

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

**INFLUÊNCIA DO HALETOS/PSEUDOHALLETOS NA CATÁLISE
DE HIDROGENAÇÃO POR COMPLEXOS DO TIPO *CIS*-
[RU(A)₂(DPPB)(N-N)]**

Murillo Cardoso Ribeiro*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2013**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

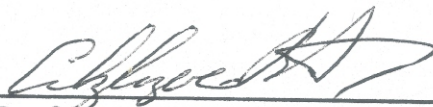
R484i Ribeiro, Murillo Cardoso
 Influência do haleto/pseudohaleto na catálise de
hidrogenação por complexos do tipo cis-
[Ru(A)₂(dppb)(N-N)] / Murillo Cardoso Ribeiro. --
São Carlos : UFSCar, 2015.
 83 p.

 Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2013.

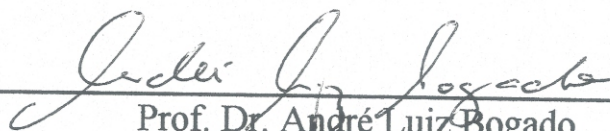
 1. Catálise. 2. Complexos de rutênio. 3.
Hidrogenação. 4. Haletos. I. Título.

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

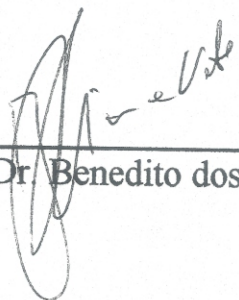
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato Murillo Cardoso Ribeiro, realizada em 26 de abril de 2013:



Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista



Prof. Dr. André Luiz Bogado



Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto

Ao meu pai Wellington e minha mãe Adinéia, pelo apoio e confiança e todo esforço e luta para que eu chegasse até aqui.

Aos meus irmãos Neto, Cícero e Rafaella por toda ajuda, companheirismo e amor. A Aline por todo apoio nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. **Alzir Azevedo Batista** pela amizade, oportunidade e confiança depositadas em mim, assim como todo o apoio e tempo para a construção do conhecimento. Fatores estes que foram de fundamental importância para a realização deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos (LERCI): **Marilia, Claudia, Rodrigo, Lucas, Katia Mara, Wilmer, João Paulo, Angélica, Legna, Jocely, Fábio, Rogério, Ana, Monize** pelo apoio científico, pela amizade e descontração, os quais facilitaram o trabalho e a convivência.

Aos técnicos da **UFSCar** sempre prestativos **Luciana, Paulo** e **Ademir**. Às secretárias da pós-graduação: **Ariane, Cristina e Luciani**, por oferecerem sua atenção em todos os momentos. Aos professores da **UFV** e da **UFSCar** por contribuírem para a realização deste trabalho.

Aos amigos que estiveram sempre ao meu lado me apoiando nos momentos de saudade e dificuldade causados pela distância dos familiares.

À **Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)**, pela oportunidade de aprendizado e a **CAPES**, pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

DMSO	Dimetilsulfóxido
P - P	Bifosfina
A_a	Área do analito
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
f	Banda de intensidade fraca no IV
F	Banda de intensidade forte no IV
V_c	Valor corrigido
A_{PI}	Área do padrão Interno
J	Constante de acoplamento, em Hz (RMN)
m	Banda de intensidade média no IV
M	Átomo de metal central em um complexo
Me-bipy	4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
MeO-bipy	4,4'-dimetóxi-2,2'-bipiridina
nm	Nanômetro
N-N	Ligante N-heterocíclico bidentado, genérico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TCLM	Transferência de carga ligante - metal
TCML	transferência de carga metal - ligante
UV/vis	Ultravioleta / visível
VC	Voltametria Cíclica
vs	Versus
³¹P{¹H}	Fósforo-31 desacoplado de hidrogênio (RMN)
δ	Deslocamento químico (ppm) em RMN / vibração de deformação (IV)
ε	Coeficiente de extinção molar
β	Vibração de deformação no plano (IV)
γ	Vibração de deformação fora do plano (IV)
ν	Vibração de estiramento (IV) ou frequência (cm ⁻¹)
bipy	2,2'-bipiridina

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1. Faturamento líquido da indústria química mundial.....	7
TABELA 4.1. Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos de $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ (CH_2Cl_2).....	26
TABELA 4.2: Principais bandas na região do infravermelho para os complexos da série 1.....	28
TABELA 4.3. Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos da série 1 em solução de CH_3CN , $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de PTBA, $0,100 \text{ V/s}$	30
TABELA 4.4. Valores de microanálise dos complexos da série 1.	30
TABELA 4.5. Condutividade molar para os complexos da série 1, em CH_2Cl_2	31
TABELA 4.6. Bandas observadas nos espectros eletrônicos dos compostos da série 1 (CH_2Cl_2).....	32
TABELA 4.7. Distâncias de ligação do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]^{33}$	33
TABELA 4.8. dados cristalográficos do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$	35
TABELA 4.9. Principais comprimentos de ligações [Å] e valores de ângulos [$^\circ$] para o complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$	36
TABELA 4.10. Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e $^2\text{J}^{\text{P-P}}$ (Hz) para os complexos da série 2.....	38
TABELA 4.11: Principais bandas na região do infravermelho para os complexos da série 2.....	40
TABELA 4.12. Valores de microanálise dos complexos da série 2.	41
TABELA 4.13. Condutividade molar para os complexos da série 2.	41
TABELA 4.14. Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos de Ru(II) em solução de CH_2Cl_2 , $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de PTBA, $0,100 \text{ V/s}$	42
TABELA 4.15. Bandas observadas nos espectros eletrônicos dos compostos da série 2, solvente CH_2Cl_2	43
TABELA 4.16. Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e $^2\text{J}^{\text{P-P}}$ (Hz) para os complexos da série 3.....	45
TABELA 4.17: Principais bandas na região do infravermelho para os complexos da série 3.....	47
TABELA 4.18. Condutividade molar para os complexos da série 3	48
TABELA 4.19. Valores de microanálise dos complexos da série 3.....	48

TABELA 4.20. Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos de Ru(II) em solução de CH ₂ Cl ₂ , 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.	49
TABELA 4.21. Bandas observadas nos espectros eletrônicos dos compostos da série 3, solvente CH ₂ Cl ₂	51
TABELA 4.22. Dados cristalográficos do complexo <i>cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(MeObipy)]	53
TABELA 4.23. Principais comprimentos de ligações [Å] e valores de ângulos [°] para o complexo <i>cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(Meobipy)].	54
TABELA 4.24. Efeito da Pressão de H ₂ na conversão da hidrogenação do cicloexeno catalisada por <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] em CH ₃ OH ^a	55
TABELA 4.25. Efeito da variação do solvente na conversão da hidrogenação do cicloexeno catalisada por <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] em diferentes solventes ^a	56
TABELA 4.26. Efeito da variação da concentração do catalisador na conversão da hidrogenação do cicloexeno catalisada por <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] em CH ₃ OH.	60
TABELA 4.27. Efeito da variação da temperatura na conversão da hidrogenação do cicloexeno catalisada por <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] em CH ₃ OH ^a	61
TABELA 4.28. Efeito na variação do tempo na conversão da hidrogenação do cicloexeno catalisada por <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] em CH ₃ OH ^a	62
TABELA 4.29. Efeito da variação do catalisador na conversão da hidrogenação do cicloexeno ^a	63

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. Evolução do faturamento da indústria química brasileira ¹⁰	5
FIGURA 1.2. Faturamento líquido da indústria química brasileira (2010) ¹⁰	6
FIGURA 1.3. Ciclo de hidrogenação proposto para o catalisador de Wilkinson, [RhCl(PPh ₃) ₃].....	8
FIGURA 3.1. Reação geral para obtenção dos complexos <i>cis</i> - [RuN ₃ (dppb)(bipy)(N-N)]	17
FIGURA 3.2. Reação geral para obtenção dos complexos <i>cis</i> - [Ru(CN) ₂ (dppb)(N-N).	18
FIGURA 3.3. Reação geral para obtenção dos complexos <i>cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(bipy)] e <i>cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(MeObipy)].....	19
FIGURA 4.1. Estrutura proposta para os complexos da Série1.....	25
FIGURA 4.2. Espectro de ³¹ P{ ¹ H} do complexo <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(bipy)], em CH ₂ Cl ₂	26
FIGURA 4.3. Espectros vibracionais na região do infravermelho: A) complexo <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(bipy)] em pastilha de KBr; B) complexo <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(bipy)] em solução DMSO.	27
FIGURA 4.4. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(bipy)] (CH ₃ CN, 0,1 M PTBA).	29
FIGURA 4.5 Espectro de absorção do complexo <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(bipy)] em CH ₂ Cl ₂	32
FIGURA 4.6. Estrutura cristalográfica do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] ³³	33
FIGURA 4.7. Estrutura ORTEP do complexo <i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(bipy)] com elipsóides térmicas com 30% de probabilidade.....	34
FIGURA 4.8. Representação da estrutura dos complexos da série 2.	37
FIGURA 4.9. Espectro de ³¹ P{ ¹ H} do complexo <i>cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(Mebipy)], em CH ₂ Cl ₂	38
FIGURA 4.10. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(Mebipy)] em pastilha de KBr.	40
FIGURA 4.11. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do <i>cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(bipy)] (CH ₂ Cl ₂ , 0,1M PTBA).	42
FIGURA 4.12. Espectro de absorção do complexo <i>cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(Mebipy)] em diclorometano; C = 5x10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹	43

FIGURA 4.13. Estrutura proposta para os complexos da Série 3.	44
FIGURA 4.14. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo <i>cis</i> -[Ru(NCS) $_2$ (dppb)(bipy)], em CH $_2$ Cl $_2$	45
FIGURA 4.15. Espectros vibracionais na região do infravermelho do complexo <i>cis</i> [Ru(NCS) $_2$ (dppb)(bipy)] em solução de DMSO e em pastilha de KBr.	47
FIGURA 4.16. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do complexo <i>cis</i> -[Ru(NCS) $_2$ (dppb)(bipy)] em (CH $_2$ Cl $_2$, 0,1M PTBA).	49
FIGURA 4.17. Espectro de absorção do complexo <i>cis</i> -[Ru(NCS) $_2$ (dppb)(bipy)] em diclorometano; C = 5x10 $^{-4}$ mol.L $^{-1}$	50
FIGURA 4.18. Estrutura ORTEP do complexo <i>cis</i> -[Ru(NCS) $_2$ (dppb)(MeObipy)] com elipsóides térmicas com 30% de probabilidade.	51
Figura 4.19 Ciclo catalítico para a hidrogenação do cicloexeno proposto em: Diclorometano e B) Metanol.	58
Figura 4.20. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do <i>cis</i> -[RuCl $_2$ (dppb)(bipy)] + cicloexeno, em CH $_2$ Cl $_2$	59
Figura 4.21. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do <i>cis</i> -[RuCl $_2$ (dppb)(bipy)] + cicloexeno, em CH $_2$ Cl $_2$	59
Figura 4.22. Estrutura ORTEP do <i>cis</i> -[RuCl(MeOH)(dppb)(bipy)] $^+$, com 30% de probabilidade elipsoidal.	60

RESUMO

INFLUÊNCIA DO HALETO/PSEUDOHALETO NA CATÁLISE DE HIDROGENAÇÃO POR COMPLEXOS DO TIPO $CIS-[RU(A)_2(DPPB)(N-N)]$. Complexos de rutênio, com fórmula geral $cis-[Ru(A)_2(dppb)(N-N)]$, (A = pseudo-haleto, CN^- , N_3^- e SCN^-) foram obtidos a partir dos respectivos precursores $cis-[RuCl_2(dppb)(N-N)]$ {N-N= 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Mebipy) e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeObipy)} e dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano e caracterizados por técnicas analíticas e espectroscópicas, tais como Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) e Ultravioleta-Visível (UV/Vis), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Condutividade Molar, Difração de Raios X, Análise Elementar, Voltametria Cíclica (VC) e Voltametria de Pulso Diferencial (VPD). Estudos catalíticos foram realizados frente à reação de hidrogenação do cicloexeno, utilizando os complexos de fórmula $cis-[RuCl_2(dppb)(N-N)]$, cujos resultados mostraram-se dependentes do solvente utilizado no processo. Para subsidiar informações para uma possível sugestão do ciclo mecanístico envolvido no processo catalítico os complexos com pseudo-haletos foram também testados nas mesmas condições. O fato destes compostos não terem apresentado atividades catalíticas são coerentes com a inércia dos pseudo-haletos, quanto à dissociação dos mesmos do Ru(II), visto serem estes bons π receptores, capazes de formarem ligações fortes com o centro metálico, como também mostraram que durante o ciclo catalítico os ligantes bidentados (dppb e N-N) não tem suas ligações quebradas, o que permitiria a criação de um possível centro de coordenação do metal, capaz de ligar-se ao substrato, conduzindo assim a um processo catalítico, o que não foi observado nestes casos. Os resultados dos estudos catalíticos realizados com os complexos $cis-[RuCl_2(dppb)(N-N)]$ permitiram sugerir que a conversão do substrato segue dois caminhos distintos, dependendo do solvente utilizado no processo ser protônico e coordenante, porém lábil (álcoois), ou não coordenante (diclorometano ou acetona). Solventes fortes coordenantes, como o DMSO e CH_3CN (S) não apresentaram resultados catalíticos, indicando que a saída do cloro nos complexos produz compostos não cataliticamente ativos, tais como os $cis-[RuCl(S)(dppb)(N-N)]Cl$.

ABSTRACT

THE INFLUENCE OF HALIDE/PSEUDOHALIDE IN HYDROGENATION CATALYSIS BY COMPLEX $CIS-[RU(A)_2(DPPB)(N-N)]$. Ruthenium complexes, with general formula $cis-[Ru(A)_2(dppb)(N-N)]$, (A = pseudohalides CN^- , N_3^- e SCN^-) were obtained from the respective precursors $cis-[RuCl_2(dppb)(N-N)]$ {N-N= 2,2'-bipyridine (bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridine (Mebipy) and 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipyridine (MeObipy)} and $dppb = 1,4$ -bis(difenilfosfina) butane, and characterized. These new Ru(II) complexes were characterized by analytical and spectroscopical techniques, such as Absorption Spectroscopy in the Infrared Region (IV) and Ultraviolet/Visible (UV/Vis), Nuclear Magnetic Resonance (RMN), Molar Conductivity, X-ray Diffraction, Elemental Analysis, Cyclic Voltammetry (CV) and Differential Pulse Voltammetry (DPV). Catalytic studies were realized on cyclic hexene hydrogenation reaction using complexes with general formula $cis-[RuCl_2(dppb)(N-N)]$, for which the results have shown to be dependent of the utilized solvent in the process. In order to support data for a possible suggestion of and catalytic mechanism of the reaction involved in the process complexes containing pseudohalides were also studied in the same conditions. The fact that these complexes did not present catalytic activity is coherent with the inert properties of the pseudohalide complexes, with respect their dissociation from the Ru(II) center, considering their good π receptor properties, able to form strong bond with metallic centers, and also shown that during the catalytic cyclic the bidentate ligands (dppb and N-N) do not have their binding with the metal broken, which could allow the formation of a possible coordination center for the metal, able do bind the substrate, conducting to a catalytic process, which was not observed in these cases. The results obtained in the studies realized with the complexes $cis-[RuCl_2(dppb)(N-N)]$ allowed us to suggest that the substrat conversion follow two different pathways, depending of the used solvent in the process to be protonic and coordinating, but labile (alchools) or non coordinating (dichloromethane or acetone). Strong coordinating solvents, such as DMSO and CH_3CN (S) did not present catalytic results, suggesting that the dissociation of the chloride from the complexes produce non catalytic species, such as $cis-[RuCl(S)(dppb)(N-N)]Cl$.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.2 Catálise.....	1
1.3 Processos catalíticos versus processos não catalíticos:.....	3
1.4 Catálise Homogênea	4
1.5. Indústria Química Brasileira	5
1.6 Ciclo catalítico e mecanismo de hidrogenação homogênea ^{11,12,13.}	7
1.7 Complexos de rutênio como catalisadores	9
2. OBJETIVOS	11
2.1. Objetivos específicos.....	11
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	13
3.1 – Atmosfera Inerte	13
3.2 – Solventes	13
3.3 – Reagentes Químicos	13
3.3.1 – Perclorato de Tetrabutylamônio	13
3.3.2 – Ligantes.....	13
3.3.3 – Tricloreto de Rutênio	13
3.4 – Instrumentação e conduta experimental	14
3.4.1 - Análise elementar	14
3.4.2 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	14
3.4.3 - Medidas eletroquímicas	14
3.4.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN):.....	14
3.4.5 - Condutimetria.....	14
3.4.6 – Cromatografia em fase gasosa	15
3.4.7 - Balança	15
3.4.8 - Evaporador Rotatório	15
3.4.9 – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta -Visível (UV-Vis)	15
3.4.10 – Reator para reações de hidrogenação	15
3.5 – Sínteses dos complexos de rutênio	15
3.5.1 - Sínteses dos precursores de rutênio.....	16
3.5.1.1 – Síntese de $[RuCl_2(PPh_3)_3]$	16
3.5.1.2 – Síntese de $[RuCl_2(dppb)(PPh_3)]$	16

3.5.1.3-Síntese geral de <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(N-N)] onde N-N= 2,2'- bipiridina, 4,4'- dimetil-2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina.....	16
3.5.2 – Síntese dos complexos de rutênio com pseudo-haletos.	17
3.5.2.1 – Síntese dos complexos de fórmula <i>cis</i> -[RuA ₂ (dppb)(N-N)], onde N-N = 2,2'- Bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina e A= N ₃ ⁻	17
3.5.2.2 – Síntese dos complexos de fórmula <i>cis</i> -[RuA ₂ (dppb)(N-N)], onde N-N = 2,2'- bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina e A= CN ⁻	18
3.5.2.3 – Síntese dos complexos de fórmula geral [Ru(A) ₂ (dppb)(bipy)] onde N-N = 2,2'- bipiridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina e A= NCS ⁻	19
3.6 – Estudos catalíticos	19
3.6.1 – Preparo da solução	20
3.6.2 – Ajuste das condições da reação: reator de aço inox	20
3.6.3- Reações de Hidrogenação.....	20
3.7 – Cromatografia gasosa.....	20
3.7.1 – Curva de Calibração.....	20
3.7.1.1 – Preparo das amostras	21
3.7.1.2 – Padronização interna (PI).....	21
3.7.1.3 – Limite de quantificação (LQ) ³⁶	22
3.7.1.4 – Limite de detecção (LD) ³⁶	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1 Complexos de rutênio(II) de fórmula geral [Ru(N ₃) ₂ (dppb)(N-N)], onde N-N= 2,2'- bipiridina (bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Mebipy) e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeObipy).....	25
4.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ³¹ P{ ¹ H}	25
4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	26
4.1.3 Medidas Eletroquímicas (Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial)	28
4.1.4 Dados de Microanálise e condutividade molar	30
4.1.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível	31
4.1.6 Difração de Raios X	32
4.2 Complexos de rutênio(II) de fórmula geral [Ru(CN) ₂ (dppb)(N-N)], onde N-N= 2,2'- bipiridina (bipy), 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeObipy) e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Mebipy).....	37

4.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	37
4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	39
4.2.3 Dados de Microanálise e condutividade molar	40
4.2.4 Medidas Eletroquímicas (Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial)	41
4.2.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível	42
4.3. Complexos de rutênio(II) de fórmula $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ – onde N-N= 2,2'-bipiridina (bipy) e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeObipy)	44
4.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	45
4.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	46
4.3.4. Dados de Microanálise e condutividade molar	48
4.3.5 Medidas Eletroquímicas (Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial)	48
4.3.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível	49
4.3.7 Difração de Raios X	51
4.4 Hidrogenação do cicloexeno	54
4.4.1 Variação da Pressão de H_2	54
4.4.2 Estudo da variação do solvente.	56
4.4.3 Variação da proporção dos componentes do sistema catalítico.....	60
4.4.4- Efeito da temperatura.....	61
4.4.5- Efeito do tempo	62
4.4.6- Efeito da natureza do catalisador.....	63
5. CONCLUSÕES	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
APÊNDICES:.....	72

1. INTRODUÇÃO

A busca por novas tecnologias vislumbrando a obtenção de produtos com alto valor agregado, e de interesse para as diferentes indústrias de transformação química a partir de matérias primas renováveis, abundantes e de baixo custo, por meio de processos que sejam seletivos, eficazes e viáveis economicamente e, que sejam menos agressivos ao meio ambiente, tem se tornado cada vez mais importante¹.

Particularmente nos processos industriais que envolvam síntese de compostos orgânicos têm sido alcançados avanços significativos com o desenvolvimento da química organometálica e de coordenação². Rotas sintéticas que envolviam numerosas etapas de síntese, procedimentos de separação e purificação de produtos, com grande geração de efluentes e rejeitos industriais, têm sido realizadas de modo mais racional e direto, empregando-se métodos baseados em catálise por metais de transição. A grande vantagem do processo catalítico em comparação com o não catalítico está relacionada com as condições brandas necessárias para sua realização, o que permite que os mesmos sejam promovidos com um menor gasto de energia. Além de tudo os processos catalíticos geralmente são mais seletivos, permitindo a utilização mais racional da matéria prima³.

Para a obtenção de produtos a partir de um processo de hidrogenação a catálise homogênea, usando como catalisador compostos de metais de transição se destaca como uma das áreas mais promissoras e em rápido crescimento no campo da química, devido principalmente à grande importância comercial que essas reações apresentam para a sociedade. Uma das maiores vantagens da catálise homogênea que vem proporcionando sua aplicação em escala industrial é a seletividade dos seus processos, permitindo a obtenção de produtos específicos com alta seletividade e baixo custo⁴.

1.2 Catálise

A catálise é um dos mais fascinantes ramos da química, e uma das mais importantes tecnologias do mundo moderno. Por meio da catálise pode-se obter uma ampla variedade de materiais de grande utilidade para a sociedade, tais como plásticos, fármacos, agroquímicos, flavorizantes, aromas, combustíveis automotivos, dentre outros. Além disso, catalisadores promovem a remoção de gases estufa (NO_x, CO e hidrocarbonetos) emitidos por motores a explosão ou

gerados pela indústria petrolífera. Os catalisadores têm amplo emprego na indústria, sendo utilizados nos mais diversos setores industriais, como por exemplo, no processo de fabricação de ácido sulfúrico, ácido nítrico e na hidrogenação de óleos vegetais e derivados do petróleo. Além disso, os organismos vivos são governados por catalisadores complexos, denominados enzimas, que são essenciais para o bom funcionamento dos mesmos⁵.

Entretanto, antes do século XIX, o fenômeno catalítico não havia atraído grande atenção. A primeira patente de um catalisador só foi publicada em 1834, a qual empregava o metal platina na oxidação do enxofre a dióxido de enxofre. Berzelius foi o primeiro pesquisador a ressaltar a importância da catálise em reações químicas (1836). Ele observou que certas substâncias poderiam induzir reações químicas por sua simples presença no meio reacional, denominando esse fenômeno como “catálise”. Com o passar dos anos o desenvolvimento da físico-química e a utilização de catalisadores nas mais diversas indústrias químicas veio aumentar consideravelmente o interesse e a importância da catálise para a sociedade, e em 1901 Friedrich Wilhelm Ostwald (físico-químico alemão) definiu catalisador como uma substância que altera a velocidade de uma reação química e não aparece no produto final desta reação. A partir dos estudos de Ostwald começaram as primeiras pesquisas em catálises no mundo. Um grande marco para a catálise foi à descoberta de Sabatier, onde ele empregou como catalisador o níquel na hidrogenação de hidrocarbonetos, pois, até então, acreditava-se que somente os metais nobres tinham tais propriedades.

Atualmente a catalise está presente em mais de 85% de todos os processos industriais petroquímicos e químicos nas grandes indústrias, sendo os processos que empregam sistema heterogêneo os mais aplicados⁶.

Entretanto, nos últimos anos vem sendo observado um aumento significativo no número de publicações e patentes de sistemas que se baseiam em catalisadores homogêneos. Os primeiros relatos de estudos catalíticos no Brasil datam por volta do início dos anos 70, estando esses essencialmente ligados a processos petroquímicos localizados principalmente na região Sudeste (Rio de Janeiro e São Paulo)⁵.

A eficiência catalítica é, geralmente, expressa como o número de ciclos que são realmente efetuados em presença de um determinado catalisador. Tem-se,

então, o número de turnover, TON (número de ciclos), dado por número de moles de produto/número de moles de catalisador⁷.

Um catalisador deve ser capaz de promover um grande número de rotações para ser economicamente viável. Entretanto, ele pode ser destruído por reações secundárias, vindo a ser inativado.

A atividade catalítica expressa à rapidez da reação e é representada como “turnover frequency” (TOF), ou frequência de rotação, que considera o tempo de reação: (números de mols de substratos convertidos) / (número de mols do catalisador x tempo)⁷.

Portanto, um dos grandes desafios da química é a busca por novos catalisadores que venham proporcionar a obtenção de novos produtos de forma mais eficiente, e com o menor gasto processual.

1.3 Processos catalíticos versus processos não catalíticos:

A indústria química tem buscado adotar uma postura de redução, prevenção ou eliminação dos resíduos dos processos, bem como quando possível à reutilização destes resíduos. A principal fonte desses resíduos é o uso de reagentes estequiométricos, que proporciona grande quantidade de subprodutos, muito desses, tóxicos ao meio ambiente. Cada vez mais os consumidores vêm adotando uma postura de consumir produtos ecologicamente correto e através disso a indústria química vem buscando alternativas que promovam e adotem tecnologias mais limpa^{1, 8}.

Uma alternativa viável para alcançar este objetivo é a substituição de etapas estequiométricas por reações catalíticas mais limpas, tornando a catálise essencial para a indústria moderna. Comparando esses dois processos, percebem-se grandes vantagens no uso dos processos catalíticos uma vez que este proporciona um ganho econômico e ecológico no final. Nos processos catalíticos as condições das reações são mais brandas o que acaba reduzindo sensivelmente o custo de construção e operação de uma planta industrial. Neles, a maior rapidez e a maior seletividade dos processos acabam evitando gastos excessivos na purificação e separação dos produtos, além de uma utilização mais racional da matéria prima. Benefícios ambientais têm sido alcançados pelas indústrias químicas ao inserir

catalisadores em seu processo industrial. Ao utilizá-los há uma considerável redução na quantidade de resíduos gerado (sólidos, líquidos e gases atmosféricos)⁸.

1.4 Catálise Homogênea

Os processos catalíticos podem ser classificados como homogêneos quando o catalisador e o substrato estão presentes em uma única fase, ou heterogêneos quando presentes em duas ou mais fases distintas. Um bom exemplo da utilização de catalisadores sólidos heterogêneos é o seu uso no craqueamento do petróleo e em catalisadores automotivos. Os processos catalíticos homogêneos têm como principal vantagem em relação aos heterogêneos o maior controle da seletividade da reação, já que a natureza e o número de centros ativos do catalisador podem ser mais bem controlados. Além disso, o elevado custo dos produtos, a complexidade da sua estrutura, e a necessidade de obtê-los em alto grau de pureza valoriza muito a aplicação da catálise homogênea¹².

A catálise homogênea tem sido responsável por grande parte dos recentes avanços na química orgânica sintética. A utilização combinada da química organometálica, e da química de coordenação, possibilitou o desenvolvimento de métodos de síntese inéditos, e eficientes, envolvendo a formação e/ou clivagem seletiva de ligações C-C e C-O devido principalmente à capacidade desses metais de ativar estas moléculas e promover reações entre elas⁹. A escolha de catalisadores com um centro metálico adequado e de ligantes cuja estereoquímica sejam apropriadas, pode-se obter processos altamente químic, régio e estereosseletivos. A partir desse princípio nota-se a grande importância da utilização da catálise no desenvolvimento da indústria de química fina. Os produtos da química fina empregados em indústrias tão variadas necessitam de um melhor estudo para obtenção desses valiosos produtos. As complexidades estruturais dos produtos destes setores requerem um número elevado de etapas sintéticas, provocando em geral, a geração de uma grande quantidade de resíduos, aumentando consideravelmente o custo do processo. A diminuição ou eliminação dos resíduos dos processos produtivos é um dos mais importantes desafios da indústria química. Os processos catalisados homogeneamente por complexos de metais de transição são os melhores candidatos a cumprir tais necessidades. Além disso, a combinação da química organometálica e da química de coordenação vem proporcionando avanço significativo na síntese de tais moléculas⁹.

Entretanto, a catálise homogênea apresenta algumas desvantagens, dentre as quais se destaca: custo elevado de recuperação e separação do catalisador do meio reacional, problemas corrosivos quando são utilizados solventes ácidos como catalisadores, e em alguns casos o catalisador pode gerar resíduos que venham a contaminar os produtos da reação⁵.

1.5. Indústria Química Brasileira

A indústria química brasileira fornecedora de matérias-primas e produtos para uma variedade de setores produtivos vem desempenhando um relevante papel na economia nacional.

Nos últimos anos, tem sido observado crescimento considerável no faturamento da indústria química brasileira, estando isso eminentemente ligado à modernização do ramo, conforme pode ser observado na Figura 1.1.

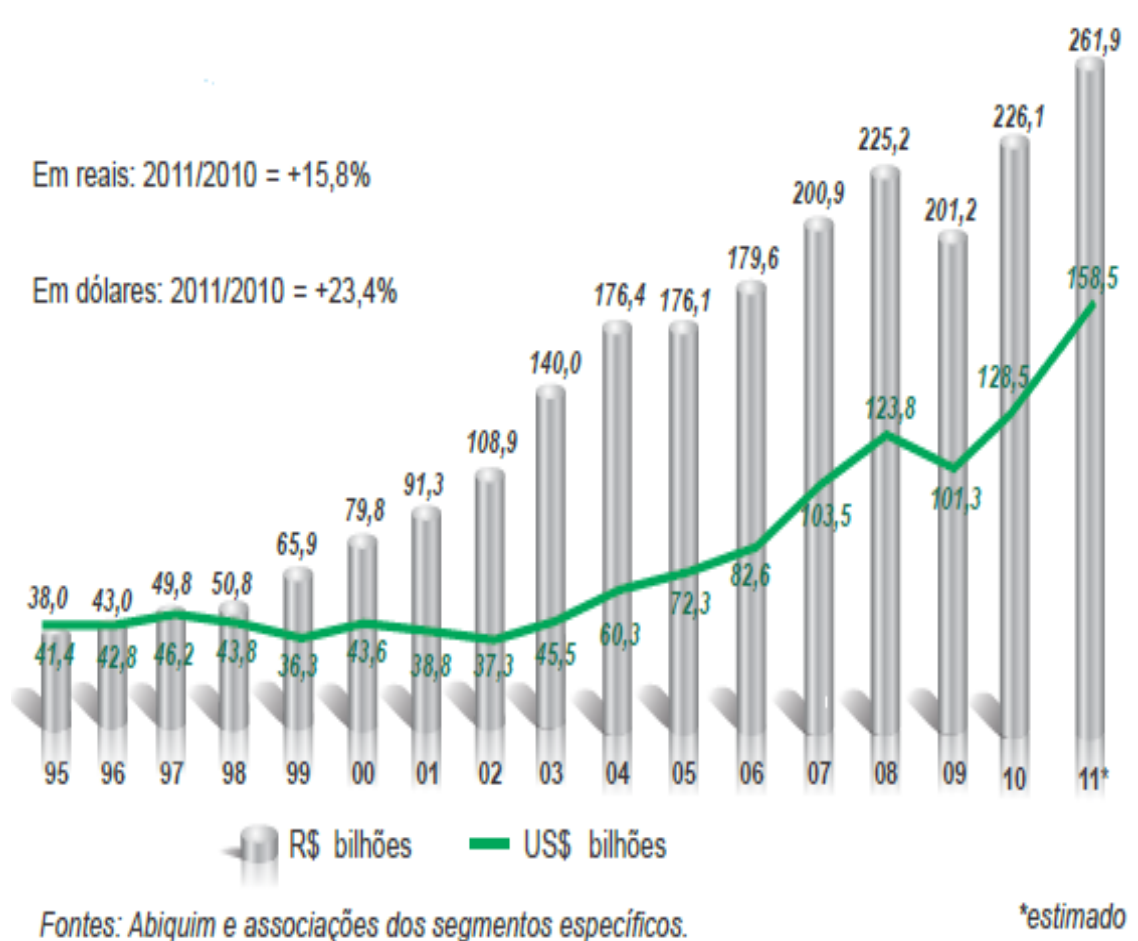


FIGURA 1.1. Evolução do faturamento da indústria química brasileira¹⁰

Através dos dados fornecidos pela ABIQUIM estima-se que o faturamento líquido da indústria química brasileira tenha atingido em 2011 um valor

de US\$ 158,8 bilhões, valor este 24,3% maior que o registrado para o ano de 2010. No Brasil, em 2008, estima-se que a indústria química tenha atingido uma participação de 3,1% no PIB. Considerando apenas o PIB industrial, este setor alcança 10,3% na participação do PIB, vindo a ser a terceira maior participação do PIB industrial brasileiro. Na Figura 1.2 é observado o faturamento das mais diversas indústrias química nacional. Pode-se observar que os produtos químicos de uso industrial e produtos farmacêuticos apresentam a maior fatia no faturamento industrial brasileiro¹⁰.

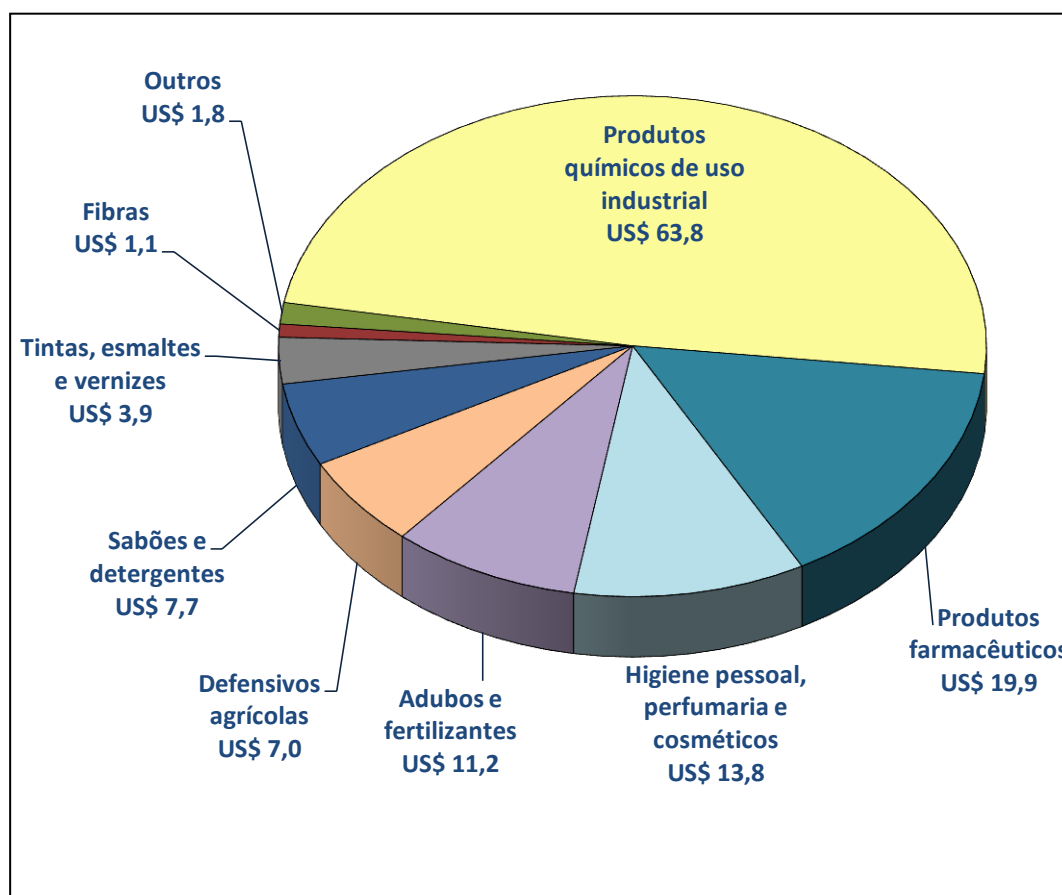


FIGURA 1.2. Faturamento líquido da indústria química brasileira (2010)¹⁰

O progresso da produção química brasileira reflete a importância do país no cenário mundial, sendo que no ano de 2010 o Brasil já ocupava a sétima colocação mundial neste setor (Tabela 1.1).

TABELA 1. 1.Faturamento líquido da indústria química mundial¹⁰

País	Faturamento (bilhões US\$)
China	903
Estados Unidos	720
Japão	338
Alemanha	229
Coréia	139
França	137
Brasil	130
Índia	125

1.6 Ciclo catalítico e mecanismo de hidrogenação homogênea^{11,12,13}:

Um ciclo catalítico é uma sequência de reações cujo resultado é a formação do produto desejado e a regeneração da espécie cataliticamente ativa no final de ciclo.

Os reagentes interagem com o centro ativo do catalisador, onde ocorrem transformações químicas, as quais resultam na formação do produto da reação e a regeneração do catalisador. Um catalisador ideal seria aquele cujo ciclo se repetiria indefinidamente. Entretanto, contaminantes no meio reacional podem interagir preferencialmente com a espécie catalítica, tornando-a inativa.

Um dos primeiros e mais famosos mecanismos de hidrogenação homogênea de olefinas foi proposto por Wilkinson, em 1965. O complexo, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, chamado de catalisador de Wilkinson, é um dos mais importantes catalisadores para hidrogenação de alcenos e alcinos em condições reacionais branda de pressão. O catalisador de Wilkinson e suas variantes relacionadas têm seus mecanismos exaustivamente estudados, sendo, portanto, um excelente ponto de partida para análise de várias etapas do ciclo catalítico. O mecanismo mais aceito para essa reação está esquematizado na Figura 3.

O complexo $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (A), quadrado-planar(d^8), sofre uma adição oxidativa de hidrogênio, com a formação de um complexo de Rh(III) di-hidreto (B), d^6 , octaédrico. Em seguida ocorre a dissociação de um ligante fosfina em (B), resultando em um complexo (C) coordenativamente insaturado. Após essa etapa, o

alceno se coordena ao intermediário (C), formando o complexo (D), o qual apresenta uma ligação metal-olefina. A migração do hidrogênio ligado ao metal, em (D), para o alceno, produz um complexo alquil de 16 e⁻ (E). Na etapa seguinte, (F), ocorre uma migração do hidrogênio para o carbono, resultando numa eliminação redutiva do alceno, e a formação do complexo (A), podendo, então, repetir o ciclo catalítico (Figura 1.3).

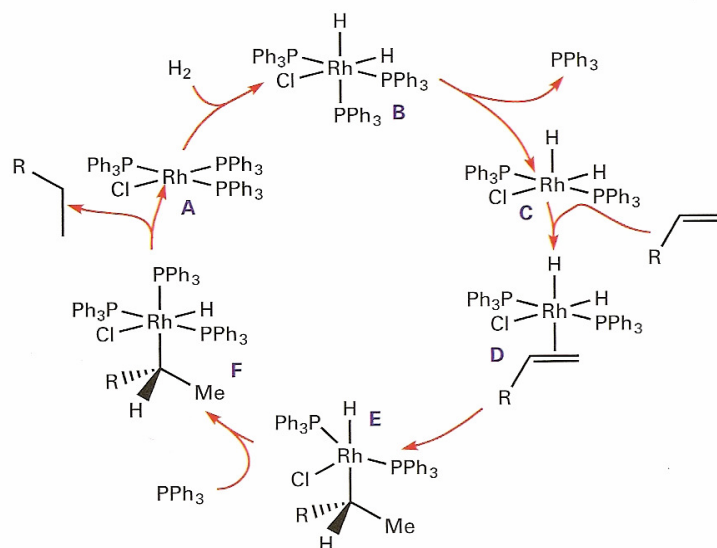


FIGURA 1.3. Ciclo de hidrogenação proposto para o catalisador de Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

Os produtos de hidrogenação de várias olefinas com o catalisador de Wilkinson são sempre *cis*, consistindo com um mecanismo no qual a olefina coordena de forma lateral, em seguida, é inserida na ligação M-H. Na etapa final, ocorre a eliminação concertada do hidreto e da alquila, vindo posteriormente formar o substrato saturado^{12,13}.

O catalisador de Wilkinson é bastante utilizado em escala laboratorial e na produção de substâncias químicas de alto valor agregado para as mais diversas indústrias de química fina. Catalisadores análogos de Rh(I) com ligantes fosfínicos quirais têm sido desenvolvidos para sintetizar produtos opticamente ativos através de reações enantiosseletivas¹³.

Muitos outros complexos de metais de transição já foram reportados como eficientes catalisadores para a hidrogenação de olefinas, inclusive vários complexos de rutênio.

Um complexo que tem sido amplamente utilizado como catalisador e tem mostrado boas atividades catalíticas para um amplo número de reações catalíticas homogêneas (migração das ligações C=C, hidrogenação de olefinas,

aldeídos, cetonas, aldeídos α,β -insaturados, nitroarenos, N- e S-heterocíclicos e hidroformilação de alcenos) é o $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, primeiramente reportado por Vaska e Diluzino em 1961, e citado em 2003 por Sizova et al¹⁴.

Devido as propriedades apresentadas por esse complexo, muito interesse tem sido dado para seu uso como catalisador, ou até mesmo como material de partida para preparação de muitos outros complexos de Ru(II)¹⁴.

1.7 Complexos de rutênio como catalisadores

Catálise homogênea por complexos de metais de transição tem se tornado uma das maiores ferramentas sintéticas nos processos laboratoriais e industriais nos últimos anos. O potencial de tais reações catalíticas reside no fato que muitas dessas reações são seletivas, possui baixa energia de ativação e elevadas taxas de conversão e seletividade. Entre esses, o rutênio tem recebido atenção especial, devido basicamente à sua versatilidade catalítica, baixo custo frente aos metais do grupo da platina e caráter único apresentado frente a um amplo conjunto de grupos funcionais, tornando os compostos de rutênio uma versátil classe de catalisadores para importantes transformações sintéticas na química orgânica^{15,16}.

Nas últimas três décadas, complexos deste metal têm encontrado ampla variedade de aplicações em catálises homogênea, tornando-se uma das mais importantes e interessantes metodologias em síntese orgânica moderna^{16,18}. Devido à grande versatilidade do centro metálico do rutênio, tem-se obtido complexos com este metal em vários estados de oxidação, ampla variedade de ligantes em sua esfera de coordenação e alta tolerância à diferentes grupos funcionais, e condições experimentais. Essas características, torna o rutênio bastante promissor para a aplicação de complexos contendo este metal como catalisadores em uma variedade de reações catalíticas, homogêneas e heterogêneas^{15,19}. Complexos deste metal têm exibido algumas características que os tornam promissores para as mais diversas aplicações, tais como: forte acidez de Lewis, estabilidade para diferentes espécies reativas, habilidade para transferência de elétrons, entre outras¹⁵.

Alguns complexos de rutênio que apresentam baixo estado de oxidação Ru(0) e Ru(II) têm demonstrado eficientes propriedades catalíticas para a redução de uma variedade de compostos insaturados de grande interesse industrial e acadêmico, como por exemplo na hidrogenação seletivas de olefinas²⁰, monóxido

de carbono²¹, alcinos²², cetonas^{23,24,17}, aldeídos²⁵, aldeídos e cetonas α,β insaturados²⁶ e grupos nitro²⁷. Já os complexos de rutênio com alto estado de oxidação tem demonstrado serem bastante eficientes em reações de oxidação catalítica, devido principalmente à facilidade na formação da espécie oxo-rutênio. Vários complexos de rutênio foram utilizados em reações de oxidação, como se pode destacar, o RuO_4 , o qual foi amplamente estudado e empregado nas transformações oxidativas de uma variedade de grupos funcionais, tais como, alcenos, alcinos, alcoóis, dióis, aromáticos, éteres, entre outros^{28,29}. Além deste, pode-se destacar a espécie $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OCOR})_6\text{L}_3]^{n+}$, um excelente catalisador para a oxidação de álcoois primário e secundário para seus respectivos aldeídos e cetonas. Alta frequência de turnover foi observada nas condições experimentais utilizando esse complexo²⁸.

Um grande impulso na procura por novos catalisadores de rutênio foi dado após a publicação de Noyori e colaboradores, onde esse grupo de pesquisa demonstrou que catalisadores deste metal obtiveram excelentes atividades catalítica frente a hidrogenação assimétrica dos derivados de ácido acrílico.

Recentemente Matsumura e colaboradores obtiveram excelente atividade catalítica frente à hidrogenação assimétrica de cetonas e aldeídos α,β insaturados utilizando novos complexos de rutênio bicíclico. No trabalho realizado por esse grupo de pesquisa foi observado uma frequência de turnover (TOF) para a hidrogenação da acetofenona na ordem de 35.000 min^{-1} e em alguns casos uma seletividade de 99% para 1-feniletanol. Outros substratos foram estudados, mostrando em todos os casos excelentes atividades²⁶.

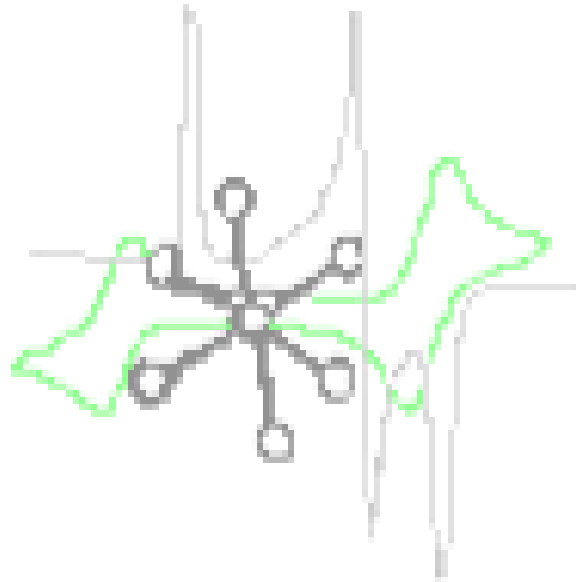
Para a obtenção de produtos a partir de um processo de hidrogenação, a catálise homogênea por complexos de metais de transição, especialmente complexos de rutênio vem se destacando como uma das áreas mais promissoras e em rápido crescimento no campo da indústria química. Diante dessa busca por novos complexos de Ru(II) , foi proposto a síntese e o estudo de novos possíveis catalisadores deste metal utilizando ligantes fosfínicos (dppb), N-heterocíclicos, cloretos e pseudo-haletos, afim de testar a sua atividade catalítica frente a hidrogenação do cicloexeno.

2. OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar complexos de fórmula geral *cis*-[Ru(A)₂(dppb)(N-N)], onde [(A) = Cl⁻, N³⁻, NCS⁻, CN⁻; dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano, N-N = 2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina], e testar suas atividades catalíticas frente à hidrogenação do cicloexeno.

2.1. Objetivos específicos

1. Sintetizar o complexo precursor *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)], e mediante reação com os pseudo-haletos obter complexos de fórmula *cis*-[Ru(A)₂(dppb)(N-N)]. A caracterização será feita mediante diversas técnicas analíticas e espectroscópicas, tais como; Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV) e Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), medidas de condutividade, Difração de Raios X, análise elementar, voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial.
2. Avaliar a atividade catalítica na hidrogenação do cicloexeno, usando como catalisador complexos de fórmula *cis*-[Ru(A)₂(dppb)(N-N)], em diferentes condições reacionais, bem como dos complexos com fórmula *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)].
3. À luz dos resultados catalíticos obtidos espera-se ser possível sugerir possíveis ciclos catalíticos envolvidos nos processos de hidrogenação do cicloexeno, realizados em diferentes condições de reação.



CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Atmosfera Inerte

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

3.2 – Solventes

Todos os solventes, Synth P.A. ou Merck P.A, foram previamente purificados segundo métodos usuais da literatura³⁰. A purificação visa principalmente a eliminação de água dos solventes.

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

3.3 – Reagentes Químicos

3.3.1 – Perclorato de Tetrabutylamônio

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

3.3.2 – Ligantes

Os ligantes N-heterocíclicos: 2,2'-bipiridina(bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Me-bipy), 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeO-bipy) e os ligantes fosfínicos: trifenilfosfina (PPh₃), 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb) de procedência Aldrich e Fluka foram utilizados sem purificação prévia.

3.3.3 – Tricloreto de Rutênio

O composto RuCl₃.3H₂O, de procedência Aldrich, foi utilizado na síntese do precursor [RuCl₂(PPh₃)₃].

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 tetrabutilamônio (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 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN):

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ³¹P foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DRX 400 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, utilizou-se diclorometano como solvente na presença de um tubo capilar com água deuterada (D₂O).

3.4.5 - Condutimetria

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

3.4.6 – 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 semi polar (DB-5), com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro, de procedência J&W Scientific.

3.4.7 - Balança

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

3.4.8 - Evaporador Rotatório

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

3.4.9 – Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta - Visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR CARY 500 da Varian. As medidas foram feitas de soluções dos compostos, com concentrações iniciais da ordem de 10^{-5} mol.L⁻¹.

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 sínteses 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 Wilkinson³¹. Em um balão de duas bocas contendo 200 mL de metanol previamente deaerado foram dissolvidos 1,0 g (4,8 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 à temperatura ambiente e 5,75 g (21,9 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: 4,16 g, (90,0%)

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

O complexo foi sintetizado segundo descrito por Caulton³². 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%).

3.5.1.3-Síntese geral de *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ onde N-N= 2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina

Os precursores *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, foram sintetizados como descrito na literatura³³, onde 0,15 mmols de $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(\mu\text{-dppb})]$ foram dissolvidos em 100 mL de tolueno previamente deaerado e foram adicionados 0,46 mmol de N-N. Estes permaneceram sob refluxo em atmosfera inerte por 48 horas. Em seguida o precipitado vermelho formado foi filtrado, utilizando-se um funil de placa porosa, lavado com hexano para a retirada de excesso de fosfina livre (dppb) e seco à vácuo. Rendimento: (90%)

3.5.2 – Síntese dos complexos de rutênio com pseudo-haletos.

3.5.2.1 – Síntese dos complexos de fórmula *cis*-[RuA₂(dppb)(N-N)], onde N-N = 2,2'-Bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina e A= N₃⁻

As reações de formação dos complexos ocorreram segundo ilustrado na Figura 3.1:

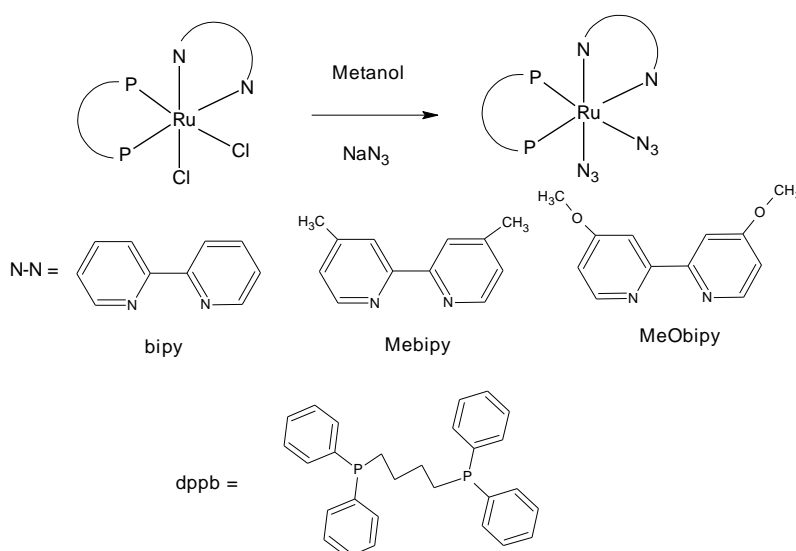


FIGURA 3.1. Reação geral para obtenção dos complexos *cis*- [Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)(N-N)]

Neste procedimento, 0,055 mmol dos precursores *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] (42,0 mg, 45,0 mg e 43,0 mg, dos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], *cis*-[RuCl₂(dppb)(MeObipy)], *cis*-[RuCl₂(dppb)(Mebipy)] respectivamente) foram dissolvidos em 30,0 mL de metanol previamente dearado. Em seguida 11,0 mg (0.165 mmol) de NaN₃ foi adicionado. A solução foi agitada em atmosfera de argônio durante 24 horas. Após esse período reduziu-se o volume da solução precipitando um pó vermelho, que foi filtrado, lavado com água e seco a vácuo. (Rendimento 96%: 40,0 mg do *cis*- [Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)] 42,0 mg do *cis*- [Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)] e 44,0 mg do *cis*- [Ru(N₃)₂(dppb)(MeObipy)]).

3.5.2.2 – Síntese dos complexos de fórmula *cis*-[RuA₂(dppb)(N-N)], onde N-N = 2,2'- bipyridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipyridina e A= CN⁻.

As reações de formação dos complexos ocorreram segundo ilustrado na Figura 3.2:

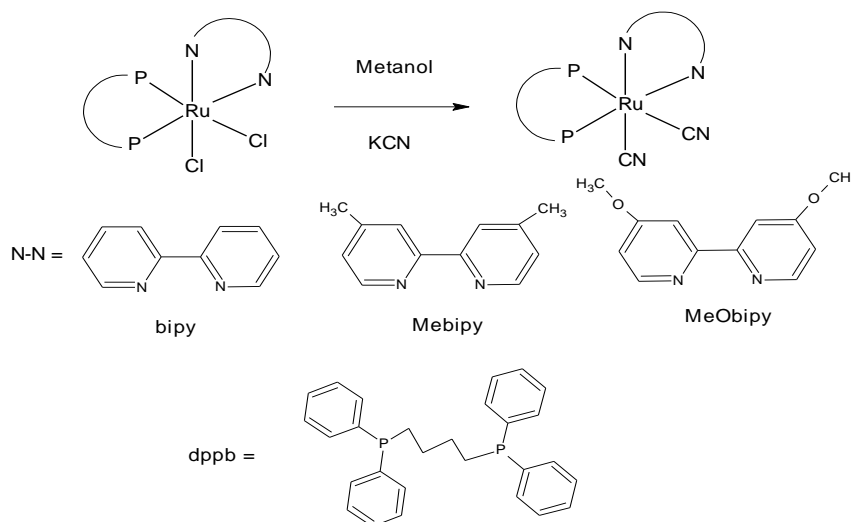


FIGURA 3.2. Reação geral para obtenção dos complexos *cis*- [Ru(CN)₂(dppb)(N-N)].

Para a obtenção do complexo *cis*- [Ru(CN)₂(dppb)(N-N)], dissolveu-se 0,055 mmol dos precursores *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] (42,0.mg, 45,0 mg e 43,0 mg, dos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], *cis*-[RuCl₂(dppb)(MeObipy)], *cis*-[RuCl₂(dppb)(Mebipy)] respectivamente) em 10 mL de CH₂Cl₂; em seguida foram adicionados 0.165 mmol do sal KCN (10,0 mg) dissolvidos em metanol, com uma pipeta. A solução ficou sob agitação em atmosfera inerte durante 48 horas. Passado este tempo o volume da solução foi reduzido para aproximadamente 1,0 mL, e éter etílico deaerado foi utilizado para precipitar o complexo, formando um pó amarelo. Este foi filtrado e lavado com H₂O destilada para retirar os sais KCN e KCl e seco à vácuo. (Rendimento 94%: 38,0 mg do *cis*- [Ru(CN)₂(dppb)(bipy)] 39,0 mg do *cis*- [Ru(CN)₂(dppb)(Mebipy)] e 41,0 mg do *cis*- [Ru(CN)₂(dppb)(MeObipy)]).

3.5.2.3 – Síntese dos complexos de fórmula geral

$[\text{Ru}(\text{A})_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ onde N-N = 2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina e $\text{A} = \text{NCS}^-$.

A reação de formação do complexo ocorreu segundo ilustrado na Figura 3.3:

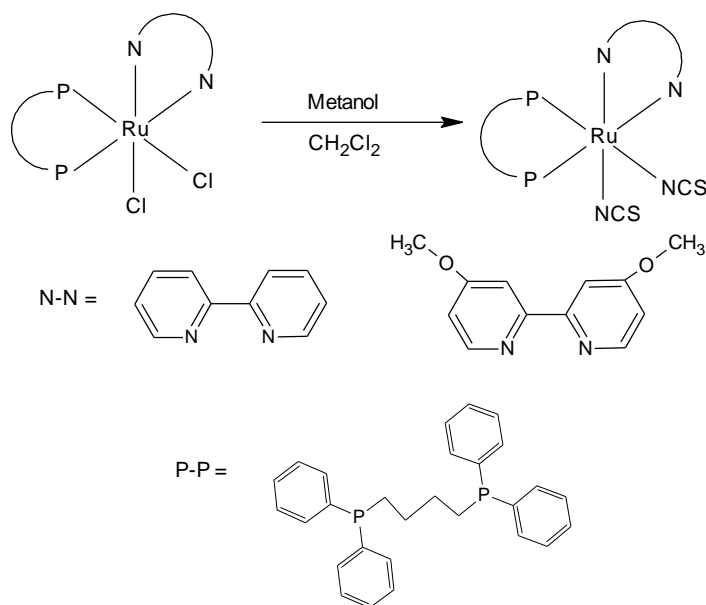


FIGURA 3.3. Reação geral para obtenção dos complexos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ e $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{dppb})(\text{MeObipy})]$

Neste procedimento, 0,055 mmol (42,0 mg e 45,0 mg) dos precursores $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ e $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{MeObipy})]$ respectivamente foram dissolvidos em 30,0 ml de uma solução de metanol e diclorometano previamente dearado. Em seguida 16,0 mg (0.165 mmol) de KSCN foi adicionado. A solução foi agitada em atmosfera de argônio por 24 horas. Após esse período reduziu-se o volume da solução precipitando um pó amarelo, que foi filtrado, lavado com água e seco a vácuo. (43,0 mg do $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{dppb})(\text{MeObipy})]$ Rendimento 93% e 41,0 mg do $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ Rendimento 94%).

3.6 – Estudos catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em diferentes condições experimentais. Nestes testes variou-se a concentração do catalisador, temperatura, pressão de H_2 e solvente.

3.6.1 – Preparo da solução

- Em um balão borbulhador contendo o solvente adequado previamente deaerado, adicionou-se o substrato a ser hidrogenado, cicloexeno.
- Em seguida, adicionou-se o catalisador a ser estudado.
- Após solubilização total deste complexo, iniciou-se a transferência da mistura para o reator, com o auxílio de um *tygon*.
- A mistura foi transferida completamente e em seguida o reator foi fechado para que pudessem ser realizados os testes catalíticos.

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

- Com o intuito de retirar todo o oxigênio retido na linha montada para a hidrogenação passou-se H₂, três vezes por ela.
- Em seguida, passou-se H₂ pelo reator para retirar o argônio contido dentro dele.

3.6.3- Reações de Hidrogenação

As reações foram realizadas em um autoclave Parr modelo 4842 de 100 cm³, equipado com, agitação mecânica, manômetro e sistema controlador de temperatura. Em uma reação típica foram dissolvidos $7,0 \times 10^{-3}$ mmols do catalisador em 20 ml do solvente adequado, que foram colocados no reator juntamente com 7,0 mmols de cicloexeno. O reator foi pressurizado com H₂. Em seguida, foi submetido à uma agitação de 200 rpm e temperatura adequada para tais testes. Quando necessário, após o término do processo, o reator foi colocado em banho de gelo e resfriado até a temperatura ambiente. Posteriormente um alíquota de 3,0 mL foi retirada e analisada por cromatografia gasosa utilizando um equipamento Shimadzu, modelo GC-17^a, 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.

3.7 – 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 $1,0 \times 10^{-2}$ 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^{34,35}.

Pequenos desvios de tempo de retenção e na sensibilidade do detector, que ocorrem entre corridas diferentes em um mesmo dia de trabalho, são corrigidos. 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 às variações no volume de injeção, o que representa um problema maior em cromatografia gasosa³⁴.

O calculo da padronização interna foi feito segundo a equação:

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

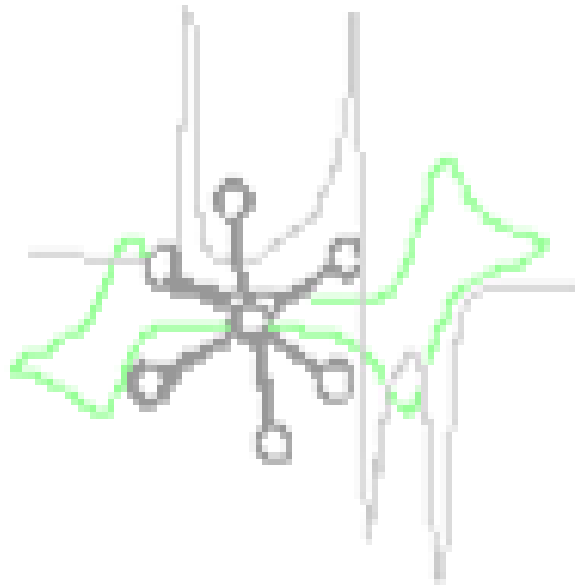
V_C = valor corrigido, A_a = área do analito e A_{PI} = área do padrão interno

3.7.1.3 – Limite de quantificação (LQ)³⁶

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 mol L⁻¹.

3.7.1.4 – Limite de detecção (LD)³⁶

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 mol L⁻¹.



CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando os complexos estudados neste trabalho optou-se por apresentar os resultados e discussão em séries, de acordo com a semelhança entre os compostos. Desta forma, as seguintes séries foram formuladas:

SÉRIE 1: $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, onde N-N= 2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina;

SÉRIE 2: $[\text{Ru}(\text{CN})_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, onde N-N= 2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina;

SÉRIE 3: $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, onde N-N= 2,2'-bipiridina e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina.

4.1 Complexos de rutênio(II) de fórmula geral $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, onde N-N= 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Mebipy) e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeObipy)

O íon azida é um ligante muito versátil que pode coordenar-se a metais de forma monodentada ou em ponte, levando à formação de complexos mononucleares e/ou polinucleares, respectivamente. Nos complexos da série 1, o íon azoteto coordenou-se de forma monodentada, conforme ilustrado na Figura 4.1.

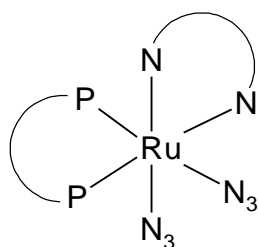


FIGURA 4.1. Estrutura proposta para os complexos da Série 1.

Os complexos obtidos nesta série foram caracterizados e as formulações propostas foram baseadas nos resultados obtidos das técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, medidas eletroquímicas (voltametria cíclica e de pulso diferencial), espectroscopia eletrônica (UV/Vis), análise elementar e quando possível difração de raios X.

4.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Nos espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos *cis*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ (N-N = bipy e Mebipy, MeObipy) são observados dois dubletos próximos, indicando a não equivalência dos átomos de fósforo, no qual um átomo de fósforo encontra-se *trans* ao nitrogênio da bipiridina e o outro *trans* ao nitrogênio do ligante N_3^- . Observe-se que ao substituir os cloros do precursor *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ (δ 31,0 e 42,0 ppm) por dois íons azoteto, estes deslocam-se para dois dubletos próximos em δ 38,7 e 38,2 ppm (Figura 4.2). Este deslocamento ocorre pela similaridade dos

átomos *trans* aos fósforos, N_{bipy} e N_{azoteto}. Observa-se também que o fósforo *trans* ao cloro (δ 31 ppm) desloca-se para regiões de alta frequência indicando uma desblindagem deste (δ 38,2 ppm). Este fato vai ao encontro do caráter π - receptor do ligante azoteto, possibilitando a retrodoação, o que não ocorre com o cloro, pois este é um ligante doador σ e π . Na Tabela 4.1 encontram-se os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento para esta série de complexos.

TABELA 4.1. Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos de $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{N-N}) (\text{CH}_2\text{Cl}_2)]$.

	δ (ppm) / $^2\text{J}^{\text{P-P}}$ (Hz)
<i>Cis</i> - $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$	38,7 e 38,1 (d) / 32,8
<i>Cis</i> - $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{Mebipy})]$	38,7 e 37,2 (d) / 31,9
<i>Cis</i> - $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{MeObipy})]$	40.8 e 37,8 (d) / 32,4

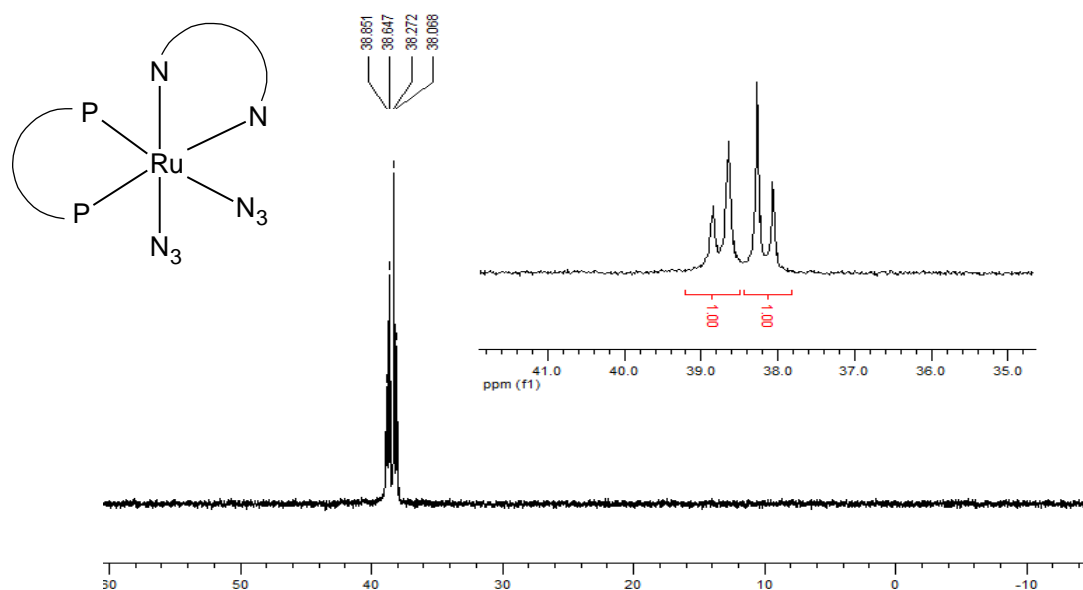


FIGURA 4.2. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$, em CH_2Cl_2

4.1.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos sintetizados apresentaram modos vibracionais consistentes com as composições propostas. A técnica de absorção na região do infravermelho é muito utilizada para verificar a coordenação do íon N_3^- a íons de metais de transição^{37,38}. Os espectros de infravermelho sugerem a formação dos complexos com as formulações

propostas. Na Figura 4.3, estão dispostos os espectros de absorção na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)], representativo para esta série, em KBr e DMSO (solução).

O ligante azoteto [N₃]⁻ apresenta 3 importantes bandas na região do infravermelho, sendo elas: $\nu_{as}(\text{NNN})$ em 2125 cm⁻¹, $\nu_s(\text{NNN})$ em 1394 cm⁻¹ e a δ 693 cm⁻¹ ³⁷. O complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)] em DMSO apresentou duas fortes bandas características, em 2047 e 2033 atribuídas ao modo $\nu_{as}(\text{NNN})$ do ligante N₃⁻. Além dessas bandas, foram observadas bandas correspondentes à deformação $\delta(\text{NNN})$ e aos estiramentos $\nu_s(\text{NNN})$, $\nu(\text{Ru-NNN})$, vindo a confirmar a coordenação do ligante no centro metálico (Tabela 4.2 e Figura 4.3).

Na região de 1610 – 1400 cm⁻¹ são observadas bandas atribuídas aos estiramentos C=C dos anéis aromáticos. Também na região de 500 - 400 cm⁻¹ são observadas bandas referentes aos estiramentos Ru-P e Ru-N³⁹. As principais bandas para os complexos da série 1, estão dispostas na Tabela 4.2.

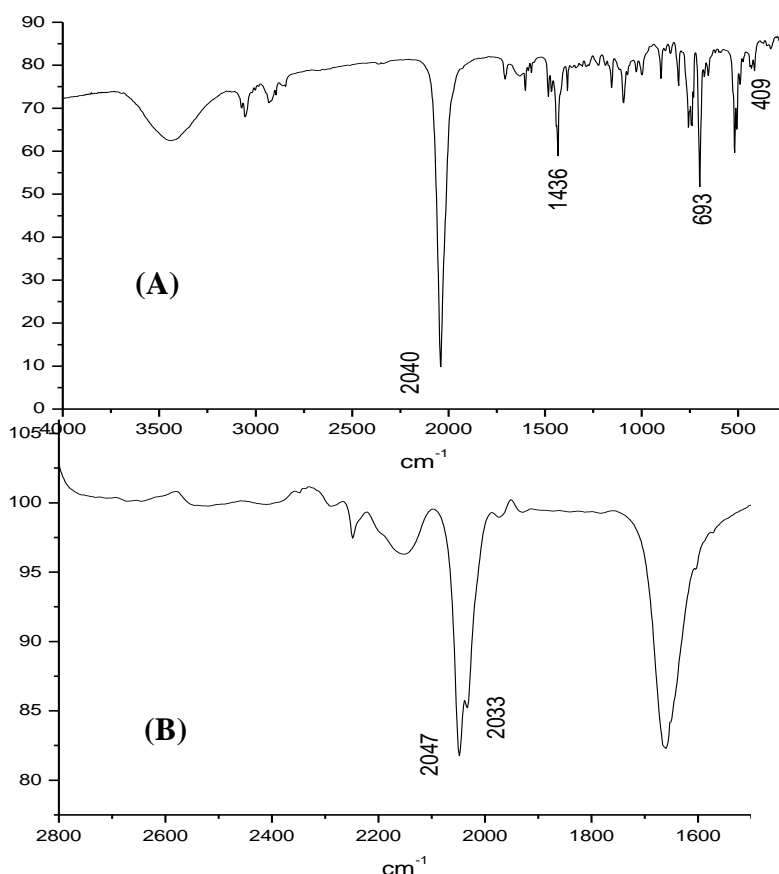


FIGURA 4.3. Espectros vibracionais na região do infravermelho: A) complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)] em pastilha de KBr; B) complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)] em solução DMSO.

Observa-se na Figura 4.3 que em solução de DMSO a banda em torno de 2047 cm^{-1} é desdobrada, o que não foi observado no espectro obtido em estado sólido.

TABELA 4.2: Principais bandas na região do infravermelho para os complexos da série 1.

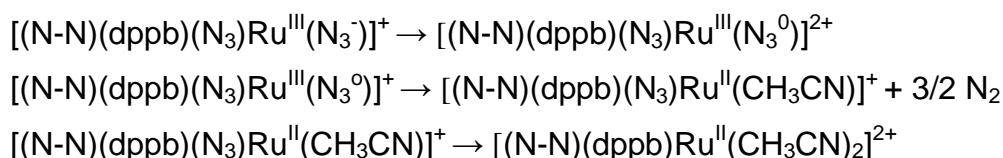
Compostos	$\nu_{as}(\text{NNN})$	$\nu_s(\text{NNN})$	$\delta(\text{NNN})$	$\nu(\text{Ru-NNN})$
N_3^-	2125 (F)	1394 (f)	645 (f)	----
$[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{bipy})]^a$	2040 (F)	1436 (f)	693 (f)	431 / 409 (f)
$[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{bipy})]^b$	2047, 2033 (F)	----	----	----
$[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{Me bipy})]^a$	2037 (F)	1431 (f)	696 (f)	435 / 412 (f)
$[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{Me bipy})]^b$	2045, 2033 (F)	----	----	----
$[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{MeObipy})]^a$	2038 (F)	1434 / 1414	710 (f)	415 / 438 (f)
$[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{MeObipy})]^b$	2057, 2033 (F)	----	----	----

F = muito forte; m = média; f = fraca; ν - designa uma vibração de estiramento; a, KBr e b, DMSO

4.1.3 Medidas Eletroquímicas (Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial)

Para a série 1, um exemplo representativo da voltametria cíclica e de pulso diferencial estão apresentados na Figura 4.4. Na Figura 4.4 observa-se um processo quasi-reversível, atribuído ao par redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$. O valor de potencial é mais baixo quando comparado ao precursor *cis*- $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ (0,60V), indicando uma menor estabilidade eletroquímica, promovida pelo ligante azida, em relação ao ligante cloreto. Nesta estrutura, a forte competição pela densidade eletrônica do centro metálico no eixo da ligação da dppb e do ligante azoteto (efeito *trans* competitivo) dificulta a interação de retrodoação, deixando o centro metálico mais rico em elétrons o que acaba facilitando o processo de oxidação do centro metálico (Tabela 4.3). O segundo processo redox deve envolver a oxidação de um íon N_3^- coordenado. A oxidação do N_3^- livre em acetonitrila ocorre em $0,79\text{ mv}^{42}$.

Na Figura 4.4 observa-se um terceiro processo redox, em 1,32 V, o qual pode ser atribuído à oxidação de uma nova espécie de rutênio (II), formada durante o processo eletroquímico, segundo as equações abaixo:



O produto final com duas moléculas de acetonitrila o *cis*-[Ru(CH₃CN)₂(bipy)(dppb)](PF₆)₂, será sintetizado para confirmar tal proposta.

Os processos acima descritos foram também observados para o complexo [Ru(bipy)₂(N₃)₂]⁴².

Para comprovar a sugestão acima foi realizada a eletrólise do *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)]. Neste caso o produto da eletrólise apresentou o processo redox em 1,32 V e seu espectro de absorção na região do infravermelho não apresentou bandas características do ligante N₃⁻, confirmando a sugestão acima. Ressalte-se que para o voltamograma cíclico do complexo, em CH₂Cl₂, o processo (3), observado em solução de CH₃CN, não aparece, ratificando o acima sugerido.

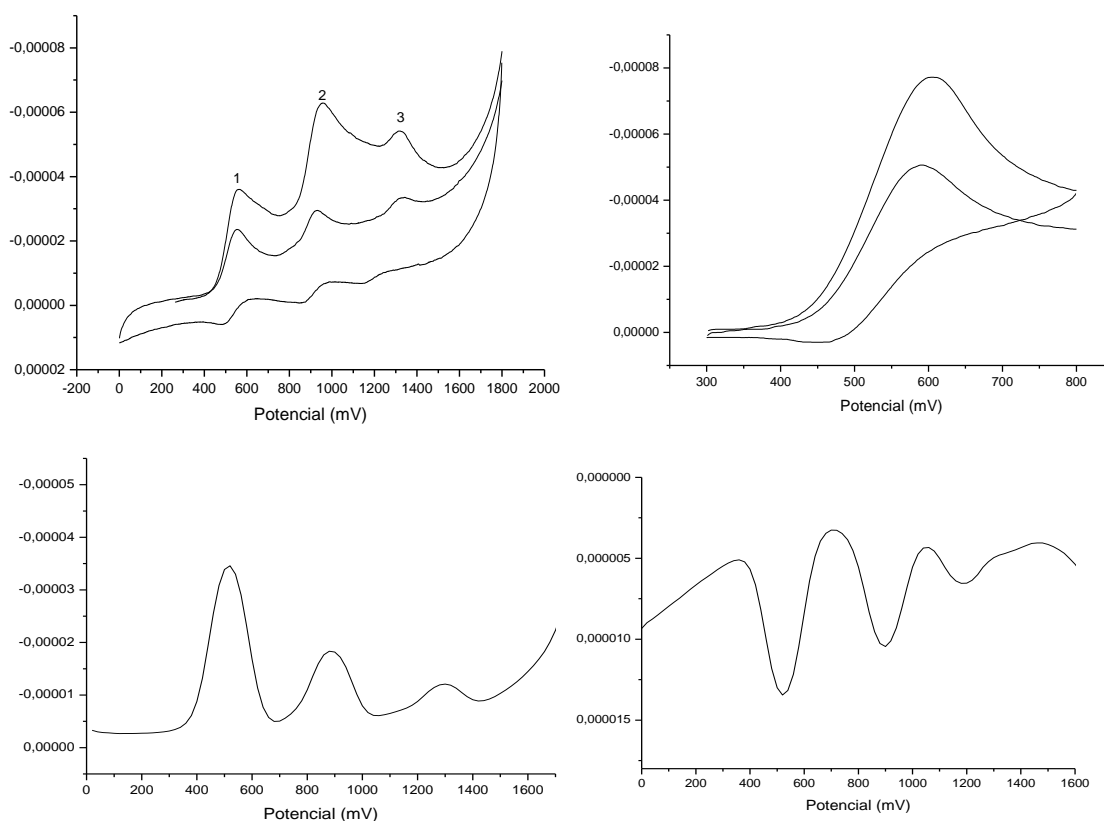


FIGURA 4.4. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)] (CH₃CN, 0,1 M PTBA).

Na Tabela 4.3 encontram-se relacionados os processos eletroquímicos observados para os complexos da série 1.

TABELA 4.3. Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos da série 1 em solução de CH₃CN, 0,1 molL⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.

Complexos	Ru ^{III} /Ru ^{II} V	N ₃ ⁻	Ru ^{III} /Ru ^{II}
<i>Cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(bipy)]	0,55	0,93	1,32
<i>Cis</i> -[Ru(CH ₃ CN) ₂ (dppb)(bipy)]	-	-	1,32
<i>Cis</i> - [Ru(N ₃) ₂ (dppb)(Mebipy)]	0,46	0,89	1,19
<i>Cis</i> - [Ru(CH ₃ CN) ₂ (dppb)(Mebipy)]	-	-	1,19
<i>Cis</i> - [Ru(N ₃) ₂ (dppb)(MeObipy)]	0,462	0,90	1,26
<i>Cis</i> - [Ru(CH ₃ CN) ₂ (dppb)(MeObipy)]	-	-	1,26

4.1.4 Dados de Microanálise e condutividade molar

A análise elementar (Tabela 4.4) e a condutividade molar (Tabela 4.5) confirmam as estruturas propostas para os complexos desta série. A medida de condutividade molar foi efetuada utilizando-se concentrações de 1,0 x 10⁻³ mol. L⁻¹, à 25° C, em solução de CH₂Cl₂, os quais estão indicados na Tabela 4.5. Todos os valores de condutividade molar mostraram que os complexos com o íon azoteto são neutros.

TABELA 4.4. Valores de microanálise dos complexos da série 1.

	% C	% H	% N
<i>Cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(bipy)]·CH ₃ OH	58,57 (58,91)	5,04(4,89)	14,01(14,40)
<i>Cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(Mebipy)]	60,37 (59,89)	5,07 (5,05)	14,08 (14,12)
<i>Cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(MeObipy)]	58,04 (58,12)	4,87 (4,94)	13,54 (13,63)

Valores experimentais entre parênteses

TABELA 4.5. Condutividade molar para os complexos da série 1, em CH₂Cl₂.

Compostos	Condutividade molar $\mu\text{s/cm}$
<i>Cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(bipy)]	2,25 (0,08)
<i>Cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(Mebipy)]	2,46 (0,10)
<i>cis</i> -Ru(N ₃) ₂ (dppb)(MeObipy)]	1,96 (0,22)

Para a condutividade molar os resultados entre parênteses referem-se ao branco.

4.1.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

Os espectros eletrônicos dos complexos da série 1 foram realizados em solução de diclorometano e apresentaram absorções na região do visível e do ultravioleta. As atribuições das bandas observadas nos espectros eletrônicos foram feitas por comparação com os espectros das bifosfinas livres, dos ligantes N-heterocíclicos e dos precursores *cis*-[RuCl₂(dppb)(X-bipy)]. Os espectros apresentaram-se bastante semelhantes entre si e um exemplo esta representado na Figura 4.5.

Nos complexos estudados foram observadas bandas na região do ultravioleta e ombros próximos com altos valores de ϵ . Essa bandas observadas correspondem à transições intraligantes do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos das moléculas dos ligantes. O ombro encoberto pela transição intraligante dos ligantes fosfínicos e N-Heterocíclicos é atribuído principalmente à transferência de carga dos orbitais dos ligantes para os orbitais d do metal⁴³. Nos complexos estudados as bandas referentes às transições d-d do metal, devem estar encobertas pelas bandas na região de 435 - 469 nm, referentes às transferências de carga metal \rightarrow ligante (retrodoação).

Na Tabela 4.6 são apresentados os comprimentos de onda em que as bandas aparecem com suas respectivas absortividades molares (ϵ) e as atribuições tentativas das transições responsáveis pelas bandas.

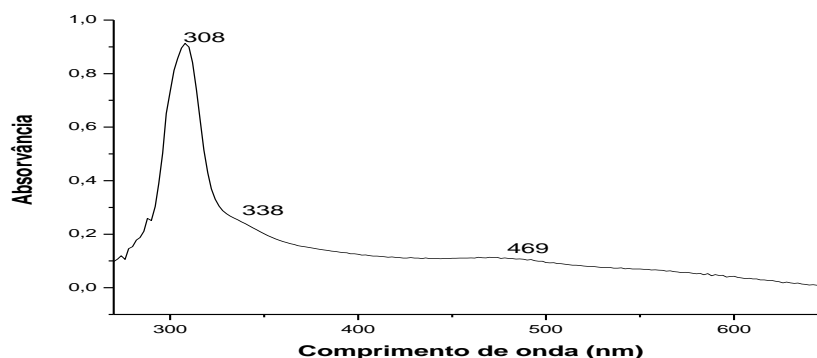


FIGURA 4.5 Espectro de absorção do complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)] em CH₂Cl₂

TABELA 4.6. Bandas observadas nos espectros eletrônicos dos compostos da série 1 (CH₂Cl₂).

Complexos	λ (nm), (ϵ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi_{Ph} \rightarrow d_{Ru}$	$d\pi_{(Ru)} \rightarrow \pi^*(bipy)$
<i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(bipy)]	308, (1,8X10 ⁴)	~338, (5,0X10 ³)	469, (2,3X10 ³)
<i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(Meobipy)]	302, (2,1X10 ⁴)	~332, (9,4x10 ³)	435, (5,0x10 ³)
<i>cis</i> -[Ru(N ₃) ₂ (dppb)(Mebipy)]	307, (2,1x10 ⁴)	~338, (9,8x10 ³)	457, (5,0x10 ³)

4.1.6 Difração de Raios X

Com a técnica de difração de Raios x é possível investigar e determinar a estrutura dos cristais, com grande confiabilidade, sendo assim possível medir ângulos de ligação, comprimento das ligações entre os átomos constituintes, tornando-a uma poderosa técnica na elucidação das estruturas de compostos no estado sólido⁴⁴.

O método de difração de Raios x teve grande importância na elucidação das estruturas dos novos compostos obtidos, onde foi observada a substituição dos dois ligantes Cl⁻ da esfera de coordenação dos complexos de partida, pelos pseudo-haletos N₃⁻, CN⁻ e SCN⁻. Nas séries 1 e 3 estudadas foram obtidos cristais, os quais representam cada uma delas. Os cristais foram obtidos pela evaporação lenta, em um sistema fechado, de uma solução do complexo em diclorometano, em um tubo de ensaio imerso em éter etílico.

Os dados cristalográficos e a estrutura do complexo de partida (*cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]) da série 1 estão representados na Tabela 4.7 e Figura 4.6.

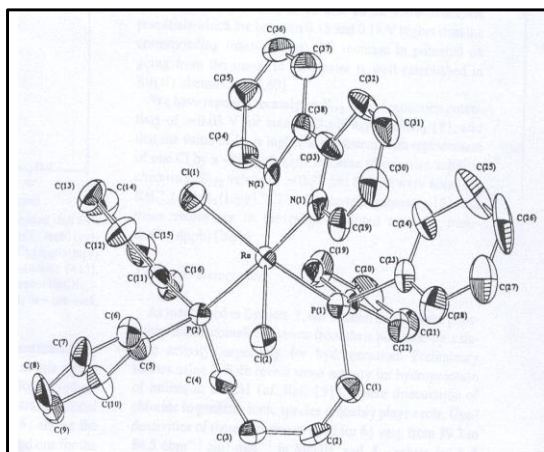


FIGURA 4.6. Estrutura cristalográfica do complexo cis -[RuCl₂(dppb)(bipy)]³³

TABELA 4.7. Distâncias de ligação do complexo cis -[RuCl₂(dppb)(bipy)]³³

Ligações	Distâncias
Ru-Cl ₁ <i>trans</i> P ₁	2,484(3)
Ru-Cl ₂ <i>trans</i> a N ₂	2,428(3)
Ru-N ₂ <i>trans</i> Cl ₂	2,097(8)
Ru-N ₁ <i>trans</i> P ₂	2,088(9)
Ru-P ₁ <i>trans</i> Cl ₁	2,279(3)
Ru-P ₂ <i>trans</i> N ₁	2,331(3)

O complexo cis -[RuCl₂(dppb)(bipy)] apresenta uma estrutura octaédrica distorcida, tendo um átomo de fósforo da 1,4-bis(difenilfosfino)butano, (dppb), *trans* a um átomo de nitrogênio da biperidina (bipy), e o outro *trans* a um átomo de cloro. Esse complexo apresenta dois átomos de cloro na sua esfera de coordenação possíveis para a substituição por outros ligantes. Entretanto, no trabalho realizado por nosso grupo de pesquisa, quando se utilizou ligantes piridínicos, ocorreu somente à substituição do cloro *trans* ao átomo de fósforo da dppb. Já neste trabalho, quando foram utilizados os ligantes aniônicos N₃⁻, CN⁻, SCN⁻ observou-se a substituição dos dois átomos de cloro da esfera de coordenação pelo ligante adequado, como pode ser observado na Figura 4.7.

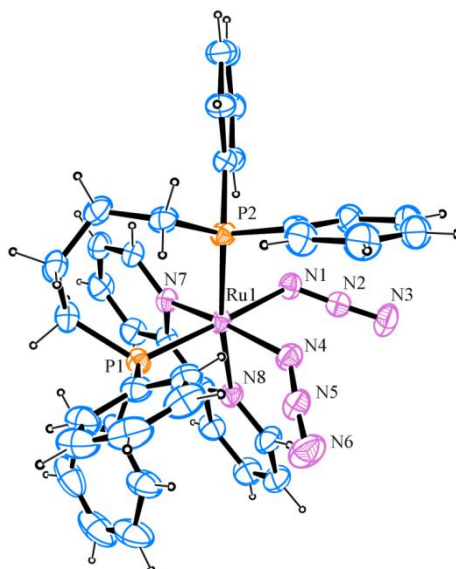


FIGURA 4.7. Estrutura ORTEP do complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)] com elipsóides térmicas com 30% de probabilidade.

O complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)] cristalizou-se no sistema cristalino triclinico, pertencendo ao grupo espacial P-1, (Tabela 4.8). Como sugerido pelos dados de infravermelho houve a coordenação de duas moléculas de N₃⁻ adotando uma configuração *cis*. A geometria em torno do átomo de Rutênio (II) é mais bem descrita como um octaédrico distorcido (a mesma adotada pelo complexo de partida) como pode ser observado pelos ângulos de ligação em torno do centro metálico que desviam de 90° (Tabela 4.9). Um aspecto interessante que pode ser observado nesta estrutura de raios X é a influência *trans* proporcionada pelos fósforos da dppb, onde o comprimento da ligação Ru1-N1 é maior que o comprimento Ru1-N4 (Tabela 4.9) isso também foi observado no *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]. Também é observado um maior comprimento de ligação R-P quando este se encontra *trans* ao ligante N₃⁻, provavelmente devido ao forte efeito π – receptor desse ligante em comparação com o ligante cloro.

Os parâmetros cristalográficos de refinamento da estrutura estão apresentados na Tabela 4.8 e alguns valores de distâncias [Å] e ângulos [°] estão dispostos na Tabela 4.9.

TABELA 4.8.dados cristalográficos do complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)]

Fórmula Empírica	[RuC₃₈H₃₆N₈P₂]	
Peso Molecular	767.76	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de Onda	0.71073 Å	
Sistema Cristalino	Triclinico	
Grupo Espacial	P-1	
Dimensões da Cella Unitária	a = 9.3571(7) Å	α = 96.508(4)°.
	b = 10.6094(6) Å	β = 94.865(6)°.
	c = 18.4201(16) Å	γ = 101.477(3)°.
Volume	1769.7(2) Å ³	
Z	2	
Densidade (calculada)	1.441 Mg/m ³	
Coeficiente de Absorção	0.574 mm ⁻¹	
F(000)	788	
Tamanho do Cristal	0.22 x 0.15x 0.11 mm ³	
Ângulo Teta para aquisição	3.18 to 26.60°	
Faixa de Índices	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 11, -22 ≤ l ≤ 23	
Reflexões coletadas	12639	
Reflexões Independentes	7266 [R(int) = 0.0315]	
Coleta até teta = 26.60°	97.9 %	
Correção por Absorção¹	Gaussian	
Transmissão max. e min	0.938 and 0.891	
Metodo de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²	
Índices R Final [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1135	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0551, wR2 = 0.1207	
Maiores picos e valores de difração	0.681 and -0.984 e.Å ⁻³	

^a Dados coletados, dados processados, estruturas solucionadas e estrutura refinada respectivamente.

TABELA 4.9. Principais comprimentos de ligações [Å] e valores de ângulos [°] para o complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(bipy)].

N(7)-Ru(1)	2.085(2)
N(8)-Ru(1)	2.127(2)
P(1)-Ru(1)	2.2907(9)
P(2)-Ru(1)	2.3151(8)
N(4)-Ru(1)	2.111(3)
N(1)-Ru(1)	2.173(3)
N(1)-N(2)	1.182(3)
N(2)-N(3)	1.162(4)
N(4)-N(5)	1.182(4)
N(5)-N(6)	1.162(4)
N(4)-Ru(1)-P(2)	87.56(8)
N(8)-Ru(1)-P(2)	171.34(7)
N(7)-Ru(1)-N(4)	166.78(10)
N(7)-Ru(1)-N(8)	77.89(9)
N(4)-Ru(1)-N(8)	90.01(10)
N(7)-Ru(1)-N(1)	85.25(10)
N(4)-Ru(1)-N(1)	87.95(10)
N(8)-Ru(1)-N(1)	82.62(10)
N(7)-Ru(1)-P(1)	88.28(7)
N(4)-Ru(1)-P(1)	98.05(8)
N(8)-Ru(1)-P(1)	94.37(7)
N(1)-Ru(1)-P(1)	173.31(7)
N(7)-Ru(1)-P(2)	103.63(7)
N(2)-N(1)-Ru(1)	123.5(2)
N(3)-N(2)-N(1)	176.2(3)
N(5)-N(4)-Ru(1)	133.9(2)
N(6)-N(5)-N(4)	176.2(4)
N(1)-Ru(1)-P(2)	88.99(7)
P(1)-Ru(1)-P(2)	94.20(3)

4.2 Complexos de rutênio(II) de fórmula geral $[\text{Ru}(\text{CN})_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$, onde N-N= 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeObipy) e 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Mebipy)

Nesta série utilizou-se como ligante o íon CN^- . Este ligante se coordena ao metal através do carbono, podendo ligar-se também através do nitrogênio, dando lugar à formação dos isocianatos-complexos. Há relatos na literatura que o CN^- pode também atuar como ligante ponte. Entre os principais exemplos, encontram-se AgCN , AuCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$, $\text{Cd}(\text{CN})_2$, $\text{AgCN} \cdot 2\text{AgO}_3$ e $\text{CuCN} \cdot \text{N}_2\text{H}_2$, os quais são polímeros de cadeias infinitas³⁸.

Na série 2, os complexos obtidos apresentaram o íon CN^- coordenado pelo átomo de carbono, de forma monodentada.

Os complexos obtidos nesta série foram caracterizados e as formulações propostas foram baseadas nos resultados obtidos das técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, medidas eletroquímicas (voltametria cíclica e de pulso diferencial), espectroscopia eletrônica (UV/Vis), análise elementar e quando possível difração de Raios X. Na Figura 4.8 encontra-se ilustrada uma estrutura representativa para os compostos desta série.

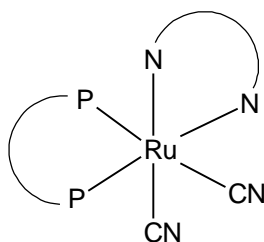


FIGURA 4.8. Representação da estrutura dos complexos da série 2.

4.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos *cis*- $[\text{Ru}(\text{CN})_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ (N-N = bipy, MeObipy e Mebipy) apresentaram-se bastante semelhantes. No RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foram observados para esta série dois dubletos devido a não equivalência dos átomos de fósforo, onde se têm um átomo de fósforo *trans* ao nitrogênio

bipiridínico e o outro *trans* ao CN⁻. É proposto que o fósforo *trans* ao ligante cianeto encontra-se em região de baixa frequência (próximo a δ 25,0 ppm), enquanto o átomo de fósforo *trans* ao nitrogênio da bipyridina encontra-se mais desblindado, apresentando deslocamento em torno de δ 46,0 ppm. Comportamento similar foi observado para complexos aos quais utilizaram o ligante CO⁴⁵. Nestes casos a explicação mais plausível para justificar o deslocamento químico do átomo de fósforo para baixa frequência é devido o efeito competitivo entre dois fortes π receptores (P e CN⁻). A competição por elétrons faz com que o átomo de fósforo *trans* ao CN⁻ fique rico em elétrons, com deslocamento químico em baixa frequência, ou seja, em 25,0 ppm, um pouco mais blindado quando comparado com o 31 ppm encontrado para fósforo *trans* a cloro. Na Tabela 4.10 encontram-se os deslocamentos químicos e as constantes de acoplamento para os compostos da série 2.

TABELA 4.10. Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e $^2\text{J}^{\text{P-P}}$ (Hz) para os complexos da série 2

Complexos	δ (ppm) / $^2\text{J}^{\text{P-P}}$ (Hz)
<i>Cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(bipy)]	45,8 e 25,2 (23,4)
<i>Cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(Mebipy)]	46,0 e 25,9 (24,0)
<i>Cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(MeObipy)]	46,0 e 25,6 (23,9)

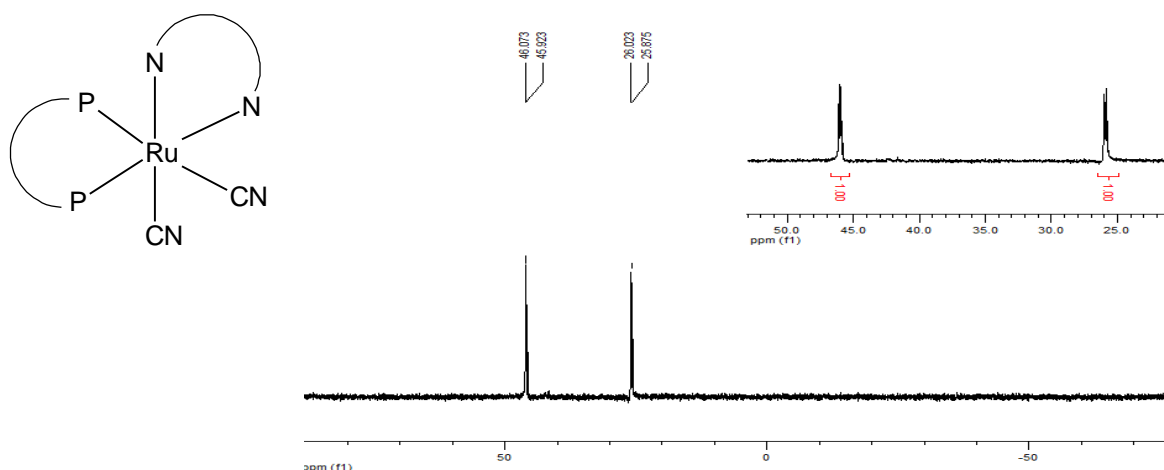


FIGURA 4.9. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(Mebipy)], em CH₂Cl₂

4.2.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

O íon CN^- coordena-se ao metal usualmente através do átomo de carbono, podendo também coordenar-se pelo átomo de N, formando os isocianatos-complexos³⁸. É encontrado na literatura um elevado número de complexos em que o CN^- atua como ligante ponte. Devido às suas peculiaridades estruturais, trata-se de um dos pseudo-haletos mais estudado³⁸.

Complexos contendo o CN^- coordenado podem ser facilmente identificados devido à fortes estiramentos $\nu(\text{CN})$ exibidos na região de 2200 – 2000 cm^{-1} . O estiramento $\nu(\text{CN})$ do ligante livre em solução aquosa é observado em 2080 cm^{-1} . Ao coordenar-se ao metal, frequentemente ocorre um aumento da frequência destes estiramentos, uma vez que elétrons são removidos dos orbitais σ deste ligante. No entanto, a retrodoação tenderá diminuir a frequência do estiramento $\nu(\text{CN})$ de alguns complexos em relação aos ligantes livres³⁷. Vale resaltar que outros efeitos também interferem na $\nu(\text{CN})$ dos ciano-complexos, como por exemplo, estado de oxidação do metal, eletronegatividade e o número de ligantes coordenado ao centro metálico³⁷.

O complexo modelo desta série o *cis*- $\text{Ru}(\text{CN})_2(\text{dppb})(\text{Mebipy})$ apresentou duas fortes bandas características em 2091 e 2066 cm^{-1} atribuídas ao modo $\nu(\text{CN})$ do ligante CN^- . Essa diminuição na frequência $\nu(\text{CN})$ é ocasionada pela forte propriedade π -receptora dos ligantes cianetos, tornando a ligação C-N com maior caráter duplo, proporcionando assim uma diminuição na sua frequência de estiramento⁴⁰. Também é cabível mencionar que a presença das duas bandas em 427 e 408 cm^{-1} referentes aos estiramentos $\nu(\text{Ru-CN})$ confirmam que estes ligantes encontram-se ligado ao centro metálico e estão em posição *cis* ao outro (Figura 4.10).

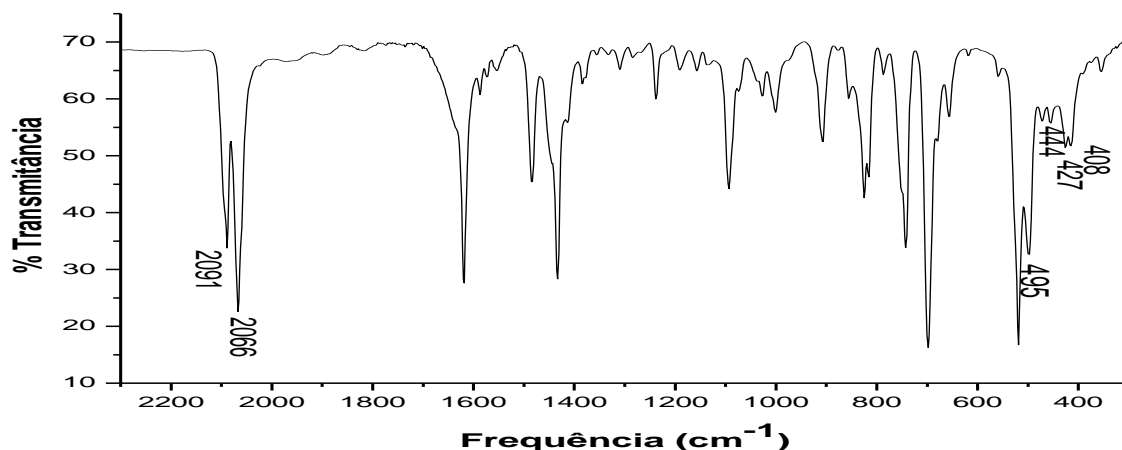


FIGURA 4.10. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(Mebipy)] em pastilha de KBr.

É visto na região de 1600 – 1400 cm⁻¹ bandas atribuídas aos estiramentos C=C dos anéis aromáticos; na região de 1400 – 990 cm⁻¹, algumas bandas dominada por deformações angulares da ligação C–H no plano, e na região 990 – 600 cm⁻¹, é visto bandas referentes as deformações angulares fora do plano dos estiramentos C–H dos anéis aromáticos e das bipy³⁷⁻³⁹.

Em 502 e 455 cm⁻¹ são observados dois estiramentos característicos os quais podem ser atribuídos aos estiramentos ν Ru-P e Ru-N³⁹. As principais bandas dos compostos desta série podem ser visto na tabela 4.11.

TABELA 4.11: Principais bandas na região do infravermelho para os complexos da série 2.

Complexos	ν (CN)	ν (Ru-CN)	ν (Ru-P)	ν (Ru-N)
<i>Cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(bipy)] ^a	2091 /2072(F)	427 /416(f)	502(m)	455(f)
<i>Cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(Mebipy)] ^a	2091 /2066(F)	427 /408(f)	495(m)	444(f)
<i>Cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(Meobipy)] ^a	2097 /2068(F)	424 /415(f)	494(m)	449(f)

F = muito forte; m = média; f = fraca; ν - designa uma vibração de estiramento; / a = KBr

4.2.3 Dados de Microanálise e condutividade molar

Os dados de microanálise (Tabela 4.12) e de condutividade molar (Tabela 4.13) sugerem as estruturas propostas para os complexos desta série. A medida de condutividade molar foi efetuada utilizando-se concentrações de 1,0 x10⁻³ mol. L⁻¹, à 25° C, em solução de CH₂Cl₂.

TABELA 4.12. Valores de microanálise dos complexos da série 2.

	% C	% H	% N
[RuCN ₂ (dppb)(bipy)]·3/4CH ₂ Cl ₂	61,22 (61,09)	4,73 (4,75)	7,01 (7,21)
[Ru(CN) ₂ (dppb)(Mebipy)].CH ₂ Cl ₂	60,85 (61,79)	4,99 (4,92)	6,60 (7,01)
[Ru(CN) ₂ (dppb)(MeObipy)].H ₂ O	61,99 (61,87)	5,20 (5,07)	6,88 (7,12)

Valores experimentais entre parênteses

TABELA 4.13. Condutividade molar para os complexos da série 2.

Compostos	Condutividade molar $\mu\text{s/cm}$
<i>cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(bipy)]	2,25 (0.08)
<i>cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(Mebipy)]	2,46 (0.10)
<i>cis</i> [Ru(CN) ₂ (dppb)(MeObipy)]	1,96 (0.22)

- Para a condutividade molar os resultados entre parênteses referem-se ao branco.

4.2.4 Medidas Eletroquímicas (Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial)

Os voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial dos complexos desta série são bastante similares e um exemplo representativo é demonstrado na Figura 4.11. O complexo *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(bipy)] apresentou na voltametria cíclica um processo quasi-reversível, atribuído à oxidação do Ru^{III}/Ru^{II} onde $i_{pa}/i_{pc} \approx 1,1$ e potencial de meia onda $E_{1/2} \approx 1.3$ V. Este potencial de oxidação é da ordem de 700 mV mais alto que o observado para o precursor *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]. O alto potencial anódico observado para esse composto, quando comparado com o precursor *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)], decorre do forte caráter π -receptor do ligante cianeto. Através da interação de retrodoação o CN⁻ diminui a densidade eletrônica no centro metálico de Ru^{II} nos complexos dessa série, tornando a sua oxidação mais difícil, o que reflete num potencial de oxidação mais elevado. Esses dados podem ser observados na figura 4.11 e tabela 4.14.

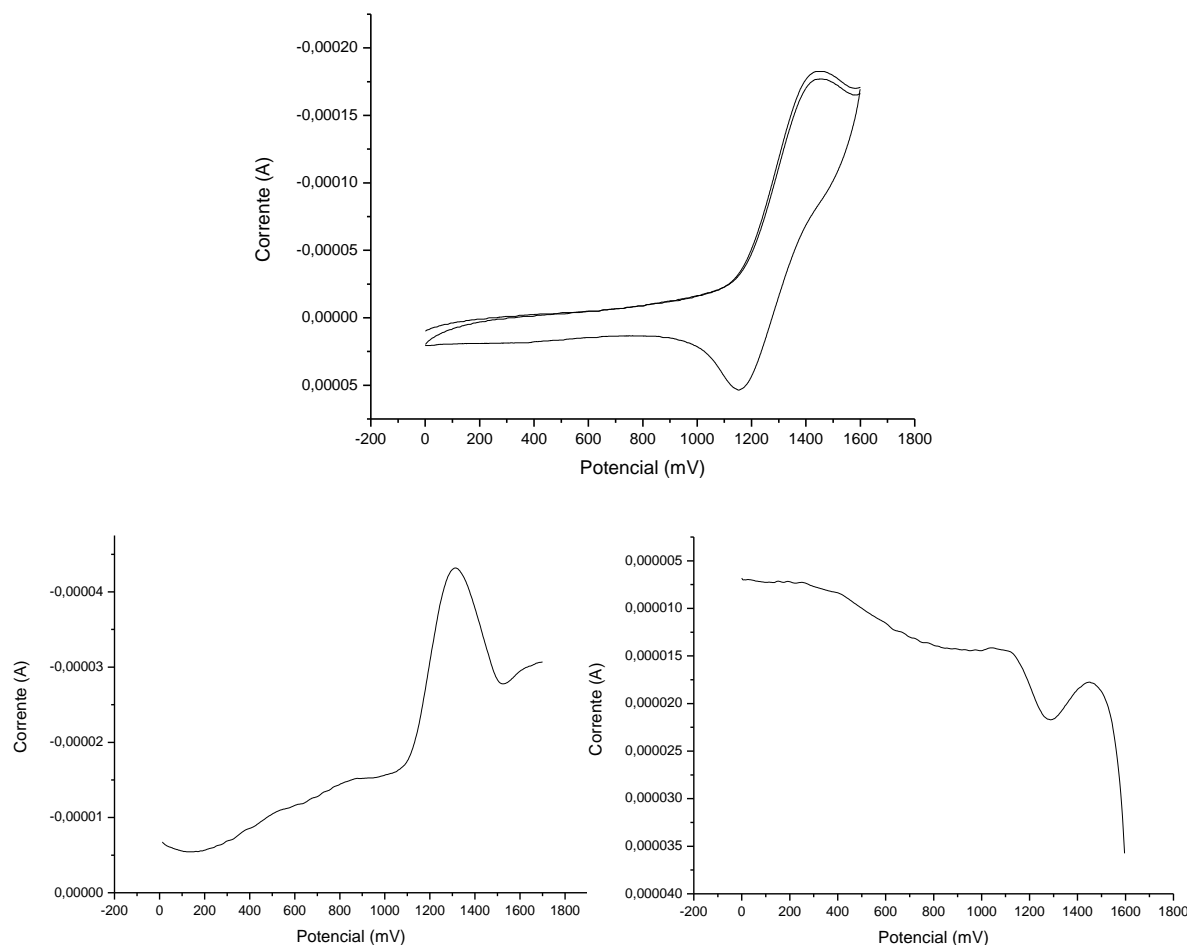


FIGURA 4.11. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(bipy)] (CH₂Cl₂, 0,1M PTBA).

TABELA 4.14. Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos de Ru(II) em solução de CH₂Cl₂, 0,1 molL⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.

Complexos	Ru ^{II} /Ru ^{III} (V)	Ru ^{III} /Ru ^{II} (V)	E _{1/2} (V)	ipa/ipc
<i>Cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(bipy)]	1,44	1,16	1,30	1,14
<i>Cis</i> - [Ru(CN) ₂ (dppb)(Mebipy)]	1,40	1,19	1,29	1,19
<i>Cis</i> - [Ru(CN) ₂ (dppb)(MeObipy)]	1,34	1,19	1,26	1,11

4.2.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

Nos complexos estudados, foram observadas bandas referentes à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes bipyridínicos e bandas referentes à transferência de carga metal ligante. Bandas referentes à transição do campo cristalino possuem baixo valor de coeficiente de extinção molar, sendo encobertas por outras bandas.

Nestes complexos as bandas referentes à transição d-d do metal, devem estar encobertas pelas bandas na região de 407- 412 nm referentes a transferência de carga metal ligante. Um exemplo do espectro eletrônico dessa série é visto na figura 4.12 e os valores das bandas e do coeficiente de extinção molar é melhor visualizado na tabela 4.15.

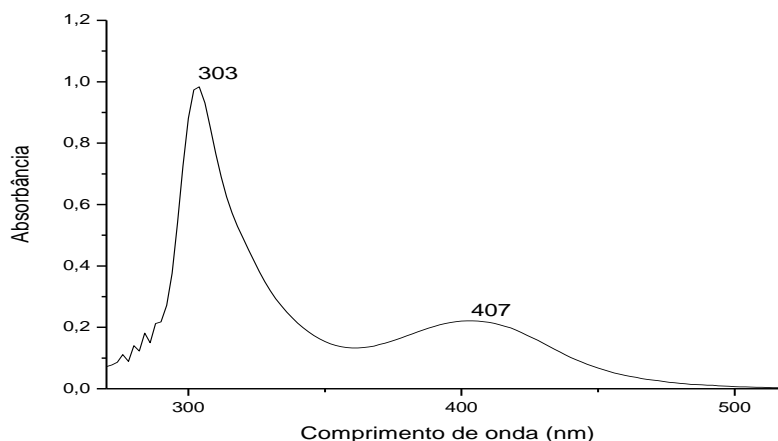


FIGURA 4.12. Espectro de absorção do complexo *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(Mebipy)] em diclorometano; C = 5x10⁻⁴ mol.L⁻¹.

O alargamento da banda em 303 nm sugere a presença de uma outra transição, provavelmente intraligante neste região.

TABELA 4.15. Bandas observadas nos espectros eletrônicos dos compostos da série 2, solvente CH₂Cl₂.

Complexos	λ (nm), (ϵ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$d\pi_{(Ru)} \rightarrow \pi^*$ (bipy)
<i>cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(bipy)]	303, (2,0x10 ⁴)	412,(4,2x10 ³)
<i>cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(Meobipy)]	303, (2,0x10 ⁴)	407, (4,4x10 ³)
<i>cis</i> -[Ru(CN) ₂ (dppb)(Mebipy)]	304, (2,2x10 ⁴)	412, (4,8x10 ³)

4.3. Complexos de rutênio(II) de fórmula $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ – onde N-N= 2,2'-bipiridina (bipy) e 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina (MeObipy)

O ligante SCN^- pode coordenar-se ao metal tanto pelo átomo de enxofre, quanto pelo átomo nitrogênio, levando à formação tanto dos complexos tiocianatos, quanto dos complexos isotiocianatos, respectivamente. A coordenação pelo enxofre ou nitrogênio está correlacionada com a concepção de PEARSON, onde a ligação com o nitrogênio é favorecida quando este se encontra frente a ácidos duros, enquanto que a ligação pelo enxofre é favorecida quando este se encontra frente a bases moles. Entretanto, existem relatos na literatura de compostos contendo ligantes π receptores na sua esfera de coordenação que apresentam um favorecimento pela coordenação através do átomo de enxofre³⁸.

Nos complexos *cis*- $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ – onde N-N= bipy e MeObipy, o ligante isotiocianato coordenou-se pelo átomo de nitrogênio (Figura 4.13), conforme o observado nas técnicas de caracterização utilizadas (espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, medidas eletroquímicas (voltametria cíclica e de pulso diferencial), espectroscopia eletrônica (UV/Vis), análise elementar e quando possível, difração de raios X).

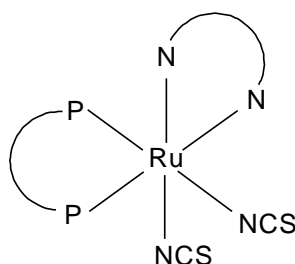


FIGURA 4.13. Estrutura proposta para os complexos da Série 3.

4.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Como pode ser observado na figura 4.14, os novos complexos *cis*-[Ru((NCS)₂(dppb)(X-bipy))] possuem átomos de fósforos não equivalentes. Esses apresentaram dois dubletos no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ diferentes dos complexos precursores³³. A não equivalência dos átomos de fósforos condiz com uma estrutura ao qual um átomo de fósforo encontra-se *trans* a um ligante NCS⁻ e o outro se encontra *trans* ao átomo de nitrogênio da bipy. Para poder justificar a desblindagem de um dos átomos de fósforo dos complexos de fórmula geral *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(X-bipy)] em relação aos precursores deve-se levar em consideração o forte caráter π receptor do ligante NCS⁻ em comparação ao ligante Cl⁻ (bom σ e π doador). Essa mudança de ligantes deixa o núcleo do fósforo mais pobre em elétrons, deslocando-o para alta frequência. O espectro obtido do *cis*-[Ru((NCS)₂(dppb)(bipy))] é mostrado na Figura 4.14 e os dados de deslocamento químico e as constantes de acoplamento dessa série são mostrados na Tabela 4.16.

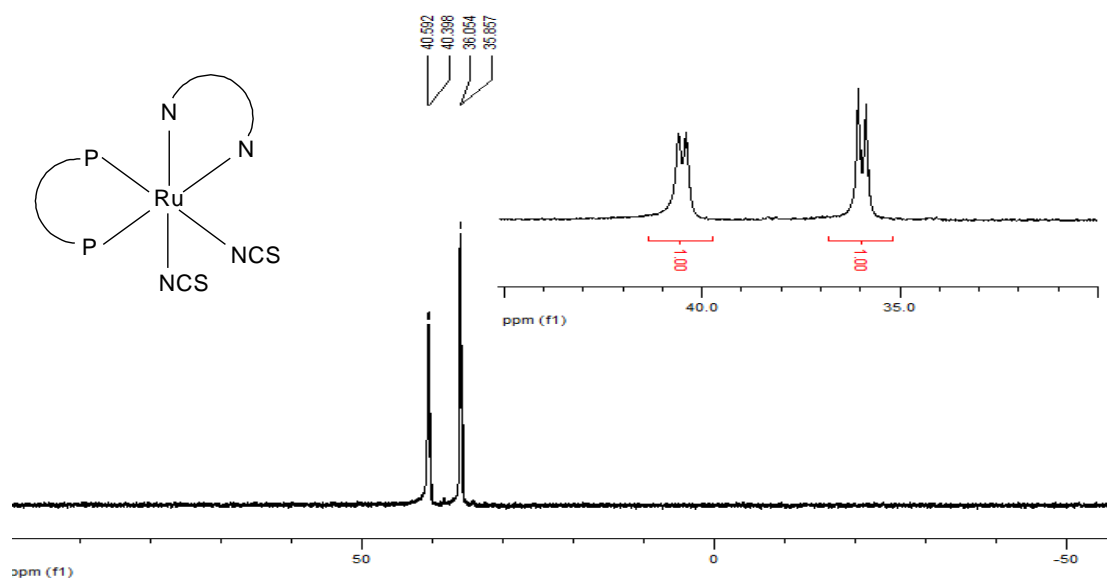


FIGURA 4.14. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(bipy)], em CH₂Cl₂.

TABELA 4.16. Deslocamentos químicos (δ) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e $^2\text{J}^{\text{P-P}}$ (Hz) para os complexos da série 3

Complexos	δ (ppm) / $^2\text{J}^{\text{P-P}}$ (Hz)
<i>Cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(bipy)]	40,4 e 35,9 (31,95)
<i>Cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(MeObipy)]	43,0 e 36,5 (31,8)

4.3.2 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

O grupo SCN^- pode coordenar a um determinado metal através do átomo de S (M-SCN), através do átomo de N (M-NCS) ou através de ambos (M-SCN-M'). Alguns fatores, tais como estados de oxidação do centro metálico, natureza dos ligantes presentes na esfera de coordenação e efeito estérico, podem influenciar no modo de coordenação do mesmo³⁷.

Quando a coordenação ocorre pelo átomo de enxofre observa-se o estiramento $\nu(\text{CN})$ em maiores frequências (2100 cm^{-1}), enquanto que ao coordenar-se pelo átomo de nitrogênio os estiramentos ocorrem em regiões de menores frequências (2050 cm^{-1})³⁷.

No complexo modelo dessa série, o *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(bipy)], foi observada duas fortes bandas, em 2113 e 2103 cm^{-1} , referentes ao $\nu(\text{CN})$ do ligante isotiocianato. Essa alta frequência de estiramento poderia levar uma conclusão errônea da coordenação através do átomo de S. O aumento na frequência observada é provavelmente causado pelos efeitos estéricos e eletrônicos dos ligantes (bifosfina e bipyridina), uma vez que complexos similares *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(Mebipy)], apresentaram o mesmo comportamento e o ligante (NCS⁻) encontrava-se coordenado pelo átomo de nitrogênio⁴¹. As bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{CS})$ e a deformação $\delta(\text{NCS})$, são encontradas em ($762,740 \text{ cm}^{-1}$) e 431 cm^{-1} , respectivamente, para o complexo modelo.

Na Figura 4.15 está disposto o espectro de absorção na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(bipy)], em pastilha de KBr e em solução de DMSO (a e b) respectivamente. Esta técnica foi bastante importante na elucidação estrutural, confirmando a presença dos dois ligantes NCS⁻ em posição *cis* ao outro.

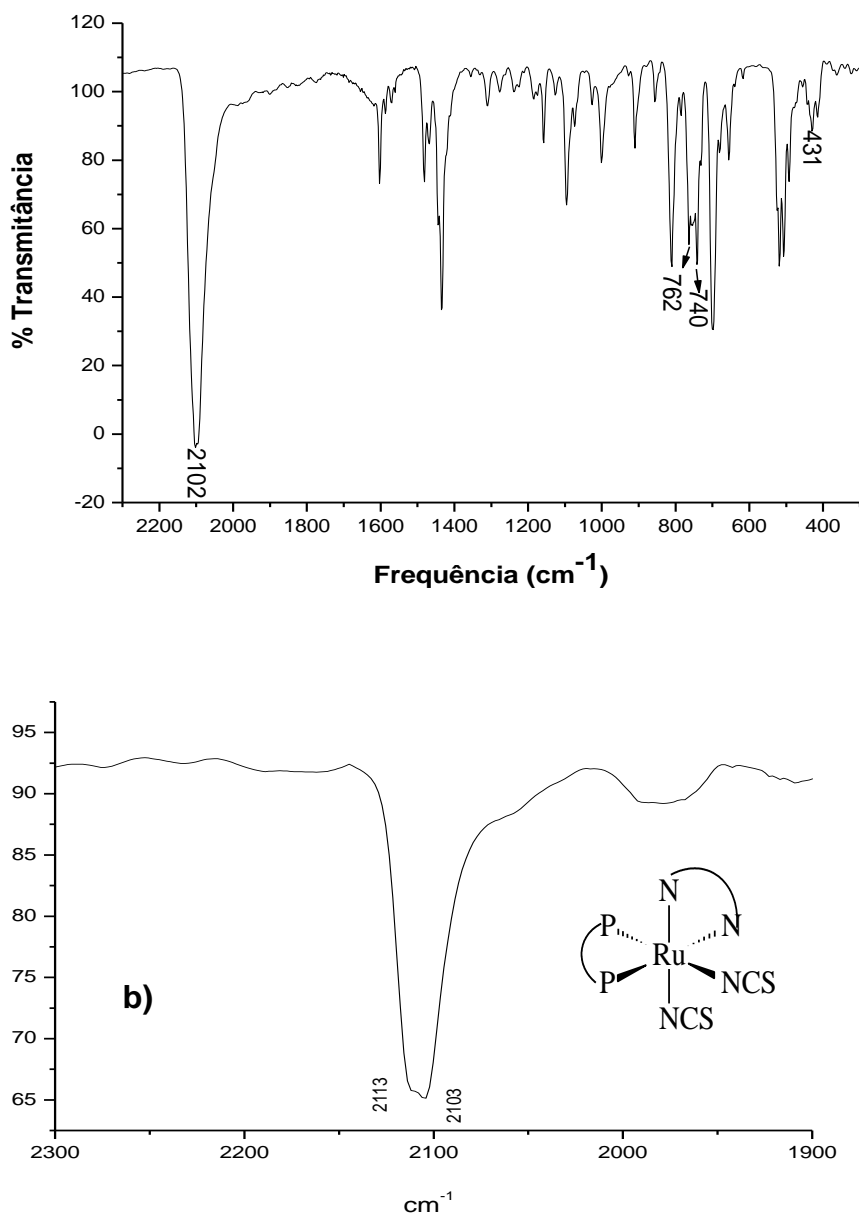


FIGURA 4.15. Espectros vibracionais na região do infravermelho do complexo *cis* [Ru(NCS)₂(dppb)(bipy)] em solução de DMSO e em pastilha de KBr.

TABELA 4.17: Principais bandas na região do infravermelho para os complexos da série 3.

Complexos	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\delta(\text{NCS})$
<i>Cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(bipy)]	2113 /2103(F)*	762/740(f)	431
<i>Cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(Meobipy)]	2112 /2106(F)*	700/689(f)	435

F = muito forte; **m** = média; **f** = fraca; ν - designa uma vibração de estiramento; δ - designa uma vibração de deformação; * atribuições dos espectros em DMSO.

4.3.4. Dados de Microanálise e condutividade molar

Os dados de microanálise e condutividade molar sugerem as estruturas propostas para os complexos da série 3. A medida de condutividade molar foi efetuada utilizando-se concentrações de $1,0 \times 10^{-3}$ mol. L⁻¹, à 25° C, em solução de CH₂Cl₂, os quais estão indicados na Tabela 4.18.

TABELA 4.18. Condutividade molar para os complexos da série 3

Compostos	Condutividade molar $\mu\text{s/cm}$ (CH ₂ Cl ₂)
<i>Cis</i> - [Ru(SCN) ₂ (dppb)(bipy)]	2,46 (0,10)
<i>Cis</i> - [Ru(SCN) ₂ (dppb)(MeObipy)]	1,96 (0,22)

não-eletrólito – solvente CH₂Cl₂ (valores solvente)

TABELA 4.19. Valores de microanálise dos complexos da série 3

Compostos	% C	% H	% N	% S
[Ru(NCS) ₂ (dppb)(bipy)]. 2H ₂ O	57,42 (57,27)	4,82 (4,67)	6,70 (6,73)	7,67 (8,21)
[Ru(NCS) ₂ (dppb)(MeObipy)]. 2H ₂ O	56,30 (57,21)	4,95 (4,77)	6,25 (6,31)	7,30 (8,01)

Valores experimentais entre parênteses

4.3.5 Medidas Eletroquímicas (Voltametria Cíclica e Pulso Diferencial)

Um exemplo de voltamograma cíclico e de pulso diferencial para a série 3 é demonstrado na Figura 4.16. Na voltametria cíclica da série 3 observou-se um processo redox Ru^{III} / Ru^{II} com característica de reversibilidade e um aumento no potencial de meia onda quando comparado com os precursores. No complexo *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(bipy)] (Figura 4.16) observou-se um $E_{1/2} = 0,84$ V, sendo esse valor maior que o do complexo de partida *cis*-[Ru(Cl)₂(dppb)(bipy)] (0,60 V). Essa mudança é devido ao forte efeito π receptor do ligante NCS⁻ comparado com o ligante Cl⁻, deixando assim, o centro metálico mais pobre em elétrons. Na Tabela 4.20 encontram-se dispostos os valores obtidos na voltametria cíclica para os complexos da série 3.

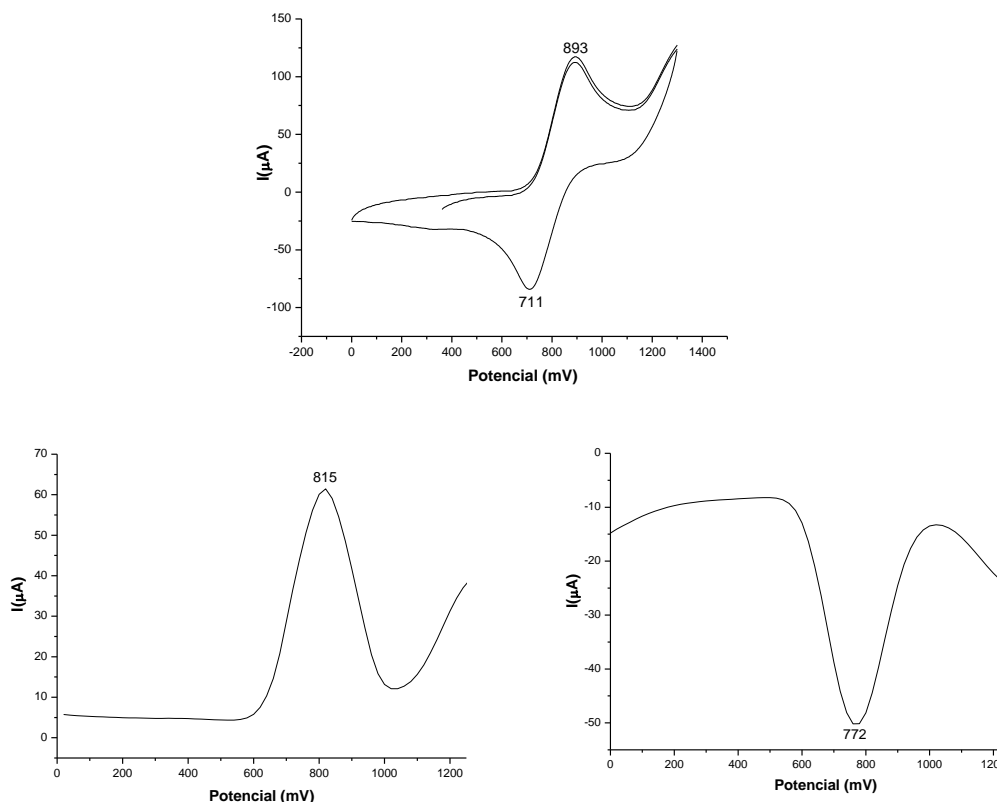


FIGURA 4.16. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do complexo *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(bipy)] em (CH₂Cl₂, 0,1M PTBA).

TABELA 4.20. Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos de Ru(II) em solução de CH₂Cl₂, 0,1 mol.L⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.

Complexos	Ru ^{II} /Ru ^{III} V	Ru ^{III} /Ru ^{II} V	E _{1/2}	ipa/ipc
<i>Cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(bipy)]	0,96	0,73	0,84	1,13
<i>Cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(MeObipy)]	0,89	0,71	0,80	1,10

4.3.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

Complexos de rutênio (II) N-Heterocíclicos apresentam bandas intensas na região do UV-Vis⁴³. São relatados na literatura diversos complexos de Ru (II) N-Heterocíclicos, como por exemplo 2,2' bipyridina, que apresentam bandas nessa faixa de energia. O complexo [Ru(bipy)₃]²⁺ é caracterizado por transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante bipyridina na região entre 250 – 290 nm e transições de transferência

de carga metal-ligante, $d\pi_{(Ru)} \rightarrow \pi^*_{(bipy)}$ entre 320 – 450 nm. Ao substituir um ligante bipy por ligantes cloretos no $[RuCl_2(bipy)_2]^{2+}$, observa-se o aparecimento de uma nova banda em 377 nm ($\sigma/\pi_{\text{cloro-rutênio}}$) atribuída a transferência de carga ligante – metal (TCLM).

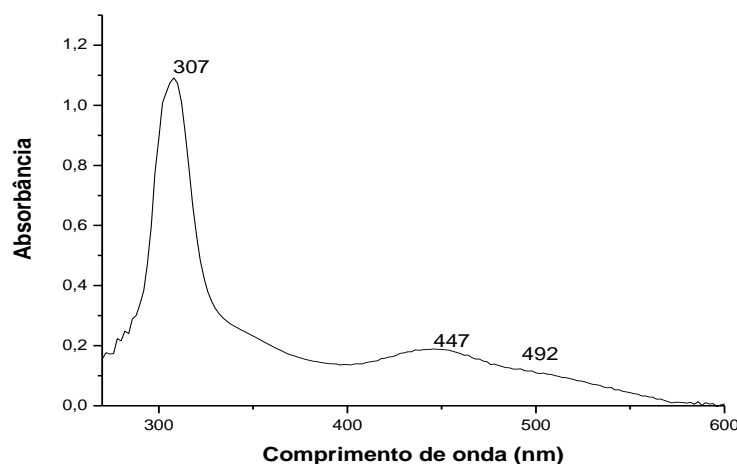


FIGURA 4.17. Espectro de absorção do complexo *cis*- $[Ru(NCS)_2(dppb)(bipy)]$ em diclorometano; $C = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ao substituir os dois ligantes cloretos do complexo *cis*- $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$ pelos ligantes isotiocianatos observa-se o desaparecimento da banda em 377 nm ($\sigma/\pi_{\text{cloro-rutênio}}$) e o aparecimento de duas novas bandas⁴⁶. Essas duas novas bandas em 447 e 492 nm são atribuídas a transferência de carga metal ligante (TCML), comportamento similar foi observado para o complexo *cis*- $[Ru(NCS)_2(dppb)(bipy)]$ ⁴¹. Os valores das bandas para essa série são melhores visualizadas na tabela 4.21. No espectro acima se observa um largo ombro na região de 350 nm. Comparando-se o espectro do composto *cis*- $[Ru(NCS)_2(dppb)(bipy)]$ observa-se que na região de 450 nm aparecem dois ombros, enquanto nos demais compostos com pseudo-haletos citados anteriormente apenas duas bandas foram mencionadas. Entretanto, observa-se também que as bandas presentes nesta região dos demais complexos são mais alargadas, podendo estar sobrepostas.

TABELA 4.21. Bandas observadas nos espectros eletrônicos dos compostos da série 3, solvente CH₂Cl₂.

Complexos	λ (nm), (ϵ L mol ⁻¹ cm ⁻¹)		
	$\pi \rightarrow \pi^*$	$d\pi_{(Ru)} \rightarrow \pi^*$ (bipy)	
<i>Cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(bipy)]	307, (2,2 x 10 ⁴)	447, (3,9 x 10 ³)	492, (2,4 x 10 ³)
<i>Cis</i> -[Ru(NCS) ₂ (dppb)(Meobipy)]	307, (2,3X10 ⁴)	446, (4,0 X 10 ³)	487, (2,5 X 10 ³)

4.3.7 Difração de Raios X

Nesta série foram obtidos monocristais do complexo *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(Meobipy)], por evaporação lenta de solução do composto em mistura de solvente metanol/diclorometano e éter etílico à temperatura ambiente, e sua estrutura foi determinada, Figura 4.18.

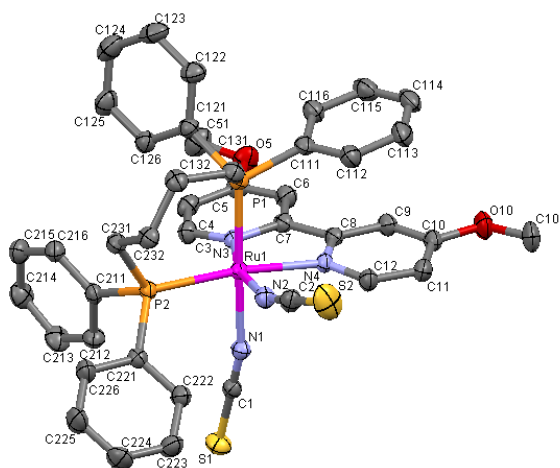


FIGURA 4.18. Estrutura ORTEP do complexo *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(MeObipy)] com elipsóides térmicas com 30% de probabilidade.

O complexo *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(Meobipy)] cristalizou-se no sistema cristalino triclinico, pertencendo ao grupo espacial P-1, (Tabela 4.22). Como sugerido pelos dados de infravermelho, houve a coordenação de duas moléculas de NCS⁻ pelo átomo de nitrogênio adotando uma configuração *cis*. A geometria em torno do átomo do rutênio (II) é melhor descrita como um octaédrico distorcido como pode ser observado pelos ângulos de ligação em torno do centro metálico que desviam de 90° (Tabela 4.23).

Através dos dados cristalográficos é observado um aumento no comprimento da ligação Ru-N(bipiridina) quando é substituído o átomo de cloro trans a ele pelos NCS⁻ (Ru-N trans NCS⁻ (2.118 Å) e Ru-N trans Cl⁻ (2.097–2.105 Å)³³).

Esses dados estão de acordo ao esperado, pois no novo complexo foi substituído um bom doador σ e π de elétrons (Cl^-) por um forte receptor π . Também é observado a forte influência *trans* desempenhada pelos átomos de fósforos da dppb, uma vez que, o ligante NCS^- *trans* a esses apresenta um maior comprimento de ligação que o ligante *trans* ao nitrogênio da bipy (Tabela 4.23). Os parâmetros cristalográficos de refinamento da estrutura estão apresentados na Tabela 4.22 e alguns valores de distâncias [\AA] e ângulos [$^\circ$] estão dispostos na Tabela 4.23.

TABELA 4.22. Dados cristalográficos do complexo *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(MeObipy)]

Fórmula empírica	C₄₂H₄₀N₄O₂P₂RuS₂	
Peso molecular	859.91	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	triclinico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensões da célula unitária	a = 12.817(5) Å	α = 90.000(5)°.
	b = 20.252(5) Å	β = 103.287(5)°.
	c = 16.189(5) Å	γ = 90.000(5)°.
Volume	4090(2) Å ³	
Z	4	
Densidade (calculada)	1.397 Mg/m ³	
Coeficiente de absorção	0.604 mm ⁻¹	
F(000)	1768	
Ângulo Teta para aquisição	3.06 to 26.38°.	
Faixa de Índices	-16 ≤ h ≤ 15, -25 ≤ k ≤ 25, -19 ≤ l ≤ 20	
Reflexões coletadas	26202	
Reflexões Independentes	8329 [R(int) = 0.0506]	
Coleta até teta = 26.38°	99.7 %	
Metodo de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8329 / 0 / 480	
Goodness-of-fit on F ²	1.002	
Índices R Final [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0940	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0654, wR2 = 0.1028	
Maiores picos e valores de difração	0.491 and -0.720 e.Å ⁻³	

^a Dados coletados, dados processados, estruturas solucionadas e estrutura refinada respectivamente

TABELA 4.23.Principais comprimentos de ligações [Å] e valores de ângulos [°] para o complexo *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(Meobipy)].

Ru(1)-N(2)	2.048(3)	N(1)-Ru(1)-N(3)	85.24(9)
Ru(1)-N(1)	2.102(2)	N(2)-Ru(1)-N(4)	88.96(9)
Ru(1)-N(3)	2.118(2)	N(1)-Ru(1)-N(4)	86.50(9)
Ru(1)-N(4)	2.132(2)	N(3)-Ru(1)-N(4)	76.78(9)
Ru(1)-P(2)	2.3216(11)	N(2)-Ru(1)-P(2)	87.89(7)
Ru(1)-P(1)	2.3234(9)	N(1)-Ru(1)-P(2)	87.66(7)
S(1)-C(1)	1.632(3)	N(3)-Ru(1)-P(2)	106.42(7)
S(2)-C(2)	1.619(4)	N(4)-Ru(1)-P(2)	173.08(6)
N(1)-C(1)	1.150(3)	N(2)-Ru(1)-P(1)	87.20(7)
N(3)-C(3)	1.340(4)	N(1)-Ru(1)-P(1)	176.92(6)
N(3)-C(7)	1.372(4)	N(3)-Ru(1)-P(1)	91.99(7)
N(4)-C(12)	1.330(4)	N(4)-Ru(1)-P(1)	91.57(7)
N(4)-C(8)	1.344(4)	P(2)-Ru(1)-P(1)	94.42(3)
N(2)-C(2)	1.159(4)	C(8)-N(4)-Ru(1)	116.12(18)
N(2)-Ru(1)-N(1)	95.16(10)	C(2)-N(2)-Ru(1)	160.4(3)
N(2)-Ru(1)-N(3)	165.69(9)	N(1)-C(1)-S(1)	179.2(3)
N(2)-C(2)-S(2)	176.6(3)		

4.4 Hidrogenação do cicloexeno

O estudo de hidrogenação do cicloexeno, para cicloexano, foi realizado, inicialmente, utilizando o sistema catalítico *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]/cicloexeno/metanol na presença de H₂. Foi estudada a influência da pressão de H₂, do solvente, da temperatura, da natureza do catalisador, do tempo de reação e da proporção dos componentes do sistema catalítico.

4.4.1 Variação da Pressão de H₂.

No estudo da influência da pressão de H₂ sobre a reação utilizando o sistema *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)]/cicloexeno/metanol, foram realizadas reações de 5 horas sob diferentes pressões de H₂, obtendo o resultado como mostrado na tabela abaixo.

TABELA 4.24. Efeito da Pressão de H₂ na conversão da hidrogenação do cicloexeno catalisada por *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] em CH₃OH^a.

Teste catalítico	Pressão de H ₂ (atm)	Conversão (%) ^b
01	0	0
02	1,0	43,0
03	3,5	68,0
04	7,0	79,0
05	10,0	90,0
06	15,0	98,0
07	20,0	98,0

^a Condições reacionais: s/c= 500, foram agitadas (200 rpm) à 25 °C em 20 mL de CH₃OH durante 5 horas;

^b Determinado por análise de CG.

A conversão do cicloexeno apresentou um aumento considerável com o aumento da pressão de H₂ até 15,0 atm. Sob uma pressão de 15,0 atm foi obtido uma conversão de 98,0 %. Acima desse valor, um aumento na pressão não exerceu nenhuma influência sobre a reação, indicando que o sistema já apresentava uma saturação de H₂, suficiente para deslocar o equilíbrio da reação para a formação do produto saturado.

Comparando os resultados que foram obtidos com 15,0 atm de pressão de H₂ e metanol como solvente da reação (conversão 98%) com os obtidos por Kwata e colaboradores⁴⁷ utilizando 10,0 atm de pressão de H₂ e também em metanol (conversão 27%), observamos que, o nosso sistema teve um aumento de 61% na conversão do cicloexeno, mesmo a reação sendo realizado em um menor tempo (Kwata et al a realizaram a reação em 13 horas). Supondo, a princípio, que a alta pressão de hidrogênio seria o responsável pelo o aumento da conversão, repetimos o experimento utilizando 10,0 atm de pressão de H₂ ao invés de 15,0 atm. No entanto, o que observamos foi uma conversão bastante similar (conversão 90%) com a apresentada quando se utilizou 15,0 atm de pressão. Assim, pode-se destacar que nas mesmas condições reacionais o nosso sistema apresentou um aumento de 57% comparado com o trabalho publicado por Kwata, mostrando que o nosso sistema catalítico é bastante promissor para reações de hidrogenação de

olefinas. Outro sistema comparado por nós, foi o publicado por Frediani e colaboradores⁴⁸ que utilizaram o catalisador $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymeno})(\text{Cl})(\text{biisoq})]$, para a hidrogenação do cicloexeno, sendo que este apresentou baixa atividade (12%). A justificativa desse grupo foi que esse catalisador apresentou certa relutância na hidrogenação de compostos orgânicos com configuração *cis*. Testes similares foram realizados com o *cis*-hex-3-eno para confirmar tal proposta, sendo observado rendimento similar vindo a confirmar tal proposta. Em vista deste fato, podemos concluir que o nosso sistema catalítico apresenta grande potencial para a hidrogenação de compostos orgânicos que apresentam configuração *cis*.

4.4.2 Estudo da variação do solvente.

Foram testados neste estudo os solventes próticos isopropanol, etanol e metanol e os solventes apróticos dimetilsulfóxido (DMSO), diclorometano, acetona e acetonitrila. Os resultados de conversão estão mostrados na tabela 4.25.

TABELA 4.25. Efeito da variação do solvente na conversão da hidrogenação do cicloexeno catalisada por *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ em diferentes solventes^a.

Teste catalítico	Solvente	Conversão total (%) ^b
01	Isopropanol	87,0
02	Metanol	98,0
02	Etanol	78,0
04	Dimetilsulfóxido	< 5
05	Diclorometano	67,0
06	Acetonitrila	< 5
07	Acetona	64,0

^a Condições reacionais: $s/c= 500$, foram agitadas (200 rpm) à 25°C em 20 mL de diferentes solventes durante 24 horas; ^b Determinado por análise de CG.

Os resultados listados na tabela 4.25 mostram a grande importância de solventes próticos, lábeis, principalmente do metanol no meio reacional. Pode-se sugerir que estes solventes ao se ligarem ao centro metálico forma uma espécie cataliticamente ativa que proporciona a hidrogenação do substrato, via interação próton/substrato. Quando se utiliza solventes fortemente coordenantes estes formam complexos inertes, inibindo assim a possibilidade de processo catalítico com as espécies formadas. Isto foi observado ao utilizarem-se os solventes dimetilsulfóxido

e acetonitrila, que se ligam fortemente ao centro metálico, o que já é do conhecimento de nosso laboratório. Para confirmar esta hipótese foi utilizada como ligante a trifenilfosfina no meio reacional, sendo observada uma diminuição considerável da atividade catalítica de tais complexos, provavelmente devido à competição da trifenilfosfina e o substrato, pelo centro metálico. Portanto, uma escolha correta do solvente é um fator importante nas reduções catalíticas, como ilustrado acima. Era de se esperar que ao utilizar-se o diclorometano como solvente ocorreria uma maior atividade catalítica, pois este não iria competir com o substrato pelo centro metálico. No entanto quando se utilizou o diclorometano como solvente obteve-se uma boa atividade na conversão do substrato, permitindo vislumbrar a presença de que mais de um ciclo catalítico ocorra, por caminhos diferentes, quando se utilizam esses dois tipos de solventes. De fato espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostraram que as espécies contendo fósforo em suas estruturas, oriundas das misturas do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ com o cicloexeno em metanol e em diclorometano são diferentes, que provavelmente são intermediários de reações diferentes (Figura 4.20 e Figura 4.21). Em vista destas considerações, em nível de sugestão, podem-se propor os possíveis ciclos catalíticos (A) e (B) ilustrados na figura 4.19.

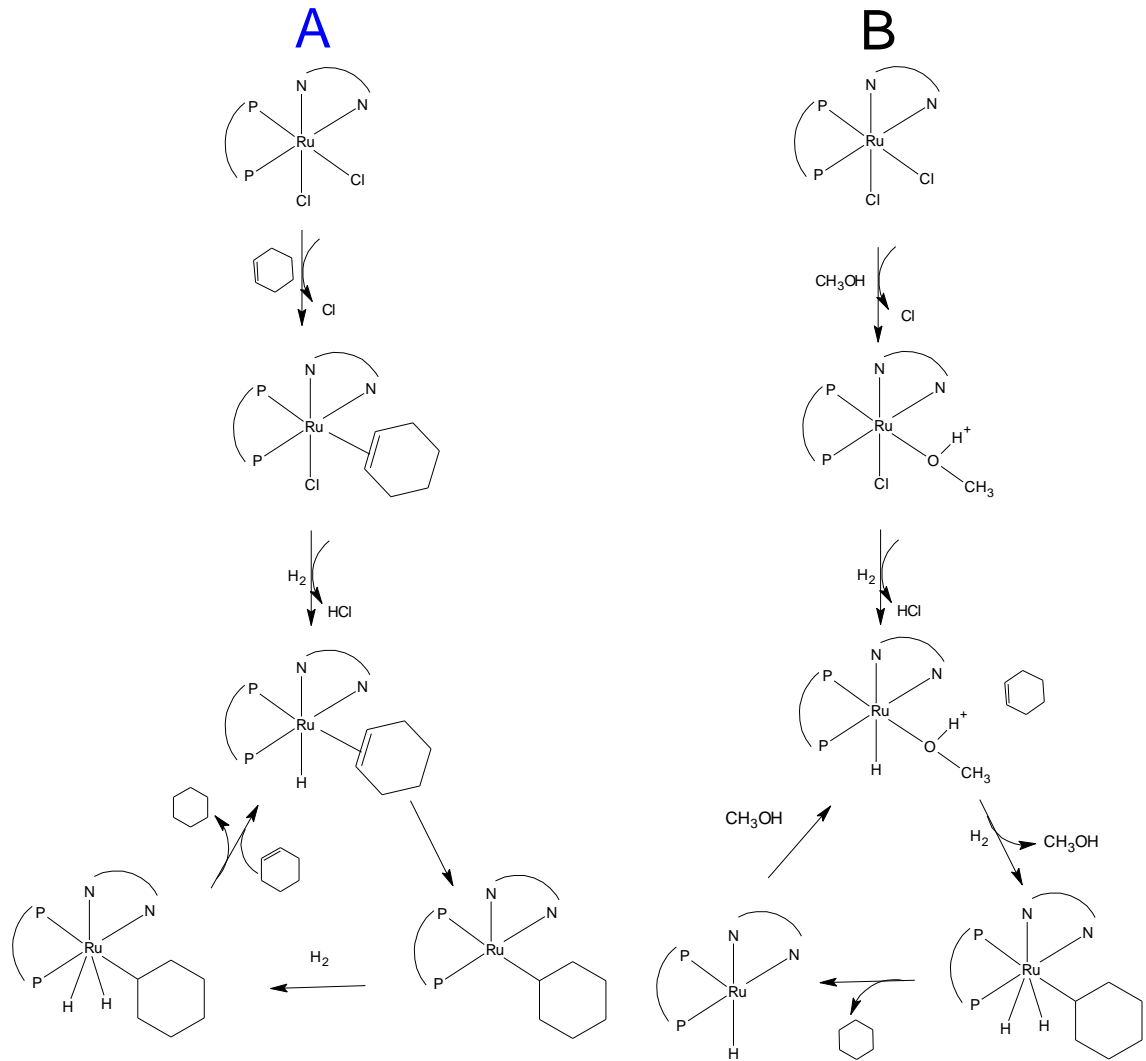


FIGURA 4.19 Ciclo catalítico para a hidrogenação do cicloexeno proposto em: A) Diclorometano e B) Metanol

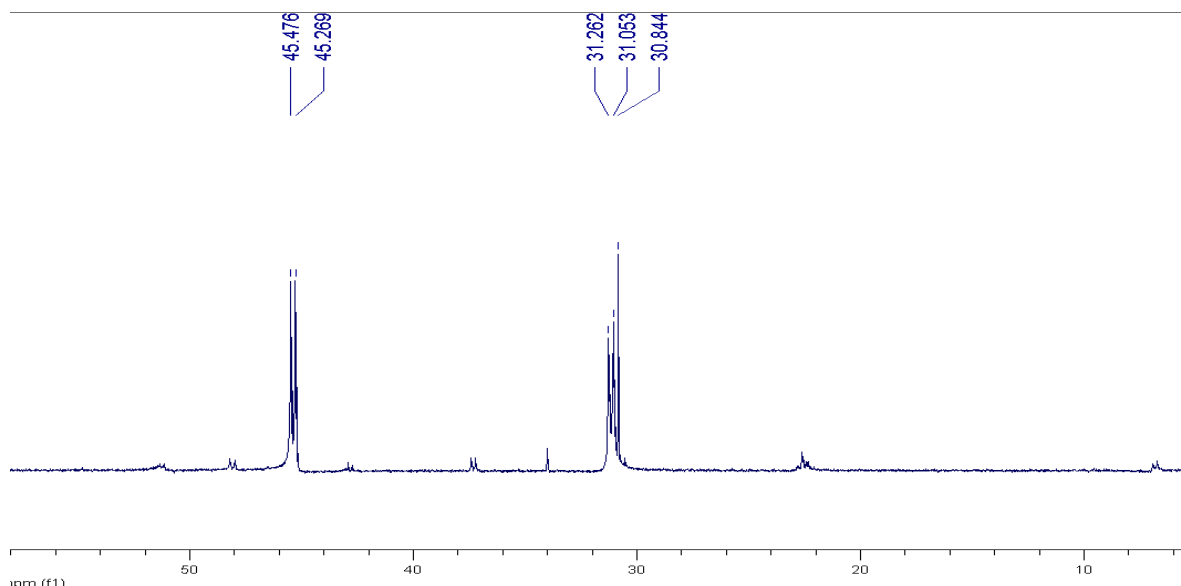


FIGURA 4.20. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] + cicloexeno, em CH₂Cl₂

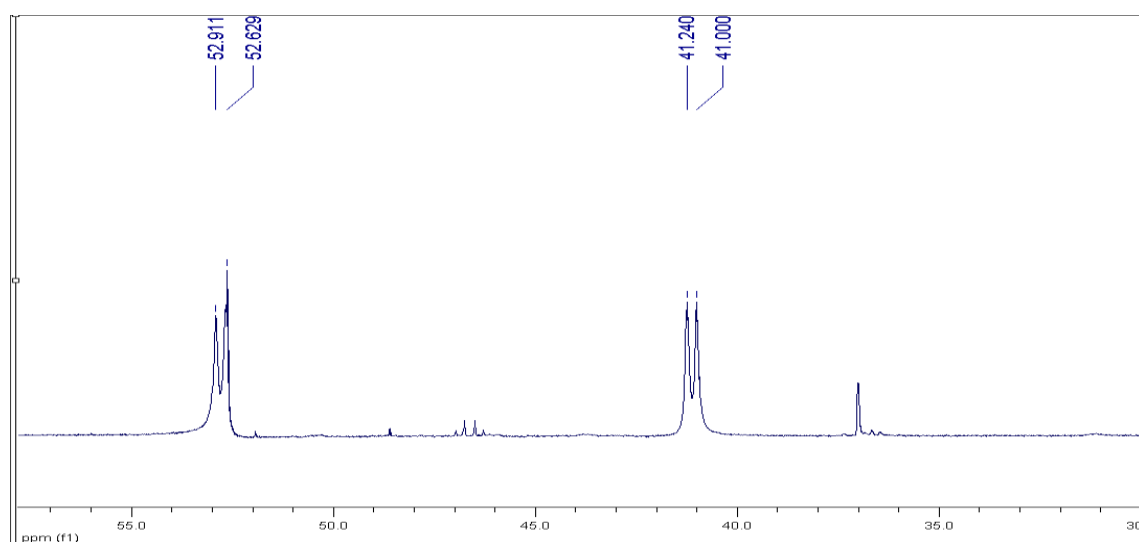


FIGURA 4.21. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] + cicloexeno, em CH₂Cl₂

Ademais dos dados acima discutidos, recentemente foi obtido em nosso laboratório, pelo doutorando Rodrigo a estrutura cristalina do *cis*-[RuCl(MeOH)(dppb)(bipy)]PF₆ (Figura 4.22), que respalda, pelo menos em parte, nossa sugestão de ciclos catalíticos distintos, quando se realiza solvente coordenante (lábil) e solvente não coordenante, como o diclorometano.

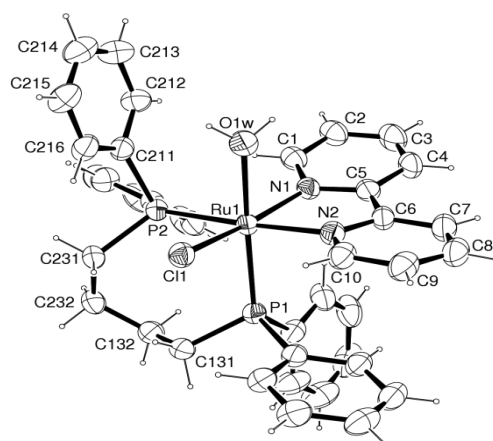


FIGURA 4.22. Estrutura *ORTEP* do $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{MeOH})(\text{dppb})(\text{bipy})]^+$, com 30% de probabilidade elipsoidal.

4.4.3 Variação da proporção dos componentes do sistema catalítico

Um dos parâmetros reacionais mais importantes neste estudo refere-se ao efeito da concentração do catalisador, uma vez que para encontrarmos um sistema que venha a ser viável economicamente, deve-se atingir uma alta frequência de rotação (TOF), ou seja, o número de rotação por unidade de tempo. Para que isso seja viável, não podemos ter uma concentração alta de catalisador. Para conseguir esse objetivo, foram realizadas reações de 5 horas, sob pressão de 15 atm e temperatura ambiente (25°C), variando-se as quantidades de catalisador, conforme pode ser observado na tabela abaixo. Na Tabela 4.26, tem-se os resultados otimizados em diferentes concentrações de catalisador para a hidrogenação do cicloexeno em meio homogêneo, utilizando o catalisador $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$.

TABELA 4.26. Efeito da variação da concentração do catalisador na conversão da hidrogenação do cicloexeno catalisada por $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ em CH_3OH .

Teste catalítico	Substrato / catalisador	Conversão total (%) ^b
01	Branco	0,0
02	100	98,0
03	500	98,0
04	1000	94,0
05	2000	89,0

^a Condições reacionais: proporções diferentes na concentração de catalisador/ substrato foram agitadas (200 rpm) à 25°C em 20 mL de CH_3OH durante 24 horas; ^b Determinado por análise de CG.

A Tabela 4.26 mostra a influência da quantidade de catalisador nas reações de hidrogenação do cicloexeno. Na ausência do catalisador essa reação mostrou-se lenta, não sendo detectada quantidade apreciável de produto de hidrogenação. Pode-se perceber a partir dos dados coletados, ao aumentar-se a concentração do catalisador há uma maior conversão do substrato (cicloexeno) em produtos. Todavia, resultados bastante significativos foram obtidos quando se utilizou concentrações baixas de catalisador (Substrato / catalisador = 2000).

4.4.4- Efeito da temperatura

Na Tabela 4.27 temos os estudos otimizados em diferentes temperaturas para a hidrogenação do cicloexeno em meio homogêneo, utilizando o metanol como solvente e o *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] como catalisador. Aqui também é representado os valores para o número de rotação (Turnover) e para a frequência de rotação (TOF). O turnover é a razão do número de mols de produtos obtidos por quantidade em mol de catalisador. E o TOF é a razão para o número de rotação por unidade de tempo de reação.

TABELA 4.27. Efeito da variação da temperatura na conversão da hidrogenação do cicloexeno catalisada por *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] em CH₃OH^a.

Teste catalítico	Temperatura (°C)	Conversão total (%) ^b	FR (h ⁻¹)	NR
01	25,0	94,0	188	940
02	40,0	82,0	164	820
03	60,0	76,0	152	760
04	80,0	75,0	150	750

^a Condições reacionais: s/c= 1000 foram agitadas (200 rpm) à diferentes temperaturas em 20 mL de CH₃OH durante 5 horas;

^b Determinado por análise de CG.

Percebe-se que em baixas temperaturas há uma ótima conversão na hidrogenação da dupla olefínica, sendo que o sistema catalítico com o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] mostrou alta atividade. No entanto, aumentando-se a temperatura para 60 e 80 °C percebe-se um decréscimo na conversão. Temperatura mais alta deve estar gerando alguma instabilidade no sistema, uma vez que se observou uma diminuição da atividade catalítica e também uma mudança na cor da

solução do sistema catalítico, sendo que esse apresentou de uma forma mais escura.

4.4.5- Efeito do tempo

A Tabela 4.28, mostra os estudos otimizados em diferentes tempos para a reação de hidrogenação do cicloexeno em meio homogêneo, utilizando o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] como catalisador para essa reação.

TABELA 4.28. Efeito na variação do tempo na conversão da hidrogenação do cicloexeno catalisada por *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] em CH₃OH^a.

Teste catalítico	Tempo(h)	Conversão total (%) ^b	FR (h ⁻¹)	NR
01	0	0,0		
02	1	32,0	160	160
03	2	66,7	166,7	333,5
04	3,5	92,0	131,4	460
05	5,0	98,0	98,0	490
06	24,0	100,0	20,8	500

^a Condições reacionais: s/c:= 500 foram agitadas (200 rpm) à temperatura de 25,0 °C em 20 mL de CH₃OH em diferentes tempo;

^b Determinado por análise de CG.

Pode ser notado que um máximo de conversão foi atingido quando a reação foi realizada em um tempo de 24 horas, no entanto, nesse tempo obtivemos uma frequência de rotação baixa, como pôde ser observado na tabela 4.28.

A partir da Tabela 4.28, pode ser notado que o tempo ideal para a realização dos experimentos e o tempo estipulado para todas as reações que se seguiram, foi o tempo de 5 horas, onde que nesse obtivemos uma alta conversão (98,0%) em um pequeno intervalo de tempo.

Assim, pode ser concluído que o sistema utilizando o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] e metanol como solvente, mostrou-se bastante promissor para a hidrogenação de olefinas.

4.4.6- Efeito da natureza do catalisador

A fim de testar o desempenho catalítico dos novos complexos de Ru(II), foram realizados testes como pode ser observado na Tabela 4.29.

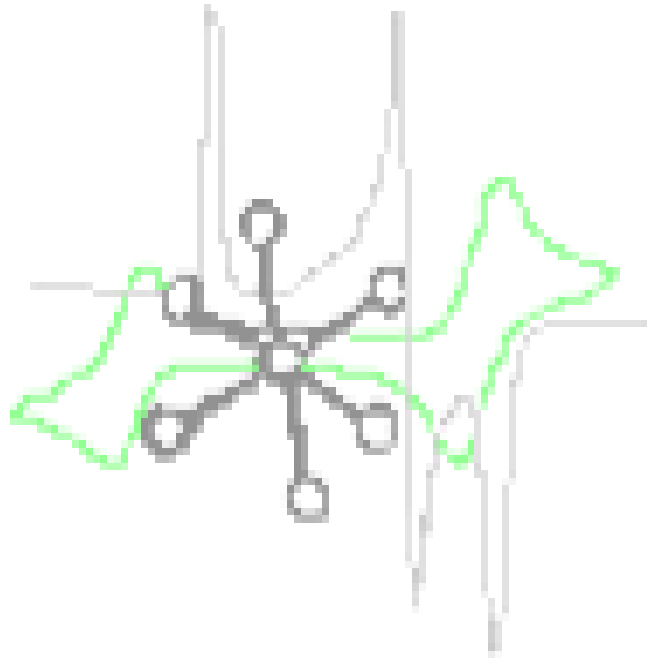
TABELA 4.29. Efeito da variação do catalisador na conversão da hidrogenação do cicloexeno^a.

Teste catalítico	solvente	Conversão (%) ^b
<i>Cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)]	Metanol	98,0
<i>Cis</i> - [RuCl ₂ (dppb)(Mebipy)]	Metanol	99,0
<i>Cis</i> - [RuCl ₂ (dppb)(MeObipy)]	Metanol	100,0
<i>Cis</i> - [RuCl ₂ (dppb)(bipy)]	Diclorometano	67,0
<i>Cis</i> - [Ru(N ₃) ₂ (dppb)(bipy)]	Diclorometano	0
<i>Cis</i> - [Ru(N ₃) ₂ (dppb)(Mebipy)]	Diclorometano	0
<i>Cis</i> - [Ru(N ₃) ₂ (dppb)(MeObipy)]	Diclorometano	0
<i>Cis</i> - [Ru(NCS) ₂ (dppb)(bipy)]	Diclorometano	0
<i>Cis</i> - [Ru(NCS) ₂ (dppb)(Mebipy)]	Diclorometano	0
<i>Cis</i> - [Ru(NCS) ₂ (dppb)(MeObipy)]	Diclorometano	0
<i>Cis</i> - [Ru(CN) ₂ (dppb)(bipy)]	Diclorometano	0
<i>Cis</i> - [Ru(CN) ₂ (dppb)(Mebipy)]	Diclorometano	0
<i>Cis</i> - [Ru(CN) ₂ (dppb)(MeObipy)]	Diclorometano	0

^a Condições reacionais: s/c=500 foram agitadas (200 rpm) à 25°C em 30 mL do solvente adequado durante 24 horas;

^b Determinado por análise de CG

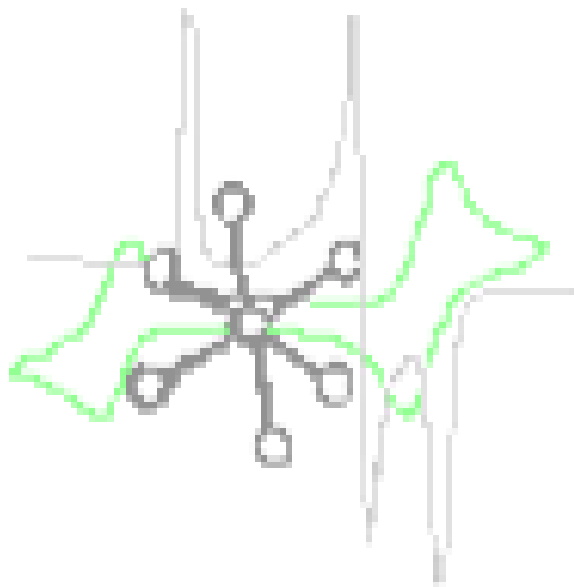
A partir dos dados da Tabela 4.29 é observado que, ao substituir os ligantes cloretos na esfera de coordenação do centro metálico, por pseudo- haletos, os novos possíveis catalisadores não apresentaram atividade catalítica frente à hidrogenação do cicloexeno. Esses resultados podem ser explicados, baseando que estes não apresentaram ligantes lábeis em sua esfera de coordenação, vindo a não favorecer a coordenação da olefina e do hidreto no catalisador, sendo esses passos fundamentais para que ocorra a hidrogenação do cicloexeno.



CAPÍTULO V – CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

- Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados 8 novos complexos de Ru (II) de fórmula geral $[\text{Ru}(\text{A})_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$ onde $\text{dppb} = 1,4$ -bis(difenilfosfina)butano, $\text{N-N} = 2,2'$ -bipiridina, $4,4'$ -dimetil- $2,2'$ -bipiridina, $4,4'$ -dimetoxi- $2,2'$ -bipiridina e $\text{A} = \text{Cl}^-$, N_3^- , CN^- e SCN^- .
- Os estudos eletroquímicos dos complexos com os pseudo-haletos CN^- e NCS^- apresentam processos quasi-reversíveis referentes ao par redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$. Todos os complexos das séries apresentaram um deslocamento do potencial para regiões anódicas, indicando o forte caráter π receptor dos ligantes, no entanto para os complexos com o ligante azoteto observou-se uma característica inversa, ou seja, o par redox para essa série deslocou-se para potenciais mais catódicos em relação aos precursores, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{N-N})]$. Este fato se deve ao forte efeito competitivo entre o azoteto e a *dppb*, centralizando a densidade eletrônica no metal.
- As estruturas cristalográficas dos complexos mostraram uma geometria octaédrica distorcida e a partir dos dados cristalográficos pode-se avaliar a influência desses novos ligantes no comprimento de ligação do Ru-P e Ru-N da *dppb* e das *bipy* respectivamente.
- Os novos complexos não mostraram atividade catalítica frente à hidrogenação do cicloexeno, devido a não criação de sítios vacantes desses novos complexos, quando em presença do substrato, cicloexeno.
- Com conversão superior a 98%, o sistema catalítico *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ /metanol na presença de H_2 revelou-se bastante ativo na hidrogenação do cicloexeno, podendo ser ampliado o estudo para novos substratos orgânicos.
- A conversão do cicloexeno mostrou-se ser dependente do solvente utilizado no processo, sendo que solventes próticos, como alcoóis são mais favoráveis que solventes não coordenantes, como o diclorometano e acetona.
- O ciclo catalítico a ser seguido no processo de conversão do cicloexeno depende do solvente utilizado, ou seja, coordenante e lábil, ou não coordenante.



CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Anastas, P.T., Williamson, T.C. *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Synthesis and Processes*. Oxford University Press: Oxford, 1998.
- [2] Nishimura, T., Uemura, S. "Development of a novel homogeneous and heterogeneous Pd". *Catalysis Surveys from Japan*, **4**,135, 2000.
- [3] Dupont, J. "Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: conceitos moleculares para tecnologias limpas". *Quim. Nova*, **23**, 825,2000.
- [4] ZINI, C. A.; HOLLEBEN, M. L. A. " Hidrogenação Cataliítica Heterogênea por Transferência e sua relação com outros métodos de redução de cetonas α,β -insaturadas". *Quim. Nova*, **15**, 40, 1992.
- [5] CORNILS, B.; HERRMANN, W. A. "Concepts in Homogeneous Catalysis: A Industrial View." *Journal of Catalysis*,**216**, 23, 2003.
- [6] HOUSECROFT, C., SHARPE, A.; G. *Inorganic Chemistry*. 3^o ed, Pearson Prentice Hall, 2005, p 786.
- [7] SHIRT, R.; GARLAND, M.; RIPPIN,D. " On The Evaluation of Turnover Frequencies in Unicyclic Homogeneous Catalysis. Experimental, Numerical, and Statistical Aspects". *Analytica Chimica Acta*,**374**,67,1998.
- [8] SISINNO, C. L. S.; MOREIRA, J. C. Ecoeficiência: um instrumento para a redução da geração de resíduos e desperdícios em estabelecimentos de saúde. *Cadernos de Saúde Pública*, Rio de Janeiro, **21**, 1893, 2005.
- [9] Collman, J. P., Hegedus, L. S., Norton, R., Finke, R. G. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. University Science Books, 2003, 27(7): 984
- [10] O Desempenho da Indústria Química Brasileira em 2011. [on line] Disponível na internet via URL: www.abiquim.org.br. Arquivo capturado em 13/01/2013.
- [11] CRABTREE, R. H.; MINGOS, D. M. P. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Elsevier, 2007, p.119.
- [12] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*, 4a ed, Bookman, 2008. p 702.
- [13] HUHEEY, J.E.; KEITER, E.A.; KEITER, R.L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4a ed. HarperCollins College Publishers, 1993. p.705.

- [14] 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**, 1846, 2003.
- [15] Dutta, D.k.; Dep, B.; "Potential rhodium and ruthenium carbonyl complexes of phosphine-chalcogen (P-O/S/Se) donor ligands and catalytic applications". *Coordination Chemistry Reviews*, **255**,1686, 2011.
- [16] MAGERLEIN, W.; DREISBACH, C.; HUGL, H.; TSE M. K.; KLAWONN, M.; BHOR, S.; BELLER, M. " Homogeneous and Heterogeneous Ruthenium Catalyst in the Syntesis of fine Chemicals." *Catalysis Today*, **121**, 140, 2007.
- [17] ARAUJO, M.; P.; FIGUEIREDO, A.; T.; BOGADO, A.; L.; POELHSITZ, G.; V.; ELLENA. J.; CASTELLANO, E.; E.; DONNICI, C.; L.; COMASSETO, J.; V.; BATISTA. A.; A. "Ruthenium Phosphine/Diimine Complexes: Syntheses, Characterization, Reactivity with Carbon Monoxide, and Catalytic Hydrogenation of Ketones." *Organometallics*, **24**, 6159, 2005.
- [18] C. Bruneau, P.H. Dixneuf, *Ruthenium Catalysts and Fine Chemistry*, Top. Organomet. Chem., vol. 11, Springer, Heidelberg, 2004.
- [19] BRUNEAU, C.; ACHARD, M. "Allylic Ruthenium (IV) Complexes in Catalysis". *Coordination Chemistry Rewiews*,**256**, 525,2012.
- [20] CHEN, Y.; XUE, D.; ZHU, J. JIANG, Y. "Efficient asymmetric transfer hydrogenation of activated olefins catalyzed by ruthenium amido complexes". *Tetrahedron letters*, **45**, 1555, 2004.
- [21] GUEZI,L.; STEFLER, G.; KOPPÁNY, ZS.; BORKÓ,L.; NIWA, S.; MIZUKAMI, F. " New Features of Sol/ Gel prepared ruthenium catalysts in CO hydrogenation and CH₄ coupling". *Applied Catalysis*, **161**,30,1997.
- [22] FREDIANI, P.; GIANNELLI, C.; SALVINI, A.; IANELLI. S. " Ruthenium complexes with 1,1' biisoquinoline as ligands. Synthesis and hydrogenation activity". *Journal of Organometallic Chemistry*, **663**, 197, 2003.
- [23] Stephan,E.; Ralf,J.; Bernhard,H.; Kathrin, J.; Giulia,E.; MatthiasB.; "Efficient transfer hydrogenation of ketones in the presence of ruthenium N-heterocyclic carbene catalysts" *Journal of Organometallic Chemistry*, **691**,4652, 2006.
- [24] NASKAR, S.; BHATTACHARJEE, M. " Ruthenium Cationic Species For Transfer hydrogenation of aldehydes: Syntesis and Catalytic Properties Of [(PPh₃)₂Ru(CH₃CN)₃Cl]⁺[A]⁻ {A = BPh₄ or ClO₄} and structure of

- $[(PPh_3)_2Ru(CH_3CN)_3Cl]^+[BPh_4]^-$ ". *Journal of Organometallic Chemistry*, **690**, 5006, 2005.
- [25] HERNADEZ, M.; KALCK.; P. "Study of the hydrogenation of α,β insaturated carbonyl compounds catalyzed by water-soluble ruthenium-TPPTS complexes" *Journal of molecular catalysis*, **116**, 131, 1996.
- [26] Kazuhiko, M.; Noriyoshi, A.; kiyoto, H.; takao, S.; Noboru, S.; Takeshi, O.; "Chiral Ruthenabicyclic Complexes: Precatalysts for Rapid, Enantioselective, and Wide-Scope Hydrogenation of Ketones". *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 10696, 2011.
- [27] SCARPI, D.; MENCHI, G.; OCCHIATO, E.; GUARNA, A. " Asymmetric Hydrogenation of Prochiral γ – Nitroketones by Ruthenium Complexes". *Journal of Molecular Catalysis*, 110, 1996.
- [28] GRIFFITH, W.P. "Ruthenium Oxo Complexes as Organic Oxidants." *Chem. Soc. Rev.*, **21**:179, 1992
- [29] BOGADO, A.; L. Catálise de Epoxidação com Complexos de Rutênio Contendo 1,4-Bis(Difenilfosfina)butano como Ligante. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química –UFSCAR, 2002. Dissertação de mestrado, 109 p.
- [30] PERRIN, D.D.; ARMAREGO, W.L.E.; PERRIN, D.R., *Purification of Laboratory Chemicals*. 2a ed. New York, Pergamon Press, 1980.
- [31] 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.
- [32] JUNG, C.W., GARROU, P. E., HOFFMAN, P.R., CAULTON, K.G "Reexamination of the reactions of $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$ ($n= 1-4$) with $RuCl_2(PPh_3)_3$ ", *Inorg. Chem.*, **23**. 726, 1984.
- [33] 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-phenylphenantroline and ethylenediamine". *Inorg. Chim. Acta* **267**, 209, 1998.
- [34] ENGELHARDT, H. *High performance liquid chromatography*. Saarbrucken, Springer Verlag, 1979. p.248.

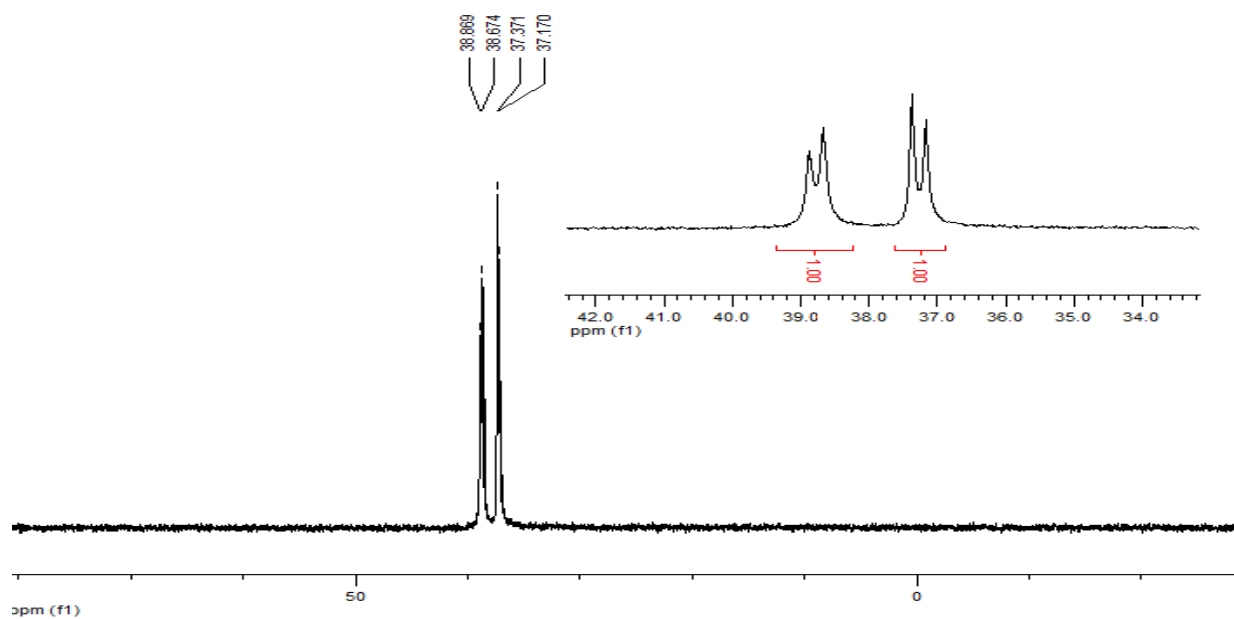
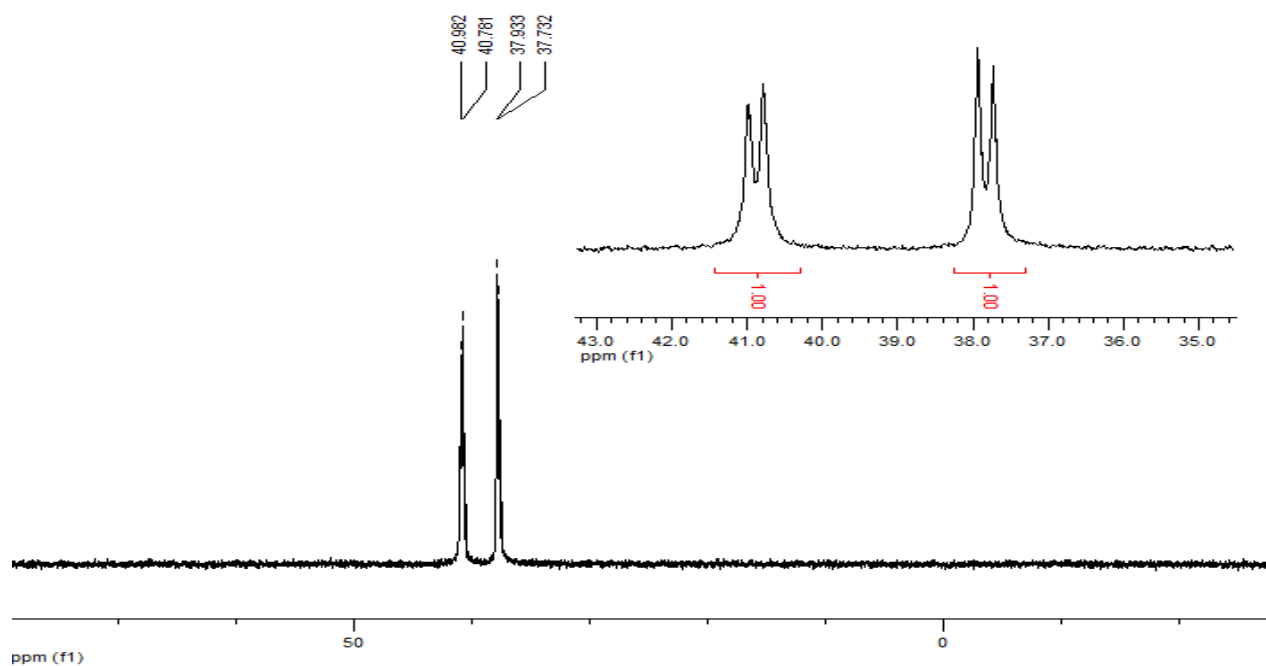
- [35] POOLE, C.F.; POOLE, S.K. *Chromatography today*. Amsterdam, Elsevier Science Publishers, 1991. p.1026.
- [36] INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION (ICH). *Validation of Analytical Procedures: Text and Metodology*, Q2B, 2005.
- [37] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5^a ed. Parte B, New York, Wiley-Interscience, 384, 1997.
- [38] SANTOS, Z.L.; NEVES, E.A. " O Caráter Pseudo-Halogênio, Pseudo-Haletos". *Química Nova*,7, 15-20, 1984.
- [39] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. & MORRIL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 3^o ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 299, 1987.
- [40] POSSE, M.E.G.;FAGALDE,F.; VERGARA,M. M.; KATZ,N.E. " New Mono- and di-nuclear mixed complexes of cyanides and 2,3-bis (2'-pyridyl)pyrazine with ruthenium." *Polyhedron*,**17**, 2733-2738, 1998.
- [41] BRITO,R.M.C.; BATISTA, A.A.; ELLENA, J., CASTELLANO E.E.; DIÓGENES, I.C.N.; LOPES, L.G.F.; SOUSA, J.R.; MOREIRA, I.S. "Synthesis, characterization and crystal structure of a novel thiocyanate–ruthenium(II) complex" *Inorganic Chemistry Communications*,**10**,1115, 2007.
- [42] BROWN, G. M.; CALLAHAN, R. W.; MEYER T.J. " Thermal e Light- Induced Decomposition of Azido (bis-2,2'-bipyridine) complexes de Ruthenium (III)." *Inorganic Chemistry*,**14**, 1915,1975.
- [43] RILLEMA, D.P.; ALLEN, G.; MEYER, T.J.; CONRAD, D. "Redox Properties of Ruthenium (II) Tris Chelate Complexes Containing the Ligantes 2,2'-Bipyrazine, 2,2'-Bipyridine, and 2,2'-Bipyrimidine". *Inorganic Chemistry*. **22**: 1617, 1983.
- [44] LADD, M.F.C.; PALMER, R. A. "Structure determination by X-ray crystallography". 3^a ed. New York: Plenum Press, 1994.
- [45] BARBOSA,M.;I.;F. Complexos Carbonílicos de Rutênio. "De um gás tóxico a uma droga com potencial agente citotóxico". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química –UFSCAR, 2007. Dissertação de mestrado, 105 p.
- [46] ALMEIDA,M.A.P. Complexos de Rutenio contendo aminoácidos, com propriedades citotóxicas em células tumorais. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química –UFSCAR, 2009. Dissertação de mestrado, 151 p.
- [47] KUWATA, S.; KURA, S.; IKARIYA, T."Hydrogenation of Cyclohexene Catalyzed by Ruthenium nitrosyl complexes: Crystal Structures of Catalyst Precursors

[Cp*Ru(μ_2 -NO)₂RuCp*] and [Cp*Ru(NO)(η^2 -C₆H₁₀)](Cp* = η^5 -C₅(CH₃)₅). Polyhedron, **26**, 4659, 2007.

[48] FREDIANI, P.; GIANNELLI, C.; SALVINI, A.; IANELLI, S. " Ruthenium Complexes With 1,1'-biisoquinoline as ligands. Synthesis and hydrogenation activity." Journal of Organo metallic Chemistry, **667**,197, 2003.

[49] KEENE F.R., SALMON J.D., WALSH J.L., ABRUNA H.D., MEYER T.J. "Oxidation of ligand in nitro complexos of ruthenium(III)". Inorganic Chemistry, **19**, 1896,1980.

APÊNDICES:

FIGURA 7.1. Espectro representativo de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(mebipy)], em CH₂Cl₂FIGURA 7.2. Espectro representativo de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(meobipy)], em CH₂Cl₂

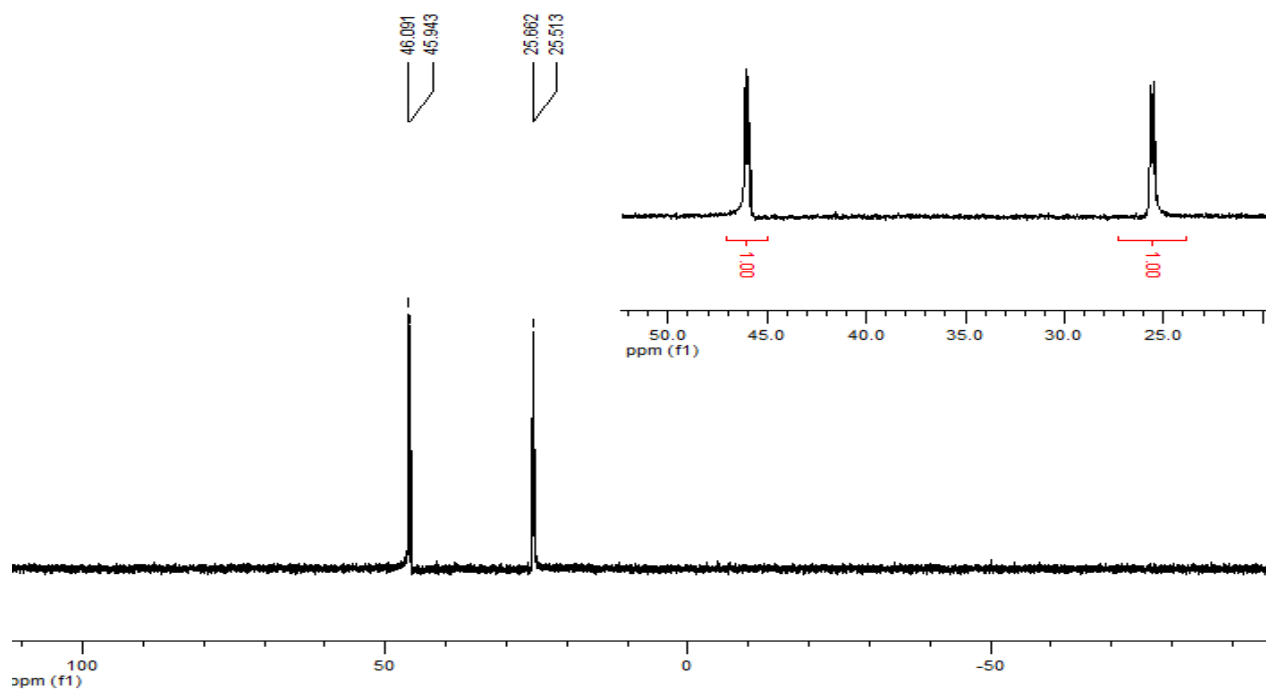


FIGURA 7.3. Espectro representativo de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{CN})_2(\text{dppb})(\text{meobipy})]$, em CH_2Cl_2

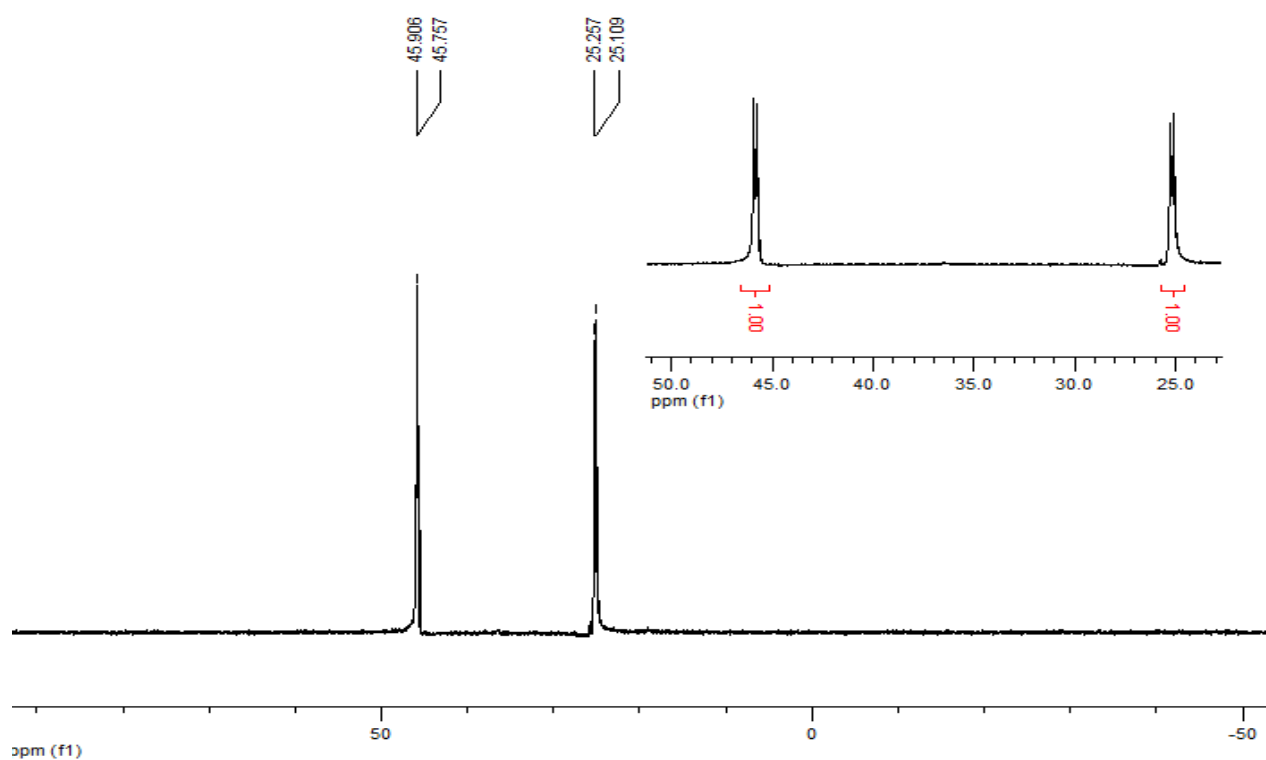


FIGURA 7. 4. Espectro representativo de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{CN})_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$, em CH_2Cl_2

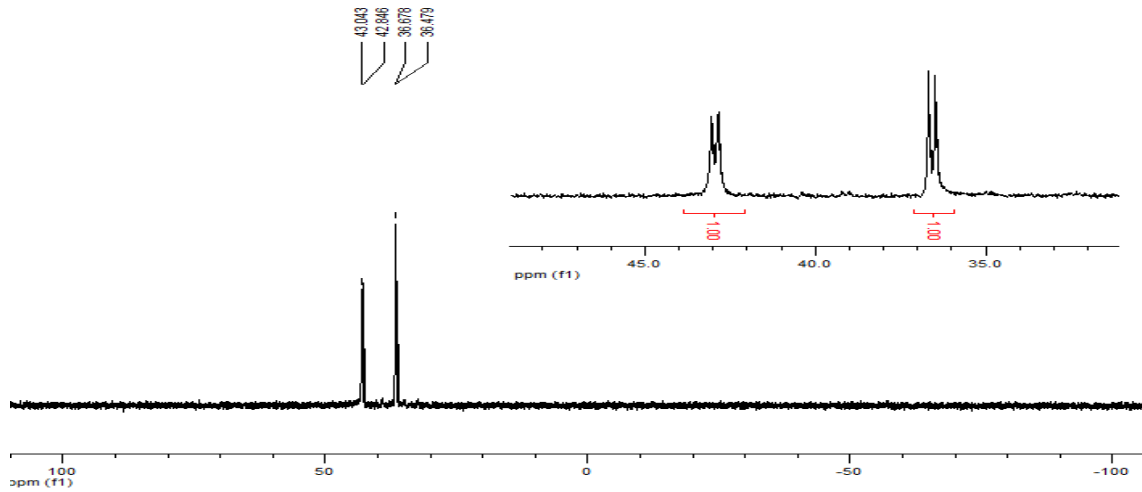


FIGURA 7.5. Espectro representativo de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{NCS})_2(\text{dppb})(\text{meobipy})]$, em CH_2Cl_2

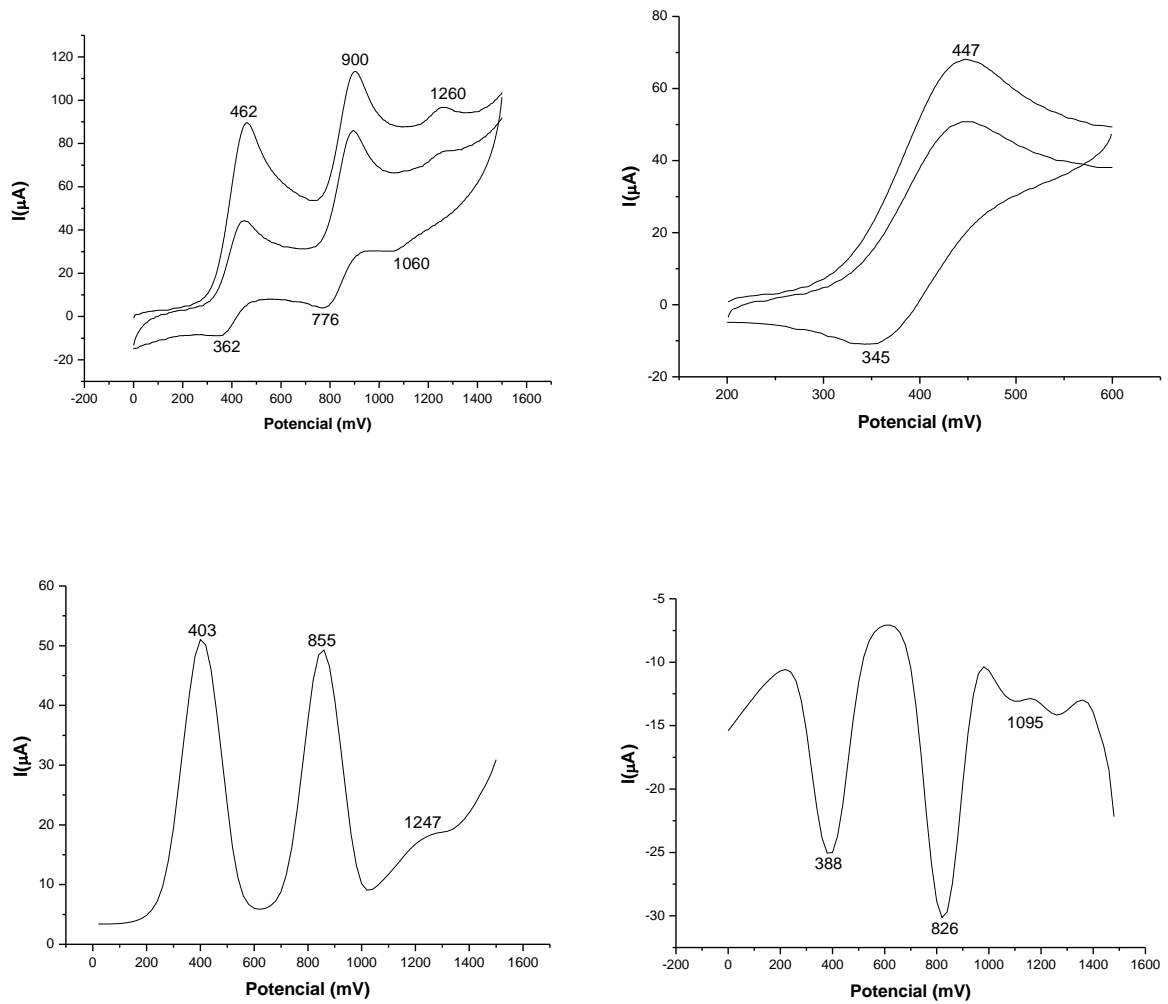


FIGURA 7. 6. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do *cis*- $[\text{Ru}(\text{N}_3)_2(\text{dppb})(\text{Meobipy})]$ (CH_2Cl_2 , 0,1M PTBA).

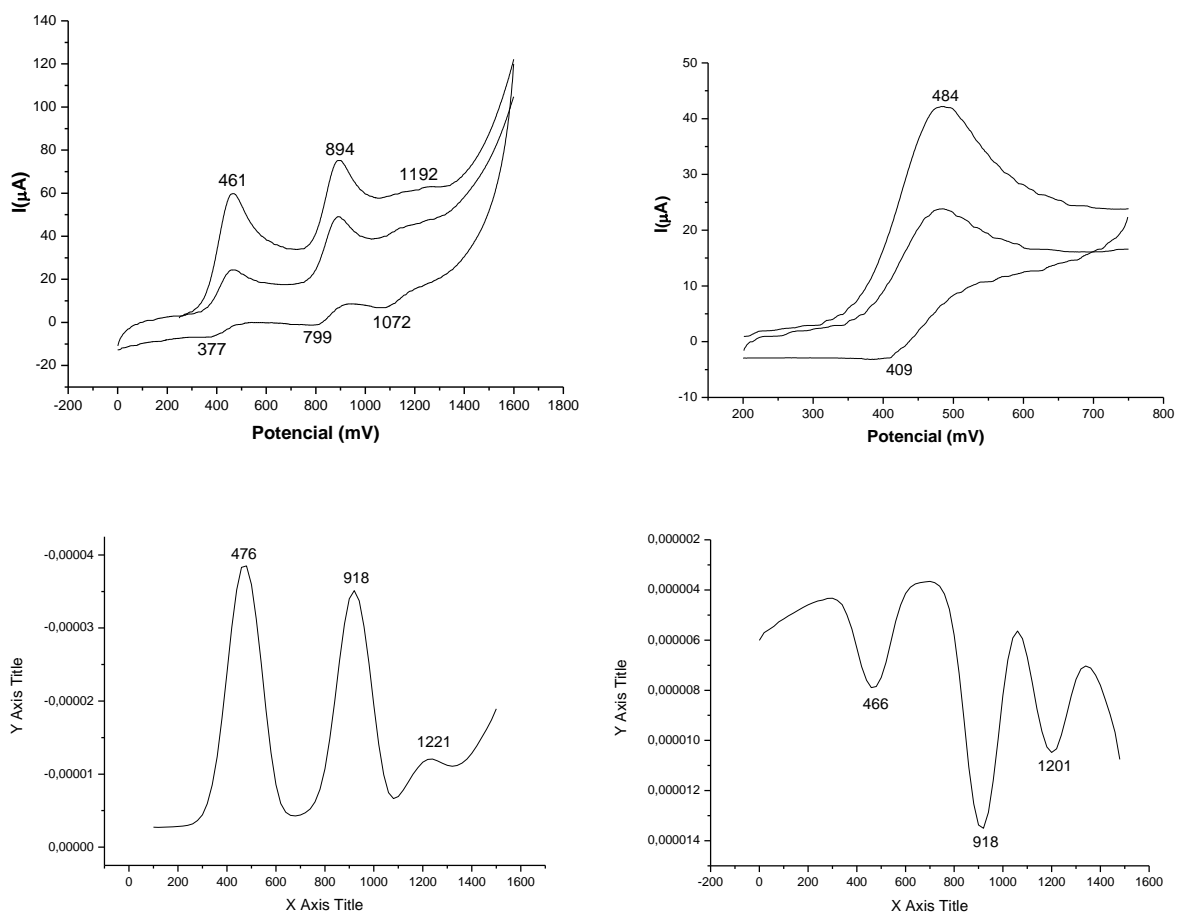


FIGURA 7.7. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do *cis*- [Ru(N₃)₂(dppb)(Mebipy)] (CH₂Cl₂ , 0,1M PTBA).

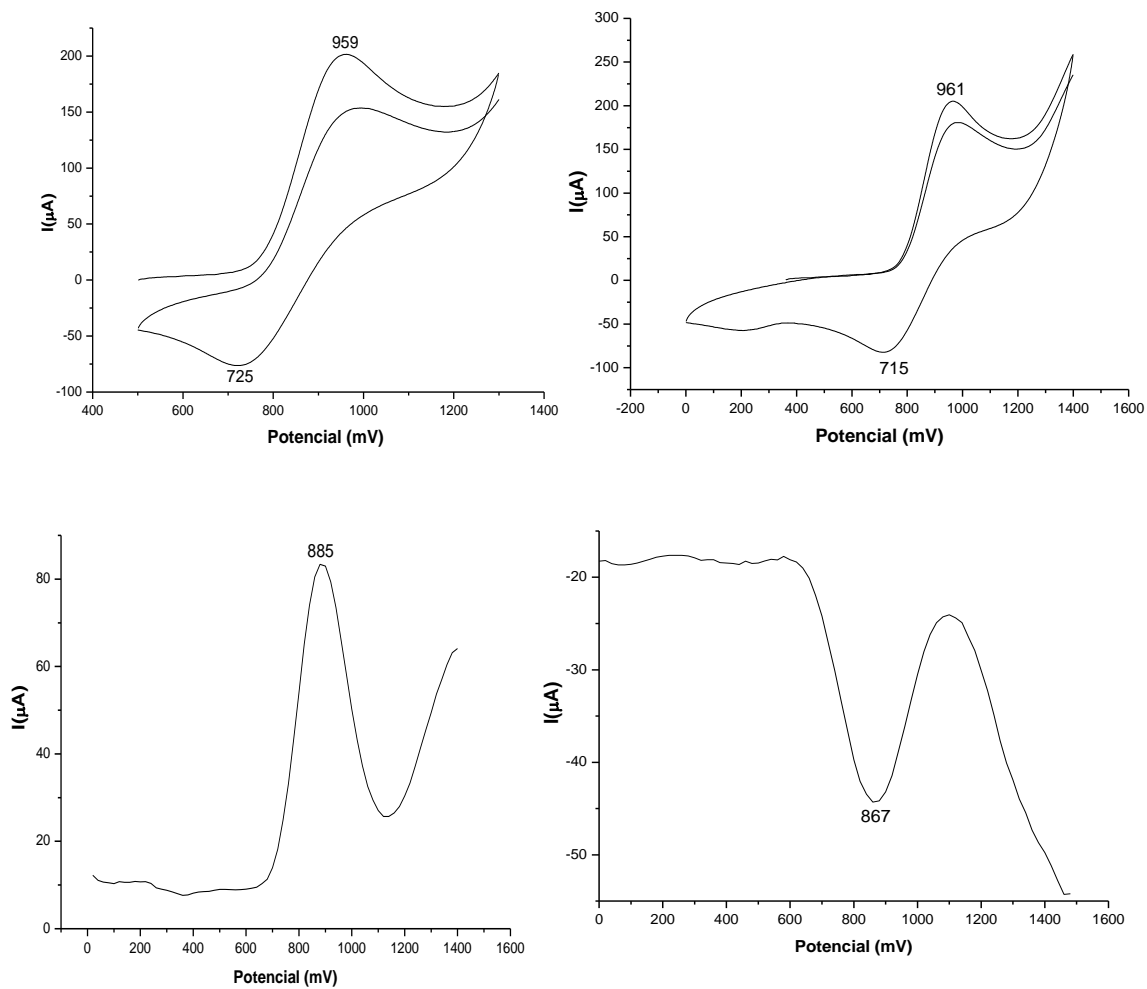


FIGURA 7. 8. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(bipy)] (CH₂Cl₂, 0,1M PTBA).

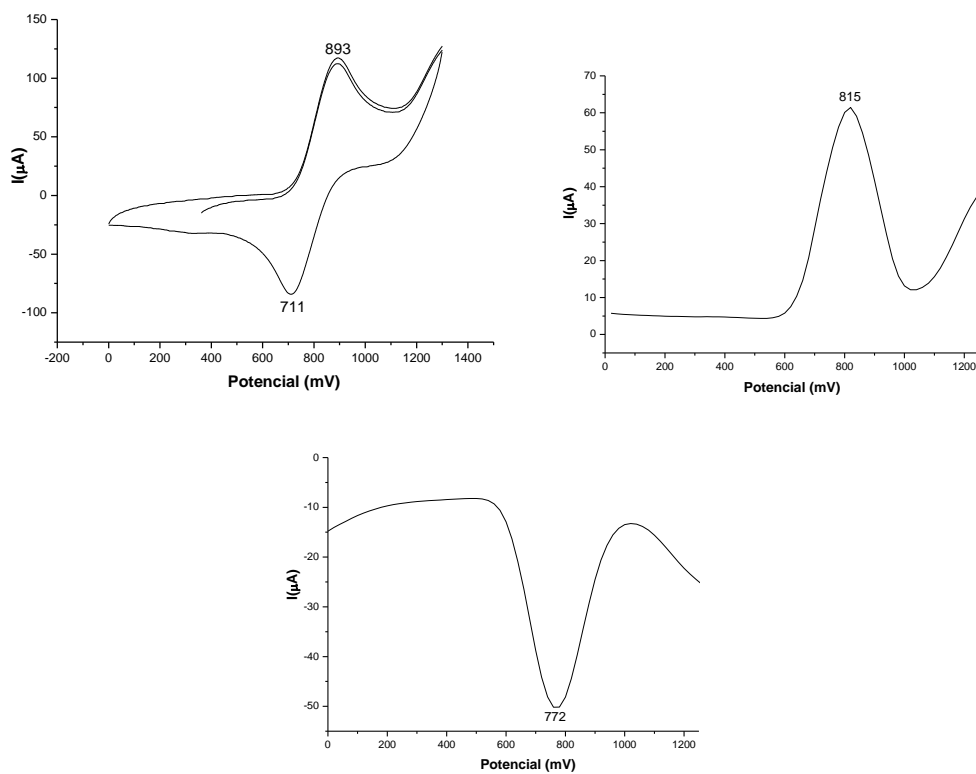


FIGURA 7.9. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(Meobipy)] (CH₂Cl₂, 0,1M PTBA).

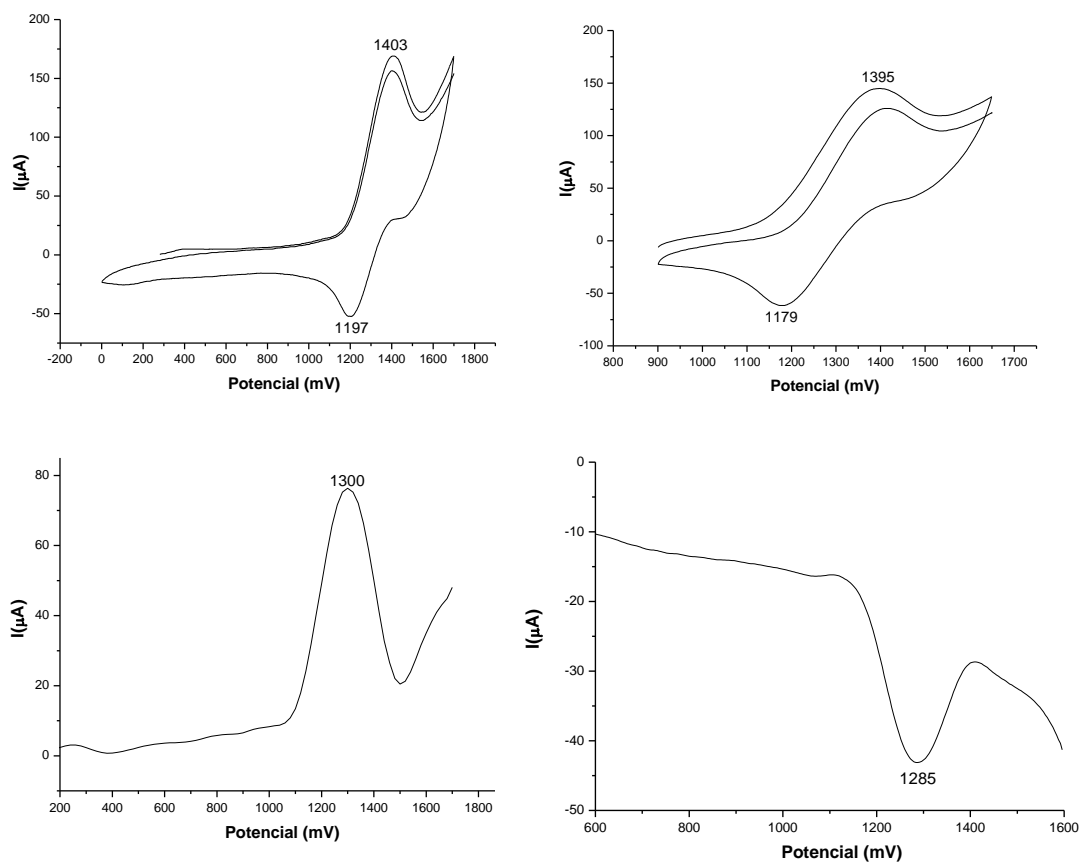


FIGURA 7.10. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(Mebipy)] (CH₂Cl₂, 0,1M PTBA).

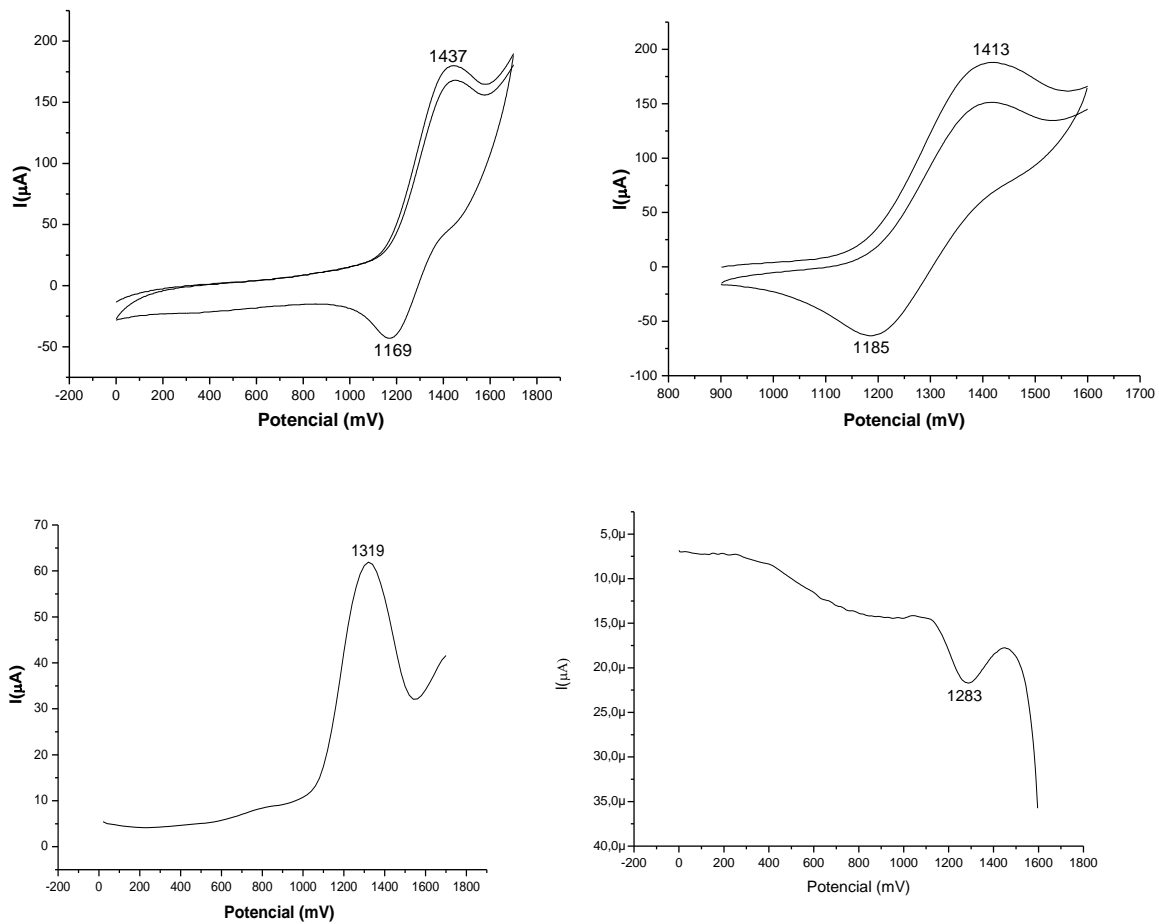


FIGURA 7.11. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(bipy)] (CH₂Cl₂, 0,1M PTBA).

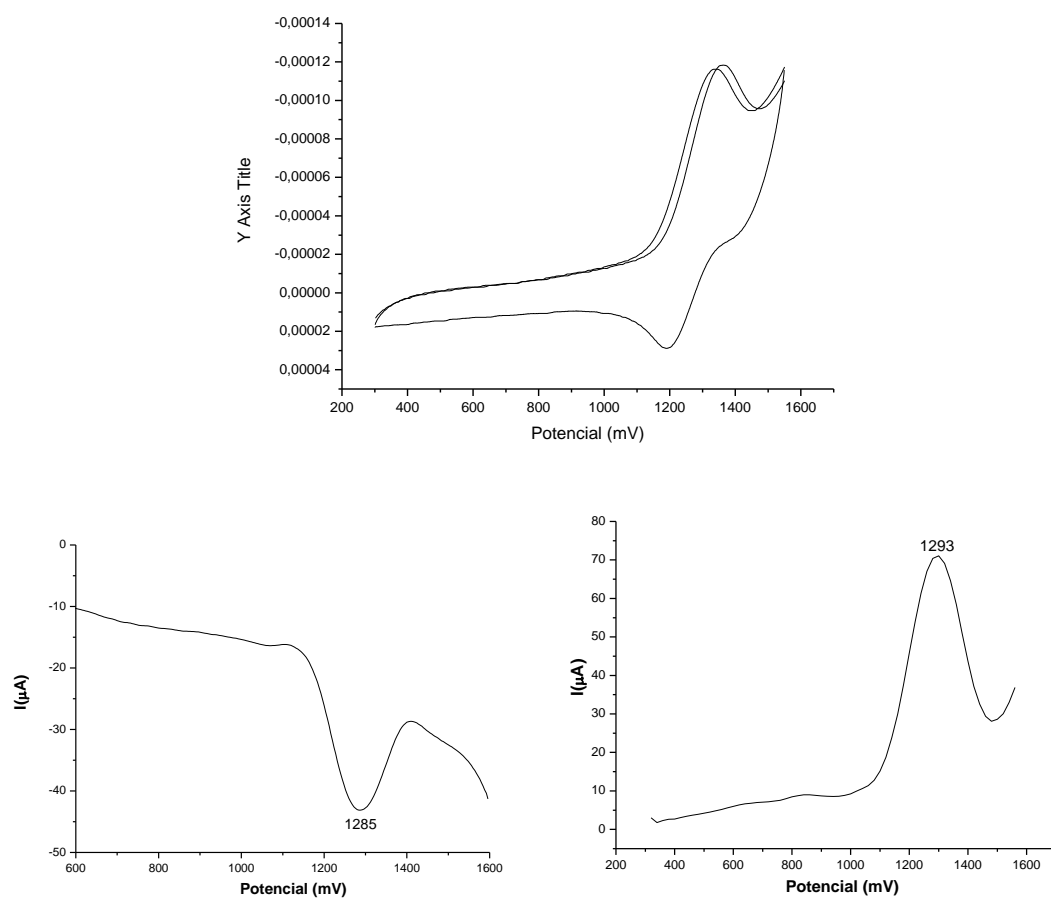


FIGURA 7.12. Voltamograma cíclico e de pulso diferencial do *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(Meobipy)] (CH₂Cl₂, 0,1M PTBA).

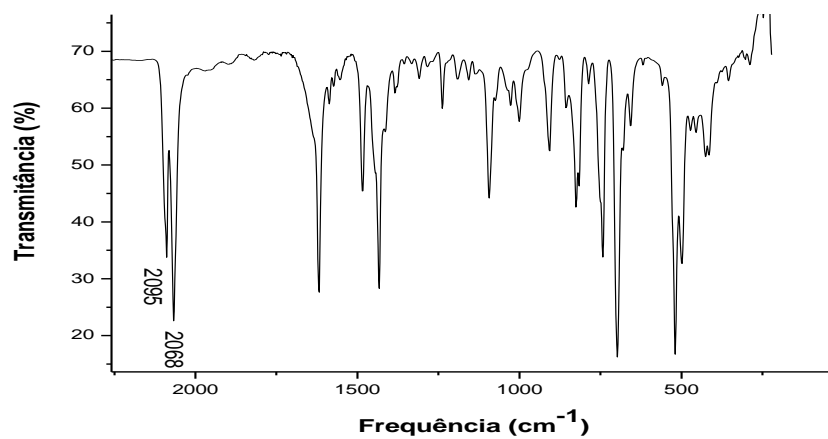


FIGURA 7.13. Espectro de infravermelho do complexo *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(Meobipy)] em pastilha de KBr.

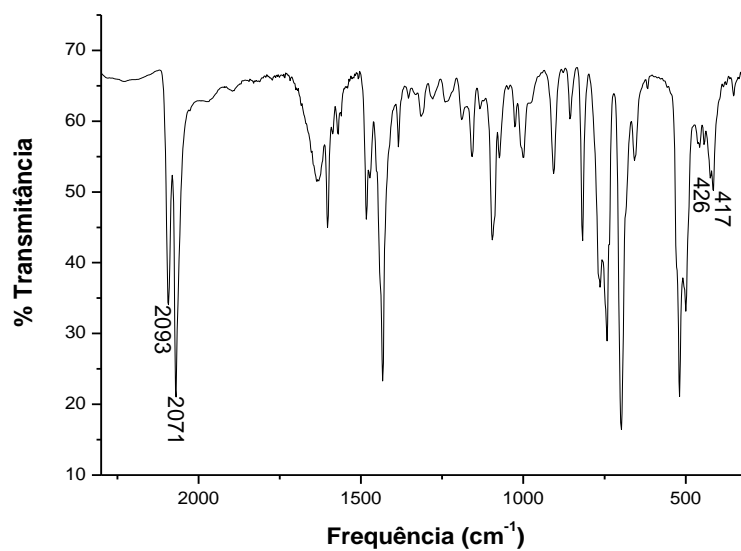


FIGURA 7. 14. Espectro de infravermelho do complexo *cis*- [Ru(CN)₂(dppb)(bipy)] em pastilha de KBr.

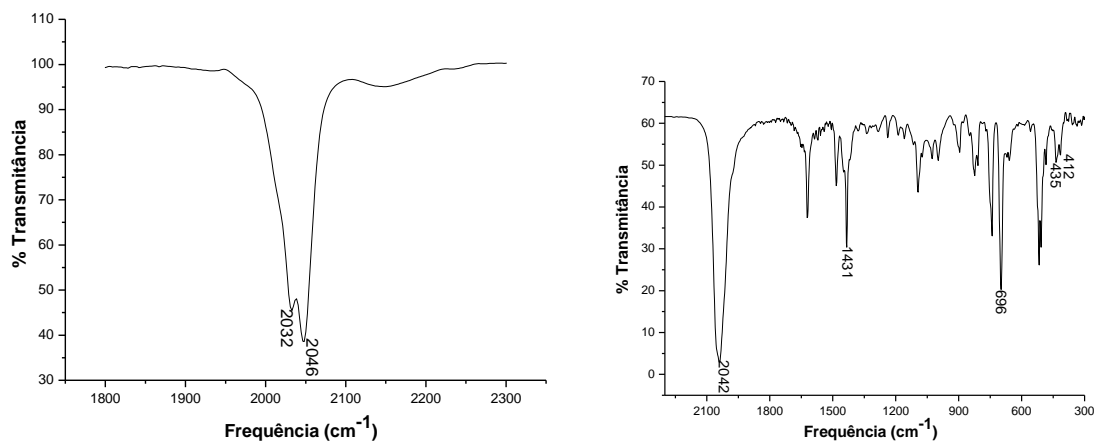


FIGURA 7. 15. Espectros vibracionais na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru(N₃)(dppb)(Mebipy)] em solução de DMSO e em pastilha de KBr

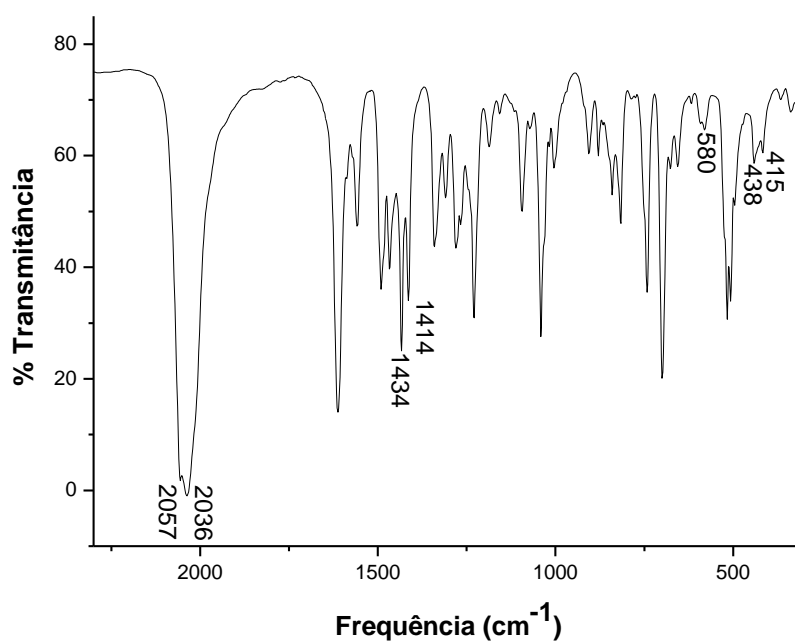


FIGURA 7. 16. Espectro de infravermelho do complexo *cis*-[Ru(N₃)(dppb)(Meobipy)] em pastilha de KBr.

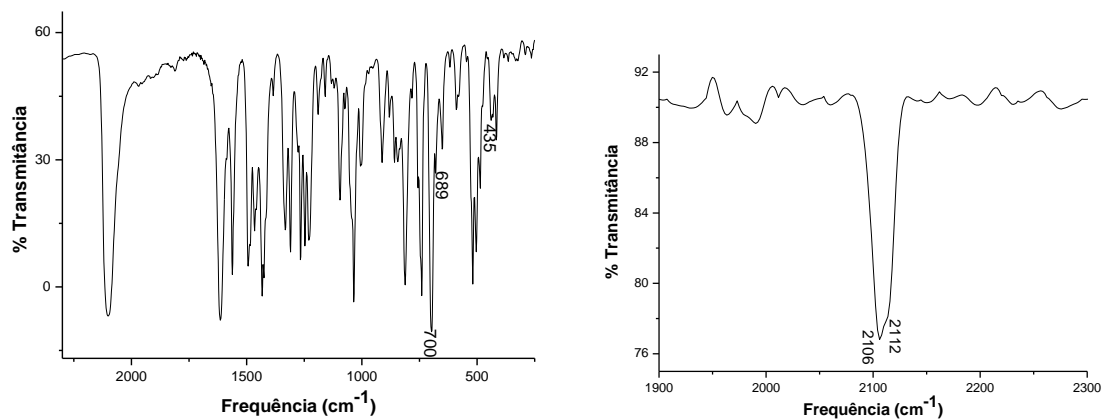


FIGURA 7. 17. Espectros vibracionais na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(Meobipy)] em solução de DMSO e em pastilha de KBr.

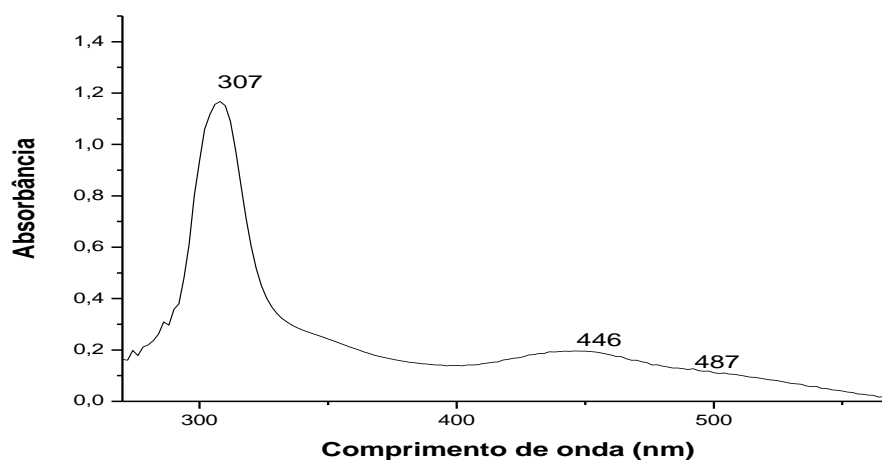


FIGURA 7. 18. Espectro de absorção do complexo *cis*-[Ru(NCS)₂(dppb)(Meobipy)] em diclorometano; $C = 5 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

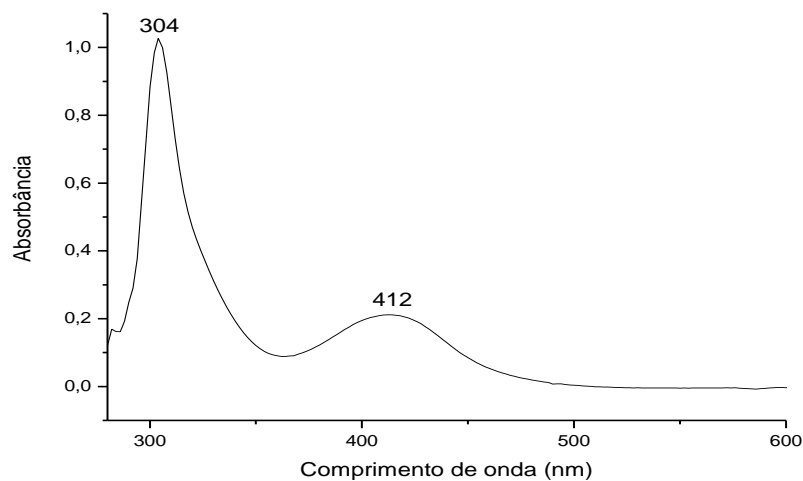


FIGURA 7. 19. Espectro de absorção do complexo *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(bipy)] em diclorometano; C = 5×10^{-4} mol.L⁻¹.

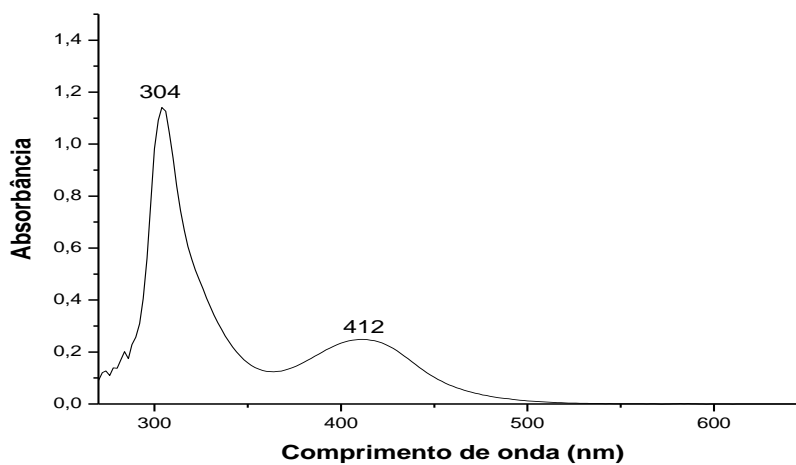


FIGURA 7. 20. Espectro de absorção do complexo *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(Meobipy)] em diclorometano; C = 5×10^{-4} mol.L⁻¹.

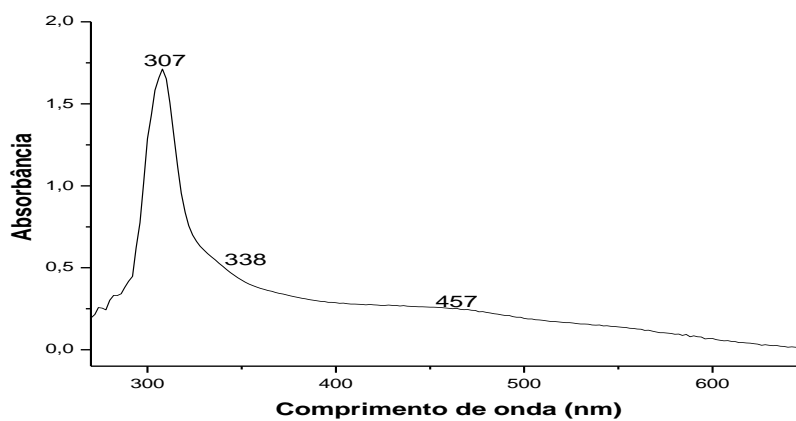


FIGURA 7. 21. Espectro de absorção do complexo *cis*-[Ru(N₃)₂(dppb)(Mebipy)] em diclorometano; C = 5×10^{-4} mol.L⁻¹.