento de piridinas<sup>87</sup>; 3) funcionalização da 2,2'-bipiridina através de reações de substituição eletrofílica ou nucleofílica aromática<sup>77,88-95</sup>.

Métodos de acoplamento fornecem baixos rendimentos e seletividade, enquanto métodos de ciclização requerem, geralmente a preparação de complexos precursores, envolvendo muitas etapas de síntese. De fato, a funcionalização da 2,2'-bipiridina é usada, na maioria dos casos, para obter alta seletividade, mas apresenta baixos rendimentos. O pequeno efeito estérico dos grupos substituintes na posição 4,4' é um aspecto interessante para sua utilização em um estudo do efeito eletrônico em seus compostos.

O trabalho de Case<sup>77</sup> é considerado pioneiro, em que ele obteve os derivados carboxílicos a partir da oxidação das dimetil-bipiridinas correspondentes com permanganato de potássio. Posteriormente, Donnici<sup>88</sup> relatou o uso de dicromato de potássio como agente oxidante e apresentando melhores rendimentos.

A oxidação do nitrogênio em compostos N-heterocíclicos tem sido uma alternativa no desenvolvimento de rotas sintéticas de seus derivados apresentando alta seletividade e um aumento do rendimento<sup>89</sup>. O derivado N,N'-dióxido é bem mais reativo que a biperidina, apresentando efeito ( $\gamma$ -) dirigente em reações eletrofílicas<sup>90</sup>. A oxidação da 2,2'-biperidina foi efetuada pela reação com peróxido de hidrogênio a 30% em ácido acético glacial<sup>89,90</sup> (deve-se ter cuidado por ser uma reação potencialmente explosiva). A utilização do ácido m-cloro-perbenzóico<sup>91</sup> possibilita a oxidação parcial da biperidina e permitindo a obtenção de biperidinas monosubstituídas<sup>92</sup>.

O composto 4,4'-dinitro-2,2'-biperidina-N,N'-dióxido é um precursor importante para a síntese de biperidinas substituídas<sup>89,93</sup>. Este composto é usualmente sintetizado pela nitração da 2,2'-biperidina-N,N'-dióxido com uma solução sulfonítrica (bipy:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1:9:3,7) obtendo-se de baixos a moderados rendimentos. A observação da nitração da piridina-N-óxido com um grande excesso de solução sulfonítrica (bipy:HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>=1:35:10) mostra um elevado rendimento (80-90%). Quando este excesso da solução sulfonítrica foi utilizado para a nitração da 2,2'-biperidina-N,N'-dióxido, foi observado um aumento do rendimento para 75%<sup>88</sup>. A redução do N-óxido é facilmente obtida na presença de clorofórmio e tricloreto de fósforo, sob refluxo<sup>91</sup>.

O composto 4,4'-dinitro-2,2'-biperidina-N,N'-dióxido quando na presença de cloreto de acetila sob refluxo sofre substituição do grupo nitro pelo haleto<sup>89</sup>. O cloreto de acetila deve estar completamente isento de água, pois este hidrolisa-se facilmente formando ácido acético e passando a anidrido acético com a liberação de cloreto de hidrogênio.

Biperidinas substituídas por grupos éteres podem ser obtidas pela adição do alcóxido de sódio correspondente ao 4,4'-dinitro-2,2'-biperidina-N,N'-dióxido, que é simultaneamente reduzido na presença de tricloreto de fósforo e clorofórmio. Ligantes substituídos por grupos metóxido, etóxido e fenóxido são obtidos por este método de síntese<sup>90</sup>.

Propostas de reação com tioéteres não resultaram na mesma facilidade de síntese com o 4,4'-dinitro-2,2'-biperidina-N,N'-dióxido. Entretanto, a reação do tiometóxido de sódio recém-preparado com o 4,4'-dicloro-2,2'-biperidina resulta na formação do composto 4,4'-dimetiltio-2,2'-biperidina com um elevado rendimento<sup>94</sup>. A solução de tiometóxido de sódio é preparada pela saturação de uma

solução de hidreto de sódio em metanol com MeSH e imediatamente utilizada na reação.

Sabendo-se da facilidade de oxidação de grupos tioéteres a sulfóxidos, o grupo do Prof. Donnici desenvolveu a reação para a formação do 4,4'-dimetilsulfóxido-2,2'-bipiridina<sup>95</sup>. O composto foi obtido pela oxidação do composto 4,4'-dimetiltio-2,2'-bipiridina com peróxido de hidrogênio a 30% em ácido acético.

## 4.2 – ESPECTROS VIBRACIONAIS DA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros vibracionais obtidos para as bipiridinas substituídas possuem uma combinação de bandas referentes ao anel piridínico e aos respectivos grupos substituintes. As propostas de atribuição das bandas referentes às ligações do anel aromático foram feitas de maneira comparativa com os espectros do benzeno, da piridina e com as atribuições efetuadas por Marcos utilizando a técnica SQMFF (Scaled Quantum Mechanical Force Fields) para a 2,2'-bipiridina<sup>96</sup>. As bandas referentes às ligações dos grupos substituintes foram relacionadas a compostos similares citados nos livros do Pavia<sup>97</sup> e do Silverstein<sup>98</sup>.

Com exceção de frequências características, como de alguns grupos substituintes (C = O e NO<sub>2</sub>), as atribuições são aproximadas. Isto é devido os modos vibracionais não serem puros, mas tratarem de uma mistura de estiramentos e deformações. Uma análise de cada região do espectro pode ser feita para melhor entendimento das atribuições efetuadas. Nas tabelas 4.2 e 4.3 estão atribuídas as principais bandas encontradas no espectro vibracional na região do infravermelho dos ligantes bipiridínicos e as bandas específicas dos grupos substituintes, respectivamente. Infelizmente, não foi possível uma correlação entre a posição e intensidade destas bandas e os grupos substituintes. Este comportamento pode ser atribuído a diversos fatores, como a superposição de bandas dos grupos substituintes, ressonância de Fermi e efeitos eletrônicos. Além disso, a diferença na simetria dos grupos substituintes pode causar a quebra da degenerescência de componentes de movimento, ativação de bandas e alteração da coplanaridade do anel, sendo muito difícil de separar estes efeitos<sup>99</sup>.

### REGIÃO 4000 – 2000 cm<sup>-1</sup>

Nesta região ocorrem as bandas de estiramento da ligação C – H<sup>97</sup>. São bandas de fraca intensidade que não fornecem muitas informações sobre a estrutura do composto. A frequência do estiramento da ligação C – H é dependente

da hibridização do carbono ligado ao átomo de hidrogênio. Quanto maior o caráter s da ligação C – H mais forte é a ligação e maior a frequência de estiramento<sup>97</sup> (tabela 4.1).

TABELA 4.1 - Propriedades das ligações C - H para compostos orgânicos<sup>97</sup>

<b>Ligação</b>	$\equiv \text{C} - \text{H}$	$= \text{C} - \text{H}$	$- \text{C} - \text{H}$
<b>Hibridização</b>	sp – 1s	sp <sup>2</sup> – 1s	sp <sup>3</sup> – 1s
<b>Comprimento</b>	1,08 Å	1,10 Å	1.12 Å
<b>Energia</b>	506 KJ	444 KJ	422 KJ
<b>Frequência</b>	3300 cm <sup>-1</sup>	3100 cm <sup>-1</sup>	2900 cm <sup>-1</sup>

Nos espectros obtidos para os ligantes bipyridínicos são encontradas bandas pouco intensas, relativas ao estiramento C – H dos respectivos anéis piridínicos. A banda mais intensa varia entre 3113 cm<sup>-1</sup> para o 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridina e 3056 cm<sup>-1</sup> para o 4,4'-dimetóxi-2,2'-bipyridina. Estas bandas podem se correlacionar com a banda que ocorre em 3054 cm<sup>-1</sup> no espectro da piridina<sup>100</sup>.

Ligantes que possuem grupos metila substituintes apresentam bandas adicionais<sup>98</sup>, também de fraca intensidade, aproximadamente em 2920 cm<sup>-1</sup>. Para o composto 4,4'-dimetóxi-2,2'-bipyridina esta banda ocorre em 2977 cm<sup>-1</sup>.

#### REGIÃO 2000 – 1300 cm<sup>-1</sup>

Cook<sup>100</sup> têm atribuído às bandas nesta região, às vibrações nucleares associadas aos modos vibracionais análogos aos dos estiramentos C – C do benzeno. Estas bandas, segundo Katritzky<sup>101</sup>, refletem os distúrbios de carga do anel e as bandas próximas a 1458 cm<sup>-1</sup> ocorrem com fortes intensidades para substituintes doadores de elétrons tal como o nitrogênio.

No caso de derivados piridínicos ocorre mistura de modos vibracionais relativos ao estiramento das ligações C = N e C = C. Em frequências mais elevadas, as bandas devem ter maior contribuição do estiramento C = N devido a maior força de ligação. As bandas em menor energia aparecem com intensidade de média a forte e tem uma maior contribuição do estiramento C = C. Os modos vibracionais relativos ao estiramento assimétrico ocorrem como um duplete entre 1600 e 1500 cm<sup>-1</sup>, enquanto os simétricos ocorrem como um duplete entre 1500 e 1400 cm<sup>-1</sup>.

Alguns grupos substituintes também apresentam bandas nesta região. O composto 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridina apresenta uma banda larga relativa ao estiramento da carbonila em 1721 cm<sup>-1</sup>. A absorção de grupos carbonila de ácidos

aparecem entre  $1760$  e  $1730\text{ cm}^{-1}$ , entretanto, efeitos de conjugação e ponte de hidrogênio entre duas moléculas de ácido (figura 4.1) podem diminuir a frequência de absorção da carbonila<sup>97</sup>. A banda larga indica que existe uma mistura entre as formas monômeras e dímeras do ácido. Outras bandas características de ácidos carboxílicos nesta região devem-se à deformação angular da ligação O – H e ao estiramento da ligação C – O que devem ocorrer nas regiões de  $1440$  a  $1395\text{ cm}^{-1}$  e  $1320$  a  $1210\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. No ligante carboxílico estas bandas ocorrem com intensidades médias em  $1366\text{ cm}^{-1}$  e  $1302\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

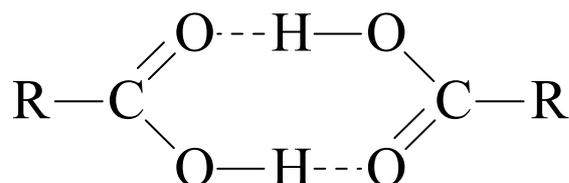


FIGURA 4.1 - Representação da formação do dímero de ácidos carboxílicos

Nitrocompostos apresentam bandas relativas aos modos vibracionais de estiramento do grupo nitro entre  $1550$  e  $1490\text{ cm}^{-1}$  para o estiramento assimétrico e entre  $1355$  e  $1315\text{ cm}^{-1}$  para o estiramento simétrico. No espectro do composto 4,4'-dinitro-2,2'-bipiridina as bandas de forte intensidade aparecem em  $1517$ ,  $1426$ ,  $1345$  e  $1308\text{ cm}^{-1}$ .

Grupos metilas apresentam modos vibracionais da deformação angular assimétrica e simétrica da ligação C – H, em torno de  $1450$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Nos espectros da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetóxi-2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetiltio-2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetilsulfóxido-2,2'-bipiridina a banda relativa à deformação angular assimétrica do grupo metila é encoberta pela banda de estiramento simétrico do anel da bipiridina. O modo vibracional relativo à deformação simétrica ocorre entre  $1391\text{ cm}^{-1}$  para a 4,4'-dimetóxi-2,2'-bipiridina e  $1355\text{ cm}^{-1}$  para a 4,4'-dimetilsulfóxido-2,2'-bipiridina.

#### REGIÃO $1300 - 1000\text{ cm}^{-1}$

Esta região é dominada por bandas de intensidade média ou fraca referentes à deformação angular da ligação C – H no plano. Além disso, esta região também é marcada pelas bandas características de alguns grupos substituintes.

Cloretos alifáticos apresentam uma intensa banda relativa ao estiramento C – Cl entre  $785$  e  $540\text{ cm}^{-1}$ , entretanto, em cloretos aromáticos esta banda apresenta-se de intensidade média e em maiores frequências, variando entre  $1100$  e  $1035\text{ cm}^{-1}$ . Este deslocamento é explicado pela maior força de ligação entre

o anel aromático e o haleto. O ligante halogenado apresenta uma banda característica em  $1088\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação do haleto ao anel.

Alquil-aril-éteres apresentam duas bandas intensas em torno de  $1250\text{ cm}^{-1}$  e  $1040\text{ cm}^{-1}$ , relativos aos modos vibracionais assimétricos e simétricos da ligação C – O – C. As vibrações que envolvem átomos de oxigênio resultam em variações de momento dipolo maior do que as que envolvem átomos de carbono, por isso, estas bandas devem ser as mais intensas do espectro e facilmente identificadas. No composto 4,4'-dimetóxi-2,2'-bipiridina estas bandas<sup>98</sup> ocorrem em  $1231$  e  $1023\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro infravermelho fornece pouca informação sobre grupos tioéteres, devido a baixa intensidade da banda relativa ao estiramento da ligação C – S, sendo facilmente encoberta por modos vibracionais relativos à deformação C – H. No composto 4,4'-dimetiltio-2,2'-bipiridina aparece uma banda fraca em  $1032\text{ cm}^{-1}$ , a qual não se correlaciona com as bandas do anel, e por isso atribuímos como sendo relativa ao estiramento da ligação C – S .

Alquil e aril sulfóxidos apresentam uma banda intensa entre  $1070$  e  $1030\text{ cm}^{-1}$ , ocorrendo a  $1050\text{ cm}^{-1}$  para o dimetilsulfóxido. A existência de conjugação pouco afeta a frequência de estiramento, enquanto que a participação do grupo sulfóxido em pontes de hidrogênio desloca para frequências ligeiramente menores. O composto 4,4'-dimetilsulfóxido-2,2'-bipiridina apresenta uma banda fina em  $1047\text{ cm}^{-1}$ , a qual podemos atribuir ao estiramento da ligação S = O em um monômero do composto, ao contrário do ligante carboxi que apresenta mistura entre monômero e dímero.

#### REGIÃO $1000 - 600\text{ cm}^{-1}$

Esta região é dominada por bandas relativas a deformações angulares do anel aromático. A banda observada em torno de  $990\text{ cm}^{-1}$  é comum aos espectros do benzeno, da piridina e seus derivados, sendo atribuída às vibrações de expansão – contração do anel<sup>102</sup>. Nos espectros das bipiridinas substituídas, esta banda ocorre próximo a  $983\text{ cm}^{-1}$  para o nitro e tioéter substituintes, e  $995\text{ cm}^{-1}$  para a 2,2'-bipiridina. As bandas observadas entre  $800$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à deformação angular fora do plano envolvendo os hidrogênios adjacentes do anel piridínico<sup>101</sup>. Green<sup>103</sup> atribuiu as bandas em frequências menores à deformação C – C do anel, fora do plano.

Nesta região podemos encontrar algumas bandas referentes aos

grupos substituintes. Os nitrocompostos apresentam bandas relativas ao estiramento da ligação C – N e à deformação angular O - N – O assimétrico e simétrico<sup>98</sup>. A nitrobipiridina apresenta uma banda de intensidade média em 873  $\text{cm}^{-1}$  a qual podemos atribuir ao estiramento da ligação C – N e dupletos intensos, similares aos encontrados para o estiramento N – O, em 928 e 911  $\text{cm}^{-1}$  referente ao modo assimétrico e em 676 e 654  $\text{cm}^{-1}$  ao modo simétrico.

Ácidos carboxílicos apresentam bandas referentes a modos vibracionais de deformação angular entre as ligações C – O – H e O – C – O nesta região. A banda referente ao primeiro modo vibracional é encontrada próxima a 930  $\text{cm}^{-1}$ , não sendo muito afetada por outros fatores. No ligante esta banda ocorre em 916  $\text{cm}^{-1}$  e a segunda banda em 823  $\text{cm}^{-1}$ .

Éteres possuem bandas intensas referentes à deformação angular C – O – C entre 900 e 800  $\text{cm}^{-1}$ . Da mesma forma que o estiramento da ligação C – O, estas bandas são as mais intensas na região e facilmente identificáveis. A bipiridina substituída apresenta um duplete em 832 e 818  $\text{cm}^{-1}$  referentes a este modo vibracional. Os grupos contendo enxofre não possuem bandas características nesta região.

#### REGIÃO 600 – 200 $\text{cm}^{-1}$

Esta região é bastante citada na literatura como rica em sobretons e bandas de combinação, sendo difícil a atribuição das mesmas<sup>98</sup>.

TABELA 4.2 - Atribuição das frequências vibracionais ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos ligantes bipyridínicos, X-bipy, nos espectros de absorção do infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ )

Atribuição	MeO	Me	MeS	H <sup>96</sup>	COOH	Cl	MeSO	NO <sub>2</sub>	Ref.
$\nu$ C-H <sub>ar</sub>	3069 (f)	3056 (f)	3080 (f)	3086 (f)	3113 (f)	3096 (f)	3080 (f)	3110 (f)	100
$\nu$ C-H <sub>al</sub>	2977 (f)	2922 (f)	2920 (f)	–	–	–	2924 (f)	–	97
$\nu_s$ C = N	1586 (F)	1592 (F)	1565 (F)	1580 (F)	1604 (f)	1570 (m)	1572 (F)	1605 (f)	
$\nu_s$ C = C	1560 (F)	1561 (m)	1534 (F)	1559 (F)	1563 (m)	1526 (m)	1545 (m)	1576 (m)	
$\nu_{\text{ass}}$ C = C	1460 (F)	1458 (F)	1453 (F)	1457 (F)	1462 (m)	1451 (F)	1451 (m)	1485 (m)	100 - 98
$\rho$ C – H (CH <sub>3</sub> )	1435 (F)	1437 (m)	1432 (F)	1416 (F)	1366 (m)	1430 (m)	1426 (m)	1462 (m)	
$\delta_s$ C – H (CH <sub>3</sub> )	1391 (F)	1367 (m)	1360 (F) 1310 (m)	–	–	–	1355 (F) 1309 (F)	–	
$\rho$ C – H	1231 (F)	1257 (f) 1250 (m) 1220 (f)	1212 (f)	1269 (f) 1251 (F) 1214 (m)	1268 (m) 1243 (m) 1201 (f)	1272 (m) 1248 (m) 1228 (f)	1265 (m) 1242 (f) 1204 (f)	1291 (m) 1266 (m) 1239(m)	101
$\delta_s$ C – H	1189 (f) 1113 (f)	1104 (m) 1072 (m) 1047 (m)	1131 (m) 1104 (m) 1068 (m)	1140 (m) 1090 (m) 1041 (F)	1142 (m) 1071 (m) 1013 (m)	1123 (m) 1066 (m)	1150 (F) 1092 (F) 1066 (F)	1128 (m) 1114 (F) 1088 (m)	100
$\nu_{\text{exp}} - \text{cont anel}$	985 (m)	991 (m)	983 (F)	995 (m)	992 (f)	991 (m)	987 (m)	983 (m)	102
$\tau$ C – H		970 (m)	959 (m)			919 (m)	969 (m)		
$\omega$ C – H	897 (F)	913 (m)	896 (m)	894 (m)	865 (m)	893 (F)	891 (f)	838 (m)	
$\delta$ C – C – C		826 (F)	829 (F)		776 (m)	827 (F)	845 (m)		
$\delta$ C – C – N	735 (f)	737 (f)	741 (F)	757 (F)	765 (F)	762 (F)	776 (m)	769(f)	97 - 98
			707 (m)	740 (m)	722 (m)	735 (F)	719 (m)	748 (m)	
	660 (m)	670 (m)	663 (m)	654 (m)	681 (F)	715 (F)	679 (m)	722 (m)	
				620 (F)	664 (m)	683 (m)	662 (m)	676 (F)	
						660 (f)			

(F)Forte; (m)média; (f)fraca

TABELA 4.3 – Atribuições das frequências vibracionais das bandas características dos grupos substituintes nos ligantes bipyridínicos, X-bipy, nos espectros de absorção na região do infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ )

Composto	Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Ref.
Cl	1088	$\nu$ C – Cl (m)	97
NO <sub>2</sub>	1517 1426 1345 1308 928 911 873 676 654	$\nu_{\text{Ass}}$ N – O (F) $\nu_{\text{s}}$ N – O (F) $\rho$ O – N – O (F) $\nu$ C – N (m) $\delta$ O – N – O (F)	97 - 98
MeO	1292 1023 832 818	$\nu_{\text{Ass}}$ C – O (F) $\nu_{\text{s}}$ C – O (F) $\rho$ C – O – C (F) $\delta$ C – O – C (F)	97 - 98
MeSO	1047	$\nu$ S = O (F)	98
COOH	1721 1366 1302 916 823	$\nu$ C = O (m) $\nu$ C – O (m) $\delta$ O – H (m) $\delta$ C – O – H (m) $\delta$ O – C – O (m)	97 - 98
MeS	1032	$\nu$ C – S (f)	98

(F)Forte; (m)média; (f)fraca

### 4.3 – ESPECTROS ELETRÔNICOS

Os ligantes aromáticos N – heterocíclicos apresentam<sup>104</sup>, normalmente na região do ultravioleta, bandas atribuídas às transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$ . As transições envolvendo os elétrons  $\pi$  são normalmente bastante intensas, sendo muito semelhantes às observadas nos hidrocarbonetos correspondentes. No benzeno são designadas como  $\alpha$ ,  $\rho$  e  $\beta$  em ordem crescente de energia<sup>105</sup>. As bandas  $\rho$  e  $\beta$  situam-se geralmente na região do ultravioleta afastado e por isso nem sempre são constatadas. Assim as bandas observadas nos espectros de N-heterocíclicos se referem principalmente às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , do tipo  $\alpha$ .

O benzeno apresenta 3 bandas de absorção localizadas em 184, 204 e 256 nm. A banda  $\alpha$  é caracterizada por mostrar uma estrutura vibracional em solventes apolares, mas a interação com solventes polares resulta em uma banda larga e de maior intensidade. Bowden e Braude<sup>106</sup> estudaram os espectros de alguns derivados benzênicos que contém grupos  $XR_n$ , em que  $X = C, Si, Sn, Pb, N, P, Sb, Bi, Se, Te, F, Cl, Br, I$  e  $R = H$  e grupos alquil, e não encontraram uma relação simples com basicidade ou potencial de ionização dos grupos substituintes.

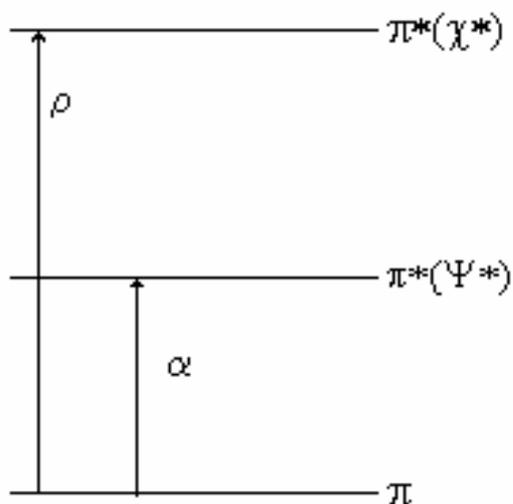
A substituição perturba o anel aromático por efeitos indutivos e mesoméricos. Substituintes com efeito indutivo positivo ou mesomérico negativo deslocam as bandas para o vermelho, sendo o efeito indutivo mais fraco. Grupos substituintes contendo ligações  $\pi$  conjugados ao anel ou contendo átomos ligados ao anel que possuem pares de elétrons não ligantes causam uma extensão da conjugação, estabilizando os orbitais  $\pi^*$  e exercendo um efeito batocrômico nas bandas do anel.

Os espectros eletrônicos dos ligantes biperidínicos foram obtidos em diclorometano e apresentam duas bandas na região do ultravioleta, com elevados coeficientes de absorvidade ( $\epsilon \approx 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Baseando-se em compostos similares<sup>97</sup>, no elevado valor de absorvidade molar e na posição das bandas no espectro, podemos atribuí-las como transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  do tipo  $\alpha$  e  $\rho$  (figura 4.2). A banda de maior energia ( $\rho$ ) localiza-se entre 226 e 256 nm, enquanto a banda de menor energia ( $\alpha$ ) varia de 276 a 308 nm (tabela 4.4). Para a biperidina, um efeito adicional no espectro eletrônico se relaciona ao efeito do grupo substituinte em desviar a coplanaridade entre os anéis, diminuindo as interações de conjugação do anel e causando um deslocamento hipsocrômico nas bandas do anel.

TABELA 4.4 – Atribuição das bandas dos espectros eletrônicos dos ligantes bipyridínicos, em diclorometano:  $\lambda_{\max}$ ;  $\epsilon(M^{-1}cm^{-1})$ .

Atribuição	$\pi \rightarrow \pi^*(\chi^*)$	$\pi \rightarrow \pi^*(\psi^*)$
<b>MeO-bipy</b>	226 ( $1,9 \times 10^4$ )	276 ( $1,0 \times 10^4$ )
<b>Me-bipy</b>	244 ( $1,1 \times 10^4$ )	282 ( $1,3 \times 10^4$ )
<b>MeS-bipy</b>	256 ( $4,1 \times 10^4$ )	304 ( $6,6 \times 10^3$ )
<b>Bipy</b>	242 ( $1,1 \times 10^4$ )	282 ( $1,2 \times 10^4$ )
<b>COOH<sup>a</sup></b>	238 ( $1,1 \times 10^4$ )	300 ( $1,1 \times 10^4$ )
<b>MeSO-bipy<sup>b</sup></b>	245 ( $1,2 \times 10^4$ )	289 ( $1,1 \times 10^4$ )
<b>Cl-bipy</b>	246 ( $1,5 \times 10^4$ )	282 ( $1,2 \times 10^4$ )
<b>NO<sub>2</sub>-bipy</b>	238 ( $2,7 \times 10^4$ )	308 ( $7,8 \times 10^3$ )

<sup>a</sup> em N,N'-dimetilformamida <sup>b</sup> em dimetilsulfóxido

FIGURA 4.2 - Diagramas representativos das transições observadas nos ligantes bipyridínicos<sup>97</sup>.

#### 4.4 – ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

O espectro de ressonância magnética nuclear de próton e carbono dos ligantes derivados da 2,2'-bipiridina foram obtidos em clorofórmio deuterado e um exemplo de espectro é mostrado na figura 4.3 para a 2,2'-bipiridina. Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  mostram cinco ou seis carbonos dependendo da presença ou não do grupo metila substituído, enquanto os espectros de RMN  $^1\text{H}$  mostram três sinais na região de aromáticos e um próton alifático para os compostos que contém grupos metilas, indicando a equivalência dos átomos análogos entre os anéis<sup>91</sup>.

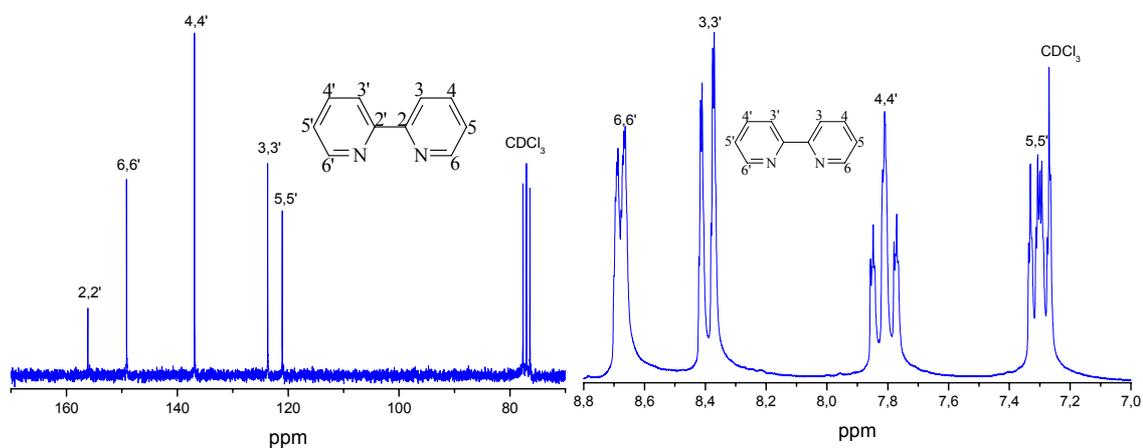


FIGURA 4.3 - Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  da 2,2'-bipiridina em  $\text{CDCl}_3$

Os dados de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  dos ligantes bipyridínicos são apresentados na tabela 4.5. No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  dos derivados da 2,2'-bipiridina observam-se sinais entre 110 e 160 ppm, região própria de carbonos de anel aromático. O carbono-2 apresenta-se como o mais desprotegido devido ao efeito anisotrópico do segundo anel diretamente ligado a ele e é o menos intenso por ser um carbono quaternário. Grupos doadores de densidade eletrônica exercem efeito de proteção aos carbonos orto e para e desproteção aos carbonos em meta, enquanto grupos retiradores de densidade eletrônica exercem efeito oposto. Estes efeitos podem ser visualizados ao recorrermos às formas de ressonância do anel aromático substituído, como mostrado na figura 4.4.

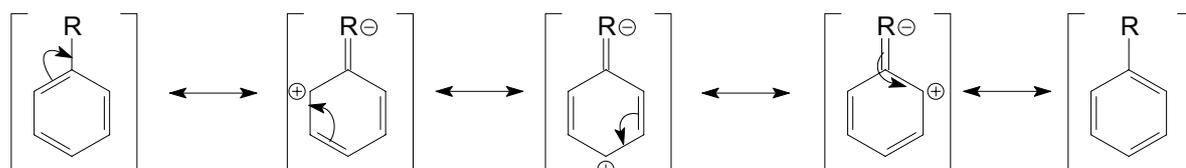


FIGURA 4.4 - Efeito de grupos retiradores de elétrons na densidade eletrônica dos carbonos do anel aromático

O nitrogênio piridínico, sendo mais eletronegativo que o carbono, desloca a densidade eletrônica, desprotegendo os carbonos 4 e 6 em relação aos carbonos 3 e 5, sendo mais efetivo sobre o carbono vizinho ao nitrogênio. A substituição no anel causa a proteção e diminuição da intensidade do carbono-4, mas não altera significativamente os deslocamentos químicos dos demais carbonos. Os grupos que se encontram nos extremos da escala de basicidade causam alterações pontuais mais apreciáveis. O grupo nitro causa uma proteção dos carbonos 2 e 6 (meta), enquanto o grupo metóxi causa uma proteção dos carbonos 3 e 5 (orto).

De um modo geral, o espectro de próton apresenta sinais na região de campo baixo (6,85 – 9,21 ppm) relativo aos prótons do anel aromático. Se atribui ao próton 5 o sinal mais protegido, se apresentando como um duplo duplete devido o acoplamento com o próton 6 com uma constante entre 5,0 – 6,0 Hz e com o próton 3 com uma constante que varia de 0,6 – 3,0 Hz. A substituição do anel causa a simplificação do espectro de próton pela diminuição da multiplicidade dos sinais e altera os sinais dependendo do grupo substituinte. Grupos retiradores de elétrons causam a proteção dos sinais dos prótons, sendo mais significativo para os prótons vizinhos à substituição do anel piridínico. Para substituintes contendo grupos metilas aparece um sinal em campo alto, ao qual varia de  $\delta$  3,95 ppm para o grupo metóxi e  $\delta$  2,43 ppm para o grupo metil.

TABELA 4.5 - Atribuições dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$  dos ligantes bipyridínicos em  $\text{CDCl}_3$ 

	Carbono						Próton				Constantes de Acoplamento		
	2	3	4	5	6	Me	3	5	6	Me	$J_{5-6}$	$J_{3-5}$	$J_{3-6}$
<b>MeO-bipy</b>	157,4	111,3	166,9	106,3	149,8	55,4	7,98	6,85	8,47	3,95	5,66	2,54	—
<b>Me-bipy</b>	156,0	124,6	148,1	122,0	148,9	21,1	8,21	7,12	8,52	2,43	5,00	0,67	—
<b>MeS-bipy</b>	155,3	120,1	151,4	117,1	148,3	13,8	8,24	7,13	8,44	2,57	5,37	1,79	—
<b>bipy<sup>a</sup></b>	156,1	123,7	136,9	121,1	149,1	—	8,40	7,31	8,69	—	4,75	1,12	0,98
<b>COOH-bipy<sup>b</sup></b>	146,9	114,5	137,9	112,3	140,9	—	8,65	8,10	9,01	—	5,07	—	—
<b>Cl-bipy</b>	156,3	124,4	150,0	121,8	150,3	—	8,45	7,35	8,57	—	5,32	1,99	—
<b>MeSO-bipy</b>	157,8	118,7	155,7	115,7	150,9	43,4	8,72	7,79	8,87	3,24	5,80	3,00	1,00
<b>NO<sub>2</sub>-bipy</b>	142,1	123,8	141,2	121,9	140,5	—	9,21	8,13	9,04	—	5,31	2,15	0,56

<sup>a</sup>H – 4 = 7,83 ppm ( $J_{3-4}$  = 7,759 Hz;  $J_{4-5}$  = 7,488 Hz;  $J_{4-6}$  = 1,730 Hz); <sup>b</sup> em D<sub>2</sub>O contendo NH<sub>4</sub>OH;  $\delta$  COO<sup>-</sup> = 163,6 ppm<sup>107</sup>

#### 4.5 – DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE IONIZAÇÃO (pKa)

Os parâmetros de Hammett<sup>108</sup> foram empiricamente determinados pela correlação entre os valores de pKa em uma série de derivados do ácido benzóico. Foram desenvolvidas equações relacionando o valor de pKa e o grupo substituinte. Perrin e Serjeant<sup>109</sup> revisaram e tabelaram todas estas equações, sendo possível prever o pKa de um novo composto conhecendo-se apenas a equação de Hammett correspondentes e os valores dos parâmetros de Hammett dos grupos substituintes.

Tsai<sup>110</sup>, em 1967, determinou o pKa de biperidinas 4,4'-substituídas (X = H, Me, OMe, NH<sub>2</sub>, Cl, Br e NO<sub>2</sub>) e sugeriu uma equação do tipo de Hammett:

$$\text{pKa} = 4,2 - 2,7\sigma_p + 0,4\sigma_m \quad (6)$$

em que  $\sigma$  corresponde ao parâmetro de Hammett relacionado ao grupo substituinte;  $\sigma_p$  relaciona o substituinte na posição 2 e  $\sigma_m$  na posição 4, em relação ao nitrogênio piridínico. Infelizmente, os valores de pKa encontrados por Tsai não são citados, talvez por se tratar de valores aparentes, por terem sido determinados em uma mistura de solventes, etanol - água. A determinação do pKa do nitrogênio do anel de biperidinas substituídas foi feita pela titulação potenciométrica da biperidina com HCl 0,1 M em etanol a 30% em meio aquoso. A mistura de solventes deve-se a não solubilização de todas as biperidinas em água.

Fan<sup>111</sup> fez o estudo da variação do valor do pKa da biperidina em uma mistura de diferentes alcóois com água, e encontrou a seguinte relação com a fração molar do etanol na mistura:

$$\text{pKa}_m = \text{pKa}_w - 2,786 X_2 \quad (7)$$

em que  $\text{pKa}_m$  é o valor do pKa na mistura de solventes,  $\text{pKa}_w$  o valor em água e  $X_2$  a fração molar do etanol na mistura.

A determinação do pKa baseou-se na titulação potenciométrica da forma protonada da biperidina, obtida pela reação com excesso de HCl, com NaOH na mistura de solventes com uma concentração conhecida de um eletrólito, a fim de manter a força iônica do meio constante.

Chmurzyński<sup>112</sup> correlacionou os valores de constantes de equilíbrio ácido-base de piridinas substituídas em acetonitrila e carbonato de propileno com os valores conhecidos em água. Com piridinas N-óxidos substituídas<sup>113</sup>, o mesmo autor fez um extenso estudo de correlação dos valores de pKa nos mais diversos solventes, ratificando que estruturas semelhantes correlacionam os valores de pKa

da mesma forma com os diferentes solventes.

Streuli<sup>114</sup>, fez uma titulação potenciométrica de diferentes bases orgânicas em nitrometano e relacionou o valor de potencial na metade da neutralização encontrado, com os valores de pKa em meio aquoso já conhecido. O gráfico obtido mostra duas correlações segundo a semelhança estrutural dos compostos nitrogenados estudados.

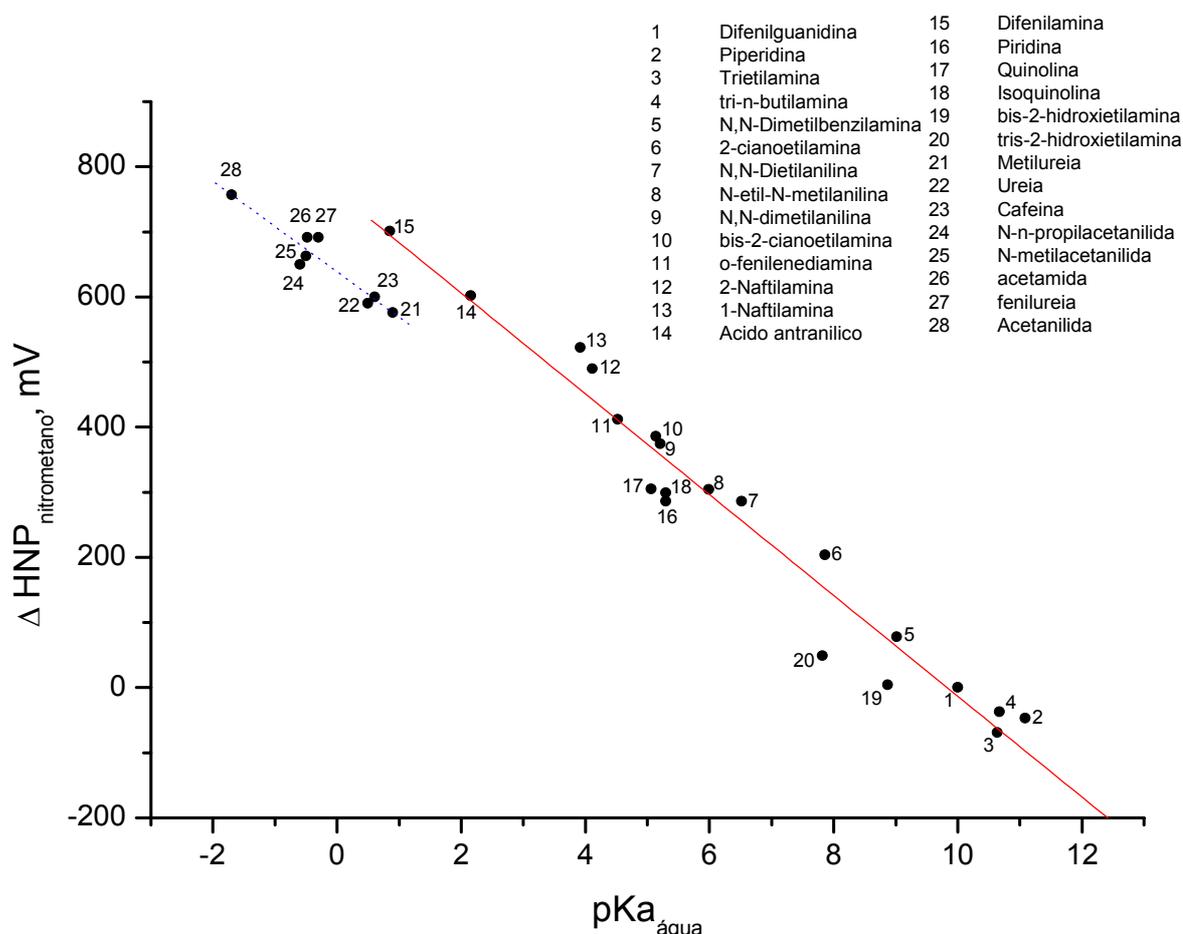


FIGURA 4.5 - Correlações entre valores de potenciais na metade da neutralização ( $\Delta HNP$ ) com o pKa conhecido de compostos nitrogenados<sup>114</sup>

Assim, podemos usar os dados de Tsai<sup>110</sup> na equação de Fan<sup>111</sup> e extrapolar os valores de pKa para os ligantes biperidínicos em água.

$$pK_{a_w} = pK_{a_m} + 2,786 X_2 \quad (8)$$

Os valores encontrados são mostrados na tabela 4.6. O valor encontrado para a biperidina é diferente do valor mais recente da literatura<sup>115</sup>, pKa = 4,47, o qual é encontrado entre 4,44 e 4,48 desde 1949<sup>116</sup>. Uma tentativa de repetir o experimento feito por Tsai foi prejudicada, pela não solubilização da maioria dos ligantes no meio indicado. Estes resultados nos motivaram na busca de um método de determinação destas constantes de ionização para os ligantes aqui utilizados.

TABELA 4. 6 - Extrapolação dos valores de pKa de Tsai<sup>110</sup> para o meio aquoso

Ligante	pKa <sub>m</sub>	pKa <sub>w</sub>
<b>NO<sub>2</sub>-bipy</b>	2,39	3,23
<b>Cl-bipy</b>	3,70	4,54
<b>bipy</b>	4,20	5,04
<b>MeS-bipy</b>	4,26	5,10
<b>Me-bipy</b>	4,55	5,39
<b>MeO-bipy</b>	5,00	5,84

Takeuchi<sup>117</sup> e outros, determinaram o pKa da 6,6'-dicloro-2,2'-bipiridina e da 2,2'-biquinolina utilizando o método desenvolvido por Streuli<sup>114</sup> para aminas, fosfinas e outras bases orgânicas insolúveis em água. Este método consiste em uma titulação potenciométrica da base ( $C = 2,5 \times 10^{-3}$  M), dissolvida em nitrometano, com  $\text{HClO}_4$   $0,1 \times 10^{-2}$  M. O potencial da metade da neutralização<sup>118</sup> (HNP) foi determinado pelo potencial na metade do volume de equivalência.

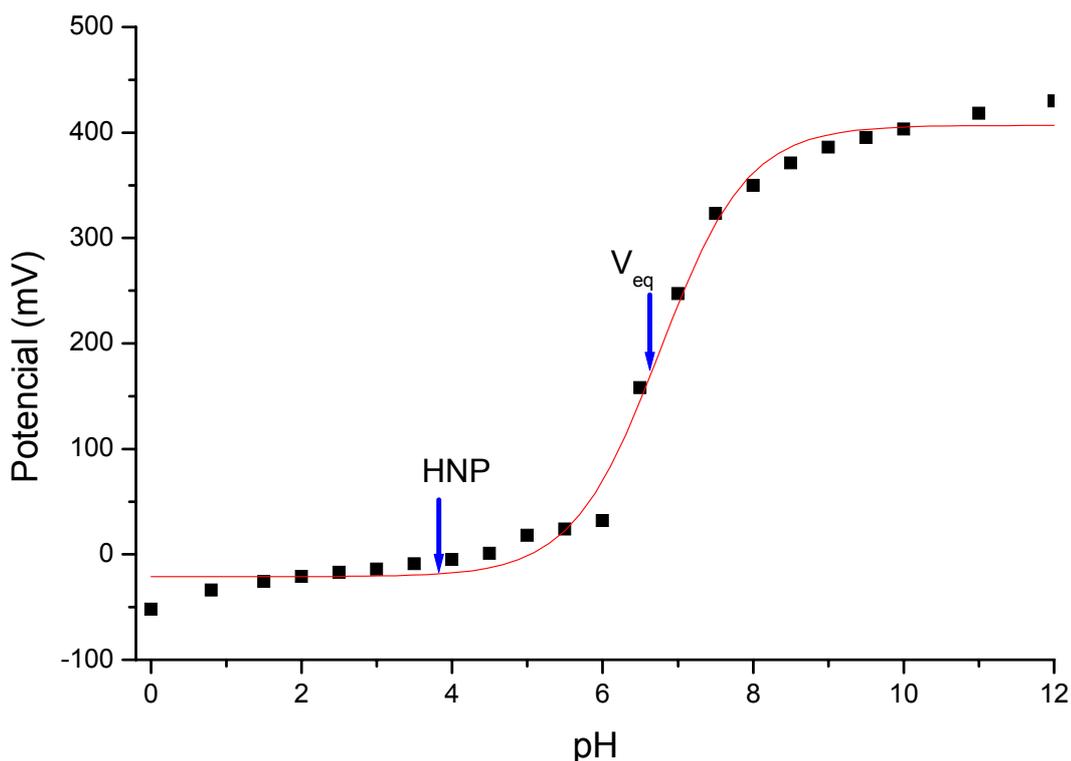


FIGURA 4.6 - Curva da titulação potenciométrica da 4,4'-di(metóxi)-2,2'-bipiridina, mostrando o volume de equivalência ( $V_{eq}$ ) e o potencial correspondentes na metade da neutralização (HNP)

A figura 4.6 mostra a curva de titulação da 2,2'-bipiridina e a indicação do valor de potencial na metade da neutralização (HNP). A tabela 4.7 mostra os valores de potenciais encontrados na metade da neutralização e os valores de pKa

calculados através da equação de Streuli, utilizando a bipyridina como padrão, para cada ligante.

TABELA 4.7 - Valores de HNP e pKa para os ligantes bipyridínicos

Ligante	HNP (mV)	pKa <sub>w</sub>
MeO-bipy	-12	5,74
Me-bipy	52	4,92
MeS-bipy	66	4,74
bipy	89	4,44
Cl-bipy	231	2,61
MeSO-bipy	255	2,30
NO <sub>2</sub> -bipy	293	1,81

## 5 – CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS FOSFÍNICOS

### 5.1 – SÍNTESE

Os complexos  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$  têm mostrado serem úteis precursores para complexos mono e binucleares contendo o fragmento “ $\text{RuCl}_2(\text{P-P})$ ”, em que P-P pode representar uma bifosfina ou duas monofosfinas. A solubilidade em uma ampla variedade de solventes, tais como diclorometano, benzeno, acetona e acetonitrila, possibilita a interação com os mais diferentes ligantes. Queiroz<sup>53</sup> tem demonstrado a utilização do composto binuclear,  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$ , como precursor para obtenção de compostos idênticos como quando utilizado o  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$ , apesar de sua baixa solubilidade nos solventes mais comuns. A dissolução destes complexos causa a rápida dissociação da fosfina e o rearranjo em estruturas binucleares com cloretos ou a bifosfina em ponte<sup>119</sup>. Para evitar a oxidação da fosfina, todas as sínteses são efetuadas sob atmosfera inerte.

Para metais com a configuração  $d^6$ , o número de coordenação 6 predomina, presumivelmente devido a alta energia de estabilização do campo cristalino associada com uma geometria octaédrica em baixo spin. Ligantes volumosos, como fosfinas terciárias, podem proporcionar um efeito estérico sobre o metal, induzindo a uma esfera pentacoordenada com uma geometria quadrada piramidal. Para os precursores citados, a saída de uma monofosfina ou da bifosfina em ponte e a interação com excesso de um ligante L menos volumoso possibilitam a formação de um complexo hexacoordenado,  $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})\text{L}_2]$ .

Wilkinson<sup>120</sup> relatou a reação entre o  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  com iminas em metanol, como a piridina, 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina, obtendo complexos contendo os átomos de cloro trans aos átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos. Sanchez-Delgado<sup>121</sup> obteve complexos com a mesma estrutura utilizando piridinas substituídas em acetona. Queiroz<sup>52</sup>, apenas alterando o solvente da reação para diclorometano, formou complexos com os átomos de cloro mutuamente em trans. A reação do  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  com as bipiridinas substituídas, mesmo em diclorometano, resultou no mesmo isômero obtido por Wilkinson<sup>120</sup> e Sanchez-Delgado<sup>121</sup>, com as fosfinas mutuamente em trans.

Queiroz<sup>53</sup> também reagiu os precursores com bifosfina, piridinas substituídas e ligantes bidentados, tais como 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, 4,7-

difenil-fenantrolina e bis(o-piridil)amino. Para os ligantes monodentados, obteve apenas o isômero com os átomos de cloro em trans, mas para os ligantes bidentados obteve os dois isômeros possíveis dependendo das condições de reação. O produto cinético da reação é o isômero com os átomos de cloro em trans, mas com o aquecimento ou exposição à luz observou-se a isomerização para a geometria termodinamicamente favorecida com os átomos de cloro em cis. Para obtenção dos complexos com bipyridinas substituídas, teve-se o cuidado de proceder a reação ao abrigo de luz e no menor tempo possível, cerca de trinta minutos. Desta forma, obtivemos os complexos trans sem a presença de seu isômero cis. A reação é instantânea, observada pela mudança da cor verde para vermelha após a adição do ligante.

Os complexos com os ligantes com substituintes metilsulfóxido (MeSO) e o ácido carboxílico (COOH) foram difíceis de serem obtidos, principalmente por problemas de solubilidade. O ligante MeSO é solúvel apenas em N,N'-dimetilsulfóxido, enquanto o ligante carboxílico em N,N'-dimetilformamida. Experimentos de síntese nestes solventes resultaram em misturas de complexos não resolvidos, possivelmente devido a propriedade destes solventes poderem se coordenar ao centro metálico gerando espécies solvolizadas.

Os complexos com trifenilfosfina foram obtidos em diclorometano, sob brando refluxo por 24 horas conduzindo lentamente à solubilização do ligante. Entretanto, ao efetuar a síntese do complexo bifosfínico por este mesmo procedimento não observou-se a reação, pois após 48 horas a solução permanecia verde indicando que apenas o precursor,  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$ , estava solubilizado.

Reações sob refluxo resultaram na mudança de cor das soluções para violeta, obtendo-se os complexos com geometria cis. Então pacientemente, acompanhou-se a reação do ligante 4,4'-dimetilsulfóxido-bipyridina por uma semana em diclorometano à temperatura ambiente, quando finalmente a solução começou a mudar de cor para vermelho e obteve-se o complexo desejado.

Sabe-se que uma estratégia para solubilizar o 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridina, consiste em basificar o meio, deprotonando o ligante e aumentando a sua solubilidade<sup>122</sup>. A adição de duas gotas de trietilamina na reação em benzeno resultou na imediata mudança de cor da solução para vermelho, obtendo-se o complexo desejado.

## 5.2 – ANÁLISE ELEMENTAR

A análise elementar de hidrogênio, carbono, nitrogênio e enxofre dos compostos sintetizados fornece uma indicação de sua fórmula molecular. As fórmulas apresentadas dos compostos são consistentes com os dados obtidos, segundo a tabela 5.1.

TABELA 5.1 - Dados de microanálise para complexos  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-bipy})]$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$ ; experimental (calculado)

Complexo	%C	%H	%N
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeO-bipy})]$	63.01(63.16)	4.98(4.64)	3.24(3.07)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Me-bipy})]$	64.98(65.46)	4.90(4.81)	3.46(3.18)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeS-bipy})]^a$	60.88(61.01)	5.01(4.48)	3.05(2.96)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]$	64.36(64.79)	4.79(4.49)	3.20(3.29)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{COOH})]$	60.88(61.28)	4.22(4.07)	3.06(2.98)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl-bipy})]$	59.61(59.95)	4.15(3.94)	3.18(3.04)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeSO-bipy})]^b$	58.55(59.02)	4.57(4.33)	2.99(2.87)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_2\text{-bipy})]$	58.15(58.61)	4.13(3.85)	6.11(5.94)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeO-bipy})]$	58.35(58.97)	4.92(4.95)	3.46(3.44)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Me-bipy})]$	61.11(61.38)	5.15(5.15)	3.66(3.58)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]^c$	56.67(56.73)	4.90(4.76)	3.47(3.31)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$	60.48(60.50)	4.90(4.85)	3.81(3.75)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{COOH})]$	56.68(57.01)	4.22(4.31)	3.03(3.32)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})]$	56.99(57.35)	4.93(4.81)	3.20(3.18)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeSO-bipy})]^d$	53.99(54.67)	4.66(4.59)	3.20(3.19)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{NO}_2\text{-bipy})]$	54.04(54.67)	4.04(4.06)	6.41(6.36)

<sup>a</sup>S = 6.42(6.79)% ; <sup>b</sup>S = 6.77(6.56)% ; <sup>c</sup>S = 7.60(7.78)% ; <sup>d</sup>S = 7.81(7.57)%

### 5.3 – ELETROQUÍMICA

As técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial) permitem a avaliação da energia necessária para efetuar a oxidação ou redução de determinada espécie química<sup>123</sup>. Para compostos de coordenação esta energia, em forma de potencial, fornece entendimentos adicionais aos estudos de propriedades receptoras - doadoras dos ligantes devido estarem intimamente ligadas à densidade eletrônica nas camadas de valência do metal.

Um exemplo de ciclo – voltamograma e voltametria de pulso diferencial das espécies estudadas está ilustrada na figura 5.1. Os valores de potenciais formais de meia onda dos complexos, atribuídos a um acoplamento  $Ru^{III/II}$ , são relacionados na tabela 5.2. Os voltamogramas indicaram reversibilidade dos processos redox, posto não terem sido observadas variações dos potenciais anódicos e/ou catódicos à diferentes velocidades de varreduras e as correntes de pico anódico e catódico serem aproximadamente iguais<sup>124</sup>. A diferença entre os valores dos processos de redução e oxidação serem maiores que 0,059V, limite consistente com os sistemas reversíveis relatados na literatura em meio aquoso<sup>125</sup>, é compreensível pelo uso de solventes orgânicos.

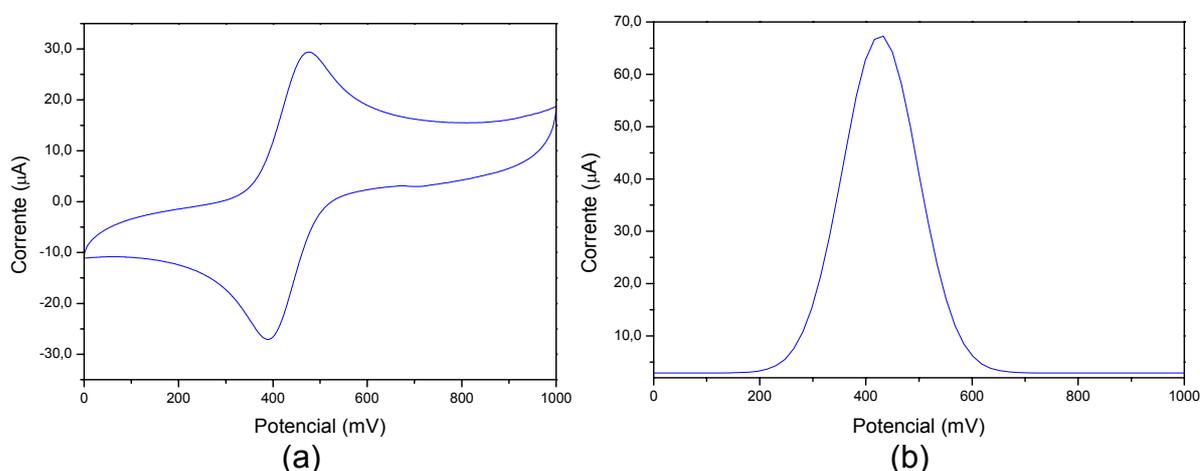


FIGURA 5.1 – Voltametria cíclica (a) e voltametria de pulso diferencial (b), do complexo  $trans-[RuCl_2(dppb)(Me-bipy)]$ , em PTBA 0,1 mol / L em  $CH_2Cl_2$  vs Ag / AgCl.

As forças  $\sigma$  - doadora e  $\pi$  - receptora dos ligantes da esfera de coordenação afetam os potenciais do centro metálico, em que o aumento da basicidade do ligante leva ao aumento da densidade eletrônica do metal, causando a estabilização do Ru(III) sobre o Ru(II) o que facilita o processo de oxidação; enquanto o aumento da força  $\pi$  - receptora desloca a densidade eletrônica do metal

para o ligante, favorecendo o metal no estado reduzido, Ru(II).

TABELA 5. 2 - Valores dos potenciais formais para complexos contendo grupos fosfínicos e biperidinas substituídas em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs Ag / AgCl

	t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(X-bipy)]	c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (X-bipy)]
MeO-bipy	370	270
Me-bipy	430	310
MeS-bipy	450	360
bipy	460	380
COOH-bipy	500	390
Cl-bipy	600	500
MeSO-bipy	630	540
NO <sub>2</sub> -bipy	700	590

Uma comparação entre as séries de compostos estudadas, observada na tabela 5.2, mostra um comportamento geral em que os complexos contendo trifenilfosfina na esfera de coordenação apresentam menor valor de potencial redox que o complexo correspondente contendo a bifosfina.

Em uma série de compostos similares contendo piridinas substituídas<sup>52</sup> não se observa esta mesma tendência, em que os compostos contendo trifenilfosfina possuem potenciais próximos àqueles correspondentes com a dppb (tabela 5.3). Nestas séries de compostos com os ligantes nitrogenados monodentados, foram obtidas as mesmas estruturas isoméricas em que os átomos de fósforo estão trans aos átomos de nitrogênio piridínicos. Portanto, a diferença de basicidade entre as fosfinas<sup>126</sup> e o efeito quelante da bifosfina não são efeitos que se sobressaíam para diferenciar o potencial para cada série de compostos.

TABELA 5.3 - Valores dos potenciais formais para compostos com piridinas, em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs Ag / AgCl<sup>52,53</sup>

	t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(X-py) <sub>2</sub> ]	t,c-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (X-py) <sub>2</sub> ]
(N-dimetilamino)piridina	300	250
Vinil-piridina	420	450
Metil-piridina	420	410
Fenil-piridina	450	460
piridina	480	450
Ciano-piridina	620	660

Para a série com bifosfina e os ligantes nitrogenados bidentados (tabela 5.2), os potenciais encontrados são próximos à série de compostos com piridinas substituídas (tabela 5.3), sugerindo a obtenção de estruturas semelhantes. Os compostos com trifenilfosfina (tabela 5.2) que possuem valores de potenciais deslocados para potenciais menos positivos, possuem centros metálicos mais ricos em elétrons, o que sugere a obtenção de uma estrutura contendo os ligantes fosfínicos mutuamente em trans. Nesta estrutura, a forte competição pela densidade eletrônica do centro metálico no eixo de ligação das fosfinas (efeito trans competitivo) dificulta interações de retrodoação, deixando o centro metálico mais rico em elétrons e facilitando o processo de oxidação.

Para compostos com a dppb, um segundo processo deslocado para região mais positivo é observado com o tempo. Este processo é atribuído à formação do respectivo isômero cis-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(X-bipy)], em que os potenciais formais de meia-onda são relacionados na tabela 5.4. Meyer e Sullivan<sup>127</sup> propuseram que este comportamento deve-se ao aumento da magnitude da retrodoação metal - fósforo nos isômeros cis, ocasionada pelo deslocamento de densidade eletrônica dos íons cloreto para os átomos de fósforo através de um orbital *d* do metal comum aos dois ligantes {Cl<sup>-</sup>(*pπ*) → *dπ* (Ru<sup>II</sup>) → (3*pσ*\**dπ*)P<sup>III</sup>} (efeito trans cooperativo).

TABELA 5.4 - Potenciais redox dos complexos do tipo c-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)], em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs Ag / AgCl

Complexo	E <sup>1/2</sup> (mV)
RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeO-bipy)	570
RuCl <sub>2</sub> (dppb)(Me-bipy)	600
RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bipy)	620
RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)	650
RuCl <sub>2</sub> (dppb)(COOH-bpy)	600
RuCl <sub>2</sub> (dppb)(Cl-bipy)	760
RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeSO-bpy)	770
RuCl <sub>2</sub> (dppb)(NO <sub>2</sub> -bpy)	860

Os valores de potencial formal de meia-onda dos complexos, observados na tabela 5.4, são maiores que o do processo redox do complexo cis-[RuCl<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>] em 50 mV, evidenciando a maior acidez dos grupos fosfínicos que a

bipiridina, estabilizando o centro reduzido mais fortemente.

É esperado que a substituição no anel piridínico promova alterações significativas na interação entre ligante e centro metálico<sup>128</sup>. Por isso, as medidas de potencial redox do complexo devem refletir as mudanças de basicidade do ligante. Grupos substituintes eletronegativos sobre o anel da bipiridina diminuem a densidade eletrônica do anel, favorecendo interações de retrodoação e diminuindo a basicidade do átomo de nitrogênio, deslocalizando a densidade eletrônica dos orbitais *d* do metal e desfavorecendo sua oxidação. Ocorre uma excelente correlação linear no gráfico entre os valores de potencial e os valores de pKa do ligante livre ( $R = 0,99$ , slope = 0,082 para as duas séries de complexos).

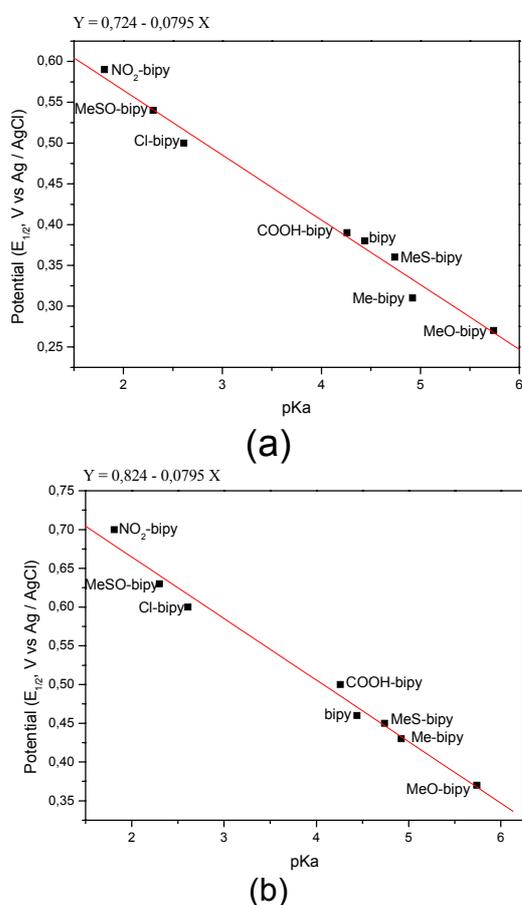


FIGURA 5.2 - Correlações entre potenciais redox (tabela 5.2) dos complexos [RuCl<sub>2</sub>(P-P)(X-bipy)] com a basicidade do ligante livre (pKa), em que X-bipy = bipiridina substituída, em que P - P; a)  $c,t$ -[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(X-bipy)]; b)  $t$ -[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(X-bipy)]

Os potenciais de redução dos ligantes nitrogenados foram estudados nos complexos do tipo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(X-bipy)] e seus potenciais estão relacionados na tabela 5.5. O ligante 2,2'-bipiridina livre apresenta dois processos reversíveis em

-2,09 e -2,69 volts<sup>129</sup> atribuídos à inclusão dos elétrons em um orbital  $\pi^*$ . A diferença de 600 mV entre os dois processos é atribuída à energia de repulsão entre os elétrons no mesmo orbital<sup>130</sup>.

TABELA 5.5 - Dados sobre a redução do ligante coordenado nos complexos do tipo t-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(X-bipy)], em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>3</sub>CN vs Ag / AgCl

Ligante	pKa	bipy <sup>0/-</sup> , E (mV)	bipy <sup>-1/2-</sup> , E (mV)	$\Delta E$ (mV)
MeO-bipy	5,74	-1860	-2068	208
Me-bipy	4,92	-1712	-1930	218
MeS-bipy	4,74	-1692	-1962	270
bipy	4,44	-1472	-1670	198
COOH-bipy	4,26	-1515	-1786	271
Cl-bipy	2,61	-1204	-1642	438
MeSO-bipy	2,30	-1150	-1530	380
NO <sub>2</sub> -bipy	1,81	-1015	-1500	485

A figura 5.3 mostra um exemplo de voltamograma cíclico na faixa negativa de potencial, em que o complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeO-bipy)] apresenta dois processos de redução do anel piridínico, mas não apresentaram os respectivos processos de oxidação, indicando que a adição de elétrons ocorre irreversivelmente. O processo catódico (E = -1,0 V) e os dois processos anódicos (-580 e -430 mV), de baixas intensidades, aparecem também na varredura contendo apenas o eletrólito suporte, sendo atribuídos a processos deste e não podem ser confundidos com processos do anel bipyridínico.

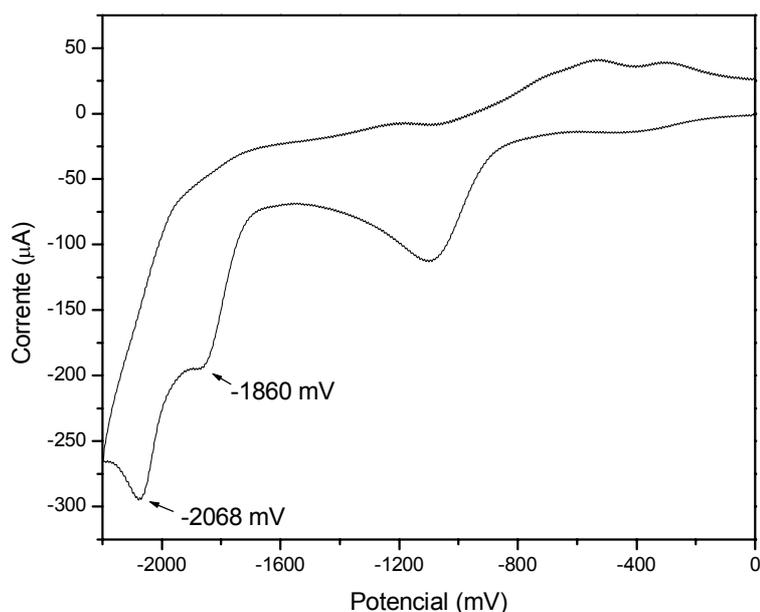
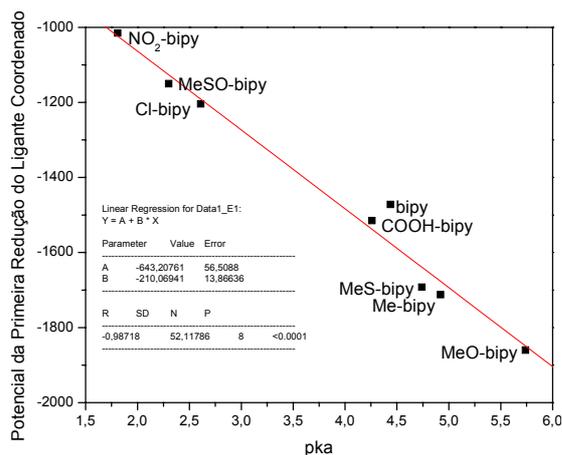


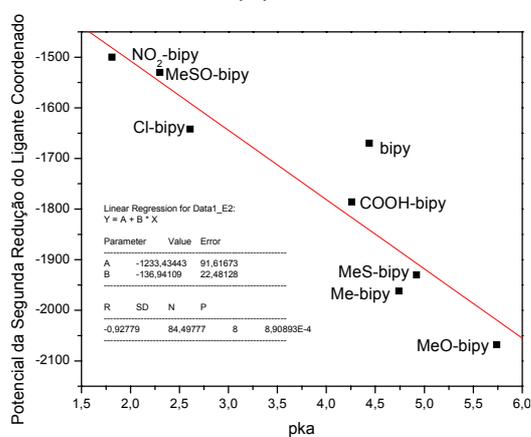
FIGURA 5.3 – Voltametria cíclica do complexo  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeO-bipy})]$  na faixa negativa do voltamograma, em PTBA 0,1 mol / L em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vs Ag / AgCl

Não existe na literatura<sup>131</sup> uma única explicação para a reversibilidade ou não do processo de redução do ligante N-heterocíclico, ocorrendo como reversíveis, quasi-reversíveis ou irreversíveis para diferentes complexos. Em complexos do tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{X-bipy})]$ , Deronzier<sup>131</sup> encontrou o processo de redução sobre o anel bipyridínico como irreversível, atribuindo este fato a um mecanismo de polimerização redutiva com formação de espécies  $[\text{Ru}(\text{X-bipy})(\text{CO})_2]_n$  e a saída dos cloretos da esfera de coordenação.

Observando os valores de potencial tanto para a primeira quanto para a segunda redução para os diferentes ligantes complexados, pode-se ver que existe uma tendência destes valores seguirem uma ordem inversa da basicidade do ligante (figura 5.4). Esta indicação mostra que o grupo substituinte afeta não só os orbitais  $\sigma$  do anel, mas também os orbitais  $\pi^*$ , o que explica a correlação tão bem comportada entre as propriedades do complexo e os grupos substituintes do anel piridínico.



(a)



(b)

FIGURA 5.4 - Correlações dos potenciais de redução dos ligantes coordenados com seus respectivos valores de pKa em complexos de formula  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$ : (a) primeira redução; (b) Segunda redução

De acordo com os gráficos da Figura 5.4, podemos observar que grupos substituintes retiradores de elétrons causam a desestabilização dos orbitais  $\pi^*$  do anel biperidínico, diminuindo o valor do potencial de redução<sup>132</sup>. Com a diminuição da densidade eletrônica ocorre o aumento da energia de repulsão entre os dois elétrons no mesmo orbital o que causa uma maior diferença entre os potenciais de redução do anel para os ligantes mais ácidos (figura 5.5).

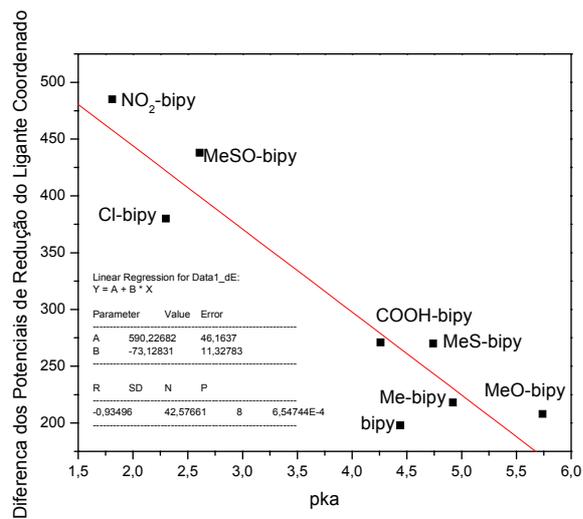


FIGURA 5.5 - Correlação da diferença entre os potenciais de redução dos ligantes coordenados com seus respectivos valores de pKa

#### 5.4 – ESPECTROS ELETRÔNICOS

Os complexos de metais de transição possuem espectros eletrônicos caracterizados pelo aparecimento de quatro tipos de transições<sup>133</sup>:

- a) bandas de transições internas dos ligantes, geralmente provenientes das transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  que se apresentam nos ligantes quando estão livres de coordenação;
- b) bandas das transições do campo cristalino, caracterizadas pelo desdobramento dos orbitais  $d$  do íon metálico frente a interações eletrostáticas dos ligantes;
- c) bandas de transferência de carga relativas às transferências de elétrons dos orbitais dos ligantes para orbitais de energia apropriada do metal (LMCT); e
- d) bandas de transferência de carga referentes às transferências de elétrons dos orbitais  $d\pi$  do metal para os orbitais de energia apropriada dos ligantes (MLCT).

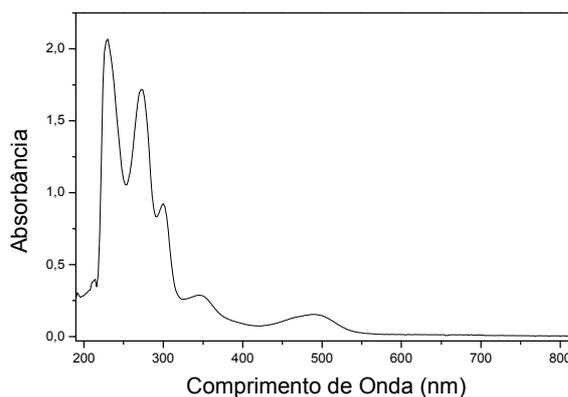
As bandas encontradas na região do ultravioleta correspondentes quem à superposição de bandas internas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos ligantes fosfínicos<sup>134</sup> e bipyridínicos e as quais podem ser encontradas nos espectros dos ligantes livres.

Bandas referentes a transições do campo cristalino são proibidas por Laporte<sup>135</sup> e por isso possuem baixos valores de coeficiente de extinção molar, sendo facilmente encobertas por outras bandas. Nos complexos fosfínicos estudados, as bandas referentes a transições entre os orbitais  $d$  do metal devem estar encobertas pelas bandas de transferência de carga do metal para o anel piridínico localizadas em menor energia no espectro.

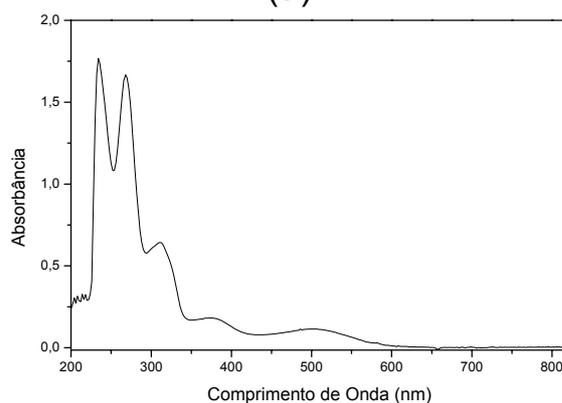
Exemplos de espectros eletrônicos dos complexos do tipo  $c,t$ - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-bipy})]$  e  $t$ - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$  em diclorometano, são mostrados na figura 5.6. Os valores do coeficiente de extinção molar das bandas encontradas nos espectros, foram calculados pela lei de Lambert – Beer<sup>136</sup>:

$$A = \epsilon bc \quad (9)$$

em que  $A$  é o valor de absorvância da transição,  $b$  é o caminho ótico,  $c$  a concentração do complexo e  $\epsilon$  é a absortividade da banda no seu máximo de absorção.



(a)



(b)

FIGURA 5.6 - Espectros eletrônicos em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dos compostos: a)  $c,t$ - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeS-bipy})]$ ; b)  $t$ - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$

Os espectros eletrônicos de todos os complexos apresentam 2 bandas de transferência de carga metal – ligante, as quais são mostradas na tabela 5.6. Estas bandas foram atribuídas como transferência de carga metal - ligante, tendo em vista que<sup>137</sup>:

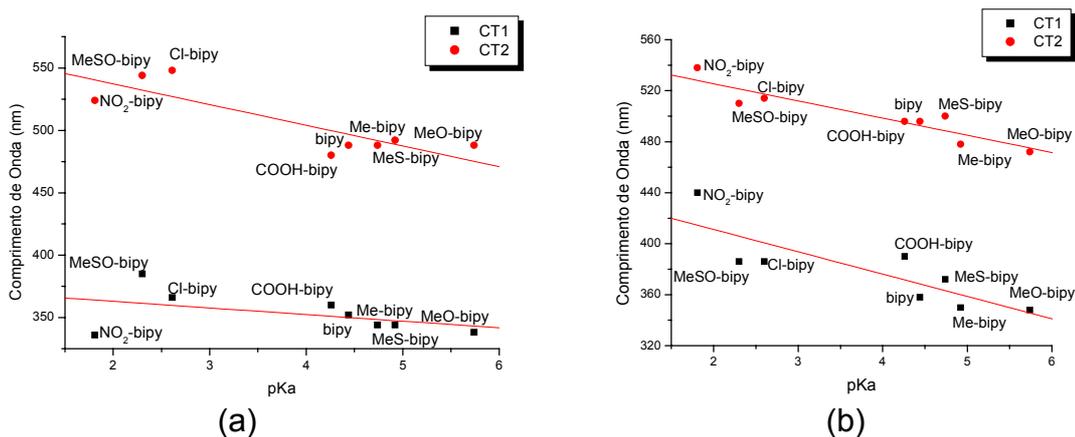
- 1) não se apresentam nos espectros dos ligantes livres ou complexos de partida;
- 2) A intensidade elevada, não esperada para transições  $d - d$ ; e
- 3) As bandas mostraram-se sensíveis à natureza do solvente.

As bandas de transferência de carga, ao contrário das bandas de campo cristalino ( $d - d$ ), mostram dependência quanto à natureza do solvente no qual o espectro é obtido. No estado fundamental, o solvente é organizado com seu dipolo orientado para interagir com o dipolo do estado fundamental do complexo. O dipolo do estado de transferência de carga excitado é marcadamente diferente, em direção ou magnitude, do dipolo do estado fundamental. Pelo princípio de Franck – Condon<sup>1</sup>, o tempo requerido para uma nova orientação dos dipolos não é compatível com o da transição. Portanto, dependendo do solvente e da mudança do dipolo, o estado excitado pode ser estabilizado ou desestabilizado.

TABELA 5.6 - Espectros eletrônicos dos compostos  $c,t$ -[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(X-bipy)] e  $t$ -[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(X-bipy)] em diclorometano,  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ )

	$c,t$ -[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (X-bipy)]		$t$ -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(X-bipy)]	
Complexo	I	II	I	II
MeO-bipy	338 (3,77)	488 (3,42)	348 (3,56)	472(3,25)
Me-bipy	344 (3,80)	492 (3,52)	350 (3,49)	478 (3,32)
MeS-bipy	344 (3,83)	488 (3,56)	372 (3,67)	500 (3,46)
bipy	352 (3,81)	488 (3,60)	360 (3,52)	500 (3,37)
COOH-bipy	360 (3,89)	480 (3,66)	390 (3,84)	496 (3,53)
Cl-bipy	366 (3,74)	548 (3,60)	386 (3,52)	514 (3,39)
MeSO-bipy	385 (3,77)	544 (3,61)	386 (3,51)	510 (3,38)
NO <sub>2</sub> -bipy	336 (3,67)	524 (3,94)	438 (3,16)	538 (3,64)

Estas bandas são sensíveis à natureza do grupo substituinte no anel aromático. Grupos que exercem uma atração sobre a densidade eletrônica do anel aromático deslocam a posição dessas bandas para energias mais baixas (deslocamentos batocrômico), enquanto grupos doadores de densidade eletrônica exercem um efeito oposto, aumentando a energia dessas transições (deslocamento hipsocrômico). Correlações entre o comprimento de onda, encontrado para as bandas de transferência de carga e o pKa dos ligantes bipyridínicos são mostrados na figura 5.7.

FIGURA 5.7 - Correlações entre pKa dos ligantes bipyridínicos e os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) das transições de transferência de carga para os complexos: a)  $c,t$ -[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(X-bipy)]; b)  $t$ -[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(X-bipy)].

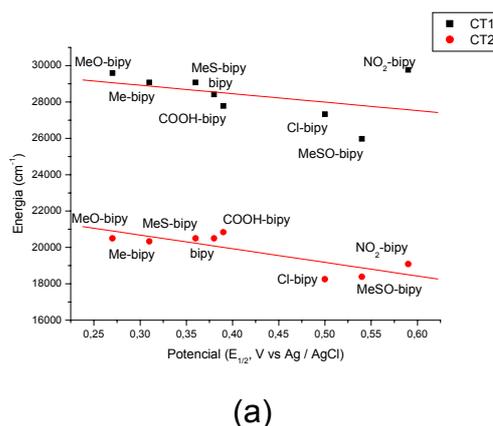
Transições de transferência de carga para o ligante fosfínico não são evidenciadas em complexos do tipo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(P)Cl](PF<sub>6</sub>), em que P = monofosfinas ou monoarsinas. Meyer<sup>138</sup> atribui a possibilidade destas bandas, serem de alta

energia e serem sobrepostas às bandas intraligantes do anel piridínico de alta intensidade. A interpretação dessas bandas, foi efetuada por Mulliken<sup>139</sup>, em termos de interações “doadoras - receptoras” análogas aos sistemas ácido – base, o que justifica o termo “bandas de transferência de carga”. Murrel<sup>140</sup> mostrou que a energia da banda de transferência de carga é dada em primeira aproximação, pela fórmula empírica:

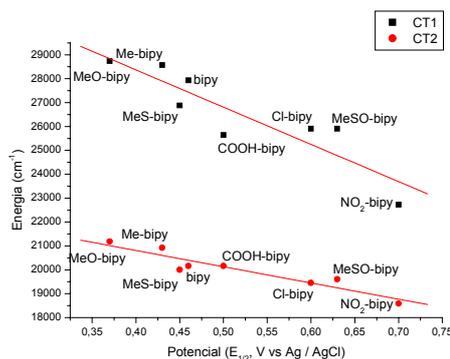
$$\Delta E = I - A - C \quad (10)$$

em que I é o potencial de ionização do doador, A é a afinidade eletrônica do receptor e C é um termo coulômbico que tem origem no processo de transferência de carga.

Esta equação simplificada mostra que as transições de transferência de carga dependem dos processos redox do metal e do ligante. A energia da MLCT aumenta tanto quanto mais fácil for a oxidação do metal. Correlações entre os valores do comprimento de onda das bandas de MLCT e o potencial redox dos complexos são mostradas na figura 5.8.



(a)



(b)

FIGURA 5.8 - Correlações entre potenciais redox dos processos  $Ru^{III/II}$  e as energias das transições de transferência de carga para os complexos: a) c,t-[ $RuCl_2(PPh_3)_2(X-bipy)$ ]; b) t-[ $RuCl_2(dppb)(X-bipy)$ ]

## 6 – ESTRUTURAS DOS COMPOSTOS FOSFÍNICOS

### 6.1 – ESPECTROS RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

O espectro de ressonância magnética nuclear de fósforo é uma poderosa ferramenta para a caracterização de complexos fosfínicos<sup>141</sup>. O arranjo estereoquímico dos ligantes na esfera de coordenação do metal pode ser elucidado pela interpretação dos dados de deslocamentos químicos e de constantes de acoplamento entre os átomos de fósforo ou entre o fósforo e o metal.

Exemplos de espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos complexos *c,t*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(X-bipy)] e *t*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(X-bipy)] são mostrados na figura 6.1 e apresentam apenas singletos próximos a  $\delta$  20 e  $\delta$  32 ppm, respectivamente, indicando que os átomos de fósforo são equivalentes entre si. Com a exposição do complexo com a bifosfina à luz observa-se o aparecimento de 2 dupletos.

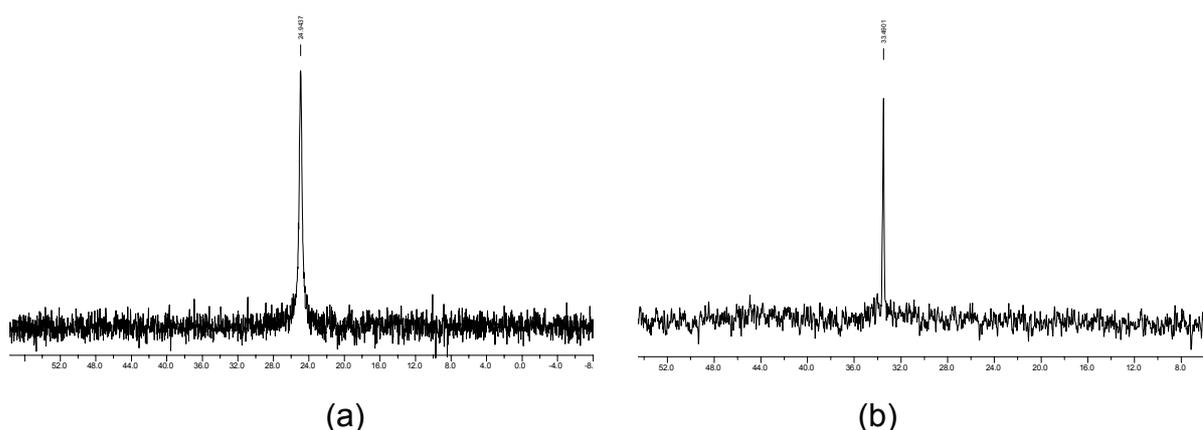


FIGURA 6.1 - Ressonância magnética nuclear  $^{31}\text{P}$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dos compostos: (a) [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeS-bipy)]; (b) [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bipy)].

Complexos com a bifosfina apresentam somente dois isômeros geométricos (figura 6.2a), caracterizados por apresentarem os átomos de cloro em *trans* (A) ou em *cis* (B). Com a técnica de ressonância magnética nuclear  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  distinguem-se facilmente os isômeros. A estrutura (A) apresenta os fósforos equivalentes, sendo a mais estável cineticamente e por isso obtida em menor tempo de reação, enquanto a estrutura (B) é a mais estável do ponto de vista termodinâmico. A isomerização do complexo *trans* para a forma *cis* sob a incidência de luz em solução (reação fotoquímica), ou sob temperatura (reação térmica) pode ser facilmente observada por RMN.

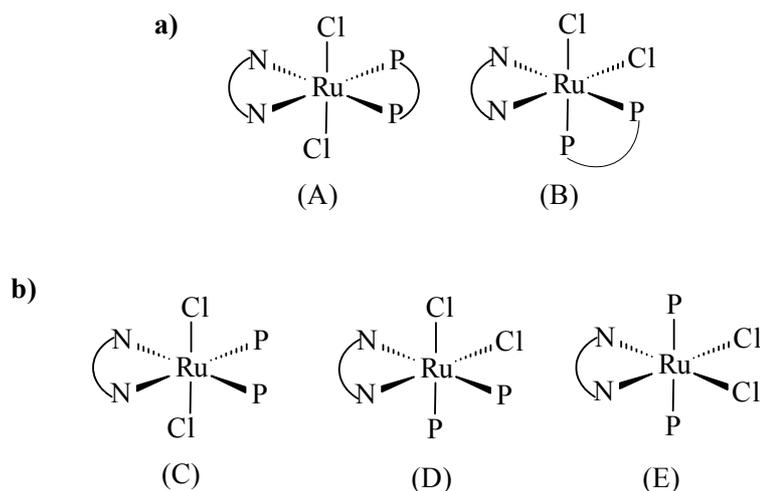


FIGURA 6.2 - Possíveis geometrias de: a)  $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ ; b)  $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N-N})]$ , em que P = monofosfina, P – P = bifosfina e N – N = bipyridina substituída.

Os complexos com estrutura (B) apresentam dois dupletos, sendo o mais protegido com deslocamento químico muito próximo ao singlete da forma trans ( $\approx 33$  ppm) e o fósforo mais protegido apresenta-se acima de 40 ppm (tabela 6.1) consistente com um sistema AX com constante de acoplamento,  $^2J_{\text{AX}}$ , de aproximadamente  $32,0 \text{ Hz}^{142}$ . Um exemplo de espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo c- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$  é mostrado na figura 6.3.

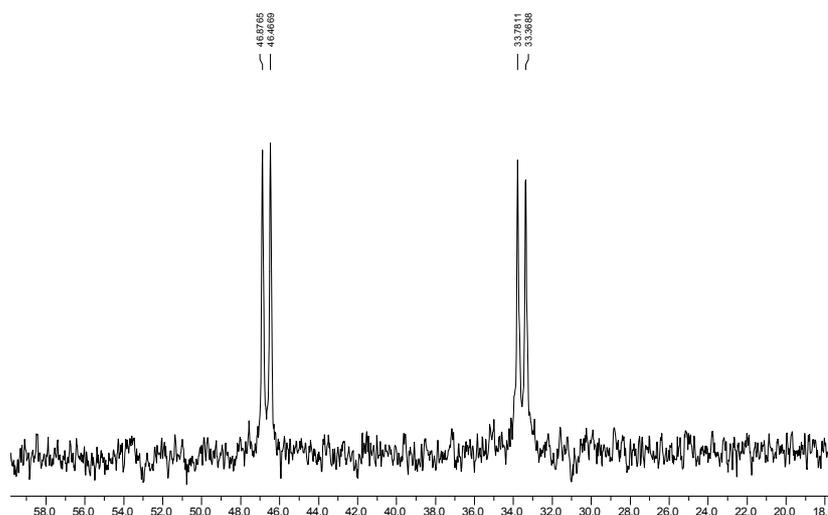


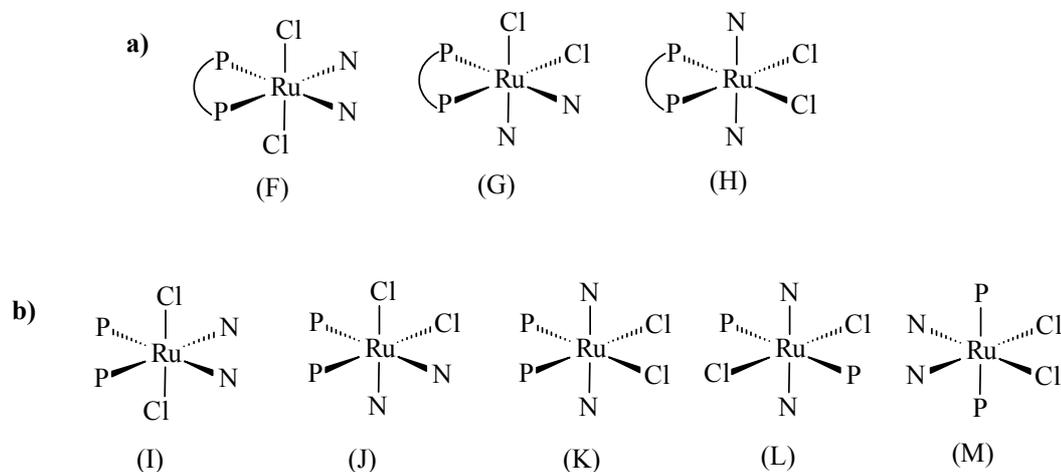
FIGURA 6.3 - Ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo c –  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Os compostos do tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-bipy})]$  podem se arranjar sob três formas geométricas possíveis (figura 6.2b). As estruturas (C) e (E) apresentam átomos de fósforo equivalentes, enquanto a estrutura (D) mostraria dois dupletos no espectro de ressonância magnética de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  referentes aos átomos de fósforos não equivalentes.

TABELA 6.1 - Dados de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos complexos  $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{X-bipy})]$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 

	c,t- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-bipy})]$	t- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$	c- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$	
MeO-bipy	21.83	33,40	33,27	45,63
Me-bipy	21.78	33,37	33,33	44,25
MeS-bipy	21.97	33,49	33,58	46,65
bipy	21.53	33,10	33,05	43,86
COOH-bipy	18,25	32,33	31,28	46,94
Cl-bipy	20.12	30,15	29,98	41,77
MeSO-bipy	20,32	29,53	29,70	41,90
$\text{NO}_2$ -bipy	19.66	29,67	29,55	41,01

Comparando os valores de deslocamento químico obtidos para os complexos com trifenilfosfina ( $\approx 20$  ppm) com os dos complexos com a bifosfina dppb ( $\approx 33$  ppm) com os mesmos ligantes bipyridínicos, podemos observar uma diferença significativa. Em um estudo anterior<sup>52,53</sup> com complexos similares contendo ligantes nitrogenados monodentados, aos quais possuem um maior número possível de isômeros (Figura 6.4), foi bem definido que o deslocamento químico dos átomos de fósforo trans a nitrogênio (isômeros F e I) nos complexos octaédricos de rutênio varia entre 30 e 40 ppm (tabela 6.2). Sanchez-Delgado<sup>121</sup> obteve complexos do tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{X-py})_2]$  cujos espectros RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostram singletos em torno de 26 ppm, atribuídos a uma estrutura com os átomos de fósforo mutuamente em trans. Wohnrath<sup>49</sup> também atribuiu a estrutura com fósforos mutuamente em trans para complexos do tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{L})]$  em que os espectros de ressonância mostram singletos em torno de 31 ppm.

FIGURA 6.4 - Possíveis geometrias de: a)  $[\text{RuCl}_2(\text{P} - \text{P})(\text{N})_2]$ ; b)  $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N})_2]$ , em

que P = monofosfina, P – P = bifosfina e N = piridina substituída.

TABELA 6.2 - Dados de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos complexos contendo ligantes X-py em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

	c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (X-py)] <sup>52</sup>	t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(X-py)] <sup>53</sup>
4-NMe <sub>2</sub> py	40,23	40,80
4-NH <sub>2</sub> py	–	40,70
4-Mepy	38,91	40,40
4- <sup>t</sup> Bu-py	30,00	–
4-Vpy	37,00	39,90
4-Phpy	37,05	40,00
Py	42,56	40,40
4-CONH <sub>2</sub> py	36,35	–
4-CNpy	36,52	39,50

Nos exemplos citados, observa-se que complexos com fosfinas mutuamente em trans apresentam menores valores de deslocamentos químicos variando entre 20 e 30 ppm, aumentando para uma faixa de 30 a 40 ppm ao se encontrar o átomo de fósforo trans a N-heterocíclicos, de menor caráter  $\pi$  receptor que as fosfinas; e chegando próximo a 50 ppm, quando o átomo de fósforo encontra-se trans a átomos de cloro que exercem um efeito  $\pi$  doador.

Assim, podemos atribuir as diferenças nos valores de deslocamentos químicos (tabela 6.1) nos complexos [RuCl<sub>2</sub>(P–P)(X-bipy)] com mono ou bifosfinas à obtenção de diferentes isômeros. Enquanto os complexos com a bifosfina foram obtidos na forma trans-Cl, os complexos com a monofosfina foram obtidos com os grupos fosfínicos posicionados trans um ao outro.

O efeito dos substituintes nos anéis bipyridínicos não é eficientemente transmitido aos outros ligantes através do centro metálico Ru(II), por isso a mudança dos valores de deslocamentos químicos em cada série não é muito significativa.

## 6.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X aplicada a cristais crescidos adequadamente é uma das mais poderosas técnicas para a determinação da estrutura de um composto no estado sólido<sup>143</sup>. Os cristais dos complexos *c,t*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me-bipy)], *c,t*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeS-bipy)] e *c,t*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl,MeS-bipy)] foram obtidos por lenta evaporação de uma solução de diclorometano e éter etílico à temperatura ambiente e suas estruturas foram determinadas. Os compostos mostram uma estrutura octaédrica distorcida com os grupos monofosfinas mutuamente em trans e os grupos cloretos trans aos átomos de nitrogênio dos anéis piridínicos. A figura 6.5 mostra as estruturas destes compostos e a tabela 19 mostra seus dados cristalográficos.

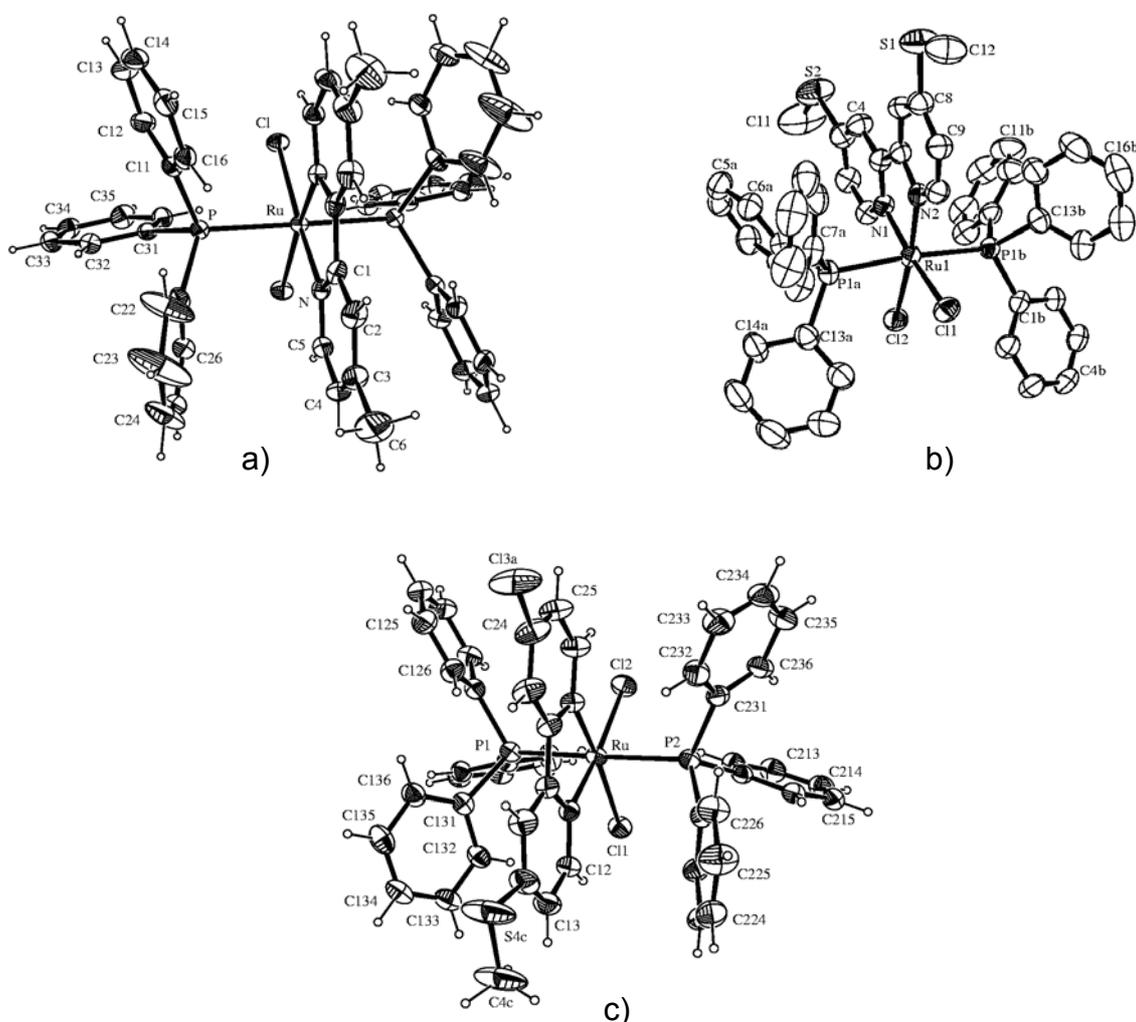


FIGURA 6.5 - Estruturas cristalográficas dos complexos: a) *c,t*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Me-bipy)]; b) *c,t*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(MeS-bipy)]; c) *c,t*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(Cl,MeS-bipy)]

TABELA 6.3 - Dados cristalográficos e refinamento dos complexos cis-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(X-bipy)]

X=	-Me	-SMe	-Cl,-SMe
Fórmula Molecular	C <sub>48</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru. 2(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	C <sub>49</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Ru	C <sub>46.67</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> Cl <sub>3.33</sub> P <sub>2</sub> S <sub>0.67</sub>
Massa Molar	1036,96	1027,78	997,29
Dimensões do Cristal (mm)	0,07x0,10x0,14	0,10x0,10x0,10	0,12x0,08x0,04
Sistema Cristalino	Ortorômbico	Triclínico	Monoclínico
Grupo Espacial	Pnna	P-1	P2 <sub>1</sub> /n
a (Å)	20,5677(4)	12,1414(4)	11,996(1)
b (Å)	22,0981(4)	14,0423(4)	27,466(2)
c (Å)	11,0267(2)	16,5603(4)	14,144(2)
α (°)	90,00	69,700(2)	90,00
β (°)	90,00	68,763(2)	101,31(1)
γ (°)	90,00	66,505(2)	90,00
Volume da célula, V (Å <sup>3</sup> )	5011,7(2)	2344,8(1)	4569,7(8)
Célula Unitária, Z	4	1	4
Densidade <sub>calculado</sub> (Mg/m <sup>3</sup> )	1,374	1,456	1,450
Radiação	0,71073	0,71073	0,71073
Temperatura (K)	120(2)	293(2)	293(2)
Limites de θ para coleta de dados	1,98 to 25,00°	1,36 to 25,07°	2,28 to 25,00°
Coleta até θ = 25,00° (%)	99,8	99,7	98,2
Faixa de índices (h, k, l)	-24-24;0-26;-13-13	-14-14;-16-16;-19-19	-13-12;-32-32;-16-15
Coeficiente de Absorção (mm <sup>-1</sup> )	0,538	0,756	0,768
F(000)	2144	1048	2028
Dados / parâmetros	4417 / 304	8305 / 604	7908 / 583
Reflexões Coletadas	15480	47561	44721
Reflexões Independentes (R <sub>int</sub> )	4417 (0,0638)	8305 (0,0656)	7908 (0,0966)
Fatores de transmissão (max; min)	1,130; 0,848	1,035; 0,952	0,9699; 0,9135
Residual max, min (e . Å <sup>3</sup> )	0,564; -0,862	0,731; -1,433	0,348; -0,720
R1; wR2 [I > 2σ(I)]	0,0378; 0,0948	0,0395; 0,1106	0,0468; 0,1102
R1; wR2 (Total)	0,0544; 0,1036	0,0556; 0,1366	0,0758; 0,1251
S	1,043	1,157	1,092

As tabelas 6.4 e 6.5 fornecem as principais distâncias interatômicas e ângulos entre as ligações, respectivamente. Os desvios padrões calculados para cada valor estão dispostos entre parênteses.

TABELA 6.4 - Distâncias interatômicas para os complexos cis-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(X-bipy)]

X = -Me		X=-SMe		X=-Cl,-MeS	
Ru-N	2.047(2)	Ru(1)-N(2)	2.038(3)	Ru-N(11)	2.031(3)
Ru-P	2.3568(7)	Ru(1)-N(1)	2.047(3)	Ru-N(21)	2.033(3)
Ru-Cl	2.4379(7)	Ru(1)-P(1b)	2.3729(8)	Ru-P(2)	2.3917(11)
P-C(11)	1.833(3)	Ru(1)-P(1a)	2.3999(8)	Ru-P(1)	2.3938(11)
P-C(31)	1.837(3)	Ru(1)-Cl(2)	2.4561(9)	Ru-Cl(1)	2.4464(11)
P-C(21)	1.838(3)	Ru(1)-Cl(1)	2.4634(8)	Ru-Cl(2)	2.4392(11)
N-C(5)	1.347(4)	P(1b)-C(1b)	1.836(3)	P(1)-C(111)	1.831(4)
N-C(1)	1.362(3)	S(1)-C(8)	1.750(4)	S(4B)-C(4B)	1.69(5)
C(1)-C(2)	1.381(4)	N(1)-C(1)	1.337(4)	C(14)-Cl(4A)	1.789(12)

As distâncias interatômicas encontradas entre o metal e os átomos doadores dos ligantes encontram-se dentro das faixas estabelecidas para complexos de rutênio (II)<sup>52,53,144</sup>. A menor distância Ru – P em relação a Ru – Cl é atribuída, além da diferença de raio atômico, à forte retrodoação que ocorre do metal para os átomos de fósforo, enquanto o cloreto possui um caráter  $\sigma$  e  $\pi$  doador o qual desloca a densidade eletrônica para o centro metálico tornando a ligação mais fraca. A ligação Ru – N é a menor distância entre o centro metálico e o ligante devido ao menor raio atômico do nitrogênio, o qual possui seus elétrons de valência na camada 2p enquanto fósforo e nitrogênio possuem estes elétrons na camada 3p.

Como havíamos atribuído, a partir dos dados de ressonância magnética nuclear de fósforo, os isômeros obtidos para os complexos com trifenilfosfina são diferentes dos obtidos para complexos contendo a bifosfinas dppb. O cristal do complexo trans-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(py)<sub>2</sub>], obtido anteriormente em nosso laboratório<sup>53</sup>, mostra uma estrutura com os átomos de fósforo trans aos átomos de nitrogênio piridínicos e os átomos de cloro mutuamente em trans. Os dados de ressonância magnética nuclear e eletroquímica dos compostos contendo as bipyridinas substituídas concordam com a estrutura trans-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(py)<sub>2</sub>], sugerindo a obtenção do isômero similar. Entretanto, cristais obtidos para complexos contendo a bifosfina dppb e ligantes nitrogenados bidentados, como a fenantrolina, bipyridina<sup>53</sup>, 4,4'-di(metil)-2,2'-bipyridina e 4,4'-di(metóxi)-2,2'-bipyridina<sup>145</sup> mostram uma estrutura com cloretos em cis um ao outro, a qual é mais estável termodinamicamente.

Uma comparação das estruturas obtidas para compostos contendo ligantes nitrogenados e fosfínicos na esfera de coordenação em diferentes isômeros demonstra a dependência da distância metal - ligante com o ligante trans ao ligante em questão. A distância Ru – P encontradas nas estruturas apresentadas nos complexos com trifenilfosfina<sup>52</sup>, em que os átomos de fósforo estão trans entre si (2,357 a 2,400 Å), são mais longas que no composto [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(py)<sub>2</sub>], em que os átomos de fósforo estão trans aos átomos de nitrogênio piridínicos (2,285 e 2,295 Å), que são mais longas que no complexo cis-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)], em que o átomo de fósforo está trans ao cloreto (2,279 Å). No primeiro composto, a competição pela densidade eletrônica do centro metálico pelos grupos fosfínicos enfraquece a ligação Ru – P, enquanto no último composto, o cloreto exerce um efeito doador de elétrons, aumentando a densidade eletrônica sobre o metal, favorecendo a interação de retrodoação com o fósforo e fortalecendo a ligação Ru – P.

Uma relação entre a distância Ru – P e o deslocamento químico no espectro de ressonância magnética nuclear de fósforo foi observada por James<sup>146</sup>, para complexos com trifenilfosfina e tri(*p*-toluol)fosfina, e por Queiroz<sup>53</sup> para complexos contendo a bifosfina dppb. O aumento da densidade eletrônica do metal ocasionado por ligantes doadores à fosfina exerce um efeito de proteção no átomo de fósforo. Portanto, o deslocamento químico de <sup>31</sup>P para campos mais baixos reflete em um decréscimo da ligação Ru – P. Na figura 6.6 é mostrado o gráfico relacionando a distância Ru – P e a ligação Ru – P em compostos contendo a trifenilfosfina ou a 1,4-bis(difenilfosfino)butano.

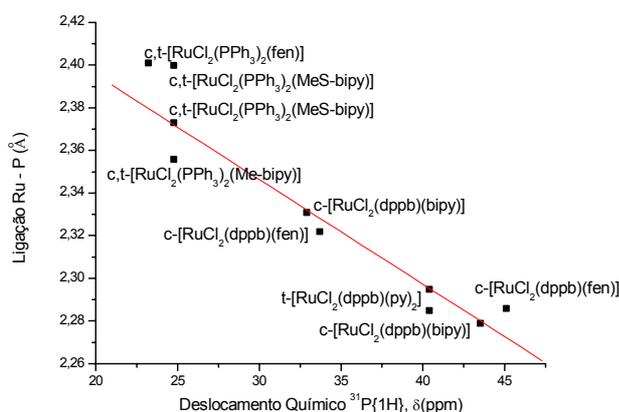


FIGURA 6.6 - Correlação entre distância Ru – P e deslocamentos químicos dos respectivos fósforos em compostos contendo a trifenilfosfina ou a dppb.

A distância Ru – N no composto contendo a piridina<sup>53</sup> (2,219 Å) é muito mais longa que nos demais compostos contendo os derivados da bipyridina, sendo atribuído ao efeito quelante do ligante bidentado, o qual aproxima o nitrogênio do centro metálico. Na série de compostos contendo a trifenilfosfina, as mudanças nos grupos substituintes da bipyridina não afeta significativamente os comprimentos de ligação na esfera de coordenação do metal, o que pode ser atribuído à similaridade do efeito eletrônico entre estes grupos.

Os ângulos entre N – Ru – Cl, N – Ru – Cl, P – Ru – P mostram uma pequena distorção da geometria octaédrica, em que estes átomos deveriam estar em posições linearmente opostas, que pode ser explicada pelo efeito quelante da bipyridina substituída e por efeito estérico causado pela trifenilfosfina. Uma comparação dos valores do ângulo quelante da bipyridina destes complexos com dados da literatura<sup>147</sup>, sugerem que o grupo substituinte não exerce significativo efeito estérico sobre a ligação com o rutênio, favorecendo a atribuição de que apenas efeitos eletrônicos estão envolvidos na interação com o centro metálico.

TABELA 6.5 - Ângulos entre as ligações atômicas para os complexos cis-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(X-bipy)]

X = -Me		X=-SMe		X=-Cl,-SMe	
N-Ru-N <sup>I</sup>	79.12(13)	N(2)-Ru(1)-N(1)	79.12(11)	N(11)-Ru-N(21)	79.55(13)
N-Ru-P	91.73(6)	N(2)-Ru(1)-P(1b)	92.83(7)	N(11)-Ru-P(2)	92.24(9)
N <sup>I</sup> -Ru-P	91.08(6)	N(1)-Ru(1)-P(1b)	92.06(8)	N(21)-Ru-P(2)	92.29(10)
P-Ru-P <sup>I</sup>	176.35(3)	N(2)-Ru(1)-P(1a)	91.85(8)	N(11)-Ru-P(1)	92.28(9)
N <sup>I</sup> -Ru-Cl <sup>I</sup>	172.27(6)	N(1)-Ru(1)-P(1a)	91.16(8)	N(21)-Ru-P(1)	91.03(10)
P <sup>I</sup> -Ru-Cl <sup>I</sup>	88.68(2)	P(1b)-Ru(1)-P(1a)	174.75(3)	P(2)-Ru-P(1)	174.81(4)
P-Ru-Cl <sup>I</sup>	88.85(2)	N(2)-Ru(1)-Cl(2)	172.15(8)	N(11)-Ru-Cl(2)	171.96(10)
N-Ru-Cl <sup>I</sup>	93.16(7)	N(1)-Ru(1)-Cl(2)	93.12(8)	N(21)-Ru-Cl(2)	92.40(10)
Cl <sup>I</sup> -Ru-Cl	94.57(3)	P(1b)-Ru(1)-Cl(2)	88.61(3)	P(2)-Ru-Cl(2)	88.19(4)
C(11)-P-C(31)	100.47(12)	P(1a)-Ru(1)-Cl(2)	87.08(3)	P(1)-Ru-Cl(2)	87.69(4)
C(11)-P-C(21)	108.52(13)	N(2)-Ru(1)-Cl(1)	91.62(8)	N(11)-Ru-Cl(1)	92.95(10)
C(31)-P-C(21)	100.16(12)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	170.74(8)	N(21)-Ru-Cl(1)	172.51(10)
C(11)-P-Ru	113.33(9)	P(1b)-Ru(1)-Cl(1)	88.52(3)	P(2)-Ru-Cl(1)	88.13(4)
C(31)-P-Ru	120.86(9)	P(1a)-Ru(1)-Cl(1)	88.97(3)	P(1)-Ru-Cl(1)	89.10(4)
C(21)-P-Ru	112.00(9)	Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	96.13(3)	Cl(2)-Ru-Cl(1)	95.09(4)

## 7 – REAÇÃO DE FOTOISOMERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS FOSFÍNICOS

A observação do processo de isomerização dos complexos contendo a bifosfina e sua dependência da incidência de luz nos estimularam ao estudo cinético e fotoquímico desta reação. Inicialmente procedeu-se um estudo detalhado da reação do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ , para então proceder, nas melhores condições, o estudo das reações com a série de complexos. Dependência dos dados cinéticos com a basicidade do ligante X – bipy foi observada, e uma proposta de mecanismo é apresentada.

### 7.1 – ESTUDO DAS REAÇÕES SECUNDÁRIAS

Com vistas a esclarecer se reações térmicas ou fotoquímicas dos produtos e reagentes poderiam afetar a reação de fotoisomerização, procedeu-se à análise destas reações isoladamente. O complexo  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  foi colocado sob proteção da luz e o seu comportamento em solução foi monitorado por eletroquímica ou espectroscopia eletrônica durante 12 horas, evidenciando não ocorrer mudanças nos gráficos com o tempo, como apresentado na figura 7.1.

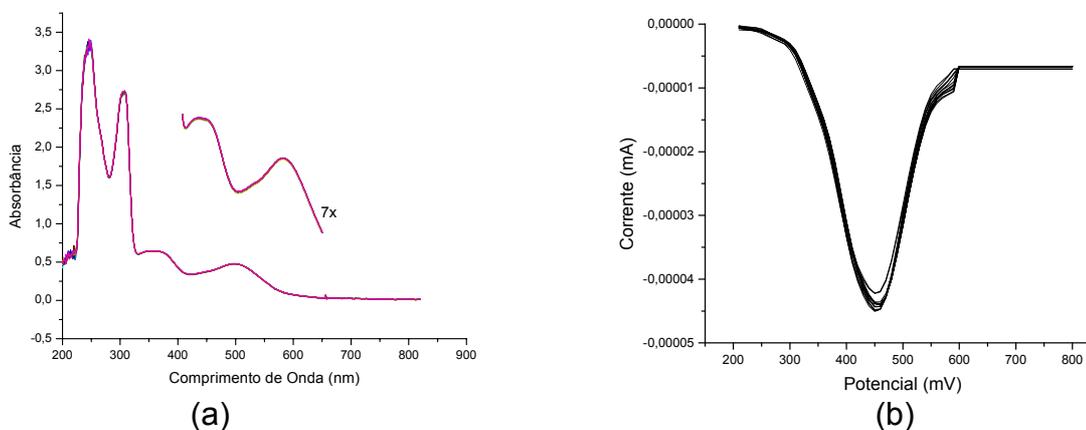


FIGURA 7.1 – Monitoramento de uma solução do complexo  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ , sob proteção da luz, durante 12 horas por: a) Espectroscopia eletrônica em diclorometano; b) Voltametria de pulso diferencial em PTBA 0,1 mol / L em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vs Ag / AgCl

O complexo  $c\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  foi sintetizado por método conhecido na literatura<sup>53</sup> e seu comportamento sob exposição à luz solar foi acompanhado por espectroscopia eletrônica e voltametria de pulso diferencial, como apresentado na figura 7.2.

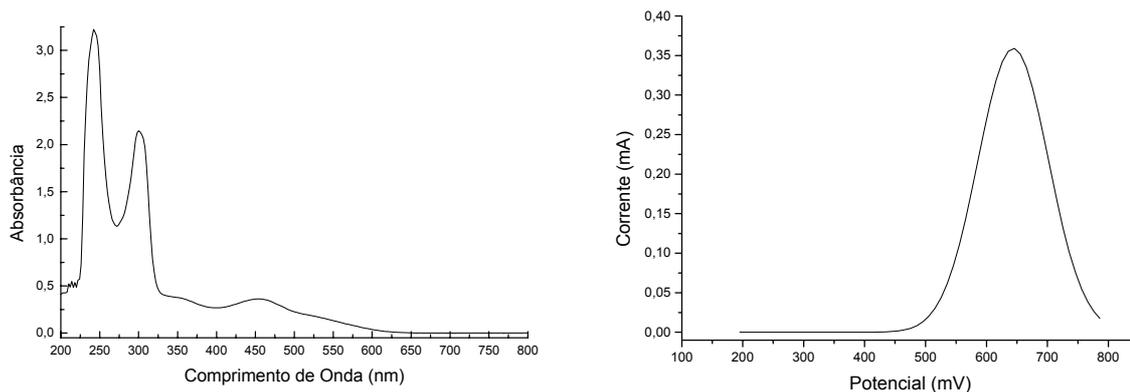


FIGURA 7.2 - Monitoramento de uma solução do complexo  $c\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ , sob incidência de luz branca durante 2 horas por: a) Espectroscopia eletrônica em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; b) Voltametria de pulso diferencial, em PTBA 0,1 mol / L em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vs Ag / AgCl

## 7.2 – ESTUDO DOS PARÂMETROS FOTOQUÍMICOS DA REAÇÃO

A reação de isomerização do complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  foi monitorada por espectroscopia eletrônica, como apresentado na figura 7.3, e os dados de rendimentos quânticos foram calculados para diversas condições e são mostrados na tabela 7.1. O monitoramento mostra dois pontos isobésticos, uma indicação que o sistema é bem comportado, confirmando que reações concorrentes ou consecutivas à isomerização não levam a alterações espectroscópicas significativas.

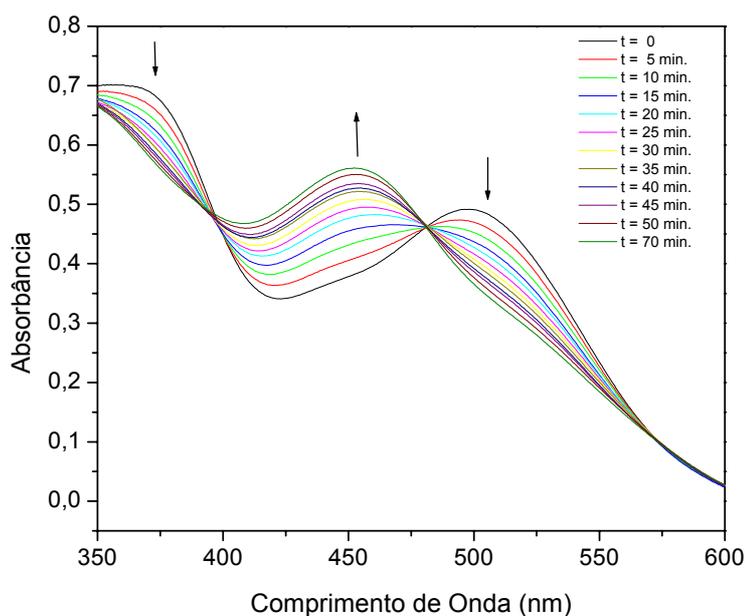


FIGURA 7.3 - Monitoramento da reação de fotoisomerização do composto  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  ( $2,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) em diclorometano, sob luz incidente de comprimento de onda de 370 nm a 298K

Os rendimentos quânticos encontrados para a reação de isomerização dos complexos com a biperidina mostraram serem insensíveis ao solvente, intensidade da luz incidente, concentração do complexo e à variação do comprimento de onda, na faixa entre 300 e 500 nm (tabela 7.1). A ausência de uma dependência do comprimento de onda incidente foi observada<sup>17</sup> para reações de substituição em  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bipy})_2\text{L}_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  e  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ .

TABELA 7.1 - Dados de rendimento quântico em diferentes condições para reação de fotoisomerização do complexo  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  em trinta minutos de reação

$\lambda_{\text{irr}}$	Solvente	Rendimento Quântico
300	Diclorometano	0,53
370	Diclorometano	0,54
500	Diclorometano	0,52
370	Acetonitrila	0,55
370	Dimetilsulfóxido	0,56

Compostos de biperidinas de rutênio são conhecidos por apresentarem propriedade fotoquímicas e/ou fotofísicas. A tris(biperidina) de rutênio apresenta uma forte luminescência e não apresenta reações fotoquímicas de substituição<sup>148</sup>, sendo o estado fotoemissivo atribuído à um estado de transferência de carga metal-ligante. O complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$  apresenta reações de isomerização<sup>149</sup> ou substituição<sup>150</sup> e luminescência a baixas temperaturas<sup>151</sup>. Diagramas do tipo de Jablonski<sup>154</sup> destes compostos podem ser idealizados e são mostrados na figura 7.4.

Para a tris(biperidina) de rutênio, observa-se a absorção de fóton de energia  $h\nu$ , seguida pela desativação a um estado excitado de menor energia de transferência de carga ( $\text{MLCT}^1$ ). No retorno ao estado fundamental, um dos caminhos usados envolve o emparelhamento de spins, característico do cruzamento entre sistemas (ISC) a um estado de transferência de carga triplete ( $\text{MLCT}^3$ ), ao qual é responsável pela emissão característica do complexo. Para a bis(biperidina) de rutênio, o cruzamento entre sistemas ocorre a um estado de campo ligante ( $\text{LF}^3$ ), responsável pela sua reatividade. À baixas temperaturas, as reações são desfavorecidas, ocorrendo a desativação a um estado de transferência de carga metal-ligante ( $\text{MLCT}^3$ ) em menor energia, responsável pela luminescência. A falta de reatividade da tris(biperidina) de rutênio pode ser atribuída a um estado de campo ligante ( $\text{LF}^3$ ) de maior energia que o estado de transferência de carga singleto ( $\text{MLCT}^1$ ).

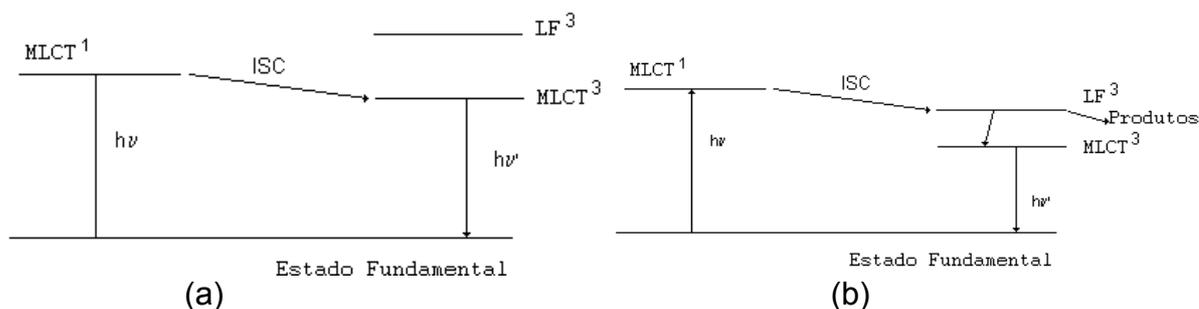


FIGURA 7.4 – Sugestão de diagramas do tipo de Jablonski para os compostos: a)  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ ; b)  $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$

A fim de construir um diagrama do tipo de Jablonski, procedeu-se a medida da luminescência do composto  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  em etanol - metanol (4:1), a 77 K. O composto apresentou emissão apenas quando foi usado 290 nm como comprimento de onda de excitação, banda característica de absorção intraligante da bipyridina<sup>152</sup>. Este comportamento é coerente com a atribuição de que o estado de transferência de carga metal-ligante não é fotoativo<sup>153</sup>.

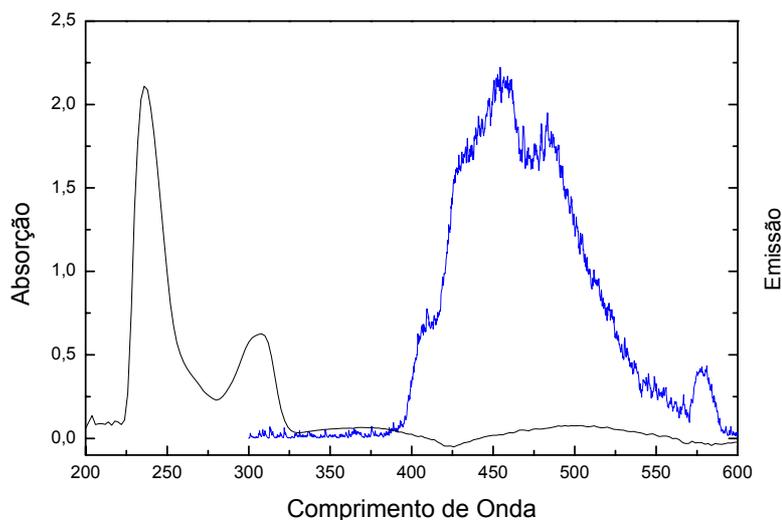


FIGURA 7.5 - Espectro de absorção e emissão do complexo  $\text{t-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  em etanol – metanol (4:1) a 77 K com comprimento de onda de excitação a 290 nm

Com base nos dados acima expostos, podemos construir um diagrama do tipo de Jablonski<sup>154</sup> para o complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ . Existe um estado de campo ligante responsável pela reação fotoquímica e um estado intraligante responsável pela emissão à baixa temperatura. As transições de transferência de carga não devem ser favorecidas, pois levariam a uma forte emissão. Este comportamento indica o rápido decaimento ao estado de campo ligante responsável pela reação fotoquímica, ou seja, possui uma energia menor que o estado de transferência de carga, ao qual não é populado.

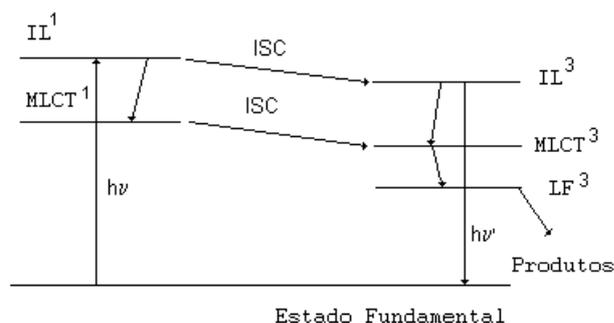


FIGURA 7.6 – Sugestão de diagrama de Jablonski para o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$

### 7.3 – PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Os parâmetros de ativação de uma reação elementar podem ser obtidos do estudo do comportamento da constante de velocidade desta reação com a temperatura absoluta, usando as relações de Arrhenius e Eyring<sup>155</sup>. Arrhenius estabeleceu empiricamente que a constante de velocidade da reação varia com a temperatura, segundo a equação<sup>156</sup>:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

Em que  $k$  é a constante de velocidade à temperatura ambiente,  $E_a$  é a energia de ativação da reação e  $A$  é o fator pré-exponencial ou fator de frequência. Deste modo, a energia de ativação de uma reação pode ser avaliada pelo gráfico de  $\ln k$  por  $T^{-1}$ . Da teoria do estado de transição, Eyring estabeleceu outra relação da constante de velocidade de reação com a temperatura utilizando as grandezas termodinâmicas, entalpia ( $\Delta H^*$ ) e entropia ( $\Delta S^*$ ) de ativação<sup>157</sup>:

$$k = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{-\Delta H^*}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad (12)$$

em que,  $k$  é a contante de Boltzman e  $h$  a constante de Planck. Esta equação pode ser rearrajada e do gráfico de  $\ln k / T$  por  $1 / T$ , obtém-se o comportamento termodinâmico da etapa de ativação da reação. O coeficiente angular fornece a entalpia de ativação e o coeficiente linear a entropia de ativação do processo.

Foi feito o estudo da reação de fotoisomerização do complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  variando a temperatura entre 10 e 25 °C, encontrando os valores dos parâmetros de ativação desta reação (tabela 7.2). Os gráficos de  $\ln k \times T^{-1}$  (gráfico de Arrhenius) e  $\ln k / T \times 1 / T$  (gráfico de Eyring) são mostradas na figura 7.7.

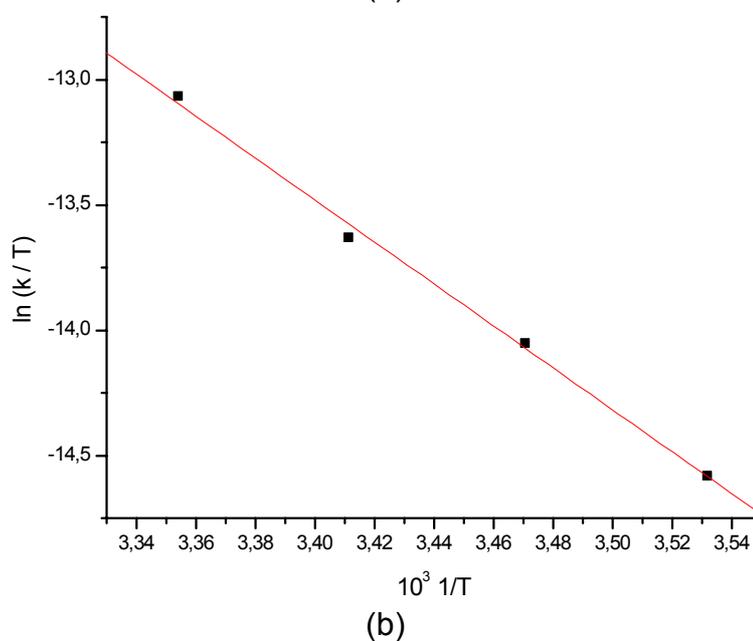
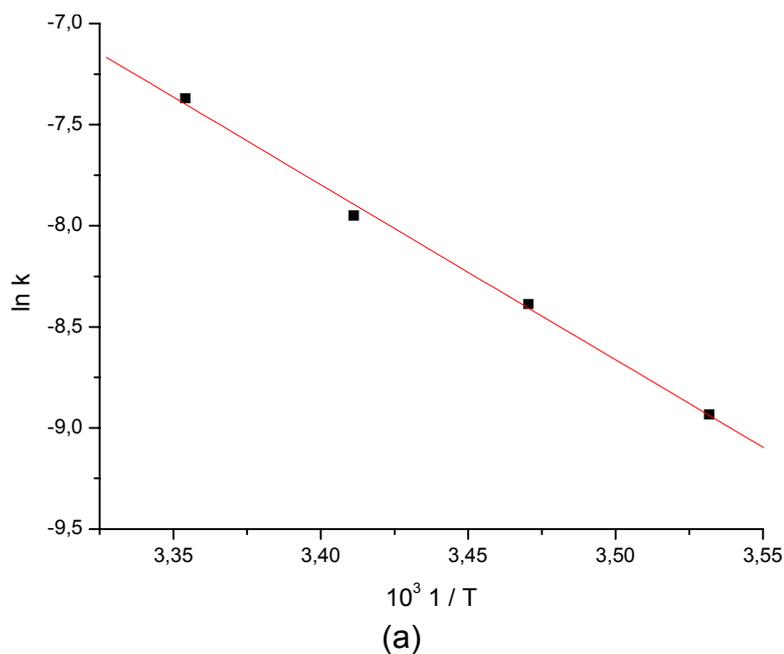


FIGURA 7.7 - Dependência da temperatura sobre a velocidade de isomerização em diclorometano: a) Gráfico de Arrhenius; b) Gráfico de Eyring

TABELA 7.2 - Constantes de velocidade em diferentes temperaturas e parâmetros de ativação para a reação de fotoisomerização do complexo  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  em diclorometano

Temperatura (K)	$k$ ( $\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\Delta H^*$ ( $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S^*$ ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$E_a$ ( $\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
283	1.32	69.6	-73.1	72.0
288	2.28			
293	3.53			
298	6.31			

#### 7.4 – ESTUDO DA SOLVÓLISE DO COMPLEXO $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$

O estudo da solvólise dos complexos do tipo  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$  foi feito com vistas a trazer informações sobre o mecanismo de isomerização observado nestes compostos. O acompanhamento da condutividade dos complexos com ligantes derivados da bipyridina em um solvente coordenante, como a acetonitrila, mostra a formação de um complexo catiônico com o tempo<sup>158</sup>. Este comportamento pode ser explicado por um mecanismo de substituição do cloreto pelo solvente. O processo se completa em aproximadamente 6 horas, como pode ser observado no gráfico da figura 7.8. O comportamento médio dos complexos para diferentes ligantes é representado pela curva.

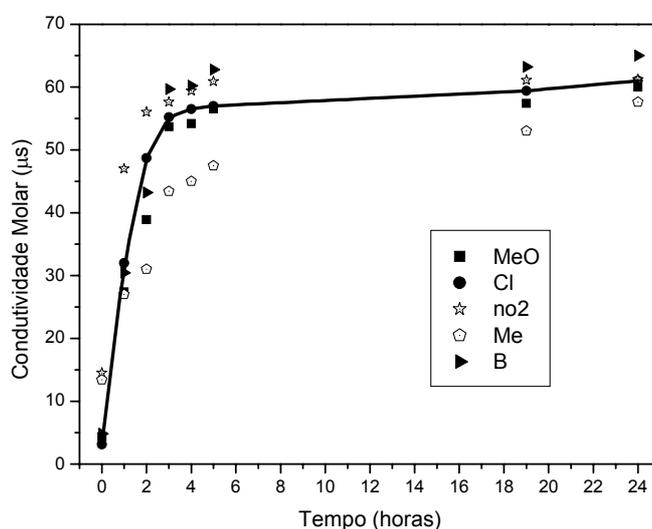


FIGURA 7.8 - Acompanhamento da condutividade de complexos do tipo  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$  em acetonitrila por 24 horas

A análise por ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de uma solução do complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  dissolvido em metanol e deixado sob agitação por 12 horas, mostra dois dupletos em  $\delta$  40,68 e 32,43 ppm. Entretanto, quando esta solução é protegida da luz por 12 horas, o espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostra apenas o singlete em  $\delta$  33,25 ppm referente ao complexo  $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ . Os espectros são mostrados na figura 7.9.

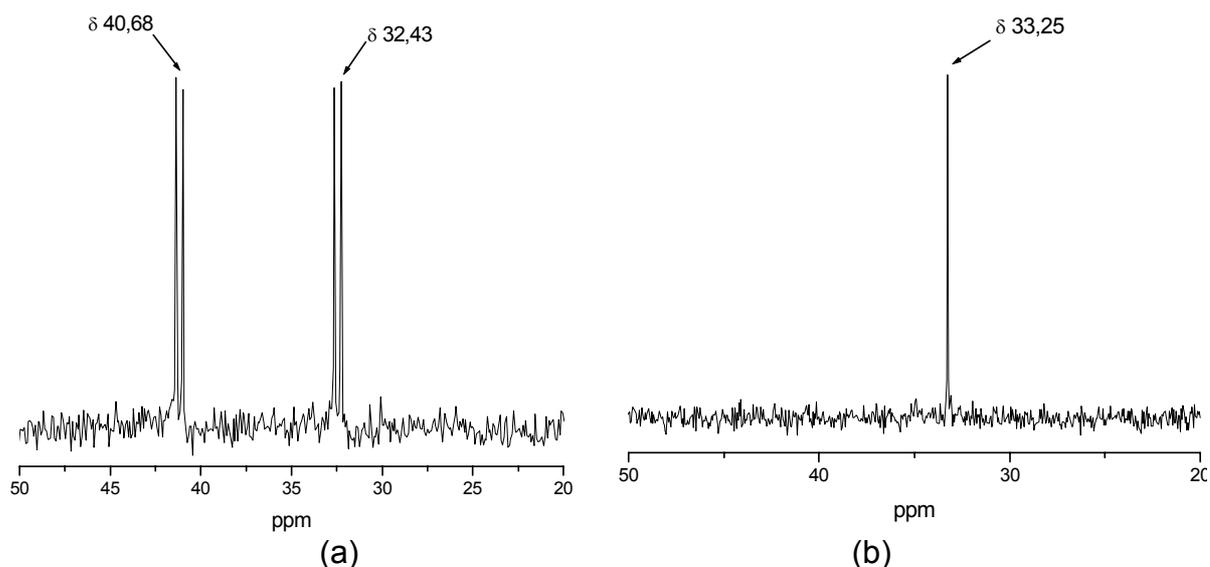


FIGURA 7.9 - RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo obtido da solvólise do  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  em metanol: a) sem incidência de luz; b) com incidência de luz

Meyer<sup>159</sup> observou uma grande diferença de reatividade entre os isômeros para o complexo  $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ , em que o isômero *trans* é mais inerte que o *cis*. O complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$  reage com uma molécula de trifenilfosfina com a substituição de um cloreto, mas o isômero *trans* reage apenas com ligantes  $\pi$  receptores fortes como o CO.

Para o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$ , a análise dos dados de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  sugere que a etapa de solvólise ocorre após a isomerização originando uma espécie com os átomos de fósforo inequivalentes. O complexo resultante da solvólise pode ter duas formas isoméricas (figura 7.10), em que a molécula de metanol pode estar *trans* ao átomo de fósforo (estrutura I) ou ao nitrogênio piridínico (estrutura II). A estrutura do cristal do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$  obtida por Queiroz<sup>53</sup>, mostra que a distância de ligação Ru – Cl para o cloro *trans* a fosfina (2,491 Å) é maior que a distância Ru – Cl para o cloro *trans* ao nitrogênio (2,417 Å), indicando que o cloreto *trans* ao fósforo é mais lábil. A substituição do cloreto por derivados piridínicos tem sido efetuada em nosso grupo e estruturas dos cristais obtidos têm confirmado a labilização do cloreto *trans* ao fósforo<sup>160</sup>. O maior caráter  $\pi$  receptor da fosfina, desloca mais fortemente a densidade eletrônica do cloreto para o centro metálico, enfraquecendo a ligação Ru – Cl. Por tudo isso atribuímos que o isômero (I) é formado no processo de isomerização.

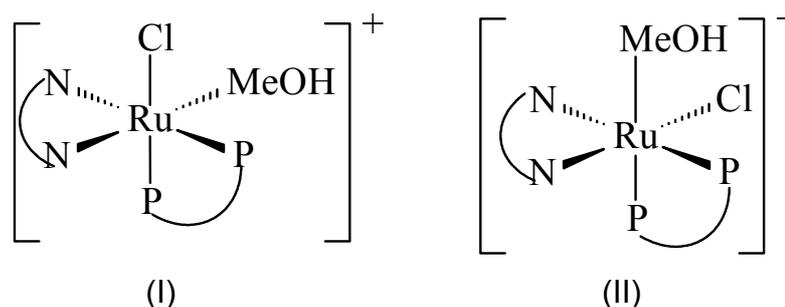


FIGURA 7.10 - Possíveis isômeros obtidos na solvólise do  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  em metanol

### 7.5 – CONSTANTE DE VELOCIDADE PARA A SÉRIE DE COMPLEXOS $\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})$

O estudo da isomerização da série de complexos  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$  foi realizada em diclorometano sob incidência de luz branca, uma vez que o estudo preliminar com o complexo com biperidina demonstrou que os dados cinéticos não são fortemente dependentes do solvente, comprimento de onda e intensidade da luz incidente. O monitoramento da reação de fotoisomerização foi feito utilizando a voltametria de pulso diferencial de acordo com os seguintes fatores<sup>161</sup>:

- a) a medida de corrente é proporcional à concentração das espécies em solução; portanto adequada para uma medida cinética;
- b) a diferença de potencial de oxidação entre os isômeros é adequada para a distinção dos picos de cada espécie, podendo-se estimar com boa precisão as proporções de cada isômero em solução;

Um exemplo de acompanhamento da reação por voltametria de pulso diferencial é mostrado na figura 7.11 para o complexo  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$ . As constantes de velocidade para cada sistema foram calculadas utilizando os gráficos para reações de primeira ordem<sup>69</sup> e estão apresentadas na tabela 7.3.

TABELA 7.3 - Constantes de velocidade da reação de fotoisomerização para os complexos do tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$ ,  $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  sob incidência de luz solar, em PTBA 0,1 mol / L em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vs Ag / AgCl,  $T = 25^\circ \pm 1^\circ \text{ C}$

Condições	Constante de Velocidade, $K \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (s)}$
$t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeO-bipy})]$	$8,62 \times 10^{-4}$	804
$t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Me-bipy})]$	$8,50 \times 10^{-4}$	815
$t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$	$7,45 \times 10^{-4}$	930
$t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$	$6,31 \times 10^{-4}$	1098
$t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{COOH-bipy})]$	$5,21 \times 10^{-4}$	1330
$t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Cl-bipy})]$	$3,57 \times 10^{-4}$	1941
$t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeSO-bipy})]$	$1,35 \times 10^{-4}$	5134
$t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{NO}_2\text{-bipy})]$	$1,98 \times 10^{-5}$	35007

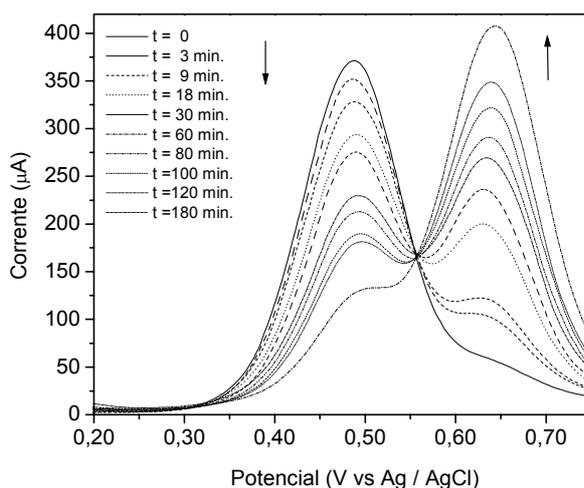


FIGURA 7.11 - Monitoramento da reação de fotoisomerização por voltametria de pulso diferencial do complexo  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  ( $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) sob incidência de luz branca, em PTBA  $0,1 \text{ mol / L}$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vs  $\text{Ag / AgCl}$  ( $T = 25^\circ \pm 1^\circ \text{ C}$ )

As constantes de velocidades das reações de isomerização dos complexos  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$  apresentam dependência das propriedades doadoras dos derivados biperidínicos. Esta dependência pode ser mostrada pelos gráficos da figura 7.12, em que a constante de isomerização é correlacionada com os pKas dos ligantes piridínicos e com o potencial de oxidação do centro metálico. Grupos substituintes doadores de elétrons elevam a basicidade do ligante, tornando o centro metálico mais rico em elétrons, refletindo no caráter da ligação  $\text{Ru} - \text{Cl}$ , principal responsável pelo processo de isomerização dos complexos. Deste modo, o metal torna-se mais mole devido à coordenação com ligantes com maior pKa, menor é a atração do cátion metálico pelo íon cloreto, conseqüentemente o processo de isomerização torna-se mais rápido<sup>162</sup>.

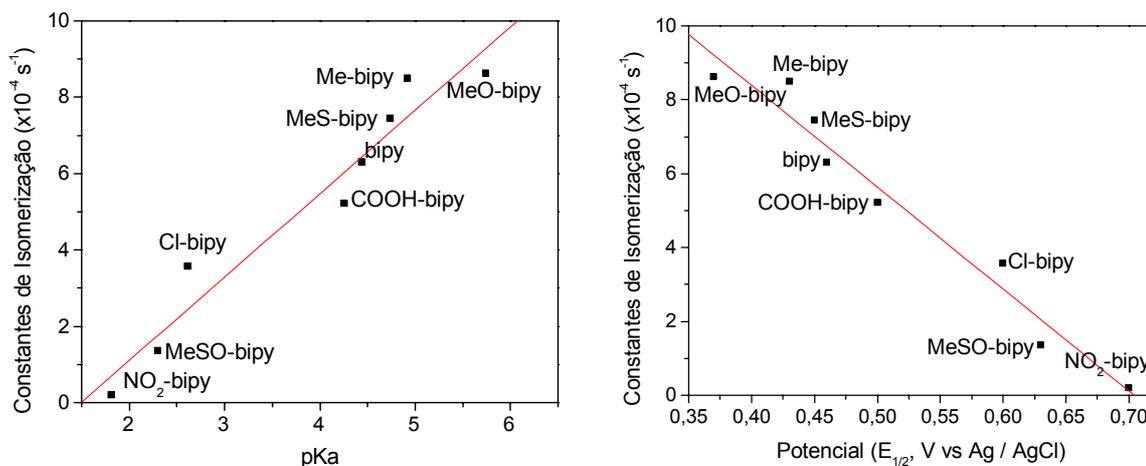


FIGURA 7.12 - Correlações entre constantes de velocidade da reação de isomerização dos complexos  $t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$  com: (a) pKa do ligantes X-bipy; (b) potencial redox do centro  $\text{Ru(II)}$  nos complexos

## 7.6 – PROPOSTA DE MECANISMO

Os mecanismos de isomerização de compostos octaédricos podem ser classificados com relação à ruptura ou não de ligação<sup>163</sup>. Os mecanismos que se baseiam na dissociação de um dos ligantes, seguem um rearranjo da geometria do fragmento pentacoordenado, e o retorno do ligante (Figura 7.13). Diferentes estruturas geométricas podem ser associadas ao intermediário deste mecanismo, sendo difícil caracterizar o caminho mais apropriado para cada caso.

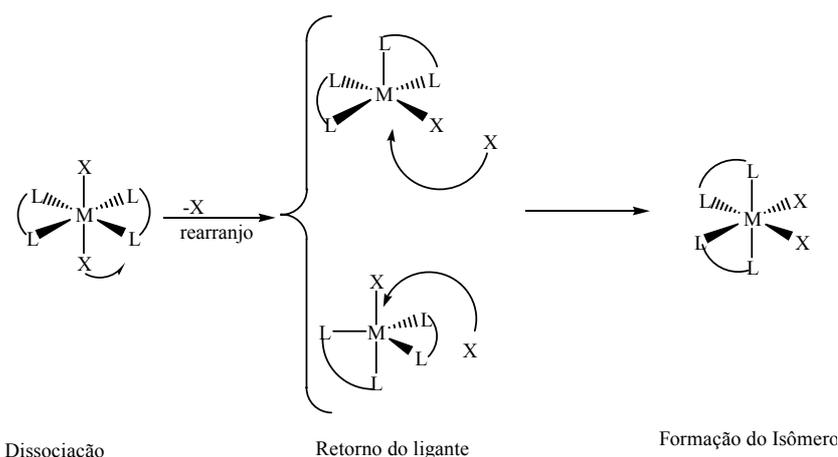


FIGURA 7.13 - Mecanismo dissociativo para isomerização de complexos octaédricos<sup>163</sup>

Vanquickenborne e Ceulemans<sup>164</sup> correlacionaram o modo de labilização dos complexos (axial ou equatorial) e sua estereoquímica (estereomóvel ou estereoretensivo) com base nas forças de interação metal-ligante. De maneira qualitativa, os autores sugerem que para um complexo do tipo  $[ML_4X_2]$ , a configuração  $trans-X_2$  é favorecida se X apresenta força de campo ligante menor que L, e o oposto ocorre quando a configuração  $cis$  é a favorecida. Este mecanismo é caracterizado por valores de entropia de ativação positivos<sup>163</sup>.

O mecanismo sem ruptura de ligações é baseado na rotação (*Twist*) de uma face do octaedro mantendo-se a outra face fixa (figura 7.14). O intermediário deste tipo de mecanismo é mais energético, devido o aumento da energia de repulsão dos ligantes, causando valores de entropia negativos<sup>163</sup>.

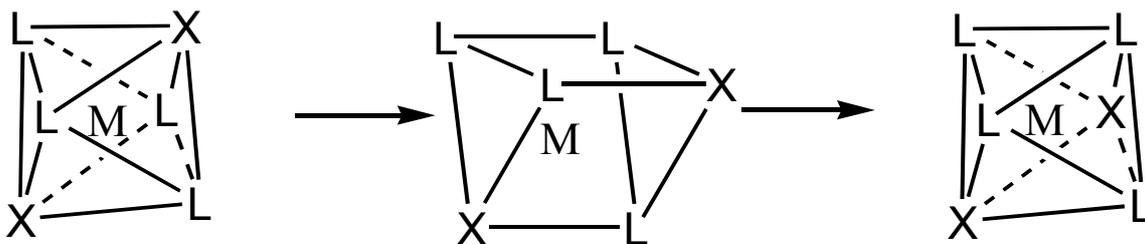


FIGURA 7.14 - Mecanismo de rearranjo intramolecular (*Twist*) para isomerização de complexos octaédricos<sup>163</sup>

Mesmo sendo mais comum que reações de isomerização sejam atribuídas a um mecanismo dissociativo<sup>150</sup>, a atribuição de mecanismo *twist* não é tão difícil de se encontrar. Chakravorty<sup>165,166</sup> têm demonstrado que para complexos do tipo  $[M(S-S)_2L_2]$ , em que  $M = Ru$  ou  $Os$ ,  $S - S =$  ligantes ditiolatos e  $L = PPh_3$ , a isomerização da forma *cis* para a forma *trans* ocorre quando da oxidação do metal por um processo *twist*.

Durham e Meyer<sup>149</sup> acompanharam reações de fotosubstituição e fotoisomerização de polipiridinas de rutênio e atribuíram mecanismos diferentes para cada processo: dissociativo para as reações de substituição, e *twist* para as reações de isomerização. A estabilidade do complexo  $trans-[Ru(bipy)_2(H_2O)_2]^{2+}$  frente à isomerização é obviamente um efeito cinético, desde que o isômero *cis* é termodinamicamente favorecido<sup>153</sup>. Os ligantes bipyridínicos não exercem um efeito estérico sobre a esfera de coordenação suficiente para induzir excessiva instabilidade nestas espécies. Cálculos teóricos<sup>167</sup> têm sugerido que o rearranjo *trans* para *cis*, em complexos octaédricos com o metal em configuração  $d^6$ , é desfavorável e um processo lento de isomerização é esperado.

No caso dos complexos de fórmula geral  $[RuCl_2(dppb)(X-bipy)]$ , a falta de dependência dos dados de rendimento quântico com o uso de solventes coordenantes ou não, sugerem um mecanismo *twist*, em que nenhum ligante é totalmente dissociado<sup>149</sup>. Desde que, na série de complexos  $t-[RuCl_2(dppb)(X-bipy)]$  apenas o ligante cloreto não é quelante, provavelmente o mecanismo é mais influenciado pela flexibilidade da ligação  $Ru - Cl$  do que as ligações  $Ru - P$  ou  $Ru - N$ . Esta sugestão é suportada pela observação da substituição do íon cloreto na presença de solventes coordenantes por um longo período de tempo.

Os valores de entropia negativos (tabela 7.2) encontrados para o complexo  $trans-[RuCl_2(dppb)(bipy)]$  concordam com a sugestão de um mecanismo *twist* para o processo de isomerização<sup>163</sup>, o qual está representado na figura 7.15.

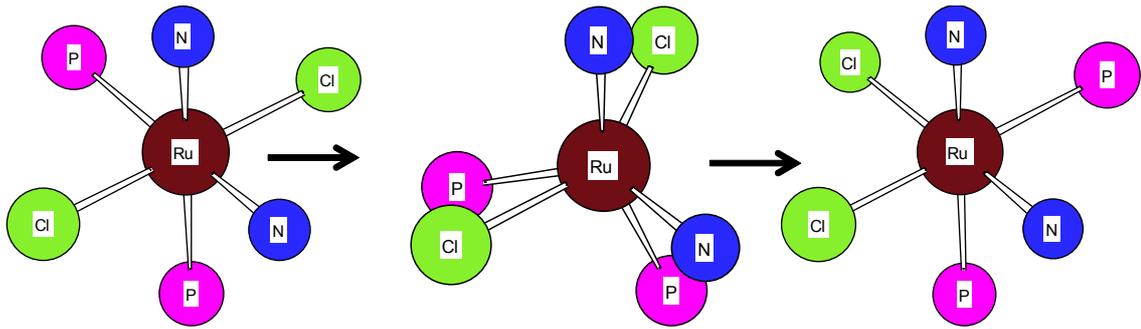


FIGURA 7.15 - Mecanismo de isomerização para o complexo  $t\text{-[RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$

## **8 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS BIPIRIDÍNICOS, NÃO CONTENDO FOSFINAS EM SUAS ESTRUTURAS**

### **8.1 – SÍNTESE**

Mais de 10000 artigos envolvendo complexos de bipyridinas de rutênio têm sido publicados nas últimas 3 décadas<sup>168</sup>. Este interesse se deve ao excelente conhecimento acumulado das propriedades físicas e químicas do sistema Ru (II) – bipyridina, proporcionando o uso diversificado destes compostos em áreas diversas com o ajuste das propriedades de interesse pela simples variação da composição e natureza do complexo<sup>22,169</sup>.

Por isso o estudo de uma rota sintética em que se possa obter complexos com diferentes composições de monobipyridina, bisbipyridinas a trisbipyridinas metálicas, é relevante. A mais comum preparação de complexos com bipyridinas<sup>170</sup> parte da reação direta do “RuCl<sub>3</sub>” comercial com o ligante, em que a mudança de água para dimetilformamida (dmf) e a adição de cloreto de lítio, proporciona a obtenção de bis(bipyridinas) ao invés de tris(bipyridinas)<sup>128</sup>. O uso de outros precursores, como [RuCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, [RuCl<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup> ou outros complexos de Ru(III) necessitam do uso de agentes redutores para obtenção de complexos de rutênio(II)<sup>6</sup>. Atualmente, os precursores [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>]<sup>171</sup> e [RuCl<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>172</sup> são utilizados para a diversificação da estrutura de complexos de bipyridinas.

Nós nos propusemos a investigar o uso do complexo [RuCl<sub>2</sub>COD]<sub>n</sub> como precursor na síntese de complexos de bipyridinas de rutênio utilizando a labilidade do ciclooctadieno. A baixa solubilidade deste complexo nos solventes utilizados fornece uma forma de separação do precursor e do produto. É conhecido na literatura o uso do complexo [RuCl<sub>2</sub>COD]<sub>n</sub> como precursor, em que o ligante ciclooctadieno é facilmente substituído por ligantes fosfínicos<sup>173</sup>. Também é conhecido da literatura que a reação deste complexo com a 2,2'-bipyridina à temperatura ambiente fornece o complexo [RuCl<sub>2</sub>(COD)(bipy)]<sup>174</sup>, mas o aumento da temperatura e o uso de excesso de ligante podem favorecer a formação dos complexos de bis e trisbipyridinas de rutênio.

Moreira e Santiago<sup>175</sup> demonstraram que a formação do composto [Ru(bipy)<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> a partir do complexo [Ru(bipy)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, tem como intermediário o complexo aquaimidazol, ou seja, o mecanismo de adição do ligante à esfera de coordenação ocorre em duas etapas. Estes autores utilizaram-se de um método de

acompanhamento por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e conseguiram, por mudanças nas condições experimentais (temperatura e relação estequiométrica) isolar o intermediário  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)(\text{Im})](\text{PF}_6)_2$ .

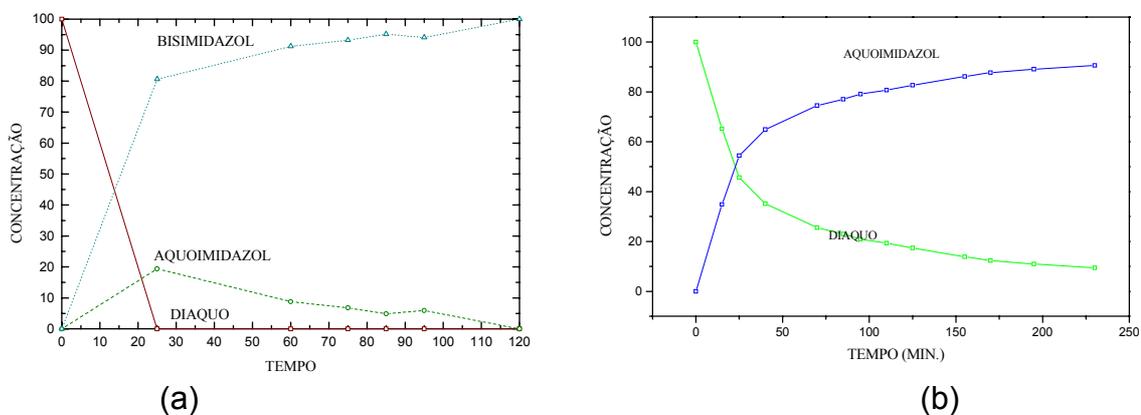


FIGURA 8.1 - Curvas de acompanhamento cinético da reação de formação: a)  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Im})_2]^{2+}$ ; b)  $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)(\text{Im})]^{2+175}$

Podemos pensar em um mecanismo similar para a síntese da trisbipiridina de rutênio a partir do  $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$ , em que ocorre a inserção do ligante na esfera de coordenação em três etapas:



A obtenção de complexos diferentes pode ser possível pelo controle das condições experimentais.

Inicialmente, procedeu-se a reação com a bipiridina para otimização dos processos sintéticos, facilitando a posterior aplicação destes procedimentos para os ligantes substituídos. Infelizmente, o composto obtido foi o  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{bipy})]$ , não ocorrendo a labilização do COD nem em solventes polares como a água ou acetonitrila. A adequação do procedimento experimental para as demais bipiridinas não foi tão fácil como se esperava. Apenas com o ligante 4,4'-dimetil substituído observou-se a mesma reatividade que a bipiridina, tendo sido obtido misturas de compostos para os demais ligantes. A baixa solubilidade destas misturas dificultou a purificação dos compostos.

Com o intuito de obter tris(bipiridinas) de rutênio com os ligantes substituídos, procedeu-se as sínteses dos complexos pelo método de Piper<sup>170</sup>. A

reação em etanol é deixada sob refluxo por três dias, sendo o complexo precipitado como cloreto pela adição de éter etílico ou como sal de hexafluorofosfato após evaporação do etanol e redissolução do complexo em água com adição de hexafluorofosfato de amônio. Devido a falta de alguns dos ligantes, apenas os complexos com a bipyridina, 4,4'-di(metil)-2,2'-bipyridina, 4,4'-di(metóxi)-2,2'-bipyridina e 4,4'-di(metiltio)-2,2'-bipyridina foram obtidos.

## 8.2 – ANÁLISE ELEMENTAR

Microanálises dos compostos obtidos foram feitas e as fórmulas apresentadas na tabela 8.1 são consistentes com os dados obtidos.

TABELA 8.1 - Dados de microanálise para complexos do tipo  $t\text{-[RuCl}_2(\text{X-bipy})(\text{COD})]$  e  $[\text{Ru}(\text{X-bipy})_3]\text{A}_2$ , em que A pode ser  $\text{Cl}^-$  ou  $\text{PF}_6^-$ ; experimental (calculado)

Complexo	Carbono	Hidrogênio	Nitrogenio
$[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{COD})]$	49,78 (49,55)	4,70 (4,62)	6,33 (6,42)
$[\text{RuCl}_2(\text{Me-bipy})(\text{COD})].\text{CH}_2\text{Cl}_2$	44,63 (45,92)	5,04 (4,77)	4,00 (5,10)
$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$	55,89 (56,25)	4,44 (3,78)	12,90 (13,12)
$[\text{Ru}(\text{Me-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$	45,72 (45,82)	3,68 (3,84)	9,62 (8,91)
$[\text{Ru}(\text{MeO-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$	41,27 (41,59)	3,95 (3,49)	8,03 (8,08)
$[\text{Ru}(\text{MeS-bipy})_3](\text{PF}_6)_2^*$	37,79 (38,06)	3,16 (3,19)	7,90 (7,40)

\*%S = 16,66 (16,93)

## 8.3 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR $^1\text{H}$

Os espectros de ressonância magnética nuclear  $^1\text{H}$  dos complexos  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{X-bipy})]$  foram feitos em clorofórmio deuterado, evidenciando a pureza dos complexos obtidos. Os valores dos prótons dos compostos estão relacionados na tabela 8.2. Os sinais do ciclooctadieno coordenado são observados a  $\delta$  4,61, 2,70 e 2,15 ppm como multipletos, com integrais correspondentes a 4 prótons para cada sinal. O sinal em 4,61 ppm corresponde aos prótons ligados a carbonos insaturados, que são mais desprotegidos. Os outros sinais correspondem aos prótons ligados a carbonos saturados e o desdobramento destes sinais é mostrado para outros complexos de ciclooctadieno<sup>176</sup>, mas na literatura não há uma atribuição se são prótons diferentes ligados no mesmo carbono ou se são os grupos  $\text{CH}_2$  que são distintos. Na estrutura apresentada juntamente com os espectros de ressonância, pode-se observar que os prótons  $\text{H}_a$  estão localizados sob o efeito anisotrópico de desproteção da dupla ligação, enquanto os prótons  $\text{H}_b$  não são afetados.

TABELA 8.2 - Valores de RMN  $^1\text{H}$  para  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{X-bipy})]$  em  $\text{CDCl}_3$  (ppm)

Composto	H-3	H-4	H-5	H-6	Me	H <sub>sat</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>a</sub>
COD	—	—	—	—	—	5,55	2,35	2,35
bipy	8,40	7,83	7,31	8,69	—	—	—	—
Me-bipy	8,21	—	7,12	8,52	2,43	—	—	—
$[\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{bipy})]$	8,16	7,94	7,44	8,16	—	4,71	2,23	2,78
$[\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{Me-bipy})]$	7,93	—	7,23	8,00	2,52	4,67	2,21	2,76

A coordenação causa a proteção dos prótons H – 6 e do H – 3 no ligante piridínico em relação ao ligante livre, causando uma superposição destes dois sinais na bipyridina. O sinal da metila do composto substituído com a 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina não é afetada com a coordenação. Os espectros destes compostos podem ser visualizados nas figuras 8.2 e 8.3.

Os espectros de ressonância magnética nuclear  $^1\text{H}$  dos complexos  $[\text{Ru}(\text{X-bipy})_3]^{2+}$  foram feitos em solventes adequados segundo sua solubilidade, evidenciando a pureza dos complexos obtidos. Os valores encontrados para os prótons de cada composto estão relacionados na tabela 8.3. Os espectros mostram apenas um sinal para cada próton do anel piridínico, evidenciando a semelhança entre os diferentes anéis. Os espectros destes compostos podem ser visualizados nas figuras 8.4 a 8.7.

TABELA 8.3 – Deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  para complexos com fórmula geral  $[\text{Ru}(\text{X-bipy})_3]^{2+}$ 

Composto	H-3	H-5	H-6	Me
$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+ \text{ a}}$	8,00	7,26	7,72	—
$[\text{Ru}(\text{Me-bipy})_3]^{2+ \text{ b}}$	8,79	7,50	7,95	2,94
$[\text{Ru}(\text{MeO-bipy})_3]^{2+ \text{ c}}$	8,47	7,24	7,93	4,17
$[\text{Ru}(\text{MeS-bipy})_3]^{2+ \text{ d}}$	7,91	7,22	7,54	2,58

<sup>a</sup> H – 4  $\delta$ , 7,93 ppm, em  $\text{D}_2\text{O}$ ; <sup>b</sup> em  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ; <sup>c</sup> em  $\text{D}_2\text{O}$ ; <sup>d</sup> em  $\text{CDCl}_3$

Para os compostos com a 2,2'-bipyridina e 4,4'-di(metiltio)-2,2'-bipyridina observa-se uma proteção dos prótons H – 3 e H – 6 em relação ao ligante livre, devido à coordenação. Para os compostos contendo os ligantes 4,4'-di(metil)-2,2'-bipyridina e 4,4'-di(metóxi)-2,2'-bipyridina ocorre a desproteção dos prótons H – 3, H – 5 e dos respectivos grupos metila e a proteção do próton H – 6 em relação aos ligantes livres. A proteção do próton H – 6 é atribuída ao efeito anisotrópico intermolecular exercido por um segundo ligante bipyridínico da esfera de coordenação do metal<sup>4</sup>.

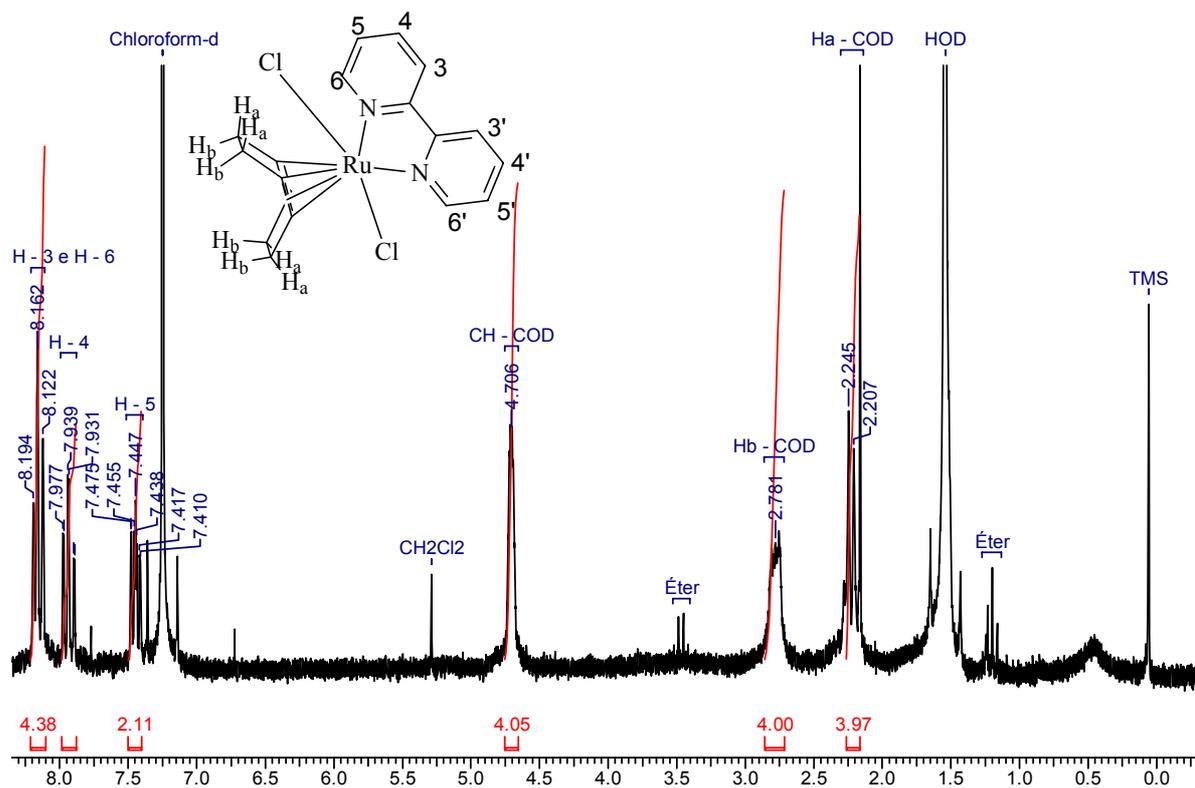


FIGURA 8.2 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo [RuCl<sub>2</sub>(COD)(bipy)] em CDCl<sub>3</sub>

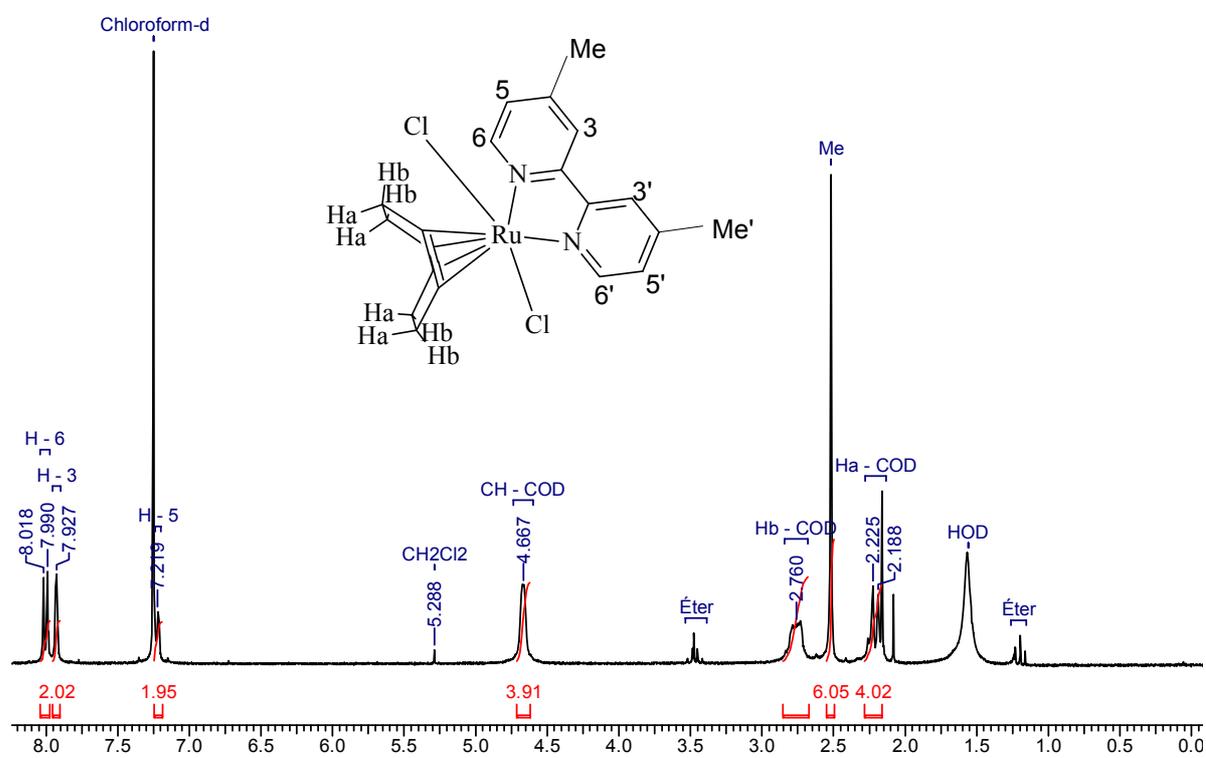
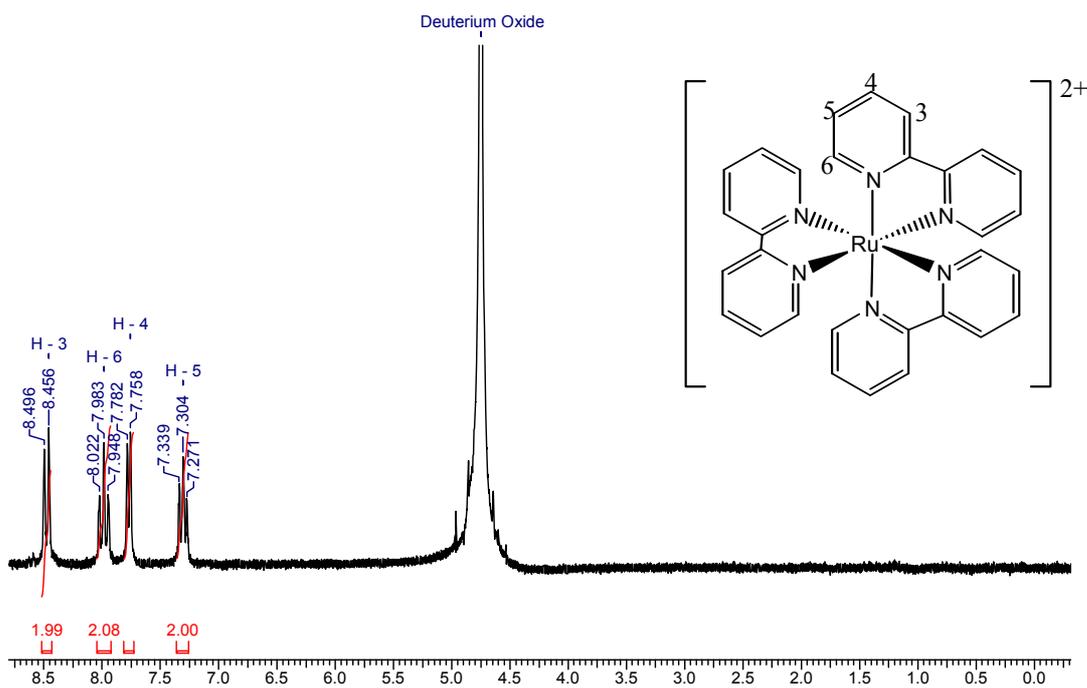
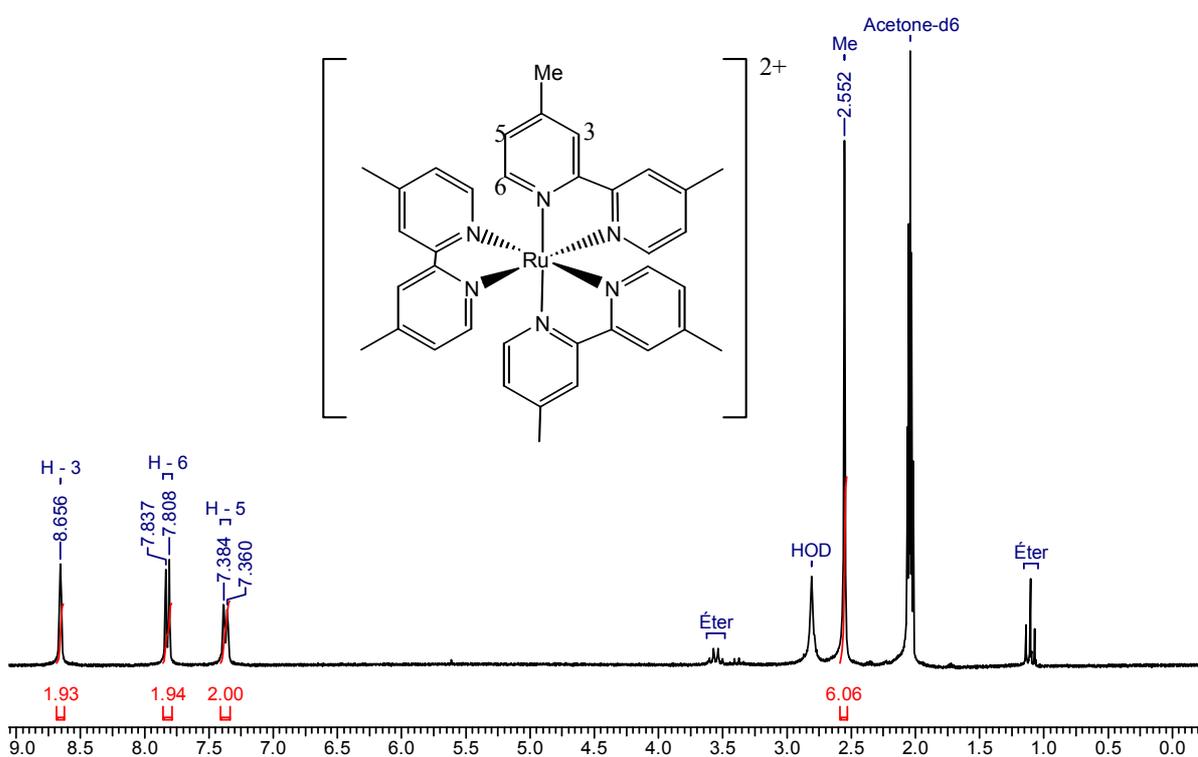


FIGURA 8.3 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo [RuCl<sub>2</sub>(COD)(Me-bipy)] em CDCl<sub>3</sub>

FIGURA 8.4 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo [Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> em D<sub>2</sub>OFIGURA 8.5 - Espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo [Ru(Me-bipy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> em (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO

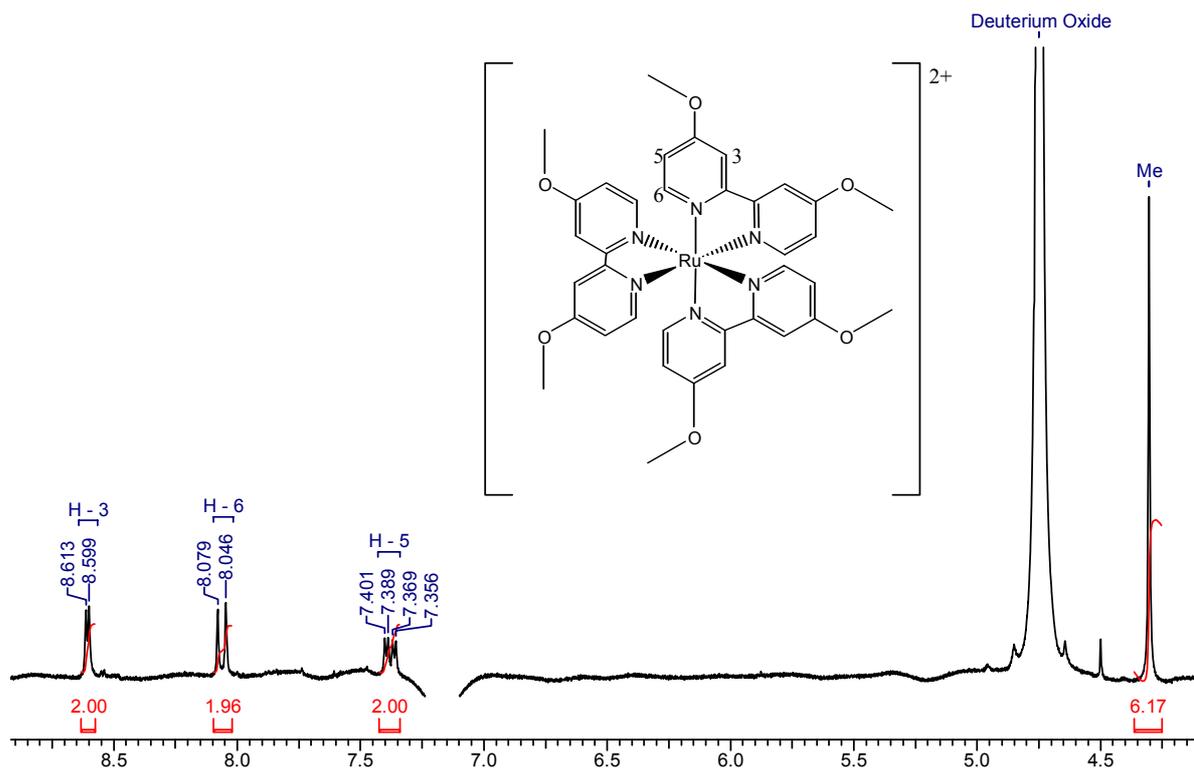


FIGURA 8.6 - Espectro de RMN  $^1H$  do complexo  $[RuCl_2(MeO-bipy)_3](PF_6)_2$  em  $D_2O$

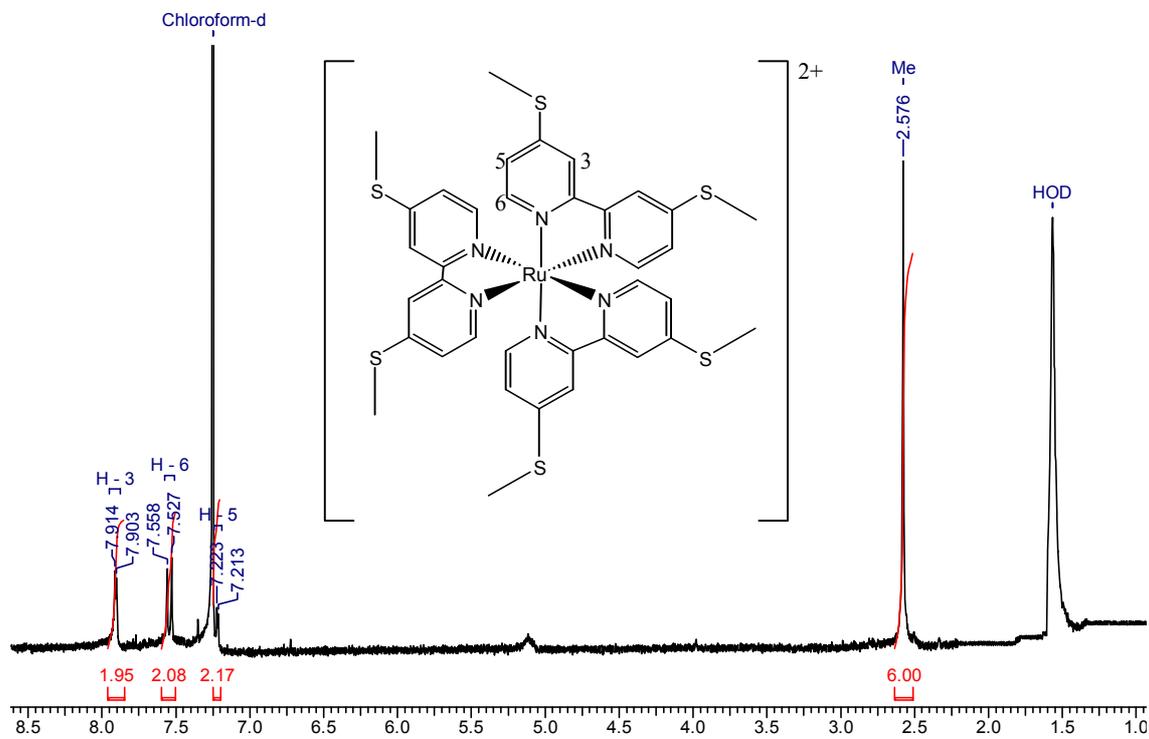


FIGURA 8.7 - Espectro de RMN  $^1H$  do complexo  $[Ru(MeS-bipy)_3](PF_6)_2$  em  $CDCl_3$

### 8.4 – ELETROQUÍMICA

O estudo eletroquímico dos compostos  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{X-bipy})]$  mostrou a ocorrência de apenas um processo redox reversível, que foi atribuído ao processo  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ . Este processo ocorre acima de 1,0 V, demonstrando a grande força estabilizadora dos orbitais  $\pi$  do grupo ciclooctadieno. Os voltamogramas cíclicos referentes a estes compostos são mostrados na figura 8.8.

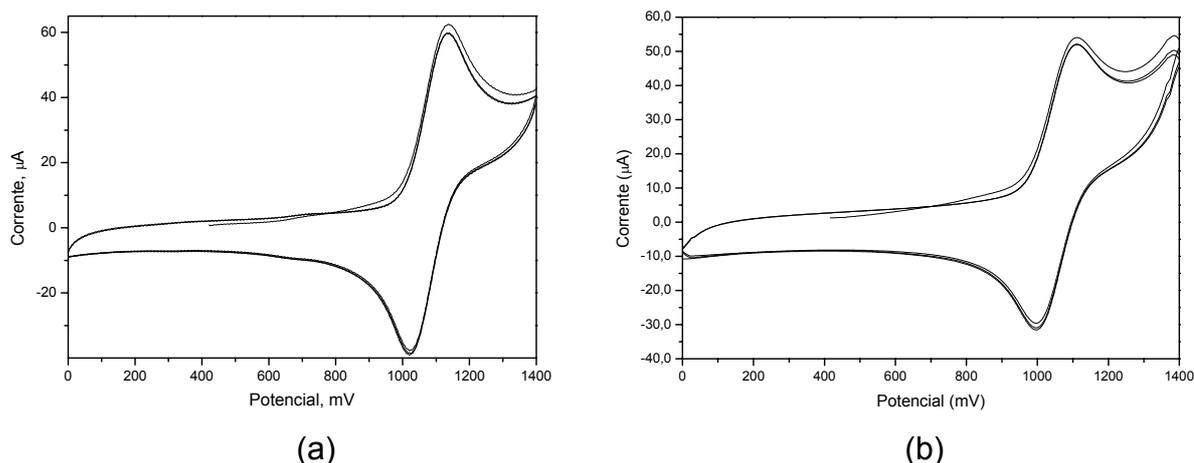


FIGURA 8.8 - Voltamogramas cíclicos referentes aos complexos, em PTBA 0,1 mol / L em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vs Ag / AgCl: a)  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{bipy})]$ ; b)  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{Me-bipy})]$

O estudo eletroquímico da tris(bipiridina) de rutênio mostra que a presença do íon cloreto como contra-íon do complexo causa o aparecimento de um processo reversível em 1,1V<sup>177</sup>. A permuta do íon cloreto por hexafluorofosfato, causa o desaparecimento do processo citado, como pode ser visualizado na figura 8.9.

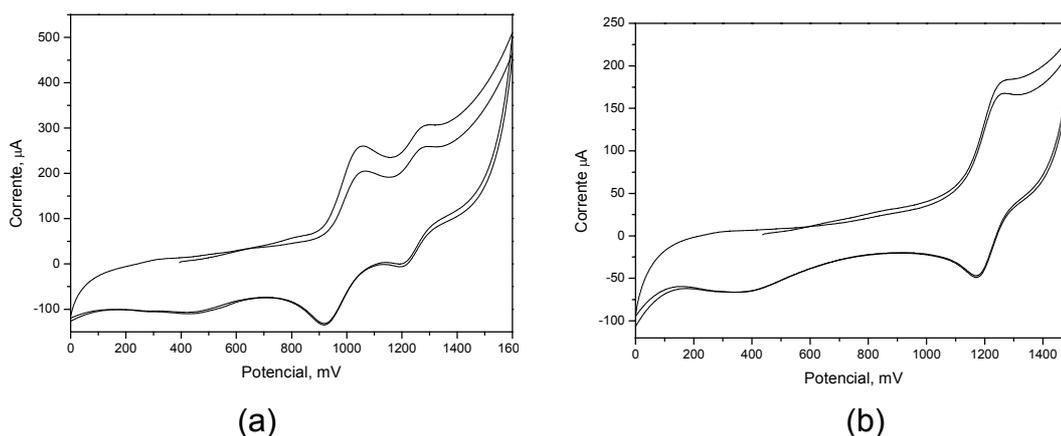


FIGURA 8.9 - Voltamogramas cíclicos dos complexos, em PTBA 0,1 mol / L em ACN vs Ag / AgCl: a)  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ ; b)  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ .

Os voltamogramas das demais tris(bipiridinas) de Rutênio podem ser visualizados na figura 8.10. Os complexos contendo as bipiridinas substituídas mostraram processos reversíveis em mais baixa energia que da 2,2'-bipiridina, demonstrando o caráter doador dos respectivos grupos substituintes. Os grupos

metil, metóxi e metiltio aumentam a basicidade (pKa) da bipyridina<sup>44</sup>, causando um aumento da densidade eletrônica do centro metálico, o que facilita sua oxidação (figura 8.11).

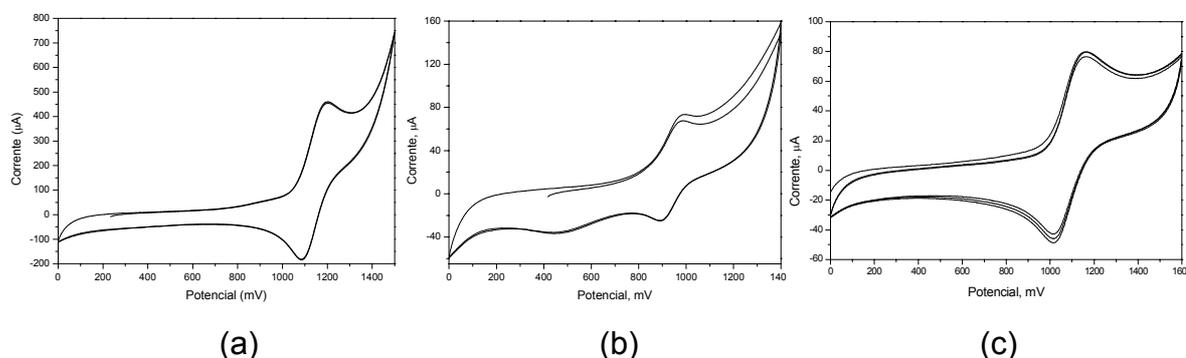


FIGURA 8.10 - Voltamogramas cíclicos dos complexos em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs Ag/AgCl: a) [Ru(Me-bipy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>; b) [Ru(MeO-bipy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>; c) [Ru(MeS-bipy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, em acetonitrila; PTBA 0,1 mol / L vs Ag / AgCl

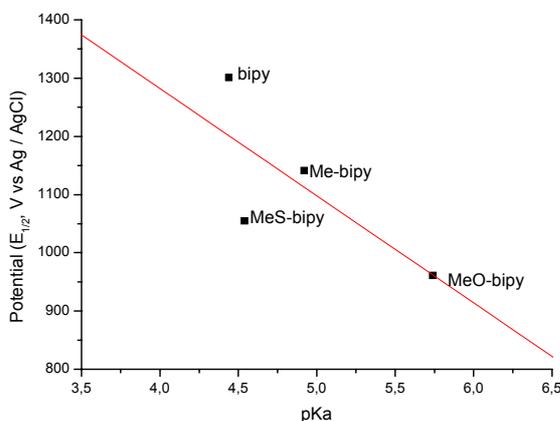


FIGURA 8.11 - Correlação entre potencial redox dos complexos [Ru(X-bipy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> com a basicidade do ligante livre (pKa), em que X-bipy = bipyridina substituída.

Os dados eletroquímicos relativos aos complexos [RuCl<sub>2</sub>(COD)(X-bipy)] e [Ru(X-bipy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> são mostrados na tabela 8.4. Os valores de potenciais dos compostos contendo o ciclooctadieno são mais baixos que os com a tris(bipyridina) correspondentes. Este comportamento é uma evidência da forte estabilização causada pela interação do rutênio (II) com as bipyridinas.

TABELA 8.4 - Valores de potenciais formais de meia-onda para complexos de formula geral [RuCl<sub>2</sub>(COD)(X-bipy)] e [Ru(X-bipy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>, em PTBA 0,1 mol / L em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs Ag / AgCl

Composto	E <sub>1/2</sub> (V vs Ag / AgCl)
[Ru(bipy)(COD)Cl <sub>2</sub> ]	1,08
[Ru(Me-bipy)(COD)Cl <sub>2</sub> ]	1,05
[Ru(bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1,27
[Ru(Me-bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1,11
[Ru(MeO-bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	0,93
[Ru(MeS-bipy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	1,03

## 9 – CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS POLINUCLEARES

### 9.1 – COMPLEXOS TRINUCLEARES, $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{P-P})]\}$

O uso de complexos polinucleares de rutênio em processos de transferência de elétrons<sup>22</sup> e catálise multieletrônica<sup>78,79</sup> tem motivado a síntese de ligantes com grupos substituintes potencialmente coordenantes<sup>25</sup>, permitindo o ajuste das propriedades do complexo de acordo com a aplicação desejada.

Complexos contendo ligantes fosfínicos são potenciais catalisadores<sup>11</sup> em diversos tipos de reações, enquanto bipyridinas de rutênio demonstram propriedades intrínsecas à dispositivos fotoquímicos e eletroquímicos<sup>178</sup>. A união destas propriedades pode fornecer complexos com grande potencial aplicativo, por isto, pretendemos obter complexos polinucleares contendo ligantes fosfínicos e bipyridínicos. Reações dos complexos  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeS-bipy})]$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$  com os precursores  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$  foram feitas resultando na obtenção dos trinucleares correspondentes.

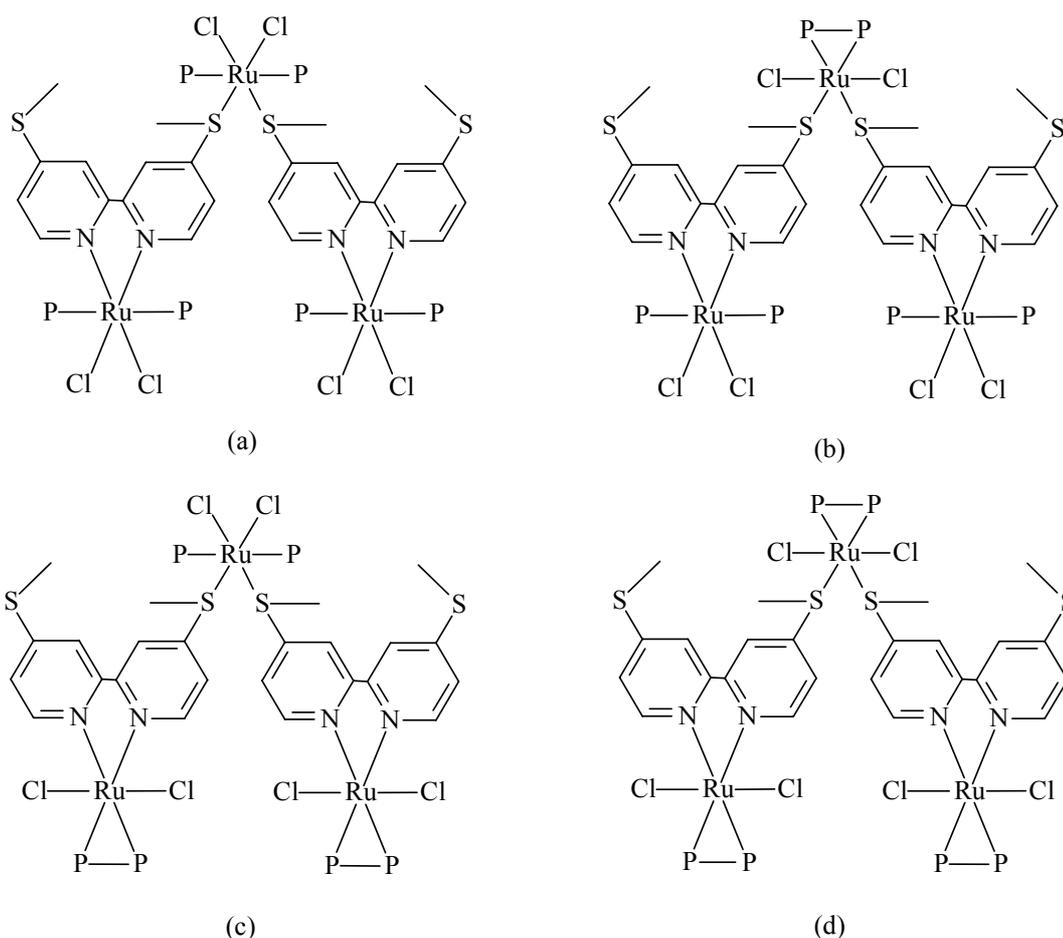


FIGURA 9.1 - Estruturas dos trimeros de fórmula, a)  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]\}$ ; b)  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]\}$ ; c)  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]\}$ ; d)  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]\}$



As tabelas 9.2 e 9.3 fornecem dados sobre as principais distâncias interatômicas e os ângulos entre as ligações, respectivamente. Os desvios padrões calculados para cada valor estão dispostos entre parênteses. Os demais valores são apresentados no apêndice.

TABELA 9.1 - Dados cristalográficos e refinamento do complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(1,4-dt)].

Fórmula	RuCl <sub>2</sub> (dppb)(dt).CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Temperatura	120(2) K
Dimensões do Cristal	0.20 x 0.04 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> /c
Sistema Cristalino	Monoclinico
Parâmetros Reticulares	$a = 10.7020(1) \text{ \AA}$ $b = 12.0660(1) \text{ \AA}$ $\beta = 99.57(1)^\circ$ $c = 26.5840(3) \text{ \AA}$
Volume da Célula, V	3385.06(6) Å <sup>3</sup>
Célula Unitária, Z	2
Densidade (calculado)	1.577 Mg/m <sup>3</sup>
Faixa de $\theta$ para coleta	1.55 to 25.00°
Radiação	0.71073 Å
Coefficiente de Absorção Linear, $\mu$	1.021 mm <sup>-1</sup>
Índices	$-12 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -31 \leq l \leq 31$
Número de Reflexões observadas	11543
F(000)	1640
Reflexões Independentes	5957 [R(int) = 0.0215]
Número de Parâmetros Refinados	406
Ajuste	1.171
Índice Final, R [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.1077
Índice R(para todos os dados)	R1 = 0.0581, wR2 = 0.1534

As distâncias interatômicas encontradas entre o metal e os átomos doadores dos ligantes encontram-se dentro da faixa estabelecida para complexos de Rutênio (II). A distância Ru – P varia dependendo da acidez  $\sigma$  ou  $\pi$  do ligante trans. Para o composto trans-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(dt)], a distância Ru – P é similar à encontrada no complexo trans – [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(py)<sub>2</sub>]<sup>53</sup>, de 2,219 Å. A distância Ru – S em compostos em que o ligante sulfurado está trans a ligantes  $\pi$ -receptores fortes

como o CO encontra-se em  $2,40 \text{ \AA}^{183}$ .

TABELA 9.2 - Principais distâncias interatômicas (Å) do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{dt})]$

Ru-P(2)	2.297(1)	Ru-S(2)	2.444(1)
Ru-P(1)	2.317(1)	Ru-Cl(2)	2.4143(9)
Ru-S(1)	2.404(1)	Ru-Cl(1)	2.4394(9)

Os ângulos de ligação entre o rutênio e os ligantes mostram uma pequena distorção da geometria octaédrica, que pode ser explicada pelo efeito quelante do 1,4-ditiano e da bifosfina e pelo efeito estérico causado pela fosfina.

TABELA 9.3 - Principais ângulos entre as ligações interatômicas ( $^\circ$ ) do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{dt})]$

P(2)-Ru-P(1)	93.88(4)	Cl(2)-Ru-Cl(1)	171.18(3)
P(2)-Ru-S(1)	94.63(3)	P(2)-Ru-S(2)	168.95(4)
P(1)-Ru-S(1)	171.32(4)	P(1)-Ru-S(2)	96.79(4)
P(2)-Ru-Cl(2)	93.96(3)	S(1)-Ru-S(2)	74.80(3)
P(1)-Ru-Cl(2)	87.73(3)	Cl(2)-Ru-S(2)	83.63(3)
S(1)-Ru-Cl(2)	93.35(3)	Cl(1)-Ru-S(2)	88.62(3)
P(2)-Ru-Cl(1)	94.44(3)	C(11)-S(1)-C(12)	95.42(19)
P(1)-Ru-Cl(1)	89.02(3)	C(22)-S(2)-C(21)	94.97(19)
S(1)-Ru-Cl(1)	88.65(3)		

Os dados de microanálise dos trímeros apresentados na tabela 9.4 concordam com as formulações propostas, como podemos observar pela comparação com os valores calculados. Os dados de microanálise para os compostos contendo o 1,4-ditiano concordam com a estrutura cristalina do  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{dt})]$ , em que o 1,4-ditiano apresenta-se bidentado. Estruturas contendo duas moléculas de ditiano coordenadas ao centro metálico apresentariam dados de enxofre muito mais elevados, 13,69 e 15,20, respectivamente para  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(1,4\text{-dt})]$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(1,4\text{dt})]$ .

TABELA 9.4 - Dados de microanálise para compostos trinucleares e complexos contendo o 1,4-ditiano; experimental (calculado)

	<b>Carbono</b>	<b>Hidrogênio</b>	<b>Nitrogênio</b>	<b>Enxofre</b>
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]\}$	61,09 (61,30)	4,45 (4,44)	2,10 (2,17)	5,10 (4,96)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]\}$	59,27 (59,85)	4,66 (4,54)	2,34 (2,25)	5,87 (5,15)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]\}$	58,09 (58,29)	4,67 (4,64)	2,25 (2,34)	5,21 (5,37)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bpy})]_2\{\mu\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]\}$	56,19 (56,29)	4,80 (4,75)	2,35 (2,44)	5,70 (5,59)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(1,4\text{-dt})]$	58,09 (58,82)	4,67 (4,69)	–	7,21 (7,85)
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(1,4\text{-dt})]$	53,27 (53,48)	5,66 (5,05)	–	8,87 (8,92)

Os dados de ressonância magnética nuclear de fósforo e potencial formal de meia onda para os complexos trinucleares são apresentados na tabela 9.5 e comparados aos dados obtidos para os precursores contendo o ligante 4,4'-di(metilto)-2,2'-bipiridina e complexos análogos contendo o 1,4-ditiano. Os espectros de ressonância magnética nuclear e os voltamogramas dos complexos contendo o 1,4-ditiano e dos complexos trinucleares são mostrados nas figuras 9.5 e 9.6.

TABELA 9.5 - Dados de caracterização dos compostos trinucleares e de compostos precursores contendo o ligante 4,4'-di(metilto)-2,2'-bipiridina e compostos contendo o ligante 1,4-ditiano.

Composto	RMN <sup>31</sup> P		E <sub>1/2</sub> (mV)	
c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1,4-dt)]	23,1		410	
t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(1,4-dt)]	33,0		575	
c,t-[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeS-bipy)]	21,9		360	
t-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bipy)]	33,5		450	
[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeS-bipy)] <sub>2</sub> [(μ)-RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	22,5	20,5	255	500
[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (MeS-bipy)] <sub>2</sub> [(μ)-RuCl <sub>2</sub> (dppb)]	22,2	31,5	345	660
[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bipy)] <sub>2</sub> [(μ)-RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	33,6	29,8	285	485
[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(MeS-bipy)] <sub>2</sub> [(μ)-RuCl <sub>2</sub> (dppb)]	33,8	31,3	430	630

Os espectros de ressonância magnética nuclear de fósforo dos compostos contendo o 1,4-ditiano apresentam singletos, indicando a equivalência dos átomos de fósforo<sup>141</sup>. No composto contendo a bifosfina, duas estruturas são possíveis (figura 9.4), e apenas a estrutura com os átomos de cloro mutuamente em trans (A) possui os átomos de fósforo equivalentes. Na estrutura com a monofosfina, podemos ter mais uma estrutura possível (E) com os átomos de fósforo em trans. Esta estrutura também possui os átomos de fósforo equivalentes, mas confere deslocamentos químicos menores devido ao efeito competitivo entre os átomos de fósforo<sup>121</sup>. Portanto, a diferença entre os deslocamentos químicos é atribuída a geometrias distintas para cada composto, assim como foi discutido para os compostos contendo as bipiridinas substituídas<sup>52</sup>.

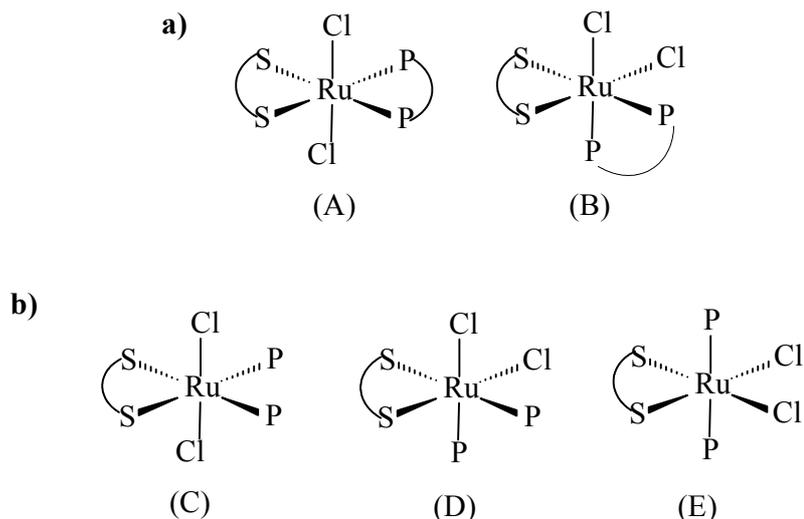


FIGURA 9.4 - Estruturas possíveis para os compostos contendo o 1,4-ditiano: a)  $c,t$ -[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dt)]; b)  $t$ -[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(dt)]

Podemos observar que os valores de deslocamento químico de fósforo para os compostos contendo o 1,4-ditiano é similar aos dos compostos análogos contendo a bipyridina substituída. Este comportamento nos permite propor a geometria local para cada átomo de rutênio na estrutura do trímero como se fossem estruturas isoladas baseadas nos compostos mononucleares. Assim, os centros metálicos ligados a bifosfina possuem uma estrutura similar ao isômero (A), estando os átomos de fósforo trans aos átomos de enxofre ou aos nitrogênios piridínicos, enquanto os centros metálicos ligados a monofosfina possuem uma estrutura similar à do isômero (E), com os átomos de fósforo mutuamente em trans. Apenas no complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bipy)]<sub>2</sub>[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], podemos ficar em dúvida em relação à geometria local do rutênio central, pois os deslocamentos químicos dos átomos de fósforo estão mais próximos da região relativa ao isômero (C) do que ao (E).

Uma comparação dos dados de eletroquímica dos compostos mononucleares mostra que os compostos análogos com monofosfina possuem um potencial formal de meia onda ( $E_{1/2}$ ) menor que àqueles análogos contendo a bifosfina. Esta diferença também é atribuída à diferença de geometria entre as espécies. No isômero contendo as fosfinas mutuamente em trans, ocorre uma competição pela densidade eletrônica do rutênio entre as fosfinas, resultando em um menor grau de retrodoação, o centro metálico mais rico em elétrons e facilitando sua oxidação. Outra observação que podemos ter é que os compostos mononucleares

contendo o 1,4-ditiano possuem maior potencial que os análogos ligados a 4,4'-di(metiltio)-bipiridina, indicando que os compostos ligados ao átomo de enxofre fornece uma maior estabilização do centro reduzido devido a maior interação de retrodoação<sup>180</sup>.

Nos compostos trinucleares são observados dois potenciais de oxidação, ao qual podemos atribuir os mais altos potenciais aos núcleos centrais que estão ligados aos átomos de enxofre. Observam-se valores de potencial redox do núcleo central dos compostos trinucleares maiores que os correspondentess compostos contendo o ligante 1,4-ditiano., atribuímos este comportamento à estrutura ressonante que os orbitais  $\pi$  do átomo de enxofre devem participar junto ao anel piridínico, estabilizando uma interação de retrodoação, diminuindo a densidade eletrônica sob o centro metálico e dificultando sua oxidação.

O processo redox relativo aos centros metálicos terminais são observados com o mesmo potencial confirmando a simetria na estrutura do composto e podem ser relacionados aos dos complexos precursores, sendo que ocorre uma diferenciação dependente da fosfina presente no metal central. Nos trímeros que contém a bifosfina, os potenciais são próximos aos dos respectivos precursores ocorrendo uma pequena estabilização do centro oxidado. Entretanto para o composto contendo a trifenilfosfina no centro intermediário, esta estabilização é bem mais forte ocorrendo o decréscimo no potencial do centro metálico em mais de 100 mV. A estabilização do centro metálico ligado aos nitrogênios piridínicos pode ser atribuída a um mecanismo em que o ligante piridínico serve como condutor de densidade eletrônica<sup>184</sup>. Os átomos de enxofre recebem densidade eletrônica por interações de retrodoação, transmitindo ao anel piridínico e por fim ao centro metálico facilitando sua oxidação. Para os compostos com trifenilfosfina no centro intermediário, os átomos de enxofre estão trans a átomos de cloro, que são doadores de elétrons facilitando esta condução de densidade. Nos compostos contendo a bifosfina, aos átomos de enxofre estão trans aos átomos de fósforo, que são receptores  $\pi$  fortes competindo pela densidade eletrônica e diminuindo a condução de densidade eletrônica ao anel piridínico, resultando em potenciais de oxidação bem mais próximos aos dos precursores para os centros terminais.

Com as informações obtidas do estudo eletroquímico dos compostos trinucleares pode-se sugerir que o valor de deslocamento químico dos fósforos ligados aos átomos de enxofre no complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]_2[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$

é afetado pelos outros centros metálicos, que possuem átomos de fósforo trans aos átomos de nitrogênio, que exercem um efeito retirador de densidade eletrônica sobre o anel piridínico, que por conseqüência diminui a densidade eletrônica do centro intermediário, o que causa a desproteção dos átomos de fósforo.

Portanto, as estruturas dos compostos trinucleares podem ser avaliadas como estruturas isoladas e função da fosfina ligada ao centro metálico. Para centros ligados na trifenilfosfina, os átomos de fósforo estão trans um ao outro e os átomos de cloro trans aos átomos de enxofre ou aos nitrogênios piridínicos enquanto para os centros ligados na bifosfina, os fósforos estão trans aos átomos de enxofre ou aos nitrogênios piridínicos.

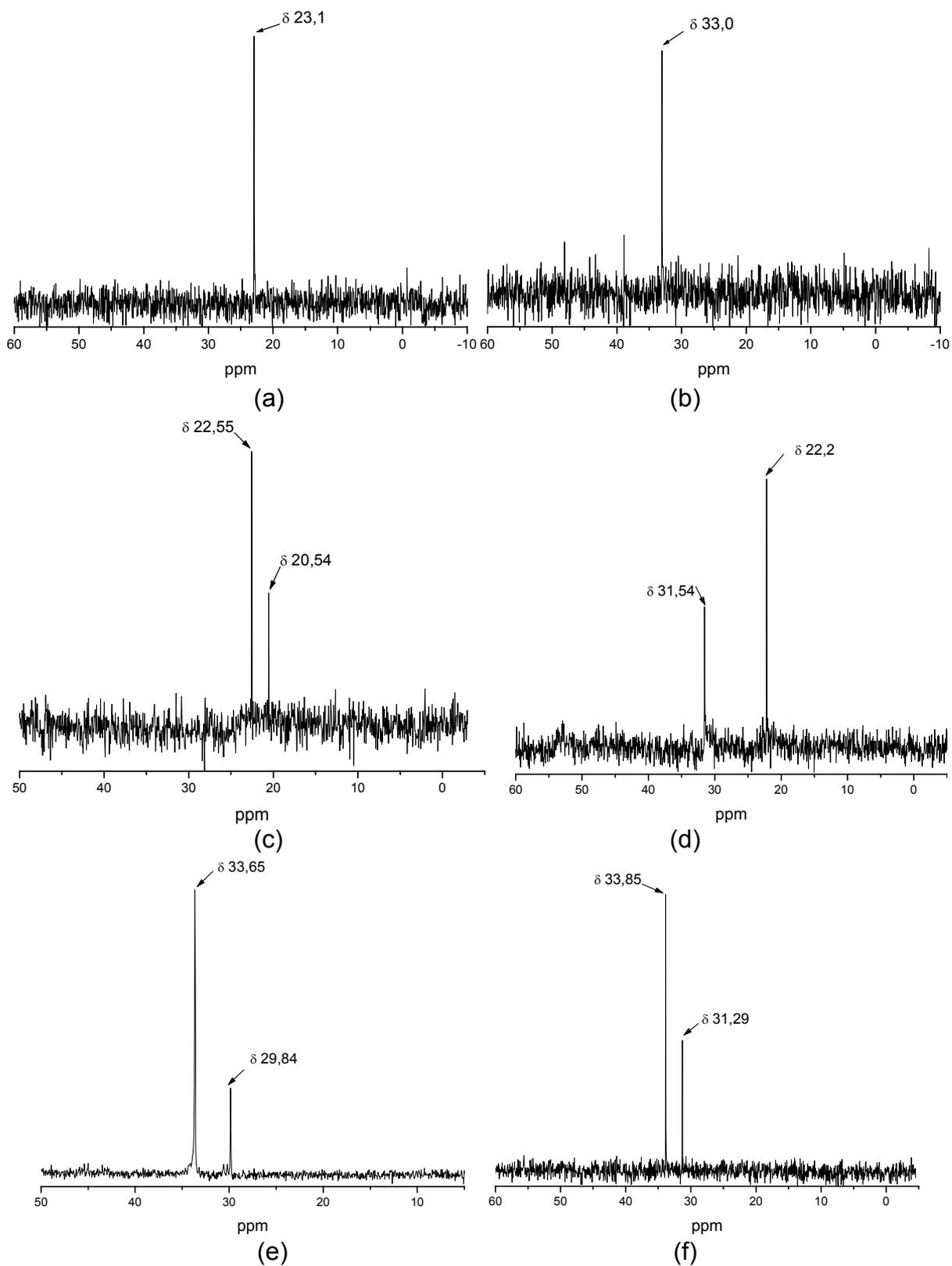


FIGURA 9.5 - Espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}$  dos compostos, em diclorometano: (a)  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{dt})]$ ; (b)  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{dt})]$ ; (c)  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeS-bipy})]_2[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ; (d)  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeS-bipy})]_2[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]$ ; (e)  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]_2[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ; (f)  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]_2[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]$

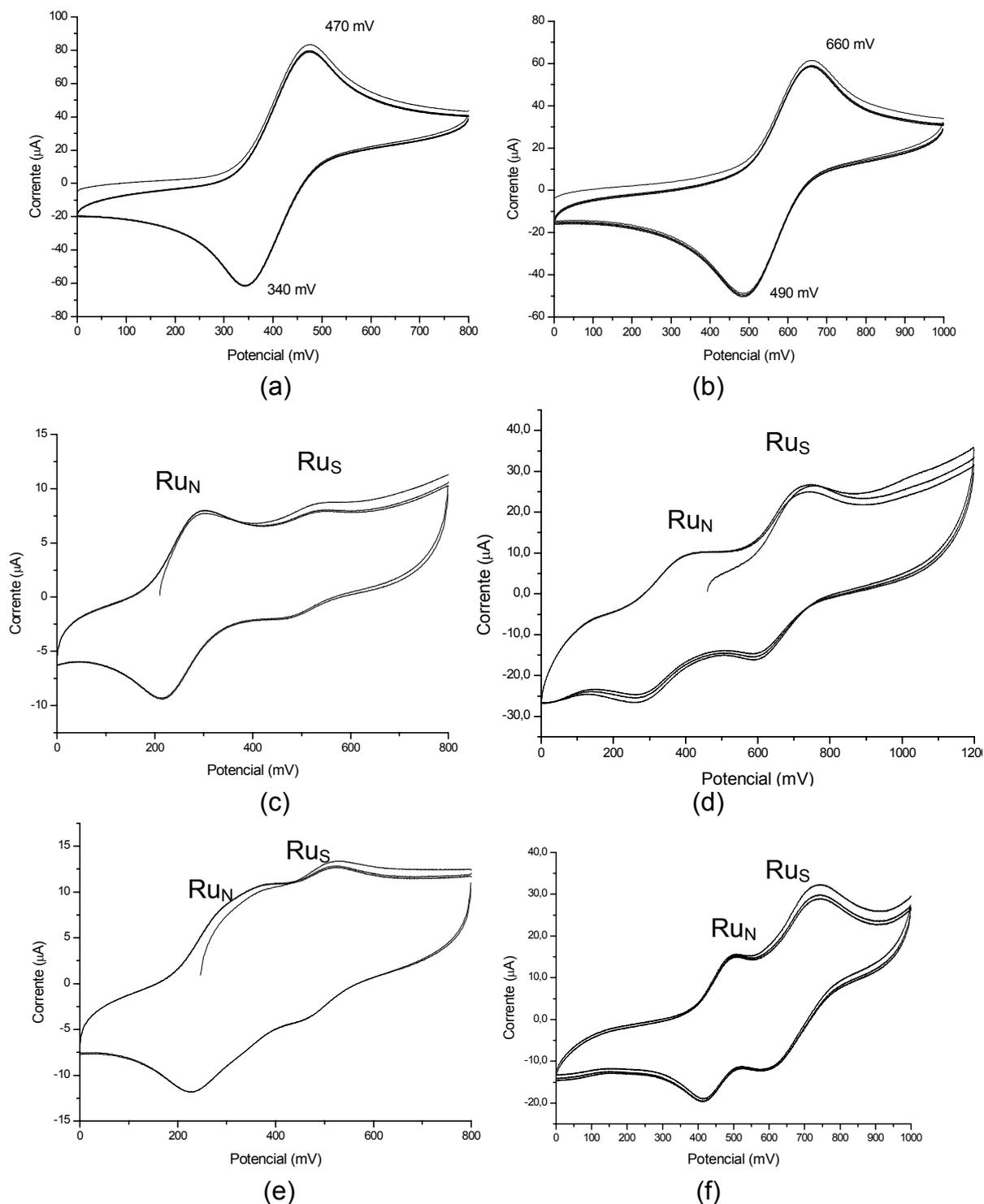


FIGURA 9.6. Voltametrias cíclicas dos compostos, em PTBA 0,1 mol / L em  $CH_2Cl_2$  vs Ag / AgCl: (a)  $[RuCl_2(PPh_3)_2(dt)]$ ; (b)  $[RuCl_2(dppb)(dt)]$ ; (c)  $[RuCl_2(PPh_3)_2(MeS-bipy)]_2[RuCl_2(PPh_3)_2]$ ; (d)  $[RuCl_2(PPh_3)_2(MeS-bipy)]_2[RuCl_2(dppb)]$ ; (e)  $[RuCl_2(dppb)(MeS-bipy)]_2[RuCl_2(PPh_3)_2]$ ; (f)  $[RuCl_2(dppb)(MeS-bipy)]_2[RuCl_2(dppb)]$ . No gráfico são atribuídos os processos, em que  $Ru_N$  representa o centro metálico ligado à átomos de nitrogênio e  $Ru_S$  representa o centro metálico ligado à átomos de enxofre.

## 9.2 – COMPLEXO [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)]<sub>2</sub>[μ-RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bpy)].2DMF

O composto trinuclear [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)]<sub>2</sub>[μ-RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bpy)] foi sintetizado pela reação estequiométrica entre os precursores cis-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bipy)] e [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)(dmf)] em diclorometano, resultando na coordenação do rutênio carbonil aos átomos de enxofre dos grupos substituintes do anel piridínico. O composto teve sua fórmula proposta após microanálise (tabela 9.6), em que para cada molécula do complexo existem 2 moléculas de N,N'-dimetilformamida.

TABELA 9.6 - Microanálise do [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)]<sub>2</sub>[μ-RuCl<sub>2</sub>(dppb)(MeS-bpy)].2dmf; experimental (calculado)

Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre
54,51 (56,13)	4,51 (4,53)	2,30 (2,15)	2,38 (2,45)

A presença e estequiometria da N,N'-dimetilformamida foi confirmada também por ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H, em que podemos observar as metilas<sup>97</sup> em δ 2,96 e 2,88 ppm com integrais de 6 prótons para cada sinal, ou seja, 2 moléculas de N,N'-dimetilformamida. Os sinais entre δ 2,0 e 2,5 ppm são referentes aos prótons da cadeia alifática da bifosfina<sup>53</sup> e à metila da bipyridina. Os sinais foram atribuídos com base nas integrais, em que os multipletos em δ 2,26 e 2,43 ppm são referentes aos prótons da bifosfina correspondentes a um total de 8 prótons, enquanto o singlete em δ 2,46 ppm se refere às metilas da bipyridina correspondentes a 6 prótons. O deslocamento no sinal da metila em relação à bipyridina livre (δ 2,60 ppm) é um indicativo da coordenação do centro metálico ao átomo de enxofre, o que promove a proteção do sinal da metila. A faixa do espectro relativa a prótons aromáticos é muito tumultuada devido à superposição de bandas dos anéis fenílicos e piridínicos, não ajudando na caracterização do complexo. O espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo trinuclear na região alifática é mostrado na figura 9.7.

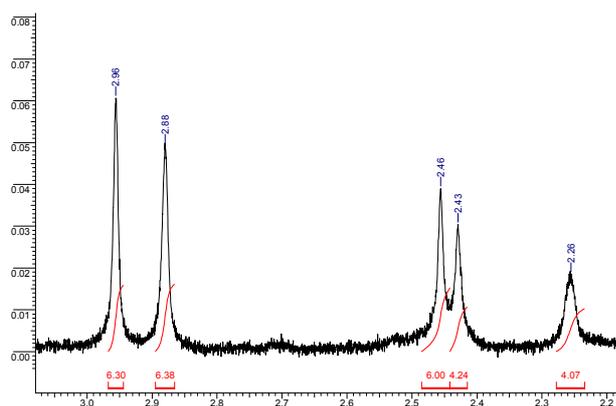


FIGURA 9.7 - Ressonância magnética nuclear  $^1\text{H}$ , na faixa de  $\delta$  2,0 a 3,0 ppm do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]_2[\mu\text{-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bpy})]$  em clorofórmio deuterado

O espectro de ressonância magnética nuclear  $^{31}\text{P}$  do complexo trinuclear mostra dois dupletos em  $\delta$  31,2 e 44,5 ppm, com  $J = 32,0$  hz, e um singleto em  $\delta$  35,5 ppm (figura 9.8). Os dupletos se apresentam um pouco mais desprotegidos que no precursor  $c\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$ , indicando um leve enfraquecimento das ligações Ru – P.

O singleto encontra-se próximo à faixa de deslocamentos químicos encontrados por Wohnrath<sup>49</sup> ao estudar a série de compostos  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$ . Wohnrath<sup>49</sup> estudou a reatividade do precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{dmf})]$  frente a uma série de ligantes N-heterocíclicos, mostrando a substituição do dmf pelo respectivo ligante e obtendo complexos com uma geometria em que os átomos de fósforo estavam em trans um ao outro, apresentando um deslocamento químico entre  $\delta$  30,0 e 33,0 ppm. Podemos sugerir que no complexo trinuclear ocorre reação similar a estudada por Wohnrath<sup>49</sup>, com a substituição do ligante dmf e coordenação dos átomos de enxofre ao centro metálico.

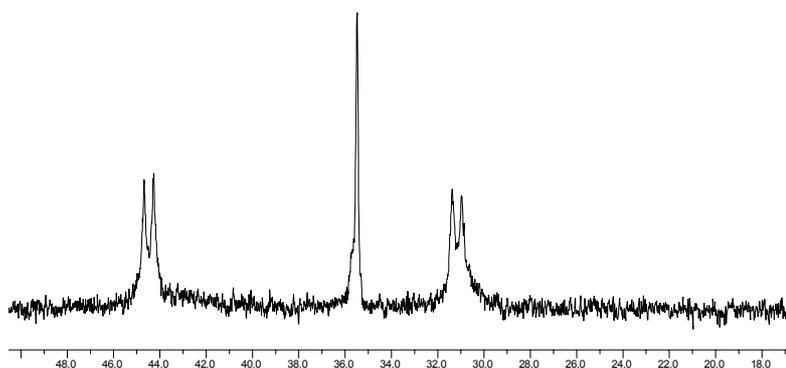


FIGURA 9.8 - RMN  $^{31}\text{P}$   $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]_2[\mu\text{-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bpy})]$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Nos espectros vibracionais na região do infravermelho, Wohnrath<sup>49</sup> se refere, principalmente, às bandas do monóxido de carbono,  $\nu \text{C} \equiv \text{O}$  e  $\nu \text{Ru} - \text{C}$ . Na série de Wohnrath<sup>49</sup>, o monóxido de carbono encontra-se trans aos derivados piridínicos e imidazólicos, apresentando freqüências entre 1941 e 1959  $\text{cm}^{-1}$  para o estiramento do CO, e 563 e 596  $\text{cm}^{-1}$  para o estiramento Ru – CO. No composto trinuclear a freqüência do estiramento do CO ocorre em menor energia, 1924  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto o estiramento Ru – CO ocorre em maior energia, 603  $\text{cm}^{-1}$ . Este comportamento reforça a atribuição da coordenação do enxofre em posição trans ao CO, como nos compostos da série de Wohnrath<sup>49</sup>. A retrodoação do rutênio (II) para o enxofre diminui a densidade eletrônica do centro metálico e conseqüentemente enfraquece a ligação do monóxido de carbono. O espectro vibracional na região do infravermelho é apresentado na figura 9.9, mostrando ainda as bandas relativas a fosfina<sup>185</sup> em 1433, 1091 e 694  $\text{cm}^{-1}$ .

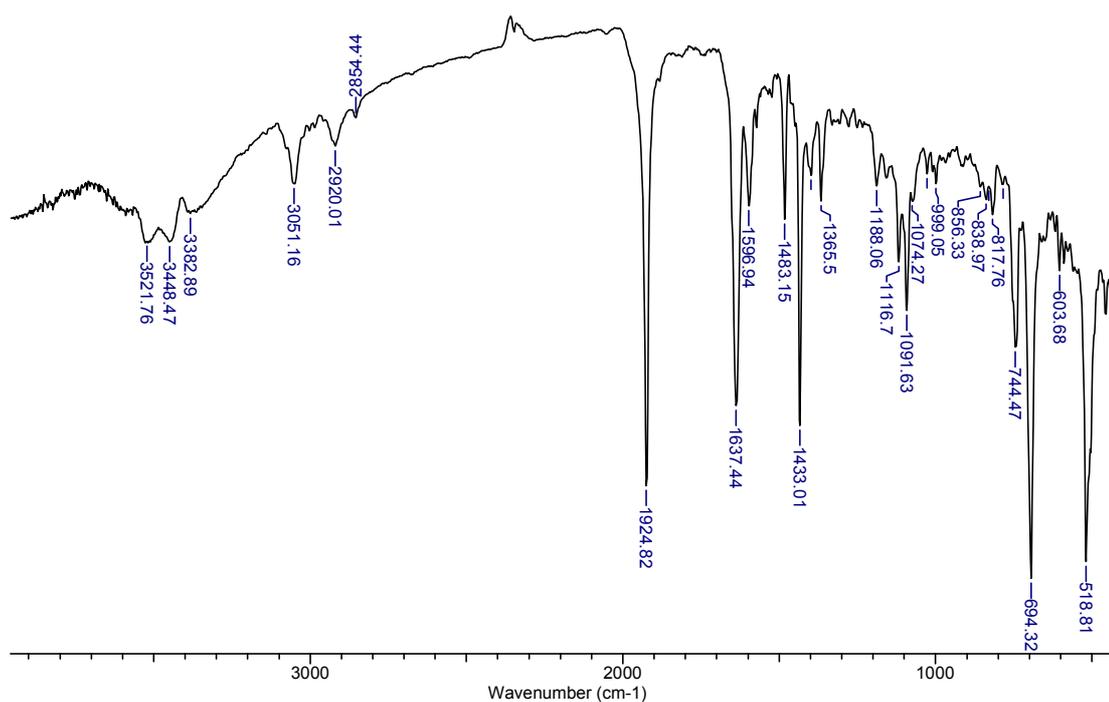


FIGURA 9.9 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo trinuclear  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]_2[\mu\text{-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bpy})]$ , em pastilha de KBr

O estudo eletroquímico do complexo trinuclear mostra dois processos reversíveis em 560 e 1140 mV. O primeiro processo é próximo ao potencial do precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$ , sendo deslocado 50 mV para potencial mais catódico. O segundo processo se refere aos centros carbonil metálico ligados aos átomos de enxofre dos grupos substituintes da biperidina. Na série de Wohnrath<sup>49</sup>, os potenciais variaram entre 1,00 e 1,23 V (vs. Ag/AgCl), em que ligantes mais básicos

aumentam a densidade eletrônica do centro metálico facilitando a oxidação. Este comportamento pode ser explicado por um mecanismo em que o ligante piridínico funciona como um condutor de densidade eletrônica<sup>184</sup>, retirando densidade do centro carbonil por interações de retrodoação e levando para o núcleo central através do aumento da basicidade do anel aromático. Os gráficos das medidas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial do composto trinuclear são mostrados na figura 9.10.

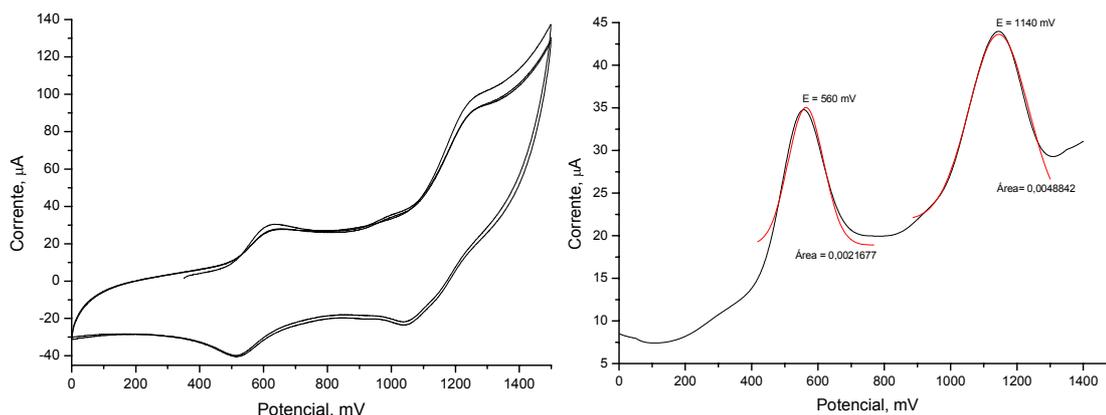


FIGURA 9.10 – a) Voltamograma cíclico; b) Voltamograma de pulso diferencial do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]_2[\mu\text{-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bpy})]$ , em PTBA 0,1 mol / L em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vs Ag / AgCl

No gráfico de voltametria de pulso diferencial é possível relacionar as áreas relativas a cada processo do composto trinuclear com a relação de espécies oxidadas, ou seja, o centro metálico<sup>186</sup>. Para os processos descritos no voltamograma da figura 9.10b, encontramos uma razão de 1 : 2 entre os centros metálicos, o que é coerente com a estrutura apresentada na figura 9.11.

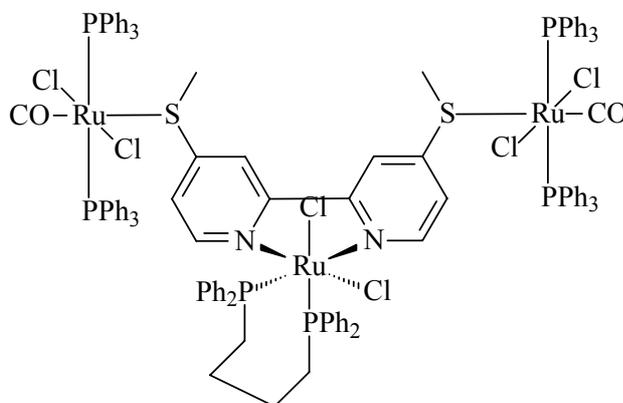


FIGURA 9.11 - Estrutura do composto  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})]_2[\mu\text{-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bpy})]$

### 9.3 – COMPLEXO $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$

O composto tetranuclear  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bpy})_3]^{2+}$  foi sintetizado pela reação estequiométrica entre os precursores  $[\text{Ru}(\text{MeSO-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$  em acetonitrila, resultando na coordenação do rutênio nos átomos de enxofre dos grupos substituintes do anel piridínico.

O espectro vibracional na região do infravermelho mostra o deslocamento da banda relativa ao estiramento do grupo sulfóxido de 1047 para 1120  $\text{cm}^{-1}$ . Paul Cyr<sup>187</sup> na coordenação do disulfóxido, BESE ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), ao centro metálico  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$  pelos átomos de enxofre, também observou o aumento da energia desta banda de 1016 para 1089  $\text{cm}^{-1}$ . O ligante BESE possui substituintes alifáticos ligados ao grupo sulfóxido, apresentando o estiramento S = O em mais baixa energia que na bipyridina, em que o grupo sulfóxido está ligado ao anel aromático, um grupo doador de densidade eletrônica. O aumento de energia do grupo sulfóxido com a coordenação, indica o favorecimento da ligação S = O pela retrodoação do centro metálico. O espectro vibracional na região do infravermelho é mostrado na figura 9.12, na faixa de 700 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , em que também pode ser observada a banda do contra-íon  $^{185}\text{PF}_6$  em 835  $\text{cm}^{-1}$ .

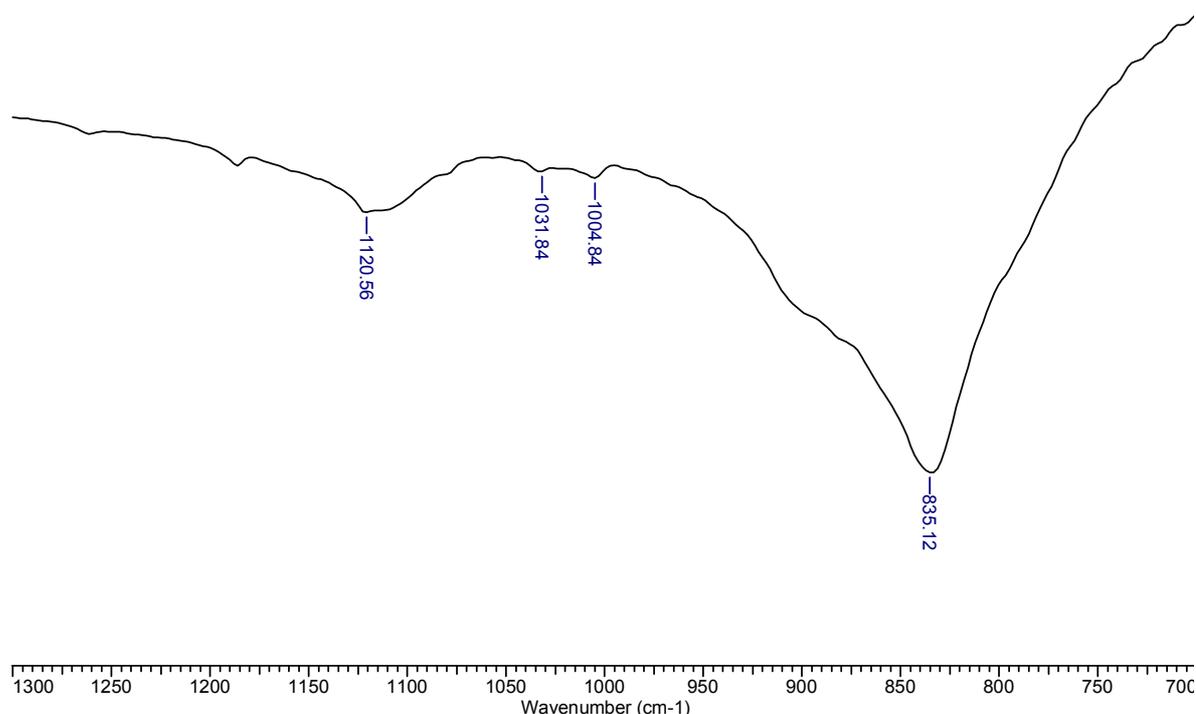


FIGURA 9.12 - Espectro vibracional na região do infravermelho, na faixa de 700 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bpy})_3]^{2+}$  em KBr

O espectro de ressonância magnética nuclear de fósforo mostra os sinais relativos ao contra-íon  $\text{PF}_6^-$  em -143,0 ppm, como um hepteto com constante de acoplamento de 706  $\text{hz}^{141}$ , e um singlete em 42,75 ppm, indicando a equivalência dos átomos de fósforo da bifosfina em cada centro metálico e entre os centros metálicos, sugerindo uma configuração bem simétrica.

O espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do precursor $^{119}$   $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$  mostra dois dupletos na região de  $\delta$  55,45 e 66,63 ppm ( $J = 49,0$  hz), referentes à formação do complexo com cloretos em ponte, e multipletos na região entre 20,0 e 30,0 ppm, todos estes sinais ausentes do espectro do complexo obtido, indicando a formação de um novo composto. O composto obtido por Cyr $^{187}$  apresenta dois dupletos em  $\delta$  28,7 e 26,6 ppm ( $J = 27,7$  hz), demonstrando uma configuração com cloretos em cis. O maior deslocamento químico dos átomos de fósforo no  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bpy})_3]^{2+}$  pode ser atribuído a uma configuração com os átomos de cloro em trans aos átomos de fósforo, o que é condizente com o já descrito neste trabalho e na literatura $^{53}$ .

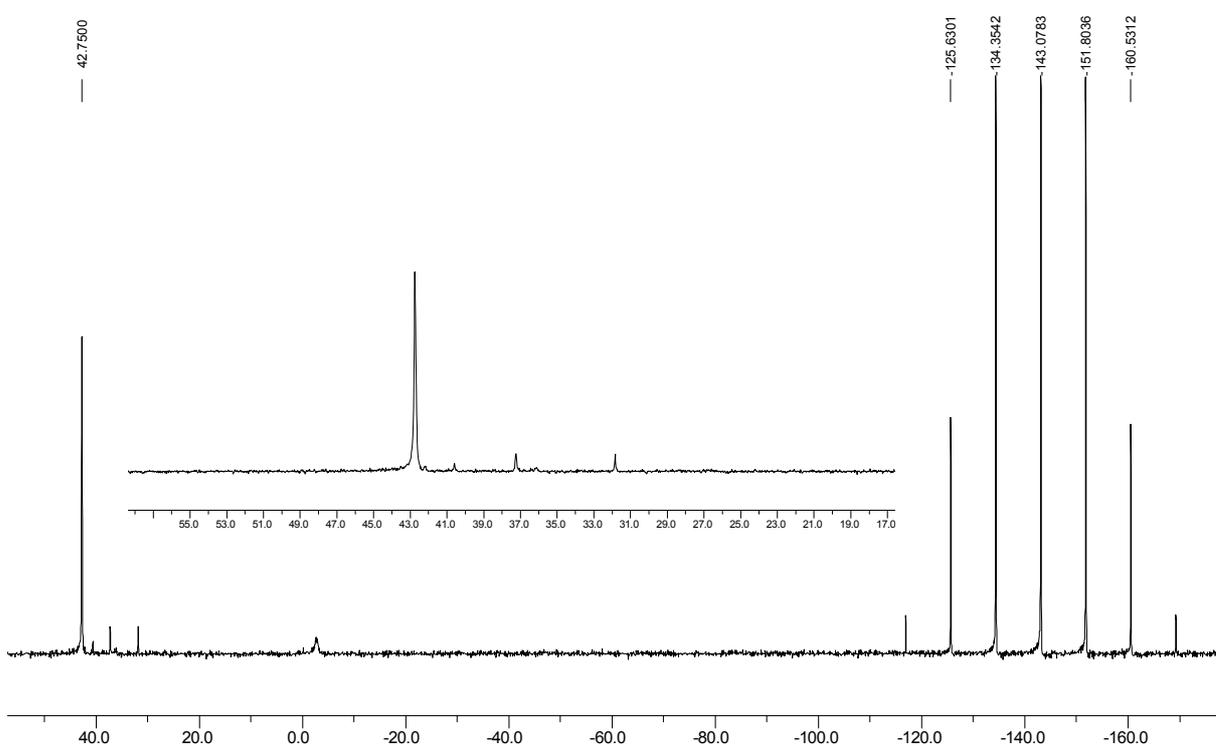


FIGURA 9.13 - Ressonância magnética nuclear  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

O espectro de ressonância magnética nuclear de próton, na faixa

alifática, do composto  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bpy})_3]^{2+}$  mostra os sinais referentes à metila ligada ao grupo sulfóxido como um sinal largo em  $\delta$  3,4 ppm, enquanto os prótons da cadeia alifática da bifosfina aparecem como multipletos entre  $\delta$  1,0 e 1,5 ppm. As relações de integrais entre os sinais revelam uma proporção de 6 prótons de grupos metila para 8 prótons de grupos  $\text{CH}_2$ , demonstrando que cada centro metálico está ligado a dois átomos de enxofre para cada bifosfina.

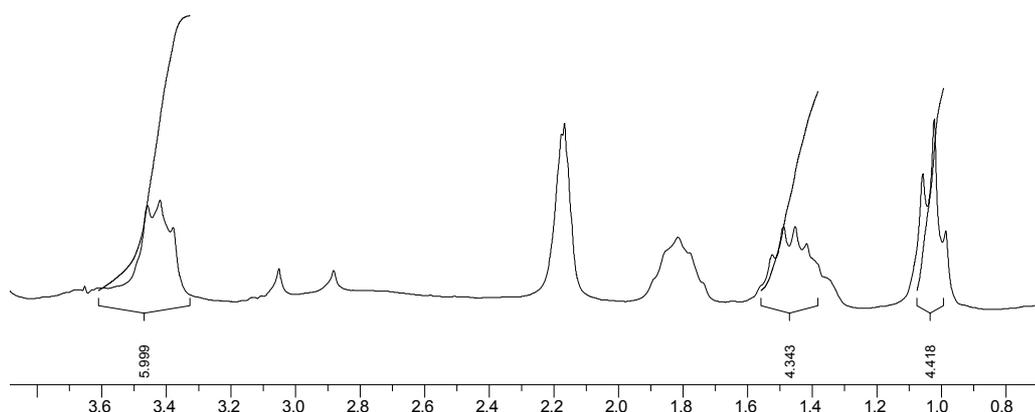


FIGURA 9.14 - Espectro de ressonância magnética nuclear  $^1\text{H}$ , na faixa de 0,8 a 3,8 ppm, do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  em  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

O voltamograma de pulso diferencial do composto  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  é mostrado na figura 9.15, apresenta dois processos redox com potenciais formais de meia-onda em 1185 mV e 1925 mV. A relação entre as áreas relativas a cada processo redox mostra uma relação entre as espécies ativas de 1 para 3, sugerindo a formação de uma espécie tetranuclear. O primeiro processo corresponde praticamente ao potencial do precursor  $[\text{Ru}(\text{MeSO-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$ , indicando a presença desta espécie como átomo central do complexo. O segundo processo, com potencial bem mais elevado, indica uma forte interação de retrodoação do centro metálico com os grupos sulfóxidos<sup>188</sup>.

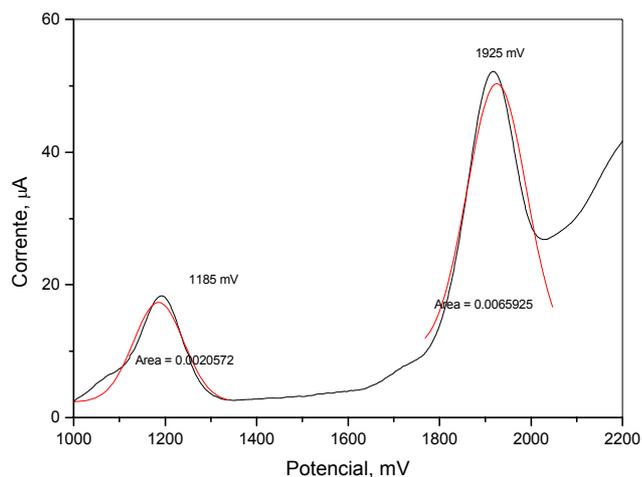


FIGURA 9.15 - Voltametria de pulso diferencial do  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  em PTBA 0,1 mol / L em  $\text{CH}_3\text{CN}$  vs  $\text{Ag} / \text{AgCl}$ , mostrando as relações entre as áreas relativas a cada processo redox

Os dados apresentados concordam com a formação de uma espécie tetranuclear  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , cuja provável estrutura é representada na figura 9.16.

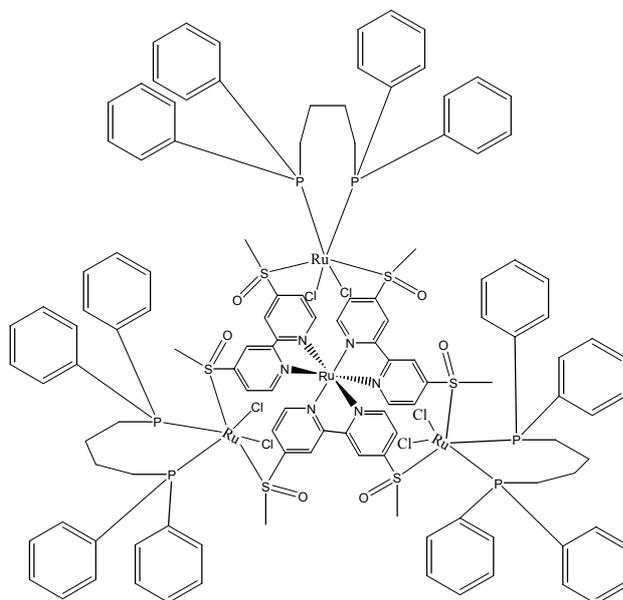


FIGURA 9.16 - Provável estrutura do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[\mu\text{-Ru}(\text{MeSO-bpy})_3](\text{PF}_6)_2$

## 10 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese de compostos mistos de Ru(II) contendo ligantes piridínicos e fosfínicos na esfera de coordenação pode propiciar novos materiais com fins aplicativos diversos. Avançando neste objetivo iniciado por Queiroz<sup>53</sup> em nosso laboratório, foram obtidos os complexos de forma geral  $[\text{RuCl}_2(\text{P} - \text{P})(\text{X} - \text{bipy})]$ , em que P - P representa duas moléculas de trifenilfosfina ou a bifosfina dppb, e X-bipy representa derivados 4,4' da 2,2'-bipiridina (X = -H, -NO<sub>2</sub>, -Me, -COOH, -SMe, O=SMe, -Cl, -OMe).

A caracterização destes compostos mostrou a dependência das propriedades físicas com a estrutura do isômero obtido, deste modo as medidas de potencial redox do centro metálico ou de deslocamento químico de fósforo fornecem indicações da estereoquímica do composto. Compostos com trifenilfosfina possuem os átomos de fósforo trans um ao outro, enquanto os compostos com a bifosfina são obtidos inicialmente com os átomos de cloro mutuamente em trans ocorrendo a isomerização para a estrutura com os átomos de cloro em cis com a incidência de luz ou elevação da temperatura.

O estudo fotoquímico da reação de isomerização do t- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  demonstrou independência do rendimento quântico com o solvente, comprimento de onda e intensidade de luz incidente. Destas observações pode-se atribuir um estado de campo ligante como responsável pela reação. O estudo cinético mostrou não ocorrer reações concorrentes ou consecutivas à isomerização no tempo de análise. Valores de entropia de ativação negativos e a ocorrência de solvólise apenas após a isomerização permitem atribuir um mecanismo *twist*. As constantes de velocidade da reação de isomerização mostraram dependência com o grupo substituinte, mostrada pela correlação com o pKa do ligante biperidínico.

A isomerização somente é observada para compostos contendo ligantes nitrogenados e fosforados bidentados. Compostos contendo trifenilfosfina e / ou piridinas monodentadas não sofrem reação<sup>52,53</sup>. Um estudo da reação de isomerização em compostos contendo diferentes bifosfinas pode ser feito para avaliar a influência da fosfina nesta reação.

O estudo da reatividade de complexos do tipo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-bipy})]$  em solventes coordenantes propiciaria uma melhor compreensão do mecanismo de ciclos catalíticos e das reações de substituição<sup>160</sup> e isomerização destes compostos

e sua utilização na síntese de compostos polinucleares, por exemplo como complexos periféricos em porfirinas polimetalladas<sup>145</sup> (figura 10.1).

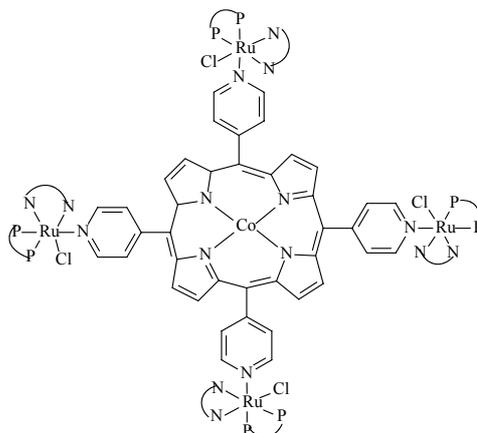


FIGURA 10. 1 – Estrutura de uma porfirina polimetallada obtida

A reatividade do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$  frente às bipyridinas substituídas foi estudada com vistas à obtenção de complexos contendo diferentes composições com simples mudanças nas condições de reação. Os complexos  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})(\text{X-bipy})]$ , para  $\text{X} = \text{H}$  e  $\text{Me}$ , foram obtidos e caracterizados por microanálise, RMN  $^1\text{H}$  e técnicas eletroquímicas. A reação com as demais bipyridinas resultou em misturas de complexos de difícil purificação, necessitando de um estudo mais sistemático para a correta atribuição de suas estruturas. Seguindo o método de Piper<sup>170</sup>, as tris(bipyridinas) de rutênio,  $[\text{Ru}(\text{X-bipy})_3](\text{PF}_6)_2$  com  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{MeO}$ ,  $\text{MeS}$ , foram obtidas e caracterizadas por microanálise, RMN  $^1\text{H}$  e técnicas eletroquímicas. Os potenciais redox destes compostos mostraram dependência do grupo substituinte do ligante bipyridínico.

O estudo da reatividade de compostos contendo os ligantes sulfurados, 4,4'-di(metiltio)-2,2'-bipyridina e 4,4'-di(metilsulfóxido)-2,2'-bipyridina, resultou na obtenção dos complexos polinucleares  $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeS-bipy})][(\mu)\text{-RuCl}_2(\text{P-P})]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]_2[(\mu)\text{-RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeS-bipy})]$  e  $\{[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_3[(\mu)\text{-Ru}(\text{MeSO-bipy})_3]\}(\text{PF}_6)_2$ . Estes compostos mostraram uma condução eletrônica do centro metálico ligado aos átomos de enxofre para o centro metálico ligado aos nitrogênios piridínicos. Esta condução pode ser explicada por um mecanismo em que os átomos de enxofre retiram densidade eletrônica do centro metálico por interações de retrodoação, interagem com os orbitais do anel aromático aumentando a basicidade do nitrogênio piridínico que transfere densidade eletrônica ao segundo centro

metálico. A participação do enxofre em um mecanismo de condução eletrônica é conhecido da literatura<sup>184</sup> e pode ser utilizado para o planejamento de dispositivos moleculares fotoquímicos capazes de desempenhar importantes funções tais como armazenagem de informações<sup>189</sup>, conversão de energia solar<sup>19,26</sup> e catálise multieletrônica<sup>78</sup>.

Concluimos neste trabalho que os grupos substituintes afetam não somente a basicidade dos ligantes piridínicos mas a densidade eletrônica do anel piridínico, ou seja, seus orbitais  $\pi$ , propiciando correlações comportadas com as propriedades físicas e químicas em complexos de diferentes composições. A modificação destas propriedades com a alteração do grupo substituinte no anel possibilita o planejamento de novos materiais com uma aplicação desejada. Assim grupos doadores de elétrons podem favorecer o uso com fins catalíticos devido ao aumento da reatividade do composto, ou grupos retiradores propiciem o uso como sensores devido ao aumento no potencial redox do centro metálico. Além disso, os grupos substituintes podem fornecer propriedades específicas aos complexos, como o grupo carboxi que possui interação com o semicondutor  $\text{TiO}_2$  qualificando os seus compostos para aplicações em conversão de energia e modificação de eletrodos, ou grupos contendo átomos coordenantes que podem ser usados em um processo de construção planejada de estruturas polinucleares e supramoleculares com inúmeras finalidades. Desde modo, as possibilidades de aplicação destes compostos multiplicam-se, sendo que algumas destas possibilidades já foram iniciadas e encontram-se em andamento em nosso laboratório.

## 11 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. *Inorganic Chemistry*. 2a ed. Oxford, Oxford University Press, 1994.
- 2 COTTON, F. A.; WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 5a ed. New York, John Wiley, 1988.
- 3 BASOLO, F.; PEARSON, R. G. *Mechanisms of Inorganic Reactions: a Study of Metal Complexes in Solution*. 2a ed. New York, John Wiley, 1967.
- 4 CONSTABLE, E. C. *Metals and Ligand Reactivity: An Introduction to the Organic Chemistry of Metal Complexes*. Weinheim, VCH, 1996.
- 5 DEKOCK, R. L.; GRAY, H. B. *Chemical Structure and Bonding*. Menlo Park, Benjamin, 1980.
- 6 SEDDON, E. A.; SEDDON, K. R. *The Chemistry of Ruthenium*. New York, Elsevier Publishing Company, 1984.
- 7 TAUBE, H. "New coordination chemistry of saturated ligands". *Coordination Chemistry Reviews*, **26**: 33 – 45, 1978.
- 8 FORD, P. C. "Properties and reactions of ruthenium(II) amine complexes". *Coordination Chemistry Reviews*, **5**: 75 – 99, 1970.
- 9 BOSNICH, B. "Asymmetric synthesis by homogeneous catalysis" IN: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. King, R. B. (Ed.). New York, Wiley Interscience, 1994. p. 219 – 236.
- 10 MARYNICK, D. S. " $\pi$ -accepting abilities of phosphines in transition-metal complexes". *Journal of the American Chemical Society*, **106**: 4064 – 4065, 1984.
- 11 MCAULIFFE, C. A.; MACKIE, A. G. "P – donor ligands" IN: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. King, R. B. (Ed.). New York, Wiley Interscience, 1994. p. 2989 – 3010.
- 12 FRANCO, D. W.; TAUBE, H. "Triethyl phosphite as a ligand on ruthenium(II)". *Inorganic Chemistry*, **17**: 571 – 578, 1978.
- 13 DRAGUTAN, V.; DRAGUTAN, I.; BALABAN, A. T. "Single-site ruthenium metathesis catalysts". *Platinum Metals Review*, **45**: 155 – 163, 2001.
- 14 GERASIMCHUK, N. N.; BOWMAN-JAMES, K. "Mixed-donor ligands" IN: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. King, R. B. (Ed.). New York, Wiley Interscience, 1994. p. 2254 – 2269.
- 15 KAIM, W.; SCHWEDERSKI, B. *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*. Portland, John Wiley, 1994.
- 16 HANNAY, C.; DUFLOT, D.; FLAMENT, J. P.; HUBIN-FRANSKIN, M. J. "The core excitation of pyridine and pyridazine: An electron spectroscopy and ab initio study". *Journal of Chemical Physics*, **110**: 5600 – 5610, 1999.
- 17 KALYANASUNDARAM, K. *Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes*. London, Academic Press, 1992.
- 18 LEE, W. -Y. "Tris-(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II) electrogenerated chemiluminescence in analytical science". *Microchimica Acta*, **127**: 19 – 39, 1997.

- 
- 19 IHA, N. Y. M.; GARCIA, C. G.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A. "4-phenylpyridine as ancillary ligand in Ruthenium (II) polypyridyl complexes for sensitization of n-type TiO<sub>2</sub> electrodes". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **115**: 239 – 242, 1998.
- 20 BOGADO, A. L.; SOUZA, R. F.; SCHUCHARDT, U.; BATISTA, A. A. "On the kinetics of epoxidation of olefins by cis and trans-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(2,2'-bipy)] complexes". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **203**: 129 – 135, 2003.
- 21 GOULD, S.; STROUSE, G. F.; MEYER, T. J.; SULLIVAN, B. P. "Formation of thin polymeric films by electropolymerization. Reduction of metal complexes containing bromomethyl-substituted derivatives of 2,2'-bipyridine". *Inorganic Chemistry*, **30**: 2942 – 2949, 1991.
- 22 BALZANI, V.; JURIS, A.; VENTURI, M.; CAMPAGNA, S.; SERRONI, S.; "Luminescent and redox-active polynuclear transition metal complexes". *Chemical Reviews*, **96**: 759 – 833, 1996.
- 23 SCANDOLA, F.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A.; INDELLI, M. T. "Photoinduced energy and electron transfer in inorganic covalently linked systems". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **82**: 191 – 202, 1994.
- 24 KUTAL, C.; "Photochemical conversion and storage of solar energy". *Journal of Chemical Education*, **60**, 882 – 887, 1983.
- 25 KAES, C.; KATZ, A.; HOSSEINI, M. W. "Bipyridine: The most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units". *Chemical Reviews*, **100**: 3553 – 3590, 2000.
- 26 NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MÜLLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M. "Conversion of light to electricity by cis-X<sub>2</sub>bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium (II) charge – transfer sensitizers (X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, and SCN<sup>-</sup>) on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrodes". *Journal of the American Chemical Society*, **115**: 6382 – 6390, 1993.
- 27 ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A.; HEIMER, T. A.; CASTELLANO, F. N.; MEYER, G. J. "Long-lived photoinduced charge separation across nanocrystalline TiO<sub>2</sub> interfaces". *Journal of the American Chemical Society*, **117**: 11815 – 11816, 1995.
- 28 CHARDON-NOBLAT, S.; DERONZIER, A.; ZIESSEL, R.; ZSOLDOS, D. "Electroreduction of CO<sub>2</sub> catalyzed by polymeric [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> films in aqueous media: parameters influencing the reaction selectivity". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **444**: 253 – 260, 1998.
- 29 KAES, C.; HOSSEINI, M. W.; RICKARD, C. E. F.; SKELTON, B. W.; WHITE, A. H. "Synthesis and structural analysis of a helical coordination polymer formed by the self-assembly of a 2,2'-bipyridine-based exo-ditopic macrocyclic ligand and silver cations". *Angewandte Chemie International Edition*, **37**: 920 – 922, 1998.
- 30 TOLMAN, C. A. "Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis". *Chemical Reviews*, **77**: 313 – 348, 1977.
- 31 TOLMAN, C. A. "Electron donor-acceptor properties of phosphorus ligands - substituent additivity". *Journal of the American Chemical Society*, **92**: 2953 – 2956, 1970.

- 32 BAGNALL, K. W.; XINGFU, L. "Some oxygen-donor complexes of cyclopentadienyluranium(IV) n-thiocyanate - steric considerations and stability". *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, 1365 – 1369, 1982.
- 33 DESANTO, J. T.; MOSBO, J. A.; STORHOFF, B. N.; BOCK, P. L.; BLOSS, R. E. "Phosphorus-ligand cone angles - consequences of alternate definitions and use of mindo-3 calculations". *Inorganic Chemistry*, **19**: 3086 – 2967, 1978.
- 34 FERGUSON, G.; ROBERTS, P. J.; ALYEA, E. C.; KHAN, M. "Cone angle and ligand profile calculations for bulky phosphine ligands". *Inorganic Chemistry*, **17**: 2965 – 2967, 1978.
- 35 MONTELECTICI, S.; VAN DER ENT, A.; OSBORN, J. A.; WILKINSON, G. "Further studies on homogeneous hydrogenation of olefins by use of tris (tertiary phosphine)chlororhodium(I) complexes". *Journal of the Chemical Society A - Inorganic Physical Theoretical*, 1054 – 1058, 1968.
- 36 CONNOR, J. A.; RILEY, P. I.; "Studies of chelation .4. steric influences on chelation of ditertiary phosphine complexes of group-6 metal-carbonyls". *Journal of Organometallic Chemistry*, **94**: 55 – 60, 1975.
- 37 HALPERN, J.; PHELAN, P. F. "Reactions of bis(dioximato)cobalt(II) complexes with organic halides - influence of electronic and steric factors upon reactivity" *Journal of the American Chemical Society*, **94**: 1881 – 1886, 1972.
- 38 FISCHER, H.; FISCHER, E. O. "Transition-metal carbene complexes .79. Isomerism of cis- and trans-(alkoxycarbene)tetracarbonyl(phosphine metal complexes and dependence of equilibrium-constants". *Chemische Berichte-Recueil*, **107**: 673 – 679, 1974.
- 39 BROWN, T. L.; "A molecular mechanics model of ligand effects .3. A new measure of ligand steric effects". *Inorganic Chemistry*, **31**: 1286 – 1294, 1992.
- 40 MARMION, M. E.; TAKEUCHI, K. J. "Ruthenium (IV) - oxo complexes: The novel utilization of tertiary p-ictogen ligands". *Journal of the American Chemical Society*, **110**: 1472 – 1480, 1988.
- 41 ROMEO, R.; ARENA, G.; SCOLARO, L. M. "Steric and electronic factors influencing the reactivity of tertiary phosphines toward platinum(II) complexes". *Inorganic Chemistry*, **31**: 4879 – 4884, 1992.
- 42 BRUSTEN, B. E.; GREEN, M. R.; "Ligand additivity in the vibrational spectroscopy, electrochemistry and photoelectron-spectroscopy of metal-carbonyl derivatives". *Progress in Inorganic Chemistry*, **36**: 393 – 485, 1997.
- 43 LEVER, A. B. P. "Electrochemical parametrization of metal complex redox potentials, using the ruthenium (III) / ruthenium (II) couple to generate a ligand electrochemical series". *Inorganic Chemistry*, **29**: 1271 – 1285, 1990.
- 44 HOLDER, G. N.; BOTTOMLEY, L. A. "Redox tuning of binuclear rhenium (V) complexes: the influence of pyridine substituents on the voltammetry of m-oxobis[cis-dichloro-cis-dipyridyloxorhenium (V)". *Inorganica Chimica Acta*, **194**: 133 – 137, 1992
- 45 JOHNSON, C. D. *The Hammett Equation*. New York, Cambridge University Press, 1973.
- 46 HANSCH, C. D.; LEO, A. *Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology*, 1st ed. New York, John Wiley & sons, 1979.

- 47 HANSCH, C.; LEO, A.; TAFT, R. W. "A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters". *Chemical Reviews*, **91**: 165 – 195, 1991.
- 48 MASUI, H.; LEVER, A. B. P. "Correlations between the ligand electrochemical parameter,  $E_L(L)$ , and the Hammett substituent parameter,  $\sigma$ ". *Inorganic Chemistry*, **32**: 2199 – 2201, 1993.
- 49 WOHNDRATH, K.; BATISTA, A. A.; FERREIRA, A. G.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; OLIVEIRA, L. A. A.; CASTELLANO, E. E. "Physico-chemical parameter correlations in the  $[RuCl_2(CO)(L)(PPh_3)_2]$  complexes (L = N – heterocycles)". *Polyhedron*, **17**: 2013 – 2020, 1998.
- 50 ALYEA, E. C.; FISHER, K. J.; GOSSAGE, R. A. "Correlations of Mo-95 NMR chemical - shifts with ligand basicity in substituted pyridine pentacarbonyl molybdenum(o) complexes". *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **45**: 203 – 206, 1989.
- 51 ALYEA, E. C.; GOSSAGE, R. A.; MALITO, J.; MUNIR, Z. A. "Correlations of carbonyl stretching frequencies and P-31 and Mo-95 NMR parameters for fac- $[Mo(CO)_3(bipy)(PR_3)]$  complexes". *Polyhedron*, **9**: 1059 – 1063, 1990.
- 52 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  $RuCl_2(PPh_3)_2(N)_2$  and  $RuCl_2(PPh_3)_2(N-N)$  complexes (N = pyridine derivatives and N-N = phenanthroline or bipyridine derivatives). X-ray structure of  $RuCl_2(PPh_3)_2(phen)$ ". *Polyhedron*, **20**: 2123 – 2128, 2001.
- 53 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". *Inorganica Chimica Acta*, **267**: 209 – 221, 1998.
- 54 VON POELHSITZ, G.; *Complexos Contendo o Ligante 2 - Mercaptopiridina Derivados da Série  $[RuCl_3(NO)(P-P)]$* . Araraquara, Dissertação de mestrado em Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2001, 100p.
- 55 QUEIROZ, S. L.; DE ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A.; MACFARLANE, K. S.; JAMES, B. R. "Synthesis of  $[RuCl_2(dppb)(PPh_3)]$  and identification of the cis- and trans-  $[RuCl_2(dppb)(phen)]$  geometrical isomers via  $^{31}P$   $\{^1H\}$  NMR Spectroscopy". *Journal of Chemical Education*, **78**: 87 – 88, 2001.
- 56 QUEIROZ, S. L.; DE ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A.; MACFARLANE, K. S.; JAMES, B. R. "An electrochemical experiment to monitor the isomerization of trans- to cis- $[RuCl_2(dppb)(phen)]$ ". *Journal of Chemical Education*, **78**: 89 – 90, 2001.
- 57 ALVES, OSWALDO L. "Técnicas de síntese em atmosfera inerte". *Química Nova*, **9**: 276 – 281, 1986.
- 58 PERRIN, D. D., ARMAREGO, W. L. F. E PERRIN, D. R. "Purification of Laboratory Chemicals". 2a Edition, New York, Pergamon Press, 1980.
- 59 PARKER, C. A.; HATCHARD, C. G. "Photodecomposition of complex oxalates. Some preliminary experiments by flash photolysis". *Journal of Physical Chemistry*, **63**: 22 – 26, 1959.

- 60 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". *Journal of the American Chemical Society*, **88**: 394 – 404, 1966.
- 61 DONNICI, C. L.; DE OLIVEIRA, I. M. F.; TEMBA, E. S. C.; DE CASTRO, M. C. R. "Métodos sintéticos para preparação de 2,2'-bipiridinas substituídas". *Química Nova*, **25**: 668 – 675, 2002.
- 62 STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. A. "New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands". *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **28**: 945 – 956, 1966.
- 63 ABEL, E. W.; BENNETT, M. A.; WILKINSON, G. "Some new olefin complexes of Mo(0) and Ru(II)". *Chemistry and Industry*, 1516 – 1516, 1959.
- 64 JUNG, C. W.; GARROU, P. E.; HOFFMAN, P. R.; CAULTON, K. G. "Reexamination of the reactions of  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$  ( $n = 1 - 4$ ) with  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ". *Inorganic Chemistry*, **23**: 726 – 729, 1984.
- 65 BRESSAN, M.; RIGO, P. "Five-coordinate complexes of ruthenium (II) with di(tertiary phosphines)". *Inorganic Chemistry*, **14**: 2286 – 2288, 1975.
- 66 BATISTA, A. A.; CORDEIRO, L. A. C.; OLIVA, G. "Electrochemical formation and X-ray structure of the five-coordinated ruthenium (II)  $[\text{RuCl}(\text{dppp})_2](\text{PF}_6)$  complex". *Inorganica Chimica Acta*, **203**: 185 – 191, 1993.
- 67 KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. "Cyclic voltammetry". *Journal of Chemical Education*, **60**: 702 – 706, 1983.
- 68 NAZEERUDDIN, M. K.; KALYANASUNDARAM, K. "Acid – base behaviour in the ground and excited states of ruthenium (II) complexes containing tetraamines or dicarboxybipyridines as protonable ligands". *Inorganic Chemistry*, **28**: 4251 – 4259, 1989.
- 69 WILKINS, R. G. *Kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes*. 2a ed. Weinheim, VCH, 1991.
- 70 EVANS, D. H.; O'CONNELL, K. M.; PETERSEN, R. A.; KELLY, M. J. "Cyclic Voltammetry". *Journal of Chemical Education*, **60**: 290 – 293, 1983.
- 71 DARENSBOURG, D. J.; MURPHY, M. A. "The solution photosubstitution chemistry of triphenylphosphine derivatives of molybdenum hexacarbonyl". *Journal of the American Chemical Society*, **100**: 463 – 468, 1978.
- 72 BALZANI, V.; CARASSITI, V. *Photochemistry of coordination compounds*. London, Academic Press, 1970.
- 73 Enraf-Nonius COLLECT; Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1997 – 2000.
- 74 OTWINOWSKI, Z.; MINOR, W. *HKL Denzo and Scalepack in Methods in Enzymology*, Carter, Jr., C.W.; Sweet, R.M. (Eds.), New York, Academic Press, 1997.
- 75 SHELDRIK, G. M.; *SHELXS-97*; Program for Crystal Structure Resolution; University of Göttingen; Göttingen, Germany, 1997.
- 76 SHELDRIK, G. M.; *SHELXL-97*; Program for Crystal Structures Analysis; Univ. of Göttingen; Göttingen, Germany, 1997.

- 77 CASE, F.H. "The synthesis of certain substituted 2,2'-bipyridyls". *Journal of the American Chemical Society*, **68**: 2574 – 2576, 1946.
- 78 WRIGHTON; M. S.; "Surface functionalization of electrodes with molecular reagents". *Science*, **231**: 32 – 37, 1986.
- 79 SCANDOLA, F.; INDELLI, M. T.; CHIORBOLI, C.; BIGNOZZI, C. A.; "Photoinduced electron and energy-transfer in polynuclear complexes". *Topics in Current Chemistry*, **158**: 73 – 149, 1990.
- 80 SHEN, Y.; SULLIVAN, B. P. "Luminescence sensors for cations based on "designed" transition metal complexes". *Journal of Chemical Education*, **74**: 685 – 689, 1997.
- 81 DERONZIER, A.; ELOY, D.; JARDON, P.; MARTRE, A.; MOUTET, J. -C. "Electroreductive coating of electrodes from soluble polypyrrole-ruthenium (II) complexes: ion modulation effects on their electroactivity". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **453**: 179 – 185, 1998.
- 82 FURUE, M.; KURODA, N.; NOZAKURA, S. "Synthesis and luminescence properties of di- and tri-methylene linked tris(2,2'-bipyridine)ruthenium (II) complex dimers. Ground-excited state interaction" *Chemistry Letters*, 1209 – 1212, 1986.
- 83 NAZEERUDDIN, M. K.; MÜLLER, E.; HUMPHRY-BAKER, R.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M. "Redox regulation in ruthenium (II) polypyridyl complexes and their application in solar energy". *Journal of Chemical Society, Dalton transactions*, 4571 - 4578, 1997.
- 84 AGRAWAL, K. C.; SARTORELLI, A. C. "The chemistry and biological activity of  $\alpha$ -N-heterocyclic carboxaldehyde thiosemicarbazones". *Progress in Medicinal Chemistry*, **15**: 321 – 356, 1978.
- 85 NOCENTINI, G.; FEDERICI, F.; FRANCHETTI, P.; BARZI, A. "2,2'-bipyridyl-6-carbothioamide and its ferrous complex - their invitro antitumoral activity related to the inhibition of ribonucleotide reductase R2 subunit". *Cancer Research*, **53**: 19 – 26, 1993.
- 86 POTTS, K. T.; WINSLOW, P. A. "Synthesis of 4-methyl, 5-methyl, and 6-methyl-2,2'-bipyridinyls". *Journal of Organic Chemistry*, **50**: 5405 – 5409, 1985.
- 87 ROSEVEAR, P. E.; SASSE, W. H. F. "Synthetical applications of activated metal crystals .27. synthesis of some 4,4',4"-trialkyl-2,2'6',2"-terpyridyls". *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **8**: 483 - 485, 1971.
- 88 DONNICI, C. L.; MÁXIMO FILHO, D. H.; MOREIRA, L. L. C.; DOS REIS, G. T.; CORDEIRO, E. S.; DE OLIVEIRA, I. M. F.; CARVALHO, S.; PANIAGO, E. B. "Synthesis of the novel 4,4'- and 6,6'-dihydroxamic – 2,2' – bipyridines and improved routes to 4,4'- and 6,6'-substituted 2,2'-bipyridines and mono-N-oxide-2,2'-bipyridine". *Journal of Brazilian Chemical Society*, **9**: 455 – 460, 1998.
- 89 HAGINIWA, J. "Chemical properties od 2,2'-bipyridine". *Yakugaku Zasshi*, **75**: 731 – 733, 1955.
- 90 MAERKER, G.; CASE, F. H. "The synthesis of some 4,4'-disubstituted 2,2'-bipyridines". *Journal of the American Chemical Society*, **80**: 2745 – 2748, 1958.
- 91 WENKERT, D.; WOODWARD, R. B. "Studies of 2,2'-bipyridyl N, N'- dioxides" *The Journal of Organic Chemistry*, **48**: 283 – 289, 1983.

- 92 JONES, R. A.; RONEY, B. D.; SASSE, W. H. F.; WADE, K. O. "The synthesis and physical properties of some 4-substituted 2,2'-bipyridyls and their 1-oxides". *Journal of Chemical Society (B)*, 106 – 111, 1967.
- 93 COOK, M. J.; LEWIS, A. P.; MCAULIFFE, G. S. G.; SKARDA, V.; THOMSON, A. J.; GLASPER, J. L.; ROBBINS, D. J. "Luminescent metal-complexes .1. tris-chelates of substituted 2,2'-bipyridyls with ruthenium(II) as dyes for luminescent solar collectors". *Journal of the Chemical Society - Perkin Transactions 2*, 1293 – 1301, 1984.
- 94 ANDERSON, S.; CONSTABLE, E. C.; SEDDON, K. R.; TURP, J. E.; BAGGOTT, J. E.; PILLING, M. J. "Preparation and characterization of 2,2'-bipyridine-4,4'-disulphonic and -5-sulphonic acids and their ruthenium (II) complexes. Excited-state properties and excited-state electron-transfer reactions of ruthenium (II) complexes containing 2,2'-bipyridine-4,4'-disulphonic acid or 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid". *Journal of the Chemical Society, Dalton transactions*, 2247 – 2261, 1985.
- 95 CASTRO, M.C.R.; DONNICI, C. L.; comunicação pessoal.
- 96 MÁRQUEZ, F.; TÓCON, I. L.; OTERO, J. C.; MARCUS, J. I. "A priori SQM vibrational spectrum of 2,2'-bipyridine". *Journal of Molecular Structure*, **410-411**: 447 – 450, 1997.
- 97 PAVIA, DONALD L.; LAMPMAN, GARY M.; KRIZ, GEORGE S. KRIZ *Introduction to Spectroscopy*. 2a ed. New York, Harcourt Brace College Publishers, 1996.
- 98 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T.C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 3a ed. Rio de Janeiro, Guanabara, 1979.
- 99 COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLY, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3a ed. San Diego, Academic Press, 1990.
- 100 COOK, D.; "Vibrational spectra of pyridinium salts". *Canadian Journal of Chemistry - Revue Canadienne De Chimie*, **39**: 2009 - &, 1961.
- 101 KATRITZKY, A. R. *The Infrared Spectra of Heteroaromatic Compounds*. 4a ed. New York, Academic Press, 1959.
- 102 PARENTE, L. T. S. *Estudo de um Sistema Ácido-Base Conjugados*, Rio de Janeiro, EDUFRJ, 1975.
- 103 GREEN, J. H. S.; KYNASTON, W.; PAISLEY, H. M. "Vibrational spectra of monosubstituted pyridines" *Spectrochimica Acta*, **19**: 549 - 564, 1963.
- 104 GEOFFROY, G. L.; WRIGHTON, M. S.; HAMMOND, G. S.; GRAY, H. B. "Electronic absorption and emission spectral studies of square-planar Rh(I) and Ir(I) complexes - evidence for a charge-transfer emitting state". *Journal of the American Chemical Society*, **96**: 3105 – 3108, 1974.
- 105 RAO, C. N. R. *Espectroscopia ultravioleta y visible*. tradutor Almendral, F.C.; ed. Alambra, Madrid, 1970.
- 106 BOWDEN, K.; BRAUDE, E. A.; "Studies in light absorption .10. further observations on ultra-violet auxochromes - a survey of the effects of some of the less common elements". *Journal of the Chemical Society*, 1068 – 1077, 1952.
- 107 NAZEERUDDIN, M. K.; ZEKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; JIROUSEK, M.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; SHKLOVER, V.; FISCHER, C. H.;

- GRATZEL, M. "Acid-base Equilibria of (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium (II) complexes and the effect of protonation on charge-transfer sensitization of nanocrystalline titania". *Inorganic Chemistry*, **38**: 6298 – 6305, 1999.
- 108 HAMMETT, L. P. "Some relations between reaction rates and equilibrium constants". *Chemical Reviews*, **17**: 125 – 136, 1935.
- 109 PERRIN, D. D.; DEMPSEY, B.; SERJEANT, E. P. *pKa prediction for organic acids and bases*. New York, Chapman and Hall, 1981.
- 110 TSAI, C. S. "Linear substituent effect of 2,2'-bipyridyls". *Canadian Journal of Chemistry*, **45**: 2862 – 2864, 1967.
- 111 FAN, J.; WANG, J.; CUNLING, Y. "Acid- base dissociation constants of 2,2'-bipyridyl in mixed protic solvents". *Talanta*, **46**: 1285 – 1292, 1998.
- 112 AUGUSTIN-NOWACKA, D.; CHMURZYŃSKI, L. "A potentiometric study of acid – base equilibria of substituted pyridines in acetonitrile". *Analytica Chimica Acta*, **381**, 215 – 220, 1999.
- 113 CHMURZYŃSKI, L. "Studies on correlations of acid – base properties of substituted pyridine N – oxides in solutions. Part 1. Correlations of the pK<sub>a</sub> values in non-aqueous solvents and water". *Analytica Chimica Acta*, **321**: 237 – 244, 1996.
- 114 STREULI, C. A. "Titration characteristics of organic bases in nitrometane" *Analytical Chemistry*, **31**: 1652 – 1654, 1959.
- 115 BÉLANGER, S.; KEEFE, M. H.; WELCH, J. L.; HUPP, J. T. "Rapid derivatization of mesoporous thin-film materials based on Re(I) zinc-porphyrin 'molecular squares': selective modification of mesopore size and shape by binding of aromatic nitrogen donor ligands". *Coordination Chemistry Reviews*, **190 – 192**: 29 – 45, 1999.
- 116 YAMASAKI, K.; YASUDA, M. "Stability of Zinc and Cadmium complexes with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline". *Journal of the American Chemical Society*, **78**: 1324 – 1324, 1956.
- 117 BESSEL, C. A.; MARGARUCCI, J. A.; ACQUAYE, J. H.; RUBINO, R. S.; CRANDALL, J.; JIRCITANO, A. J.; TAKEUCHI, K. J. "Steric ligand effects of six bidentate bipyridyl ligands". *Inorganic Chemistry*, **32**: 5779 – 5784, 1993.
- 118 ALLMAN, T.; GOEL, R. G. "The basicity of phosphines". *Canadian Journal of Chemistry*, **60**: 716 – 722, 1982.
- 119 HOFFMAN, P. R.; CAULTON, K. G. "Solution structure and dynamics of five-coordinate d<sup>6</sup> complexes". *Journal of the American Chemical Society*, **97**: 4221 – 4228, 1975.
- 120 GILBERT, J. D.; WILKINSON, G. "New complexes of Ruthenium (II) with triphenylphosphine and other ligands". *Journal of Chemical Society*, 1749 – 1753, 1969.
- 121 ARGÜELLO, E.; BOLAÑOS, A.; CUENU, F.; NAVARRO, M.; HERRERA, V.; FUENTES, A.; SANCHEZ-DELGADO, R. A. "Synthesis, characterization and some catalytic properties of ruthenium complexes Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> [L = 4-Bu<sup>t</sup>-py, 4-vinyl-py, 4-CN-py, 4-Me-py, 3-Me-py, L<sub>2</sub> = 4,4'-bipy]. Kinetics of cyclohexene hydrogenation catalysed by Ru(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(4-Bu<sup>t</sup>-py)<sub>2</sub>". *Polyhedron*, **15**: 909 – 915, 1996.

- 122 AMADELLI, R.; ARGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A.; SCANDOLA, F. "Design of Antenna-sensitizer polynuclear complexes. Sensitization of titanium dioxide with  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]_2\text{Ru}(\text{bpy}(\text{COO})_2)_2^{2-}$ ". *Journal of the American Chemical Society*, **112**: 7099 – 7103, 1990.
- 123 FAULKNER, L. R.; "Understanding electrochemistry: some distinctive concepts". *Journal of Chemical Education*, **60**: 262 – 264, 1983.
- 124 VAN BENSCHOTEN, J. J.; LEWIS, J. Y.; HEINEMAN, W. R.; ROSTON, D. A.; KISSINGER, P. T. "Cyclic voltammetry experiment". *Journal of Chemical Education*, **60**: 772 – 776, 1983.
- 125 MALOY, J. T. "Factors affecting the shape of current – potential curves". *Journal of Chemical Education*, **60**: 285 – 289, 1983.
- 126 BERNERS-PRICE, S. J.; NORMAN, R. E.; SADLER, P. J. "The autooxidation and proton dissociation constants of tertiary diphosphines: relevancy to biological activity". *Journal of Bioinorganic Chemistry*, **31**: 197 – 209, 1987.
- 127 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  $\text{M}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Cl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ru}^{\text{II}}, \text{Os}^{\text{II}}$ )". *Inorganic Chemistry*, **21**: 1037 – 1040, 1982.
- 128 SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. "Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium". *Inorganic Chemistry*, **17**: 3334 – 3341, 1978.
- 129 ROFFIA, S.; MARCACCIO, M.; PARADISI, C.; PAOLUCCI, F.; BALZANI, V.; DENTI, G.; SERRONI, S.; CAMPAGNA, S. "Electrochemical reduction of (2,2'-bipyridine)- and bis((2-pyridyl)pyrazine)ruthenium (II) complexes used as building blocks for supramolecular species. Redox series made of 8, 10, and 12 redox steps". *Inorganic Chemistry*, **32**: 3003 – 3009, 1993.
- 130 CHAKRABORTY, S.; MUNSHI, P.; LAHIRI, G. K. "Dinuclear ruthenium (II) bipyridine complexes having non-symmetric  $\alpha, \alpha'$ -diimine base neutral bridging ligands. Synthesis, spectroscopic and electrochemical properties". *Polyhedron*, **18**: 1437 – 1444; 1999.
- 131 CAIZ-CECILLOON, C.; CHARDON-NOBLAT, S.; DERONZIER, A.; HAUKKA, M.; PAKKANEN, T. A.; ZIESSEL, R.; ZSOLDOS, D. "Electrochemical formation and spectroelectrochemical characterization of organometallic  $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})_2]_n$  polymers; L = disubstituted-2,2'-bipyridine". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **466**: 187 – 196, 1999.
- 132 LIM, H.S.; BARCLAY, D. J.; ANSON, F.C. "Formal potentials and cyclic voltammetry of some ruthenium-ammine complexes". *Inorganic Chemistry*, **11**: 1460 – 1466, 1972.
- 133 LEVER, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2a ed. Amsterdam, Elsevier, 1984.
- 134 XIAO, S. -X.; TROGLER, W. C.; ELLIS, D. E.; BERKOVITCH-YELLIN, Z. "Nature of the frontier orbitals in phosphine, trimethylphosphine, and trifluorophosphine". *Journal of the American Chemical Society*, **105**: 7033 – 7037, 1983

- 135 JOHNSON, C. R.; SHEPHERD, R. E. "Metal-to-ligand charge-transfer spectra of pentacyanoruthenate(II) complexes of aromatic nitrogen-heterocycles". *Inorganic Chemistry*, **22**: 2439 – 2444, 1983.
- 136 PORTER, G. B. "Introduction to inorganic photochemistry". *Journal of Chemical Education*, **60**: 785 – 790, 1983.
- 137 MOREIRA, I. S.; *Complexos Mononucleares e Binucleares de Rutênio e Ferro com a 4,4'-Ditiodipiridina: Sínteses, Caracterizações e Estudo de Transferência de Elétrons*. São Carlos, Tese de doutorado em ciências, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1990, 303p.
- 138 SULLIVAN, B. P.; MEYER, T. J. "Intramolecular, outer-sphere electron-transfer in the mixed-valence ion  $[(bpy)_2ClRu(Ph_2Ph_2PPh_2)RuCl(bpy)_2]^{3+}$ ". *Inorganic Chemistry*, **19**: 752 – 755, 1980.
- 139 MULLIKEN, R. S. "Molecular compounds and their spectra .2.". *Journal of the American Chemical Society*, **74**: 811 – 824, 1952.
- 140 MURRELL, J. N.; "The theory of Electronic Spectra of Organic Molecules", Chapman & Hall Lt., 1971.
- 141 VERKADE, J. G.; QUIN, L. D.; *Phosphorus – 31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis – Organic Compounds and Metal Complexes*, 1 Ed., VCH Publishers; Deerfield Beach, 1987.
- 142 MACFARLANE, K. S.; JOSHI, A. M.; RETTIG, S. J.; JAMES, B. R. "Characterization of five-coordinate ruthenium (II) phosphine complexes by X - ray diffraction and solid-state  $^{31}P$  CP/MAS NMR studies and their reactivity with sulfoxides and thioethers". *Inorganic Chemistry*, **35**: 7304 – 7310, 1996.
- 143 LADD, M. F. C.; PALMER, R. A. *Structure determination by X-ray crystallography*. 3ª ed. New York: Plenum Press, 1994.
- 144 CYR, P. W.; PATRICK, B. O.; JAMES, B. R. "A remarkable temperature-dependent, accidental degeneracy of  $^{31}P$  NMR chemical shifts in Ru(II) diphosphine/diimine complexes" *Chemical Communications*, 1570 – 1571, 2001.
- 145 ROMUALDO, L. L.; BATISTA, A. A.; comunicação pessoal.
- 146 JESSOP, P. G.; RETTIG, S. J.; LEE, C.- I.; JAMES, B. R. "Hydrido Thiolato and Thiolato Complexes of Ruthenium (II) Carbonyl Phosphines". *Inorganic Chemistry*, **30**: 4617 – 4627, 1991
- 147 RILLEMA, D. P.; JONES, D. S.; WOODS, C.; LEVY, H. A. "Comparison of the crystal-structures of tris heterocyclic ligand complexes of ruthenium(II)". *Inorganic Chemistry*, **31**: 2935 – 2938, 1992.
- 148 LYTLE, F. E.; HERCULES, D. M. "The luminescence of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium dichloride". *Journal of the American Chemical Society*, **91**: 253 – 257, 1969.
- 149 CHANG, J.; MEYERHOFFER, S.; ALLEN, L. R.; DURHAM, B.; WALSH, J. L. "Substitution and isomerization reactions of (polypyridyl)ruthenium (III) complexes and the catalysis of ruthenium (II) reactions". *Inorganic Chemistry*, **27**: 1602 – 1607, 1988.

- 150 DURHAM, B.; WALSH, J. L.; CARTER, C. L.; MEYER, T. J. "Synthetic applications of photosubstitution reactions of poly(pyridyl) complexes of ruthenium (II)". *Inorganic Chemistry*, **19**: 860 – 865, 1980.
- 151 KLASSEN, D. M.; CROSBY, G. A. "Spectroscopic studies of ruthenium (II) complexes. Assignment of the luminescence". *The Journal of Chemical Physics*, **48**: 1853 – 1858, 1968.
- 152 PARIS, J. P.; BRANDT, W. W. "Charge transfer luminescence of a ruthenium (II) chelate". *Journal of the American Chemical Society*, **81**: 5001 – 5027, 1959
- 153 DURHAM, B.; WILSON, S. R.; HODGSON, D. J.; MEYER, T. J. "Cis-trans photoisomerization in  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)_2^{2+}$ . Crystal structure of trans- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH}_2)(\text{OH})](\text{ClO}_4)_2$ ". *Journal of the American Chemical Society*, **102**: 600 – 607, 1980
- 154 DEMAS, J. N. "Photophysical pathways in metal complexes". *Journal of Chemical Education*, **60**: 803 – 808, 1983.
- 155 KATAKIS, D.; GORDON, G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*. New York, John Wiley, 1987.
- 156 MASKILL, H. "The arrhenius equation". *Education in Chemistry*, 111 – 114, 1990.
- 157 LOGAN, S. R. "The meaning and significance of the activation energy of a chemical reaction". *Education in Chemistry*, 148 – 150, 1986.
- 158 GEARY, W. J. "Use of conductivity measurements in organic solvents for characterization of coordination compounds". *Coordination Chemistry Reviews*, **7**: 81 – 122, 1971.
- 159 SULLIVAN, B. P.; CALVERT, J. M.; MEYER, T. J. "Cis-trans isomerism in  $(\text{trpy})(\text{PPh}_3)\text{RuCl}_2$ . Comparisons between the chemical and physical properties of a cis-trans isomeric pair". *Inorganic Chemistry*, **19**: 1404 – 1407, 1980.
- 160 VALLE, E. M. A.; BATISTA, A. A.; comunicação pessoal.
- 161 OSTERYOUNG, J. "Pulse voltammetry". *Journal of Chemical Education*, **60**: 296 – 298, 1983.
- 162 MCELWEE-WHITE, L. "Photochemistry of transition metal complexes". IN: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. King, R. B. (Ed.). New York, Wiley Interscience, 1994. p. 3227 – 3243.
- 163 SERPONE, N.; BICKLEY, D. G. "Kinetics and mechanisms of isomerization and racemization processes of six-coordinated chelate complexes"; *Progress of Inorganic Chemistry*, **17**: 391 – 566, 1972.
- 164 VANQUICKENBORNE, L. G.; CEULEMANS, A. "Photostereochemistry and electronic selection rules in strong-field  $d^6$  transition-metal complexes" *Inorganic Chemistry*, **17**: 2730 – 2736, 1978.
- 165 BAG, N.; LAHIRI, G. K.; CHAKRAVORTY, A. "Ruthenium in isomeric  $\text{S}_4\text{P}_2$  coordination: metalredox and geometrical reorganization" *Journal of Chemical Society, Dalton trans*, 1557 – 1561, 1990.

- 166 PRAMANIK, A.; BAG, N.; LAHIRI, G. K.; CHAKRAVORTY, A. "Geometrical isomerism of bis(alkyl trithiocarbonato-S,S')bis(triphenylphosphine) complexes of Osmium – (II) and – (III)" *Journal of Chemical Society, Dalton trans*, 101 – 105, 1992.
- 167 VANQUICKENBORNE, L. G.; PIERLOOT, K.; "Role of Spin Change in the Stereomobile Reactions of Strong-Field d6 Transition-Metal Complexes". *Inorganic Chemistry*, **20**: 3673 - 3677, 1981.
- 168 <http://www.webofscience.com>, acessada em dezembro de 2003.
- 169 JURIS, A.; BALZANI, V.; BARIGELLETI, F.; CAMPAGNA, S.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A. "Ru(II) polypyridine complexes: Photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemuliminescence" *Coordination Chemistry Reviews*, **84**: 85 – 277, 1988.
- 170 PALMER, R. A.; PIPER, T. S. "2,2'-bipyridine complexes. I. Polarized Crystal spectra of tris(2,2'-bipyridine)copper (II), -nickel (II), -cobalt(II), iron (II), and -ruthenium (II)". *Inorganic Chemistry*, **5**: 864 – 878, 1966.
- 171 COE, B. J.; MEYER, T. J.; WHITE P. S. "Synthetic and structural studies on trans-tetrapyridine complexes of ruthenium(II)". *Inorganic Chemistry*, **34**: 593 – 602, 1995.
- 172 STROUSE, G. F.; ANDERSON, P. A.; SCHOONOVER, J. R.; MEYER, T. J.; KEENE, F. R. "Synthesis of polypyridyl complexes of ruthenium(II) containing 3 different bidentate ligands". *Inorganic Chemistry*, **31**: 3004 – 3006, 1992.
- 173 ASHWORTH, T. V.; SINGLETON, E. "The preparation and reactions of cationic ruthenium (II) complexes containing 1,5-cyclooctadiene and acetonitrile" *Journal of Organometallic Chemistry*, **77**: C31 – C32, 1974.
- 174 HOUGH, J. J.; SINGLETON, E. "Cationic Complexes of Ruthenium". *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 371 – 372, 1972.
- 175 MOREIRA, I. S.; SANTIAGO, M. O. "Identification of the [(bpy)<sub>2</sub>Ru(Im)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> complex as an reaction intermediate by reversed-phase high-performance liquid chromatography" *Chromatographia*, **43**, 322 – 326, 1996.
- 176 BODES, G.; HEINEMANN, F.; ZENNECK, U. "A diastereoselective route to [(η<sup>6</sup> – benzyl alcohol)(COD)Ru] complexes". *Chemisches Berichte – Recueil*, **130**: 1321 – 1325, 1997.
- 177 TAN, S. L.; DEARMOND, M. K.; HANCK, K. W. "Electron transfer sequence and mechanism for bis bipyridine complexes of Ru(II)". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **181**: 187 – 197, 1984.
- 178 BALZANI, V.; BOLLETA, F.; GANDOLFI, M. T.; MAESTRI, M. "Bimolecular electron transfer reactions of the excited states of transition metal complexes". *Topics in Current Chemistry*, **75**: 1 – 64, 1978.
- 179 de SOUSA, J. R.; BATISTA, A. A.; DIÓGENES, I. C. N.; ANDRADE, G. F. S.; TEMPERINI, M. L. A.; LOPES, L. G. F.; MOREIRA, I. S. "Characterization of a 1,4-dithiane gold self-assembled monolayer: an electrochemical sensor for the cyt-c redox process". *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **543**: 93 – 99, 2003.
- 180 STEIN, C.; TAUBE, H. "Ruthenium ammine disulfides". *Inorganic Chemistry*, **18**: 2212 - 2216, 1979.

- 
- 181 ROSSO, T.E.; ELLZY, M.W.; JENSEN, J.O.; HAMEKA, H.F.; ZEROKA, D. "Vibrational frequencies and structural determinations of 1,4-dithiane". *Spectrochimica Acta Part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, **55**: 121 – 134, 1999.
- 182 CALDERBANK, K. E.; LE, FÈVRE, R. J. W. "The intervalency angles of oxygen and sulphur in dioxan, dithian, trioxymethylene, and trithioformaldehyde". *Journal of Chemical Society*, 199 - 202 , 1949.
- 183 RASTON, C.L.; WHITE, A.H. "Structural studies in the ruthenium-dithiocarbamate system. Part III. Crystal structure of di- $\mu$ -[diethyldithiocarbamato-carbonyl-diethyldithiocarbamatoruthenium(II)]". *Journal of Chemical Society, Dalton Trans*, 2418 - 2422, 1975.
- 184 SILVA, W. C.; LIMA, J. B.; MOREIRA, I. S.; NETO, A. M.; GANDRA F. C. G, FERREIRA, A. G.; MCGARVEY, B. R.; FRANCO, D. W. "4,4 '-dithiodipyridine as a bridging ligand in osmium and ruthenium complexes: The electron conductor ability of the -S - S - bridge". *Inorganic Chemistry*, **42**: 6898 – 6906, 2003.
- 185 THOMAS, L. C. "Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compounds". London, Heyden, 1974.
- 186 HEINEMAN, W. R.; "Spectroelectrochemistry". *Journal of Chemical Education*, **60**: 305 – 308, 1983.
- 187 Cyr, P. W.; *Ruthenium diphosphines complexes with auxiliary nitrogen-donors ligands*. Vancouver, Philosophy Doctor Thesis, The University of British Columbia , Canada, 2001.
- 188 VENTURI, M.; CREDI, A.; BALZANI, V. "Electrochemistry of coordination compounds: an extended view" *Coordination Chemistry Reviews*, **185 - 186**: 233 - 256, 1999.
- 189 HOPFIELD, J. J.; ONUCHIC, J. N.; BERATAN, D. N. "A molecular shift register based on electron-transfer". *Science*, **241**: 817, 1988