

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

**ESTUDO SOBRE O MECANISMO DE REAÇÕES DE
HIDROGENAÇÃO EM COMPLEXOS DO TIPO $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N})_2]$
[(P)₂= mono ou bifosfina; N= piridina ou derivados]**

Claudia Rodrigues*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista (DQ-UFSCar)

***Bolsista Fapesp (Processo 07/57981-2)**

São Carlos – SP
2010

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

R696em

Rodrigues, Claudia.

Estudo sobre o mecanismo de reações de hidrogenação em complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N})_2][(\text{P})_2=$ mono ou bifosfina; N= piridina ou derivados] / Claudia Rodrigues. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
129 f.

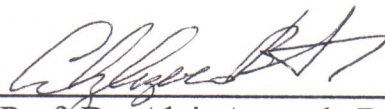
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Química inorgânica. 2. Complexos de rutênio. 3. Catálise. 4. Hidrogenação. 5. Ligantes fosfínicos. 6. Ligantes piridínicos. I. Título.

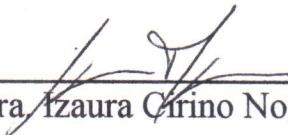
CDD: 546 (20^a)

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

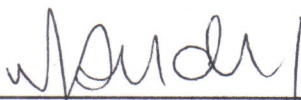
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico da candidata **Claudia Rodrigues**, realizada em 26 de março de 2010:*



Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista



Profa. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes



Prof. Dr. Dalmo Mandelli

*Dedico essa Dissertação aos meus pais **Meire** e **Luiz**, por todo o sacrifício para que eu pudesse chegar aonde cheguei, pelo amor incondicional e apoio durante os momentos difíceis. Às minhas queridas irmãs **Fernanda** e **Paula** pela amizade e amor.*

*Ao meu eterno companheiro **Fernando**, por sempre estar ao meu lado, me dando força, amor e alegria.*

AGRADECIMENTOS

Ao **Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista** pela estrutura de trabalho oferecida, pela orientação desde a iniciação científica, dedicação, amizade, cuidado e todo apoio durante este trabalho.

Ao **Prof. Dr. Javier Ellena** (IFSC-USP) pela resolução das estruturas cristalográficas.

Ao **Prof. Dr. Alcindo** e ao doutorando **Edson** pela ajuda com o cromatógrafo a gás e durante algumas análises.

Ao **corpo técnico e administrativo** do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

A **todos os professores** do Departamento de Química da UFSCar.

Aos técnicos do DQ-UFSCar: **Ademir Sartori, Luciana Vioto e Paulo Lambertucci**.

À todos os amigos do Departamento de Química da UFSCar.

Aos amigos do Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos - LERCI: **João Paulo, Zé, Rodrigo, Andrea, Melina, Fabio, Camilla e Augusto** pela amizade.

Aos amigos **Giovanna, Lucas, Patrick, Marília e Edjane** pela ajuda na realização deste trabalho, amor e amizade.

Aos queridos amigos **Angélica e Veroni** pelo companheirismo, carinho e dedicação nos momentos mais difíceis.

Aos eternos amigos **Bruna, Maiara, Rafael (Pastel), Marcelo (Galo) e Rodrigo (Digão)** pelo companheirismo a mais de 7 anos e dedicação em me distrair nos piores momentos.

Aos amigos **Thiago e Alice** pelo companheirismo e amizade intensos. À **família Lopes** pelo carinho acolhedor.

Aos queridos **Bá e Tirador** por todo o apoio, carinho, rezas e cuidados.

A **toda equipe de médicos e enfermeiros** do Hospital do Câncer de Barretos – Fundação Pio XII pelo excelente trabalho, amizade, dedicação e força para que eu conseguisse realizar este trabalho.

Aos meus pais **Luiz e Meire** pelo amor incondicional, pelas inúmeras horas no hospital e pela força em todos os momentos difíceis de minha vida.

Às minhas amadas irmãs e amigas **Paula** e **Fernanda** pelo amor, amizade e cuidados durante essa jornada. Aos meus cunhados-irmãos **Rafael** e **Murilo** pela amizade e carinho.

A toda minha família **avós, tios, tias e primos** que mesmo em cidades distantes estavam sempre presentes. Em especial à minha tia-avó **Lívia de Oliveira** pelo apoio e amor dedicados.

Ao meu eterno companheiro **Fernando G. de Almeida** pelo carinho, atenção, companheirismo, dedicação e amor, nos momentos felizes e principalmente nos tristes. Aos seus **pais (José Edson e Herta), tios e primos** por todo o carinho e apoio dedicados.

Aos amigos de Rio Claro: **Clarice, Juliana, Elisa, Danilo, Paulo, Ricardo, Fabio, Leonardo** e **Claudia** pelas risadas e distrações dos finais de semana.

Aos amigos de São Paulo: **Thiago** (Mestre), **Gustavo** (Testa), **William Toshiba, Fernando** (Alma), **Danilo** (Mirim) e **Stella** pelos infinitos amor e amizade.

À todas as minhas companheiras das repúblicas que passei nesses 7 anos: **Mariúcha, Glaucia, Patrícia, Renata, Giovanna, Leilane, Hong Qing, Vivian, Leiziane, Sheena, Geocris** e **Fabiana**.

À **Fapesp** pela bolsa concedida.

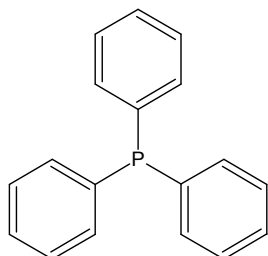
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

μ	Micro
σ	Ligação sigma
π	Ligação pi
®	Marca registrada
%	Porcentagem
∞	Infinito
v	Estiramento
δ	Deslocamento químico
PPh ₃	trifenilfosfina
dppb	1,4-bis(difenilfosfina)butano
dppp	1,3-bis(difenilfosfina)propano
dppe	1,2-bis(difenilfosfina)etano
dppm	bis(difenilfosfina)metano
py	Piridina
4-pic	4-picolina (4-picolina)
4 ^t -Buoy	4- <i>terc</i> -butilpiridina
4-Vpy	4-vinilpiridina
4-Phpy	4-fenilpiridina
bipy	2,2'-bipiridina
fen	1,10-fenantrolina
Me-bipy	4,4'-dimetilbipiridina
dpk	di-2-piridilcetona
MeO-bipy	4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina
PTBA	Perclorato de tetrabutylamônio
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CDCl ₃	Clorofórmio deuterado
D ₂ O	Água deuterada
CHN	Carbono, hidrogênio e nitrogênio
IV	Infravermelho
ICH	International Conference on Harmonization
DPV	Voltametria de pulso diferencial

GC-FID	Cromatografia gasosa com detector de ionização por chama
DB-5	Coluna capilar de baixa polaridade
RMN	Ressonância magnética nuclear
CV	Coeficiente de variação
PI	Padronização interna
LQ	Limite de quantificação
LD	Limite de detecção
ln	Logarítimo neperiano
T	Temperatura
k	Constante de Boltzmann
E _a	Energia de ativação
$\Delta G^\#$	Energia livre de Gibbs de ativação
$\Delta H^\#$	Entalpia de ativação
$\Delta S^\#$	Entropia de ativação
k _{diss}	Constante de dissociação
k _{obs}	Constante observada
C	Concentração
R	Constante universal dos gases
E _{pa}	Potencial do pico anódico (oxidação)
E _{pc}	Potencial do pico catódico (redução)
E _{1/2}	Potencial de meia onda
i _{pa}	Corrente do pico anódico
i _{pc}	Corrente do pico catódico
pKa	Cologarítimo da constante de dissociação ácida

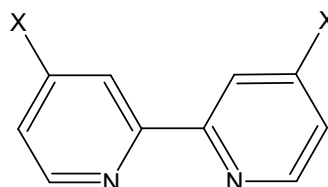
Estrutura e massa molecular dos ligantes

Trifenilfosfina (PPh_3)



MM: $262,29 \text{ g.mol}^{-1}$

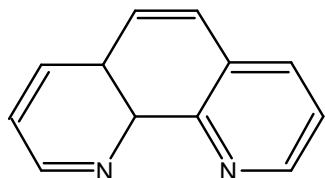
2,2'-Bipiridina (bipy) e
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4-Me-bipy)



(X= H ou Me)

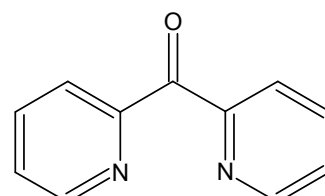
MM= $158,2$ e $184,2 \text{ g.mol}^{-1}$

1,10-Fenantrolina (fen)



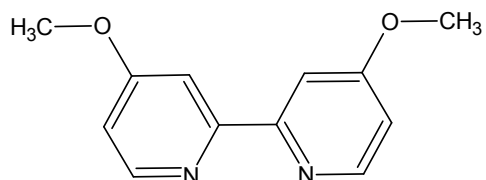
MM= $198,22 \text{ g.mol}^{-1}$

Di-2-piridilcetona (dpk)



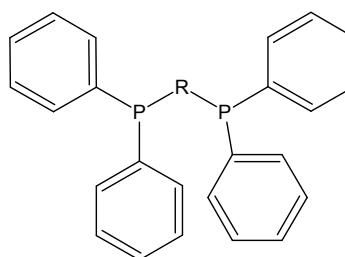
MM= $184,2 \text{ g.mol}^{-1}$

4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeO-bipy)



MM= 216,2 g.mol⁻¹

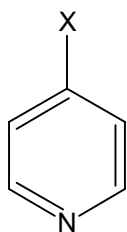
Bis(difenilfosfina)metano (dppm),
1,2-Bis(difenilfosfina)etano (dppe)
e 1,3-Bis(difenilfosfina)propano (dppp)



(R= CH₂, C₂H₄ e C₃H₆)

MM= 384,4; 398,4 e 412,4 g.mol⁻¹

Piridina (py), 4-picolina ou 4-Picolina (4-pic), 4-Vinilpiridina (4-Vpy),
4-*terc*-Butilpiridina (4^t-Bupy) e 4-Fenilpiridina (4-Phpy)



X= H, Me, C₂H₃, ^tBu e Ph

(MM= 79,1; 93,1; 105,1; 135,2 e 155,2 g.mol⁻¹)

LISTA DE FIGURAS

Introdução

FIGURA 1.1: Representação das interações metal-ligante: 1= ligação σ ; 2= retrodoação π	5
FIGURA 1.2: Três complexos de Pt que mostram crescentes distâncias nas ligações C=C (PR ₃ = fosfinas alquiladas).....	12
FIGURA 1.3: Mecanismo proposto para a adição oxidativa do CH ₃ Br em IrCl(CO)(PPh ₃) ₂ , que ilustra como a <i>trans</i> orientação do metil e grupos brometo ocorre.....	12
FIGURA 1.4: Esquema de eliminação redutiva de CH ₃ CH ₃ , por complexo de Pt.....	13
FIGURA 1.5: Duas possíveis formas de ativar H ₂ em um complexo de rutênio sem fazer uma adição oxidativa. A via superior é a hidrogenólise, enquanto o mecanismo inferior é a clivagem heterolítica.....	15
FIGURA 1.6: Adição do ligante etileno seguido pela inserção migratória.....	16
FIGURA 1.7: Ciclo de hidrogenação proposto para o catalisador de Wilkinson, RhCl(PPh ₃) ₃	18
FIGURA 1.8: Mecanismo proposto para a catálise da reação de hidrogenação utilizando complexo de rutênio mostrando hidrogenólise (caminho do centro) e ativação heterolítica de H ₂ base-assistida (lado esquerdo).....	19
FIGURA 1.9: Ciclo catalítico da hidrogenação de alquenos terminais pelo catalisador de Wilkinson.....	21
FIGURA 1.10: Ciclo catalítico para a isomerização do propeno-3-ol em propanal.....	23

Resultados e Discussão

FIGURA 4.1: Estruturas propostas para os complexos: a) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (bipy)], b) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (fen)], c) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (Me-bipy)], d) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (dpk)] e e) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (MeO-bipy)].....	46
FIGURA 4.2: Espectro de RMN de ³¹ P { ¹ H} para o complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (fen)], em CH ₂ Cl ₂	46

FIGURA 4.3: Voltamograma cíclico do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (fen)] utilizando como eletrólito 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA, em CH ₂ Cl ₂	48
FIGURA 4.4: Estruturas propostas para os complexos: a) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (py) ₂], b) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4-pic) ₂], c) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4-Vpy) ₂], d) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4 ^t -Bupy) ₂] e e) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4-Phpy) ₂].....	51
FIGURA 4.5: Espectro de RMN de ³¹ P{ ¹ H} para o <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4 ^t -Bupy) ₂], em CH ₂ Cl ₂	51
FIGURA 4.6: Voltamogramas: (a) cíclico e (b) de pulso diferencial do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4 ^t -Bupy) ₂] (CH ₂ Cl ₂ , 0,1 mol.L ⁻¹ PTBA).....	53
FIGURA 4.7: Estruturas propostas para os complexos: a) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)], b) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)], c) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(Me-bipy)], d) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(dpk)] e e) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(MeO-bipy)].....	56
FIGURA 4.8: Espectro de RMN de ³¹ P { ¹ H} para o complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(dpk)], em CH ₂ Cl ₂	56
FIGURA 4.9: Voltamogramas cíclico (a) e de pulso diferencial (b) do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(dpk)] (0,1 mol.L ⁻¹ PTBA), em CH ₂ Cl ₂	57
FIGURA 4.10: Estruturas propostas para os complexos: a) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(py) ₂], b) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-pic) ₂], c) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-Vpy) ₂], d) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4 ^t -Bupy) ₂] e e) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-Phpy) ₂]	60
FIGURA 4.11: Espectro de RMN de ³¹ P { ¹ H} para o complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-Vpy) ₂], em CH ₂ Cl ₂	61
FIGURA 4.12: Voltamogramas cíclico (a) e de pulso diferencial (b) do complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-pic) ₂] (CH ₂ Cl ₂ , 0,1 mol.L ⁻¹ PTBA), em CH ₂ Cl ₂	62
FIGURA 4.13: Estruturas propostas para os complexos: a) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)], b) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)], c) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)], d) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)], e) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)] e f) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(fen)].....	66
FIGURA 4.14: Espectros de RMN de ³¹ P { ¹ H} do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)], em CH ₂ Cl ₂	66
FIGURA 4.15: Voltamograma cíclico (V) para <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)] (CH ₂ Cl ₂ , 0,1 mol.L ⁻¹ PTBA).....	67

FIGURA 4.16: Estrutura de raios X dos complexos: a) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] e b) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)]	68
FIGURA 4.17: Voltamogramas de pulso diferencial para a reação de substituição do cloro dos complexos (a) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] e (b) <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)] pelo ligante 4-pic, em CH ₂ Cl ₂ , a 20°C. Concentração 1/10 complexo/ligante.....	73
FIGURA 4.18: Gráfico de ln(C _∞ -C _t) versus tempo (s) no complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] pelo ligante py, em CH ₂ Cl ₂ , a 20°C. Concentração complexo/ligante (1,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹): 1/2.....	74
FIGURA 4.19: Gráfico de k _{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo [RuCl(dppe)(bipy)(L)] ⁺ sendo L = piridina (py), onde [Ru] = 1,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ e [L] = 2,0, 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , T = 20°C, em CH ₂ Cl ₂	74
FIGURA 4.20: Gráfico de ln(C _∞ -C _t) versus tempo (s) no complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] pelo ligante py, em CH ₂ Cl ₂ . Concentração complexo/ligante (1/10x10 ⁻³ mol.L ⁻¹): T = 10°C.....	75
FIGURA 4.21: (a) Gráfico ln k _{obs} versus 1/T(K), em que B = coeficiente angular = -Ea/R; (b) Gráfico ln (k/T) versus 1/T, em que A = coeficiente linear = ln(K _b /h) + ΔS [#] /R, e B = coeficiente angular = - ΔH [#] /R, ([py] = 10,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ ; [<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] = 1,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ ; T = 10, 15, 20 e 25°C).....	76
FIGURA 4.22: Gráfico de ln(C _∞ -C _t) versus tempo (s) no complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH ₂ Cl ₂ , a 20°C. Concentração complexo/ligante (1,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹): 1/2.....	77
FIGURA 4.23: Gráfico de k _{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo [RuCl(dppe)(bipy)(L)] ⁺ sendo L = 4-picolina onde [Ru] = 1,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ e [L] = 2,0, 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , T = 20°C, em CH ₂ Cl ₂	78
FIGURA 4.24: Gráfico de ln(C _∞ -C _t) versus tempo (s) no complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH ₂ Cl ₂ . Concentração complexo/ligante (0,1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹): T = 10°C.....	78
FIGURA 4.25: (a) Gráfico ln k versus 1/T(K), em que B = coeficiente angular = -Ea/R; (b) Gráfico ln (k/T) versus 1/T, em que A = coeficiente linear = ln(K _b /h) + ΔS [#] /R, e B = coeficiente angular = - ΔH [#] /R, ([4-pic] = 10,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ ; [<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] = 1,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ ; T = 10, 15, 20 e 25°C).....	79
FIGURA 4.26: Gráfico de ln(C _∞ -C _t) versus tempo (s) no complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)] pelo ligante py, em CH ₂ Cl ₂ , a 20°C. Concentração complexo/ligante (1,0x10 ⁻³ mol.L ⁻¹):1/2.....	80

FIGURA 4.27: Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppe)(fen)(L)]^+$ sendo L = piridina onde $[Ru] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 2,0, 5,0, 10,0, 15,0$ e $20,0 \times 10^{-3}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.....	81
FIGURA 4.28: Gráfico de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) no complexo <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppe)(fen)]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $T = 10^\circ\text{C}$	81
FIGURA 4.29: (a) Gráfico $\ln k$ versus $1/T(\text{K})$, em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(K_b/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ($[py] = 10,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[cis-[RuCl_2(dppe)(fen)] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 10, 15, 20$ e 25°C).....	82
FIGURA 4.30: Gráfico de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) no complexo <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppe)(fen)]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 , a 20°C . Concentração complexo/ligante ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): 1/2.....	83
FIGURA 4.31: Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppe)(fen)(L)]^+$ sendo L = 4-picolina onde $[Ru] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e $[L] = 5,0, 10,0, 15,0$ e $20,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.....	84
FIGURA 4.32: Gráfico de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) no complexo <i>cis</i> - $[RuCl_2(dppe)(fen)]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$): $T = 10^\circ\text{C}$	84
FIGURA 4.33: (a) Gráfico $\ln k$ versus $1/T(\text{K})$, em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(K_b/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ($[4\text{-pic}] = 10,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[cis-[RuCl_2(dppe)(fen)] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 10, 15, 20$ e 25°C).....	85
FIGURA 4.34: Cromatograma referente à hidrogenação do cicloexeno utilizando o catalisador $[RuCl_2(PPh_3)_2(4^t\text{-Bupy})_2]$, com duração de 24 horas.....	93
FIGURA 4.35: Ciclo catalítico para a hidrogenação do cicloexeno.....	97
FIGURA 4.36: Cromatograma referente à hidrogenação do cicloexeno utilizando como catalisador $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$, com duração de 24 horas.....	102

LISTA DE TABELAS

Resultados e Discussão

TABELA 4.1: Dados de análises elementares e condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$	44
TABELA 4.2: Atribuição das bandas características (cm^{-1}) no espectro de absorção na região do infravermelho, dos ligantes bipyridínicos e seus complexos de rutênio (II) da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$	45
TABELA 4.3: Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$, em CH_2Cl_2	47
TABELA 4.4: Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos de Ru(II) da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$ em solução de CH_2Cl_2 , 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.....	48
TABELA 4.5: Dados de análises elementares e condutividades ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) dos complexos de rutênio(II) do tipo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2]$	49
TABELA 4.6: Atribuição das bandas características (cm^{-1}) no espectro de absorção na região do infravermelho, dos ligantes bipyridínicos e seus complexos de rutênio (II) da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2]$	50
TABELA 4.7: Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2]$, em CH_2Cl_2	52
TABELA 4.8: Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos de Ru(II) da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2]$ em solução de CH_2Cl_2 , 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.....	53
TABELA 4.9: Dados de análises elementares e condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) dos complexos de rutênio(II) da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$	54
TABELA 4.10: Atribuição das bandas características (cm^{-1}) no espectro de absorção na região do infravermelho, dos ligantes bipyridínicos e seus complexos de rutênio (II) da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$	55
TABELA 4.11: Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e constantes de acoplamento $^2J_{\text{P-P}}$ (Hz) para os complexos da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, em CH_2Cl_2	57
TABELA 4.12: Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos de Ru(II) da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ em solução de CH_2Cl_2 , 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.....	58

TABELA 4.13: Dados de análises elementares e condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) dos complexos de rutênio(II) da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$	59
TABELA 4.14: Atribuição das bandas características (cm^{-1}) no espectro de absorção na região do infravermelho dos complexos da série $[\text{RuCl}_2(\text{N})_2(\text{dppb})]$	60
TABELA 4.15: Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos da série <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$, em CH_2Cl_2	61
TABELA 4.16: Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos de Ru(II) em solução de CH_2Cl_2 , 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.....	62
TABELA 4.17: Dados de análises elementares e condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) para os complexos <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$	64
TABELA 4.18: Bandas características (cm^{-1}) dos complexos na região do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$	65
TABELA 4.19: Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos de rutênio(II) da série <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$, em CH_2Cl_2	66
TABELA 4.20: Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{bipy})]$ e <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{fen})]$ em solução de CH_2Cl_2 , 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.....	67
TABELA 4.21: Distâncias e ângulos de ligação para os complexos <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$ e <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{fen})]$	69
TABELA 4.22: Parâmetros de ativação para a formação do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{bipy})(\text{py})]^+$; a) kcal.mol ⁻¹ , b) cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	77
TABELA 4.23: Parâmetros de ativação para a formação do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppe})(4\text{-pic})]^+$; a) kcal.mol ⁻¹ , b) cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	79
TABELA 4.24: Parâmetros de ativação para a formação do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{fen})(\text{dppe})(\text{py})]^+$; a) kcal.mol ⁻¹ , b) cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	82
TABELA 4.25: Parâmetros de ativação para a formação do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{fen})(\text{dppe})(4\text{-pic})]^+$; a) kcal.mol ⁻¹ , b) cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹	85
TABELA 4.26: Valores de k_{obs} (s ⁻¹) para a formação dos complexos $[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{N-N})(\text{L})]^+$ (N-N = bipy e fen; L = py e 4-pic) obtidos dos coeficientes angulares dos gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s), onde $[\text{Ru}] = 1,0 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ e $[\text{L}] = 2,0, 5,0, 10,0, 15,0$ e $20,0 \times 10^{-3}$ mol.L ⁻¹ , T = 20°C, em CH_2Cl_2	86
TABELA 4.27: Valores de k_{obs} (s ⁻¹) para a formação dos complexos $[\text{RuCl}(\text{P-P})(\text{N-N})(\text{L})]^+$ (P-P = dppe, dppm e dppp; N-N = bipy e fen; a) L = py e b) L = 4-pic), obtidos	

dos coeficientes angulares dos gráficos de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s), onde $[\text{Ru}] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{L}] = 2,0, 5,0, 10,0, 15,0$ e $20,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl	87
TABELA 4.28: Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}(\text{P-P})(\text{N-N})(\text{L})]^+$ ($\text{L} = \text{py}$ e 4-pic); a) kcal.mol^{-1} , b) $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	88
TABELA 4.29: a) potenciais redox dos complexos, b) valores de k_{diss} (s^{-1}) para a formação dos complexos $[\text{RuCl}(\text{P-P})(\text{bipy})(\text{L})]^+$ ($\text{L} = \text{py}$ e 4-pic) e valores dos pK_a 's das bifosfinas e c) parâmetros de ativação para os complexos.....	91
TABELA 4.30: Valores referentes ao tempo de reação de áreas, concentrações, porcentagem de conversão e <i>turnover</i> TOF (h^{-1}) das reações catalíticas utilizando como catalisador o complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4^t\text{-Bupy})_2]$	93
TABELA 4.31: Valores referentes ao tempo de reação, áreas, concentrações, porcentagem de conversão e <i>turnover frequency</i> TOF (h^{-1}) das reações catalíticas utilizando como catalisador o complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4^t\text{-Bupy})_2]$ com e sem excesso de ligante 4^t-Bupy livre, em 24 horas.....	94
TABELA 4.32: Valores de área dos cromatogramas, concentração, conversão e <i>turnover frequency</i> TOF (h^{-1}) das reações catalíticas do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Vpy})_2]$, em 24 horas.....	95
TABELA 4.33: Deslocamento químico (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4^t\text{-Bupy})_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Vpy})_2]$	96
TABELA 4.34: Valores referentes à hidrogenação do cicloexeno utilizando como catalisador <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]$, reação em 24h.....	98
TABELA 4.35: Valores referentes à hidrogenação do cicloexeno utilizando como catalisadores <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Vpy})_2]$ e <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Phpy})]$, reação 24h.....	99
TABELA 4.36: Valores referentes à hidrogenação do cicloexeno utilizando os catalisadores <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]$ e <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ com e sem Et_3N , <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{bipy})]$, <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$ e <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{bipy})]$ reação 24h.....	101

LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1: 4.2.1.1 - Experimentos cinéticos do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] com a piridina (py).....	114
ANEXO 2: 4.2.1.2 - Experimentos cinéticos com o <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] e a 4-metilpiridina (4-pic).....	116
ANEXO 3: 4.2.2.1 - Experimentos cinéticos com o complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)] com o ligante piridina (py).....	118
ANEXO 4: 4.2.2.2 - Experimentos cinéticos com o complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)] com o ligante 4-picolina (4-pic).....	120
ANEXO 5: 4.2.3.1- Estudos cinéticos do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)] com o ligante py.....	122
ANEXO 6: 4.2.3.2 - Experimentos cinéticos com o complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)] com o ligante 4-picolina (4-pic) (realizados no escuro devido a isomerização do complexo na presença da luz).....	124
ANEXO 7: 4.2.4.1 - Experimentos cinéticos com o complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)] com o ligante piridina (py).....	126
ANEXO 8: 4.2.4.1 - Experimentos cinéticos com o complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)] com o ligante piridina (py).....	128

RESUMO

ESTUDO SOBRE O MECANISMO DE REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO EM COMPLEXOS DO TIPO $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N})_2]$ [(P)₂= MONO OU BIFOSFINA; N= PIRIDINA OU DERIVADOS]. Neste trabalho, realizaram-se as sínteses e caracterizações dos complexos de fórmula geral *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ [PPh₃ = trifenilfosfina, dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano, (P-P) = bis(difenilfosfina)metano, 1,2-bis(difenilfosfina)etano e 1,3-bis(difenilfosfina)propano; N = piridina (py), 4-picolina (4-pic), 4-*terc*-butilpiridina (4^t-Bupy), 4-vinilpiridina (4-Vpy) e 4-fenilpiridina (4-Phpy); N-N = 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (fen), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (4-Mebipy), di-2-piridilcetona (dpk) e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeO-bipy)]. As caracterizações foram realizadas por meio de análise elementar, condutividade, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), RMN de ³¹P{¹H}, voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial e difração de raios X, quando se obteve cristais. Os estudos cinéticos de substituição de um ligante cloreto da esfera de coordenação do complexo por um ligante L monodentado (piridina (py) ou 4-picolina (4-pic)) foram realizados para os complexos da série *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ em condições de pseudo primeira ordem. Os estudos catalíticos de alguns dos complexos obtidos durante este trabalho em reações de hidrogenação do cicloexeno foram realizados. Para as reações catalíticas foi utilizado um reator de aço inox com pressão de H₂, temperatura e agitação controladas e as análises dos resultados foram realizadas em um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (GC-FID) com coluna capilar DB5. As reações catalíticas realizadas com os complexos da série $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2]$ apresentaram uma alta conversão de reagente (cicloexeno - CXE) em produto (cicloexano - CXA) e um alto valor de TOF (*turnover frequency*) acima de 1000 h⁻¹, em 24 horas de reação. Para os complexos da série $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$ os valores de conversão (%) e TOF (h⁻¹) não foram tão altos, mas ainda são significativos. Para os demais complexos testados, os valores encontrados foram baixos e as conversões não foram significativas.

ABSTRACT

STUDY ON THE MECHANISM OF HYDROGENATION REACTIONS IN COMPLEX $[\text{RuCl}_2(\text{P})_2(\text{N})_2]$ [(P)₂ = MONO OR BIPHOSPHINE, N = PYRIDINE OR DERIVATIVES]. In this study, it was performed synthesis and characterization of the complexes of general formula *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ and *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ [PPh_3 = triphenylphosphine, dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane, (P-P) = bis(diphenylphosphino)methane, 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane and 1,3-bis(diphenylphosphino)propane, N = pyridine (py), 4-picoline (4-pic), 4-*tert*-butylpyridine (4^t-Bupy), 4-vinylpyridine (4-vpy) and 4-phenylpyridine (4-Phpy), N-N = 2,2'-bipyridine (bipy), 1,10-phenanthroline (phen), 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (4-Mebipy), di-2-piridilcetona (dpk) and 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridine (MeO-bipy)]. The characterizations were performed using elemental analysis, conductivity, Infrared spectrometry (IR), NMR ³¹P {¹H}, cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry as well as X-ray diffraction, when suitable crystals were obtained. Kinetic studies of substitution of one chloride ligand from the coordination sphere of the complex by a monodentate L ligand (pyridine (py) or 4-picoline (4-pic)) were performed for the complex series of *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ in terms of pseudo-first order conditions. The catalytic studies of some of the complex obtained in this work in hydrogenation reactions of cyclohexene were carried out. For the catalytic reactions were used a stainless steel reactor purging with H₂ pressure, temperature and agitation were controlled and the analysis of results were performed in a gas chromatograph with detector flame ionization detector (GC-FID) with a capillary column DB5. The catalytic reactions performed with the complex series of $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2]$ showed a high conversion of reactant (cyclohexene - CXE) to product (cyclohexane - CXA) and a high value of TOF (*turnover frequency*) above 1000 h⁻¹, during 24 hours of reaction. For complex series of $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$ the values of conversion (%) and TOF (h⁻¹) were not as high, but still significant. For the other tested complexes, the values were low and the conversions were not significant.

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	2
1.1 – Influência e Efeito <i>trans</i>	2
1.2 - Ligantes N-Heterocíclicos.....	3
1.3 - Ligantes fosfínicos.....	4
1.4 – Catálise.....	6
1.4.1 – Catálise Homogênea.....	7
1.4.1.1 - Reações Fundamentais.....	8
1.4.1.1.1 - Dissociação e Associação de Ligantes (Reação de Substituição).....	9
1.4.1.1.2 - Reações de Adição Oxidativa e Eliminação Redutiva.....	10
1.4.1.1.3 - Hidrogenólise (reações combinadas) e Clivagem Heterolítica de H ₂	14
1.4.1.1.4 - Inserções Migratórias e Desinserções.....	15
1.4.1.2 - Mecanismos de Catálise de Hidrogenação.....	17
1.4.1.3 - Catalisador de Wilkinson e seus análogos de rutênio.....	20
1.4.2 – Química verde.....	22
1.4.3 – Catalisador.....	22
1.5 – Estudos cinéticos.....	24
2- OBJETIVOS	27
3- PARTE EXPERIMENTAL	29
3.1 - Obtenção da atmosfera inerte: Argônio.....	29
3.2 – Solventes.....	29
3.3 – Reagentes químicos em geral.....	29
3.4 – Instrumentação e conduta experimental.....	29
3.4.1 - Análise elementar.....	29
3.4.2 - Espectroscopia vibracional de absorção da região do IV.....	30

3.4.3 - Medidas eletroquímicos.....	30
3.4.4 - Banho termostático com circulação/demanda de água.....	30
3.4.5 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	30
3.4.6 – Condutimetria.....	31
3.4.7 – Cromatografia em fase gasosa.....	31
3.4.8 – Balança.....	31
3.4.9 - Evaporador Rotatório.....	31
3.4.10 – Reator para hidrogenação.....	31
3.5 – Sínteses dos complexos de rutênio.....	32
3.5.1 - Sínteses dos precursores de rutênio.....	32
3.5.1.1 – Síntese de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	32
3.5.1.2 – Síntese de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{dppb})]$	32
3.5.2 – Síntese dos complexos.....	33
3.5.2.1 - Síntese dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$, N-N = bipy, fen, Me-bipy, dpk e MeO-bipy.....	33
3.5.2.2 - Síntese do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{bipy})]$	33
3.5.2.3 - Síntese dos complexos <i>trans</i> - e <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$	33
3.5.2.4 - Síntese do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{bipy})]$	34
3.5.2.5 - Síntese do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{fen})]$	34
3.5.2.6 - Síntese do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{fen})]$	34
3.5.2.7 - Síntese do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{fen})]$	35
3.5.2.8 - Síntese dos complexos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2]$, N = py, 4-pic, 4-Vpy e 4-Phpy.....	35
3.5.2.9 - Síntese do complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4^t\text{-Bupy})_2]$	35
3.5.2.10 – Síntese dos complexos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, N-N = bipy, fen, 4,4'-Me-bipy, dpk e MeO-bipy.....	35
3.5.2.11 – Síntese dos complexos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$, N = py, 4-pic, 4-Vpy e 4 ^t -Bupy.....	36
3.5.2.12 – Síntese dos complexos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Phpy})_2]$	36
3.6 – Estudos catalíticos.....	37

3.6.1 – Preparo da solução.....	37
3.6.2 – Ajuste das condições da reação: Reator de aço inox.....	37
3.7 – Cromatografia gasosa.....	38
3.7.1 – Curva de Calibração.....	38
3.7.1.1 – Preparo das amostras.....	38
3.7.1.2 – Padronização interna (PI).....	39
3.7.1.3 – Limite de quantificação (LQ).....	39
3.7.1.4 – Limite de detecção (LD).....	40
3.8 – Estudos cinéticos.....	41

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....44

4.1 – Caracterizações dos complexos.....	44
4.1.1 – Complexos de rutênio (II) com fórmula geral <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (N-N)] (onde N-N= 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (fen), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me-bipy), di-2-piridilcetona (dpk) e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeO-bipy)).....	44
4.1.2 – Complexos de rutênio (II) de fórmula geral <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (N) ₂] (onde N= piridina (py), 4-picolina (4-pic), 4-Vinilpiridina (4-Vpy), 4- <i>terc</i> -butilpiridina (4 ^t -Bupy) e 4-Fenilpiridina (4-Phpy)).....	49
4.1.3 – Complexos de rutênio (II) com fórmula geral <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(N-N)] (onde N-N= 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (fen), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me-bipy), di-2-piridilcetona (dpk) e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeO-bipy)).....	54
4.1.4 – Complexos de rutênio (II) de fórmula geral [RuCl ₂ (dppb)(N) ₂] (onde N= piridina (py), 4-picolina (4-pic), 4-Vinilpiridina (4-Vpy), 4- <i>terc</i> -butilpiridina (4 ^t -Bupy) e 4-fenilpiridina (4-Phpy)).....	59
4.1.5 - Complexos de rutênio (II) de fórmula geral <i>cis</i> -[RuCl ₂ (P-P)(N-N)] (onde P-P= bis(difenilfosfina)metano (dppm), 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe) e 1,3-bis(difenilfosfina)propano (dppp); N-N = 2,2'-bipiridina (bipy) E 1,10-fenantrolina (fen)).....	63
4.2 – Estudos cinéticos dos complexos de fórmula <i>cis</i> -[RuCl ₂ (P-P)(N-N)].....	71

4.2.1 – Estudos cinéticos para o complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] com ligantes piridina (py) e 4-picolina (4-pic).....	72
4.2.1.1 - Experimentos cinéticos do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] com a piridina (py).....	74
4.2.1.2 - Experimentos cinéticos com o <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)] e a 4- metilpiridina (4-pic).....	77
4.2.2 – Estudos cinéticos para o complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)] com ligantes piridina (py) e 4-picolina (4-pic).....	80
4.2.2.1 - Experimentos cinéticos com o complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)] com o ligante piridina (py).....	80
4.2.2.2 - Experimentos cinéticos com o complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)] com o ligante 4-picolina (4-pic).....	83
4.3 – Estudos catalíticos.....	93
4.3.1 – Estudos catalíticos de hidrogenação utilizando os complexos de fórmula <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (N) ₂] e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (N-N)].....	93
4.3.2 – Estudos catalíticos dos complexos de fórmula [RuCl ₂ (N) ₂ (dppb)] e [RuCl ₂ (dppb)(N-N)] e [RuCl ₂ (P-P)(N-N)].....	99
5- CONCLUSÕES.....	104
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
7- ANEXOS.....	114
ANEXO 1.....	114
ANEXO 2.....	116
ANEXO 3.....	118
ANEXO 4.....	120
ANEXO 5.....	122
ANEXO 6.....	124
ANEXO 7.....	126
ANEXO 8.....	128



CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1- INTRODUÇÃO

A química dos complexos de rutênio tem atraído contínua atenção devido a sua grande variedade de estruturas e reatividades exibidas pelos compostos desse metal. Ênfase particular tem sido dada às suas propriedades de transferência de elétrons e suas habilidades de catalisar uma grade faixa de reações orgânicas homogêneas¹⁻⁴.

Desde a década de 70, época áurea para o desenvolvimento da química de coordenação, estudos foram realizados a fim de se medir a importância de efeitos estéricos e eletrônicos com complexos e ligantes que apresentem ângulos de cone acentuados, os quais mostraram que o efeito estérico pode ser tão importante quanto o efeito eletrônico, e, em alguns casos pode até dominar, como foi descrito por Tolman⁵. Estrutura molecular, constantes de velocidade e de equilíbrio e deslocamento químico têm sido correlacionados com ângulo de cone. Um ligante pode influenciar a conduta de um catalisador de metal de transição pela modificação de fatores estéricos e eletrônicos, o qual exerce profunda influência sobre a estabilidade e reatividade dos centros metálicos⁵. Na prática, esta conduta é influenciada pela combinação destes dois fatores (estérico e eletrônico), porém, existem conceitos isolados que podem ajudar a prever o efeito dos ligantes não-participantes, como influência e efeito *trans*, propriedades doadoras-receptoras de elétrons e ângulo de cone.

1.1 – Influência e Efeito *trans*

A influência *trans* é definida como sendo a tendência com que um ligante (L) enfraquece a ligação oposta a ele (M-Y), no estado fundamental de um composto (L-M-Y), enquanto o efeito *trans* é definido como sendo o efeito do ligante (L) sobre a velocidade de substituição do ligante oposto a ele (Y)⁶. O efeito *trans* é de natureza puramente cinética, enquanto a influência *trans* é uma função termodinâmica⁷. Nota-se que este efeito pode ser grande, uma ordem de 10^6 ou mais na velocidade de reação, e é encontrado em complexos que apresentam ligantes que são bons labilizantes *trans*, quando comparado a outros que contenham grupos com efeito *trans* menos acentuado. Sendo assim, de todos os efeitos específicos de um ligante na velocidade de reações de substituição em complexos, este é o mais acentuado. Em vista de sua importância nas cinéticas das reações

químicas, este efeito tem assumido suma importância no estudo do mecanismo de reações de substituição em complexos, principalmente de metais de transição⁶.

Complexos de rutênio (II) com ligantes bipyridínicos e fosfínicos em sua esfera de coordenação vêm se multiplicando rapidamente e são muito promissores em processos fotocatalíticos e catalíticos^{4, 8-10}. Bogado¹¹ mostrou que os isômeros *cis* e *trans*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] apresentam atividade catalítica na epoxidação de olefinas, sendo o isômero *cis* mais ativo (58% de conversão na hidrogenação do *cis*-cicloocteno) que o isômero *trans* (44% de conversão). A epoxidação de alcenos utilizando estes complexos se mostrou dependente de: a) labilidade da bifosfina no precursor catalítico e b) capacidade de quelação de ligantes que permanecem coordenados ao metal após a dissociação da bifosfina.

Devido à grande versatilidade desses ligantes (fosfínicos e piridínicos) associados a um centro metálico como o rutênio é que se tem o interesse em estudar seu comportamento eletroquímico e espectroscópico, bem como seu comportamento cinético¹².

Muitos grupos de pesquisa estão desenvolvendo a química sintética relacionada à complexos de rutênio devido as suas múltiplas aplicações em muitos diferentes campos científicos¹³⁻¹⁵. Os complexos de rutênio foram usados como catalisadores ou precursores de catalisadores para uma variedade de propósitos, incluindo hidrogenação, oxidação, formação de ligação C-C, adição nucleofílica a múltiplas bandas, isomerização, polimerização^{5, 9, 10}.

1.2 - Ligantes N-heterocíclicos

Os ligantes N-heterocíclicos podem variar suas propriedades físicas e químicas com suas estruturas: sistemas aromáticos ou não, anéis de diferentes composições, compostos com anéis conjugados ou não, adição de grupos substituintes em diferentes posições¹⁶.

Um grande número de complexos de rutênio(II) com ligantes N-heterocíclicos tem sido extensivamente estudados^{8,15,17-19}. São

também muito estudados devido ao seu envolvimento em catálise redox e reações de transferência eletrônica⁹. Dentre os ligantes N-heterocíclicos, podem-se destacar os ligantes piridínicos e bipyridínicos, em especial o ligante 2,2'-bipyridina e seus derivados.

Os átomos de cloro coordenados ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})_2]$ são pouco lábeis, entretanto, em condições adequadas, permite a obtenção de uma grande variedade de compostos do tipo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{L}_2]^{n+}$ a serem preparados e estudados, com a finalidade de investigar suas propriedades redox, fotoquímicas e fotofísicas, modificando o ligante (L) e seus substituintes^{20,21}. Estudos realizados por Birchall *et al*²² mostraram que a troca do cloro, em solvólise, fornece o produto $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Cl})(\text{L})]\text{Cl}$ (L = DMSO e py), numa reação de primeira ordem, onde a configuração do produto se mantém igual a do composto de partida (*cis* ou *trans*). Em particular complexos desse tipo, onde se tem L = ligantes polipiridínicos, estão entre os compostos de metais de transição mais intensivamente estudados, devido a uma combinação de estabilidade química e redox, propriedades físicas e fotoquímicas.

Sabe-se que complexos contendo moléculas aromáticas como bipyridinas, fenantrolinas e derivados destes ligantes são particularmente adequados para reações de transferência de elétrons no estado excitado, sendo o complexo mais investigado o $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ por apresentar propriedades particulares para a solução do problema da conversão de energia solar²³. O interesse nesta classe de compostos é pela perspectiva de seus usos em conversão de energia solar, biotecnologia, sensores luminescentes e dispositivos moleculares fotoquímico²⁴. Conhecendo-se a dependência das propriedades de complexos de bipyridinas de rutênio com os grupos substituintes, pode-se desenvolver novas estruturas de compostos com objetivos específicos, para determinadas aplicações^{25, 26}.

1.3 - Ligantes fosfínicos

Um grande número de estudos de compostos de coordenação vem se multiplicado devido à síntese de complexos com mistura de ligantes em sua esfera de coordenação, ou seja, ligantes que estejam coordenados ao rutênio (II) através de outros átomos que não o nitrogênio (C, P, O, S, halogêneos, dentre outros). Quando bifosfinas quelantes são usadas, suas propriedades estéricas exercem grande influência na geometria desses complexos e, desta forma, a combinação de fatores eletrônicos e estéricos determinam a reatividade e estabilidade na esfera de coordenação do centro metálico^{5, 27-30}.

As fosfinas possuem um par de elétrons capaz de formar ligações σ estáveis e orbitais híbridos, do tipo $3p\sigma^*d\pi$ vazios capazes de receber elétrons³¹.

Assim são adequados à retrodoação. Este tipo de interação entre metais e ligantes ocorre quando o metal possui orbitais preenchidos ou com razoável número de elétrons, e pode doar estes a orbitais vazios do ligante, com simetria adequada. Neste sistema, a densidade eletrônica é sinergisticamente compartilhada do ligante para o metal e do metal para o ligante, originando ligações mais estáveis (FIGURA 1.1).

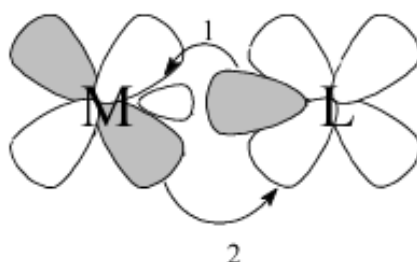


FIGURA 1.1: Representação das interações metal-ligante: 1= ligação σ ; 2= retrodoação π .

As fosfinas conseguem combinar as propriedades da ligação σ doadora forte, como as aminas, com as ligações π receptoras, semelhantes ao monóxido de carbono, tornando-se ligantes muito versáteis, capazes de estabilizar as valências mais altas e as mais baixas de metais de transição³¹.

Os ligantes de fósforo (III), quando coordenados a um metal, exercem alterações fundamentais sobre a reatividade do centro metálico, labilizando a posição *trans* e estabilizando estados de oxidação mais baixos³¹.

A possibilidade de variar os grupos substituintes ligados ao átomo de fósforo com grupos doadores ou receptores de densidade eletrônica torna as fosfinas interessantes para o estudo dos efeitos dos ligantes (L) na labilidade da ligação de alguns complexos do tipo P - M - L, bem como na afinidade do centro metálico por tais ligantes³². Outro aspecto interessante da versatilidade das fosfinas refere-se ao impedimento estérico. Aumentando-se o tamanho do substituinte R em compostos do tipo P(OR)₃ ou PR₃, 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 estados de oxidação, reações de adição oxidativa e intramolecular e coordenação e a formação de isômeros, onde o impedimento estérico seja menor. Por estas razões, complexos de rutênio contendo fosfinas em sua constituição são amplamente

usados na catálise homogênea³³⁻³⁶, seja pelo envolvimento de reações de transferência elétrons ou aproveitando a força do ligante para estabilizar o complexo.

Complexos de rutênio contendo trifenilfosfina (PPh₃), [RuCl₂(PPh₃)_n] (n=3 ou 4), [RuHCl(PPh₃)₃] e [RuH₂(PPh₃)₄], são conhecidos por serem excelentes catalisadores para a hidrogenação homogênea de alcenos, alcinos e CO₂. Algumas dessas reações dependem da labilidade dos ligantes fosfínicos que se dissociam do complexo a fim de criar a insaturação eletrônica necessária para o processo catalítico ocorrer³⁰. Fosfinas terciárias são geralmente excelentes agentes ligantes em íons metálicos e, deste modo, são constituintes importantes de compostos para catálise. Polifosfinas possuem comportamento mais simples sobre fosfinas monodentadas comparáveis e exibem (i) excelentes atividades de ligação com metais, (ii) um aumento da basicidade (ou nucleofilicidade) no metal, (iii) forte influencia *trans*, (iv) formação de complexos estáveis e uma variedade de estados de oxidação do metal e (v) detalhada informação de ligações e estrutura. Por esses fatos, têm-se focado e estudado complexos metálicos polifosfínicos e suas reações^{30, 37, 38}.

1.4 – Catálise

Os processos catalíticos que empregam sistemas heterogêneos são importantes industrialmente, mas o aumento da lista de aplicações e patentes envolvendo sistemas homogêneos indica que estes estão se tornando cada vez mais importantes. A química organometálica tem fornecido métodos de preparação de uma ampla variedade de complexos metálicos e conhecimento de substituições de seus ligantes e reações de oxidação-redução em solução. Sistemas catalíticos homogêneos são inerentemente mais simples do que os heterogêneos, do ponto de vista químico e cinético, e são muito mais passíveis de execução.

Complexos de metais do grupo VIII, particularmente do metal platina, têm sido usados como catalisadores para uma variedade de reações homogêneas, incluindo hidrogenação, hidroformilação, oxidação, polimerização, carbonilação, decarbonilação, isomerização, alquilação e desproporcionamento. Os substratos usados nessas reações são comumente olefinas e acetilenos, mas não são necessariamente só esses³⁹. Nos últimos anos, um significativo número de artigos de catálise homogênea tem aparecido juntamente com um número que lida somente com sistemas metálicos de platina³⁹⁻⁴¹. Sistemas de rutênio parecem ter sido menos

estudados que seus homólogos de platina e ródio, porém, por outro lado, estudos de soluções envolvendo rutênio parecem estar ganhando ímpeto e, tomados em conjunto com o corrente interesse em complexos de rutênio como catalisador homogêneo, pode-se prever um crescente interesse nesse metal.

1.4.1 – Catalise Homogênea^{39, 42, 43}

Do ponto de vista prático a catálise homogênea é atrativa porque em geral é altamente seletiva para a formação do produto desejado. Nos processos industriais em grande escala os catalisadores homogêneos são preferidos para reações exotérmicas porque é mais fácil dissipar o calor de uma solução do que do leito sólido de um catalisador heterogêneo. Em princípio toda molécula do catalisador homogêneo em solução é acessível aos reagentes, conduzindo, potencialmente, a uma alta atividade. A maior desvantagem da catálise homogênea é a necessidade de uma etapa de separação dos produtos da reação.

A catálise heterogênea é muito usada na indústria e possui um impacto econômico maior do que a catálise homogênea. Um aspecto atrativo é que muitos desses catalisadores sólidos (heterogêneos) são resistentes a temperaturas elevadas e, portanto, suportam uma ampla gama de condições de operação. Outra razão para o seu uso bastante generalizado é que não são necessárias etapas extras para separar o produto do catalisador, resultando em processos mais eficientes e mais amigáveis.

Para a catálise homogênea, em geral, necessita-se de reações de substituição de ligantes, reações de oxirredução, reações de adição oxidativa e eliminação redutiva, reações de inserção migratória e inserções 1,2 e eliminações hidreto β . Juntamente com o ataque direto aos ligantes coordenados, a combinação destes tipos de reações (em alguns casos as suas reações reversas) explica os mecanismos da maioria dos ciclos catalíticos homogêneos propostos para transformações orgânicas.

Frequentemente os complexos de todos os átomos metálicos de um grupo apresentarão atividade catalítica para uma reação em particular, mas, na maioria das vezes, os complexos dos metais 4d são superiores como catalisadores em relação aos seus congêneres mais leves e mais pesados. Em alguns casos, a diferença pode estar associada com a maior labilidade substancial dos compostos organometálicos 4d em comparação com os seus análogos 3d e 5d.

A adição de hidrogênio ao etileno, por exemplo, para formar um alcano é termodinamicamente favorável ($\Delta_r G = -101 \text{ kJ.mol}^{-1}$)⁴³. Entretanto, a velocidade da reação é muito lenta em condições ordinárias, na ausência de um catalisador.

Todo ciclo catalítico homogêneo é composto por reações fundamentais (ou elementares), etapas que convertem os reagentes em produtos. No caso de catalisadores dos blocos *d* ou *f*, o início das ligações dos complexos metálicos com os reagentes geralmente se acoplam a elas para formar o produto. Apesar do complexo metálico sofrer uma série de transformações, ele acaba reformando o complexo catalisador de partida que pode, então, iniciar outra reação catalítica. As espécies do catalisador inicial são regeneradas no final da reação catalítica. Mecanismos catalíticos são normalmente escritos como ciclos para seguir no sentido horário. Uma exceção a isso é para catálise de polimerização, onde o produto, após cada inserção de monômero é diferente. Cada etapa de um ciclo catalítico está formalmente em equilíbrio, mas muitos autores simplificam esta com uma única seta apontando para a direção da reação direta. Sondar o mecanismo detalhado de um ciclo catalítico pode ser extremamente difícil. Muitas das reações que se mostram fundamentais para construir os ciclos catalíticos são assumidas.

1.4.1.1 - Reações Fundamentais^{39, 42, 43}

Há um número relativamente pequeno de tipos de reações inorgânicas/organometálicas fundamentais usadas para descrever várias etapas dos ciclos catalíticos. Estes são classificados em cinco classes de reações principais:

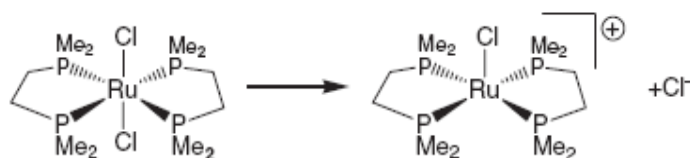
- i) Dissociação / associação dos ligantes (substituição),
- ii) Adição oxidativa / eliminação redutiva,
- iii) Hidrogenólise (reações combinadas) e ativação heterolítica de H_2 ,
- iv) Inserção / desinserção migratória ,
- v) Ataque do reagente nucleofílico / eletrofílico em um ligante coordenado.

Destas, as quatro primeiras exercem tipicamente maiores papéis nos principais ciclos catalíticos. A contagem de elétrons desempenha um papel importante na identificação de alguns destes tipos de reação (principalmente adição oxidativa e eliminação redutiva).

1.4.1.1.1 - Dissociação e Associação de Ligantes (Reação de Substituição)^{39, 42,}

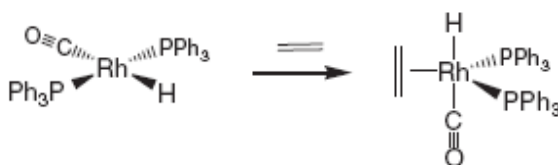
43

O tipo mais simples de reação é a dissociação (perda) e de associação (adição) do ligante. Estas reações são importantes para a abertura de pontos de coordenação livres em um centro metálico, coordenando reagente(s), e no final perdendo o produto a partir do centro metálico. A catálise se inicia com um complexo com 18 elétrons e é quase universalmente aceito que, a menos que os reagentes já estejam coordenados, o primeiro passo em qualquer ciclo catalítico deve ser a dissociação de um dos ligantes existentes. Esta perda geralmente envolve ligações metal-ligante mais fracas (M-L). No complexo *trans*-[RuCl₂(dmpe)₂] (dmpe = Me₂PCH₂CH₂PMe₂) da Equação (1), o rutênio contendo 18e⁻ é considerado saturado, isto é, ele não tem qualquer orbital de baixa energia vazio disponível para coordenação de um ligante. Portanto, um dos ligantes coordenados precisa se dissociar antes que qualquer reagente de entrada possa se coordenar ao centro metálico. A forte doação dos grupos quelatos (dmpe) implica que o ligante mais facilmente liberado é um dos cloretos, para gerar o complexo catiônico penta-coordenado com 16e⁻. Este complexo pode assim aceitar outro ligante através de uma reação de associação (adição).



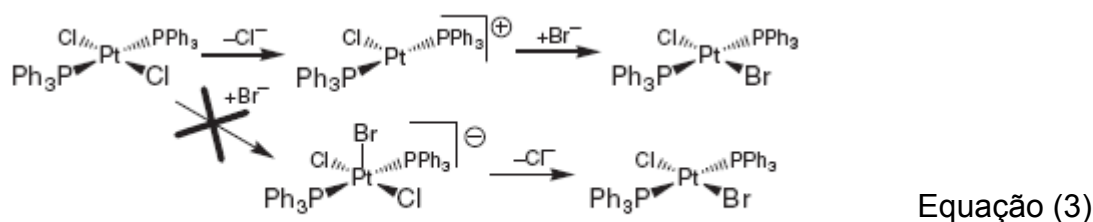
Equação (1)

A maior reatividade de complexos quadrado-planares de 16e⁻, d⁸ de Rh(I) e Pd(II) decorre devido ao fato de que existe um orbital ligante axial aberto 5p_z em que os ligantes podem se ligar diretamente para formar sistemas penta-coordenados de 18e⁻ (Equação (2)). A coordenação de um quinto ligante, no entanto, é enfraquecida pela presença dos orbitais cheios 4d_{z²} nestes complexos d⁸.

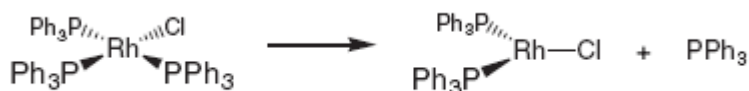


Equação (2)

Os complexos de Ir (I) e, especialmente, de Pt (II) quadrado-planares com $16e^-$ têm uma menor tendência para receber um quinto ligante axial devido à maior extensão espacial do orbital cheio $5d_z^2$ que proporciona um “bloco” mais eficaz de ligantes querendo coordenar ao orbital vazio $6p_z$. Efeitos relativísticos tornam-se bastante importantes para Ir e Pt justificando o aumento da energia do orbital preenchido $5d_z^2$ e a contração do orbital vazio $6p_z$, acentuando assim o efeito do bloqueio do orbital cheio $5d_z^2$ para a coordenação de ligantes axiais. Assim, o mecanismo de substituição de ligante no complexo $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ é mais provável proceder com a substituição dissociativa mostrada na parte superior da Equação (3) (a perda de PPh_3 também é possível). Isso provavelmente procede como os complexos intermediários catiônicos de $14e^-$ tri-coordenados e não através dos complexos $18e^-$ penta-coordenados mostrados na via inferior.



O efeito estérico também pode promover a dissociação do ligante a partir de um complexo de $16e^-$ quadrado-planar com configuração d^8 , como mostrado na Equação (4). Aqui a tensão dos três grupos bastante volumosos PPh_3 (ângulo de cone = 145°) leva à dissociação de um deles para formar um complexo com geometria trigonal-plana de $14e^-$, muito mais reativo.

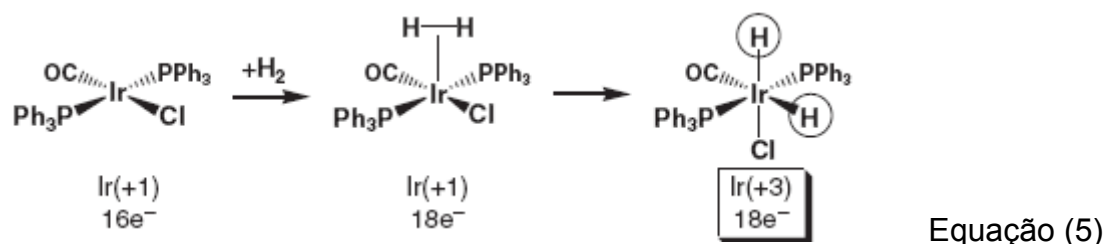


Equação (4)

1.4.1.1.2 - Reações de Adição Oxidativa e Eliminação Redutiva^{39, 42, 43}

Uma reação de adição oxidativa é aquela em que um ligante é adicionado a um centro metálico com uma contagem de elétrons d^2 ou superior, e fazendo com que oxide o metal, normalmente de $2e^-$. Os dois elétrons são transferidos do centro metálico para o ligante coordenado, quebrando uma ligação

covalente (σ ou π) e formando dois novos centros aniônicos. Pelo menos um desses novos centros aniônicos ligantes acaba ligado ao centro metálico. Existem duas principais classes de moléculas (substratos) que podem promover adições oxidativas aos centros metálicos: não-eletrofílicos e eletrofílicos. As reações de adição oxidativa com qualquer classe de substratos são favorecidas por complexos metálicos que são mais ricos em elétrons. Os substratos não- eletrofílicos mais comuns são: H_2 , Si-H, P-H, S-H, B-H, N-H, S-S, C-H, alcenos e alcinos. Um critério importante para estes substratos não-eletrofílicos é que eles exigem um sítio de coordenação estericamente acessível aberto sobre o metal (configuração de $16e^-$ ou inferior) na qual eles precisam se pré-coordenar antes de iniciar a adição oxidativa ao centro metálico. Para estes substratos, ambos os átomos ligantes geralmente tornam-se coordenados em posição *cis* no centro metálico após a adição oxidativa como aniônicos π -doadores (subseqüentes rearranjos do ligante podem ocorrer). O H_2 é o substrato mais comum e importante para a catálise e uma reação bem estudada é mostrada na Equação (5).



Se o complexo metálico é bastante rico em elétrons e/ou o alceno/alcino é um grupo retirador de elétrons, a adição oxidativa pode ocorrer de forma metalociclopropanos (para alcenos) ou metalociclopropenos (para alcinos). Um exemplo disto é mostrado na FIGURA 1.2 para três complexos de Pt-alceno neutros que abrangem uma gama de simples doação σ de $2e^-$ para o metal, o que os químicos organometálicos consideram uma adição formal oxidativa do alceno formando um metalociclopropano com dois doadores de carbono aniônicos coordenados ao centro de Pt oxidado. O alceno no complexo do meio é considerado π -retrodoador suficiente para o centro de Pt para reduzir a ordem de ligação C=C para cerca de 1,5. O ligante tetracianoetileno é o complexo com comprimento de ligação mais longo que realiza uma adição oxidativa para o centro de Pt para formar um ligante dianiônico.

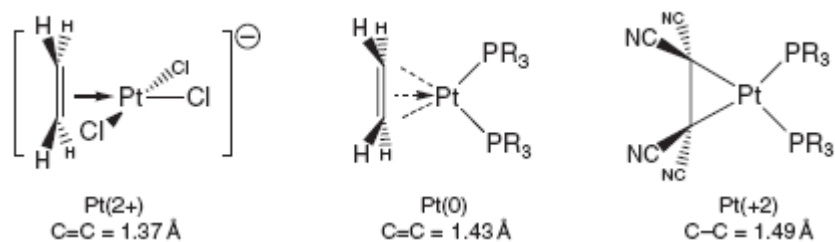


FIGURA 1.2: Três complexos de Pt que mostram crescentes distâncias nas ligações C=C, PR_3 = fosfinas alquiladas.

Os substratos eletrofílicos incluem X_2 (X = halogênio), RX (R = alquila, vinil, alquinila), ArX (Ar = arila), HX , e O_2 . O mais importante destes para reações catalíticas comuns são RX e ArX . Estes têm sido amplamente estudados e um exemplo é mostrado na FIGURA 1.3. Os ligantes eletrofílicos diferem dos substratos não-eletrofílicos pelo fato de que eles não precisam necessariamente de orbitais vazios de baixa energia no centro metálico em formas pré-coordenadas para a adição oxidativa. Embora o complexo de Ir mostrado na FIGURA 1.3 tenha um orbital p_z vazio, isso não é considerado um papel importante na reação de adição oxidativa. Um exemplo com um complexo de $18e^-$ é mostrado na Equação (6).

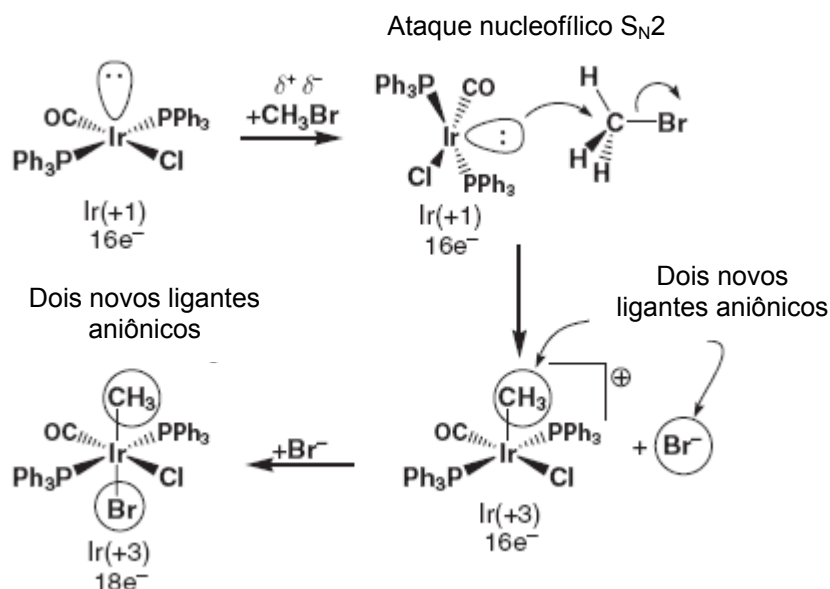
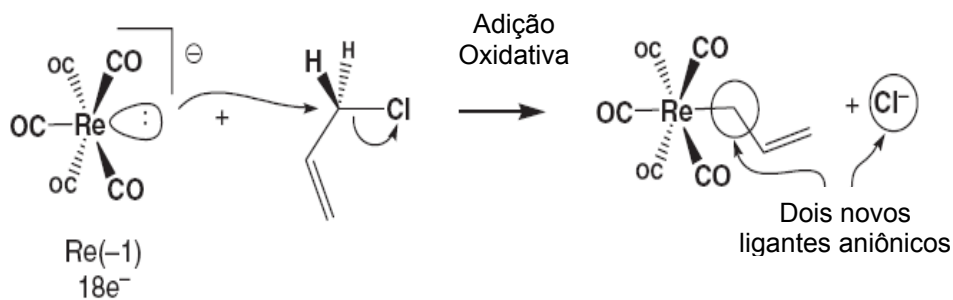


FIGURA 1.3: Mecanismo proposto para a adição oxidativa do CH_3Br em $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, que ilustra como a *trans* orientação do metil e grupos brometo ocorre.



Os di-halogênios (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) muitas vezes podem oxidar um centro metálico saturado de $18e^-$ (d^2 ou com configuração eletrônica superior), mesmo quando o metal é estericamente protegido, através de reações de transferência de elétrons. Contudo, estes não são substratos comuns nas reações catalíticas.

A reação de eliminação redutiva é uma reação em que dois ligantes aniônicos com geometria *cis* acoplam-se a um centro metálico. Cada ligante aniônico devolve um elétron para o metal (no caso de um complexo monometálico) para reduzi-lo por $2e^-$. Os ligantes aniônicos, então acoplados, geralmente caem fora do centro metálico como uma molécula neutra em uma etapa separada de dissociação do ligante. Eliminações redutivas são favorecidas pelo centro metálico deficiente em elétrons (complexos catiônicos contendo $16e^-$ ou menos ou ligantes retiradores de elétrons). Um exemplo disto é mostrado na FIGURA 1.4. Neste complexo de Pt a eliminação redutiva é promovida pela dissociação inicial de um ligante iodeto para gerar um sistema catiônico de $16e^-$

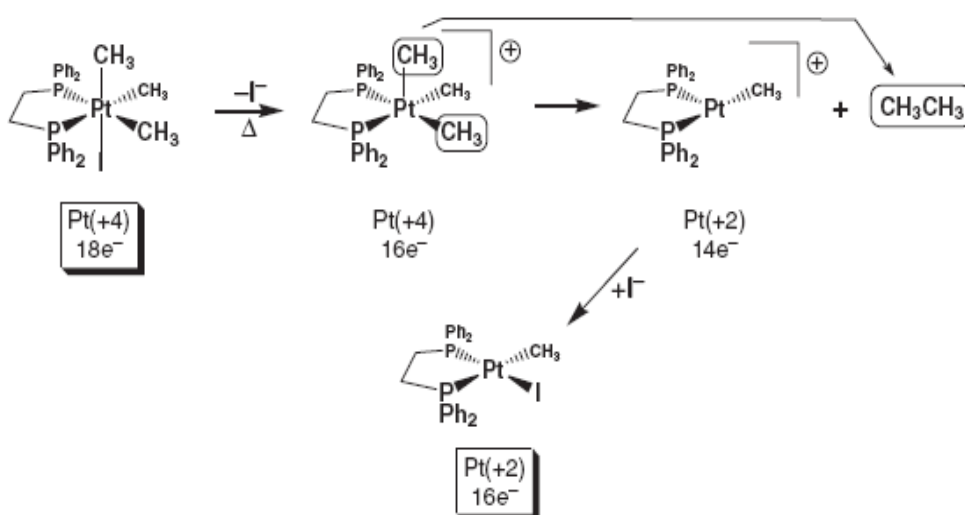
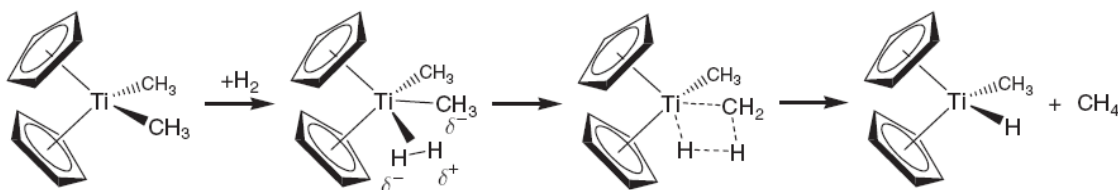


FIGURA 1.4: Esquema de eliminação redutiva de CH_3CH_3 , por complexo de Pt.

1.4.1.1.3 - Hidrogenólise (reações combinadas) e Clivagem Heterolítica de H₂³⁹, 42, 43

Os complexos metálicos de configuração d^0 , naturalmente, não podem realizar reações de adição oxidativa. Estes complexos, no entanto, podem reagir com H₂ de forma combinada, como mostrado na Equação (7). Este tipo de reação é chamada hidrogenólise. A hidrogenólise é um processo catalítico, de cisão molecular, através da utilização de hidrogênio, a altas pressões e temperaturas. Isto é, trata-se de inserir, em pontos específicos das moléculas do substrato, átomos de hidrogênio, provocando a “quebra” daquelas moléculas, produzindo produtos de interesse comercial, a partir do substrato. Ela ocorre mais comumente com ligantes alquila e halogenetos, em centros metálicos d^0 que reagem com H₂. Um ponto de coordenação vazio no centro metálico é necessário para pré coordenar o ligante H₂.



Equação (7)

Uma reação semelhante é a clivagem heterolítica de H₂ por um centro metálico e uma base para gerar um ligante hidreto (H⁻), coordenado ao centro metálico e H⁺, presos à base. A clivagem heterolítica não envolve a oxidação do centro metálico e pode ocorrer em sistemas d^0 ou superior. Complexos de Ru, por exemplo, acredita-se que ativem H₂ desta forma. A FIGURA 1.5 mostra dois mecanismos possíveis para a realização deste para [RuCl₂(PPh₃)₃]. O caminho inferior de clivagem heterolítica é o mecanismo geralmente proposto com a coordenação de H₂ a um ponto de coordenação vazio no Ru, seguido por interação de base para completar a polarização do H₂ em H⁻ coordenados ao metal, e H⁺ captado pela base. No entanto, também pode-se considerar este um mecanismo de hidrogenólise, como mostra o caminho superior na FIGURA 1.5, com subsequente aprisionamento do HCl pela base para impedir reações de volta simples. Em hidrogenólise, muitos fatores podem ser considerados ativação heterolítica “intramolecular” de H₂. Se um sistema requer a adição de uma base para auxiliar na

formação da ligação M-H, é geralmente pelo fato de um ligante ser lábil e reagir em uma ativação H_2 heterolítica.

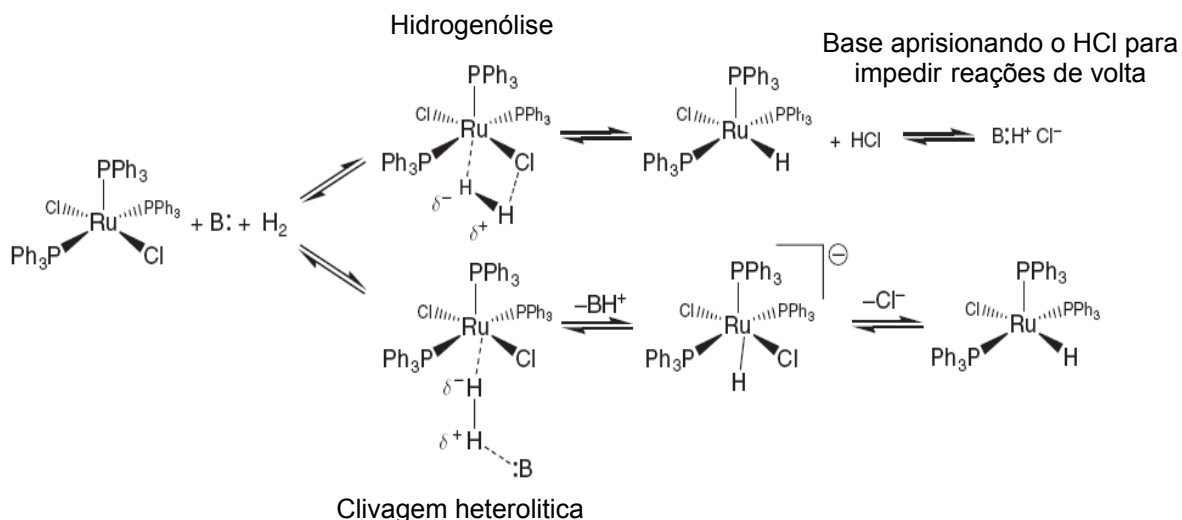
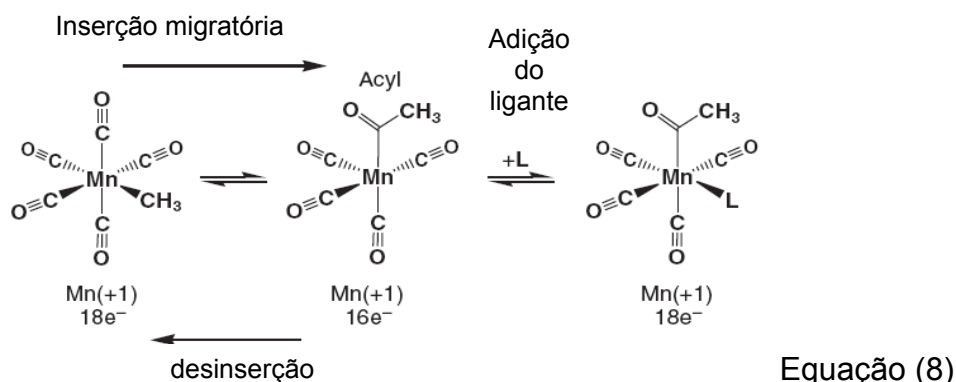


FIGURA 1.5: Duas possíveis formas de ativar H_2 em um complexo de rutênio sem fazer uma adição oxidativa. A via superior é a hidrogenólise, enquanto o mecanismo inferior é a clivagem heterolítica.

1.4.1.1.4 - Inserções Migratórias e Desinserções^{39, 42, 43}

Uma reação de inserção migratória é quando um ligante aniônico e outro neutro em posição *cis*, se acoplam a um complexo metálico para gerar um novo ligante coordenado aniônico. Um exemplo de inserção migratória de um grupo CO e um grupo metila em posição *cis* como mostrado na Equação (8) produzem um ligante acila.



Este novo ligante aniônico é composto das espécies originais neutras e aniônicas. Geralmente não há alterações no estado de oxidação ou contagem de elétrons *d* no centro metálico. Mas a contagem eletrônica global sobre o metal diminui $2e^-$. O orbital vazio gerado pela reação de inserção migratória pode permitir que ocorra o reverso de uma reação de inserção migratória, que é chamada uma

reação de desinserção. Para parar (ou inibir) a reação reversa que ocorre depois de uma inserção migratória, muitas vezes acrescenta-se um ligante que se coordene ao metal na posição desocupada. Este às vezes é chamado de “ligante de retenção”. Inserções migratórias são normalmente mais favorecidas em centros metálicos mais deficientes em elétrons.

A seguir, estão os ligantes aniônicos e neutros mais comuns que podem fazer reações de inserção migratória um com outro: (i) aniônicos: H^- , R^- (alquil), Ar^- (aril), $acil^-$, CR_2^{2-} (alquilidenos), O^{2-} (oxo) e (ii) neutros: CO, alcenos, alcinos, carbenos. Nota-se que todos os ligantes neutros precisam ter alguma insaturação e necessitam perder uma das suas ligações π , a fim de formar uma nova ligação σ com o ligante aniônico. Inserções migratórias de CO e alquil são extremamente importantes e são muitas vezes referidas genericamente como reações de carbonilação. Inserções migratórias de hidreto e CO para produzir grupos formil não são comuns, devido à instabilidade termodinâmica da interação metal-formil. Inserções migratórias de alceno e hidreto/alquil são também extremamente importantes em reações catalíticas e formam a base para reações de polimerização, um exemplo disto é mostrado na FIGURA 1.6. A adição do ligante etileno seguido pela inserção migratória constitui um novo ligante alquil propil. Outras adições de ligante etileno seguido por inserções migratórias levam a um crescimento em cadeia (oligomerização ou polimerização).

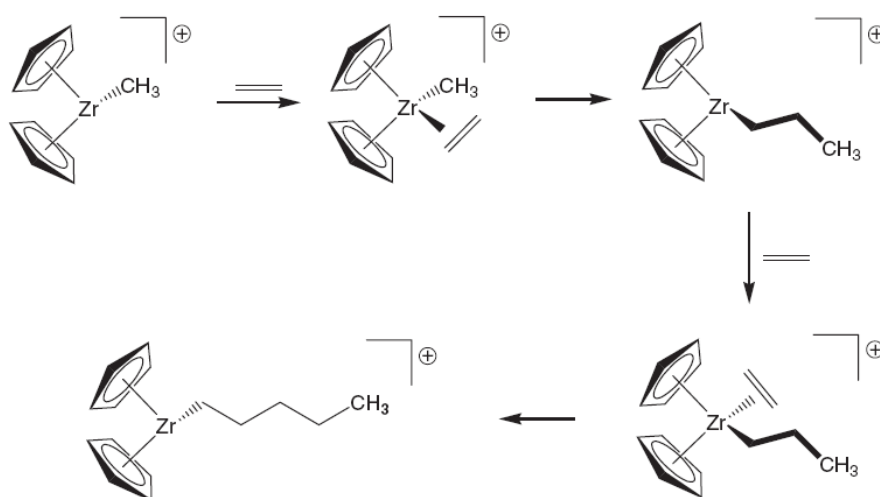
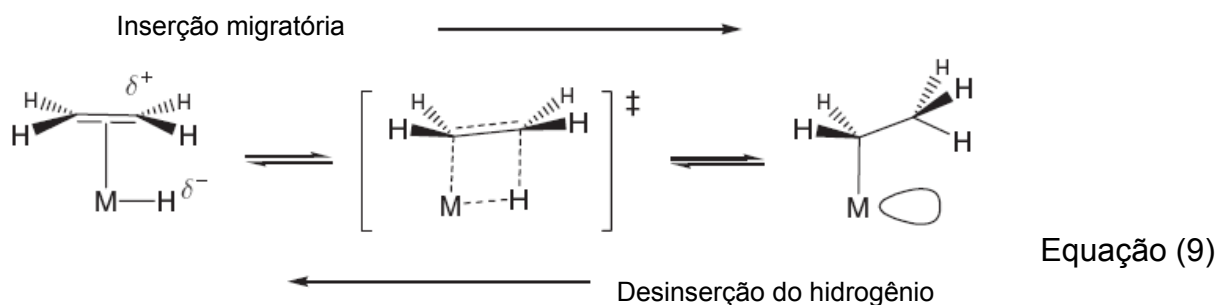
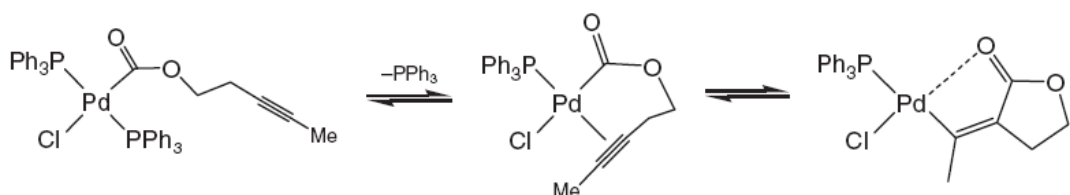


FIGURA 1.6: Adição do ligante etileno seguido pela inserção migratória.

Um alceno e um hidreto geralmente reagem através de uma migração do ligante hidreto para o alceno coordenado, como mostrado na Equação (9). A reação para trás é chamada de desinserção de hidrogênio e normalmente é bastante favorável, se houver um orbital *cis* vazio para o ligante alquil.



A equação (10) ilustra uma inserção migratória intramolecular de um acil com um alcino para gerar um sistema anel lactona.



Um ponto fundamental para reações de desinserção é que o metal deve ter um orbital vazio que é *cis* ao grupo que está fazendo a reação. Alternativamente, deve haver um *cis*-ligante lábil que pode facilmente dissociar e abrir um orbital vazio para permitir a desinserção.

1.4.1.2 - Mecanismos de Catálise de Hidrogenação^{39, 42, 43}

A hidrogenação é uma das mais simples reações catalíticas que faz uso dos quatro tipos de reações principais (associação/dissociação de ligante, adição oxidativa/eliminação redutiva, hidrogenólise/ativação de H₂ heterolítico, e inserções migratórias). O catalisador de Wilkinson, [RhCl(PPh₃)₃], e as variantes relacionadas, têm sido extensivamente estudados e representam um excelente ponto de partida para a análise de várias etapas dos mecanismos catalíticos. As propostas de mecanismo geralmente aceitas para o catalisador de Wilkinson são mostrados na FIGURA 1.7. A perda de PPh₃ do complexo [RhCl(PPh₃)₃] saturado é fácil e as espécies tri-coordenadas, [RhCl(PPh₃)₂], são quase 900 vezes mais

reativas para H₂ em relação ao complexo tri-fosfínico de partida. A etapa determinante da velocidade, no entanto, é a coordenação do alceno ou a inserção migratória do alceno e hidreto para produzir o intermediário Rh-alquil.

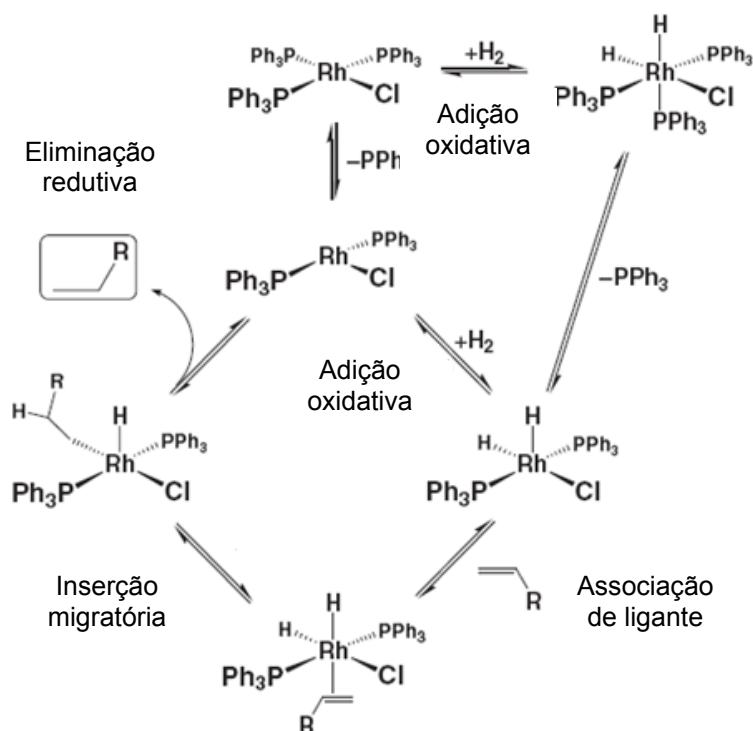


FIGURA 1.7: Ciclo de hidrogenação proposto para o catalisador de Wilkinson, [RhCl(PPh₃)₃].

Todos os catalisadores de hidrogenação que operam através da adição oxidativa de H₂ ao centro metálico para produzir um dihidreto têm mecanismos semelhantes. O alceno pode já estar coordenado ao centro metálico antes da adição oxidativa do H₂, enquanto ainda há um sítio de coordenação vazio disponível para se ligar à molécula de H₂ ao metal. A inserção migratória de um dos ligantes hidreto e alceno coordenados então produz um alquil. Se o alquil é *trans* ao ligante hidreto remanescente, um rearranjo de ligantes tem de ocorrer para orientá-los em posição *cis* um ao outro. A etapa final é a eliminação redutora do ligante alquila e do ligante hidreto restante, seguido de dissociação do produto alceno, saturado.

Catalisadores de rutênio para reações de hidrogenação também podem apresentar alta atividade, mas acredita-se que geralmente operam via ativação heterolítica do hidrogênio por base-assistida. A FIGURA 1.8 mostra como as espécies do catalisador ativo monohidreto [RuHCl(PPh₃)₃] podem ser geradas através de qualquer hidrogenólise (seguido por base de retenção do HCl produzido)

ou clivagem heterolítica do H₂ por base-assistida direta. A FIGURA 1.8 ilustra os dois possíveis caminhos de mecanismos para hidrogenação catalisada por Ru. Eles só diferem pela forma como a molécula de H₂ reage e se coordena ao centro metálico. O caminho hidrogenólise central tem o H₂ ligado ao metal e, em seguida, formando um estado de transição de quatro-centros com o ligante alquil levando à dissociação do alcano saturado e regeneração do catalisador de partida, [RuHCl(PPh₃)₃]. O outro caminho, para o lado esquerdo do ciclo, envolve a clivagem heterolítica de base-assistida do H₂ para dar um complexo aniônico, [RuHCl(alquil)(PPh₃)₂]⁻. A eliminação redutiva do produto alcano leva a um complexo de Ru(0) aniônico [RuCl(PPh₃)₃]⁻, que pode então ser protonado para produzir o catalisador de partida. Esta etapa de protonação é também classificada como adição oxidativa formal de H⁺ ao centro Ru(0) gerando o catalisador de Ru(II)-hidreto. Pode-se argumentar que o mecanismo de hidrogenólise direta é mais atraente porque evita uma eliminação redutiva do complexo aniônico rico em elétrons [RuHCl(alquil)(PPh₃)₂]⁻, que é formado na etapa heterolítica.

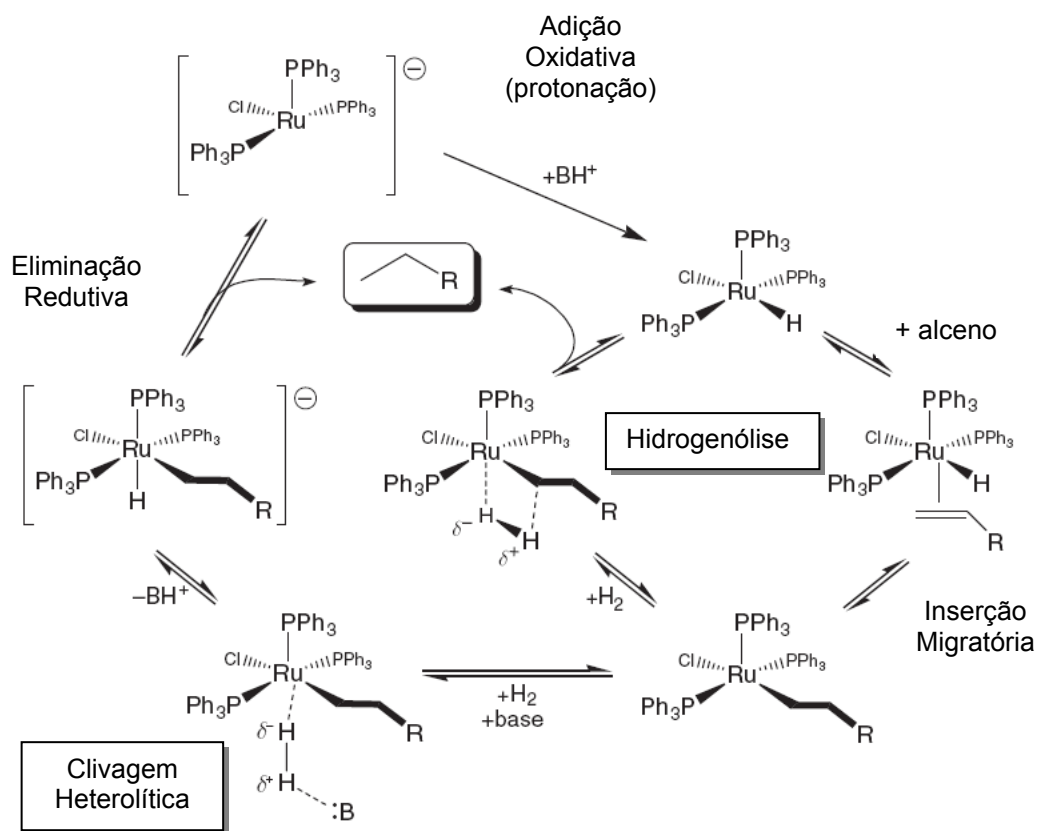


FIGURA 1.8: Mecanismo proposto para a catálise da reação de hidrogenação utilizando complexo de rutênio mostrando hidrogenólise (caminho do centro) e ativação heterolítica de H₂ base-assistida (lado esquerdo).

O último exemplo de ciclo de hidrogenação envolve o que se acredita ser hidrogenólise pura por usar um catalisador de lantanídeo d^0 . Marks e colaboradores relataram a atividade extraordinária do $(Cp^*LuH)_2$ para a hidrogenação de alcenos e alcinos. O complexo monometálico catalisa a hidrogenação do 1-hexeno com um TOF = 120.000 h^{-1} a 1 atm H_2 , 25°C (corrida estimada de baixa temperatura). Este é um dos mais ativos catalisadores de hidrogenação conhecido. Embora Lu(III) tenha uma configuração de $f^{14}d^0$, os elétrons f são energeticamente baixos o suficiente para que eles não participem de reações de adição oxidativa. Assim, a proposta é que o centro Lu ativa H_2 através de um mecanismo de hidrogenólise.

1.4.1.3 - Catalisador de Wilkinson e seus análogos de rutênio^{39, 42, 43}

Um dos sistemas catalíticos mais estudados é o complexo de Rh(I), $[RhCl(PPh_3)_3]$, freqüentemente chamado de catalisador de Wilkinson. Esse importante catalisador hidrogena uma ampla variedade de alcenos e alcinos em pressão de hidrogênio próxima a 1 atm ou menores.

O ciclo dominante para a hidrogenação de alcenos terminais pelo catalisador de Wilkinson envolve a adição do H_2 ao complexo de 16 elétrons $[RhCl(PPh_3)_3]$ (A) para formar o complexo di-hidreto (B) de 18 elétrons. A dissociação do ligante fosfina em (B) resulta na formação do complexo (C) coordenativamente insaturado que, então, forma o complexo com alceno (D). A transferência do hidrogênio ligado ao átomo de ródio em (D) para o alceno coordenado produz um alquil complexo transiente de 16 elétrons (E). Este complexo captura um ligante fosfina para formar (F), e uma migração de hidrogênio para o carbono resulta na eliminação redutiva do alceno e na formação de (A), que pode, então, repetir o ciclo (FIGURA 1.9).

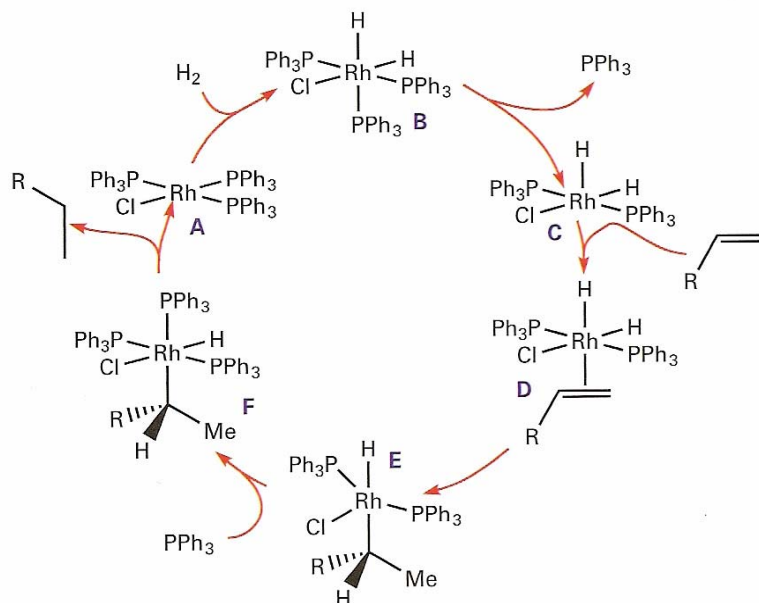


FIGURA 1.9: Ciclo catalítico da hidrogenação de alcenos terminais pelo catalisador de Wilkinson.

O catalisador de Wilkinson é altamente sensível à natureza do ligante fosfina e do substrato alceno. Complexos análogos com ligantes alquil fosfinas são inativos, presumivelmente porque estão mais fortemente ligados ao átomo metálico e não se dissociam facilmente.

O catalisador de Wilkinson é utilizado em síntese orgânica em escala de laboratório e na produção de substâncias químicas de alto valor agregado. Catalisadores semelhantes de Rh(I) com fosfina quiral têm sido desenvolvidos para sintetizar produtos opticamente ativos através de reações enantiosseletivas.

O complexo $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, primeiramente reportado por Vaska e Diluzino em 1946, citado em 2003 por Sizova *et al*²⁵, tem sido amplamente usado como catalisador devido à sua facilidade de preparação, propriedade de estabilidade ao ar e facilidade nas reações de substituição. Este complexo de rutênio neutro mostrou boas propriedades catalíticas em um número de reações catalíticas homogêneas como migração das ligações C=C, hidrogenação de olefinas, aldeídos, cetonas, aldeídos α,β -insaturados, nitroarenos, N- e S-heterocíclicos e hidroformilação de alcenos. Devido a essas propriedades, muito interesse tem sido dado ao $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ para ser usado como catalisador ou como material de partida para preparação de muitos outros complexos de Ru(II)²⁵.

1.4.2 – Química verde

A procura de tecnologias “limpas” ou “verdes” funde com a procura por sistemas catalíticos que ativam agentes oxidantes (como o O_2) e agentes redutores (como o H_2) por substituição de rotas orgânicas clássicas empregando quantidades estequiométricas de reagentes inorgânicos. Quantidades estequiométricas de oxidantes metálicos como crômio (VI) e compostos de manganês ou redutores metálicos (Na, Mg, Fe, Zn) e hidretos metálicos ($NaBH_4$ e $LiAlH_4$) são ainda comumente usados, apesar da formação de grande quantidade de resíduos tóxicos e perigosos. Dentro deste cenário, o uso de reações catalisadas é muito atrativo, por minimizar os perigos na manufatura da química fina.

Tentativas de melhorar a recuperação e reciclagem do catalisador incluem o uso de sistemas bifásicos ou a imobilização de catalisadores em sólidos. Complexos metálicos ancorados geralmente requerem modificações químicas no suporte e nos ligantes, que podem decididamente afetar a atividade catalítica do catalisador. Para esses sistemas, os suportes mais comuns utilizados são a sílica, alumina e carbono, e a separação do produto é geralmente alcançada por um método físico como filtração ou simples centrifugação. No entanto, quando o tamanho do suporte decresce, a separação se torna uma tarefa difícil. Por exemplo, em sistemas compostos de sólidos muito finos, a filtração simples torna-se uma ferramenta ineficiente para realizar o isolamento do produto.

1.4.3 - Catalisador

Um catalisador é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, mas ele próprio não é consumido. Os catalisadores são amplamente utilizados na natureza, na indústria e no laboratório e estima-se que contribuam com 1/6 do valor de todos os bens manufaturados nos países industrializados. Por exemplo, uma etapa chave na produção de um dos produtos químicos industriais dominantes, o ácido sulfúrico, é a oxidação catalítica do SO_2 a SO_3 .

Os catalisadores são classificados como homogêneos se estiverem presente na mesma fase que os reagentes. Normalmente isto significa que eles estão presentes como solutos em uma mistura reacional líquida. Os catalisadores são heterogêneos se estiverem presente em uma fase diferente daquela dos reagentes. Isto significa que eles estão presentes como sólidos e os reagentes se apresentam como gases ou em solução⁴³.

Catalisadores inorgânicos também são usados para produção das principais substâncias químicas orgânicas e derivados de petróleo como combustíveis e plásticos polialcenos. Os catalisadores desempenham um papel crescente na busca de um meio ambiente mais limpo, tanto através da destruição de poluentes como pelo desenvolvimento de processos industriais mais limpos e que formem menos produtos secundários indesejados.

Uma reação catalítica é mais rápida do que a versão não-catalisada da mesma reação, uma vez que os catalisadores fornecem um caminho de reação diferente, com uma energia de ativação menor. Um catalisador aumenta a velocidade dos processos introduzindo novos caminhos com energias de Gibbs de ativação menores. O novo caminho introduzido pelo catalisador muda o mecanismo da reação para outro, com forma diferente, e com um máximo de energia menor. Entretanto, um ponto igualmente importante é que não ocorre, no ciclo, intermediários catalíticos estáveis ou não-lábeis. Da mesma forma, o produto deve ser liberado numa etapa termodinamicamente favorável⁴².

A essência da catálise é um ciclo de reações que consome os reagentes, forma os produtos e regenera a espécie catalítica. Um exemplo simples de um ciclo catalítico envolvendo um catalisador homogêneo é a isomerização do 3-hidroxiopropeno (álcool alílico, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$) a propanal ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) com o catalisador $[\text{CoH}(\text{CO})_3]$ (FIGURA 1.10)⁴².

A primeira etapa é a coordenação do reagente ao catalisador. Este complexo isomeriza na esfera de coordenação do catalisador, libera o produto e regenera o catalisador.

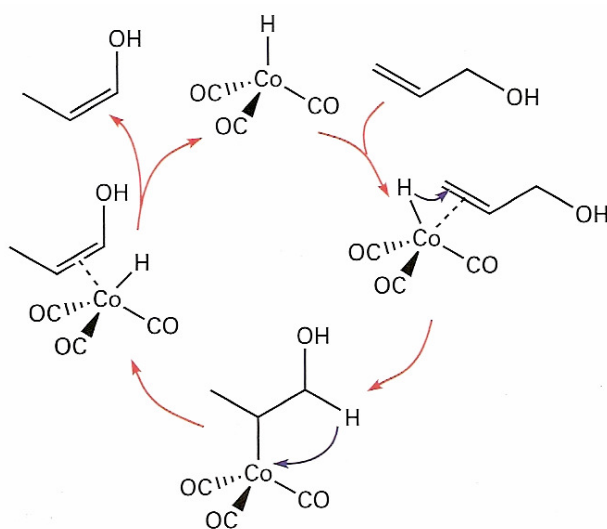


FIGURA 1.10: Ciclo catalítico para a isomerização do propeno-3-ol em propanal²²

Dois testes rigorosos para qualquer mecanismo proposto são: a determinação das leis de velocidade e a elucidação da estereoquímica.

Um catalisador altamente ativo, que resulte numa reação rápida mesmo em baixas concentrações, apresenta uma alta frequência de rotação (*turnover frequency* – TOF (h^{-1})). A frequência de rotação é comumente usada para indicar a eficiência de um catalisador e pode ser calculada pela fórmula a seguir^{44, 45}:

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = n_{\text{prod}} / (n_{\text{cat}} \times t)$$

n_{prod} = número de mols do produto, n_{cat} = número de mols do catalisador e t = tempo (horas).

Em catálise heterogênea, a velocidade da reação é expressa em termos da velocidade de transformação numa quantidade de produto e a concentração do catalisador é substituída pela quantidade presente.

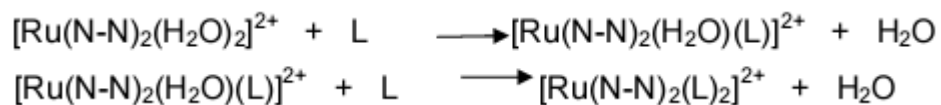
Um catalisador seletivo produz uma proporção elevada do produto desejado com quantidades mínimas de produtos secundários⁴⁴. Na indústria há um grande interesse econômico no desenvolvimento de catalisadores seletivos. Por exemplo, quando se usa prata metálica para catalisar a reação de eteno com oxigênio a fim de produzir óxido de etileno, a reação é acompanhada pela formação de CO_2 e de H_2O , que é termodinamicamente favorecida, mas indesejável. Esta falta de seletividade aumenta o consumo de eteno e, por isso, os químicos estão constantemente em busca de um catalisador mais seletivo para a síntese do óxido de etileno.

1.5 – Estudos cinéticos

A partir de estudos cinéticos pode-se identificar a espécie catalítica e definir o mecanismo envolvido no processo. Em alguns casos o catalisador propriamente dito pode ser o produto de um processo de isomerização que antecede o processo catalítico. Por estas razões, há grande interesse em estudar a cinética de substituição envolvendo complexos, complementando assim estudos da elucidação da atividade catalítica em processos de hidrogenação de alcenos, por exemplo.

Estudos cinéticos de substituição têm sido de grande interesse na área catalítica, pois podem indicar a reatividade dos catalisadores. É importante conhecer como elas ocorrem; em que velocidade; em que temperatura podem ser favorecidas;

qual o mecanismo. Este tipo de estudo foi observado em compostos de Ru(II) com o ligante aqua, o qual pode ser substituído rapidamente⁴⁶.



Sendo N-N = 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina; L = acetonitrila e piridina.

Queiroz *et al*⁴⁷ relataram que compostos tais como *cis*-[RuCl₂(dppb)(py)₂], *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)] apresentam atividades catalíticas em processos de hidrogenação de iminas, em metanol. Neste processo, reconhece-se que a dissociação de um cloreto, gerando espécie iônica, desempenha papel importante. A condutividade destes compostos encontra-se como 84,5 ohm⁻¹cm²mol⁻¹ em MeOH e 80,2 ohm⁻¹cm²mol⁻¹ em MeNO₂. As faixas aceitas para eletrólitos 1:1 em MeOH é 80-115 e 75-95 ohm⁻¹cm²mol⁻¹ em MeNO₂, sugerindo considerável dissociação para os compostos acima, nos solventes mencionados. Ademais deste fato, foi detectado também que estes compostos permitem a dissociação, bastante rápida, do cloro *trans* ao átomo de fósforo (efeito *trans*), dando origem a compostos do tipo [RuCl(L)(dppb)(N-N)]⁺.



CAPÍTULO II - OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

Em função da grande aplicabilidade e do crescente interesse na obtenção de complexos contendo fosfinas e piridinas, este projeto tem por finalidade unir as propriedades, eletrônicas e estéricas das fosfinas com as características estruturais potencialmente promissoras dos ligantes píridínicos e o uso dos mesmos em reações de hidrogenação do cicloexeno usando hidrogênio molecular. O objetivo principal deste trabalho é a verificação do mecanismo de hidrogenação de substratos orgânicos, por compostos do tipo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂], *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)], *trans*-[RuCl₂(dppb)(N)₂], *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] e *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] [PPh₃ = trifenilfosfina e P-P = bifosfinas; N = piridinas e seus derivados e N-N = bipyridinas e seus derivados].

Para alcançar este objetivo teremos como etapas para o desenvolvimento do projeto:

- 1) Obter os complexos *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] [(P-P) = 1,3-bis(difenilfosfina)propano (dppp), 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe), bis(difenilfosfina)metano (dppm) e N-N = 2,2'-bipiridina ou 1,10-fenantrolina], realizar estudos de cinética de substituição e verificar suas potencialidades catalíticas em reações de hidrogenação;
- 2) Obter os complexos *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂], *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)], *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)(N)₂] [N=piridina e derivados; N-N = 2,2'-bipiridina e seus derivados], e realização de reações de hidrogenação com os mesmos, usando como substrato o cicloexeno, por exemplo.

Com este procedimento acreditamos ser possível estabelecer o mecanismo de hidrogenação para estes tipos de compostos, onde poderá ser viável concluir se o processo ocorre via dissociação do cloreto, ou do ligante N-Heterocíclico, já que excluímos, *a priori*, a possibilidade da dissociação da fosfina do complexo, por ser este um ligante mais forte que os demais e bidentado em alguns casos. Isto será também verificado no decorrer do trabalho. Pretende-se também verificar se o rendimento das reações de hidrogenação é dependente da basicidade do ligante N-Heterocíclico presente nos complexos.



CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Obtenção da atmosfera inerte: Argônio

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

3.2 - Solventes

Todos os solventes utilizados, Synth P.A. ou Merck P.A., foram submetidos à purificação prévia, segundo métodos usuais da literatura⁴⁸. Os principais solventes utilizados foram: acetona, diclorometano, éter etílico, etanol, metanol, benzeno e hexano. Os solventes deuterados utilizados foram CDCl₃ e D₂O.

3.3 – Reagentes químicos em geral

Perclorato de tetrabutilamônio (PTBA), de procedência Fluka, foi utilizado no preparo de soluções 0,1 mol L⁻¹ em diclorometano, com a finalidade de eletrólito para os procedimentos de análise eletroquímica. Os ligantes N-heterocíclicos: 2,2'-bipiridina(bipy), 1,10-fenantrolina(fen), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me-bipy), di-2-piridilcetona (dpk), 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeO-bipy), piridina (py), 4-picolina (4-pic), 4-vinilpiridina (4-Vpy), 4-fenilpiridina (4-Phpy), 4-*tert*-butilpiridina (4^t-Bupy), e os ligantes fosfínicos: trifenilfosfina (PPh₃), 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb), 1,3-bis(difenilfosfina)propano (dppp), 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe) e bis(difenilfosfina)metano (dppm), de procedência Aldrich e Fluka foram utilizados sem purificação prévia.

3.4 – Instrumentação e conduta experimental

3.4.1 - Análise elementar

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

3.4.2 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Foi utilizado para obtenção do espectro de absorção na região do infravermelho um espectrofotômetro Bomem-Michelson FT, modelo MB-102 e pastilhas KBr (Merck P.A.) preparadas minutos antes da obtenção dos espectros. As análises foram feitas na proporção 1:100 da amostra / suporte. O KBr foi mantido em estufa 120° C e previamente triturado antes de ser utilizado.

3.4.3 - Medidas eletroquímicas

Foi utilizado para as medidas eletroquímicas o potenciostato / galvanostato Electrochemical Analyzer, modelo BAS 100B. Os eletrodos de trabalho e auxiliar utilizados foram de platina. Os potenciais da voltametria são mencionados em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl (prata / cloreto de prata). As soluções eletrolíticas foram feitas utilizando-se como eletrólito perclorato de tetrabutylamônio (PTBA), em CH₂Cl₂. As concentrações das soluções foram de 0,1 mol L⁻¹ e da ordem de 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ dos compostos a serem analisados.

3.4.4 - Banho termostático com circulação/demanda de água:

Gabinete construído em aço inox AISI 304 com pintura anti-corrosiva, cuba e fundo falso em aço inox AISI 304 polido, bomba de água com circulação, controle de temperatura micro-processado digital, sensor de temperatura PT 100, resistência blindada em aço inox e sistema de refrigeração por compressor hermético, da SOLAB.

3.4.5 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN):

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ¹H, ¹³C e ³¹P foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DRX 400 MHz e/ou ARX 200 MHz pertencentes ao departamento de química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Todas as amostras foram preparadas em atmosfera inerte e os espectros obtidos à temperatura ambiente. Na obtenção dos espectros de fósforo, utilizou-se diclorometano como solvente na presença de um tubo capilar com água deuterada (D₂O).

3.4.6 - Condutimetria

Nas medidas de condutividade molar utilizou-se um aparelho Modelo CDM230 marca Meter Lab. As soluções foram preparadas em CH₂Cl₂ ou em acetona, em concentrações 1,0x10⁻³ mol L⁻¹.

3.4.7 – Cromatografia em fase gasosa

Os cromatogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo GC-17A com detector de ionização por chama (GC-FID) acoplado a uma interface gráfica, Software Shimadzu GC-Glass versão 2.0. Foi utilizada coluna capilar de baixa polaridade (DB-5), com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro, de procedência J&W Scientific.

3.4.8 - Balança

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

3.4.9 - Evaporador Rotatório

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

3.4.10 – Reator para reações de hidrogenação

Utilizou-se um reator Parr modelo 4842 conectado a um módulo de controle de temperatura, rotação e manômetro digital de pressão. O reator é conectado a uma linha de argônio e uma linha de alta pressão de hidrogênio com capacidade de 250 atm (três vezes superior à pressão de um cilindro de 7,5 m³ de hidrogênio).

3.5 – Sínteses dos complexos de rutênio

Todas as sínteses foram realizadas em atmosfera de argônio seguindo técnicas convencionais de Schlenk. Todos os solventes utilizados nas síntese e precipitações foram previamente secos e deaerados em atmosfera de argônio. Logo após a descrição das sínteses de cada complexo seguem-se as caracterizações de cada um.

3.5.1 - Sínteses dos precursores de rutênio

3.5.1.1 – Síntese de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

O complexo foi sintetizado segundo descrito por Stephenson e Wilkinson⁴⁹. Em um balão de duas bocas contendo 50 mL de metanol previamente deaerado foram dissolvidos 0,500 g (1,91 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A solução foi refluxada por 15 minutos sob atmosfera de argônio. A solução foi então resfriada a temperatura ambiente e 2,875 g (10,85 mmol) de trifenilfosfina (PPh_3) foram adicionados, e a mistura reacional foi refluxada por 3 horas. Um sólido marrom cristalino foi obtido, o qual foi separado por filtração, lavado com metanol e seco a vácuo. Rendimento: 0,5 g, (100%)

3.5.1.2 – Síntese de $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$

O complexo foi sintetizado segundo descrito por Caulton⁵⁰. Adicionou-se o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1,10 g; 1,15 mmol) e um equivalente de dppb (0,49 g; 1,15 mmol) em diclorometano (20 ml) previamente deaerado, sob agitação magnética constante. A adição da bifosfina foi realizada lentamente para não ocasionar a formação de um precipitado durante a reação que é o início da formação do complexo binuclear $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(\mu\text{-dppb})]$. Após a completa adição da bifosfina, manteve-se a reação sob agitação por 30 min. O complexo foi precipitado com etanol e lavado abundantemente com hexano. Rendimento: 1,05 g (95%).

3.5.2 – Síntese dos complexos

3.5.2.1 - Síntese dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$, N-N = bipy, fen, Me-bipy, dpk e MeO-bipy⁵¹

Em um Schlenk contendo de 2 mL de diclorometano previamente deaerado foram dissolvidos 0,100 g (0,1 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$. Em seguida foram adicionados 0,11 mmol de ligante N-heterocíclico. A mistura reacional foi mantida sob agitação e atmosfera de Ar por aproximadamente 30 minutos. O volume da solução foi reduzido para aproximadamente 0,5 mL e éter etílico deaerado foi utilizado para precipitar o complexo. Este foi filtrado e seco a vácuo. Rendimento: (80-90%)

3.5.2.2 - Síntese do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{bipy})]$

Em um Schlenk contendo 30 mL de diclorometano previamente deaerado foram dissolvidos 0,126 g (0,014 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{PPh}_3)_2]$ e refluxados por 15 minutos, sob atmosfera de Ar. Em seguida, deixou esfriar a solução e adicionaram-se 0,068 g (0,022 mmol) de *bis*(difenilfosfina)metano. A mistura reacional foi refluxada por 12 horas, no escuro. Após este período a solução foi resfriada e utilizou-se éter etílico previamente deaerado para precipitar o complexo. Foi obtido, porém uma mistura de isômeros (*cis* e *trans*). Para obtenção do isômero *cis* adicionou-se 50 mL de benzeno previamente deaerado e deixou-se sob agitação por 30 minutos ainda no escuro. A solução apresentou um precipitado que foi separado por filtração à vácuo na capela, e em seguida o filtrado foi precipitado com 50 mL de éter etílico, filtrado à vácuo e lavado com hexano a quente, ainda em ausência de luz. Rendimento: 0,082g (65%)

3.5.2.3 - Síntese dos complexos *trans*- e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$

O complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$ foi obtido pelo refluxo de 4 horas do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]$ (0,16 mmol) com o ligante 1,3-bis(difenilfosfina)propano (0,20 mmol) em 20 mL de diclorometano previamente deaerado. O complexo foi precipitado com éter etílico deaerado, filtrado e seco à vácuo. Tendo obtido o composto *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$, adicionou-o em um Schlenk contendo 30 mL de mistura (1:1) de diclorometano e benzeno previamente deaerados. A mistura reacional foi refluxada por 3 dias. Após este período a solução

foi resfriada, seu volume foi reduzido a aproximadamente 2 mL e foi utilizado éter etílico previamente deaerado para precipitá-lo. Este foi filtrado, lavado com hexano à quente e seco a vácuo. Rendimento: (65%)

3.5.2.4 - Síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)]

Em um Schlenk contendo uma mistura de 30 mL de diclorometano e 10 mL de benzeno previamente deaerado foram dissolvidos 0,150 g (0,17 mmol) de *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(bipy)]. Em seguida foram adicionados 0,109 g (0,27 mmol) de 1,3-*bis*(difenilfosfina)propano. A mistura reacional foi refluxada por 3 dias em Schlenk fechado. Após este período a solução foi resfriada e foi utilizado éter etílico previamente deaerado para precipitar o complexo. Este foi filtrado e seco a vácuo. Rendimento: 0,130g (~85%).

3.5.2.5 - Síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(fen)]

Em um Schlenk contendo 30 mL de diclorometano previamente deaerados foram dissolvidos 0,127 g (0,018 mmol) de [RuCl₂(fen)(PPh₃)₂] e deixado em refluxo e atmosfera de Ar por 15 minutos. Em seguida, após esfriar a solução foram adicionados 0,068 g (0,021 mmol) de *bis*(difenilfosfina)etano. A mistura reacional foi refluxada por 12 horas, no escuro. Após este período a solução foi resfriada e utilizou-se éter etílico previamente deaerado para precipitar o complexo. Foi obtido, porém uma mistura de isômeros. Para obtenção do isômero *cis* adicionou-se 50 mL de benzeno previamente deaerado e deixou-se sob agitação por 30 minutos. O solução apresentou um precipitado que foi separado por filtração à vácuo na capela, e em seguida o filtrado foi precipitado com 50 mL de éter etílico, filtrado à vácuo e lavado com hexano à quente. 0,080g (~65%)

3.5.2.6 - Síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)]

Em um Schlenk contendo de 30 mL de diclorometano previamente deaerado foram dissolvidos 0,100 g (0,014 mmol) de [RuCl₂(fen)(PPh₃)₂]. Em seguida foram adicionados 0,0453 g (0,014 mmol) de 1,2-*bis*(difenilfosfina)etano. A mistura reacional foi refluxada por 3 dias. Após este período a solução foi resfriada, foi utilizado éter etílico para precipitar o complexo e o complexo vermelho formado foi lavado com hexano à quente. Este foi filtrado e seco a vácuo. Rendimento: 0,087 g (80-90%)

3.5.2.7 - Síntese do complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)]

Em um Schlenk contendo uma mistura de 30 mL de diclorometano e 10 mL de benzeno previamente deaerado foram dissolvidos 0,184 g (0,184 mmol) de [RuCl₂(fen)(PPh₃)₂]. Em seguida foram adicionados 0,114 g (0,276 mmol) de 1,3-*bis*(difenilfosfina)propano. A mistura reacional foi refluxada por 3 dias. Após este período a solução foi resfriada e foi utilizado éter etílico para precipitar o complexo, um sólido vermelho. Este foi filtrado e seco a vácuo. Rendimento: 0,136 g (~75%).

3.5.2.8 - Síntese dos complexos de fórmula [RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂], N = py, 4-pic, 4-Vpy e 4-Phpy⁵¹

Em um Schlenk contendo de 5 mL de diclorometano previamente deaerado foram dissolvidos 0,100 g (0,1 mmol) de [RuCl₂(PPh₃)₃]. Em seguida foram adicionados 0,5 mmol de ligante piridinico. A mistura reacional foi mantida sob agitação e atmosfera de Ar por aproximadamente 1 hora. Após este período reduziu-se o volume da solução para aproximadamente 1,5 mL e éter etílico deaerado foi utilizado para precipitar o complexo (no caso da síntese com o ligante 4-Phpy foi utilizado hexano deaerado para precipitar). Este foi filtrado e seco a vácuo. Rendimento: 80-85%

3.5.2.9 - Síntese do complexo *trans*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂]⁵¹

Em um Schlenk contendo de 40 mL de metanol previamente deaerado e aquecido foram dissolvidos 0,200 g (0,2 mmol) de [RuCl₂(PPh₃)₃]. Em seguida foram adicionados 0,4 mmol do ligante 4^t-Bupy previamente dissolvido em 3 mL de MeOH deaerado. A mistura reacional foi mantida sob refluxo e atmosfera de Ar por aproximadamente 4 horas. Após este período reduziu-se o volume da solução para aproximadamente ½ do volume reacional e deixou-a 24 horas em geladeira para precipitação. O precipitado foi filtrado, lavado com éter etílico e pentano e seco a vácuo. Rendimento: 0,185 g (95%)

3.5.2.10 – Síntese dos complexos de fórmula *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)], (N-N) = bipy, fen, 4,4'-Me-bipy, dpk e MeO-bipy⁴⁷

Adicionou-se o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (0,1 g; 0,12 mmol) em 20 mL de diclorometano previamente deaerado. Em seguida, adicionou-se o ligante (N-N) em pequeno excesso (0,14 mmol), em uma proporção 1:1,2. A

mudança da coloração da solução foi imediata, de verde para vermelha. A reação foi mantida sob agitação, atmosfera de argônio, refluxo por 48 horas, o volume foi reduzido para aproximadamente 5 mL de solução e éter etílico previamente deaerado foi utilizado para a precipitação do complexo, como descrito por Queiroz *et al*¹³. Rendimento: ~83%.

3.5.2.11 – Síntese dos complexos de fórmula *trans*-[RuCl₂(dppb)(N)₂], N = py, 4-pic, 4-Vpy e 4^t-Bupy⁴⁷

Em um Schlenk contendo de 20 mL de diclorometano previamente deaerado foram dissolvidos 0,100 g (0,1 mmol) de [RuCl₂(dppb)(PPh₃)]. Em seguida foi adicionado o ligante (N) (0,2 mmol). A mistura reacional foi mantida sob atmosfera de Ar, agitação e refluxo por aproximadamente 48 horas. Após este período reduziu-se o volume da solução para aproximadamente 1/3 do volume reacional e o sólido desejado foi precipitado com hexano. Este foi filtrado, lavado com hexano quente e seco a vácuo. Rendimento: ~85%.

3.5.2.12 – Síntese do complexo de fórmula *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-Phpy)₂]⁴⁷

Em um Schlenk contendo de 20 mL de diclorometano previamente deaerado foi dissolvido 0,100 g (0,1 mmol) de [RuCl₂(dppb)(PPh₃)]. Em seguida foi adicionado o ligante (4-Phpy) (0,2 mmol). A mistura reacional foi mantida sob atmosfera de Ar por aproximadamente 4 horas. Após este período reduziu-se o volume da solução para aproximadamente 1/3 do volume reacional e o sólido desejado foi precipitado com acetona, em banho de gelo. Este foi filtrado, lavado com éter etílico e seco a vácuo. Rendimento: 95%.

3.6 – Estudos catalíticos

Para os testes catalíticos foram utilizados $6,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ do complexo (catalisador) e 0,34 mol L⁻¹ do substrato (cicloexeno) em 20 mL de diclorometano deaerado⁵¹.

3.6.1 – Preparo da solução

- Em um balão borbulhador contendo diclorometano previamente deaerado, adicionou-se o substrato a ser hidrogenado, cicloexeno.
- Em seguida, adicionou-se o complexo de rutênio, catalisador.
- Após solubilização total do complexo, iniciou-se a transferência da mistura para o reator previamente deaerado, com o auxílio de um *tygon* limpo.
- Quando a transferência estava chegando ao fim, interrompeu-a e adicionou-se Et₃N ao balão contendo um pouco de mistura (esta etapa foi realizada apenas para os experimentos contendo base).
- A mistura foi transferida completamente e o reator fechado e lacrado.

3.6.2 – Ajuste das condições da reação: Reator de aço inox

- Passou-se H₂, três vezes pela linha montada para hidrogenação, para retirar todo oxigênio que estivesse contido nela.
- Em seguida, passou-se H₂, três vezes pelo reator para retirar o argônio contido dentro dele.
- Pressurizou-se o reator com o volume de 51 psi, fixou-se a temperatura em 80°C e a agitação constante em torno de 100 rpm.

Os produtos das reações catalíticas foram analisados por cromatografia gasosa.

3.7 – Cromatografia gasosa

3.7.1 – Curva de Calibração

Para a construção da curva de calibração foram utilizadas amostras padrões dos analitos a serem estudados, de procedência Aldrich (cicloexeno) e Mallinckhodt (cicloexano).

Foram realizadas injeções teste com soluções padrões de cada composto para determinar o tempo de retenção de cada analito e a rampa gradiente de eluição utilizada para separação das amostras.

O tempo de retenção determinado para o substrato cicloexeno foi de 2,00 minutos, o do produto cicloexano foi de 1,70 minutos e o do padrão interno de 7,54 minutos. A rampa gradiente determinada foi: temperatura inicial de 50° C, durante 5 minutos; subida da temperatura de 5 em 5° C até 250° C, permanecendo estável em 250° C por mais 5 minutos.

3.7.1.1 – Preparo das amostras

Foi preparada uma amostra, com a mais alta concentração a ser utilizada para o preparo da curva, e a partir dela foram realizadas sucessivas diluições para o preparo das outras amostras. Cinco amostras foram preparadas com concentrações de $2,5 \times 10^{-2}$, $5,0 \times 10^{-2}$, $7,5 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-1}$ e $1,25 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹ (mãe), sendo que cada amostra foi preparada com concentrações iguais de cicloexano e cicloexeno. Os coeficientes de variação foram calculados a partir da média das três injeções para cada ponto.

A partir da curva de calibração do cicloexano foi possível obter os valores de coeficiente linear (0,1048) e angular da reta (6,9179) e coeficiente de regressão linear (0,9869). A partir da curva de calibração do cicloexeno foi possível obter o coeficiente linear (0,1334) e angular da reta (6,8303) e coeficiente de regressão linear (0,9952), segundo a equação da reta, a seguir.

$$Y = a + bx$$

Onde, a = coeficiente linear, b = coeficiente angular, Y = área e x = concentração

3.7.1.2 – Padronização interna (PI)

Foi feita a padronização interna, utilizando-se hexadecano como padrão em uma concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Utiliza-se um padrão interno para o qual deve ser escolhida uma substância que não deve ser um dos prováveis produtos da catálise. É normalmente incorporada à solução da amostra antes da injeção no cromatógrafo. Isto é especialmente aconselhável quando alta precisão é necessária, pois o padrão interno sofre as mesmas condições da substância de interesse durante a corrida cromatográfica^{52, 53}.

Pequenos desvios de tempo de retenção e na sensibilidade do detector, que ocorrem entre corridas diferentes em um mesmo dia de trabalho, são corrigidos¹⁶. Uma das grandes utilidades de um padrão interno está nos casos em que o analito não é estável para armazenamento sob a forma de padrão, dificultando portanto seu uso como padrão externo, ou ainda quando é difícil de ser encontrado como padrão ou este apresenta preços proibitivos. Dessa forma reduz os erros devidos à variações no volume de injeção, o que representa um problema maior em cromatografia gasosa⁵².

O cálculo da padronização interna foi feito segundo a equação:

$$V_C = A_a / A_{PI}$$

V_C = valor corrigido, A_a = área do analito e A_{PI} = área do padrão interno

3.7.1.3 – Limite de quantificação (LQ)⁵⁴

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração de um analito numa amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis ao método analítico a ser desenvolvido. De acordo com a ICH (*International Conference on Harmonization*), o limite de quantificação pode ser expresso pela relação de 10:1 sinal : ruído. Porém, outros órgãos afirmam que este procedimento de determinação não é indicado, uma vez que o nível de ruído é diferente entre os detectores. Desta forma, o método mais recomendado é o preparo de uma amostra de concentração conhecida, sucessivamente diluída e analisada, até que a determinação de sua concentração, pelo sinal instrumental, não esteja dentro do intervalo de variação permitido para o método.

Para este trabalho o valor de LQ encontrado foi $0,005 \text{ mol L}^{-1}$.

3.7.1.4 – Limite de detecção (LD)⁵⁴

O limite de detecção (LD) é a menor concentração que pode ser detectada do analito, através de um método proposto. De acordo com a ICH, o limite de detecção pode ser expresso pela relação de 3:1 sinal/ruído.

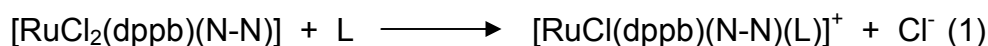
Para este trabalho o valor de LD encontrado foi $0,0005 \text{ mol L}^{-1}$.

3.8 – Estudos cinéticos

Os estudos cinéticos foram realizados da seguinte maneira:

- Utilizou-se um potenciostato/galvanostato Electrochemical Analyzer, modelo BAS 100B, o mesmo que foi utilizado para os estudos eletroquímicos.

As reações de substituição do tipo:



foram estudadas sob condições de pseudo-primeira ordem. Para se obter os valores de constantes observadas (k_{obs}), fixou-se a temperatura em 20°C e a concentração do complexo em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, variando-se a concentração do ligante L (neste caso piridina e 4-picolina: 2, 5, 10, 15 e 20 vezes em relação à concentração do complexo), obtendo-se os valores pelo coeficiente angular da reta obtida do gráfico $\ln(C_\infty - C_t)$ versus t , onde o coeficiente angular = $-k_{\text{obs}}$, da equação $\ln(C_\infty - C_t) = \ln a - k_{\text{obs}}t$; (exemplo FIGURA 4.19). No qual foram usadas as seguintes expressões de velocidade:

$$[]_o \propto (C_\infty - C_o) ; []_o = X(C_\infty - C_o) \quad (2)$$

$$[] \propto (C_\infty - C_t) ; [] = X(C_\infty - C_t) \quad (3)$$

onde C = corrente e X = constante de proporcionalidade.

Substituindo a equação (3) na equação de velocidade integrada para reações de primeira ordem (5), teremos:

$$\ln[] - \ln[]_o = -kt \quad (4)$$

$$\ln(C_\infty - C_t) - \ln(C_\infty - C_o) = -kt \quad (5)$$

$$\ln(C_\infty - C_t) = \ln(C_\infty - C_o) - kt \quad (6)$$

- Para se obter o valor da constante de velocidade (k_v), plotou-se os valores de k_{obs} , obtidos anteriormente, em um gráfico de k_{obs} versus $[L]$, onde coeficiente angular = k_v , da equação $k_{\text{obs}} = k_v[L]$, e $[L]$ = concentração de piridina ou 4-picolina; (exemplo FIGURA 4.20).
- Para se obter o valor da energia de ativação (E_a), fixou-se a concentração do complexo e do ligante L, variando-se a temperatura (10, 15, 20 e 25°C), obtendo-se, pelo gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T(\text{K})$, o coeficiente angular = $-E_a/R$ e o coeficiente linear

= $\ln A$, da equação $\ln k_{\text{obs}} = \ln A - E/RT$, obtida à partir da equação de Arrhenius ($k = A \cdot e^{-E_a/RT}$) (ex: FIGURA 4.21 (a)),

Onde, k = constante de velocidade; A = constante pré-exponencial (depende, dentre outros, da área de contato entre o complexo e o ligante substituinte); E_a = Energia de ativação; R = constante dos gases; T = Temperatura;

- Para se obter os valores de entropia de ativação (ΔS^\ddagger), entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) e energia livre de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger), fixou-se a concentração do complexo e do ligante L , variando-se a temperatura em 10, 15, 20 e 25°C (exemplo FIGURA 4.21 (b)).

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

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{f k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \quad (7)$$

k = velocidade específica;

T = temperatura absoluta (K);

f = coeficiente de transmissão, suposto unitário;

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

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

R = constante dos gases ($1,9872 \text{ cal.K}^{-1}$);

ΔS^\ddagger = entropia de ativação;

ΔH^\ddagger = entalpia de ativação.

- Os valores de ΔS^\ddagger também foram obtidos através da equação de Eyring (7), ou através do coeficiente linear do gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$.

$$\ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} = A \quad (8)$$

- A partir dos valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger , a energia livre de ativação, ΔG^\ddagger , pode ser calculada diretamente através da equação:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (9)$$



**CAPÍTULO IV - RESULTADOS E
DISCUSSÃO**

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterizações dos complexos

4.1.1 – Complexos de rutênio (II) com fórmula geral *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)] (onde N-N= 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (fen), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me-bipy), di-2-piridilcetona (dpk) e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeO-bipy))

As condutividades molares dos compostos foram obtidas a partir de uma solução de concentração 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ do complexo em diclorometano. Os dados de análise elementar confirmam a formação de complexos do tipo [RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)] (TABELA 4.1).

TABELA 4.1: Dados de análises elementares e condutividade molar (μS.cm⁻¹) da série *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)].

Complexos	C%*	H%*	N%*	Condutimetria (μS.cm ⁻¹)**
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (bipy)]	54,04(54,69)	3,94(4,07)	3,20(2,63)	0,97
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (fen)]	63,13(63,23)	4,89(4,49)	3,35(3,04)	1,24
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (Me-bipy)]	62,10(61,92)	4,63(5,39)	3,39(3,57)	2,49
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (dpk)]	53,32(52,89)	3,55(3,91)	4,17(2,47)	2,71
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (MeO-bipy)]	64,09(63,95)	4,35(4,07)	3,18(2,96)	1,16

*Valores calculados entre parênteses; **não-eletrólito – solvente Diclorometano - eletrólito 1:1 (12-77).

Os espectros de infravermelho do ligante e dos complexos foram obtidos na região entre 4000 – 200 cm⁻¹. Nos espectros dos ligantes a banda característica da vibração ν(C=N) foi observada na faixa de 1600-1430 cm⁻¹ ⁵⁵. No espectro dos complexos, observa-se um deslocamento dessa banda indicando a coordenação do rutênio ao nitrogênio piridínico. Novas bandas surgem pela coordenação na região entre 240 – 520 cm⁻¹, características das vibrações ν(Ru - Cl), ν(Ru - P) e ν(Ru -N_{py}). Os estiramentos ν(Ru - Cl) podem ser observados como duas bandas localizadas nas regiões 290 a 230 cm⁻¹, que são características dos estiramentos simétricos e

assimétricos de cloros em posição *cis* coordenados ao rutênio⁵⁶. A nomenclatura *cis* é dada pela geometria dos ligantes cloretos ao redor do átomo de rutênio (FIGURA 4.1). Porém, essa região de baixa frequência não aparece bem definida nos espectros dos complexos sendo, então, de difícil interpretação para a maioria dos casos (TABELA 4.2). Nos casos em que não se podem observar duas bandas e sim uma banda larga, atribuiu-se ao fato de que pela falta de definição do espectro elas se encontrem colapsadas.

TABELA 4.2: Atribuição das bandas características (cm⁻¹) nos espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes bipyridínicos e seus complexos de rutênio (II) da série *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)].

Ligantes/Complexos	$\nu(\text{C-O})^*$ $\nu(\text{C=O})^{**}$	$\nu(\text{C=N}_{\text{py}})$	$\nu(\text{Ru-P})$	$\nu(\text{Ru-N})$	$\nu(\text{Ru-Cl})$
2,2'-bipiridina (bipy)	-	1580 F	-	-	-
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (bipy)]	-	1534 F	499 m	414 f	245 f 237 f
1,10-fenantrolina (fen)	-	1588 F	-	-	-
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (fen)]	-	1552 F	502 m	390 f	257 f (larga)
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me-bipy)	-	1591 F	-	-	-
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (Me-bipy)]	-	1571 F	495 m	406 f	266 f 241 f
di-2-piridilcetona (dpk)**	1682 F	1581 m	-	-	-
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (dpk)]	1656 m	1562 m	499 f	387 f	275 f (larga)
4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeO-bipy)*	1291 F	1586 F	-	-	-
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (MeO-bipy)]	1261 m	1552 m	498 m	408 f	312 f 298 f

Intensidade: Forte (F), média (m) e fraca (f)

Os espectros de RMN ³¹P{¹H}, em CH₂Cl₂, apresentam para todos os complexos, um singlete com deslocamento químico na região de 25 ppm (TABELA 4.3), indicando que os átomos de fósforo são magneticamente equivalentes em

posição *trans* em relação ao outro (FIGURA 4.1). A FIGURA 4.2 mostra, como exemplo, o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{fen})]$.

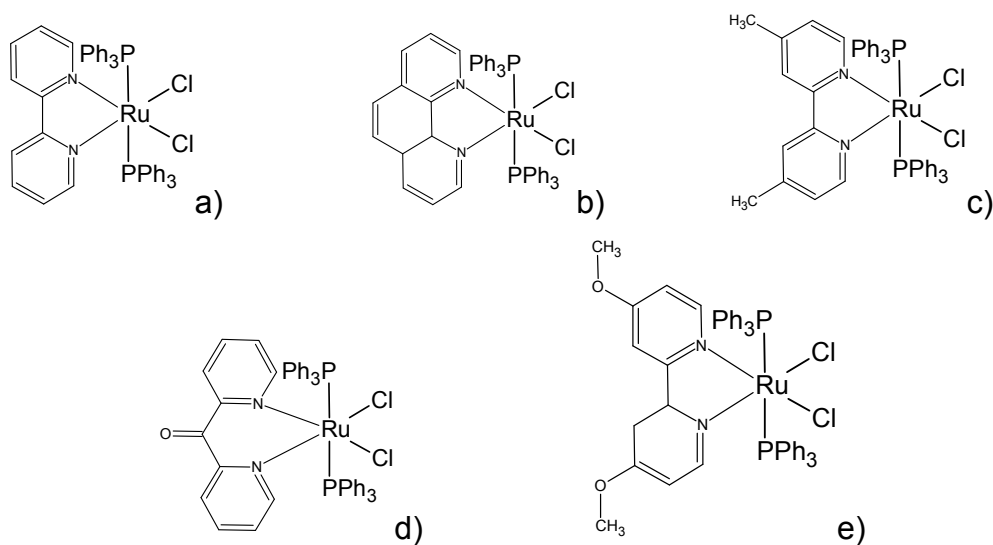


FIGURA 4.1: Estruturas propostas para os complexos: a) *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]$, b) *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{fen})]$, c) *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Me-bipy})]$, d) *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{dpk})]$ e e) *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeO-bipy})]$.

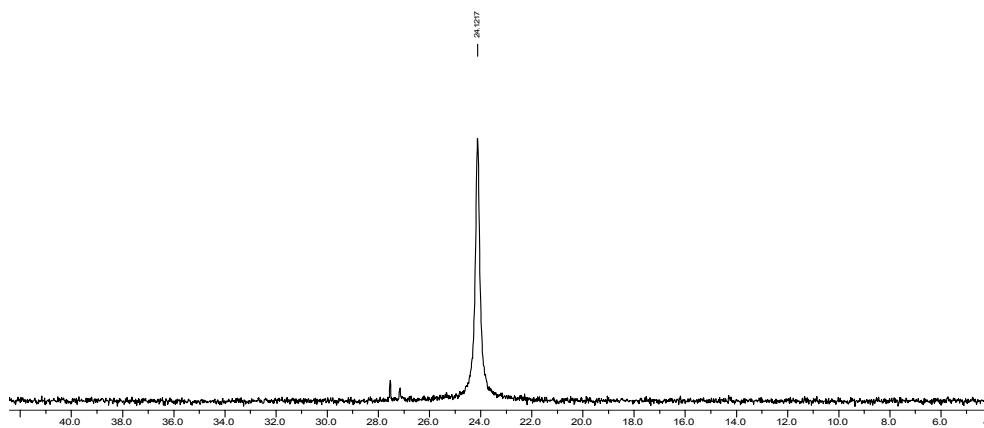


FIGURA 4.2: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{fen})]$, em CH_2Cl_2 .

TABELA 4.3: Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos da série *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$, em CH_2Cl_2 .

Complexos	singleto (δ)
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]$	24,6
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{fen})]$	24,1
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{Me-bipy})]$	25,6
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{dpk})]$	22,7
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeO-bipy})]$	26,7

Os voltamogramas cíclicos mostram para todos os complexos um par redox atribuído à $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$. Os potenciais de oxidação mais positivos fazem referência aos complexos cujo ligante é mais retirador de elétrons, como por exemplo, o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{dpk})]$ ($E_{\text{pa}} = 0,66 \text{ V}$). Já os potenciais menos positivos fazem referência aos complexos cujos ligantes são mais doadores de elétrons, como no caso do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{MeO-bipy})]$ ($E_{\text{pa}} = 0,29 \text{ V}$). O ligante di-2-piridilcetona (dpk) devido à presença do grupo carbonila, que é um grupo fortemente eletronegativo, é um ligante retirador forte de elétrons do centro metálico a que está ligado. Dessa maneira, é mais difícil oxidar o rutênio nesse complexo, ou seja, o potencial de oxidação é mais alto que nos outros complexos. Já no ligante 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeO-bipy) ($\text{pKa} = 5,74$)⁵⁷, a densidade eletrônica está localizada mais próxima dos átomos de nitrogênio fazendo com que esses estejam mais carregados eletronicamente. Isso faz com que este ligante seja mais doador de elétrons para o centro metálico que os demais ligantes da série de complexos. Os complexos obtidos com os demais ligantes da série possuem um potencial de oxidação com valores próximos entre si. No ligante 4,4'-dimetilbipiridina (Me-bipy) ($\text{pKa} = 4,92$)⁵⁷, o grupo metil é um grupo doador de elétrons, porém menos intenso que o grupo metoxi (ligante MeO-bipy), isso pode ser observado pelos valores de pKa de cada ligante. O maior valor de pKa mostra que o ligante é uma base mais forte, ou seja, é mais doador de pares de elétrons. O ligante 1,10-fenantrolina (fen) é estabilizado pelo efeito de ressonância entre os três anéis aromáticos que o constituem, isso o torna um bom retirador de elétrons, porém, o efeito da retrodoação nesse ligante não é tão forte como o efeito retirador do grupo carbonílico. Esse comportamento mostra claramente o efeito das bipyridinas sobre o

centro metálico de rutênio. A FIGURA 4.3, mostra como exemplo dessa série de complexos, os voltamogramas cíclico e de pulso diferencial do complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(fen)].

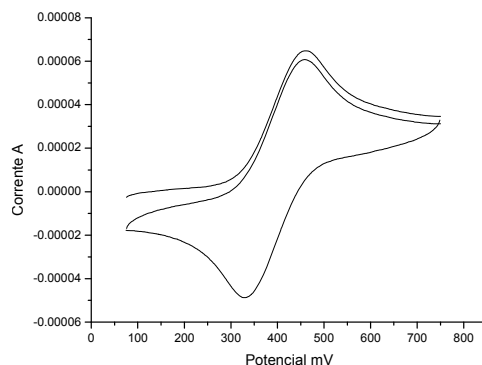


FIGURA 4.3: Voltamograma cíclico do complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(fen)], utilizando como eletrólito 0,1 mol L⁻¹ de PTBA em CH₂Cl₂.

TABELA 4.4: Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos de Ru(II) da série *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)] em solução de CH₂Cl₂, 0,1 mol L⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.

Complexo	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2} (V)	i _{pa} /i _{pc} (A)	pKa
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (bipy)]	0,43	0,32	0,38	1,38	4,44
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (fen)]	0,46	0,33	0,40	1,35	4,86
<i>cis</i> - RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (Me-bipy)]	0,34	0,33	0,33	1,02	4,92
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (dpk)]	0,66	0,60	0,63	0,93	-
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (MeO-bipy)]	0.29	0,28	0,28	0,98	5,74

Os dados espectroscópicos e de voltametria obtidos para essa série de complexos estão de acordo com a literatura utilizada⁶¹.

4.1.2 – Complexos de rutênio (II) de fórmula geral $cis-[RuCl_2(PPh_3)_2(N)_2]$ (onde N= piridina (py), 4-picolina (4-pic), 4-vinilpiridina (4-Vpy), 4-*terc*-butilpiridina (4^t-Bupy) e 4-fenilpiridina (4-Phpy))

Os complexos de rutênio(II) foram obtidos a partir do precursor $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ como descrito na sessão **3 – PARTE EXPERIMENTAL**.

Os dados de condutividade foram obtidos a partir de uma solução de concentração $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em diclorometano em que, valores baixos de condutividade indicam a formação de complexos neutros. Os dados de análises elementares sugerem a formação de complexos do tipo $[RuCl_2(PPh_3)_2(N)_2]$ (TABELA 4.5).

TABELA 4.5: Dados de análises elementares e condutividades ($\mu S \cdot cm^{-1}$) dos complexos de rutênio(II) do tipo $cis-[RuCl_2(PPh_3)_2(N)_2]$.

Complexos	C%*	H%*	N%*	Cond. ($\mu S \cdot cm^{-1}$)**
<i>trans</i> - $[RuCl_2(PPh_3)_2(py)_2]$	60,09(60,07)	4,59(4,51)	3,48(2,98)	0,68
<i>trans</i> - $[RuCl_2(PPh_3)_2(4-pic)_2]$	58,82(58,85)	4,78(4,69)	3,16(2,77)	0,59
<i>cis</i> - $[RuCl_2(PPh_3)_2(4-Vpy)_2]$	63,29(63,01)	4,84(5,13)	3,36(2,42)	0,79
<i>cis</i> - $[RuCl_2(PPh_3)_2(4^t-Bupy)_2]$	65,60(64,85)	5,90(5,69)	3,42(2,78)	0,21
<i>trans</i> - $[RuCl_2(PPh_3)_2(4-Phpy)_2]$	66,04(66,95)	4,29(4,71)	3,10(2,67)	0,43

*Valores calculados entre parênteses; ** não-eletrólito – solvente Diclorometano - eletrólito 1:1 (12-77).

Os espectros de infravermelho dos complexos foram obtidos na região entre 4000 - 200 cm⁻¹. A banda característica da vibração $\nu(C=N)$ para o ligante piridina (py) e seus derivados se localiza na região de 1600-1430 cm⁻¹⁵⁵. Nos espectros dos complexos, observa-se um deslocamento dessa banda indicando a coordenação do rutênio ao nitrogênio piridínico. Novas bandas surgem pela coordenação na região entre 240 – 520 cm⁻¹, características das vibrações $\nu(Ru - Cl)$, $\nu(Ru - P)$ e $\nu(Ru - N_{py})$. Os estiramentos $\nu(Ru - Cl)$ podem ser observados como duas bandas localizadas nas regiões 290 a 230 cm⁻¹, que são características dos estiramentos simétrico e assimétrico de cloro *cis* cloro coordenados ao rutênio⁵⁶. Porém, essa região de baixa frequência não aparece muito definida nos espectros dos complexos, sendo então,

de difícil interpretação para a maioria dos casos. Os complexos *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂] e *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4-Phpy)₂], por exemplo, apresentam uma banda larga na região de 270 cm⁻¹ que provavelmente representa uma sobreposição das duas bandas (TABELA 4.6).

TABELA 4.6: Atribuição das bandas características (cm⁻¹) no espectro de absorção na região do infravermelho, dos ligantes bipyridínicos e seus complexos de rutênio (II) da série *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂].

Complexos	v(C=N _{py})	v(Ru-P)	v(Ru-N _{py})	v(Ru-Cl)
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (py) ₂]	1481 F	498 m	410 m	245 f 231 f
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4-pic) ₂]	1501 F	501 f	409 f	230 f 210 m
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4-Vpy) ₂]	1493 F	450 f	404 f	255 m
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4 ^t -Bupy) ₂]	1494 F	497 m	405 f	257 f
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4-Phpy) ₂]	1482 F	498 f	407 m	272 m 265 f

Intensidade: Forte (F), média (m) e fraca (f)

Os espectros de RMN ³¹P{¹H}, em CH₂Cl₂, mostram um singlete com deslocamento químico na faixa de δ 20-30 ppm para os complexos *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4-Vpy)₂] e *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂] que, de acordo com a literatura⁵¹, indicam complexos com geometria *cis* em que os átomos de fósforos são magneticamente equivalentes em posição *trans* um em relação ao outro (Figura 4.4 c) e d)). Os demais complexos desta série apresentaram deslocamentos químicos na faixa de δ 30-40 ppm (TABELA 4.7), indicando que os átomos de fósforo são magnéticamente equivalentes e apresentam uma estrutura em que os átomos de fósforos se encontram em posição *trans* aos átomos de nitrogênio (FIGURA 4.4 a), b) e e)). A FIGURA 4.5 mostra como exemplo, o espectro de RMN de ³¹P{¹H} do complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂].

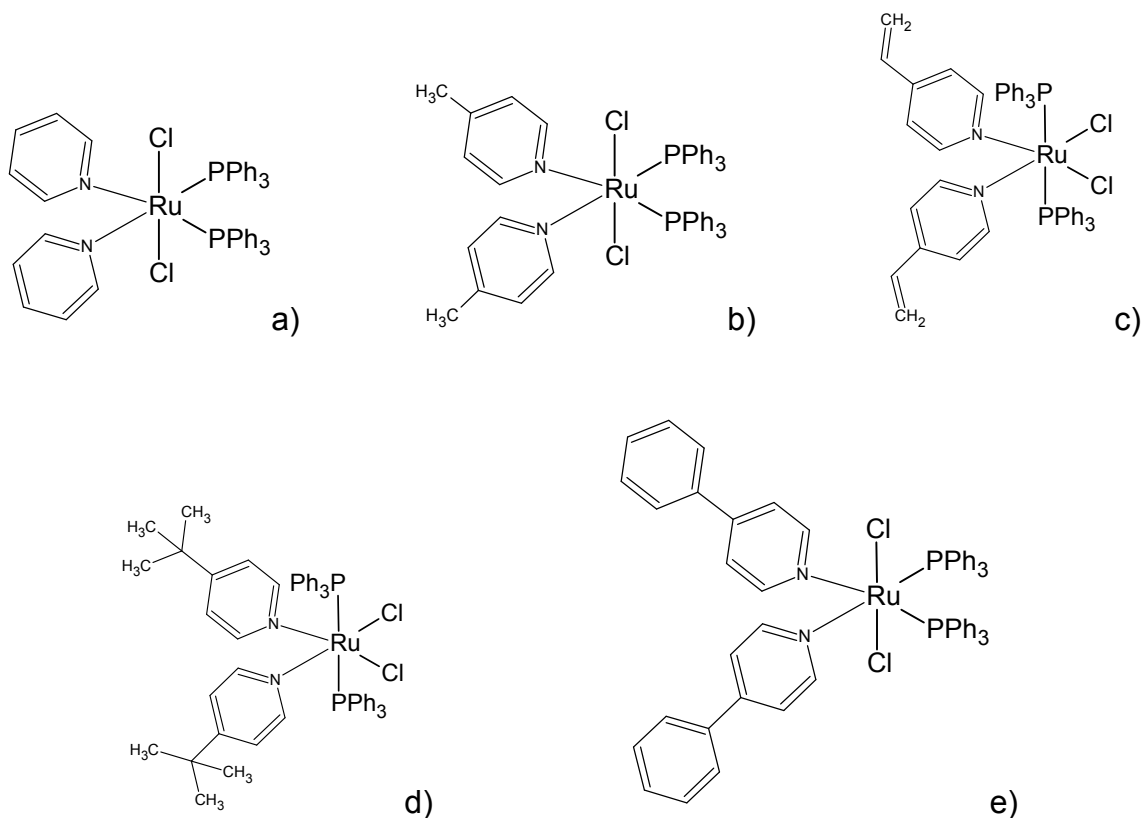


FIGURA 4.4: Estruturas propostas para os complexos: a) $trans$ - $[RuCl_2(PPh_3)_2(py)_2]$, b) $trans$ - $[RuCl_2(PPh_3)_2(4-pic)_2]$, c) cis - $[RuCl_2(PPh_3)_2(4-Vpy)_2]$, d) cis - $[RuCl_2(PPh_3)_2(4^t-Bupy)_2]$ e e) $trans$ - $[RuCl_2(PPh_3)_2(4-Phpy)_2]$.

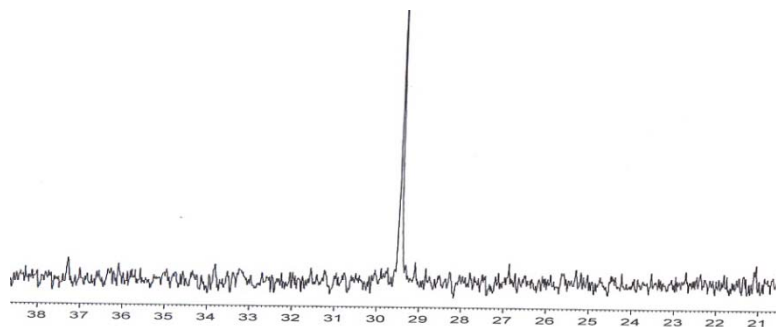


FIGURA 4.5: Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ para o cis - $[RuCl_2(PPh_3)_2(4^t-Bupy)_2]$, em CH_2Cl_2 .

TABELA 4.7: Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos de fórmula geral $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2$, em CH_2Cl_2 .

Complexos	Singleto(δ) ppm
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{py})_2]$	42,6
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-pic})_2]$	36,1
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Vpy})_2]$	28,6
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4^t\text{-Bupy})_2]$	29,5
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Phpy})_2]$	37,7

Os voltamogramas cíclicos dos complexos apresentam um par redox atribuído à $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ com valores de $E_{1/2}$ na faixa de 0,30 – 0,40 V. Os valores dos potenciais de oxidação (E_{pa}) dos complexos seguem a tendência esperada de acordo com seus valores de $\text{pKa}^{58, 59}$. Os ligantes 4-picolina (4-pic) e 4-*terc*-Butilpiridina (4^t-Bupy) que possuem grupos metil ($-\text{CH}_3$) que são grupos doadores de elétrons, possuem os maiores valores de pKa , ou seja, são os ligantes mais doadores de elétrons. Dessa forma, os complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-pic})_2]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4^t\text{-Bupy})_2]$ são os que apresentam os menores potenciais de oxidação, ou seja, os centros metálicos mais ricos em elétrons e conseqüentemente mais fáceis de serem oxidados. No ligante 4-vinilpiridina (4-Vpy), $\text{pKa} = 5,62^{59}$ o efeito de ressonância iniciado pelos elétrons π da dupla ligação do substituinte vinil ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), também proporciona ao átomo de nitrogênio uma densidade eletrônica rica, porém, menos rica que a dos ligantes 4-pic e 4^t-Bupy. Isso faz com que o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Vpy})_2]$ tenha o terceiro menor potencial de oxidação, dentro da série. Os demais ligantes são menos doadores, por isso seus potenciais de oxidação são mais positivos (TABELA 4.8). A FIGURA 4.6 mostra, como exemplo, os voltamogramas cíclico e de pulso diferencial do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4^t\text{-Bupy})_2]$.

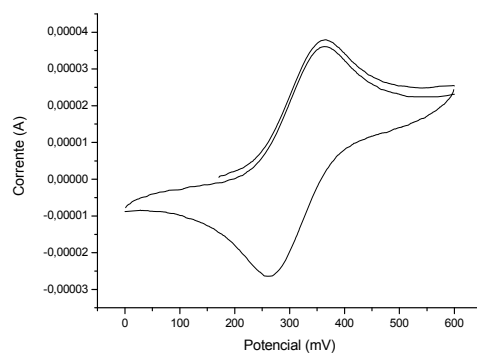


FIGURA 4.6: Voltamograma cíclico do complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂] (CH₂Cl₂, 0,1 mol L⁻¹ PTBA).

TABELA 4.8: Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos de Ru(II) da série [RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂] em solução de CH₂Cl₂, 0,1 mol L⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.

Complexo	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2} (V)	i _{pa} /i _{pc}	pKa
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (py) ₂]	0,45	0,38	0,41	1,31	5,21
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4-pic) ₂]	0,34	0,32	0,33	1,13	6,03
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4-Vpy) ₂]	0,39	0,33	0,36	0,98	5,62
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4 ^t -Bupy) ₂]	0,36	0,28	0,32	0,99	5,99
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4-Phpy) ₂]	0,44	0,42	0,43	0,98	5,55

4.1.3 – Complexos de rutênio (II) com fórmula geral *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] (onde N-N= 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (fen), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me-bipy), di-2-piridilcetona (dpk) e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeO-bipy)))

Os complexos de rutênio(II) foram obtidos a partir do precursor [RuCl₂(dppb)(PPh₃)], cujas rotas sintéticas estão descritas na sessão **3 – PARTE EXPERIMENTAL**.

Os dados de condutividade foram obtidos a partir de uma solução de concentração 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ do complexo em diclorometano devido à sua boa solubilidade e a sua faixa característica de eletrólito que permite a observação da formação de complexos neutros. Os dados de análises elementares confirmam a formação de complexos do tipo [RuCl₂(dppb)(N)₂] (TABELA 4.9).

TABELA 4.9: Dados de análises elementares e condutividade (μS.cm⁻¹) dos complexos de rutênio(II) da série *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)].

Complexos	C%*	H%*	N%*	Condutimetria (μS.cm ⁻¹)**
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]	60,50(60,48)	4,85(4,81)	3,75(3,71)	0,97
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)]	61,54(60,71)	4,91(5,20)	3,59(4,46)	2,68
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(Me-bipy)]	61,38(60,92)	5,15(4,83)	3,58(3,47)	2,49
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(dpk)]	59,85(60,10)	4,64(5,35)	3,58(3,56)	2,23
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(MeO-bipy)]	59,85(59,28)	4,64(4,29)	3,58(3,45)	1,16

*Valores calculados entre parênteses; **não-eletrólito – solvente Diclorometano - eletrólito 1:1 (12-77)

Os espectros de absorção na região do infravermelho do ligante e dos complexos foram obtidos na região entre 4000 - 200 cm⁻¹. Nos espectros dos ligantes a banda característica da vibração ν(C=N) foi observada na faixa de 1600-1430 cm⁻¹ ⁵⁵. No espectro dos complexos, observa-se um deslocamento dessa banda para 1545 – 1560 cm⁻¹, indicando a coordenação do rutênio ao nitrogênio piridínico. Novas bandas surgem pela coordenação na região entre 240 – 520 cm⁻¹, características das vibrações ν(Ru - Cl), ν(Ru - P) e ν(Ru -N_{py}). Os estiramentos ν(Ru - Cl) podem ser observados como duas bandas localizadas nas regiões 290 a 230 cm⁻¹, que são características dos estiramentos simétrico e assimétrico de cloro

cis cloro coordenados ao rutênio⁵⁶ (TABELA 4.10). Porém, essa região de baixa frequência não aparece muito definida nos espectros dos complexos sendo, então, de difícil interpretação para a maioria dos casos.

TABELA 4.10: Atribuição das bandas características (cm^{-1}) no espectro de absorção na região do infravermelho, dos ligantes bipyridínicos e seus complexos de rutênio (II) da série *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)].

Ligantes/Complexos	$\nu(\text{C=O})^*$ $\nu(\text{C-O})^{**}$	$\nu(\text{C=N}_{\text{py}})$	$\nu(\text{Ru-P})$	$\nu(\text{Ru-N})$	$\nu(\text{Ru-Cl})$
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]		1584 F	492 m	425 f	248 f 232 f
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)]		1560 F	497 m	441 f	239 f 278 f
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(Me-bipy)]		1573 F	494 f	434 f	260 f 248 f
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(dpk)] *	1649 m	1561 F	489 m	427 m	295 f (larga)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(MeO-bipy)] **	1257 m	1580 F	498 f	431 m	292 f 238 f

Intensidade: Forte (F), média (m) e fraca (f)

Os espectros de RMN ³¹P{¹H}, em CH₂Cl₂, apresentam para todos os complexos, dois dubletos com deslocamentos químicos na região de 30 a 50 ppm e constantes de acoplamento ²J_{P-P} na faixa de 30 – 35 Hz (TABELA 4.11), indicando que os átomos de fósforo não são equivalentes e encontram-se um em posição *trans* a um átomo de nitrogênio do ligante N-heterocíclico e o outro *trans* a um cloreto (FIGURA 4.7). A FIGURA 4.8 mostra, como exemplo, o espectro de RMN de ³¹P{¹H} do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(dpk)].

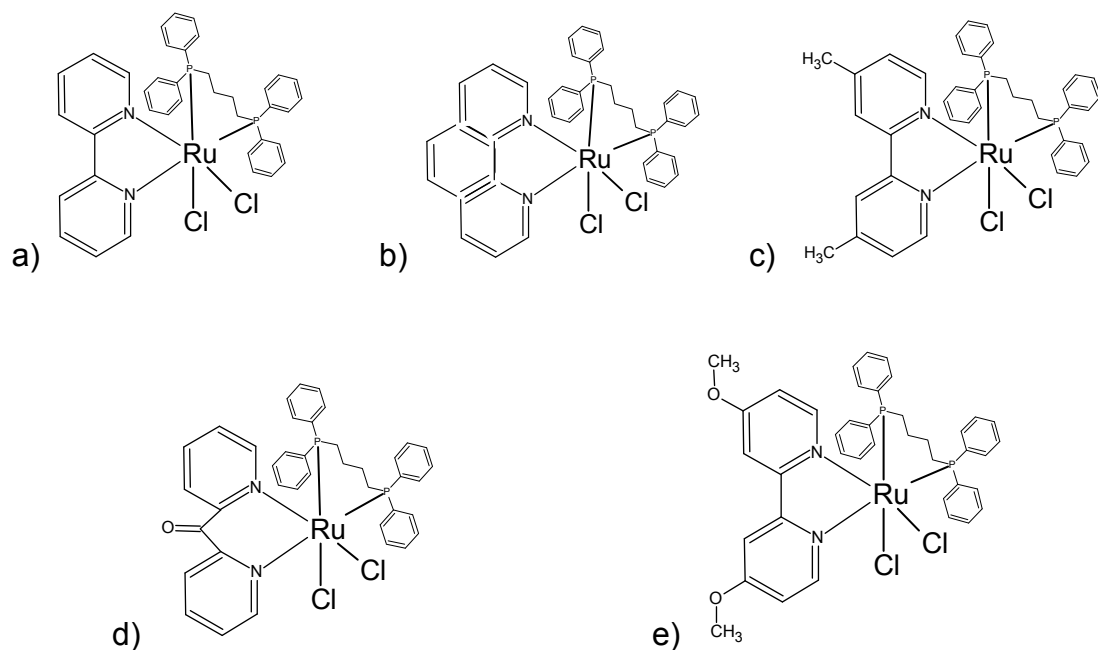


FIGURA 4.7: Estruturas propostas para os complexos: a) *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], b) *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)], c) *cis*-[RuCl₂(dppb)(Me-bipy)], d) *cis*-[RuCl₂(dppb)(dpk)] e e) *cis*-[RuCl₂(dppb)(MeO-bipy)].

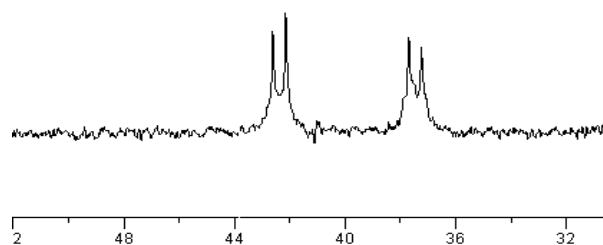


FIGURA 4.8: Espectro de RMN de ³¹P {¹H} para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(dpk)], em CH₂Cl₂.

TABELA 4.11: Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e constantes de acoplamento $^2J_{\text{P-P}}$ (Hz) para os complexos da série *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, em CH_2Cl_2 .

Complexos	δ dubletos (ppm)	$^2J_{\text{P-P}}$ (Hz)
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$	42,3 31,5	32,9
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]$	53,3 39,8	33,7
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{Me-bipy})]$	43,7 30,5	34,2
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{dpk})]$	42,4 37,5	35,9
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeO-bipy})]$	46,4 32,2	31,8

Os voltamogramas cíclicos dos complexos desta série seguem a mesma tendência apresentada para os complexos contendo os mesmo ligantes N-heterocíclicos bidentados do **item 4.1.1**. A FIGURA 4.9 mostra como exemplo o voltamograma do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{dpk})]$ e os valores de potencial de oxidação, redução, meia onda e pKa para todos os complexos da série são apresentados na TABELA 4.12.

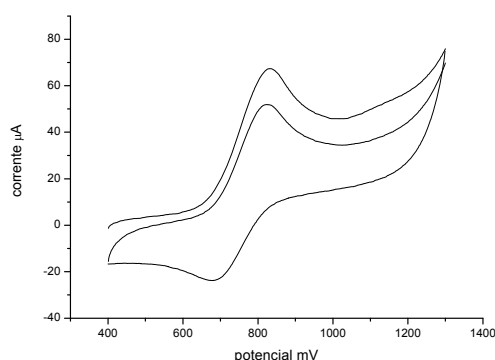


FIGURA 4.9: Voltamogramas cíclico do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{dpk})]$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA), em CH_2Cl_2 .

TABELA 4.12: Dados de voltametria cíclica para os complexos de Ru(II) da série *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] em solução de CH₂Cl₂, 0,1 mol L⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.

Complexo	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2} (V)	i _{pa} /i _{pc} (A)	pKa
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]	0,67	0,63	0,65	1,30	4,44
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)]	0,75	0,57	0,66	1,25	4,86
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(Me-bipy)]	0,62	0,58	0,60	1,20	4,92
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(dpk)]	0,82	0,69	0,75	1,40	-
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(MeO-bipy)]	0,58	0,56	0,57	1,28	5,74

4.1.4 – Complexos de rutênio (II) de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$ (onde N= piridina (py), 4-picolina (4-pic), 4-Vinilpiridina (4-Vpy), 4-*terc*-butilpiridina (4^t-Bupy) e 4-fenilpiridina (4-Phpy))

As sínteses dos complexos de rutênio(II) foram realizadas a partir do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, cujos procedimentos estão descritos na sessão 3 – **PARTE EXPERIMENTAL.**

Os dados de condutividade mostram a formação de complexos neutros e os dados de análises elementares confirmam a formação de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$ (TABELA 4.13).

TABELA 4.13: Dados de análises elementares e condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) dos complexos de rutênio(II) da série *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$.

Complexos	C%*	H%*	N%*	Condutimetria ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)**
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$	60,32(60,73)	5,06(5,04)	3,70(3,45)	0,94
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-pic})_2]$	58,81(58,76)	5,24(5,71)	3,39(3,72)	2,37
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4^t\text{-Bupy})_2]$	63,49(63,98)	6,26(6,07)	3,22(3,10)	2,50
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Vpy})_2]$	62,38(62,02)	5,26(4,98)	3,46(3,12)	2,03
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Phpy})_2]$	66,08(65,97)	5,10(4,83)	3,08(3,01)	1,46

*Valores calculados entre parênteses; **não-eletrólito – solvente Diclorometano - eletrólito 1:1 (12-77)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos foram obtidos na região entre $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$. Nos espectros dos ligantes a banda característica da vibração $\nu(\text{C}=\text{N})$ foi observada na faixa de $1600 - 1430 \text{ cm}^{-1}$.⁵⁵ No espectro dos complexos, observa-se um deslocamento dessa banda para $1540 - 1550 \text{ cm}^{-1}$, indicando a coordenação do rutênio ao nitrogênio piridínico. Novas bandas surgem pela coordenação na região entre $240 - 520 \text{ cm}^{-1}$, características das vibrações $\nu(\text{Ru} - \text{Cl})$, $\nu(\text{Ru} - \text{P})$ e $\nu(\text{Ru} - \text{N}_{\text{py}})$. Os estiramentos $\nu(\text{Ru} - \text{Cl})$ podem ser observados como uma banda localizada na região de 290 a 235 cm^{-1} , que é característica do estiramento assimétrico dos átomos de cloro em posição *trans* um em relação ao outro, coordenados ao rutênio⁵⁶ (TABELA 4.14). A

nomenclatura *trans* é dada em relação às posições dos átomos de cloro (FIGURA 4.10).

TABELA 4.14: Atribuição das bandas características (cm^{-1}) no espectro de absorção na região do infravermelho dos complexos da série $[\text{RuCl}_2(\text{N})_2(\text{dppb})]$.

Complexos	$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{py}})$	$\nu(\text{Ru}-\text{P})$	$\nu(\text{Ru}-\text{N})$	$\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$	1582 F	490 m	412 f	245 f
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-pic})_2]$	1561 F	501 m	398 f	257 f
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4^t\text{-Bupy})_2]$	1571 F	495 m	405 f	266 f
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Vpy})_2]$	1563 m	498 f	401 f	275 f
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Phpy})_2]$	1572 m	496 m	408 f	282 f

Intensidade: Forte (F), média (m) e fraca (f)

Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, em CH_2Cl_2 , apresentam para todos os complexos, um singlete com deslocamento químico na região de 40 ppm que, de acordo com a literatura⁴⁷, indica que os átomos de fósforo são magneticamente equivalentes, ambos em posição *trans* aos átomos de nitrogênio dos ligantes piridínicos (TABELA 4.15 e FIGURA 4.10). A FIGURA 4.11 mostra, como exemplo, o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Vpy})_2]$.

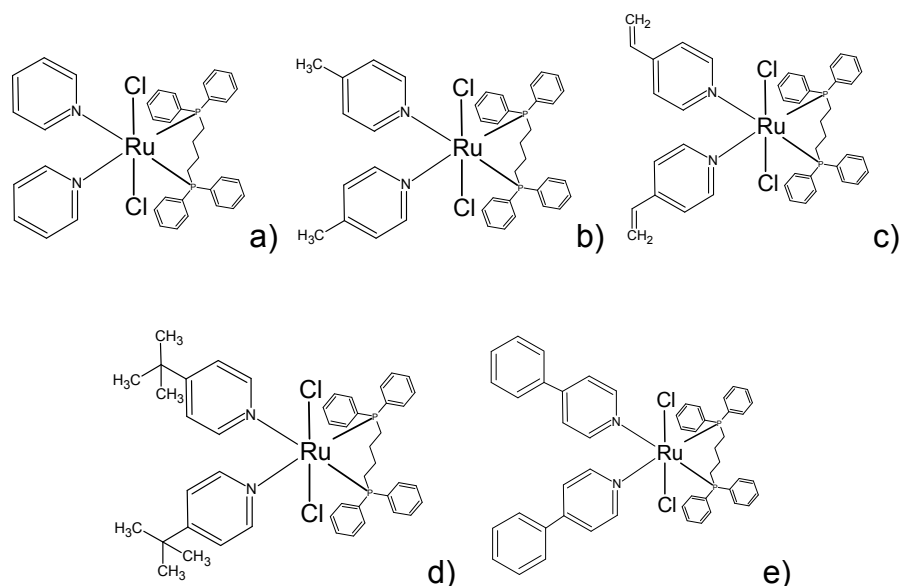


FIGURA 4.10: Estruturas propostas para os complexos: a) *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$, b) *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-pic})_2]$, c) *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Vpy})_2]$, d) *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4^t\text{-Bupy})_2]$ e e) *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Phpy})_2]$

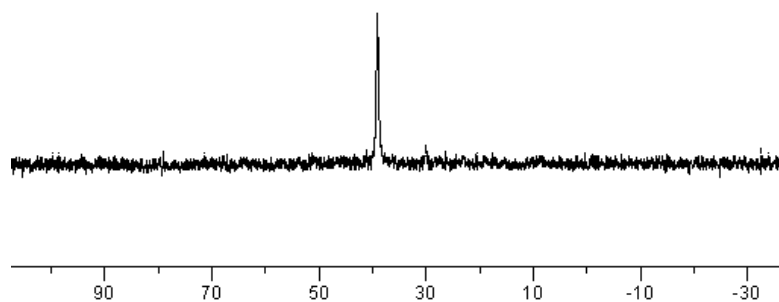


FIGURA 4.11: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-Vpy)₂], em CH₂Cl₂.

TABELA 4.15: Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos da série *trans*-[RuCl₂(dppb)(N)₂], em CH₂Cl₂.

Complexos	singleto (δ)
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(py) ₂]	39,5
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-pic) ₂]	39,9
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-Vpy) ₂]	41,5
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4 ^t -Bupy) ₂]	39,1
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-Phpy) ₂]	39,2

Os voltamogramas cíclicos dos complexos desta série seguem a mesma tendência apresentada para os complexos contendo os mesmo ligantes N-heterocíclicos bidentados do **item 4.1.2**. A FIGURA 4.12 mostra como exemplo o voltamograma do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(dpk)] e os valores de potencial de oxidação, redução, meia onda e pKa para todos os complexos da série são apresentados na TABELA 4.16.

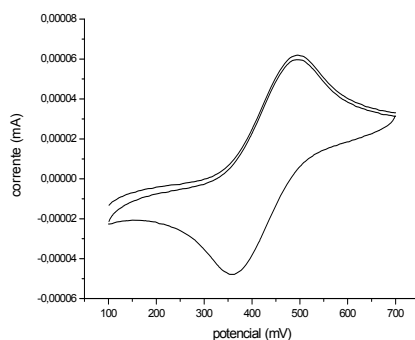


FIGURA 4.12: Voltamogramas cíclico do complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-pic)₂] (CH₂Cl₂, 0,1 mol L⁻¹ PTBA), em CH₂Cl₂.

TABELA 4.16: Dados de voltametria cíclica para os complexos de Ru(II) em solução de CH₂Cl₂, 0,1 mol L⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.

Complexo	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2} (V)	i _{pa} /i _{pc} (A)	pKa
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(py) ₂]	0,57	0,33	0,35	1,38	5,21
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-pic) ₂]	0,43	0,32	0,37	1,29	6,03
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-Vpy) ₂]	0,50	0,35	0,45	1,15	5,62
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4 ^t -Bupy) ₂]	0,48	0,36	0,43	1,12	5,99
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-Phpy) ₂]	0,54	0,39	0,46	1,18	5,55

Os dados obtidos pelas técnicas espectroscópicas e por voltametrias cíclicas e de pulsos diferenciais estão de acordo com a literatura utilizada⁴⁷.

4.1.5 - Complexos de rutênio (II) de fórmula geral *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (onde P-P= bis(difenilfosfina)metano (dppm), 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe) e 1,3-bis(difenilfosfina)propano (dppp); N-N = 2,2'-bipiridina (bipy) E 1,10-fenantrolina (fen))

Os complexos de rutênio (II) com as bifosfinas dppm, dppe e dppp foram obtidos a partir dos precursores *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)], onde N-N são os respectivos N-heterocíclicos. As sínteses dos complexos *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)] e *cis*-[RuCl₂(dppm)(fen)] foram realizadas no escuro para conseguir obter o isômero *cis* puro, pois na presença de luz estes complexos isomerizam-se para a geometria *trans*, no qual os átomos de cloro encontram-se em posição *trans*⁵⁹ (sessão 3 – PARTE EXPERIMENTAL).

Neste trabalho foi realizado para os complexos com geometria *cis*, o estudo cinético de substituição do íon cloreto pelos ligantes piridina (py) e 4-picolina (4-pic) a fim de elucidar o mecanismo da reatividade dos complexos e assim testar suas atividades catalíticas e sugerir um mecanismo para a atuação do catalisador. Os estudos cinéticos dos isômeros *trans* não foram possíveis, uma vez que a labilização do cloreto nesta molécula não é viável, pois a energia de dissociação seria muito maior que para os complexos com geometria *cis*, devido à influência *trans* do fósforo.

Os dados de condutividade foram obtidos através de soluções de concentração 1,0x10⁻³ mol L⁻¹ em diclorometano. O solvente foi escolhido em vista da maior solubilidade dos complexos e sua boa definição dos intervalos de condutividade. Assim pode-se comprovar a neutralidade dos mesmos, uma vez que os valores obtidos nas análises estão bem abaixo do intervalo de eletrólito 1:1 (12-77 em diclorometano). Os dados de análises elementares sugerem a formação de complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)], *cis*-[RuCl₂(dppm)(fen)].C₆H₆, e *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)].(C₆H₆)_{1/2} (TABELA 4.17).

TABELA 4.17: Dados de análises elementares e condutividade ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) para os complexos *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)].

Complexos	%C	%H	%N	Cond. $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ *
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)]	58,82(59,00)	4,19(4,24)	3,70(3,93)	3,56
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(fen)].C ₆ H ₆	62,68(63,39)	4,52(4,45)	3,33(3,44)	2,34
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)]	59,78(59,52)	4,50(4,44)	3,86(3,86)	3,14
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)]	59,65(60,80)	4,33(4,30)	3,66(3,73)	3,97
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)]	60,31(60,01)	4,72(4,66)	3,83(3,78)	4,41
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)].(C ₆ H ₆) _{1/2}	62,81(62,77)	4,90(4,64)	3,03(3,48)	6,00

**valores calculados entre parênteses/* não-eletrólito – solvente Diclorometano - eletrólito 1:1 (12-77)

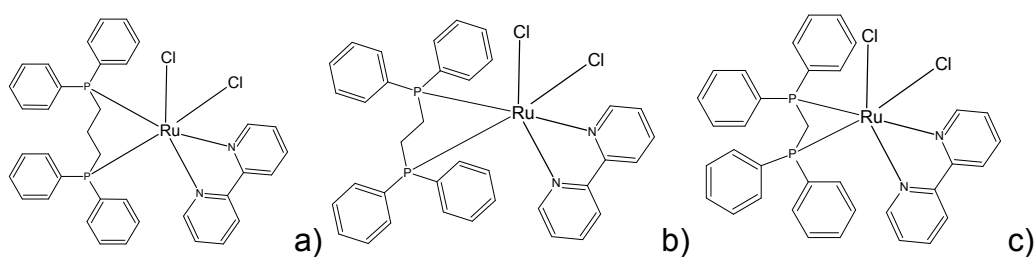
Os espectros de infravermelho do ligante e dos complexos foram obtidos na região entre 4000 - 240 cm^{-1} . Nos espectros dos ligantes a banda característica da vibração $\nu(\text{C}=\text{N})$ foi observada em torno de 1600-1430 cm^{-1} ⁵⁵. No espectro dos complexos, observa-se um deslocamento dessa banda indicando a coordenação do rutênio ao nitrogênio piridínico. Novas bandas surgem pela coordenação na região entre 390 – 520 cm^{-1} , características das vibrações $\nu(\text{Ru} - \text{P})$ e $\nu(\text{Ru} - \text{N}_{\text{py}})$. Duas bandas referentes á vibração da ligação $\nu(\text{Ru} - \text{Cl})$ aparecem na região 240 - 380 cm^{-1} confirmando a geometria *cis* dos ligantes cloretos na esfera de coordenação⁵⁶ (TABELA 4.18). Como a região abaixo de 300 cm^{-1} nem sempre é bem definida, para alguns casos não foi possível observar as duas bandas referentes à vibração $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$, mas observou-se uma banda larga indicando que estas estejam coeluídas.

TABELA 4.18: Bandas características (cm^{-1}) dos complexos na região do espectro de absorção na região do infravermelho para os complexos da série *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)].

Complexos	$\nu(\text{C}=\text{N}_{\text{py}})$	$\nu(\text{Ru}-\text{P})$	$\nu(\text{Ru}-\text{N})$	$\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$
2,2'-bipiridina	1580 F	-	-	-
1,10-fenantrolina	1588 F	-	-	-
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)]	1570 F	513 f	420 f	262 f 241 f
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(fen)].C ₆ H ₆	1565 F	520 f	398 f	312 f 280 f
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)]	1564 F	525 f	402 f	374 f (larga)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)]	1552 F	502 f	390 f	322 f (larga)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)]	1573 F	515 f	452 f	293 f 290 f
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)]. (C ₆ H ₆) _{1/2}	1558 F	519 f	450 f	289 f 281 f

Intensidade: F (forte) e f (fraca)

Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos apresentam dois dubletos, indicando a não equivalência dos átomos de fósforo e sugerem a formação de complexos com geometria *cis* no qual apresentam átomos de fósforos *trans* a um átomo de nitrogênio piridínico e a um átomo de cloro (FIGURA 4.13). De acordo com a literatura⁶⁰, experimentos mostraram que a bifosfina bis(difenilfosfina)metano (dppm) pode apresentar valores altos de $^2J_{\text{P-P}}$ (entre 60 e 100 Hz) dependendo do metal a que está coordenada e dos ligantes que completam a esfera de coordenação. Por esse motivo, obtivemos complexos análogos com valores de $^2J_{\text{P-P}}$ distintos devido aos ligantes 2,2'-bipiridina (bipy) e 1,10-fenantrolina (fen) de cada complexo (TABELA 4.19). A FIGURA 4.14 mostra, como exemplo, o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)].



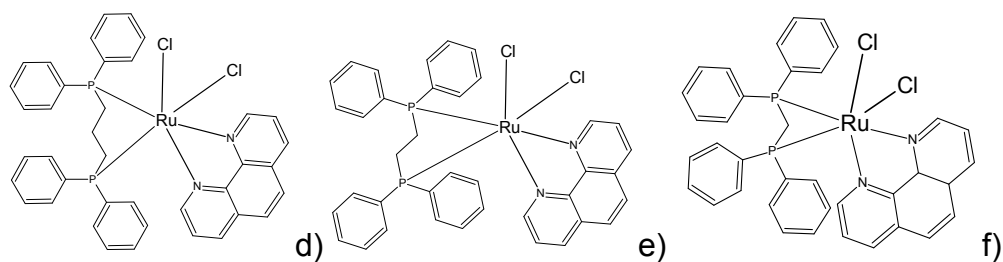


FIGURA 4.13: Estruturas propostas para os complexos: a) *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)], b) *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)], c) *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)], d) *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)], e) *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] e f) *cis*-[RuCl₂(dppm)(fen)]

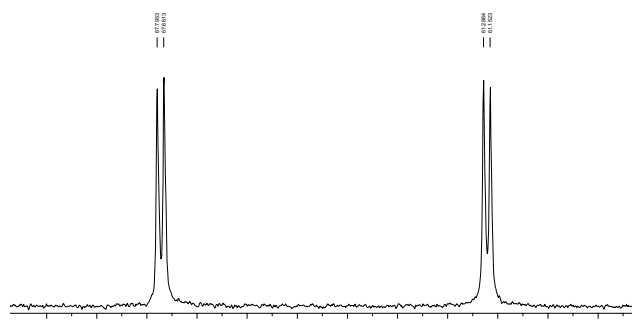


FIGURA 4.14: Espectros de RMN de ³¹P {¹H} do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)], em CH₂Cl₂.

TABELA 4.19: Deslocamentos químicos (δ) de ³¹P{¹H} para os complexos de rutênio(II) da série *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)], em CH₂Cl₂.

Complexos	(δ) dubletos (ppm)	² J _{P-P} (Hz)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)]	13,1 e 5,8	64,5
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(fen)].C ₆ H ₆	9,8 e 3,1	66,4
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)]	69,3 e 62,3	21,7
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)]	67,2 e 60,7	21,0
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)]	40,2 e 32,3	42,1
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)]. (C ₆ H ₆) _{1/2}	39,1 e 26,3	39,3

Os voltamogramas cíclicos dos complexos apresentaram um processo quase-reversível atribuído ao par redox Ru^{II}/Ru^{III} (TABELA 4.20). Os potenciais de oxidação (E_{pa}) dos complexos são próximos devido à semelhança no pKa dos ligantes. A FIGURA 4.15 mostra, como exemplo, o voltamograma cíclico do complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)].

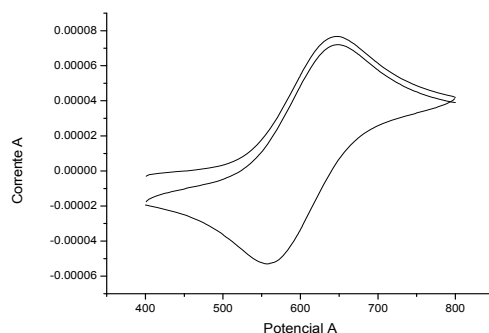
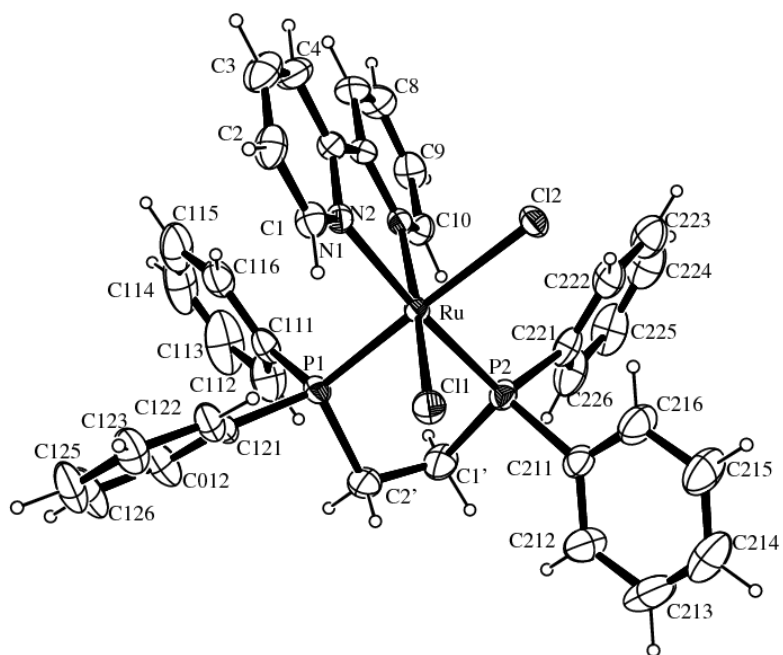


FIGURA 4.15: Voltamograma cíclico (V) para *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)] (CH₂Cl₂, 0,1 mol L⁻¹ PTBA).

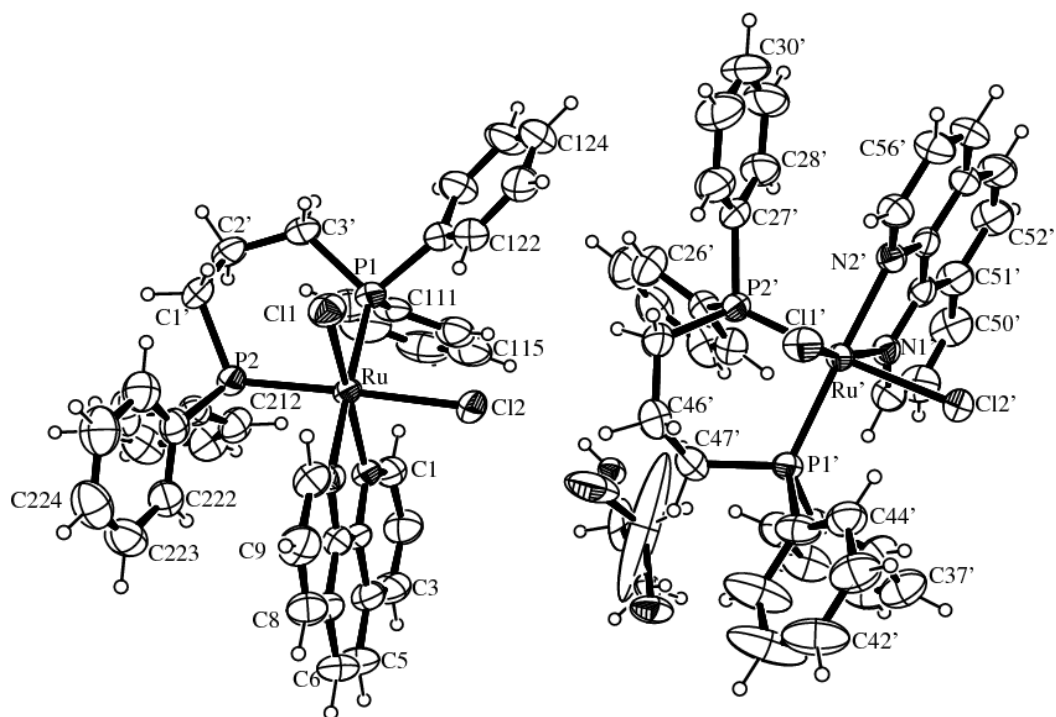
TABELA 4.20: Dados de voltametria cíclica para os complexos *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)] e *cis*-[RuCl₂(dppm)(fen)] em solução de CH₂Cl₂, 0,1 mol L⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.

Complexos	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E _{1/2}	i _{pa} /i _{pc}
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(bipy)]	0,68	0,53	0,60	1,06
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)(fen)].C ₆ H ₆	0,70	0,77	0,73	1,10
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)]	0,65	0,56	0,61	1,16
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(fen)]	0,67	0,55	0,61	1,15
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(bipy)]	0,62	0,55	0,58	1,29
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)].(C ₆ H ₆) _{1/2}	0,66	0,54	0,60	1,05

Cristais apropriados foram obtidos para os complexos *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] e *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)] e a estrutura sugerida foi confirmada por difração de raios X, encontrando-se um átomo de cloro *trans* a um átomo de fósforo e o outro átomo de cloro *trans* a um átomo de nitrogênio piridinico. A FIGURA 4.16 mostra os átomos de rotulagem e elipsóides com probabilidade de 30% para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] e de 50% para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)]. Distâncias e ângulos de ligações envolvendo diretamente o centro metálico de rutênio foram selecionados e são mostrados na TABELA 4.21.



a)



b)

FIGURA 4.16: Estrutura de raios X dos complexos: a) *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)], ORTEP 30 % e b) *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)], ORTEP 50%.

TABELA 4.21: Distâncias e ângulos de ligação para os complexos *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] e *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)].

Complexos		
	<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)]	<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)]
Distâncias de ligação		
Ru-N(2)	2,075(2)	2,129(2)
Ru-N(1)	2,132(2)	2,112(2)
Ru-P(1)	2,249(7)	2,315(8)
Ru-P(2)	2,292(8)	2,272(8)
Ru-Cl(1)	2,428(8)	2,423(8)
Ru-Cl(2)	2,485(7)	2,484(8)
Ângulos de ligação (°)		
N(2)-Ru-N(1)	77,69(9)	78,03(10)
P(2)-Ru-Cl(1)	88,53(3)	85,22(3)
N(1)-Ru-Cl(1)	94,44(7)	167,79(7)
N(2)-Ru-P(2)	99,24(7)	91,00(7)
P(1)-Ru-Cl(2)	178,33(3)	91,52(3)
N(2)-Ru-P(1)	92,71(6)	175,17(7)
P(2)-Ru-Cl(2)	94,32(3)	176,30(3)
N(2)-Ru-Cl(1)	172,04(7)	90,28(7)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	88,87(3)	93,41(3)
N(1)-Ru-P(2)	175,21(6)	98,36(7)
N(1)-Ru-P(1)	98,90(6)	105,43(7)
P(2)-Ru-P(1)	84,86(3)	91,81(3)
N(1)-Ru-Cl(2)	82,00(6)	82,29(7)
N(2)-Ru-Cl(2)	88,85(6)	85,57(7)

A geometria em torno do átomo de rutênio é de um octaedro distorcido para ambos os casos, como observado para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] os ângulos P(1)-Ru-Cl(2) e N(2)-Ru-N(1) (178,33(3) e 77,69(9), respectivamente) e para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)] os ângulos N(2)-Ru-P(1) e N(2)-Ru-N(1) (175,17(7) e 78,03(10), respectivamente).

O efeito *trans* provocado pelo ligante fosfínico pode ser observado nas distâncias das ligações Ru-Cl(2) para ambos os complexos, pois essas são mais

longas que as ligações Ru-Cl(1), devido ao fato de estarem em posição *trans* à ligação Ru-P(2). O ligante fosfínico desloca a densidade eletrônica do átomo de rutênio para mais próximo dele. Uma vez que o ligante cloreto é um ligante doador, o átomo de fósforo que está em posição *trans* a ele fica mais carregado eletronicamente e isso proporciona um encurtamento na ligação Ru-P(1) para o complexo (a) da FIGURA 4.16 e Ru-P(2) para o complexo da b) da FIGURA 4.16, e um alongamento da ligação Ru-Cl(2) em ambos os complexos.

Os valores de ângulos e distância de ligação estão próximos aos valores encontrados na literatura⁶¹. Comparando o complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)], com um complexo análogo, substituindo a bifosfina dppp por duas monofosfinas no *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(fen)]⁶¹, como pode ser visto na TABELA 4.21, as distâncias das ligações Ru-P para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)] são: Ru-P(1) 2,315(8) e Ru-P(2) 2,272(8). Estes valores são mais curtos que aqueles encontrados para o *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(fen)] (Ru-P(1) 2,401(4) e Ru-P(2) 2,378(9)). Estas distâncias mais longas para este último complexo justificam-se pelo fato de que pelo efeito competitivo os ligantes PPh₃ sofrem repulsão, alongando assim o comprimento das ligações Ru-P. Ademais deve-se considerar que ligantes bidentados produzem ligações mais curtas que os monodentados, quando considerados os mesmos átomos de ligação.

Os comprimentos das ligações Ru-Cl(1) e Ru-Cl(2) [2,441(5) e 2,425(5) respectivamente] do complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(fen)] também são mais curtos que para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)], isso ocorre devido ao fato dos átomos de cloro estarem em posição *trans* aos átomos de nitrogênio piridínicos, que atraem a densidade eletrônica do metal menos fortemente.

4.2 – Estudos cinéticos dos complexos de fórmula *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)]

A velocidade de uma reação química é dada pela mudança da concentração dos reagentes para o produto. Tendo este conceito em mente a técnica de voltametria pode ser muito eficiente, pois segundo a equação proposta por Randles-Sevcik⁶² a corrente medida no experimento é proporcional à concentração das espécies em solução:

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

onde i_p é a corrente do pico (A), n é a estequiometria eletrônica, A é a área do eletrodo (cm²), D é o coeficiente de difusão (cm²/s), C é a concentração (mol/cm³) e v é a velocidade de varredura. Resolveu-se então fazer os experimentos cinéticos utilizando a voltametria de pulso diferencial, devido os seguintes fatores:

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

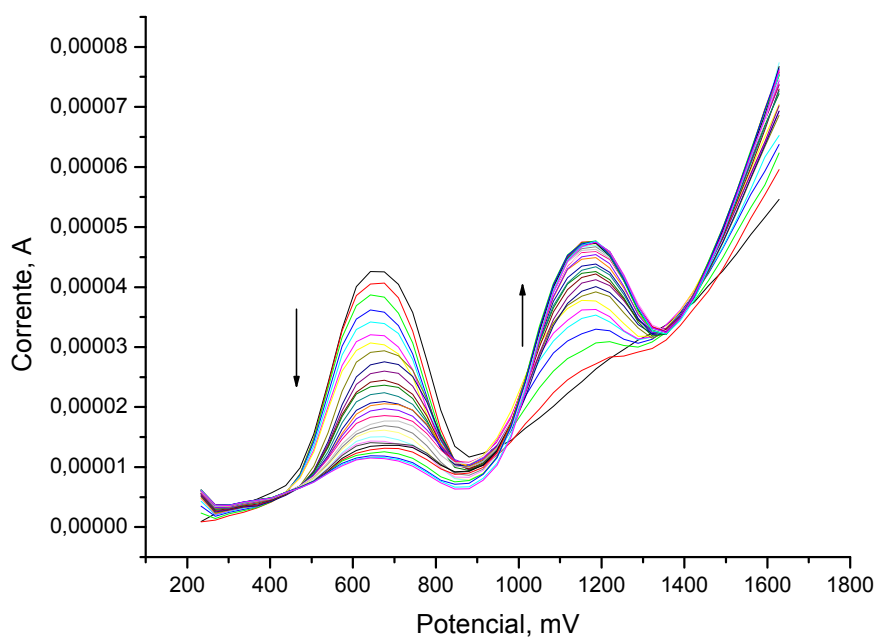
b) a diferença de potencial de oxidação entre os complexos (precursor e produto) é adequada para a distinção dos picos de cada um, podendo-se estimar com boa precisão as proporções dos mesmos em solução;

Este estudo foi realizado com a finalidade de verificar a velocidade de troca do cloro da esfera de coordenação do metal por um ligante N-heterocíclico e o tipo de mecanismo envolvido nesta reação. Existem duas maneiras de ocorrer uma reação de troca ou substituição em um complexo. No primeiro mecanismo, o passo inicial (etapa determinante) envolve a introdução de uma nova espécie na primeira esfera de coordenação, formando uma ligação extra no metal ou uma espécie com número de coordenação superior ao inicial. Este é seguido pela ruptura de outra ligação M-L. Este processo é chamado de associativo, A, e é simbolizado por um mecanismo S_N2. Porém quando o primeiro passo (etapa determinante) ocorre com a clivagem de uma ligação, formando um sítio vago na primeira esfera de coordenação, este processo se diz dissociativo, D, e é simbolizado por S_N1. No entanto muitas reações ocorrem em processos intermediários entre estes dois mecanismos, onde os passos de formação e quebra das ligações não são completamente seqüenciais. Um mecanismo no qual a formação e ruptura de ligações ocorrem quase ao mesmo tempo se diz do tipo interchange, I. Mecanismos interchange são divididos em Ia, onde o estado de transição é X—ML_n ---- L, com a

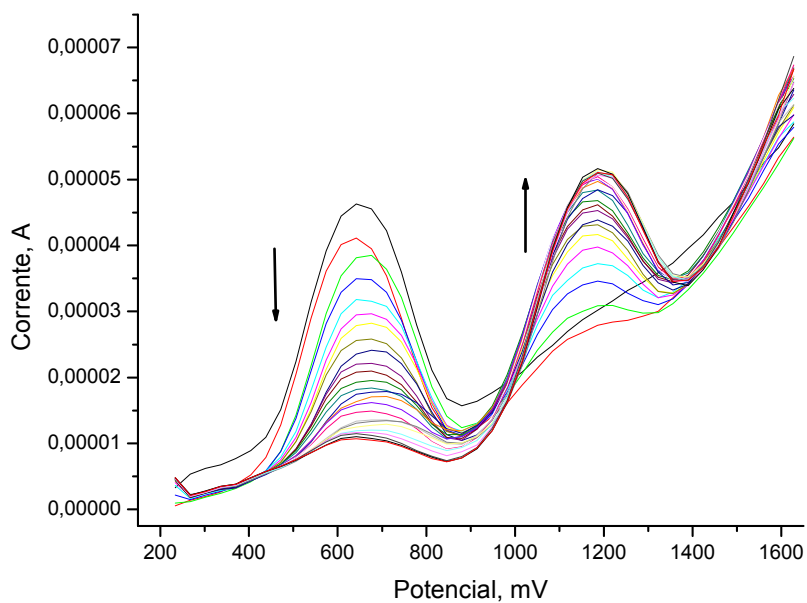
formação de uma ligação levando a ruptura de outra; e Id, com o estado de transição $X \text{ ---} ML_n\text{---}L$, com a ruptura de uma ligação levando a formação de outra⁴³.

4.2.1 – Estudos cinéticos para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] com ligantes piridina (py) e 4-picolina (4-pic).

Os experimentos cinéticos das reações de substituição de um cloreto nos complexos *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] por ligantes N-heterocíclicos monodentados (py e 4-pic), foram acompanhados por voltametria de pulso diferencial (DPV), no qual observou-se o decaimento da corrente relacionada ao complexo de partida em 650 mV e o surgimento do pico do complexo [RuCl(P-P)(N-N)(L)]⁺ em torno de 1200 mV (FIGURA 4.17– exemplo dos complexos (a) *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] e (b) *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)]). As reações foram efetuadas em condições de pseudo-primeira ordem utilizando excesso dos ligantes N-heterocíclicos. Foram realizados experimentos em diferentes temperaturas que variaram de 10°C a 25°C, com aumento de 5°C, e foram possíveis utilizando-se um termostato. As soluções foram preparadas solubilizando-se o complexo em solução de PTBA 0,1 mol L⁻¹, em CH₂Cl₂, com posterior adição do ligante. Os experimentos foram realizados sob fluxo de argônio com a finalidade de evitar oxidação do complexo. A região observada foi de 200 a 1600 mV, com velocidade de varredura igual a 170 mV.s⁻¹, sendo realizadas medidas a cada 120 s.



a)



b)

FIGURA 4.17: Voltamogramas de pulso diferencial para a reação de substituição do cloro dos complexos (a) $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$ e (b) $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{fen})]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 , a 20°C . Concentração 1/10 complexo/ligante.

4.2.1.1 - Experimentos cinéticos do *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] com a piridina (py).

Determinou-se a constante observada (k_{obs}) para concentrações de piridina (py) nas concentrações de 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, fixando-se a temperatura em 20°C e a concentração dos complexos em 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, obtendo-se os valores pelos coeficientes angulares das retas obtidas nos gráficos *t versus* ln(C_∞-C_t), onde o coeficiente angular = - k_{obs} . Através dos valores mencionados plotou-se a curva logarítmica de primeira ordem de onde são calculados os valores de k_{obs} como ilustrado na FIGURA 4.18 e ANEXO 1 onde os valores obtidos encontram-se na TABELA 4.26, e também o gráfico de assensão exponencial (FIGURA 4.19).

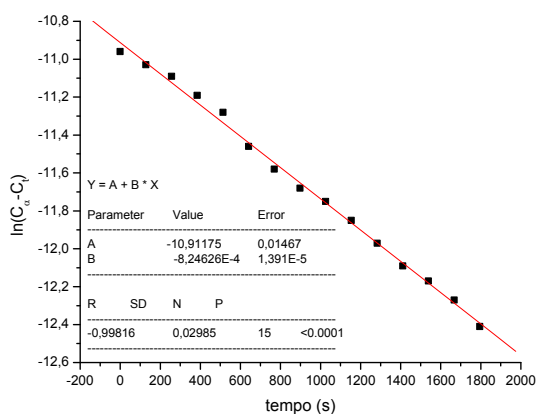


FIGURA 4.18: Gráfico de ln(C_∞-C_t) *versus* tempo (s) no complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (1,0x10⁻³ mol L⁻¹): 1/2.

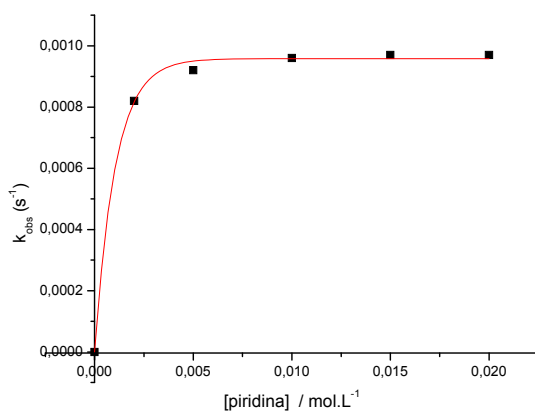


FIGURA 4.19: Gráfico de k_{obs} *versus* a concentração de L para a formação do complexo [RuCl(dppe)(bipy)(py)]⁺, onde [Ru] = 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ e [L] = 2,0, 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, T = 20°C, em CH₂Cl₂.

Fixou-se a concentração do ligante py em $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração do complexo em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, variando a temperatura, em 10, 15, 20 e 25 °C. O valor do coeficiente angular da reta obtido do gráfico t versus $\ln(C_{\infty}-C_t)$, é igual a $-k_{\text{obs}}$ (coeficiente angular = $-k_{\text{obs}}$), como mostra a FIGURA 4.20 e ANEXO 1 para o complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$ com o ligante py. Estes foram experimentos realizados para calcular os parâmetros de ativação para a formação do complexo $[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{bipy})(\text{py})]^+$

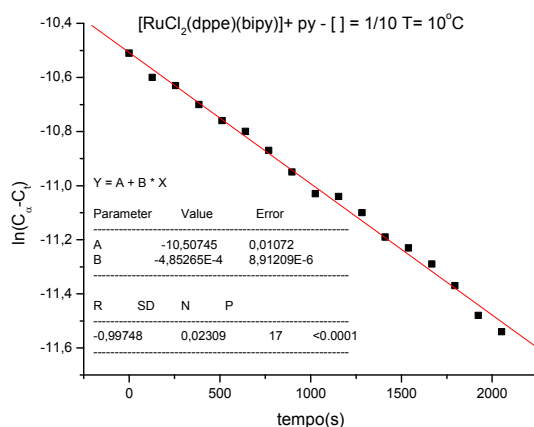


FIGURA 4.20: Gráfico de $\ln(C_{\infty}-C_t)$ versus tempo (s) no complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$): $T = 10^\circ\text{C}$.

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. Arrhenius estabeleceu empiricamente que a constante de velocidade da reação varia com a temperatura, segundo a equação:

$$k_1 = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

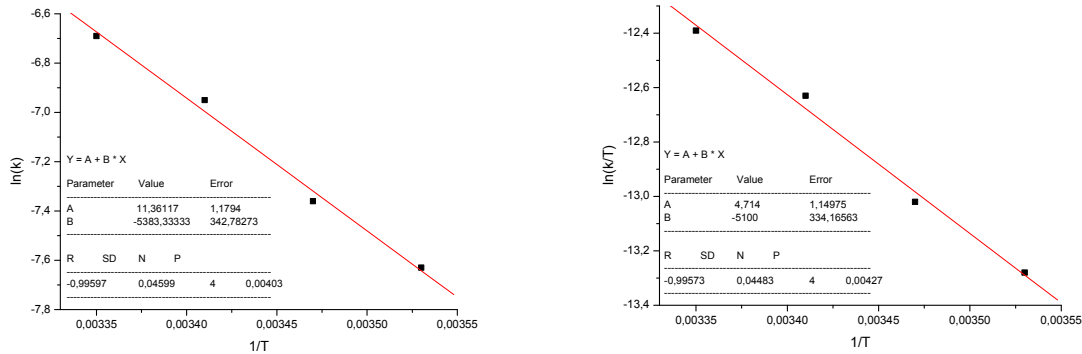
onde k_1 é a constante de velocidade à temperatura ambiente, E_a é a energia de ativação da reação, A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Deste modo, a energia de ativação de uma reação pode ser avaliada pelo gráfico de $\ln k_1$ por $1/T$, onde o coeficiente angular do gráfico é igual a $-E_a/R$. Da teoria do estado de transição, Eyring estabeleceu outra relação da constante de velocidade de reação com a temperatura utilizando as grandezas termodinâmicas, entalpia (ΔH^\ddagger) e entropia (ΔS^\ddagger) de ativação:

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

onde, k é a contante de Boltzman e h a constante de Planck. Assim do gráfico de $\ln k_1 / T$ por $1/T$, obtém-se o comportamento termodinâmico da etapa de ativação da reação, com o coeficiente angular fornecendo a entalpia de ativação, enquanto o coeficiente linear fornece a entropia de ativação do processo.

Assim, após determinar as constantes observadas (k_{obs}) em temperaturas variadas, pôde-se determinar o valor de energia de ativação (E_a), obtendo-se o valor pelo coeficiente angular da reta obtida do gráfico $\ln k_{obs}$ versus $1/T(K)$, onde coeficiente angular = $-E_a/R$, como ilustrado na FIGURA 4.21 a).



(a) Gráfico $\ln k_{obs}$ versus $1/T(K)$, em que $B =$ coeficiente angular = $-E_a/R$; **(b)** Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A =$ coeficiente linear = $\ln(K_b/h) + \Delta S^\# / R$, e $B =$ coeficiente angular = $-\Delta H^\# / R$, ($[py] = 10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[cis\text{-}[RuCl_2(dppe)(bipy)] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 10, 15, 20$ e 25°C).

Então, com os valores de $\Delta H^\#$ e $\Delta S^\#$ determinados (FIGURA 4.21 b)), a partir da fórmula $\Delta G^\# = \Delta H^\# - T \Delta S^\#$, e, considerando-se $T = 298,15 \text{ K}$, pôde-se determinar o valor da Energia Livre de Gibbs de ativação ($\Delta G^\#$) (TABELA 4.22).

TABELA 4.22: Parâmetros de ativação para a formação do complexo *cis*-[RuCl(dppe)(bipy)(py)]⁺; a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹.

Parâmetros de ativação	[RuCl(dppe)(bipy)(py)] ⁺
Ea ^a	10,70 (± 0,66)
ΔG ^{#a}	21,41
ΔH ^{#a}	10,13 (± 0,66)
ΔS ^{#b}	-37,85 (± 7,08)

4.2.1.2 - Experimentos cinéticos com o *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] e a 4-metilpiridina (4-pic)

Determinou-se a constante observada (k_{obs}) para concentrações de 4-picolina nas concentrações de 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0x10⁻³ mol L⁻¹, fixando-se a temperatura em 20°C e a concentração dos complexos em 1,0x10⁻³ mol L⁻¹, obtendo-se os valores pelos coeficientes angulares das retas obtidas nos gráficos *t versus* ln(C_∞-C_t), onde o coeficiente angular = - k_{obs} . Através dos valores mencionados plotamos a curva logarítmica de primeira ordem de onde são calculados os valores de k_{obs} como ilustrado na FIGURA 4.22 e ANEXO 2 e os valores obtidos se encontram na TABELA 4.26, e também os gráficos de decaimento exponencial (FIGURA 4.23).

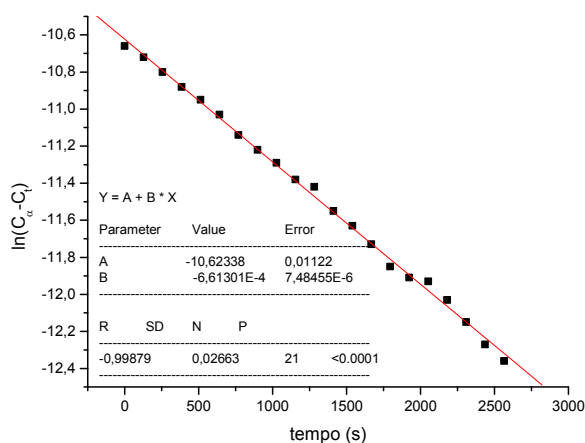


FIGURA 4.22: Gráfico de ln(C_∞-C_t) *versus* tempo (s) complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (1,0x10⁻³ mol L⁻¹): 1/2.

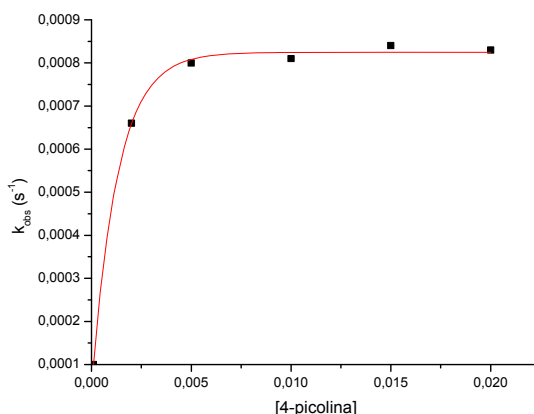


FIGURA 4.23: Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppe)(bipy)(pic)]^+$ onde $[Ru] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $[L] = 2,0, 5,0, 10,0, 15,0$ e $20,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 .

Em seguida, fixou-se a concentração do ligante 4-pic em $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração dos complexos em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, variando a temperatura, em 10, 15, 20 e 25 °C. O valor do coeficiente angular da reta obtido do gráfico t versus $\ln(C_\infty - C_t)$, é igual a $-k_{obs}$ (coeficiente angular = $-k_{obs}$), como mostra a FIGURA 4.24 e ANEXO 2 para o complexo *cis*- $[RuCl_2(dppe)(bipy)]$ com o ligante 4-pic.

Estes foram experimentos realizados para calcular os parâmetros de ativação para a formação do complexo $[RuCl(dppe)(bipy)(pic)]^+$

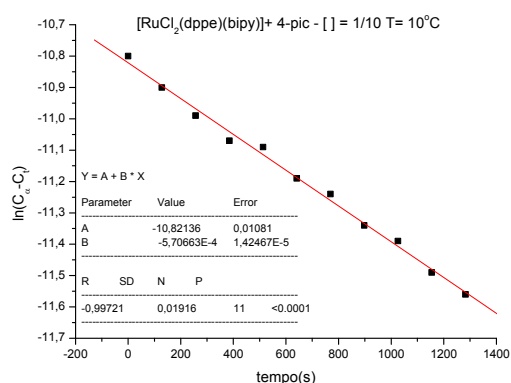


FIGURA 4.24: Gráfico de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) no complexo *cis*- $[RuCl_2(dppe)(bipy)]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($0,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$): $T = 10^\circ\text{C}$.

Assim, após determinar as constantes observadas (k_{obs}) em temperaturas variadas, pôde-se determinar o valor de energia de ativação (E_a), obtendo-se o valor pelo coeficiente angular da reta obtida do gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T(K)$, onde coeficiente angular = $-E_a/R$, como mostra a FIGURA 4.25 a).

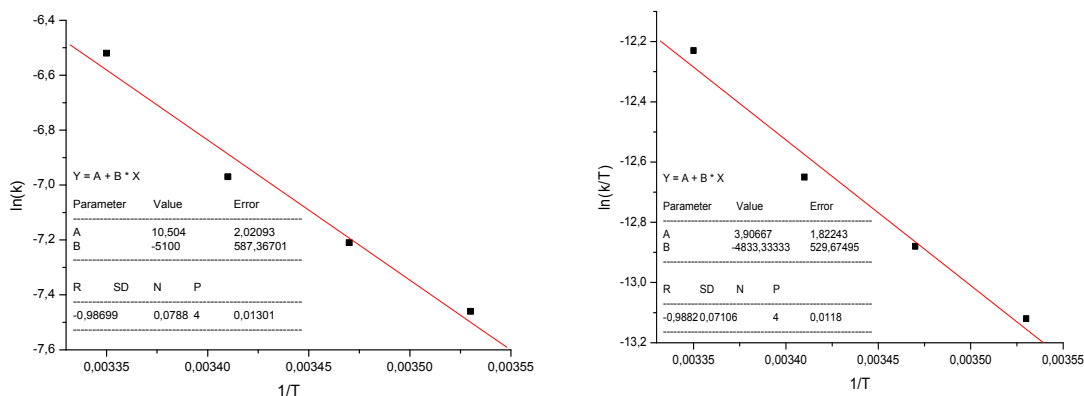


FIGURA 4.25: (a) Gráfico $\ln k$ versus $1/T(K)$, em que $B =$ coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A =$ coeficiente linear = $\ln(K_b/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B =$ coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ($[4\text{-pic}] = 10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 10, 15, 20$ e 25°C).

Então, com os valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger determinados como foi descrito na sessão **3.8 – Estudos Cinéticos** pelo gráfico ilustrado na FIGURA 4.25 b), a partir da fórmula $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$, e, considerando-se $T = 298,15\text{K}$, pôde-se determinar o valor da Energia Livre de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger) (TABELA 4.23).

TABELA 4.23: Parâmetros de ativação para a formação do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{bipy})(4\text{-pic})]^+$; a) kcal.mol^{-1} , b) $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Parâmetros de ativação	$[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{bipy})(4\text{-pic})]^+$
E_a^a	10,13 (\pm 1,17)
$\Delta G^{\ddagger a}$	21,36
$\Delta H^{\ddagger a}$	9,60 (\pm 1,05)
$\Delta S^{\ddagger b}$	-39,45 (\pm 4,14)

4.2.2 – Estudos cinéticos para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] com ligantes piridina (py) e 4-picolina (4-pic).

4.2.2.1 - Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] com o ligante piridina (py):

Determinou-se a constante observada (k_{obs}) para concentrações de py nas concentrações de 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0 $\times 10^{-3}$ mol L⁻¹, fixando-se a temperatura em 20°C e a concentração dos complexos em 1,0 $\times 10^{-3}$ mol L⁻¹, obtendo-se os valores pelos coeficientes angulares das retas obtidas nos gráficos *t versus* $\ln(C_{\infty}-C_t)$, onde o coeficiente angular = - k_{obs} . Através dos valores mencionados plotamos a curva logarítmica de primeira ordem de onde são calculados os valores de k_{obs} como ilustrado na FIGURA 4.26 a) e ANEXO 3 em que os valores se encontram na TABELA 4.26, e também os gráficos de decaimento exponencial (FIGURA 4.27).

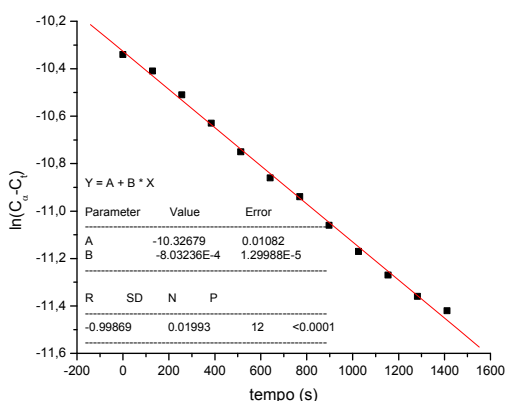


FIGURA 4.26: Gráfico de $\ln(C_{\infty}-C_t)$ *versus* tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (1,0 $\times 10^{-3}$ mol L⁻¹/2).

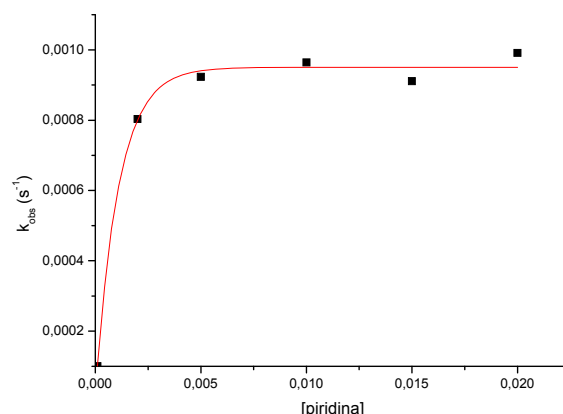


FIGURA 4.27: Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppe)(fen)(py)]^+$, onde $[Ru] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $[L] = 2,0, 5,0, 10,0, 15,0$ e $20,0 \times 10^{-3}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 .

Em seguida, determinou-se a constante observada (k_{obs}), fixando-se a concentração do ligante py em $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração dos complexos em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, variando a temperatura, em 10, 15, 20 e 25 °C. O valor do coeficiente angular da reta obtido do gráfico t versus $\ln(C_\infty - C_t)$, é igual a $-k_{obs}$ (coeficiente angular = $-k_{obs}$), como ilustrado na FIGURA 4.28 e ANEXO 3 os demais itens, para o complexo *cis*- $[RuCl_2(dppe)(fen)]$ com o ligante py.

Estes foram experimentos realizados para calcular os parâmetros de ativação para a formação do complexo $[RuCl(dppe)(fen)(py)]^+$.

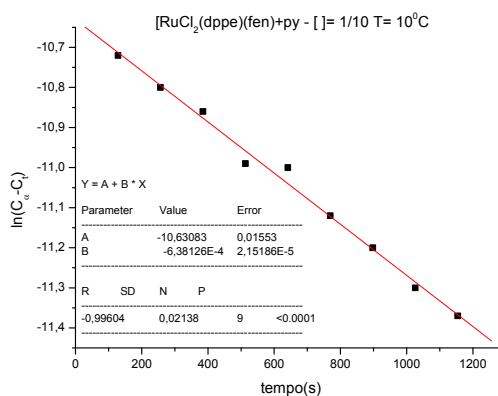
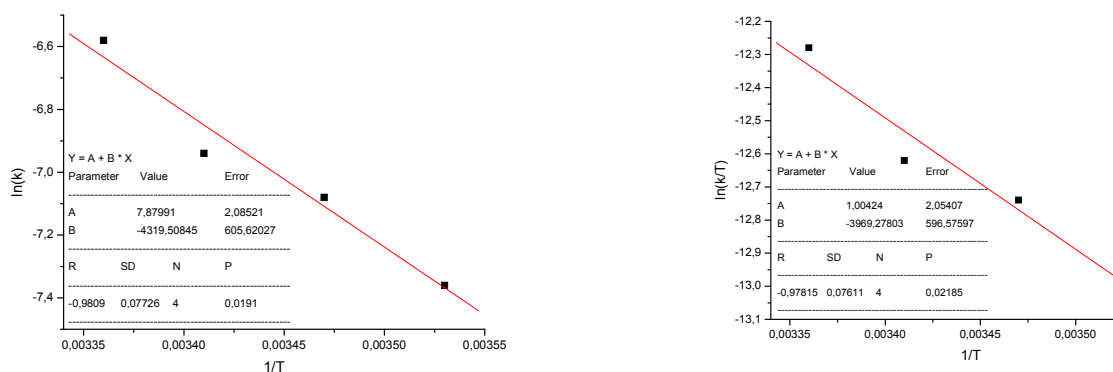


FIGURA 4.28: Gráfico de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*- $[RuCl_2(dppe)(fen)]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante $(1/10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$; $T = 10^\circ\text{C}$.

Assim, após determinar as constantes observadas (k_{obs}) em temperaturas variadas, pôde-se determinar o valor de energia de ativação (E_a), obtendo-se o valor pelo coeficiente angular da reta obtida do gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T(K)$, onde coeficiente angular = $-E_a/R$, como mostra a FIGURA 4.29 (a).



(a)

FIGURA 4.29: (a) Gráfico $\ln k$ versus $1/T(K)$, em que B = coeficiente angular = $-E_a/R$; (b) Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que A = coeficiente linear = $\ln(K_b/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e B = coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ($[py] = 10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{fen})] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 10, 15, 20$ e 25°C).

Então, com os valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger determinados FIGURA 4.29 (b), a partir da fórmula $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$, e, considerando-se $T = 298,15\text{K}$, pôde-se determinar o valor da Energia Livre de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger).

Na TABELA 4.24, estão resumidos os dados obtidos experimentalmente durante os estudos cinéticos.

TABELA 4.24: Parâmetros de ativação para a formação do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{fen})(\text{dppe})(\text{py})]^+$; a) kcal.mol^{-1} , b) $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Parâmetros de ativação	$[\text{RuCl}(\text{fen})(\text{dppe})(\text{py})]^+$
E_a^a	8,58 ($\pm 1,20$)
$\Delta G^{\ddagger a}$	21,36
$\Delta H^{\ddagger a}$	7,89 ($\pm 1,18$)
$\Delta S^{\ddagger b}$	-45,22 ($\pm 2,08$)

4.2.2.2 - Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] com o ligante 4-picolina (4-pic):

Determinou-se a constante observada (k_{obs}) para concentrações de 4-metilpiridina nas concentrações de 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0x10⁻³ mol L⁻¹, fixando-se a temperatura em 20°C e a concentração dos complexos em 1,0x10⁻³ mol L⁻¹, obtendo-se os valores pelos coeficientes angulares das retas obtidas nos gráficos *t versus* $\ln(C_{\infty}-C_t)$, onde o coeficiente angular = - k_{obs} . Através dos valores mencionados plotou-se a curva logarítmica de primeira ordem de onde são calculados os valores de k_{obs} como ilustrado na FIGURA 4.30 (a) e ANEXO 4 em que os valores estão descritos na TABELA 4.26, e também os gráficos de decaimento exponencial (FIGURA 4.31).

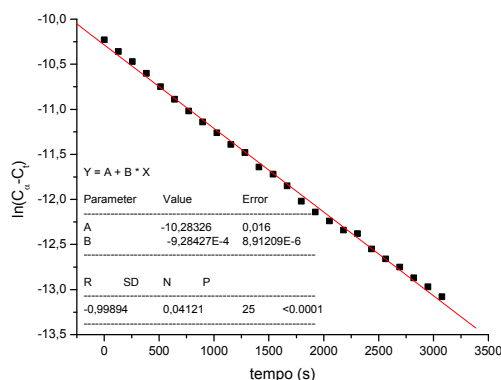


FIGURA 4.30: Gráfico de $\ln(C_{\infty}-C_t)$ *versus* tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante (1,0x10⁻³ mol L⁻¹): 1/2.

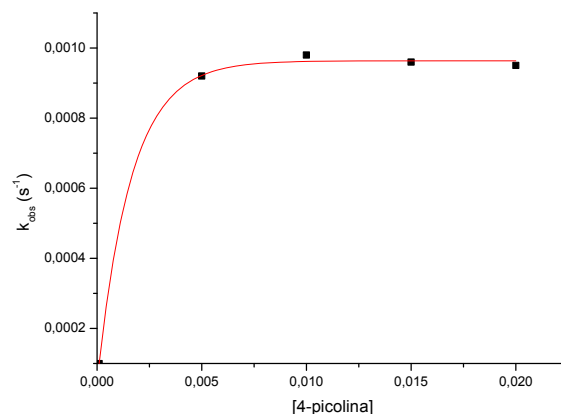


FIGURA 4.31: Gráfico de k_{obs} versus a concentração de L para a formação do complexo $[RuCl(dppe)(fen)(pic)]^+$, $[Ru] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $[L] = 5,0, 10,0, 15,0$ e $20,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, em CH_2Cl_2 .

Em seguida, fixou-se a concentração do ligante 4-pic em $10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração dos complexos em $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, variando a temperatura, em 10, 15, 20 e 25°C . O valor do coeficiente angular da reta obtido do gráfico t versus $\ln(C_\infty - C_t)$, é igual a $-k_{obs}$ (coeficiente angular = $-k_{obs}$), como ilustrado na FIGURA 4.32 e ANEXO 4 para o complexo $cis-[RuCl_2(fen)(dppe)]$ com o ligante 4-pic.

Estes foram experimentos realizados para calcular os parâmetros de ativação para a formação do complexo $[RuCl(dppe)(fen)(L)]^+$.

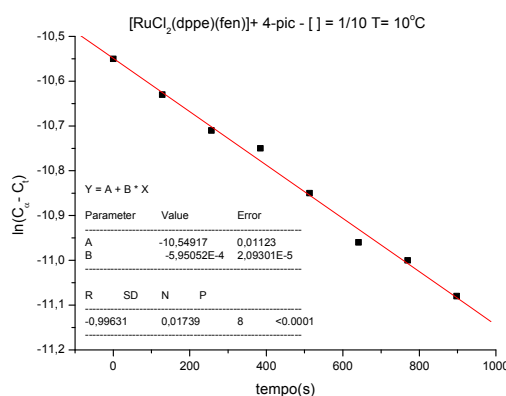
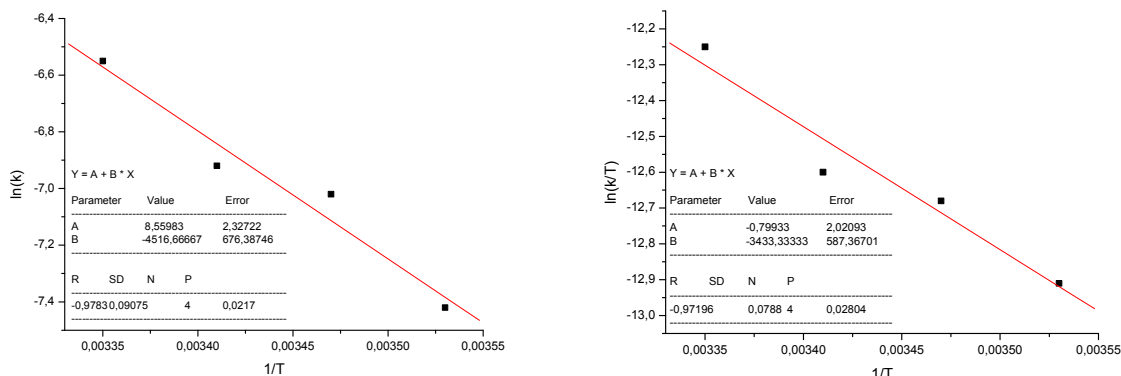


FIGURA 4.32: Gráfico de $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) do complexo $cis-[RuCl_2(dppe)(fen)]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$): $T = 10^\circ\text{C}$.

Assim, após determinar as constantes observadas (k_{obs}) em temperaturas variadas, pôde-se determinar o valor de energia de ativação (E_a), obtendo-se o valor

peelo coeficiente angular da reta obtida do gráfico $\ln k_{\text{obs}}$ versus $1/T(K)$, onde coeficiente angular = $-E_a/R$, como mostra a FIGURA 4.33 a).



(a) Gráfico $\ln k$ versus $1/T(K)$, em que $B =$ coeficiente angular = $-E_a/R$; **(b)** Gráfico $\ln(k/T)$ versus $1/T$, em que $A =$ coeficiente linear = $\ln(K_b/h) + \Delta S^\ddagger/R$, e $B =$ coeficiente angular = $-\Delta H^\ddagger/R$, ($[4\text{-pic}] = 10,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{fen})]] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; $T = 10, 15, 20$ e 25°C).

Então, com os valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger determinados de acordo como descrito na sessão **3.8 Estudos Cinéticos** pelo gráfico ilustrado na FIGURA 4.33 b), a partir da fórmula $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$, e, considerando-se $T = 298,15\text{K}$, pôde-se determinar o valor da Energia Livre de Gibbs de ativação (ΔG^\ddagger) (TABELA 4.25).

TABELA 4.25: Parâmetros de ativação para a formação do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{fen})(4\text{-pic})]^+$; a) kcal.mol^{-1} , b) $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Parâmetros de ativação	$[\text{RuCl}(\text{dppe})(\text{fen})(4\text{-pic})]^+$
E_a^a	8,98 (\pm 1,34)
$\Delta G^{\ddagger a}$	21,37
$\Delta H^{\ddagger a}$	6,82(\pm 1,17)
$\Delta S^{\ddagger b}$	-48,80 (\pm 5,60)

Os valores de k_{obs} obtidos para as diferentes concentrações de piridina e 4-picolina para os complexos $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$ $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{fen})]$ e estão listados na TABELA 4.26.

TABELA 4.26: Valores de k_{obs} (s^{-1}) para a formação dos complexos $[RuCl(dppe)(N-N)(L)]^+$ (N-N = bipy e fen; L = py e 4-pic) obtidos dos coeficientes angulares dos gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s), onde $[Ru] = 1,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} e $[L] = 2,0, 5,0, 10,0, 15,0$ e $20,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} , $T = 20^{\circ}C$, em CH_2Cl_2 , $0,1$ mol L^{-1} de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

$[RuCl(dppe)(N-N)(L)]^+$					
		N-N = bipy		N-N = fen	
		k_{obs} (s^{-1}) (erro)		k_{obs} (s^{-1}) (erro)	
[L]		py	4-pic	py	4-pic
2×10^{-3}		0,00082 (0,00001)	0,00066 (0,000007)	0,00080 (0,00001)	0,00092 (0,00001)
5×10^{-3}		0,00086 (0,00002)	0,00080 (0,00001)	0,00092 (0,00001)	0,00092 (0,00001)
10×10^{-3}		0,00096 (0,00002)	0,00081 (0,00001)	0,00093 (0,0003)	0,00098 (0,00001)
15×10^{-3}		0,00097 (0,00002)	0,00083 (0,00001)	0,00091 (0,00002)	0,00096 (0,00002)
20×10^{-3}		0,00097 (0,00002)	0,00083 (0,00002)	0,00099 (0,00002)	0,00095 (0,00002)

Os experimentos cinéticos realizados com os demais complexos da série: *cis*- $[RuCl_2(dppe)(bipy)]$, *cis*- $[RuCl_2(dppe)(fen)]$, *cis*- $[RuCl_2(dppp)(bipy)]$ e *cis*- $[RuCl_2(dppp)(fen)]$ com os ligantes piridina e 4-picolina, foram realizados e seus parâmetros cinéticos e termodinâmicos calculados de acordo com os complexos *cis*- $[RuCl_2(dppe)(bipy)]$ e *cis*- $[RuCl_2(dppe)(fen)]$, como descrito nos **itens 4.2.1 e 4.2.2**. Os valores de k_{obs} (s^{-1}) dos complexos encontram-se na TABELA 4.27 a) e b) e os gráficos nos ANEXOS de 5 a 8..

TABELA 4.27: Valores de k_{obs} (s^{-1}) para a formação dos complexos $[RuCl(P-P)(N-N)(L)]^+$ (P-P = dppe, dppm e dppp; N-N = bipy e fen; a) L = py e b) L = 4-pic), obtidos dos coeficientes angulares dos gráficos de $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s), onde $[Ru] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $[L] = 2,0, 5,0, 10,0, 15,0 \text{ e } 20,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $T = 20^{\circ}C$, em CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA em eletrodo de platina vs Ag/AgCl.

a)

[py]	Valores de k_{obs} (s^{-1})				
	$[RuCl(P-P)(N-N)(L)]^+$				
	P-P=dppe N-N=bipy	P-P=dppe N-N=fen	P-P=dppm N-N=bipy	P-P=dppp N-N=bipy	P-P=dppp N-N=fen
2×10^{-3}	0,00082 (0,00001)	0,00080 (0,00001)	0,00152 (0,00006)	0,08000 (0,003)	0,05779 (0,00260)
5×10^{-3}	0,00086 (0,00002)	0,00092 (0,00001)	0,00199 (0,00003)	0,09200 (0,004)	0,08598 (0,00167)
10×10^{-3}	0,00096 (0,00002)	0,00093 (0,0003)	0,00249 (0,00008)	0,09100 (0,004)	0,08635 (0,00350)
15×10^{-3}	0,00097 (0,00002)	0,00091 (0,00002)	0,00280 (0,00005)	0,09100 (0,003)	0,08385 (0,00403)
20×10^{-3}	0,00097 (0,00002)	0,00099 (0,00002)	0,0029 (0,0001)	0,09900 (0,003)	0,08386 (0,00687)

b)

[4-pic]	Valores de k_{obs} (s^{-1})				
	$[RuCl(P-P)(N-N)(L)]^+$				
	P-P=dppe N-N=bipy	P-P=dppe N-N=fen	P-P=dppm N-N=bipy	P-P=dppp N-N=bipy	P-P=dppp N-N=fen
2×10^{-3}	0,00066 (0,000007)	0,00092 (0,00001)	0,00101 (0,00003)	0,041 (0,001)	0,05245 (0,00242)
5×10^{-3}	0,00080 (0,00001)	0,00092 (0,00001)	0,00186 (0,00002)	0,098 (0,005)	0,08669 (0,00434)
10×10^{-3}	0,00081 (0,00001)	0,00098 (0,00001)	0,00282 (0,00004)	0,090 (0,004)	0,08626 (0,00264)
15×10^{-3}	0,00083 (0,00001)	0,00096 (0,00002)	0,0026 (0,0001)	0,119 (0,002)	0,08499 (0,00314)
20×10^{-3}	0,00083 (0,00002)	0,00095 (0,00002)	0,00285 (0,00014)	0,126 (0,004)	0,08539 (0,00254)

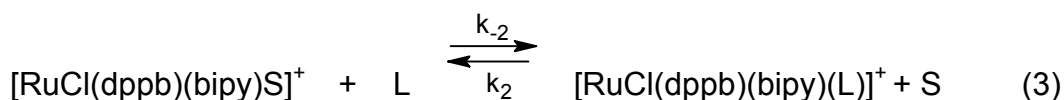
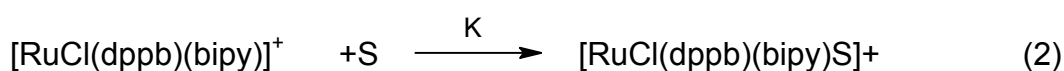
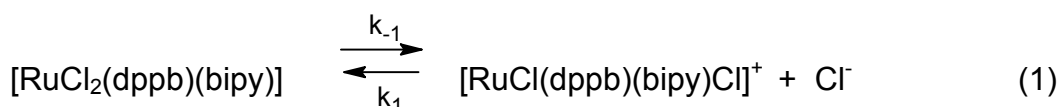
A TABELA 4.28 apresenta todos os valores de E_a^a , $\Delta G^{\#a}$, $\Delta H^{\#a}$ e $\Delta S^{\#b}$ dos complexos $cis-[RuCl(P-P)(N-N)(L)]^+$ (L = py e 4-pic) calculados.

TABELA 4.28: Parâmetros de ativação para a formação dos complexos do tipo $cis-[RuCl(P-P)(N-N)(L)]^+$ (L = py e 4-pic); a) kcal.mol⁻¹, b) cal.mol⁻¹.K⁻¹

Complexos	Parâmetros de ativação			
	E_a^a	$\Delta G^{\#a}$	$\Delta H^{\#a}$	$\Delta S^{\#b}$
$[RuCl(dppe)(bipy)(py)]^+$	10,70 (±0,66)	21,41	10,13 (±0,66)	-37,85 (±7,08)
$[RuCl(dppe)(bipy)(4pic)]^+$	10,13 (±1,17)	21,36	9,60 (±1,05)	-39,45 (±4,14)
$[RuCl(dppe)(fen)(py)]^+$	8,58 (±1,20)	21,36	7,89 (±1,18)	-45,22 (±2,08)
$[RuCl(dppe)(fen)(4-pic)]^+$	8,98 (±1,34)	21,37	6,82 (±1,17)	-48,80 (±5,60)
$[RuCl(dppp)(bipy)(py)]^+$	11,13 (±0,17)	21,67	10,60 (±0,16)	-37,15 (5,87)
$[RuCl(dppp)(bipy)(py)]^+$	9,28 (±0,22)	18,60	8,74 (±0,17)	-33,07 (±13,35)
$[RuCl(dppp)(fen)(py)]^+$	7,91 (±0,5)	18,74	7,91 (±0,51)	-38,11 (±1,8)
$[RuCl(dppp)(fen)(4-pic)]^+$	5,20 (±0,4)	18,83	5,88 (±0,43)	-47,43 (±1,3)
* $[RuCl(dppm)(bipy)(py)]^+$	8,57 (±0,8)	20,84	7,84 (±0,77)	-43,62 (±6,26)
* $[RuCl(dppm)(bipy)(4-pic)]^+$	10,23 (±0,82)	19,93	9,64 (±0,89)	-37,54 (±6,61)

Alta entropia negativa e baixa entalpia sugerem um mecanismo do tipo associativo, com a formação do estado de transição acompanhada por um aumento de ligações, tornando a estrutura mais compacta e rígida, diminuindo os valores de entropia, sendo assim, ΔS^\ddagger negativo não seria consistente com um mecanismo dissociativo. Em geral, valores positivos de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger sugerem um mecanismo dissociativo, cuja etapa determinante da reação é a quebra da ligação metal ligante. Portanto, poderíamos à primeira vista sugerir erroneamente um mecanismo do tipo associativo, porém, o aumento de uma unidade na carga total do complexo e a liberação do íon Cl^- pode provocar uma orientação maior das moléculas do solvente, resultando em uma diminuição do valor de entropia. Este processo é observado em nossas reações, onde também temos um aumento na carga total do complexo (passando de um complexo neutro para um catiônico), ordenando melhor as moléculas em solução, causando essa redução no valor de ΔS^\ddagger . Portanto podemos afirmar que os valores encontrados neste trabalho estão condizentes com um mecanismo dissociativo.

O mecanismo dissociativo de substituição em complexos hexacoordenados pode ser escrito segundo os esquemas abaixo⁶³⁻⁶⁵, onde L é o ligante entrante, de ataque ou nucleófilos:



OBS.: Na equação (2) S é o diclorometano, solvente pouco coordenante.

A reação inversa de (2) é considerada ser desprezível.

O intermediário $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})]^+$ é considerado existir como uma espécie de número de coordenação reduzido, o qual exibe distintas reatividades em presença de diferentes nucleófilos, com características distintas, como carga, por exemplo. A espécie intermediária pode reagir com solventes coordenantes, tais como metanol e acetonitrila, por exemplo, formando complexos do tipo $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})\text{S}]^+$.

A derivada da equação da reta para esse mecanismo pode ser expressada por :

$$- d[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})] / dt = k_d[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$$

Onde:

$$k_d = k_{-1} \cdot k_{-2}[\text{L}] + k_2 \cdot k_1[\text{Cl}^-] / k_{-2}[\text{L}] + k_1[\text{Cl}^-]$$

A equação acima foi deduzida na literatura⁶³⁻⁶⁵ e o mecanismo acima proposto permite prever dois pontos de fundamental importância:

1) Para uma concentração baixa do ligante Cl^- , à medida em que se aumenta a concentração do ligante de ataque, L, os termos $k_{-1} \cdot k_{-2}[\text{L}]$ e $k_2[\text{L}]$ tendem a predominar no numerador e no denominador, respectivamente, da expressão da constante de velocidade. Visto que ambos os termos aumentam proporcionalmente e considerando tratar-se de um quociente, a tendência de cancelamento faz com que a constante de velocidade caminhe para uma independência da concentração de L, ou seja, para um comportamento de saturação. Quando $[\text{L}]$ é muito maior que $[\text{Cl}^-]$, a constante de velocidade reduz-se simplesmente a k_{-1} , que é o valor obtido no ponto de saturação, ou seja, para

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

A constante de velocidade no ponto de saturação representa, portanto, a constante de velocidade de saída do ligante Cl^- , coordenado ao rutênio. Isto explica também a independência do valor da constante de velocidade no ponto de saturação à natureza do ligante de ataque L.

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

$$[\text{L}] \ll [\text{Cl}^-], \text{ tem-se que } k_{\text{obs}} = k_{-2}$$

Os resultados deste trabalho estão de acordo com dados de um artigo recente submetido pelo nosso grupo de pesquisa⁶⁶, em que experimentos semelhantes de cinética de substituição foram realizados com complexos análogos do tipo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, onde N-N = 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4'-dimetóxi-2,2'-bipiridina (MeO-bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me-bipy) e 4,4'-dicloro-2,2'-

bipiridina (Cl-bipy), L = piridina (py) ou 4-metilpiridina (4-pic). Os experimentos também foram estudados sob condições de pseudo-primeira ordem. As reações ocorreram por um mecanismo dissociativo, e as constantes de velocidade nas reações de substituição aumentaram com o aumento do pKa dos ligantes N-heterocíclicos e com a diminuição dos potenciais de oxidação do centro metálico. Os valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger observados para o nosso trabalho seguem a mesma tendência da literatura⁴⁶.

TABELA 4.41: a) potenciais redox dos complexos, b) valores de k_{diss} (s^{-1}) para a formação dos complexos $[\text{RuCl}(\text{P-P})(\text{bipy})(\text{L})]^+$ (L=py e 4-pic) e valores dos pKa's das bifosfinas e c) parâmetros de ativação para os complexos.

a)

Complexos	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$	$i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{bipy})]$	0,68	0,53	0,60	1,06
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})(\text{bipy})]$	0,65	0,56	0,61	1,16
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{bipy})]$	0,62	0,55	0,58	1,29
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$	0,67	0,63	0,65	1,30

b)

$[\text{RuCl}(\text{L})(\text{P-P})(\text{bipy})]^+$							
P-P = dppb* (pKa = 4,72)		P-P = dppp (pKa = 4,50)		P-P = dppe (pKa = 3,86)		P-P = dppm (pKa = 3,81)	
k_{diss} (s^{-1}) (erro)		k_{diss} (s^{-1}) (erro)		k_{diss} (s^{-1}) (erro)		k_{diss} (s^{-1}) (erro)	
py	4-pic	py	4-pic	py	4-pic	py	4-pic
$5,30 \times 10^{-2}$ (0,0008)	$5,06 \times 10^{-2}$ (0,0006)	$9,37 \times 10^{-2}$ (0,0031)	$11,1 \times 10^{-2}$ (0,003)	$9,7 \times 10^{-4}$ (0,00002)	$8,2 \times 10^{-4}$ (0,00001)	$2,77 \times 10^{-3}$ (0,00006)	$2,69 \times 10^{-3}$ (0,00006)

*dados da literatura⁴⁶

c)

Parâmetros de Ativação	$[\text{RuCl}(\text{P-P})(\text{bipy})(\text{py})]^+$			
	P-P = dppb*	P-P = dppp	P-P = dppe	P-P = dppm
E_a^a	10,36(±1,03)	11,13(±0,17)	10,70(±0,66)	8,57 (±0,86)
$\Delta G^{\ddagger a}$	19,10	21,67	21,41	20,84
$\Delta H^{\ddagger a}$	10,08(±1,14)	10,60(±0,16)	10,13(±0,66)	7,84(±0,77)
$\Delta S^{\ddagger b}$	-30,28(±4,17)	-37,15(±5,87)	-37,85(±7,08)	-43,62(±6,26)

*dados da literatura⁴⁶ a) kcal.mol^{-1} e b) $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}$

Ao comparar os valores de k_{diss} dos complexos (TABELA 4.41 (b)) observa-se que os valores são bastante diferentes entre eles. Os valores das potências de oxidação (E_{pa}) dos complexos (TABELA 4.41 (a)) não podem ser utilizados como critério de comparação, uma vez que são muito próximos.

Utilizando-se os dados cristalográficos do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)], obtido neste trabalho, e do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] descrito na literatura²⁷, pode-se observar que os comprimentos das ligações Ru-P(1) e Ru-Cl(2) [2,249(7) Å e 2,485(7) Å respectivamente] para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] são semelhantes aos comprimentos das ligações Ru-P(1) e Ru-Cl(1) [2,279(3) Å e 2,484(3) Å, respectivamente] do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]. Isso mostra que o efeito *trans* do ligante bifosfínico não está sendo predominante em nenhum dos dois complexos. Assim, ao comparar os ângulos das ligações Cl(1)-Ru-Cl(2) para ambos os complexos, percebe-se que o ângulo formado no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] (91,8(1)°) é maior que o ângulo formado no complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] (88,87(3)°). Desta forma, pode-se sugerir que o maior ângulo deve-se à maior repulsão dos ligantes Cl⁻ no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], fazendo com que o ligante Cl⁻ que está em posição *trans* ao ligante fosfínico, se libere mais facilmente apresentando, assim, uma maior k_{diss} . Cálculos teóricos, usando como ferramenta o DFT (teoria de densidade funcional) poderão auxiliar nesses estudos, bem como, a resolução das estruturas cristalográficas dos demais complexos. Na TABELA 4.41 (c), encontram-se listados os valores dos parâmetros de ativação para os complexos [RuCl(P-P)(bipy)(py)]⁺, os quais são muito próximos.

4.3 – Estudos catalíticos

4.3.1 – Estudos catalíticos de hidrogenação utilizando os complexos de fórmula *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂] e *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)]

Os estudos catalíticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂] foram realizados em 24, 48, 72 horas (FIGURA 4.34). Observou-se que a partir de 48 horas a reação se estabiliza e não há maiores variações nas conversões dos reagentes em produtos (TABELA 4.30).

TABELA 4.30: Valores referentes ao tempo de reação de áreas, concentrações, porcentagem de conversão e *turnover* TOF (h⁻¹) das reações catalíticas utilizando como catalisador o complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂].

Complexo		24 horas	48 horas	72 horas
Concentração (mol L ⁻¹)	Cicloexano	0,337	0,488	0,639
	Cicloexeno	0,927	0,715	0,705
Conversão (%)		26,7	40,5	47,5
TOF (h ⁻¹)		1081	781	682

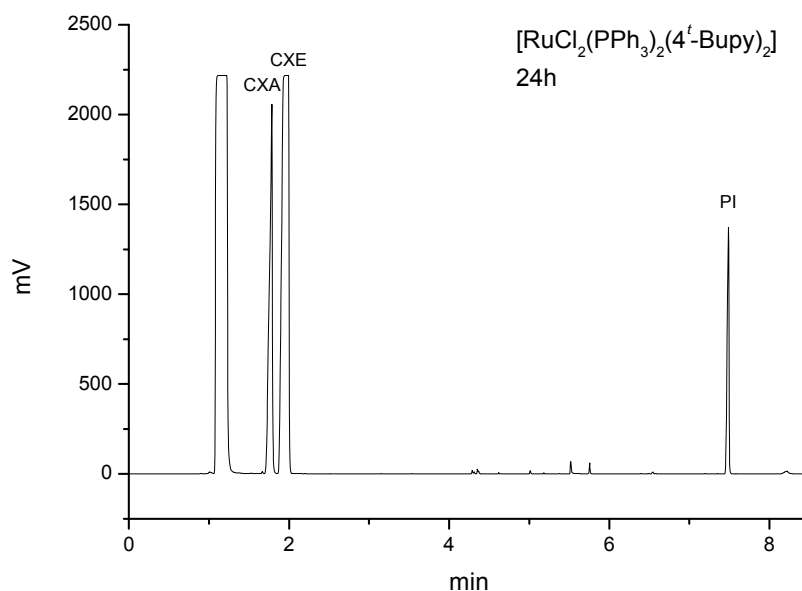


FIGURA 4.34: Cromatograma referente à hidrogenação do cicloexeno utilizando o catalisador *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂], com duração de 24 horas. (CXA = cicloexano e CXE = cicloexeno)

No ciclo catalítico proposto na literatura⁵¹, sugere-se que o ligante 4^tBupy seja dissociado na primeira etapa do ciclo. Estudos cinéticos de substituição de ligantes realizados anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa com complexos análogos mostraram que o ligante cloreto é mais lábil que os ligantes N-heterocíclicos, portanto esperava-se a saída do ligante cloreto no ciclo catalítico.

Para tentar desvendar qual ligante dissocia-se no ciclo catalítico, foi realizado um estudo com o complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂] como catalisador utilizando excesso de ligante 4^t-Bupy livre (TABELA 4.31), a fim de impedir a saída deste.

TABELA 4.31: Valores referentes ao tempo de reação, áreas, concentrações, porcentagem de conversão e *turnover frequency* TOF (h⁻¹) das reações catalíticas utilizando como catalisador o complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂] com e sem excesso de ligante 4^t-Bupy livre, em 24 horas.

Complexo		24	24 (excesso)
Concentração (mol L ⁻¹)	Cicloexano	0,337	0,007
	Cicloexeno	0,927	1,284
Conversão (%)		26,7	0,59
TOF (h ⁻¹)		1081	25

Com a significativa diminuição da conversão, de cicloexeno em cicloexano, e TOF das reações, sugere-se que, o excesso de ligante 4^t-Bupy adicionado está impedindo que o ligante 4^t-Bupy coordenado se libilize do complexo. Além do fato que, com a dissociação do ligante cloreto, o excesso de ligante 4^t-Bupy presente na solução deve estar competindo com o substrato pelo ponto de coordenação livre na etapa de associação. Esses dados sugerem que os resultados estão de acordo com ciclo proposto⁵¹.

Para testar se o ciclo catalítico proposto na literatura se aplica a todos os complexos dessa série e comprovar se o mecanismo esta realmente de acordo, foram feitos os estudos catalíticos de hidrogenação utilizando o complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4-Vpy)₂]. Os estudos foram realizados em 24 horas de reação, com e sem excesso de ligante piridínico e na presença e ausência de base, trietilamina

Et₃N (TABELA 4.32).

Na etapa do mecanismo proposto em que há a labilização do íon cloreto, este reage com o hidrogênio presente no meio reacional formando HCl. A base foi utilizada para “capturar” o HCl formado, impedindo que este se dissocie novamente e que o íon cloreto compita com o substrato cicloexeno, pelo ponto de coordenação livre no catalisador.

TABELA 4.32: Valores de área dos cromatogramas, concentração, conversão e *turnover frequency* TOF (h⁻¹) das reações catalíticas do complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4-Vpy)₂], em 24 horas.

Complexo		<i>cis</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (4-Vpy) ₂]		
		Normal*	com Et ₃ N	excesso de 4-Vpy
Concentração (mol L ⁻¹)	Cicloexano	0,773	0,879	-
	Cicloexeno	0,559	0,136	0,845
Conversão (%)		58,0	86,6	-
TOF (h ⁻¹)		2476	2819	-

*reação sem adição de base ou ligante; limite de quantificação (LQ= 0,0005)

Observa-se na TABELA 4.33, que há um aumento significativo na conversão de cicloexeno em cicloexano quando adicionada a base no meio reacional e uma diminuição significativa na conversão quando utilizado excesso de ligante piridínico livre. Com base nisso, pode-se concluir que os nossos dados confirmam o mecanismo proposto pela literatura³¹ e que ele provavelmente se aplica a todos os complexos da série *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂].

Os valores de área que se encontram abaixo do limite de quantificação da curva de calibração proposta não podem ser utilizados para determinação da concentração, conversão e TOF das reações.

O RMN ³¹P{¹H} foi realizado para as soluções antes e depois das reações catalíticas e pode-se observar uma variação nos valores dos singletos (TABELA 4.44), que se deve ao fato do complexo não ser o catalisador ativo e sim um pré-catalisador que sofre sua ativação *in situ*, para o hidreto complexo de rutênio penta-coordenado do tipo [HRuCl(PPh₃)₂(N)₂] ((B) FIGURA 4.35) que é a espécie regenerada ao final da catálise.

Para o complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4-Vpy)₂] foram observados dois

singleto no espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. O singleto com deslocamento químico em 28,3 ppm é atribuído ao complexo de partida de fórmula $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Vpy})_2]$ que não deve ter sido totalmente consumido no momento em que a reação foi interrompida. Já o singleto com deslocamento químico de 23,0 ppm é atribuído ao complexo formado *in situ*, em que é atribuída a atividade catalítica $[\text{HRuCl}(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Vpy})_2]$, e está de acordo com os valores obtidos nas outras reações desta série.

TABELA 4.33: Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4^t\text{-Bupy})_2]$ e $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Vpy})_2]$.

Complexo	Singleto(δ) ppm (antes da reação)	Singleto (δ) ppm (depois da reação)
$\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4^t\text{-Bupy})_2]$	29,5	23,0
$\text{cis-} [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Vpy})_2]$	28,6	28,3 23,0
$\text{cis-} [\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Vpy})_2]^*$	28,6	23,3

*com Et_3N

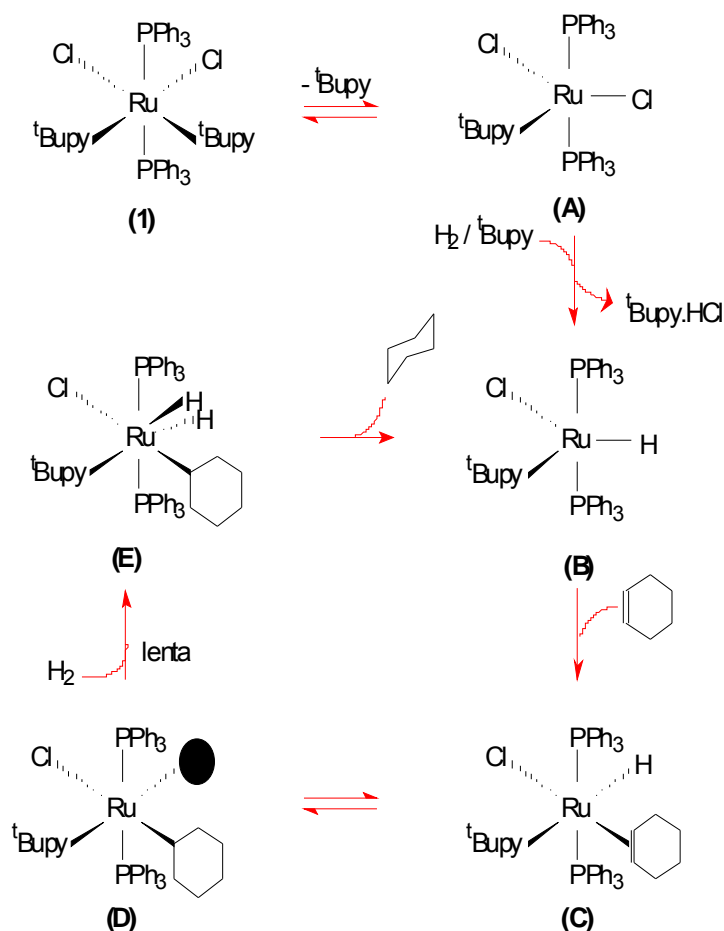


FIGURA 4.35: Ciclo catalítico para a hidrogenação do cicloexeno⁵¹.

De acordo com a literatura⁵¹, o ciclo catalítico para esse tipo de complexo se inicia com a ativação do pré-catalisador, após a dissociação de um ligante N-Heterocíclico, seguida da dissociação de um ligante cloreto e associação de um ligante hidreto, formando o complexo (B) pentacoordenado de 16 elétrons. A etapa seguinte consiste na associação do substrato (cicloexeno) ao complexo (B) formando o complexo (C) de 18 elétrons. Em seguida, ocorre a inserção migratória do hidreto no substrato insaturado. Uma adição oxidativa ocorre formando um intermediário heptacoordenado de rutênio contendo 2 ligantes hidretos, que rapidamente sofre uma última inserção migratória, levando à conseqüente eliminação redutiva do produto (cicloexano) com regeneração do catalisador (FIGURA 4.35).

Para a série de fórmula $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$, os experimentos foram realizados com o complexo $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]$ e em contraste com os

experimentos realizados com a série de complexos análoga a essa, contendo os ligantes piridínicos monodentados $cis-[RuCl_2(PPh_3)_2(N)_2]$, o complexo não se mostrou ativo nas condições reacionais de hidrogenação do cicloexeno utilizadas. Desta forma, pode-se sugerir que o fato do complexo possuir um ligante N-heterocíclico quelante torna difícil a labilização dos dois ligantes cloretos para formação de um hidreto complexo de rutênio penta-coordenado ou um diidreto, que seriam as espécies ativas mais prováveis para complexos com esta estrutura. Os estudos cinéticos realizados mostram que apenas um ligante cloreto é labilizado.

O valor da área da banda cromatográfica referente ao cicloexano está abaixo do limite de quantificação (LQ= 0,0005), ou seja, não foi possível calcular a concentração referente a ela e assim determinar sua conversão (%) e TOF (TABELA 4.34).

TABELA 4.34: Valores referentes à hidrogenação do cicloexeno utilizando como catalisador $cis-[RuCl_2(PPh_3)_2(bipy)]$, reação em 24h

Complexo		$cis-[RuCl_2(PPh_3)_2(bipy)]$
Concentração (mol L ⁻¹)	Cicloexano	-
	Cicloexeno	1,00
Conversão (%)		0
TOF (h ⁻¹)		-

4.3.2 – Estudos catalíticos dos complexos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{N})_2(\text{dppb})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N}-\text{N})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P}-\text{P})(\text{N}-\text{N})]$

Para todas as reações com os complexos das séries *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N}-\text{N})]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P}-\text{P})(\text{N}-\text{N})]$, as condições reacionais e de análise foram as mesmas descritas anteriormente na sessão **3 – PARTE EXPERIMENTAL** e o tempo de reação foi de 24 horas. Os valores de área foram obtidos a partir da integral de cada banda cromatográfica e, após corrigi-las pela padronização interna, foram realizados os cálculos das concentrações dos analitos, utilizando-se a equação da reta.

Os experimentos referentes à série *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N})_2]$, foram realizados com os complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Vpy})_2]$ e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Phpy})_2]$. O resultado de conversão (%) e TOF para o complexo contendo o ligante 4-Phpy foi superior ao seu análogo contendo o ligante 4-Vpy (TABELA 4.35). Esses resultados eram esperados, uma vez que, o ligante 4-Phpy é mais volumoso e assim seu impedimento estérico deve ser maior. Dessa forma, o ligante 4-Phpy deve se labilizar mais facilmente, tornando seu complexo mais ativo.

TABELA 4.35: Valores referentes à hidrogenação do cicloexeno utilizando como catalisadores *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Vpy})_2]$ e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Phpy})_2]$, reação 24h.

Complexo		<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Vpy})_2]$	<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Phpy})_2]$
Concentração (mol L ⁻¹)	Cicloexano	0,071	0,224
	Cicloexeno	0,994	0,116
Conversão (%)		6,63	65,8
TOF (h ⁻¹)		226	718

Para as reações com complexos da série *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N}-\text{N})]$, observou-se que, com o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ como catalisador houve uma maior conversão de cicloexeno em cicloexano do que para o seu análogo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]$ (TABELA 4.36), porém os valores são ainda muito baixos quando comparados com os complexos da série *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2]$.

O fato de ter havido baixa conversão de reagente em produto para os complexos destas séries, sugere que o ciclo catalítico para esses compostos é

diferente do ciclo proposto para a série do item **4.3.1**, uma vez que o ligante N-Heterocíclico bidentado é mais difícil de dissociar.

Para esses complexos foi realizada também a reação utilizando trietilamina (Et_3N) com a finalidade de capturar o HCl formado na labilização do ligante cloreto, evitando que este compita com o substrato na tentativa de voltar a se ligar no rutênio, a fim de se obter um melhor rendimento. Mas, como pode ser observado na TABELA 4.36, nas reações que foram realizadas sem Et_3N os catalisadores mostraram-se quase inativos e as mesmas reações nas mesmas condições, com Et_3N , mostraram conversões pouco significativas. Com base nestes resultados, pode-se sugerir para este caso, que a Et_3N deve estar capturando o HCl formado evitando que este se dissocie e volte para a esfera de coordenação do metal. Mas, o fato de ter havido baixa conversão, mesmo para a reação na presença de Et_3N , sugere que esta, por estar em excesso, esteja competindo com o substrato, se ligando no sítio de coordenação livre, com a saída do cloreto, como mostrado nos estudos cinéticos. A FIGURA 4.36 mostra como exemplo o cromatograma da reação de hidrogenação do cicloexeno utilizando o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$

O fato que provavelmente ocorre para essas séries de complexos é que com a presença de dois ligantes quelantes na molécula, a dificuldade em formar o complexo ativo hidreto é maior, uma vez que seria necessário que labilizasse os dois ligantes cloretos para que pudesse formar um hidreto complexo pentacoordenado, que teria um ponto de coordenação livre para a associação do substrato, ou um diidreto complexo. Como pôde ser observado nos estudos cinéticos para o grupo análogo de estrutura *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$, apenas um ligante cloreto é labilizado, isso implica na diminuição da atividade catalítica desses complexos em relação aos similares com ligantes N-heterocíclicos monodentados.

TABELA 4.36: Valores referentes à hidrogenação do cicloexeno utilizando os catalisadores *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] com e sem Et₃N, *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)], *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] e *cis*- [RuCl₂(dppp)(bipy)] reação 24h.

Complexo		<i>cis</i> - [RuCl ₂ (dppb)(N-N)]*		<i>cis</i> - [RuCl ₂ (dppb)(N-N)]		<i>cis</i> - [RuCl ₂ (dppm)(bipy)]		
		N-N= fen	N-N= bipy	N-N= fen	N-N= bipy	P-P= dppm	P-P= dppe	P-P= dppp
Concentração (mol L ⁻¹)	Cicloexano	0,007	0,084	< LQ	0,013	-	-	-
	Cicloexeno	0,945	0,811	1,911	1,147	0,715	0,841	0,951
Conversão (%)		0,77	0,77	-	1,15	-	-	-
TOF (h ⁻¹)		24	269	-	43	-	-	-

* sem Et₃N

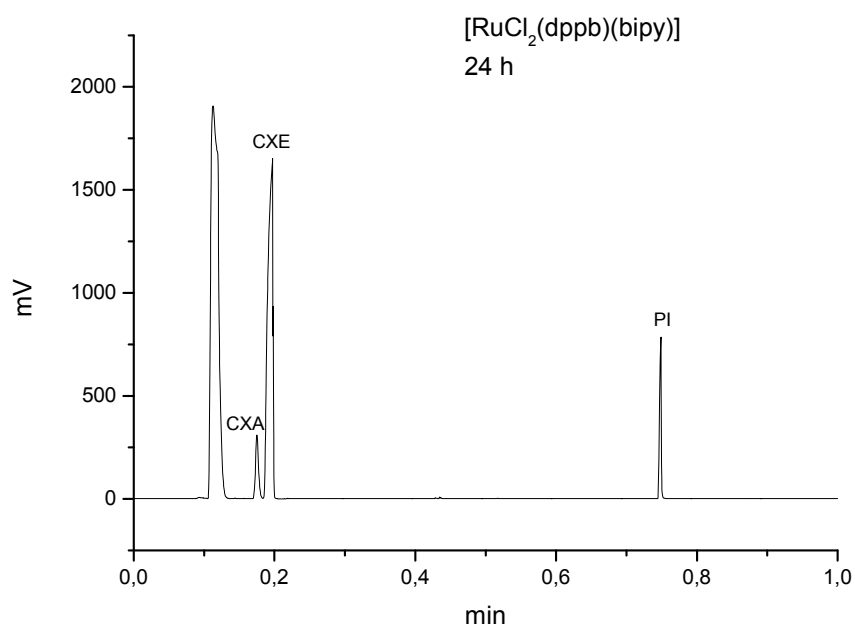


FIGURA 4.36: Cromatograma referente à hidrogenação do cicloexeno (CXE) utilizando como catalisador *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], com duração de 24 horas.[CXA = cicloexano; PI = padrão interno]

Não foi possível a separação da banda cromatográfica referente à trietilamina, que se encontra coeluida com a banda referente ao cicloexeno. Entretanto, cuidados necessários foram tomados para que a área desta não atrapalhasse a quantificação da banda do substrato, uma vez que a concentração de Et₃N é conhecida.



CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

5 – CONCLUSÕES

1) O procedimento determinado para a síntese dos complexos inéditos de fórmula *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)], onde P-P = dpmm, dppe e dppp; N-N é 2,2'-bipiridina ou 1,10-fenantrolina, mostrou-se eficaz. A segunda etapa da síntese dos complexos *cis*-[RuCl₂(dpmm)(N-N)] deve ser realizada no escuro, uma vez que, na presença de luz ocorre a isomerização parcial do complexo em *trans*, atingindo o equilíbrio obtendo assim uma mistura isomérica, *cis* / *trans*;

2) As estruturas propostas para os complexos de fórmula geral *cis*-[RuCl₂(N-N)(P-P)] pelos espectros de absorção na região do infravermelho e de RMN ³¹P{¹H}, foram comprovadas pela determinação dos raios X dos cristais obtidos;

3) Os estudos cinéticos dos complexos sugerem um mecanismo de dissociação nos complexos do tipo *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)], formando produtos com fórmula geral [RuCl(P-P)(N-N)(L)]⁺, (L = piridina e 4-picolina). As cinéticas das reações estudadas foram realizadas em condições de pseudo-primeira ordem;

4) O mecanismo proposto é do tipo dissociativo, apesar dos valores de ΔS[#] encontrados serem negativos;

5) Os valores de k_{diss} dos complexos são bastante diferentes e não puderam ser comparados entre si. Os comprimentos de ligação e ângulos do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] foram comparados com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], já publicado, e pode-se concluir que o k_{diss} do complexo da literatura é maior (reação mais rápida), uma vez que há uma maior repulsão entre os ligantes Cl⁻ no complexo com a dppb;

Após a realização dos experimentos catalíticos realizados em nosso trabalho as seguintes conclusões podem ser efetuadas:

6) Os valores de *turnover frequency* - TOF das reações de hidrogenação do cicloexeno a cicloexano utilizando o catalisador *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂] são altos, tendo como valor máximo de TOF = 1081 h⁻¹, em 24 horas de reação. O valor de TOF para essa mesma reação em 48 horas diminui apesar da conversão (%) aumentar.

7) O complexo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4-Vpy)₂] se mostrou mais eficiente como catalisador na presença de Et₃N, que na ausência desta base. A partir dos resultados das catálises realizadas, com e sem excesso de ligante 4-Vpy, conclui-se que o ciclo catalítico para esse complexo é o mesmo ciclo proposto para seu análogo *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂]. Em experimentos utilizando excesso do ligante 4^t-Bupy, a eficiência do catalisador *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(4^t-Bupy)₂] diminuiu, sugerindo que uma etapa importante do ciclo seja a dissociação desse ligante, comprovando o ciclo catalítico proposto pela literatura³¹.

8) Os experimentos realizados com os complexos da série *trans*-[RuCl₂(dppb)(N)₂] mostraram ser estes ativos como catalisadores para as condições de hidrogenação utilizadas, porém, seus valores de conversão (%) e TOF foram menores que para seus análogos contendo ligantes fosfínicos e piridínicos monodentados, *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N)₂].

9) Os valores de TOF das reações de hidrogenação do cicloexeno utilizando os catalisadores das séries *cis*-[RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)], *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] e *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] não foram ativos nas condições reacionais utilizadas.



**CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CECCANTI, A.; DIVERSI, P.; INGROSSO, G.; LASCHI, F.; LUCHERINI, A.; MAGAGNA, S.; ZANELLO, P. "Electron transfer catalysis in the activation of C-H bonds by ruthenium complexes" *J. Organom. Chem.*, **526** (2), 251, 1996.
2. BARUWATI, B.; POLSHETTIWAR, V.; VARMA, R. S. "Magnetically recoverable supported ruthenium catalyst for hydrogenation of alkynes and transfer hydrogenation of carbonyl compounds" *Tetrahedron Letters*, **50**, 1215, 2009.
3. AYDEMIR, M.; BAYSAL, A.; MERIC, N.; GÜMGÜM, B. "New active ruthenium(II) complexes based N3,N3'-bis(diphenylphosphino)-2,2'-bipyridine-3,3'-diamine and P,P'-diphenylphosphinous acid-P,P'-[2,2'-bipyridine]-3,3'-diyl ester ligands for transfer hydrogenation of aromatic ketones by propan-2-ol" *J. Organom. Chem.* **694**, 2488, 2009.
4. SORIEGO, R.; FARIAS, L.; MOYA, S. A. "Complexes with heterocyclic nitrogen ligands IV : complexes of ruthenium(II) and applications in catalysis" *Polyh.*, **16**(21), 3847, 1997.
5. TOLMAN, C. A., "Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis". *Chem. Rev.*, **77**(3), 313, 1977.
6. BASOLO, F.; PEARSON, R. G. *Mechanisms of Inorganic Reactions: A Study of Metal Complexes in Solution*. Sa ed. New York, John Wiley and Sons, 1968.
7. BOWSER, J. R. *Inorganic Chemistry*. California, Brooks/Cole Publishing Company, 1993.
8. DAYAN, O.; ÇETINKAYA, B. "Mono- and binuclear ruthenium(II) complexes containing pyridine-2,6-diimine (Pydim) ligands: Synthesis, characterization and catalytic activity in the transfer hydrogenation of acetophenone" *J. Molec. Catal. A: Chem.*, **271**, 134, 2007.
9. TSE, M. K.; JIAO, H.; ANILKUMAR, G.; BITTERLICH, B.; GELALCHA, F. G.; BELLER, M. "Synthetic, spectral and catalytic activity studies of ruthenium bipyridine and terpyridine complexes: Implications in the mechanism of the ruthenium(pyridine-2,6-bisoxazoline)(pyridine-2,6-dicarboxylate)-catalyzed asymmetric epoxidation of olefins utilizing H₂O₂" *J. Organom. Chem.*, **691**, 4419, 2006.
10. FREDIANI, P.; PISTOLESI, V.; FREDIANI, M.; ROSI, L. "Catalytic activity of dihydride ruthenium complexes in the hydrogenation of nitrogen containing heterocycles" *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 917, 2006.
11. BOGADO, A. L.; DE SOUZA, R. F.; SCHUCHARDT, U.; BATISTA, A. A., "On the kinetics of epoxidation of olefins by *cis* and *trans*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)] complexes". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **203**(1), 129, 2003.

12. ALLEN, R. J.; FORD, P. C., "Kinetics of ruthenium(II) substitution reactions. Reaction of aquopentaammineruthenium(II) with various pyridines and organonitriles. *Inorg. Chem.*, **11**(4), 679, 1972.
13. PAVAN, F. R.; POELHSITZ, G. V.; DO NASCIMENTO, F. B.; LEITE, S. R. A.; BATISTA, A. A.; DEFLON, V. M.; SATO, D. N.; FRANZBLAU, S. G.; LEITE, C. Q. F. "Ruthenium (II) phosphine/picolinate complexes as antimycobacterial agents" *Euro. J. Med. Chem.*, **45**, 598, 2010.
14. DE CLARCQ, B.; VERPOORT, F. "A new class of ruthenium complexes containing Schiff base ligands as promising catalysts for atom transfer radical polymerization and ring opening metathesis polymerization" *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **180**, 67, 2002.
15. PINHEIRO, S. O.; DE SOUSA, J. R.; SANTIAGO, M. O.; CARVALHO, I. M. M.; SILVA, A. L. R.; BATISTA, A. A.; CASTELLANO, E. E.; ELLENA, J.; MOREIRA, I. S.; DIOGENES, I. C. N. "Synthesis, characterization and structure of ruthenium(II) phosphine complexes with N-heterocyclic thiolate ligands" *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 391, 2006.
16. GERASIMCHUK, N. N.; BOWMAN-JAMES, K. *Mixed-donor ligands*. New York, Wiley Interscience, 1994. p. 2254.
17. JURIS, A.; BALZANI, V.; BARIGELLETTI, F.; CAMPAGNA, S.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A., "Ruthenium(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence". *Coord. Chem. Rev.*, **84**, 85, 1988.
18. MALECKI, J. G. "Synthesis, crystal, molecular and electronic structures of thiocyanate ruthenium complexes with pyridine and its derivatives as ligands" *Polyhedron*, 2010.
19. EL-KHATEEB, M.; DAMER, K.; GÖRLS, H.; WEIGAND, W. "Pyridine- and pyrimidine-2-thiolate complexes of ruthenium" *J. Organom. Chem.*, **692**, 2227, 2007.
20. HATHCOCK, D.; MORRIS, J.; MADDEN, J.; SLATTERY, S. J., "Ligand substituent effects on ruthenium(III/II) redox properties: an advanced inorganic laboratory experiment". *Chem. Educ.*, **2**(3), 1, 1997.
21. DURHAM, B.; WALSH, J. L.; CARTER, C. L.; MEYER, T. J., "Synthetic applications of photosubstitution reactions of poly(pyridyl) complexes of ruthenium(II)". *Inorg. Chem.*, **19**(4), 860, 1980.
22. BIRCHALL, J. D.; O'DONOGHUE, T. D.; WOOD, J. R., "The nature of bis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) chloride in dimethyl sulfoxide solutions". *Inorg. Chim. Acta*, **37**(1), 1461, 1979.
23. SEDDON, E. A.; SEDDON, K. R. *Topics in Inorganic and General Chemistry, The Chemistry of Ruthenium*. 1984, p. 1374.

24. BALZANI, V.; BOLLETTA, F.; GANDOLFI, M. T.; MAESTRI, M., "Bimolecular electron transfer reactions of the excited states of transition metal complexes". *Top. Curr. Chem.*, **75**, 1, 1978.
25. SIZOVA, O. V.; IVANOVA, N. V.; ERSHOV, A. Y.; SHASHKO, A. D., "Chemistry of ruthenium polypyridine complexes: VIII. Electronic structure and reactivity of cis-[Ru(2,2'-Bpy)₂(L)Cl]⁺ complexes in excited states". *Russ. J. Gen. Chem.*, **73**(12), 1846, 2003.
26. 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". *Chem. Rev.*, **100**(10), 3553, 2000.
27. ROHR, M.; GÜNTHER, M.; JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.; EMERICH, H.; VAN BEEK, W.; BAIKER, A. "Evaluation of strategies for the immobilization of bidentate ruthenium–phosphine complexes used for the reductive amination of carbon dioxide" *Appl. Cat. A: General*, **296**, 238, 2005.
28. LINDNER, E.; WARAD, I.; EICHELE, K.; MAYER, H. A. "Supported organometallic complexes Part 34: synthesis and structures of an array of diamine(ether-phosphine)ruthenium(II) complexes and their application in the catalytic hydrogenation of trans-4-phenyl-3-butene-2-one" *Inorg. Chim. Acta*, **350**, 49, 2003.
29. BATISTA, A. A.; POLATO, E. A.; QUEIROZ, S. L.; NASCIMENTO, O. R.; JAMES, B. R.; RETTIG, S. J. "Ruthenium complexes containing tertiary phosphines and imidazole or 2,2'-bipyridine ligands" *Inorg. Chim. Acta*, **230**, 111, 1995.
30. SUNG, K. M.; HUH, S.; JUN, M. J. "Syntheses of ruthenium(II) complexes containing polyphosphine ligands and their applications in the homogeneous hydrogenation" *Polyhedron*, **18**, 469, 1999.
31. MCAULIFFE, C.A.; MACKIE, A.G. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. New York, King R.B., 1994.
32. FRANCO, D. W.; TAUBE, H., "Triethyl phosphite as a ligand on ruthenium(II)". *Inorg. Chem.*, **17**(3), 571, 1978.
33. BOSNICH, B., *Asymmetric Synthesis by Homogeneous Catalysis*. New York, Wiley Interscience, 1994, p. 2119.
34. NA, K.; HUH, S.; SUNG, K.; JUN, M. "Homogeneous catalytic hydrogenation with ruthenium (II) complexes containing phosphine or arsine chelating ligands" *Polyhedron*, **15**(11), 1841, 1996.
35. FUJITA, S.; AKIHARA, S.; ARAI, M. "Recyclability of water-soluble ruthenium–phosphine complex catalysts in multiphase selective hydrogenation of cinnamaldehyde using toluene and pressurized carbon dioxide" *J. Molec. Cat. A: Chemical*, **249**, 223, 2006.

36. FUJITA, S.; AKIHARA, S.; ZHAO, F.; LIU, R.; HASEGAWA, M.; ARAI, M. "Selective hydrogenation of cinnamaldehyde using ruthenium–phosphine complex catalysts with multiphase reaction systems in and under pressurized carbon dioxide: Significance of pressurization and interfaces for the control of selectivity" *J. Cat.*, **236**, 101, 2005.
37. PASCARIU, A.; ILIESCU, S.; POPA, A.; ILIA, G. "Polydentate phosphines" *J. Organom. Chem.*, **694**, 3982, 2009.
38. FERNANDEZ, D.; GARCIA-SEIJO, M. I.; SEVILLANO, P.; CASTINEIRAS, A.; GARCIA-FERNANDEZ, M. E. "Influence of the phosphine arrangement on the reactivity of palladium(II) and platinum(II) polyphosphine complexes with copper(I) chloride" *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 2575, 2005.
39. CRABTREE, R. H.; MINGOS, D. M. P. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier, 2007, p.119.
40. JAWAD, J. K.; ADAMS, H.; MORRIS, H. J. "Synthesis and kinetic studies of new bipyridyl platinum(II) phenoxide complexes by phase transfer catalysis: Crystal structure of [(bipy)Pt(OC₆H₄-4-OMe)₂]" *Inorg. Chim. Acta*, **363**, 685, 2010.
41. HUA, R.; ZHA, L.; CAI, M. "MCM-41-supported mercapto platinum complex as a highly efficient catalyst for the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane" *Cat. Commun.*, **11**, 563, 2010.
42. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*, 4a ed, Bookman, 2008. p 702.
43. HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A.; KEITER, R.L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4a ed. HarperCollins College Publishers, 1993. p.705.
44. BIANCHI, C.L.; CANTON, P.; DIMITRATOS, N.; PORTA, F.; PRATI, L., "Selective oxidation of glycerol with oxygen using mono and bimetallic catalysts based on Au, Pd and Pt metals", *Catal. Today*, **102**, 203, 2005.
45. ETTO, T.L., MANDELLI, D., "Oxidação catalítica do glicerol com H₂O₂ catalisada por Mn-TMTACM: Obtenção de produtos para a indústria petroquímica e de química-fina " *Anais do XIV Encontro de Iniciação Científica da PUC-Campinas*. Campinas- SP, 2009.
46. 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". *Inorg. Chem.*, **27**(9),1602,1988.
47. QUEIROZ, S.L.; BATISTA, A.A.; OLIVA, G.; GAMBARDELLA, M.T.; SANTOS, R.H. A.; MACFARLANE, K.S.; RETTIG, S.J. & JAMES, B.R.; "The reactivity of five coordinate Ru (II) [1,4-bis(diphenylphosphino)butano] complexes with the Ndonor ligands: amonia, pyridine, 4-substitued pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(o-pyridil)amine, 1,10-phenantroline, 4,7-ipherylphenantroline and ethylenediamine". *Inorg. Chim. Acta* **267**, 209, 1998.

48. PERRIN, D.D.; ARMAREGO, W.L.E.; PERRIN, D.R., *Purification of Laboratory Chemicals*. 2a ed. New York, Pergamon Press, 1980.
49. STEPHENSON, T.A & WILKINSON, G. "New complexes of ruthenium(II) and ruthenium(III) with diphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands", *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 945,1966.
50. 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 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ", *Inorg. Chem.*, **23**. 726, 1984.
51. 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 $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(\text{L})_2]$ [$\text{L} = 4\text{-But-py}$, 4-vinyl-py , 4-CNpy , 4-Me-py , 3-Me-py , $\text{L}_2 = 4,4'\text{-bipy}$]. kinetics of cyclohexene hydrogenation catalysed by $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(4\text{-But-py})_2$ ". *Polyhedron*, **15**(5), 109, 1996.
52. ENGELHARDT, H. *High performance liquid chromatography*. Saarbrücken, Springer Verlag, 1979. p.248.
53. POOLE, C.F.; POOLE, S.K. *Chromatography today*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1991. p.1026.
54. INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION (ICH). *Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology*, Q2B, 2005.
55. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7a ed. John Wiley & Sons, 2005.
56. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5a ed.Wiley Inter-Science, 1997.
57. SANTIAGO, M. O. *Síntese, Caracterização e Estudos Cinéticos da Isomerização de Compostos de Ru(II) Contendo Ligantes (X-bipy)*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2004. Tese de doutorado, 125 p.
58. 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" *Coord. Chem. Rev.* **190**, 29, 1999.
59. SINGER, H.; SHIVE, W. "Notes – Synthesis of 7-Nitroindole" *J. Org. Chem.* **22**(1), 84, 1957.
59. SULLIVAN, B. P.; MEYER, T. J. "Comparision of the Physical and Chemical Properties of Isomeric Pairs. 2. Photochemical, Thermal, and Electrochemical Cis-Trans Isomerization of $\text{M}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Cl}_2$ ($\text{M}=\text{Ru}^{\text{II}}$, Os^{II})" *Inorg. Chem.*, **21**, 1037, 1982.
60. KÜHL, O. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemistry*. Springer. 2008.

61. BATISTA, A. A.; SANTIAGO, M. O.; DOMMICI, C. L.; MOREIRA, I. S.; HEALY, P. C.; BERNERS-PRICE, S. J.; QUEIROZ, S.L.; "Electrochemical and spectroscopic studies on $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2$ and $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})$ complexes (N = pyridine derivatives and N-N = phenantroline or bipyridine derivatives). X-ray structure of $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{phen})$ ". *Polyhedron*, **20**, 2123, 2001.
- 62 - ATWOOD, J.D. *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*. 2a ed. WILEY-VHC, New York, 1997.
63. TOMA, H. E.; MALIN, J.M. "Dissociation kinetics of pentacyanoiron(II) complex of ammonia and methylamine" *Inorg. Chem.*, **13**. 1772, 1974.
64. TOMA, H. E.; MALIN, J.M. "Properties and reactivity of some pentacyanoferrate(II) complex of aromatic nitrogen heterocycles" *Inorg. Chem.*, **12**. 1039, 1973.
65. TOMA, H. E.; MALIN, J.M. "Kinetics of formation and stability constants of some pentacyanoferrate(II) complex of aromatic nitrogen heterocycles" *Inorg. Chem.*, **12**. 2080, 1973.
66. MONTEIRO, M. C. R.; NASCIMENTO, F. B.; VALLE, E. M. A.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; BATISTA, A. A.; MACHADO, S. P.; "Experimental and theoretical study of the kinetic of dissociation in the *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ complexes [P-P = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane; N-N= bipyridines]". Artigo submetido ao *J. Braz. Chem. Soc.* 2009.



CAPÍTULO VII - ANEXOS

ANEXO 1

4.2.1.1 - Experimentos cinéticos do *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] com a piridina (py).

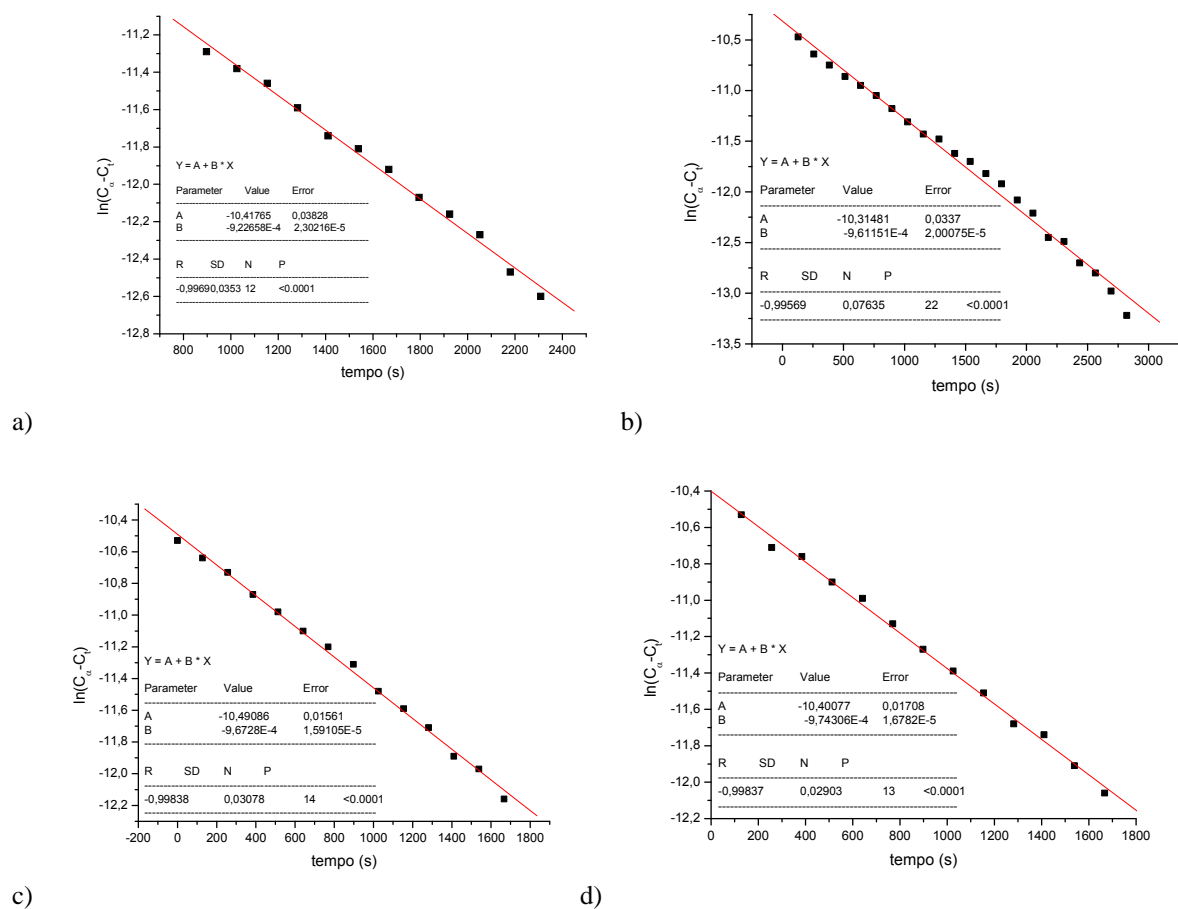
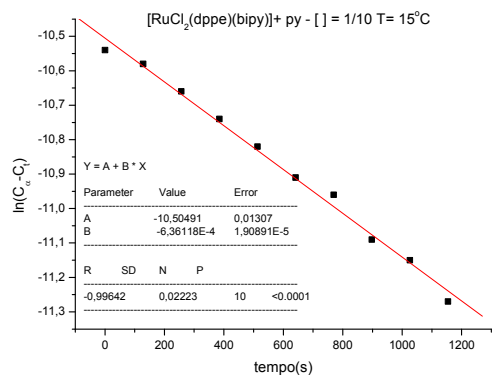
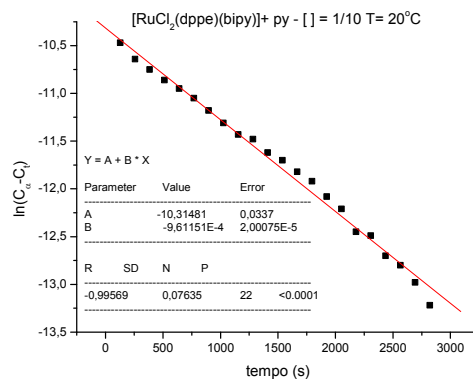


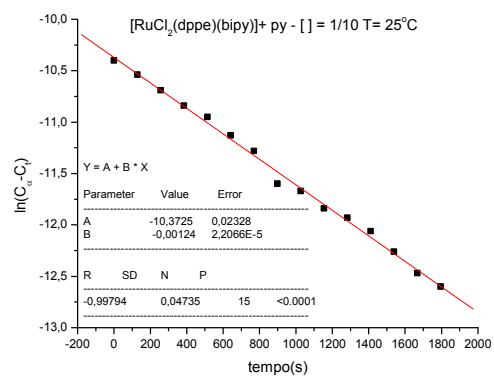
FIGURA 4.19: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹): (a) 1/5, (b) 1/10, (c) 1/15 e (d) 1/20



c)



d)



e)

FIGURA 4.21: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante (1/10x10⁻³ mol L⁻¹): T = (c) 15°C; (d) 20°C; (e) 25°C.

ANEXO 2

4.2.1.2 - Experimentos cinéticos com o *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] e a 4-metilpiridina (4-pic)

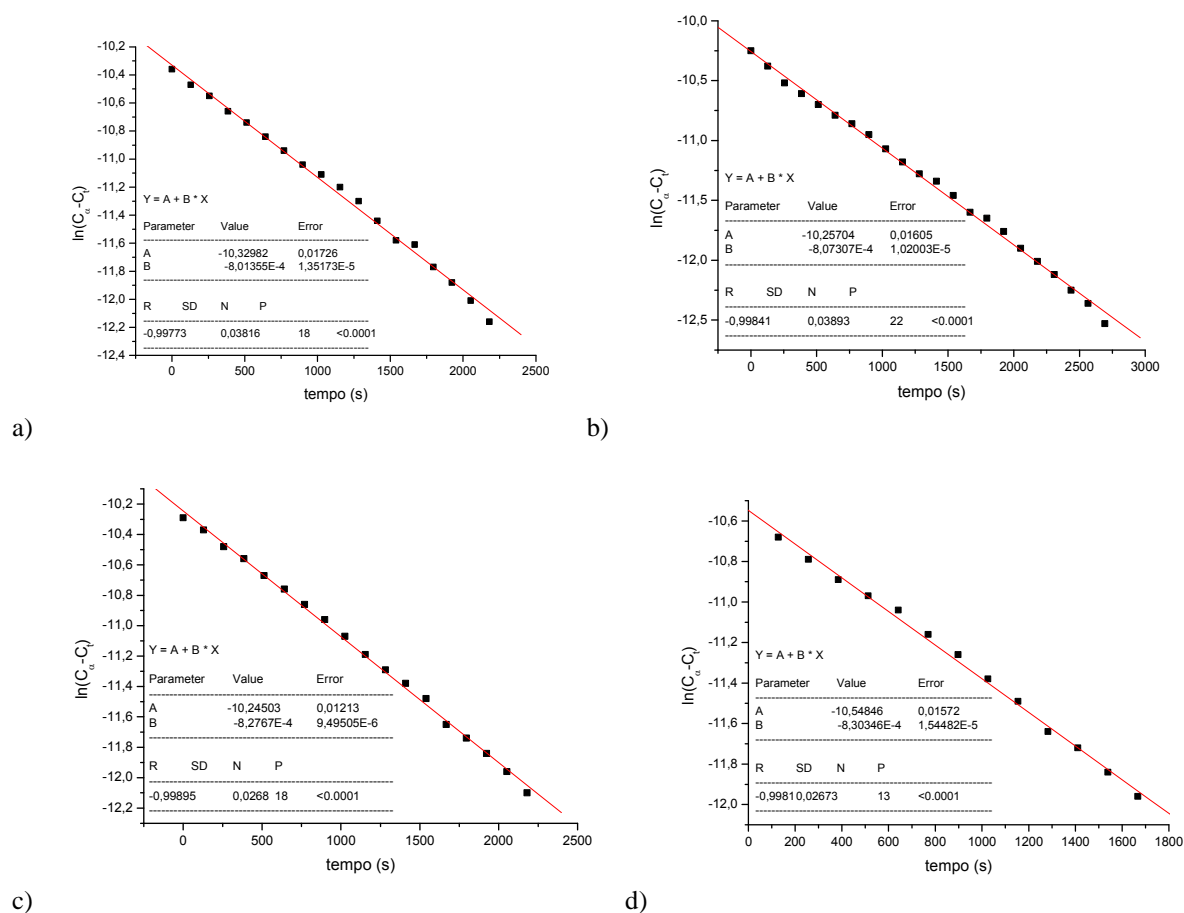
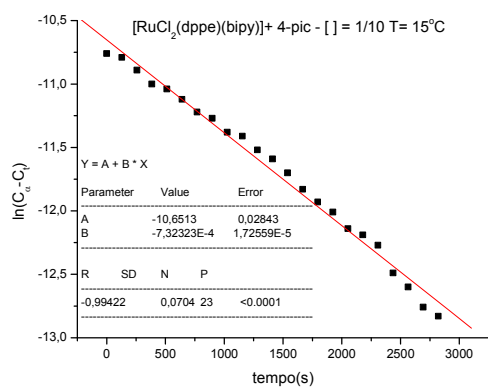
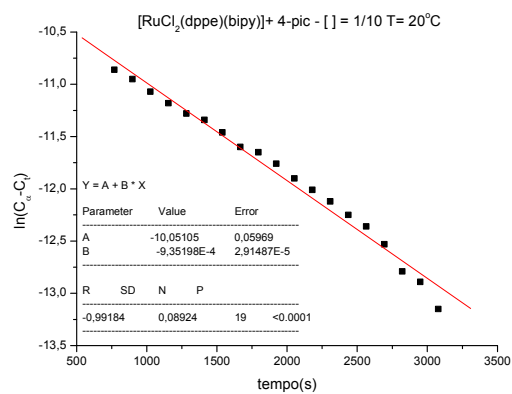


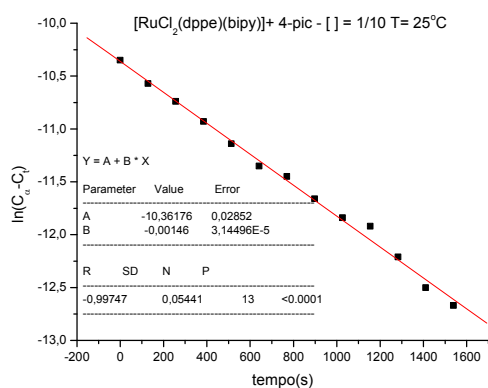
FIGURA 4.23: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹): (a) 1/5; (b) 1/10; (c) 1/15; (d) 1/20.



a)



b)



c)

FIGURA 4.25: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante ($0,1 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹): T = (a) 15°C; (b) 20°C; (c) 25°C.

ANEXO 3

4.2.2.1 - Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] com o ligante piridina (py):

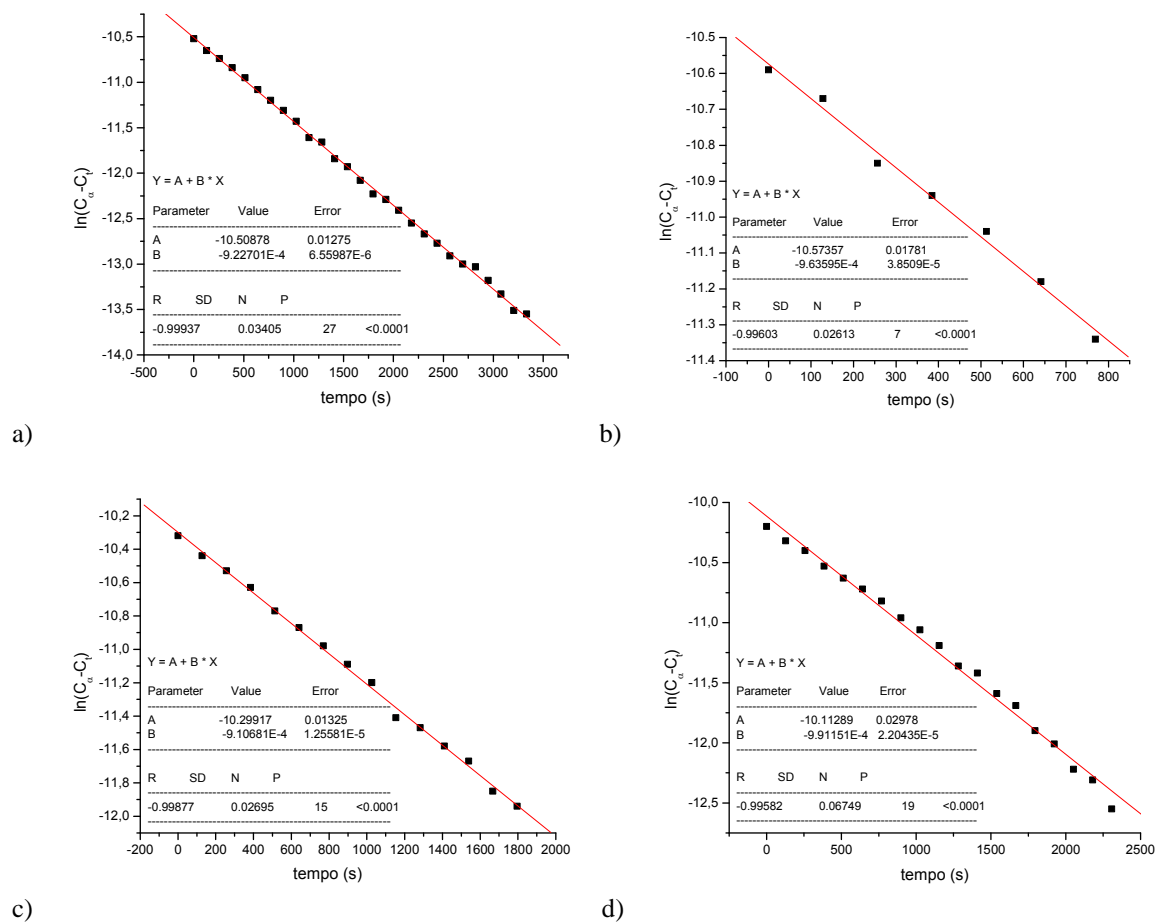
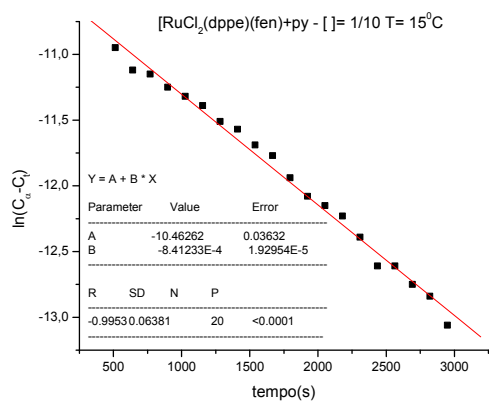
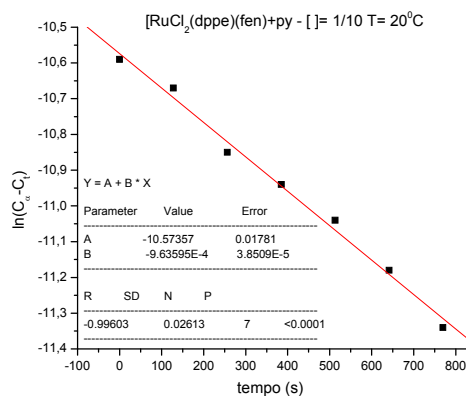


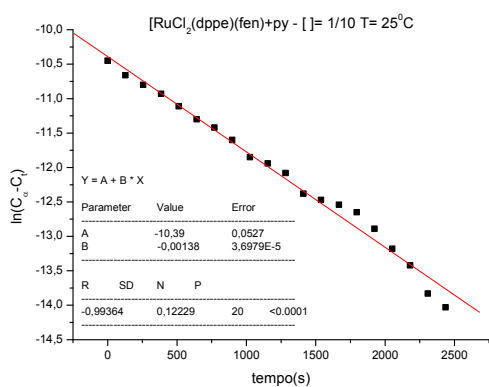
FIGURA 4.27: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$): (a) 1/5; (b) 1/10; (c) 1/15; (d) 1/20.



a)



b)



c)

FIGURA 4.29: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$): T = (a) 15°C; (b) 20°C; (c) 25°C.

ANEXO 4

4.2.2.2 - Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] com o ligante 4-metilpiridina (4-pic):

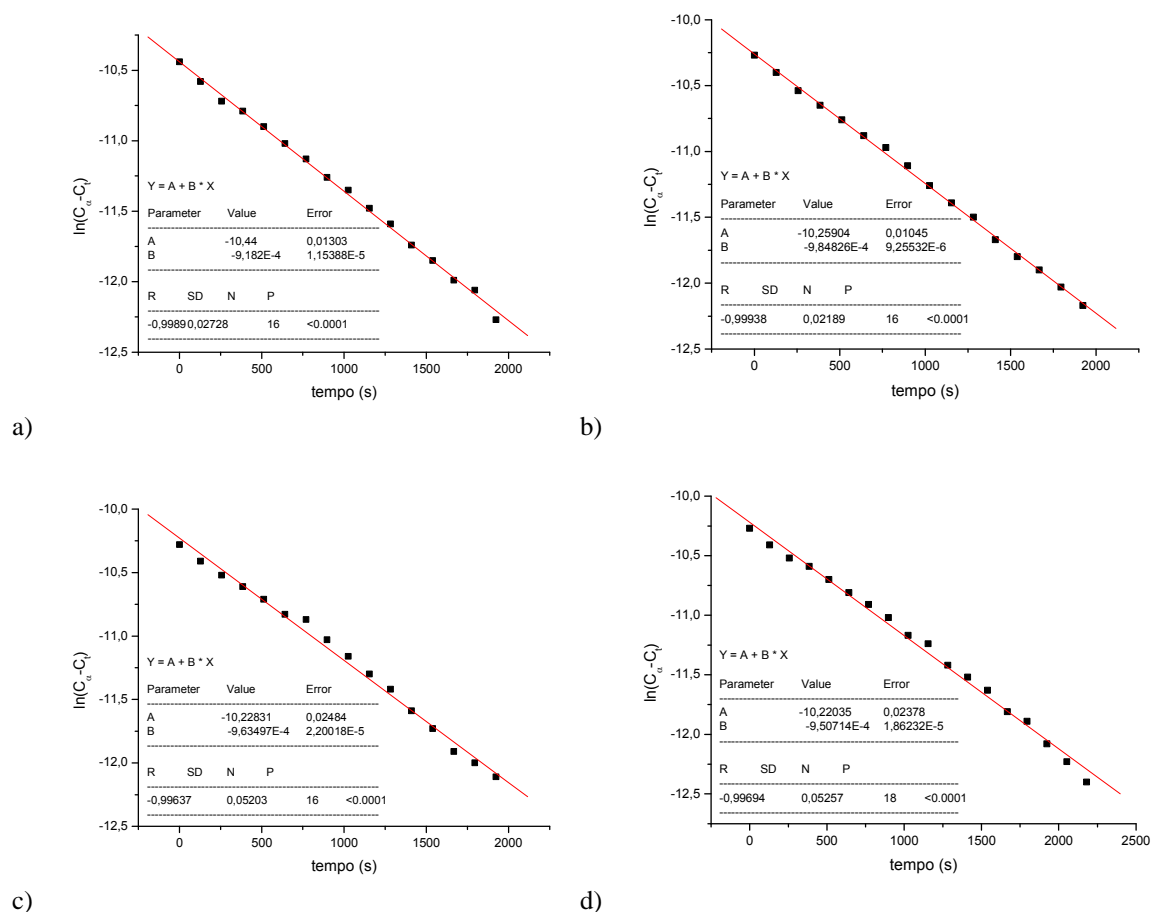
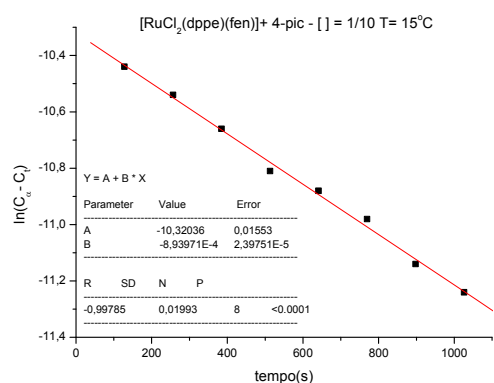
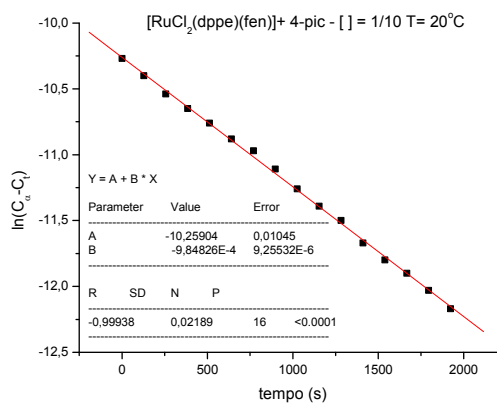


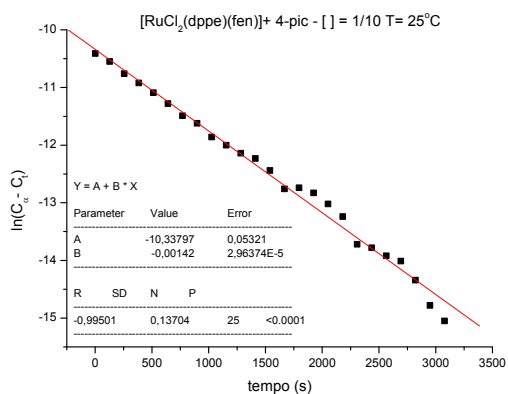
FIGURA 4.31: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹): (a) 1/5; (b) 1/10; (c) 1/15; (d) 1/20.



a)



b)



c)

FIGURA 4.33: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppe)(fen)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante (1/10X10⁻³ mol L⁻¹): T = (a) 15°C; (b) 20°C; (c) 25°C.

ANEXO 5

4.2.3.1- Estudos cinéticos do complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)] com o ligante py.

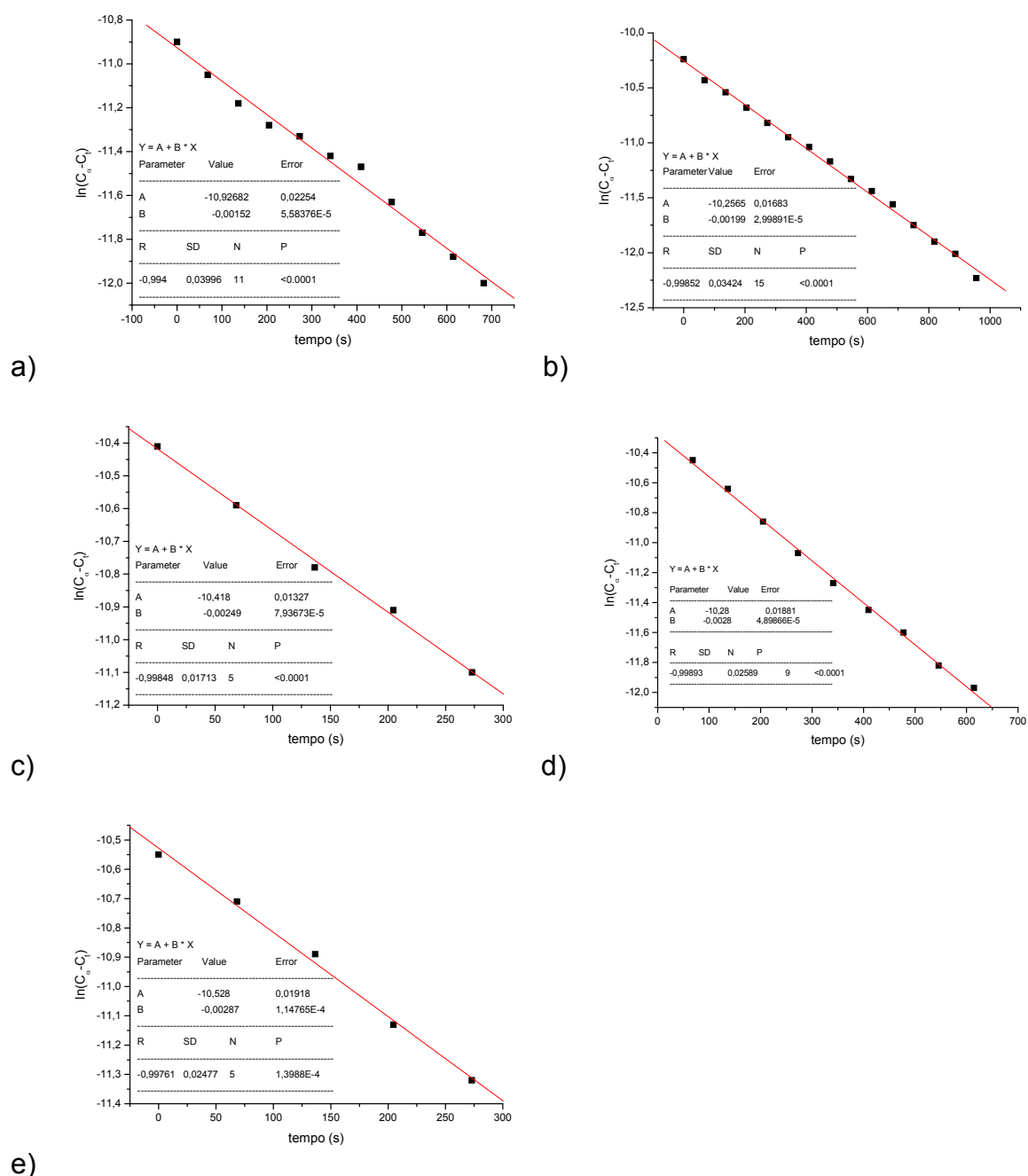
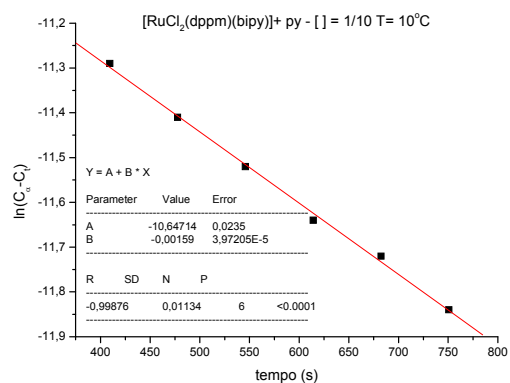
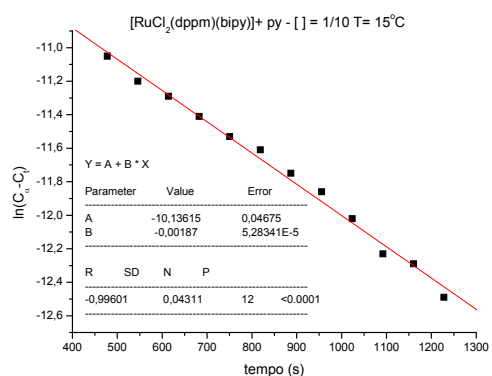


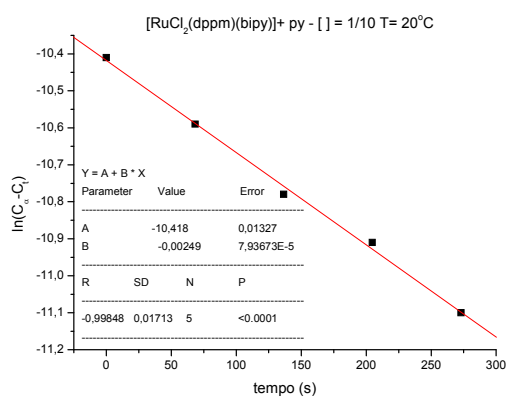
FIGURA 4.35: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante ($1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹): (a) 1/2; (b) 1/5; (c) 1/10; (d) 1/15; (e) 1/20.



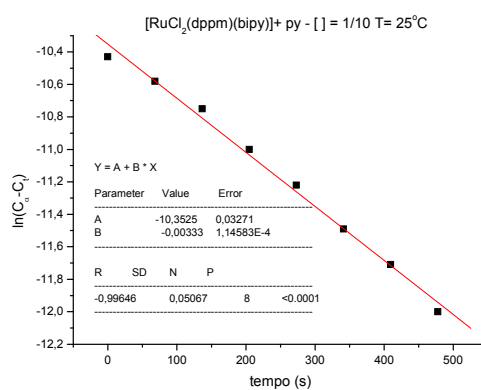
a)



b)



b)



c)

FIGURA 4.37: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)] pelo ligante py, em CH₂Cl₂. Concentração complexo/ligante (1/10X10⁻³ mol L⁻¹): T = (a) 5 °C; (b)10 °C; (c) 15 °C; (d) 20 °C.

ANEXO 6

4.2.3.2 - Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)] com o ligante 4-metilpiridina (4-pic) (realizados no escuro devido a isomerização do complexo na presença da luz).

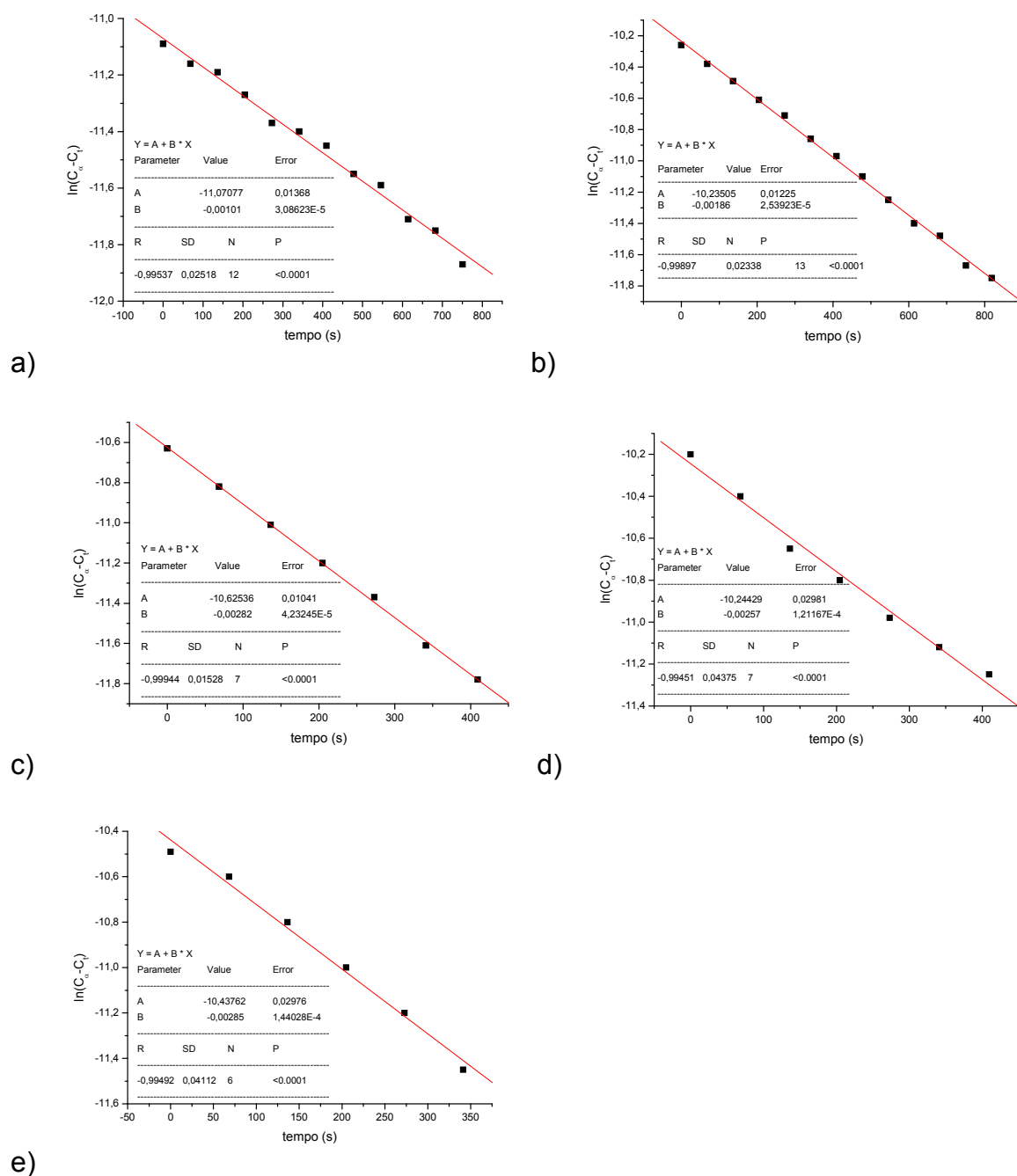
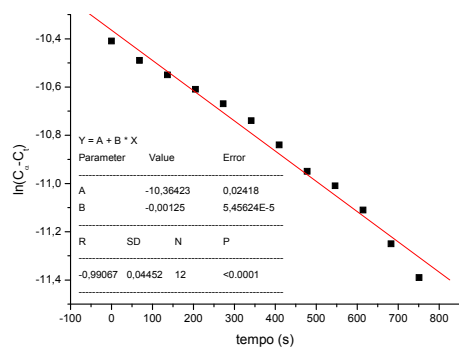
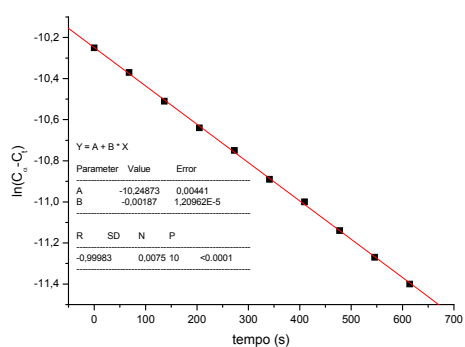


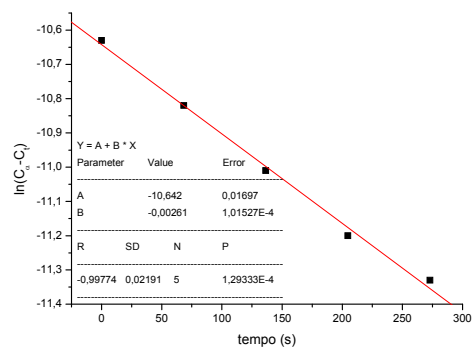
FIGURA 4.39: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppm)(bipy)] pelo ligante 4-pic, em CH₂Cl₂, a 20°C. Concentração complexo/ligante ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$): (a) 1/2; (b) 1/5; (c) 1/10; (d) 1/15; (e) 1/20.



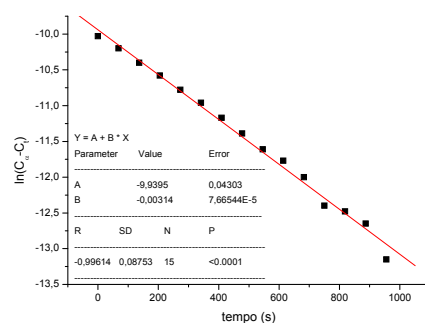
a)



b)



c)



d)

FIGURA 4.41: Gráfico $\ln(C_\infty - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})(\text{bipy})]$ pelo ligante 4-pic, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante ($1/10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$): T = (a) 5 °C; (b) 10 °C; (c) 15 °C; (d) 20 °C.

ANEXO 7

4.2.4.1 - Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)] com o ligante piridina (py).

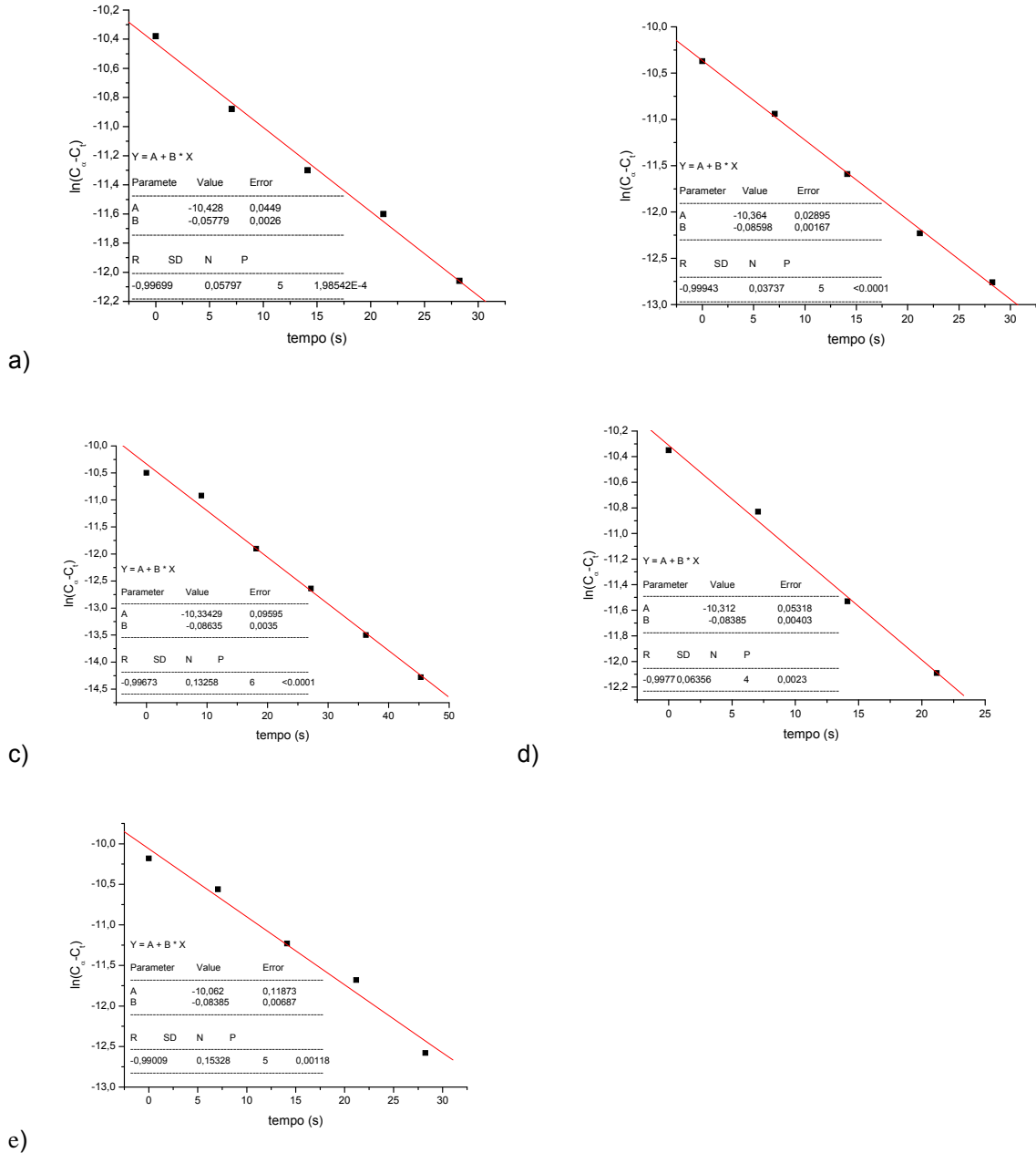
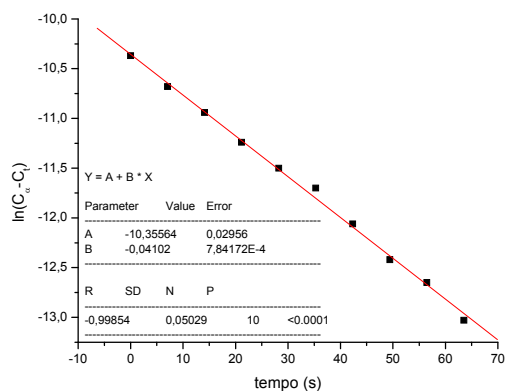
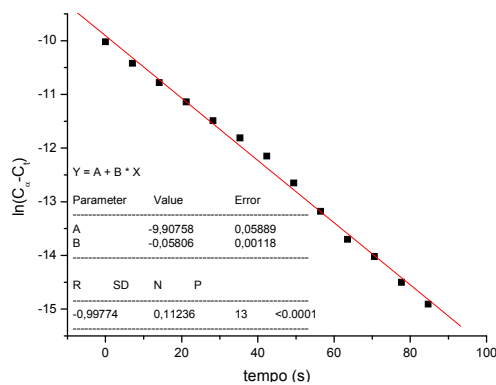


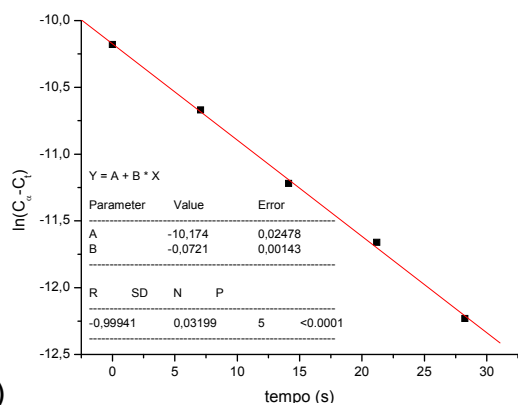
FIGURA 4.44: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)], em que B = coeficiente angular = $-K_{obs}$. Concentrações: (a) 1/2; (b) 1/5; (c) 1/10; (d) 1/15; (e) 1/20 (complexo/ligante).



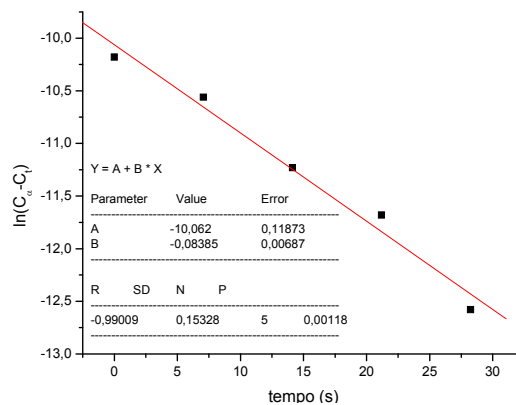
a)



b)



c)



d)

FIGURA 4.46: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{fen})]$, em que $B = \text{coeficiente angular} = -k_{\text{obs}}$. Concentração 1/10 complexo/ligante, nas temperaturas de (a) 5 °C; (b) 10 °C; (c) 15 °C; (d) 20 °C.

ANEXO 8

4.2.4.1 - Experimentos cinéticos com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)] com o ligante piridina (py).

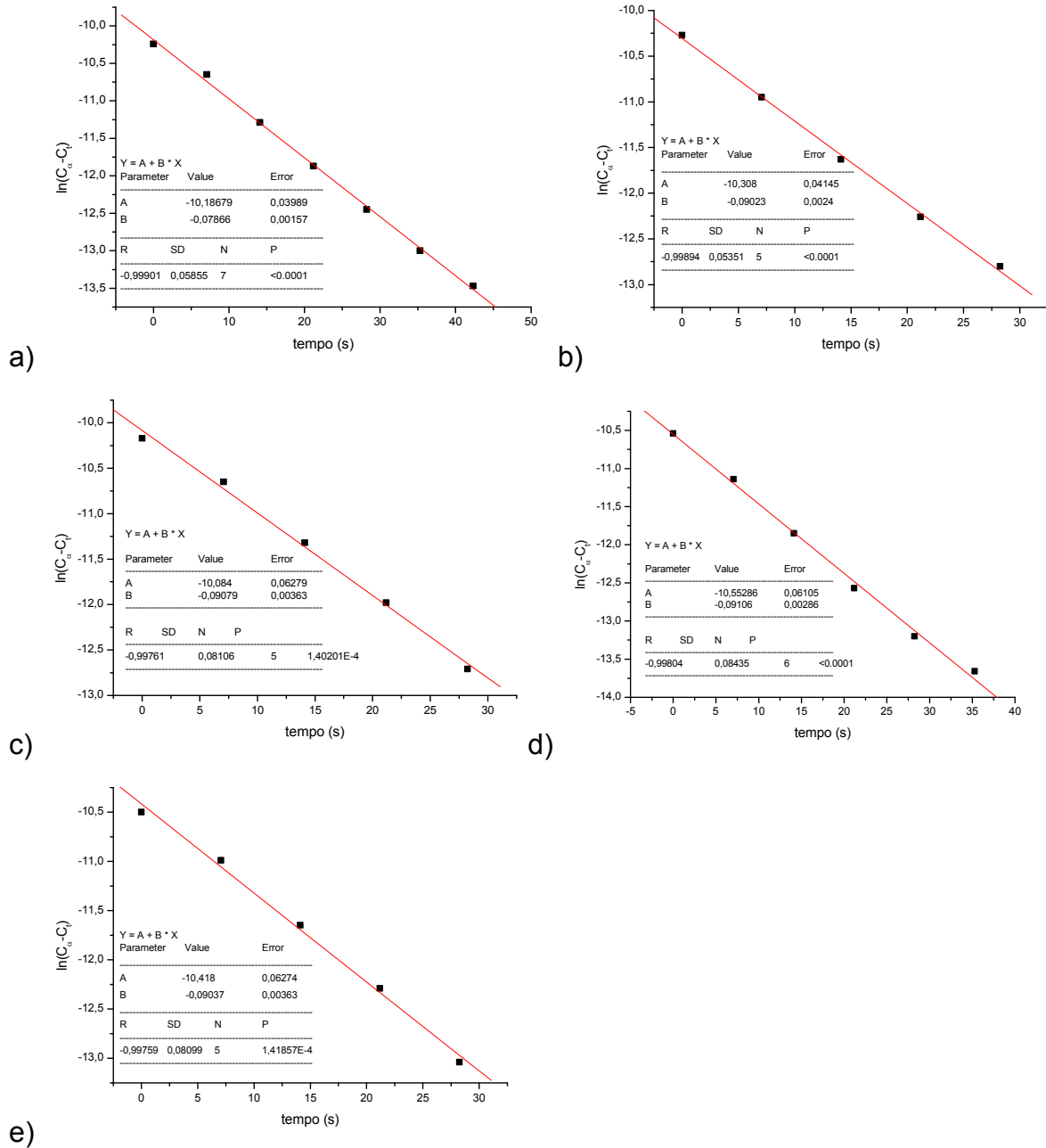


FIGURA 4.50: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(bipy)], em que B = coeficiente angular = $-K_{obs}$. Concentrações: (a) 1/2; (b) 1/5; (c) 1/10; (d) 1/15; (e) 1/20.

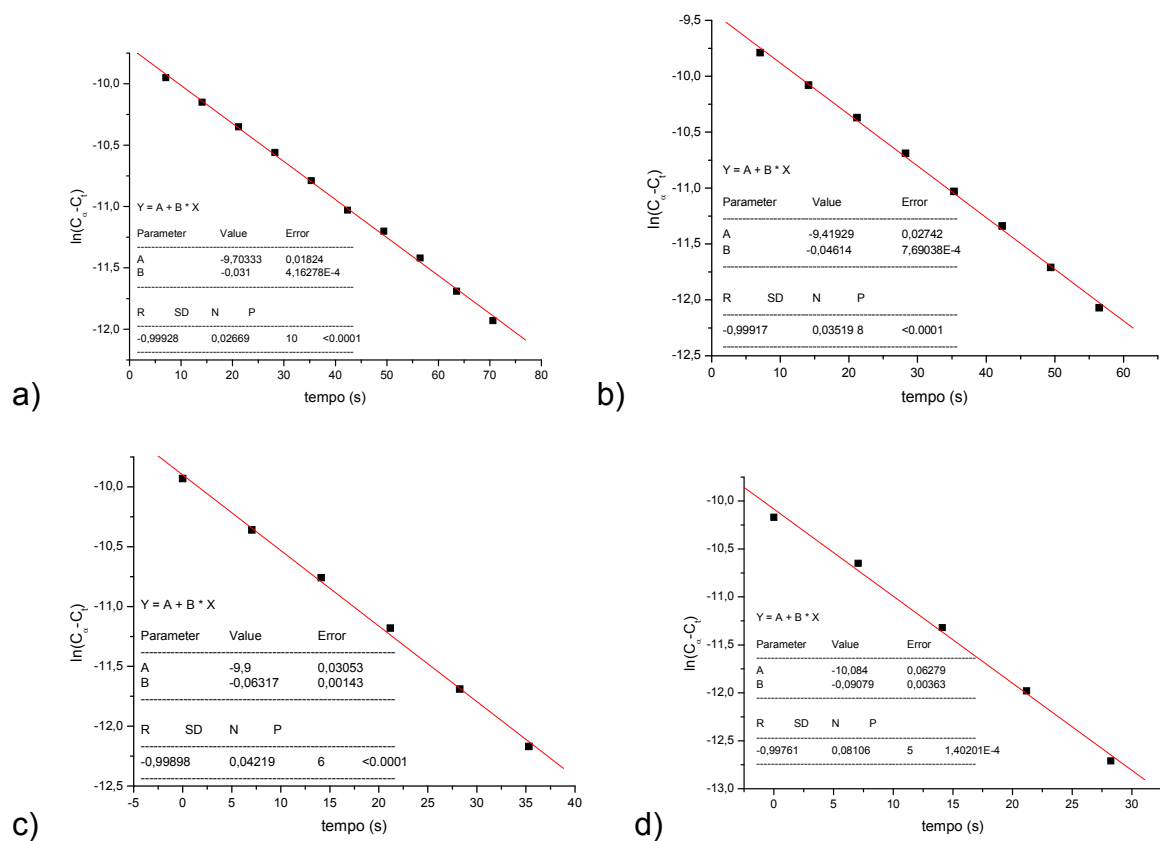


FIGURA 4.52: Gráfico $\ln(C_{\infty} - C_t)$ versus tempo (s) do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})(\text{bipy})]$ pelo ligante py, em CH_2Cl_2 . Concentração complexo/ligante $(1/10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})$; T = (a) 5 °C; (b) 10 °C; (c) 15 °C; (d) 20 °C.