Universidade de São Paulo
Instituto de Química

ESTRUTURA E REATIVIDADE
DE
SULFÓXIDOS DE RUTÊNIO
COM
BASES HETEROCÍCLICAS NITROGENADAS

Denise de Oliveira
Tese de Doutorado

Orientador:
Prof. Dr. Henrique E. Toma

São Paulo
1990

Título: ESTRUTURA E REATIVIDADE DE SULFÓXIDOS DE RUTÊNIO
COM BASES HETEROCÍCLICAS NITROGENADAS

Autora: *Denise de Oliveira*

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Química
Inorgânica.

Aprovada por:

Prof. Dr. Henrique Eisi Toma, IQ-USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Miwako K. Kuya, IQ-USP

Profa. Dra. Viktória ~~X.L. Osório~~, IQ-USP

Prof. Dr. Elia Tfouni, FFCLRP-USP

Profa. Dra. Maria P. D. Mattioli, IQ-UNESP

Ao *Mauro*,

pelo carinho, confiança e constante incentivo.

Aos *meus pais*,

pelo apoio e compreensão.

Ao *Denilson, Denilce, Sonia e Claudio*,

pela amizade e paciência.

À *Débora*,

pelos momentos de alegria.

À *minha avó Amélia*,

pelo exemplo e estímulo.

Ao Prof. Dr. *Henrique E. Toma*,
pela orientação e atenção dedicada
ao acompanhamento deste trabalho.

Agradecimentos

Ao Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da UNESP, pelas facilidades concedidas para que eu pudesse dar andamento a este trabalho.

Ao *Mauro*, pelas sugestões e ajuda, principalmente na obtenção dos espectros infravermelhos e no trabalho com HPLC.

À *Dalva Lúcia*, pela obtenção dos espectros Raman.

Ao *Koiti*, por ter assumido parte dos meus encargos didáticos para que eu pudesse terminar a redação desta Tese.

Ao *Flávio*, pelo auxílio com o microcomputador.

Aos demais colegas do grupo, *Aninha*, *Carlos Cunha*, *Fábio*, *Isaura*, *Lisete*, *Marco* e *Rosana* pela colaboração.

À *Miuaco*, pelo apoio.

À *Ivone*, pela amizade.

Aos demais colegas, docentes e funcionários do Instituto, em especial do Bloco 2 térreo, pelo agradável convívio.

À FAPESP e ao CNPq, pelas bolsas concedidas.

S U M Á R I O

Summary.....	01
Resumo.....	03
Lista de abreviaturas.....	05
1. INTRODUÇÃO.....	06
1.1. Revisão bibliográfica.....	07
1.2. Objetivos.....	15
1.3. Considerações sobre HPLC.....	16
1.4. Referências bibliográficas.....	20
2. PARTE EXPERIMENTAL	25
2.1. Sínteses.	26
2.1.1. Reagentes e solventes empregados.....	26
2.1.2. Procedimentos.....	26
a. $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$	26
b. Monômeros $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2\text{L}_2]$	27
c. Polímeros $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2\text{L}]$	27
d. $[\text{RuCl}_2(\text{apz})_2]$	30
e. $[\text{RuCl}_2(\text{apz})_3]$	30
2.2. Técnicas e Instrumentação.....	32
2.2.1. Determinação de C, H e N.....	32
2.2.2. Espectros infravermelhos.....	32
2.2.3. Espectros Raman.....	32
2.2.4. ^1H RMN.....	32
2.2.5. Espectros eletrônicos.....	33
2.2.6. Estudos de HPLC.....	33
2.2.7. Medidas de voltametria cíclica.....	34
2.2.8. Espectroeletróquímica.....	35
2.2.9. Medidas de condutância.....	35
2.2.10. Fotoquímica.....	35
2.3. Estudos cinéticos do complexo de dmpz (P).....	36
2.3.1. Espectroscopia eletrônica.....	36

2.3.2.	HPLC.....	36
2.3.3.	Medidas de Condutância.....	36
2.3.4.	Voltametria Cíclica.....	36
2.4.	Investigação das espécies polinucleares.....	37
2.5.	Referências bibliográficas.....	38
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
3.1.	Caracterização do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$	40
3.1.1.	Espectro vibracional.....	40
a.	Vibrações do dmsO.....	40
b.	Vibrações do ligante N-heterocíclico.....	42
c.	Vibrações metal-ligante.....	47
3.1.2.	^1H RMN.....	55
3.1.3.	Espectro eletrônico.....	59
3.1.4.	Espectroeletrólítica.....	64
3.1.5.	Voltametria cíclica.....	67
3.2.	Caracterização da mistura $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$	70
3.3.	Caracterização dos demais compostos da série	
	$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$	78
3.3.1.	Separação dos isômeros por HPLC.....	78
3.3.2.	Espectros eletrônicos.....	85
3.3.3.	Voltametria cíclica.....	100
a.	Comportamento eletroquímico dos	
	complexos.....	100
b.	Correlações entre E_p e parâmetros	
	eletroquímicos de L.....	109
3.3.4.	Espectros infravermelhos.....	113
a.	Complexos com ligantes pirazínicos.....	113
b.	Complexos com ligantes piridínicos.....	115
c.	Complexo de N-mim.....	118

3.4. Estudo cinético do processo de aquação térmica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (P).....	127
3.4.1. Acompanhamento da cinética de saída da dmpz por espectroscopia eletrônica e HPLC.....	127
3.4.2. Acompanhamento da saída da dmpz e do dmsO por voltametria cíclica.....	134
3.4.3. Acompanhamento da cinética de saída do cloreto.....	135
3.4.4. Comentários.....	138
3.5. Resultados preliminares dos estudos sobre os processos de fotoquímica e de isomerização de ligante no $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$	142
3.5.1. Resultados preliminares da investigação do processo fotoquímico.....	142
3.5.2. Detecção do processo de isomerização do dmsO via método eletroquímico.....	145
3.6. Espécies polinucleares contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$	148
3.7. Compostos poliméricos.....	156
3.8. Considerações finais e perspectivas de trabalhos futuros	166
3.9. Apêndice.....	174
Apêndice 1 - Tabelas contendo as frequências vibracionais dos complexos e dos ligantes.....	174
Apêndice 2 - Determinação analítica de DMSO via método eletroquímico.....	188
Apêndice 3 - Dedução da expressão cinética para um processo bifásico que apresenta comportamento característico de processo monofásico.....	197
3.10. Referências bibliográficas.....	198

S U M M A R Y

Ruthenium(II) sulfoxides are compounds of great interest in oxidative catalysis and in chemotherapy. In order to contribute for the understanding of the chemistry and electronic structure of this class of compounds, it has been studied a series of $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2\text{L}_x]$ complexes, where $x = 1$ (polymeric compounds) or 2 (monomers) and $\text{L} = \text{N-heterocyclic ligands}$ (pyridine, pyrazine and imidazole derivatives).

The complexes were synthesized from $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$. A mixture of geometrical isomers was obtained in the monomeric products, consisting of two species, exhibiting *cis*-Cl,*cis*-S,*trans*-N and *cis*-Cl,*cis*-S,*cis*-N configurations. Microanalysis and spectroscopical data provided no information on the existence of the isomers. However, they were identified and characterized based on cyclic voltammetry and reversed-phase high performance liquid chromatography, by comparison with the 2,6-dimethylpyrazine derivative, which was isolated as a pure *trans*-N isomer as well as a mixture of isomers.

The dmsO ligand coordinates to Ru(II) by the sulfur atom ($\nu_{\text{S-O}}$: 1070 - 1100 cm^{-1}) in all the complexes.

Three $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{L}$ charge transfer bands (TC) are observed in the 290 to 450 nm region, as expected for a C_{2v} microsymmetry for both isomers. The band energies of the *cis*-N isomers are smaller than those of *trans*-N, showing that $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{L}$ π -backdonation is stronger when N-heterocyclic ligands exhibit *cis* configuration.

The redox potential values (E) are high (0,9 to 1,5 V vs ^{SHE} (EPH) in acetonitrile) due to the contribution of the $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{S-dmsO}$ π -backdonation to the HOMO stabilization.

Linear correlations between E and $\text{pK}_a(\text{L})$ can be observed for both isomers, exhibiting a decrease of the potentials with the increase in the σ -donor capability of L.

The correlation between E and TC band energies is also good showing that as the $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{L}$ π -backdonation decreases,

the E values decrease. TC band energies increase linearly with the pK_a of ligands.

The nature of N-heterocyclic ligand and their coordination are of great relevance to the stability, spectroscopic and electrochemical characteristics of the complexes. The *trans*-interactions are extremely important in this series, influencing the strength of the Ru(II)→ S-dmso and Ru(II)→ L π-backdonation. The dmso and L ligands are π-acceptors. The metal→ ligand π-backdonation is strengthened when the ligand is *trans* to chloride, which is π-donor, due to *trans*-cooperative interactions of the type: π-donor → Ru(II) → π-acceptor.

The sulfoxide is important for the stabilization of the π levels of the ruthenium ion. The weak coupling observed for the Ru and Fe metal(lic) centers in the polynuclear species formed between the [RuCl₂(S-dmso)₂(pyrazine)₂] complex and the [Fe(CN)₅]³⁻ ion is indicative of a decrease of the π-levels of Ru(II) with respect to those of the Fe(II) ions.

Another interesting aspect in the series of [RuCl₂(S-dmso)₂L₂] complexes is the occurrence of dissociative equilibria in the solution, due to the existence of three types of ligands. It was observed that the *trans*-N isomer of 2,6-dimethylpyrazine derivative undergoes thermal substitution, with preferential labilization of the N-heterocyclic ligand. Chloride ion is the most inert ligand in this complex.

R E S U M O

Os sulfóxidos de rutênio(II) apresentam grande interesse em catálise oxidativa e em química medicinal. Com o intuito de contribuir para um melhor entendimento do comportamento químico e da estrutura eletrônica desta classe de compostos, realizamos, neste trabalho, um estudo sistemático da série de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_2\text{L}_x]$, onde $x = 1$ (compostos poliméricos) ou 2 (monômeros) e $\text{L} =$ base N-heterocíclica (derivados de piridina, pirazina e imidazol).

Os compostos foram obtidos a partir do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$, sendo que nos produtos das sínteses dos monômeros, há formação de misturas dos isômeros geométricos *cis*-Cl, *cis*-S, *trans*-N e *cis*-Cl, *cis*-S, *cis*-N.

Os dados espectroscópicos e de microanálise não têm permitido detectar a existência destas misturas. Porém, com o auxílio conjunto das técnicas de voltametria cíclica e HPLC-fase reversa foi possível identificar e analisar os isômeros. A caracterização destes foi efetuada com base na comparação com o complexo de 2,6-dimetilpirazina, o qual foi isolado na forma *cis*-Cl, *cis*-S, *trans*-N pura, e também como mistura dos dois isômeros.

Em todos os derivados, o sulfóxido encontra-se coordenado via átomo de enxofre ao Ru(II) (ν_{SO} : 1070 a 1100 cm^{-1}).

Os isômeros apresentam três bandas de transferência de carga (TC) $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{L}$, na região de 290 a 450 nm, conforme esperado para microssimetria C_{2v} . As energias destas, no entanto, são menores para as espécies *cis*-N, evidenciando uma maior retrodoação- π $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{L}$ para os N-heterocíclicos em configuração *cis*.

Os valores de potenciais redox (E) são altos (0,9 a 1,5 V vs EPH, em acetonitrila) devido à contribuição da retrodoação- π $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{S}$ para a estabilização do HOMO nos complexos, sendo que os isômeros *trans*-N são mais facilmente oxidáveis do que os *cis*-N. Para ambos, existem correlações lineares entre E e $\text{pK}_a(\text{L})$, havendo uma diminuição do potencial com o aumento da

capacidade σ -doadora de L.

As correlações lineares entre E e as energias das bandas TC (Erc) também são boas, sendo observada uma diminuição no valor do potencial à medida que diminui a retrodoação- π Ru(II) $\rightarrow$ L. As energias das bandas TC são maiores para os ligantes que possuem maior pK_a, existindo também boa correlação linear entre Erc e pK_a para os dois isômeros.

O tipo de base N-heterocíclica e as posições ocupadas pelos diferentes ligantes (Cl⁻, dmsO e L) no "octaedro" determinam a estabilidade e o comportamento espectroscópico e eletroquímico dos complexos. As interações inter-ligantes, nesta série, são de extrema importância, influenciando as magnitudes das retrodoações- π Ru(II) $\rightarrow$ S-dmsO e Ru(II) $\rightarrow$ L. A retrodoação metal $\rightarrow$ ligante é fortalecida quando o receptor- π ocupa posição *trans* ao cloreto, que é doador- π , devido às interações *trans*- cooperativas do tipo: doador- $\pi \rightarrow$ Ru(II) $\rightarrow$ receptor- π .

O sulfóxido tem grande importância para a estabilização dos níveis π do rutênio. O fraco acoplamento existente entre os sítios metálicos Ru e Fe em espécies polinucleares formadas entre o [RuCl₂(S-dmsO)₂(pirazina)₂] e o íon [Fe(CN)₅]³⁻ comprova o abaixamento da energia dos níveis π do Ru(II) em relação aos do Fe(II).

Outro aspecto interessante na série [RuCl₂(dmsO)₂L₂] são as possibilidades de equilíbrios dissociativos em solução, devido à presença dos três tipos diferentes de ligantes. Verificou-se que o isômero *trans*-N de 2,6-dimetilpirazina sofre aquação térmica, com labilização preferencial do N-heterocíclico. O cloreto é o ligante mais inerte, sendo a sua saída precedida pela do dmsO.

LISTA DE ABREVIATURAS

dmsO = dimetilsulfóxido

pz = pirazina

bpz = 2,2'-bipirazina

pzAd = pirazinaamida

apz = 2-aminopirazina

dmpz = 2,6-dimetilpirazina

py = piridina

cpy = 4-cianopiridina

pymS = 4-carbometoxipiridina
(piridinametiléster)

tbpy = 4-terc-butilpiridina

4-bipy = 4,4'-bipiridina

N-mim = 1-metilimidazol
(N-metilimidazol)

1. I N T R O D U Ç A O

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O interesse pelos complexos de rutênio teve início na década de 70 motivado, principalmente, pelos estudos sobre catálise por compostos de coordenação¹. Desde então, os trabalhos acompanharam o notável desenvolvimento da química deste elemento, conforme pode ser visto na publicação de Seddon & Seddon², onde são listadas cerca de 4000 referências sobre o metal. A importância dos compostos de rutênio em processos de conversão de energia³, em bioinorgânica⁴ e em química medicinal^{2,5} também tem contribuído significativamente para o acelerado crescimento das pesquisas neste campo.

Uma das classes de complexos de rutênio que é especialmente interessante, apresentando importância do ponto de vista biológico⁵⁻⁷ e também catalítico^{8,9}, são os derivados contendo sulfóxidos como ligantes.

O diclorotetrakis(dimetilsulfóxido)rutênio(II), $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$, em particular, além de exibir potencialidade como agente anti-cancerígeno^{5,7}, pode atuar como catalisador na oxidação seletiva de tioéteres a sulfóxidos por oxigênio molecular^{8,9}. Somado a estas importantes aplicações, o composto apresenta ainda interesse em sínteses inorgânicas e tem sido amplamente empregado como precursor na obtenção de novos complexos de rutênio(II).

Apresentamos, a seguir, alguns pontos que julgamos relevantes para dar uma visão global dos estudos já realizados sobre os sulfóxidos de rutênio.

O $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ foi obtido pela 1ª vez, em 1971, por James et alii¹⁰, pela redução do $\text{RuCl}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ em dmsO, na presença de hidrogênio molecular, à temperatura de 80°C, por 2 horas. Dois anos depois, Wilkinson et alii¹¹ descobriram que o emprego do redutor H_2 não é necessário, sendo que o refluxo do $\text{RuCl}_3 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ em dmsO por 5 min, resulta na formação quantitativa do complexo. Foram estes últimos autores que descreveram o composto como sendo um atraente material de partida para a síntese de novos complexos de rutênio(II). Eles despertaram a

atenção para este "excelente" precursor obtendo derivados tais como:

A estrutura cristalina e molecular do diclorotetrakis (dimetilsulfóxido)rutênio(II) (figura 1.1), porém, só foi resolvida em 1975, por Mercer & Trotter¹².

FIGURA 1.1 Estrutura do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ ¹²

No complexo (figura 1.1), três moléculas de dmso coordenam-se ao rutênio através dos átomos de enxofre (*S*-dmso) e ocupam posições adjacentes na face triangular de um octaedro. Os ligantes cloretos, em configuração *cis*, estão em posições opostas às de dois dos átomos de enxofre e a sexta posição do octaedro é preenchida por uma molécula de dmso coordenada via átomo de oxigênio (*O*-dmso), a qual encontra-se em *trans* ao terceiro átomo de enxofre. A estrutura deste composto é um exemplo típico que evidencia o caráter ambidentado dos sulfóxidos¹³.

Um terceiro método para a obtenção do $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$ foi descrito por Bora & Singh¹⁴, em 1976. Os autores aqueceram (em banho-maria) uma solução de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em etanol contendo dmso, até que ocorresse a evaporação do solvente e a formação de cristais amarelos, de aspecto semelhante ao descrito nos trabalhos citados acima. Observaram, no entanto, que também existe a possibilidade de se obterem cristais de cor vermelha, dependendo das condições empregadas na síntese. Bora & Singh¹⁴ propuseram, com base em estudos de espectroscopia no infravermelho e de análise térmica, que o produto de cor vermelha é um isômero de ligação do amarelo (figura 1.1), no qual há menos do que três moléculas de *S*-dmso coordenadas ao rutênio(II).

O modo de coordenação de um ligante ambidentado a um determinado íon metálico depende do balanço de uma série de fatores, dentre os quais são importantes os fatores eletrônicos e estéricos^{13,15}.

O rutênio(II) é um íon mole e, portanto, deve preferir coordenar-se ao átomo de enxofre do dmso, que também tem características moles, do que ligar-se ao oxigênio, que é duro. No caso do $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$, a distribuição que combina dois ligantes *S*-dmso (receptores- π , de campo forte) em posições *trans* aos cloretos (doadores- π , de campo fraco) proporciona a ocorrência de interações *trans*-cooperativas, que contribuem para fortalecer as ligações Cl-Ru-(*S*-dmso) no plano da molécula. Já nas posições axiais, apesar de não haver

impedimento estérico para a entrada das moléculas de *S*-dmso, a presença de duas moléculas de características π -receptoras em configuração *trans*, geraria competição pelos elétrons π do íon metálico. É preferível então, do ponto de vista eletrônico, o rutênio manter uma molécula de características σ -doadoras, como o *O*-dmso, em posição *trans* ao terceiro *S*-dmso.

Vejamos, a título de comparação, como o dmso coordena-se a íons metálicos em outros complexos: o $[\text{Ru}(\text{dmso})_6]^{2+}$ possui três *S*-dmso e três *O*-dmso, sendo que os *S*-dmso estão em *trans* aos *O*-dmso (isômero facial)¹⁶. Já o $[\text{RuCl}_3(\text{dmso})_3]^-$ exibe estrutura *all S*-dmso¹⁶, onde os sulfóxidos ocupam posições *trans* aos cloretos; a inclusão da quarta molécula de dmso faz a estrutura do complexo aproximar-se da estrutura do $[\text{Pd}(\text{dmso})_4]^{2+}$ ¹⁷. Neste, o impedimento estérico não permite a formação do *all-S*-dmso, mas os efeitos eletrônicos contribuem para manter dois destes ligantes em configuração *cis*, com a demais moléculas de dmso coordenadas via *O*.

O tamanho do ligante também é importante na determinação da estrutura dos complexos contendo sulfóxidos. O $[\text{Pd}(\text{mbso})_4]^{2+}$, onde mbso = bis(3-metilbutilsulfóxido), por exemplo, possui apenas *O*-mbso¹², diferentemente do análogo de dmso. Os complexos $[\text{PdCl}_2(\text{dmso})_2]^{12}$ e $[\text{PtCl}_2(\text{dmso})_2]^{17}$ apresentam dois *S*-dmso em configuração *cis*, enquanto que no $[\text{PtCl}_2(\text{mbso})_2]^{17}$ os *S*-mbso estão em configuração *trans*. No caso dos complexos de rutênio, sulfóxidos de cadeias maiores do que o dmso, tais como, *n*-propil- e *n*-butil- sulfóxidos, estabilizam o metal na forma Ru(III), gerando complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{R}_2\text{SO})_3\text{Cl}_3]$, que possuem moléculas de sulfóxido coordenadas via *O* e *S*¹⁸.

Outro fator que pode afetar as características da coordenação é o tamanho do íon metálico. A diminuição de tamanho do Fe(III), em relação ao Ru(II), por exemplo, resulta num aumento considerável dos efeitos estéricos. No $[\text{FeCl}_2(\text{dmso})_4]^+$ todas as moléculas de dmso encontram-se coordenadas via *O* ao íon metálico^{12,17}.

Um comportamento curioso é apresentado pelo $[\text{RuBr}_2(\text{dmso})_4]^{19}$. Este, diferentemente do análogo de cloreto

(figura 1:1), possui os haletos em configuração *trans* e quatro moléculas de dmsO coordenadas via *S* ao Ru(II). A mesma estrutura é exibida pelo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{tetrametilenossulfóxido})_4]$ ¹⁸. Os fatores eletrônicos e estéricos não justificam as estruturas observadas nestes casos. Porém, a baixa solubilidade deste isômero pode estar favorecendo sua obtenção para o complexo de brometo²⁰.

O modo de coordenação das moléculas de sulfóxido, no caso especial do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$, confere ao complexo características que são extremamente importantes para a sua escolha como precursor na obtenção de novos complexos de Ru(II).

Uma destas características é a existência de um ponto lábil na molécula. O *O*-dmsO é o ligante que apresenta a maior labilidade, dissociando-se com relativa facilidade em solução aquosa¹⁷ para formar a espécie $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{H}_2\text{O})]$, o que propicia a ocorrência de reações de substituição no complexo. Esta labilização é acelerada na presença de bases¹⁷. Em soluções não aquosas envelhecidas²¹, outras espécies, tais como as formas isoméricas *cis*- $[\text{Ru}(\text{S-dmsO})_4\text{Cl}_2]$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{S-dmsO})_4\text{Cl}_2]$, aparecem em equilíbrio com o complexo de partida.

Outra característica importante é a resistência do composto à oxidação. A estabilidade dos complexos de rutênio que contêm sulfóxidos coordenados via átomo de enxofre está relacionada com as interações de retrodoação- π metal $\rightarrow$ *S*-dmsO, que dificultam a oxidação do íon metálico, produzindo uma elevação acentuada nos potenciais redox²²⁻²⁴.

São vários os trabalhos publicados na literatura que descrevem sínteses de novos derivados de rutênio(II) a partir do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$. A maioria deles está voltada principalmente para a produção de complexos mistos contendo dmsO e outros ligantes de interesse em catálise ou em química medicinal.

Taqui Khan et alii²⁵⁻²⁷, com o objetivo de obter complexos que possam ter aplicação como catalisadores, têm empregado ligantes derivados de arsina e fosfina. Os autores

sintetizaram complexos, tais como $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{AsPh}_3)_2]^{25}$, $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{DABA})]$, onde DABA = bis[2-(difenilarsino)etil] benzilamina²⁶ e $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{TPEA})]$, onde TPEA = tris[2-(difenilfosfino)etil]amina²⁷. Também nesta linha, Rodhes et alii²⁸, com o objetivo de obter complexos mistos contendo solvente, que possam abrir sítios vagos na esfera de coordenação e tenham importância do ponto de vista de reatividade e catálise, isolaram derivados com $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{EPh}_2)_3$, onde E = P ou As, como por exemplo o $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{AsPh}_2)_3)]$.

Com o interesse dirigido para aplicações em química medicinal, outros autores descrevem sínteses de derivados que contêm ligantes que apresentam propriedades biológicas, tais como: ligantes contendo grupos amida (por exemplo: $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{ABA})_2]$, onde ABA = 2-aminobenzamida²⁹, e $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{N-O})_2]$, onde N-O = 2-(benzamido)benzimidazol³⁰); quinazolonas substituídas (por exemplo: $[\text{Ru}(\text{dmsO})_2(\text{quinazolona})_2]^{31}$; adenina ($[\text{Ru}(\text{adenina})_2(\text{dmsO})_4]\text{Cl}_2$)⁷ e 6-mercaptopurina ($[\text{Ru}(\text{mp})_2(\text{dmsO})_3]\text{Cl}_2$)³².

Visando obter complexos que possam ter interesse no estudo de modelos de hemoproteínas, Marzin et alii³³ sintetizaram os complexos $[\text{Ru}(\text{TZ})(\text{dmsO})_2]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{TZ})(\text{dmsO})(\text{py})]^{2+}$, onde TZ = tetraazaporfirinogênio. Derivados do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}]$, onde L = ligantes diimínicos³⁴, também têm sido obtidos, com vistas à aplicações em processos de conversão de energia por complexos de rutênio.

Apesar das interessantes aplicações que os sulfóxidos de rutênio podem apresentar, a maioria dos trabalhos da literatura está voltada para a produção de novos derivados, restringindo-se a estudos de síntese e caracterização. Têm sido poucas as investigações para tentar elucidar o comportamento químico desta classe de complexos. Somente em artigos mais recentes (1987-89), publicados em paralelo ao desenvolvimento deste trabalho de Tese, é que emerge um interesse mais dirigido para o estudo da química dos sulfóxidos de rutênio em solução. Porém, o número de publicações

ainda é muito reduzido.

O $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ exibe potencialidade como agente biológico⁷, apresentando atividade anti-cancerígena semelhante à do complexo *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, o qual é empregado no tratamento de diversos tipos de tumores. Em solução aquosa, o $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ reage com o DNA formando complexos que estabilizam sua estrutura dupla-hélice^{35,36}. Do ponto de vista clínico, os complexos de rutênio podem apresentar vantagens, em relação aos de platina, por exibirem baixa toxicidade³⁵.

Apesar da importância medicinal do complexo ser conhecida desde os anos 70, só recentemente a atenção de alguns autores voltou-se para estudos sobre o seu comportamento químico em solução, visando compreender melhor sua atuação biológica.

Mestroni et alii³⁶ verificaram que a dissociação do ligante cloreto, após a labilização do *O*-dmsO, para gerar a espécie $[\text{RuCl}(\text{S-dmsO})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ é lenta, sendo que o estado final do equilíbrio entre esta espécie e o $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{H}_2\text{O})]$ é atingido após 3 horas à 37°C e, somente após 12 horas, à 25°C. A perda do segundo ânion não foi evidenciada mesmo após 7 dias, à 25°C. Os autores observaram que o equilíbrio é afetado pela concentração de íons cloreto, o que pode ter importância biológica, considerando-se o transporte passivo da droga através da membrana plasmática.

Estudos de reatividade em solução também estão sendo efetuados por James et alii^{37,38} para derivados do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ com ligantes nitroimidazólicos. Estes autores têm como objetivo principal obter complexos que exibam ação radiosensibilizadora sobre células hipoxicas cancerosas. Investigando sistemas do tipo $\text{Ru(II)}/\text{haletos}/\text{sulfóxido}/\text{nitroimidazol}$, eles isolaram o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(4\text{-nitroimidazol})_2]$, que possui estrutura *cis*-Cl, *cis*-S, *cis*-N e apresenta potencialidade como agente biológico. James et alii^{37,38} propõem que um dos fatores que podem contribuir para esta propriedade do complexo é a labilidade do cloreto que está em *trans* ao 4-nitroimidazol. Os autores verificaram que a perda deste ligante em solução aquosa é instantânea, ao

contrário do observado para o segundo cloreto, cuja dissociação não ocorre mesmo após 2 dias. A atividade biológica e o comportamento químico do sistema, no entanto, são dependentes da estrutura e dos tipos de ligantes utilizados. A mudança de dmsO para tmsO no complexo citado acima, por exemplo, faz aumentar a lipofilicidade do mesmo, dificultando sua coordenação ao DNA. Já a troca de cloreto por brometo afeta a labilidade dos ligantes em solução.

A importância do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ como catalisador na oxidação seletiva de tioéteres a sulfóxidos por oxigênio molecular foi descrita por Riley⁸, em 1983. A partir de então, alguns estudos têm sido realizados^{9,18,24,39-41} na tentativa de elucidar o mecanismo do processo catalítico. Simulando as condições da catálise, porém em ausência de O_2 , Riley et alii³⁹⁻⁴¹ isolaram várias espécies substituídas que se formam durante o processo, concluindo que a única (gerada *in situ*) que exibe atividade catalítica é o isômero *trans,trans,trans* do complexo bissubstituído $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$, onde L = tioéter. A influência estrutural, ou seja, do tipo de isômero geométrico formado com o substituinte tioéter, sobre a atividade catalítica, poderia explicar o melhor desempenho do *trans*- $[\text{RuBr}_2(\text{S-dmsO})_4]$, em comparação com o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$ ¹⁹.

Outro aspecto relevante da química do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$, que foi relatado recentemente por Mestroni et alii²⁰, é sua fotossensibilidade. O complexo isomeriza-se sob ação da luz, quando dissolvido em dmsO, gerando o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_4]$. O processo é reversível e o isômero *trans* transforma-se novamente no *cis* por aquecimento. Mestroni et alii²⁰ conseguiram isolar o isômero *trans* e prosseguem os estudos investigando as interações deste composto com componentes dos ácidos nucleicos, com vistas ao entendimento das propriedades biológicas exibidas por estes complexos^{42,43}.

1.2 OBJETIVOS

Apesar da relevância dos sulfóxidos de rutênio e das aplicações em catálise redox e como agentes biológicos, a maior parte dos trabalhos publicados na literatura^{10,11,14,25-34,44-47} tem se restringido à síntese e caracterização de diversos novos compostos. Do ponto de vista de estrutura e reatividade, aspectos básicos como velocidades de substituição de ligantes, potenciais redox, isomeria e interações inter-ligantes (efeitos *cis* e *trans*) permanecem praticamente desconhecidos.

Com o objetivo de contribuir para o melhor entendimento da estrutura, reatividade e comportamento químico dos sulfóxidos de rutênio, realizamos neste trabalho um estudo sistemático de compostos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_{4-x}\text{L}_x]$, onde L representa uma série de bases heterocíclicas nitrogenadas, tais como derivados piridínicos, pirazínicos e imidazólicos.

A escolha das bases N-heterocíclicas prende-se à possibilidade destas originarem grupos cromóforos, que servem de sonda estrutural, auxiliando em estudos espectroscópicos.

1.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE HPLC

A técnica de HPLC (High Performance Liquid Chromatography ou Cromatografia Líquida de Alto Desempenho) é utilizada já há muito tempo pelos químicos orgânicos. O reconhecimento de sua importância na separação de compostos inorgânicos, no entanto, ocorreu somente a poucos anos atrás. Seu emprego nesta área e, mais especificamente, no campo da química de coordenação ainda é muito restrito^{48,49}.

A grande inovação, que torna esta técnica especialmente importante para os químicos que trabalham com caracterização espectroscópica de complexos, na região do ultravioleta e visível, é a possibilidade de acoplamento de um detector *diode-array*⁵⁰ ao cromatógrafo a líquido. Este detector permite obter um registro rápido dos espectros eletrônicos das espécies eluídas numa ampla faixa de comprimentos de onda, dentro de qualquer intervalo de tempo, ou seja, para qualquer região dos picos cromatográficos.

Especificamente neste trabalho, a técnica de HPLC-fase reversa com o detector *diode-array* HP 8451-A, que permite efetuar a varredura espectral de 190 a 820 nm, mostrou-se potencialmente útil para a identificação de isômeros geométricos dos complexos investigados, conforme discutiremos adiante. Nesta seção, reservamos um espaço para apresentar algumas considerações sobre a técnica de HPLC, especialmente do tipo fase-reversa.

A cromatografia é um método de separação de misturas que baseia-se na migração diferencial dos constituintes através de uma coluna. O processo é governado pela distribuição dos componentes da mistura entre duas fases: a fase móvel e a fase estacionária. Estas devem ter naturezas diferentes e a substância que apresentar maior afinidade pela fase estacionária, em relação à fase móvel, ficará retida na coluna durante mais tempo.

A cromatografia líquida, em particular, começou a despertar grande interesse no final dos anos 60 e foi revolucionada, posteriormente, com o desenvolvimento da cromatografia de fase ligada^{51,52}.

Na fase quimicamente ligada, uma função orgânica é ligada covalentemente à superfície do material suporte, que é constituído de sílica-gel.

O desenvolvimento de materiais microparticulados (5-10 μm), totalmente porosos, que podem ser ligados quimicamente à sílica-gel, contribuiu para melhorar significativamente a eficiência das colunas, possibilitando ampliar o número de solventes que podem ser empregados, sem haver necessidade de longo período de espera para a saturação da fase móvel⁵⁰. Entre inúmeras vantagens, estas fases ligadas permitem trabalhar com colunas de alta estabilidade e grande eficiência, ter maior controle sobre seletividade e obter maior reprodutibilidade^{50,51}.

A cromatografia de fase ligada pode ser dividida em dois ramos principais:

- a) Cromatografia de Fase Normal - onde a fase estacionária é polar e a fase móvel apolar;
- b) Cromatografia de Fase Reversa - onde a fase estacionária é apolar e a fase móvel polar.

A cromatografia de fase reversa, bastante empregada nos dias de hoje (cerca de 70-80%)⁵¹, é a técnica ideal para a separação de compostos moleculares não-dissociados, apolares ou moderadamente polares.

A fase estacionária, neste caso, é constituída de um grupo alquílico que se liga à sílica, revestindo sua superfície com formação de uma cabeleira não-polar. A unidade orgânica pode ser um grupo octil (C-8), $-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$, ou um grupo octadecil (C-18), $-(\text{CH}_2)_{17}\text{-CH}_3$, o qual é ligado à superfície da sílica-gel via pontes de siloxano (figura 1.2).

FIGURA 1.2 Esquema de uma superfície de sílica-gel recoberta com grupos octil e octadecil, contendo silanóis protegidos com trimetilclorosilano⁵¹.

A fase estacionária com hidrocarbonetos ligados apresenta, além dos sítios apolares, que são os grupos alquílicos, sítios polares constituídos pelos silanóis residuais. Estes geralmente são bloqueados por reação com trimetilclorosilano (figura 1.2). Porém, tem sido demonstrado

que as fases que apresentam silanóis desprotegidos exibem maior seletividade em certas separações por HPLC-fase reversa⁵¹.

Estas colunas apresentam limitações quanto ao intervalo de pH. Eluentes de pH muito baixo (<2) podem atacar as ligações Si-C, enquanto que o uso de substâncias altamente básicas (pH > 8) pode acarretar dissolução da matriz de sílica.

Na escolha da coluna, além do tipo de fase ligada, são importantes: o comprimento e o diâmetro interno da coluna, o tamanho das partículas e o recobrimento da superfície.

Para a constituição da fase móvel os solventes mais utilizados em HPLC-fase reversa, são água e, os menos polares, metanol, acetonitrila e tetrahidrofurano. Estes, entre outras características essenciais para o uso em HPLC^{51,52}, apresentam baixa viscosidade e transparência no ultravioleta.

Na escolha da fase móvel é necessário levar em conta, principalmente, a solubilidade da substância a ser analisada. Esta deve ser totalmente solúvel no eluente empregado.

Outro fator que é preciso controlar durante a análise é a velocidade de fluxo. Esta deve ser tal que permita a melhor resolução no menor intervalo de tempo possível.

1.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. James, B.R. *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 4, 73 (1970)
2. Seddon, E.A. & Seddon, K.R. "The Chemistry of Ruthenium", Elsevier, Nova York (1984)
3. Sutin, N. & Creutz, C. *Pure Appl. Chem.*, 52, 2717 (1980)
4. Levine, L.M.A. & Holten, D. *J. Phys. Chem.*, 92, 714 (1988)
5. Monti-Bragadin, C.; Ramani, L.; Sawyer, L.; Mestroni, G. & Zasinovich, G. *Antimicrob. Agents and Chemotherapy*, 7, 825 (1975)
6. Farrell, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 6 331 (1982)
7. Farrell, N. & de Oliveira, G. *Inorg. Chim. Acta*, 66, L-61 (1982)
8. Riley, D.P. *Inorg. Chem*, 22(14), 1965 (1983)
9. Riley, D.P. & Shumate, R.E. *J. Am. Chem. Soc.*, 106(11), 3179 (1984)
10. James, B.R.; Ochiai, E. & Rempel, G.L. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7(8), 781 (1971)
11. Evans, I.P.; Spencer, A. & Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton*, (2), 204 (1973)
12. Mercer, A. & Trotter, J. *J. Chem. Soc., Dalton*, 2480 (1975)
13. Davies, J.A. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 24, 115 (1981)
14. Bora, T. & Singh, M.M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1815 (1976)

15. Espinoza R., R.L. "*Estudo das Interações do Benzotriazol (um inibidor de corrosão) com Aminocomplexos de Rutênio (II)/(III) e Pentacianoferrato (II)*" Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo (1985)
16. Davies, A.R.; Einstein, F.W.B.; Farrell, N.P.; James, B.R. & McMillan, R.S. *Inorg. Chem.*, 17(7), 1965 (1978)
17. Farrell, N. & de Oliveira, N.G. *Inorg. Chim. Acta*, 44, L 255 (1980)
18. Bora, T. & Singh, M.M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 2282 (1977)
19. Oliver, J.D. & Riley, D.P. *Inorg. Chem.*, 23(2), 156 (1984)
20. Alessio, E.; Mestroni, G.; Nardin, G.; Attia, W.M.; Calligaris, M.; Sava, G. & Zorzet, S. *Inorg. Chem.*, 27(23), 4099 (1988)
21. Barnes, J.R. & Goodfellow, R.J. *J. Chem. Research (S)*, 350 (1979)
22. Toma, H.E.; Malin, J.M. & Giesbrecht, E. *Inorg. Chem.*, 12(9), 2084 (1973)
23. Toma, H.E. & Creutz, C. *Inorg. Chem.*, 16(3), 545 (1977)
24. Riley, D.P. *Inorg. Chim. Acta*, 99, 5 (1985)
25. Taqui Khan, M.M. & Mohuiddin, R. *Polyhedron*, 2(12), 1247 (1983)
26. Taqui Khan, M.M. & Reddy, V.V.S. *Inorg. Chem.*, 25(2), 208 (1986)

27. Taqui Khan, M.M. & Rama Rao, E. *Polyhedron*, 7(1), 29 (1988)
28. Rodhes, L.F.; Sorato, C.; Venanzi, L.M. & Bachechi, F.
Inorg. Chem., 27(4), 604 (1988)
29. Ravindar, V.; Lingaiah, P. & Reddy, K.L. *Inorg. Chim. Acta*,
87, 35 (1984)
30. Satyarayama, T. & Reddy, K.V. *Proc.-Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, 99(4), 237 (1987) - apud *Chem. Abstract*, vol.108, 230911a.
31. Reddy, K.L.; Lingaiah, P. & Reddy, K.V. *Polyhedron*, 5(10), 1519 (1986)
32. Grigoratos, A. & Katsaros, N. *Inorg. Chim. Acta*, 108, 41 (1985)
33. Marzin, C. Tarrago, G.; Gal, M.; Zidame, I.; Hours, T; Lerner, D.; Andrieux, C.; Gampp, H. & Savéant, J.M.
Inorg. Chem., 25(11), 1775 (1986)
34. Akasheh, T.S.; Marji, D. & Al-ahmed, Z.M. *Inorg. Chim. Acta*, 141, 125 (1988)
35. Mestroni, G.; Zassinovich, G.; Alessio, E. & Bontempi, A.
Inorg. Chim. Acta, 137, 63 (1987)
36. Cauci, S.; Alessio, E.; Mestroni, G. & Quadrifoglio, F.
Inorg. Chim. Acta, 137, 19 (1987)
37. Chan, P.K.L.; Chan, P.K.H.; Frost, D.C.; James, B.R. & Skov, K.A. *Can. J. Chem.*, 66, 117 (1988)
38. Chan, P.K.L.; James, B.R.; Frost, D.C.; Chan, P.K.H.; Hu, H.L. & Skov, K.A. *Can. J. Chem.*, 67, 508 (1989)

39. Riley, D.P. & Oliver, J.D. *Inorg. Chem.*, 25(11), 1814 (1986)
40. Riley, D.P. & Oliver, J.D. *Inorg. Chem.*, 25(11), 1821 (1986)
41. Riley, D.P. & Oliver, J.D. *Inorg. Chem.*, 25(11), 1825 (1986)
42. Alessio, E.; Xu, Y.; Cauci, S.; Mestroni, G.; Quadrifoglio, F.; Viglino, P & Marzilli, L.G. *J. Am. Chem. Soc.*, 111(18), 7068 (1989)
43. Sava, G.; Pacos, S.; Zorzet, S.; Alessio, E. & Mestroni, G. *Pharmacol. Res.*, 21(5), 617 (1989)
44. Sarma, U.C.; & Poddar, R.K. *Polyhedron*, 7 (24), 2627 (1988)
45. Sarma, U.C. & Poddar, R.K. *Polyhedron*, 7 (18), 1737 (1988)
46. Sarma, U.C.; Sarma, K.P. & Poddar, R.K. *Polyhedron*, 7(18), 1727 (1988)
47. Hudali, H.A.; Kingston, J.V. & Tayim, H.A. *Inorg. Chem.*, 18(5), 1391 (1979)
48. Engelhardt, H. "*Practice of High Performance Liquid Chromatography - applications, equipment and quantitative analysis*", Springer-Verlag Berlin, Alemanha (1986)
49. Buchanan, B.E.; McGovern, E.; Harkin, P. & Vos, J.G. *Inorg. Chim. Acta*, 154, 1 (1988)
50. Cook, A.P.; Macleod, T.M.; Appleton, J.D. & Fell, A.F. *J. Chromatogr.*, 467(2), 395 (1989)

51. Simpson, G.F. "*Techniques in Liquid Chromatography*", John Wiley, Nova York (1982)
52. Parris, N.A. "*Instrumental Liquid Chromatography*", Elsevier, Nova York (1984)

2 . P A R T E
E X P E R I M E N T A L

2.1 SINTESSES

2.1.1 Reagentes e Solventes empregados

$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich);
 piridina (Merck);
 4,4'-bipiridina, 4-cianopiridina e 4-terc-butilpiridina (Aldrich);
 piridinametilester (destilado sob pressão reduzida, na presença de CaO);
 pirazina, aminopirazina, pirazinaamida, e 2,6-dimetilpirazina (Aldrich);
 bipirazina (sintetizado segundo método descrito na referência 1);
 dimetilsulfóxido (Carlo Erba);
 éter etílico (várias procedências - tratado² e purificado por destilação);
 etanol, clorofórmio e acetona (Merck)

2.1.2 Procedimentos

a) $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$

Sintetizamos o complexo de partida, diclorotetrakis (dimetilsulfóxido)rutênio(II), de acordo com dois métodos diferentes, (a1)³ e (a2)⁴ :

(a1) A uma suspensão de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em etanol, adicionamos dmso na proporção molar 1Ru:4,5dmso e aquecemos a mistura em banho-maria até evaporação quase total do solvente, obtendo um sólido avermelhado. Colocamos, então, mais etanol e dmso (0,1ml) e evaporamos novamente a mistura, repetindo este procedimento até resultar uma cor alaranjada. Reduzimos, por evaporação, o volume da solução, obtendo cristais amarelos. A mistura foi, então, filtrada e os cristais lavados com

etanol e deixados em dessecador sob vácuo.

Efetuamos várias sínteses empregando este procedimento, porém notamos variação na cor dos produtos obtidos. Os resultados de microanálise encontram-se na tabela 2.1 (sólidos A-G).

(az) Dissolvemos 1,0g de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em 5,0 ml de dmsu. Refluxamos a solução por aproximadamente 5 minutos e, posteriormente, reduzimos seu volume à metade, com auxílio de um roto-evaporador. Adicionamos, então, acetona e deixamos a solução na geladeira até ocorrer precipitação de um sólido amarelo. Filtramos, então, a solução, lavamos o sólido obtido com acetona, e depois éter, e o deixamos em dessecador sob vácuo (sólido H, tabela 2.1).

b) Monômeros: $[\text{RuCl}_2(\text{dmsu})_2\text{L}_2]$

Obtivemos os complexos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{dmsu})_2\text{L}_2]$ efetuando refluxo de 4-5 horas de soluções do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsu})_4]$ em clorofórmio contendo o ligante L (proporções molares 1Ru:8L), sob atmosfera de argônio. Evaporamos, depois, os solventes em roto-evaporador e lavamos os sólidos obtidos com éter etílico, ou éter + etanol (nos casos em que $\text{L} = \text{dmpz}$ (1 e 5) e N-mim). Posteriormente, deixamos os produtos em dessecador sob vácuo.

Para o complexo de dmpz, efetuamos várias sínteses empregando este método.

Os resultados de microanálise encontram-se nas tabelas 2.2 ($\text{L} = \text{dmpz}$) e 2.3 (demais compostos).

c) Polímeros: $[\text{RuCl}_2(\text{dmsu})_2\text{L}]_n$

Obtivemos os compostos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{dmsu})_2\text{L}]_n$ efetuando refluxo de 30-40 minutos de soluções do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsu})_4]$ em clorofórmio contendo o ligante L (proporções

TABELA 2.1 Resultados de Microanálise do
 $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$

sólido	aspecto-cor	% experimental	
		C	H
A	cristais amarelos	19,57	4,34
B	cristais amarelos	19,47	4,87
C	cristais amarelos + alaranjados	19,92	5,23
D	cristais amarelos + alaranjados	20,06	5,57
E	cristais amarelos	19,61	5,17
F*	cristais amarelos	19,57	4,94
		19,98	5,10
G	cristais laranja	19,88	5,01
H	pó amarelo	19,78	5,04

% teóricas: C = 19,83; H = 4,99 ;

* constituído de frações obtidas em duas sínteses.

TABELA 2.2 Resultados das sínteses do
 $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$

n°(cor)	partida (tab.2.1)	prop. molar Ru:L	% experimental		
			C	H	N
1 (amar)*	A	1:2,1	34,92	5,46	9,85
2 (amar)	B	1:8,8	34,87	4,86	10,13
3 (amar)**	C	1:8,5	35,05	5,18	10,24
4 (amar)	B	1:8,9	35,04	5,32	10,47
5 (amar)	E	1:9,3	35,37	5,57	10,73
6 (lar)***	H	1:9,0	35,32	5,37	10,60
7 (lar)***	H	1:9,0	34,95	5,67	10,32

% teóricas: C = 35,29; H = 5,18 ; N = 10,29;
 amar = amarelo, lar = cor de laranja;

* tempo de refluxo = 40 minutos;

** seco em estufa à vácuo à 55°C por 6 hs;

*** nas sínteses 6 e 7, as primeiras frações isoladas estavam impuras, com valores de microanálise discordantes dos teóricos. Os valores desta tabela correspondem às frações 2, obtidas dos filtrados das frações 1, que foram deixados em geladeira, até ocorrer precipitação. Os sólidos formados foram filtrados, lavados com éter e colocados em dessecador sob vácuo.

molares 1Ru:1L), sob atmosfera de argônio. Deixamos o solvente evaporar em roto-evaporador (L= pzAd e apz), ou lentamente sob atmosfera de argônio (bpz). Os resíduos das evaporações foram lavados com acetona-éter (pzAd), éter (bpz) ou etanol (apz), e deixados em dessecador sob vácuo. O composto de bpz foi, posteriormente, colocado em estufa à vácuo à 55°C por 9 h .

Os resultados de microanálise encontram-se na tabela 2.3.

d) $[\text{RuCl}_2(\text{apz})_2]$

Obtivemos este composto efetuando refluxo de várias horas (35 h) de uma solução aquosa contendo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$ (sólido A) e apz, em proporção molar 1Ru : 3apz , sob atmosfera de argônio. Evaporamos, então, o solvente em roto-evaporador e lavamos o resíduo com uma mistura de acetona e éter etílico. Obtivemos um sólido cor de vinho, o qual deixamos em dessecador sob vácuo (% teóricas: C=26,53; H=2,78; N=23,20; % experimentais: C=27,20; H=2,98; N=22,78)

e) $[\text{RuCl}_2(\text{apz})_3]$

Obtivemos este composto efetuando refluxo de 14 horas de uma solução aquosa contendo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$ (sólido A) e apz, em proporção molar 1Ru:8apz, sob atmosfera de argônio. Durante o refluxo já observamos a precipitação de um sólido marrom-avermelhado. A mistura foi, então, filtrada e o sólido obtido lavado com água, e depois etanol, e deixado em dessecador sob vácuo (% teóricas: C=31,39; H=3,28; N=27,55 ; % experimentais: C=31,47; H=3,30; N=27,73).

OBS: Nos dessecadores foi colocado o secante sílica-gel.

TABELA 2.3 Resultados de microanálise dos complexos derivados
 $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_x]$

complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ L (cor)	par- tida	%C		%H		%N	
		teor.	exp.	teor.	exp.	teor.	exp.
pz (vinho)	B	29,51	29,76	4,13	4,08	11,47	11,62
apz (lar)	B	27,80	29,33	4,28	4,18	16,21	15,16
py (1) (amar)	F	34,57	34,67	4,56	4,55	5,76	6,01
py (2) (amar)	H	34,57	34,70	4,56	4,77	5,76	5,40
4-bipy (verm)	B	45,00	45,04	4,40	4,26	8,75	8,66
tbpy (amar)	B	44,14	44,57	6,34	6,72	4,68	5,01
cpy (verm)	B	35,82	36,50	3,76	3,68	10,44	10,60
pymS (lar)	G	35,88	37,16	4,35	4,38	4,65	5,17
N-mim (amar)	G	29,27	29,23	4,50	5,43	11,38	10,60
$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}]_n$							
pzAd.1H ₂ O (vinho)	A	23,01	23,43	4,05	4,35	8,90	8,21
bpz (averm)	A	29,63	28,87	3,73	3,76	11,52	11,44
apz (averm)	A	22,70	22,70	4,05	4,24	9,93	10,06

2.2 TÉCNICAS E INSTRUMENTAÇÃO

2.2.1 *Determinação de C, H e N*

As porcentagens de C, H e N foram determinadas pelo laboratório de microanálises do IQ-USP.

2.2.2 *Espectros no infravermelho*

Registramos os espectros iv num espectrofotômetro PERKIN ELMER modelo 783.

Preparamos as amostras dos complexos em pastilhas de KBr (região de 4000 a 300 cm^{-1}) e, também, em suspensões em Nujol, colocadas entre janelas de CsI (1300 a 200 cm^{-1}) ou de KBr (1300 a 300 cm^{-1}). Para a região de mais baixa energia (600 a 200 cm^{-1}), empregamos amostras mais concentradas dos complexos em Nujol, entre janelas de CsI, deixando circular nitrogênio durante as varreduras.

Para os ligantes líquidos, empregamos a técnica de filme, entre janelas de KBr ou CsI, e para os sólidos, pastilhas em KBr, ou suspensões em Nujol e Fluorolube.

2.2.3 *Espectros Raman*

Registramos o espectro Raman do complexo de dmpz num instrumento JARREL-ASH, modelo 25.300. Colocamos a amostra sólida em capilar selado e empregamos como fonte de excitação um laser de criptônio de radiação 647,1 nm.

2.2.4 ^1H RMN

Registramos os espectros de ressonância nuclear magnética

num espectrofotômetro BRUCKER AC 80 (FT).

Para o complexo de $\bar{dmpz}$, empregamos uma solução 0,03M (recém-preparada) do sólido em D_2O (Aldrich) contendo álcool terc-butilico (Grupo Química) como padrão interno. Mantivemos a solução sob proteção da luz e registramos seu espectro imediatamente para evitar a ocorrência de processos dissociativos.

2.2.5 Espectros eletrônicos

Registramos os espectros de absorção num aparelho *diode-array* HEWLETT-PACKARD (HP), modelo 8451-A, de varredura rápida. Obtivemos espectros dos compostos em soluções, colocadas em cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1,0 cm; e também nos estados sólidos, em suspensões em Fluorolube, colocadas entre celas de quartzo de janelas soltas.

Efetuamos as decomposições dos espectros por análise de funções bigaussianas⁵, adaptada para a linguagem Lotus 1,2,3⁶.

2.2.6 Estudos de HPLC

Efetuamos os estudos de HPLC à temperatura ambiente, com o auxílio de um CROMATÓGRAFO à LÍQUIDO modelo CG -480C, ao qual acoplamos um detector *diode-array* HP 8451-A.

Como fase estacionária, utilizamos colunas de fase-reversa de dois tipos: ZORBAX C-8 (250mm x 4,6 mm), da Du Pont, ou LICHROART 125-4 (suporte = Lichrospher 100 RP-18), da Merck. Trabalhamos com eluição isocrática, empregando como fase móvel uma mistura de metanol-água na proporção 60:40 (v/v), a qual preparamos utilizando metanol de qualidade Merck (especial para cromatografia), e água desionizada. Sempre, antes do uso, submetíamos a mistura eluente recém-preparada à filtração e, posteriormente, desgaseificação em ultra-som.

Para as análises, empregamos soluções recém-preparadas dos

complexos em água desionizada, que foram submetidas à degaseificação e posterior pré-filtração em filtros (MILLIPORE) de diâmetro = $0,2\mu\text{m}$, sob proteção da ação da luz. O loop utilizado tem capacidade de $20\mu\text{l}$.

Registramos, em separado, os espectros das espécies eluídas, programando o HP para registros nos intervalos de tempo restritos aos picos cromatográficos de cada uma delas. Ao aparelho foi adaptada uma cubeta de quartzo de caminho óptico aproximadamente igual a $0,4\text{ cm}$.

2.2.7 Medidas de Voltametria Cíclica

Registramos os voltamogramas cíclicos com um equipamento modulado da PRINCETON APPLIED RESEARCH COORPORATION (PARC) contendo um potenciostato/galvanostato modelo 173, um programador universal modelo 175 e um registrador da HOUSTON INSTRUMENTS. O modelo da cela eletroquímica encontra-se descrito na referência 7.

Para trabalhos com solvente aquoso, empregamos:

- eletrólito suporte = KCl (Carlo Erba) $0,1\text{ M}$ em água;
- eletrodo de trabalho = disco de ouro ($A = 0,089\text{ cm}^2$);
- eletrodo de referência = Ag/AgCl (ORION RESEARCH) com solução interna de KCl $1,0\text{M}$ saturada com AgCl ($E = 0,22\text{ V vs EPH}$, 25°C)⁸, mergulhado num compartimento (CER) que contém a solução do eletrólito suporte e extremidade inferior terminada em capilar de Luggin-Harber;
- eletrodo auxiliar = platina helicoidal imersa num compartimento de vidro (CEA) que contém eletrólito suporte e extremidade inferior terminada em placa de vidro poroso sinterizado.

Para os trabalhos em acetonitrila, empregamos:

- eletrólito suporte = perclorato de tetraetilamônio (TEA) $0,1\text{M}$ em CH_3CN (MERCK). O TEA foi preparado segundo descrito na referência 8 e a acetonitrila foi seca com peneira molecular;
- eletrodo de trabalho = disco de platina ($A = 0,082\text{ cm}^2$);

- eletrodo de referência = Ag/AgNO_3 , constituído de um fio de prata imerso numa solução 0,01M de AgNO_3 (Carlo Erba - seco em estufa) em acetonitrila contendo TEA 0,1M ($E = 0,503 \text{ V vs EPH}, 25^\circ\text{C}$)⁸, colocado num tubo de vidro mergulhado no CER;
- eletrodo auxiliar = descrito acima.

As termostatizações foram efetuadas com auxílio de um banho termostatizador FORMA-TEMP Jr. (FORMA SCIENTIFIC).

2.2.8 Espectroeletroquímica

Para o registro das medidas espectroeletroquímicas, empregamos um potenciostato PARC modelo 173 acoplado ao HP 8451-A. A cela espectroeletroquímica constitui-se de uma cubeta retangular de quartzo de caminho óptico igual a 0,020 cm, adaptada a um eletrodo de trabalho transparente de ouro (minigrid), um pequeno eletrodo de referência de Ag/AgNO_3 e um fio de platina, utilizado como eletrodo auxiliar. Como eletrólito suporte, empregamos uma solução 0,1M de perclorato de tetraetilamônio em acetonitrila isenta de umidade.

2.2.9 Medidas de Condutância

Efetuamos as medidas de condutância com auxílio de um condutivímetro DIGIMED CD -21. A termostatização das amostras foi efetuada num banho termostatizador da HAAKE INSTRUMENTS.

2.2.10 Fotoquímica

Para os testes preliminares de fotoquímica empregamos como fonte de radiação uma lâmpada de mercúrio (HPL-N de 250W, Philips)⁹, colocada dentro de um balão de vidro espelhado, provido de uma abertura frontal. As amostras, foram colocadas num tubo de vidro espelhado contendo uma janela de quartzo.

2.3 ESTUDOS CINÉTICOS DO COMPLEXO DE DMPZ (P)

2.3.1 *Espectroscopia eletrônica*

Para o acompanhamento da cinética de aquação do complexo por espectroscopia eletrônica, empregamos uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ recém-preparada do mesmo em água desionizada. A amostra foi mantida termostatizada à temperatura de $43,8^{\circ}\text{C}$, com o auxílio de um banho termostatizador BLUE-M (ELECTRIC COMPANY-MAGNIWHIRL), sob proteção da ação da luz.

2.3.2 *HPLC*

Para o acompanhamento cinético por HPLC, preparamos uma solução estoque $2,9 \times 10^{-4} \text{ M}$ do complexo em água desionizada, a qual deixamos sob termostatização (banho BLUE-M) à $43,7^{\circ}\text{C}$. De tempos em tempos, retirávamos alíquotas de 2,5ml desta solução e injetávamos no cromatógrafo, tomando cuidado para que não ficassem expostas à luz durante a operação.

Como fase móvel, empregamos a mistura metanol-água 60:40 (v/v) e, como fase estacionária, a coluna LICHROART (C-18). Os cromatogramas foram registrados à temperatura ambiente, com velocidade de fluxo igual a 0,7 ml/min, no comprimento de onda de 210 nm.

2.3.3 *Medidas de condutância*

Para acompanhar a dissociação do cloreto medimos, em função do tempo, à 43°C , a variação da condutância de uma solução $1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ do complexo em água desionizada, protegida da ação da luz.

2.3.4 *Voltametria cíclica*

(a) Para a detecção da saída da dmpz e do dmsO, via

eletroquímica, efetuamos o seguinte procedimento: adicionamos 0,22 ml de uma solução 0,1M de aminopentacianoferrato(II) (preparada pela dissolução do sólido $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (vide apêndice 2) em água desaerada contendo NH_4OH $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$) a 3,0 ml de uma solução $3,4 \times 10^{-3}\text{M}$ do complexo de dmpz em KCl 0,1M. Acompanhamos, então, as intensificações dos picos voltamétricos dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Z}]^{3-}$, onde Z= dmpz ou dmso, registrando os voltamogramas de tempos em tempos, com borbulhamento de nitrogênio entre as varreduras. Trabalhamos à 39°C , mantendo a solução protegida da ação da luz.

2.4 INVESTIGAÇÃO DAS ESPÉCIES POLINUCLEARES

(a) Para o estudo cinético, deixamos reagir durante 2hs, sob atmosfera de argônio, 3,0 ml de uma solução aquosa $8,2 \times 10^{-5}\text{M}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{pz})_2]$ com 0,038 ml de uma solução 0,067M de aminopentacianoferrato(II) (proporção molar 1 Ru: 10 Fe). Adicionamos, então, 0,1ml de uma solução aquosa 0,225M de dmso (excesso de 100 vezes, em relação ao complexo de pz) e monitoramos o decaimento da banda do visível, à temperatura de $28,3^\circ\text{C}$, com o auxílio do espectrofotômetro HP 8451-A.

(b) Para o estudo eletroquímico, empregamos 3,15 ml de uma solução $3,6 \times 10^{-3}\text{M}$ do $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{pz})_2]$ em KCl 0,1M contendo ácido acético, a qual titulamos com uma solução 0,101 M de aminopentacianoferrato(II), utilizando uma seringa micrométrica GILMONT, de ultra-precisão.

(c) A solução 0,101M de aminopentacianoferrato (II) foi preparada pela dissolução do sólido $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (vide apêndice 2) em água desaerada contendo NH_4OH $1,0 \times 10^{-2}\text{M}$.

2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Crutchey, R.J. & Lever, A.B.P. *Inorg. Chem.*, 21, 2276 (1982)
2. Vogel, A.I. "*Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*", 4a.ed., Longmans, Londres (1978)
3. Bora, T. & Singh, M.M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1815 (1976)
4. Evans, I.P.; Spencer, A. & Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton*, (2) , 204 (1973)
5. Gold, H.S.; Rechsteiner, C.E. & Buck, R. P. *Anal. Chem.*, 48 (11), 1540 (1976)
6. Baras, E.M. "*Lotus 1-2-3 avançado*", trad. Ratto, M.C.S.R., McGraw Hill (1987)
7. Takasugi, M.S. "*Efeito de Solventes na Química dos Cianoferratos*", Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo (1984)
8. Sawyer, D.T. & Roberts Jr., J.L. "*Experimental Electrochemistry for Chemists*", John Wiley & Sons, Nova York (1974)
9. de Paoli, M.A. & Rodrigues, C.F. *Química Nova*, 1, 16 (1978)

3. R E S U L T A D O S
E
D I S C U S S A O

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]^*$

3.1.1 *Espectro vibracional*

O espectro vibracional do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ apresenta um grande número de bandas dos ligantes, com degenerescência accidental, o que torna difícil sua análise. Com base na comparação com os espectros da dmpz livre, do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ e do dmsO livre, efetuamos uma atribuição tentativa, a qual discutimos a seguir.

a. Vibrações do dmsO

A molécula de dmsO (figura 3.1), de estrutura piramidal, pertence ao grupo de ponto C_s e possui 24 vibrações fundamentais ($13A'$ e $11A''$) que são ativas no infravermelho e também no Raman¹.

FIGURA 3.1 Molécula de dmsO

Supondo que não haja mudanças na simetria local da molécula com a coordenação, podemos efetuar a atribuição das bandas que aparecem nos espectros dos seus complexos por comparação direta com o espectro do sulfóxido livre, que encontra-se discutido na literatura¹.

Vejamos inicialmente a atribuição para o $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$, onde o dmsO é o único ligante que apresenta bandas de absorção

* sólido obtido na síntese 2 (tabela 2.2)

no i.v. (figura 3.2).

A região de 3020 a 2920 cm^{-1} é característica das vibrações $\nu(\text{CH})$ dos grupos metilas.

As bandas que aparecem na região de 1435 a 1290 cm^{-1} correspondem às vibrações de deformação assimétrica e simétrica dos grupos metilas ($\delta(\text{CH}_3)$). Não há deslocamento apreciável, mas ocorre uma intensificação dos ombros em 1295 e 1410 cm^{-1} com a coordenação.

A banda correspondente ao estiramento da ligação S-O do dmsol livre (1040 cm^{-1}) desdobra-se no espectro do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsol})_4]$, originando bandas em 1105 e 1085 cm^{-1} e em 925 cm^{-1} (espectro em Nujol). As duas primeiras, que aparecem deslocadas para frequências maiores, quando comparadas ao sulfóxido livre, atribuímos ao $\nu(\text{SO})$ do S-dmsol e a última ao $\nu(\text{SO})$ do O-dmsol². A $\nu(\text{SO})$, entretanto, não é uma vibração pura, sendo que cerca de metade da sua energia potencial está associada ao rocking dos grupos metilas², o que dificulta, principalmente, a atribuição para o O-dmsol. As conclusões acima, contudo, são concordantes com as de Wilkinson et alii³; estes autores atribuíram as frequências $\nu(\text{SO})$ do S-dmsol e do O-dmsol às bandas observadas em 1120 e 1090 cm^{-1} e em 915 cm^{-1} , respectivamente, por comparação com o espectro do análogo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsol-d}_2)_4]$, por serem as únicas a não sofrerem deslocamento com a deuteração. Bora & Singh⁴ observaram as bandas $\nu(\text{SO})$ do S-dmsol e do O-dmsol, em 1125, 1095 cm^{-1} e 925 cm^{-1} , respectivamente.

A frequência da vibração $\nu(\text{SO})$ do S-dmsol é alta, comparada ao dmsol livre, indicando que a retrodoação metal-sulfóxido não é tão forte como no caso do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{dmsol}](\text{PF}_6)_2$ ², onde $\nu(\text{SO}) = 1045 \text{ cm}^{-1}$, por exemplo. Isto evidencia uma competição dos três S-dmsol pelos elétrons $d\pi$ do Ru(II), que faz diminuir a retrodoação- π $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{S-dmsol}$ no tetrakis(dmsol). A presença de bandas múltiplas na região desta vibração pode estar associada à não equivalência das moléculas de sulfóxido no complexo.

As bandas que aparecem em 1025 e 1015 cm^{-1} no espectro do

complexo e são encobertas pela $\nu(\text{SO})$ no caso do dmsó livre devem-se às vibrações de rocking dos grupos metilas ($\nu(\text{CH}_3)$). A região de 990 a 890 cm^{-1} também é característica de $\nu(\text{CH}_3)$.

As vibrações de estiramento assimétrico e simétrico das ligações CSC ($\nu_a(\text{CSC})$ e $\nu_s(\text{CSC})$), que encontram-se, respectivamente, em 695 e 665 cm^{-1} no espectro do dmsó, sofrem deslocamento para energias maiores no espectro do complexo ($\nu_a(\text{CSC}) = 722 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_s(\text{CSC}) = 680 \text{ cm}^{-1}$). Estas bandas são sensíveis à coordenação, uma vez que os comprimentos das ligações C-S podem ser afetados por mudanças na geometria da molécula, quando coordenada via átomo de enxofre².

A análise da região de baixa energia, característica das vibrações de deformação do esqueleto, é mais complicada devido à possibilidade de ocorrência de acoplamentos vibracionais. Nossa atribuição tentativa encontra-se na tabela 3.1.

No espectro do derivado $[\text{RuCl}_2(\text{dmsó})_2(\text{dmpz})_2]$ (figura 3.3), a banda $\nu(\text{SO})$ aparece em 1078 cm^{-1} , com ombro em 1095 cm^{-1} , caracterizando a coordenação do dmsó via átomo de enxofre. A $\nu(\text{SO})$ do *O*-dmsó está ausente neste caso, comprovando sua substituição pela dmpz.

A atribuição específica das demais bandas do sulfóxido para este complexo é dificultada pela superposição com bandas do *N*-heterocíclico. Efetuamos uma atribuição tentativa por região, supondo que as bandas do dmsó não sofrem deslocamentos apreciáveis em relação às do complexo de partida (tabela 3.1).

b. *Vibrações do ligante N-heterocíclico*

A molécula de 2,6-dimetilpirazina (figura 3.4) pertence ao grupo de ponto C_{2v} . Considerando apenas o anel aromático, são 18 as vibrações fundamentais ($7A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 6B_2$), das quais apenas as de simetria A_2 são inativas no infravermelho.

A estas 18 vibrações somam-se as vibrações dos grupos metilas e, também, aquelas que envolvem o anel e mais os grupos CH_3 (tabela 3.2)^{5,6}.

FIGURA 3.2 Espectros i.v. do dmsO líquido (a) e do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ (sólido B) (b) em KBr (—) e Nujol (---).

FIGURA 3.3 Espectros i.v. da dmpz líquida (a) e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ em KBr (b).

FIGURA 3.4 Molécula de dmpz

Com a coordenação ao Ru(II), não ocorrem mudanças na simetria local da molécula e, portanto, em termos de número de bandas, o complexo deve apresentar um espectro semelhante ao da dmpz livre.

A análise das bandas do N-heterocíclico, entretanto, é dificultada pela superposição com bandas do dmso. Efetuamos, também neste caso, uma atribuição tentativa por região, comparando o espectro do complexo com o espectro da dmpz livre, o qual encontra-se discutido no artigo de Ishibashi et alii⁵.

As regiões de maior degenerescência accidental com bandas do dmso são: de 1450 a 1410; 1290 a 1280; 1025 a 1100 e de 975 a 910 cm^{-1} .

Na região de 1600 a 1500 cm^{-1} , que é livre de vibrações do sulfóxido, observamos o aparecimento de duas bandas para o complexo derivado: em 1590 e em 1525 cm^{-1} . Estas são características das ligações C-C do anel aromático, podendo ser atribuídas, respectivamente, às vibrações ν_{8a} e ν_{8b} . A vibração ν_{8a} , de simetria A_1 , também aparece no espectro Raman do complexo (figura 3.5), em 1590 cm^{-1} .

Na região característica da vibração ν_{9a} , que corresponde ao $\beta(\text{CH})$, podemos observar a existência de três bandas para o complexo: 1170, 1155 e 1150 cm^{-1} . A segunda aparece também no seu espectro Raman, comprovando a simetria A_1 .

A atribuição da vibração de respiração trigonal do anel (ν_{12}) é dificultada pelo aparecimento de um grande número de bandas na região de 1050 a 800 cm^{-1} . Entretanto, como esta vibração é totalmente simétrica (A_1), aparece em 1017 cm^{-1} no

FIGURA 3.5 Espectro Raman do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$.

espectro Raman do complexo (figura 3.5), não mostrando deslocamento significativo em relação à dmpz livre (1020 cm^{-1} no Raman)⁵.

A atribuição da vibração ν_1 é dificultada no i.v., pelo aparecimento da ν_5 na mesma região (760 a 700 cm^{-1}). Entretanto, a ν_1 é fortemente intensificada no Raman, em 752 cm^{-1} .

A banda que aparece em 565 cm^{-1} no espectro i.v. e em 560 cm^{-1} no espectro Raman do complexo, atribuímos à vibração $\nu_{\alpha\alpha}$, correspondente ao $\beta(\text{anel})$.

A identificação das bandas que são sensíveis à coordenação é muito difícil neste caso, devido à superposição com bandas do dmsO, que impossibilitam identificar com precisão suas frequências.

As principais vibrações dos grupos metilas aparecem em 1375 cm^{-1} (deformação simétrica) e em 870 e 875 cm^{-1} (rocking).

c. *Vibrações metal-ligante*

A atribuição das bandas metal-ligante é mais difícil de efetuar, devido ao aparecimento de vibrações do retículo cristalino e possibilidade de acoplamentos vibracionais na região de baixa frequência.

O complexo de partida $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ apresenta três tipos de vibrações de estiramento metal-ligante, que correspondem às ligações Ru-O, Ru-S e Ru-Cl.

A banda de frequência 485 cm^{-1} (figura 3.6) que aparece no espectro do tetrakis(dmsO) corresponde ao $\nu(\text{Ru-O})$. A atribuição é concordante com a efetuada por Bora & Singh⁴ e a inexistência desta banda no espectro do derivado de dmpz comprova que ela envolve o grupo O-dmsO.

A banda correspondente ao $\nu(\text{Ru-S})$ aparece em 425 cm^{-1} para o complexo de partida. No espectro do derivado, sua identificação é dificultada, devido à presença de bandas múltiplas na região de 450 a 400 cm^{-1} , que resultam da

FIGURA 3.6 Espectros i.v. dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ (a) e $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (b) e da dmpz (c) na região de baixa frequência.

superposição com as bandas $\nu(\text{Ru-N})^{7,8}$.

As bandas do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ em 315 e 242 cm^{-1} devem-se às vibrações $\nu(\text{Ru-Cl})$. O aparecimento de duas bandas ativas no infravermelho, nesta região, evidencia a configuração *cis* dos cloretos no complexo^{8,9}. No derivado de dmpz, esta configuração é mantida, conforme comprovado pelo aparecimento das bandas $\nu(\text{Ru-Cl})$ em 320 e 225 cm^{-1} .

Com os cloretos em *cis*, são três as possibilidades estruturais (figura 3.7 a,b,e) para o complexo bissubstituído $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

FIGURA 3.7 Formas isoméricas possíveis para os complexos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2\text{L}_2]$.

TABELA 3.1 Atribuição tentativa das bandas dos espectros vibracionais dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ (A) e $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (B) e respectivos ligantes

			$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$				
dmso (líq.)	complexo (A)		dmpz (líq.)	complexo (B)		atribuição	
	KBr	Nujol		KBr	Nujol	Raman	
				3080vw			
				3065vw		$\nu(\text{CH})_{\text{dmpz}}$	
	3020vw		3040w	3020w		$\nu(\text{CH})_{\text{dmso}}$ $\nu(\text{CH})_{\text{dmpz}}$	
	3000sh			3000vw			
2980w				2980vvw			
			2960w	2955vvw			
	2920w		2930w	2915w			
2900w			2855vw	2850vvw			
			1590vw	1590m	1590m	1590w	ν_{8a}
			1565vw				
			1532s	1525s	1525vs		ν_{8b}
			1450m	1445mw			$\nu_{19a};$
1435m							$\delta_a(\text{CH}_3)$
	1425m	1425mw					$\nu_{19b};$
			1415vs	1410s	1415s		$\delta_s(\text{CH}_3)$
1405m	1405m	1400mw			1405s		
			1378ms	1375mw			def.sim. $(\text{CH}_3)_{\text{dmpz}}$
1330sh							
1308w	1310mw	1305mw	1310vw	1310vw	1307mw		$\nu_{14};$
1290sh	1295mw	1295mw		1292w	1290m		$\delta_s(\text{CH}_3)$
			1280m	1285sh			
			1255vs	1250m	1250ms		ν_3
			1192vw				
				1170m	1170s		$\nu_2; \nu_{9a};$
			1160s	1155m	1160ms	1155m	
				1150m	1150ms		
	1100vs	1105s		1095s	1095vs		$\nu(\text{SO}) \text{ S-}$
	1085sh	1085vs		1078vs	1077vs		
1040s							$\nu(\text{SO})$

cont/ tabela 3.1

dmso (líq.)	complexo (A)		dmpz (líq.)	complexo (B)		atribuição	
	KBr	Nujol		KBr	Nujol	Raman	
	1025s	1025ms	1030sh	1025sh	1030vs		] $\rho(\text{CH}_3)$; ν_{12}
		1010vs	1020s	1010s	1015vs	1017w	
	985m	988m					] $r(\text{CH}_3)$; ν_{20b} ;
	972w	970mw	975vw	975w	980w		
952m				958w	960w		
				950sh	950sh		
			935m	938w	940vw		] $\nu(\text{SO})$ O-
	935s	925s					
930sh				925sh	925sh		] $r(\text{CH}_3)$
				918vw	920w		
					910m		
895vw				875w	875w		] ν_1 ; ν_5
			862m	870w	870w		
						752s	
			745m	738vw	738mw		] $\nu_a(\text{CSC})$
				732vw	730vw		
695m	722mw	720*		718m	720*	715vw	ν_1
			708w				$\nu_s(\text{CSC})$
665w	680m	680m		678m	680ms	675w	] ν_{ob} ; ν_{oa}
			570w	565vw	560w	560w	
				515vw	510w	516vw	$\nu(\text{Ru-O})$
	485vw	482mw					] $\nu(\text{Ru-S})$ $\nu(\text{Ru-N})$ ν_{16b} ν_{18a}
		450w	445s	450sh	450m		
	430ms			435mw	435sh	430w	
		425ms		420m	420m		
			415vw			410w	
382m	395mw	390mw		385w	382m		] $\delta(\text{SO})$
	365w	370vw				375vvw	
335m		345w		340w	335ms		] $\nu(\text{Ru-Cl})$ $\gamma(\text{SO})$
				325mw	320sh	320w	

cont/ tabela 3.1

dmso (líq.)	complexo (A)		dmpz (líq.)	complexo (B)		atribuição	
	KBr	Nujol		KBr	Nujol	Raman	
		315w					
305w		305sh					
		292vw		295vw	295w		$\delta(\text{CSC})$
			280vvw	280vw			ν_{15}
		270sh		265vvw	268w		
		250mw					$\nu(\text{Ru-Cl})$
		242mw					ν_{10a}
			230vvw	225m	225m		

*superposta à banda do Nujol;

w = fraca; vw = muito fraca; vvw = muitíssimo fraca;

m = média; mw = média-fraca; ms = média-forte;

s = forte; vs = muito forte; vvs = muitíssimo forte;

sh = ombro ; br = larga.

TABELA 3.2 Vibrações da 2,6-dimetilpirazina^{5,6}

A ₁	A ₂	B ₁	B ₂
<i>Vibrações do anel</i>			
$\nu_{13} = \nu(\phi-H)$	$\nu_{17a} = \gamma(CH)$	$\nu_5 = \gamma(CH)$	$\nu_{7b} = \nu(\phi-H)$
$\nu_{8a} = \nu(anel)$	$\nu_{16a} = \gamma(anel)$	$\nu_4 = \gamma(anel)$	$\nu_{8b} = \nu(anel)$
$\nu_{19a} = \nu(anel)$		$\nu_{16b} = \gamma(anel)$	$\nu_{19b} = \nu(anel)$
$\nu_{9a} = \beta(CH)$			$\nu_{14} = \nu(anel)$
$\nu_{12} = \beta(anel)$			$\nu_3 = \beta(CH)$
$\nu_1 = \nu(anel)$			$\nu_{6b} = \beta(anel)$
$\nu_{6a} = \beta(anel)$			

<i>Vibrações dos grupos metila</i>			
$\nu(CH)$ sim	wag.(CH ₃)= ν_{10a}	def.(CH ₃)deg	$\nu(CH)$ sim
def.(CH ₃)sim	tor.($\phi-CH_3$)	r(CH ₃)	$\nu(CH)$ assim
$\nu(\phi-CH_3)=\nu_2$		wag.(CH ₃)= ν_{11}	def.(CH ₃)deg
r(CH ₃)			def.(CH ₃)sim
bend.(CH ₃)= ν_{18a}			$\nu(\phi-CH_3)=\nu_{20b}$
			bend.(CH ₃)= ν_{15}

def. = deformação; sim = simétrico; assim = assimétrico;
 bend = *bending*; wag. = *wagging*; tor. = *torsão*; deg = degenerado.

3.1.2 Espectros de ^1H RMN

Apresentamos na figura 3.8 o espectro de ressonância nuclear magnética de próton do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ e na tabela 3.3 os deslocamentos químicos observados para o complexo e respectivo ligante e, também, para o $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$.

TABELA 3.3 Deslocamentos químicos (ppm), em relação ao TMS*

composto	atribuição		
	CH_3 (dmpz)	CH_3 (dmsO)	H (N-heter.)
dmpz	2,38		8,15
$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$	2,42	3,23	8,58
$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$		2,67**	
		3,30	
		3,35	
		3,43	

* obtidos, somando-se 1,20 ppm aos deslocamentos medidos em relação ao terc-butanol;

** pico característico de dmsO livre².

O complexo de dmpz apresenta três singletes: em 2,42, 3,23 e 8,58 ppm, com relação de intensidades igual a 3:3:1, respectivamente.

O primeiro (2,42 ppm), deve-se aos prótons dos grupos metilas dos ligantes N-heterocíclicos. Este pico não sofre

deslocamento apreciável, em relação aos grupos CH_3 da dmpz livre ($\Delta = 0,04$ ppm), o que indica que os prótons dos substituintes não são muito sensíveis à coordenação do ligante ao Ru(II) . A existência de um único sinal evidencia a equivalência para os quatro grupos CH_3 das moléculas de dmpz no complexo.

O pico em 3,23 ppm é característico dos prótons dos grupos metilas do dmso coordenado. Estes são afetados pela coordenação, havendo uma desblindagem em relação ao dmso livre (2,67 ppm). A magnitude do deslocamento químico ($\Delta = 0,56$ ppm) é menor do que a esperada ($1,0$ ppm)² para uma coordenação via átomo de enxofre ; porém, deslocamentos semelhantes foram observados para os complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{dmso}]^{2+}$ (0,55 ppm)¹⁰ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{dmso})]^{3-}$ (0,53 ppm)¹¹, que possuem dmso coordenado via S aos íons metálicos.

Devido à proximidade do centro metálico, há uma diminuição da densidade eletrônica ao redor do átomo de S, com propagação dos efeitos indutivos. O efeito sobre a ligação σ C-S é considerável, causando desblindagem dos prótons dos grupos metilas, o que faz deslocar seus sinais para campo mais baixo. Os efeitos da retrodoação- π $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{S}$, no entanto, atuam em sentido oposto, contribuindo para o aumento da densidade eletrônica ao redor de S¹⁰. Efeitos de anisotropia paramagnética e diamagnética também podem afetar o deslocamento¹⁰, porém a avaliação da contribuição efetiva de cada um deles é difícil.

Para o $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$, os deslocamentos químicos ($\Delta = 0,63$; 0,68 e 0,76 ppm) em relação ao dmso livre são maiores, evidenciando uma retrodoação- π $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{S}$ menor, em comparação com o derivado de dmpz. Isto resulta da maior competição dos S-dmso pela densidade eletrônica π do íon metálico no tetrakis(dmso). O aparecimento de três picos indica a não equivalência dos sulfóxidos no complexo de partida¹², diferentemente do observado para o derivado de dmpz. A presença do singlete em 2,67 ppm, característico de dmso livre, comprova a dissociação do O-dmso em solução para o complexo de partida.

Os prótons dos anéis aromáticos dos ligantes N-heterocíclicos deslocam-se para campo mais baixo ($\Delta = 0,43$ ppm) com a coordenação. A desproteção destes deve-se, principalmente, à diminuição da densidade eletrônica no anel aromático, causada pelos efeitos indutivos da carga positiva do íon metálico¹⁰. Porém, também neste caso, a retrodoação- π $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{L}$ pode atuar no sentido oposto, contribuindo para o aumento da densidade eletrônica ao redor dos prótons aromáticos¹⁰, sendo difícil prever a magnitude do deslocamento em virtude da coordenação. O aparecimento de um único sinal para os quatro prótons indica a equivalência destes no complexo, evidenciando uma configuração *trans* para os N-heterocíclicos (figura 3.9 a).

Se as duas moléculas de dmpz estivessem em *cis* (figura 3.9 b), apareceriam três picos de próton aromático com intensidades relativas de 2:1:1.

Com base nos resultados obtidos a partir dos dados de espectroscopia vibracional e de ^1H RMN, concluímos que o complexo de dmpz possui estrutura *cis*-Cl, *cis*-S, *trans*-N (figura 3.7 b). Esta estrutura é compatível com o comportamento cinético do complexo, que discutiremos na seção 3.4.

FIGURA 3.8 Espectro de ^1H RMN do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$.

FIGURA 3.9 Estruturas *trans*-N (a) e *cis*-N (b) - posições dos H (aromáticos).

3.1.3 Espectro eletrônico

Comparemos os espectros dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{dmpz})_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$ (figura 3.10).

O $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$ apresenta apenas duas bandas pouco intensas na região do visível (304 nm ($\epsilon = 211 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 353 nm ($\epsilon = 442 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)), que são características de transições d-d¹³. Estas bandas encontram-se deslocadas para a região de maior energia, quando comparadas às bandas do complexo dissolvido em dmso (315 e 362 nm)¹⁴, indicando a labilização do O-dmso em água. O complexo possui ainda uma banda em 230 nm ($\epsilon = 12.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), que atribuímos à transição interna do ligante sulfóxido.

O espectro do derivado de dmpz, apresenta quatro bandas intensas na região de 250 a 500 nm (tabela 3.4).

TABELA 3.4 Valores de λ máximos, energias e absortividades molares do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{dmpz})_2]$

bandas	em solução			sólido	
	λ (nm)	E (kK)	$\epsilon \times 10^{-3} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	λ (nm)	E (kK)
1	294	34,01	9,40	288	34,72
2	326	30,67	1,37	326	30,67
3	370	27,03	1,04	370	27,03
4	420	23,81	0,66	423	23,64

A banda de maior ϵ , em 294 nm no espectro do complexo em solução, deve-se à transição interna (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ do N-heterocíclico, sofrendo deslocamento batocrômico com a coordenação (IL da dmpz em água: $\lambda = 275 \text{ nm}$).

As demais bandas correspondem às transições de

FIGURA 3.10 Espectros eletrônicos dos complexos:
 $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_4]$
 ($1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, em água) (a)
 e
 $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{dmpz})_2]$
 ($7,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, em água) (b)
 e no estado sólido (c).

transferência de carga (TC) dos orbitais $d\pi$ do Ru(II) para os orbitais $p\pi^*$ do N-heterocíclico. Estas bandas são sensíveis ao ligante substituinte (L), conforme mostraremos adiante (seção 3.3.2), e encobrem as bandas d-d.

O aparecimento de três bandas TC é concordante com o previsto pelo modelo de Day & Sanders¹⁵ para complexos que apresentam microsimetria C_{2v} .

No complexo, cuja estrutura é *cis-Cl, cis-S, trans-N*, o eixo z, que é o de maior simetria, passa entre os ligantes. Esta disposição não coincide com a do eixo z do octaedro (que contém os ligantes), tornando-se necessário redefinir a notação orbital. O novo sistema de eixos é mostrado na figura 3.11 a.

A correspondência entre os orbitais d do octaedro e os do grupo de ponto C_{2v} é a seguinte:

<i>octaedro</i>	<i>C_{2v}</i>
d_{xy}	$d_{z^2-y^2}$
d_{xz}	d_{xz}
d_{yz}	d_{xy}
d_{z^2}	d_{x^2}
$d_{x^2-y^2}$	d_{yz}

Nesta nova orientação, os orbitais π (t_{2g} , no octaedro), que apontam entre os ligantes, são: $d_{z^2-y^2}$, d_{xz} e d_{xy} ; e os orbitais σ (e_g , no octaedro), que apontam diretamente para os ligantes são: d_{x^2} e d_{yz} .

As simetrias dos novos orbitais π , deduzidas com o auxílio da tabela de caracteres¹⁶, são as seguintes:

$$a_1 \quad ; \quad a_2 \quad ; \quad b_1 \\ (d_{z^2-y^2}) \quad (d_{xy}) \quad (d_{xz})$$

Estes orbitais π do íon metálico podem interagir com os orbitais $p_z(\pi)$ (de baixa energia, desocupados) dos ligantes L, que, neste grupo de ponto, transformam-se de acordo com as simetrias $a_1(\chi)$ e $b_1(\psi)$ ^{15,17}.

Com base nas restrições de simetria¹³ e no diagrama qualitativo de orbitais moleculares (figura 3.11 a), é possível prever quatro bandas permitidas ($a_1 \rightarrow a_1^*$; $b_1 \rightarrow b_1^*$; $b_1 \rightarrow a_1^*$ e $a_2 \rightarrow b_1^*$) e uma banda proibida ($a_2 \rightarrow a_1^*$) para o complexo.

As bandas TC₁ e TC₂ (figura 3.10) devem-se às transições $d_{z^2-y^2}(a_1) \rightarrow a_1^*$ e $d_{xz}(b_1) \rightarrow b_1^*$, que são totalmente permitidas. As bandas são intensas, pois os orbitais envolvidos na transição pertencem à mesma representação de simetria no grupo de ponto C_{2v} , resultando numa integral de recobrimento não nula¹⁵.

Para a banda TC₃, menos intensa, há duas possibilidades de atribuição. A transição $d_{xz}(b_1) \rightarrow a_1^*$ teria energia maior do que a $b_1 \rightarrow b_1^*$ e, portanto, pode ser descartada. A outra, $d_{xy}(a_2) \rightarrow b_1^*$, apesar de ser permitida por simetria, envolve orbitais ortogonais.

Como o momento de transição é dado¹⁵ por:

$$\langle \phi^0 / Q / \phi^1 \rangle = Q_{da} + \lambda_{da} (Q_{aa} - Q_{dd}) ,$$

onde: d = doador; a = receptor;

$$\lambda_{da} = -\beta_{da} / E_{rc}; \quad Q = e r;$$

$$\beta_{da} = \langle \phi_d / H / \phi_a \rangle = \text{integral de ressonância},$$

a ortogonalidade dos orbitais implica numa contribuição nula, ou quase nula, via termos de ressonância, para a integral de recobrimento. Isto torna a banda TC₃ desfavorecida, resultando numa diminuição de intensidade da mesma¹⁵.

O número de bandas de absorção¹⁸, neste caso, não seria conclusivo para distinguir se os N-heterocíclicos estão em configuração *trans* ou *cis*. Para ambas a microsimetria do complexo, com relação aos orbitais π da $dmpz$ é a mesma (C_{2v}), sendo também esperado o mesmo número de bandas no espectro eletrônico (figura 3.11 b).

A existência de três bandas de transferência de carga

FIGURA 3.11 Sistemas de eixos adotados e diagramas qualitativos de orbitais moleculares (O.M.) com possibilidades de transições nos sistemas π dos isômeros *trans-N* (a) e *cis-N* (b).

também foi observada para a série de trifenilfosfinas de rutênio do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-heterocíclico})_2]^8$. Esta série também possui microsimetria C_{2v} , com respeito aos orbitais π dos L que estão em configuração *cis*, apresentando diagrama de O.M. semelhante ao da figura 3.11 b. A atribuição efetuada no caso foi comprovada pela técnica de Raman Ressonante^{8,19}, com o auxílio da qual verificou-se que: para as bandas TC1 e TC2 há uma intensificação dos modos de vibração que estão diretamente associados com o anel aromático, enquanto que para a TC3 são intensificados os modos de torção e deformação do anel, os quais podem contribuir para a superposição angular dos orbitais que interagem fracamente¹⁹.

Analisando a figura 3.10 c, constatamos que o espectro eletrônico do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ no estado sólido é muito semelhante ao espectro do complexo dissolvido em água. Isto fornece evidências de que o complexo mantém sua identidade numa solução recém-preparada e protegida da ação da luz.

3.1.4 Espectroeletróquímica

Na figura 3.12 mostramos o comportamento espectroeletróquímico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ em acetonitrila.

O Ru(II) é totalmente oxidado a Ru(III) quando submetido a um potencial de 1,30 V (vs EPH), ocorrendo o desaparecimento das bandas TC Ru(II) $\rightarrow$ N-heterocíclico e a intensificação de três novas bandas.

A banda de maior energia (41,70kK) da espécie oxidada, atribuímos à transição de transferência de carga $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Ru(III)}$ ¹³. As outras duas, que são intensificadas na região de comprimento de onda acima de 350nm, atribuímos à transições TC N-heterocíclico $\rightarrow$ Ru(III).

A banda IL $\pi \rightarrow \pi^*$ da dmpz apresenta energia (34,01kK)

FIGURA 3.12 Variações espectroeletroquímicas do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ ($2,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ em CH_3CN).

semelhante à da espécie reduzida.

O processo é reversível, havendo regeneração da espécie reduzida quando o potencial é abaixado novamente.

3.1.5 Voltametria cíclica

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (estrutura *cis*-Cl, *cis*-S, *trans*-N), apresenta um pico anódico intenso de potencial (E_{pA}) igual a 1,29 V (vs EPH, em CH_3CN), com retorno catódico (E_{pC}) em 1,19 V (figura 3.13).

O valor do potencial anódico não varia significativamente com a velocidade de varredura, caracterizando um processo monoeletrônico reversível²⁰.

A separação entre os picos catódico e anódico varia de 70 a 100mV com o aumento da velocidade de varredura. Este valor é maior do que o esperado para um processo monoeletrônico reversível (59mV/s, 25°C). O desvio, no entanto, pode ser devido às condições experimentais ou ao próprio arranjo da cela eletroquímica.

As relações $i_{\text{pC}}/i_{\text{pA}}$, calculadas pelo método de Nicholson²¹ para linhas-bases não bem definidas, são próximas de 1,0 para as três velocidades (0,97 para 100mV/s; 0,95 para 50mV/s e 0,93 para 20mV/s), evidenciando que o processo é controlado principalmente pela difusão das espécies eletroativas.

O potencial de meia onda ($E_{1/2}$) do complexo, calculado a 85,87% da corrente de pico anódico, é igual a 1,25V, sendo muito próximo do valor de $(E_{\text{pC}} + E_{\text{pA}})/2$, que é 1,24V.

O potencial redox do par $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$ neste complexo é alto, semelhantemente ao observado para outros compostos de Ru(II) e dmsO ^{11,22}. O *S*- dmsO atua como forte receptor- π quando coordenado ao Ru(II) , sendo que as interações de retrodoação- π metal $\rightarrow$ sulfóxido contribuem para a estabilização do HOMO (orbital ocupado de maior energia do complexo), dificultando a oxidação do íon metálico.

A introdução do ligante *N*-heterocíclico contribui para o abaixamento do valor do potencial do derivado de dmpz , em relação ao tetrakis (dmsO), $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ ($E_{\text{pA}} = 1,70\text{V}$ vs EPH, irreversível, em CH_3CN).

A importância do efeito da estequiometria sobre o

FIGURA 3.13 Voltamograma cíclico do complexo
 $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ ($\approx 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ em CH_3CN).

potencial redox do par Ru(II)/Ru(III) foi mostrada para derivados contendo tioéter, do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_{4-x}(\text{tioéter})_x]^{23}$. A substituição das moléculas de dmso por tioéter faz abaixar o potencial redox : o tetrakis($\text{S}(\text{CH}_3)_2$), por exemplo, é relativamente fácil de ser oxidado ($E_{1/2} = 0,61\text{V}$ vs EPH, em CH_2Cl_2), em comparação com o tetrakis(dmso) ($E_{1/2} = 1,55\text{V}$ vs EPH, em CH_2Cl_2); já o $E_{1/2}$ do complexo misto $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_3(\text{S}(\text{CH}_3)_2)]$ tem valor intermediário ($0,85\text{V}$ vs EPH, em CH_2Cl_2).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MISTURA $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ *

A amostra $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (M), onde (M) = mistura, apresenta comportamento eletroquímico diferente do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (discutido na seção anterior, o qual passamos a denominar (P), sendo (P) = puro), exibindo dois picos anódicos intensos (figura 3.14), que evidenciam a existência de duas espécies (A e B) predominantes em solução.

As intensidades de corrente dos picos anódicos são semelhantes, dando indícios de que a porcentagem de cada espécie nas soluções em acetonitrila é de ~ 50%.

O E_p do par redox $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$ da espécie B (1,28 V vs EPH, em CH_3CN) (figura 3.14) é coincidente com o E_p do complexo (P) (figura 3.13). A espécie A, entretanto, exibe potencial mais elevado ($E_p = 1,43$ V vs EPH). Os potenciais anódicos não variam com a velocidade de varredura.

A origem dos picos de menor intensidade, que aparecem abaixo de 1,1 V, é discutida na seção 3.5.

Para comprovar a existência de duas espécies (A e B) no sólido (M) e de apenas uma espécie no sólido (P), empregamos a técnica de HPLC-fase reversa. Verificamos que o composto (M) apresenta dois picos cromatográficos (tempos de retenção (T_r) iguais a 405 e 444 s), enquanto que o complexo (P) exibe apenas um pico, cujo tempo de retenção (450s) coincide com o da espécie B de (M) (figura 3.15).

Com o auxílio do detector HP 8451-A, acoplado ao cromatógrafo, acompanhamos também a eluição das espécies, registrando seus espectros eletrônicos, cujos gráficos tridimensionais, em função do tempo, encontram-se na figura 3.16. Analisando-a, observamos diferenças significativas para as espécies A e B da amostra (M), sendo que o espectro da última assemelha-se muito ao do complexo (P). A decomposição dos espectros das espécies eluídas encontra-se na figura 3.17.

* sólido obtido na síntese 3 (tabela 2.2)

FIGURA 3.14 Voltamograma cíclico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (M) ($= 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ em CH_3CN).

FIGURA 3.15 Cromatogramas dos complexos
 $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (P) (a) e (M) (b)
 $\lambda = 210\text{nm}$; $v = 0,6\text{ml/min}$; coluna: ZORBAX C-8;
 fase móvel: $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ 60:40 (v/v).

FIGURA 3.16 Gráfico tridimensional (espectro vs tempo) dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (P) (a) e (M) (b) $v = 0,6 \text{ ml/min}$; ZORBAX C-8 ; $\text{MeOH-H}_2\text{O}$ 60:40 (v/v).

A espécie B apresenta uma banda IL em 293 nm (34,13 kK) e três bandas TC Ru(II) → L localizadas, respectivamente, em 323nm (30,96kK), 367nm (27,25kK) e 418nm (23,92kK). A semelhança entre este espectro e o do complexo (P) (figura 3.10), comprova que ambos são a mesma espécie.

Esta espécie, portanto, corresponde ao isômero *cis*-Cl,*cis*-S,*trans*-N, que isolamos puro (complexo (P)). Esta é a forma mais estabilizada termodinamicamente, dentre as cinco possíveis (figura 3.7), devido à ocorrência de interações *trans*-cooperativas do tipo:

(doador- π) Cl⁻ → Ru(II) → S (receptor- π), no plano da molécula.

O isômero *trans*-N é o mais apolar, apresentando maior tempo de retenção na coluna de fase reversa, e possui menor potencial redox.

A espécie A, que é mais polar e exibe maior potencial redox, deve ser o isômero *cis*-Cl,*cis*-S,*cis*-N. Este continua mantendo um dos cloretos em configuração *trans* ao átomo de enxofre, sendo, portanto, a forma mais estabilizada dentre as quatro restantes.

Esta espécie também apresenta quatro bandas de absorção. A energia da banda IL (34,01kK) é semelhante à da espécie B. As bandas TC, no entanto, encontram-se deslocadas para a região de maior comprimento de onda: TC₁ = 342nm (29,24kK); TC₂ = 375nm (26,67kK) e TC₃ = 425nm (23,53kK).

Para a configuração *cis*-N (figura 3.11 b), os orbitais p_x(π) dos ligantes N-heterocíclicos que têm simetria apropriada para interagir com os orbitais d π do metal transformam-se, no grupo de ponto C_{2v}, como a₂(χ) e b₁(ψ). Portanto, com base no diagrama de orbitais moleculares, podemos atribuir as bandas TC₁ e TC₂ respectivamente às transições: d_{xy}(a₂) → a₂^{*} e d_{xz}(b₁) → b₁^{*}. A banda TC₃, que exibe baixa intensidade, deve envolver orbitais ortogonais^{8,15}, correspondendo à transição d_{z²-y²}(a₁) → b₁^{*}.

FIGURA 3.17 Decomposição dos espectros eletrônicos das espécies eluídas do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (M) nos intervalos de tempo: 300 a 400s (a) e 450 a 500s (b); coluna C-8; $v = 0,6\text{ml/min}$.

OBS: Neste caso, a amostra é mais concentrada do que as das figuras 3.15 e 3.16.

Comentários

A tendência de formação de misturas de isômeros geométricos na síntese do $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{dmpz})_2]$ é elevada, sendo muito difícil o controle sobre a seletividade do produto. Das sete sínteses (tabela 2.2) efetuadas para obter este derivado, somente duas (2 e 4) originaram o isômero *trans*-N puro. Nos produtos das demais, há predominância deste isômero (frações 1), porém impurificado com a espécie *cis*-N. Esta só foi obtida em maior quantidade nas sínteses 6 e 7, nos sólidos (frações 2) isolados das soluções-mãe das frações 1 (figura 3.18).

Os resultados obtidos dão indícios de que diferenças de solubilidade dos isômeros pode estar afetando a seletividade do produto. Outro fator que pode contribuir para a formação de misturas é a composição do material de partida, uma vez que existe a possibilidade de se obter misturas de isômeros de ligação do dmso na sua síntese⁴.

FIGURA 3.18 Cromatogramas dos produtos obtidos nas sínteses 5 (semelhante ao da síntese 1) (a); síntese 4 (semelhante ao da síntese 2) (b) e 6 (fr. 2) (semelhante ao da síntese 7) (c).

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS DEMAIS COMPOSTOS DA SÉRIE

Os derivados contendo os outros ligantes N-heterocíclicos também são constituídos de misturas de isômeros geométricos. A identificação e a caracterização destes isômeros foram feitas com o auxílio das técnicas de voltametria cíclica e HPLC, analogamente ao efetuado para a mistura dos derivados de dmpz, conforme discutimos abaixo.

3.3.2 *Separação dos isômeros por HPLC*

Para identificar e separar os isômeros da série $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$, efetuamos o experimento utilizando duas colunas diferentes: a coluna ZORBAX C-8, cuja fase quimicamente ligada é o octilsilano, e a coluna LICHROCART C-18, que possui uma parte hidrofóbica maior, constituída de uma cadeia de octadecilsilano. A opção por colunas não polares, neste caso, prende-se essencialmente a dois fatores: a) os compostos estudados têm baixa polaridade; b) com estas colunas, a probabilidade de ocorrência de interações ou processos dissociativos dos complexos na fase estacionária, que poderiam ocorrer se houvessem grupos polares ligados à esta, é reduzida.

Analisando os cromatogramas obtidos com as duas colunas, incluindo também o derivado de dmpz (figuras 3.19 e 3.20), verificamos que a ZORBAX C-8 apresenta melhor desempenho, permitindo obter maior resolução na separação das espécies isoméricas. Com a LICHROCART C-18, as espécies eluem mais rapidamente, ocorrendo uma diminuição apreciável da resolução para os complexos de dmpz, pmys e 4-bipy.

Não podemos, entretanto, efetuar uma comparação direta entre o desempenho das fases octil- e octadecil- silano para a separação destes isômeros, pois trabalhamos com colunas de tamanhos diferentes. Para estas espécies, que possuem características apolares, seria esperado melhor desempenho da

FIGURA 3.19 Cromatogramas dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ ($\text{L}=\text{N-mim}$, pz, cpy e py): colunas ZORBAX C-8 (a) e LICHROART C-18 (b); FM=MeOH- H_2O 60:40 (v/v); $v=0,6\text{ml/min}$; $\lambda=210\text{nm}$.

FIGURA 3.20 Cromatogramas dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ (L=dmpz(M), pyme, 4-bipy e tbpy): colunas ZORBAX C-8 (a) e LICHROART C-18 (b); FM=MeOH-H₂O 60:40 (v/v); v=0,6ml/min; λ=210nm.

* v = 1,2 ml/min.

fase estacionária que tem maior parte hidrofóbica ligada, se os comprimentos das colunas fossem iguais.

Os valores dos tempos de retenção absolutos (T_r) dos complexos encontram-se na tabela 3.5, juntamente com os T_r dos respectivos ligantes livres, obtidos nas mesmas condições. Analisando-a, observamos que, em ambas as colunas, os ligantes ficam mais tempo retidos do que os correspondentes complexos, com exceção da tbpy.

Neste caso, a alta basicidade do N-heterocíclico pode estar sendo responsável pelo comportamento exibido, pois ligantes muito básicos podem interagir fortemente com os grupos silanóis na superfície da fase estacionária²⁴, afetando a separação.

Com o eluente metanol-água (60:40), é esperada uma maior retenção dos compostos menos polares nestas colunas. Entretanto, além dos sítios apolares, que são os hidrocarbonetos ligados, as colunas de fase reversa possuem os grupos silanóis, que são sítios polares, o que torna difícil a compreensão do mecanismo que rege a separação, uma vez que este dependerá das interações silanofílicas, além da solvofóbica²⁵.

O tempo de retenção de cada espécie pode ser expresso pelo parâmetro fator de capacidade, que é dado por:

$k' = (V_r - V_o) / V_o$, onde V_r = volume de retenção; V_o = volume morto. Quando a velocidade de fluxo é constante, a expressão reduz-se a: $k' = (T_r - T_o) / T_o$.

Verificamos que os fatores de capacidade dos complexos e os fatores de capacidade dos ligantes N-heterocíclicos correlacionam-se linearmente (figura 3.21), para ambas as colunas empregadas.

No caso da LICHROCAR, ocorre um desvio maior para os ligantes mais básicos (py, N-mim e 4-bipy). A correlação entre $k'_{(Ru)}$ e $k'_{(L)}$ para os demais ligantes, no entanto, é boa e pode ser expressa por:

$$k'_{(Ru)} = 0,15(\pm 0,08) + 1,3(\pm 0,1) \times k'_{(L)} ; r^2 = 0,99.$$

TABELA 3.5 Tempos de retenção absolutos (T_r) (em segundos)
dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ e dos respectivos
ligantes (L) livres
(veloc = 0,6 ml/min ; λ = 210 nm)

L	LICHROCARD $T_0=67\text{s}^*$		ZORBAX $T_0=175\text{s}^*$	
	L livre	complexo	L livre	complexo
pz	142	113	369	303 365
cpy	156	128	396	330 380
dmpz	190	155 (P) 150 (M)	489	450 (P) 405 444 (M)
py	229	126	544	350 370
pyms	229	178	567	478 544
N-mim	249	113	257	315
4-bipy	302	156	874	710 765
tbpy	793	1167	1020 ^{**}	1815 ^{**}
			dmsO	$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$
			298	268

* T_0 = sinal do metanol puro;

** veloc = 1,2 ml/min.

No caso da ZORBAX, as correlações lineares são expressas pelas seguintes equações:

$$k' \text{ (trans)} = -0,24(\pm 0,18) + 0,93(\pm 0,08) \times k'(\text{L}) ; r^2 = 0,97;$$

$$k' \text{ (cis)} = +0,11(\pm 0,2) + 0,72(\pm 0,09) \times k'(\text{L}) ; r^2 = 0,95.$$

A classificação dos isômeros foi feita com base nos espectros eletrônicos das espécies (seção 3.3.2), por comparação com os espectros dos isômeros do complexo de dmpz .

Os k' dos isômeros *trans*-N são mais sensíveis à mudança do N-heterocíclico do que os dos *cis*-N, evidenciando a maior dependência de sua retenção com o tipo de L coordenado.

A diferença de polaridade dos isômeros geométricos, contudo, não deve ser grande, pois, em ambos, os ligantes cloretos, que podem contribuir de modo efetivo para a variação dos momentos dipolares das espécies, exibem a mesma configuração. A disposição *cis* ou *trans* dos demais ligantes, que são menos polares, não devem causar mudanças significativas nos valores dos momentos dipolares. Taqui Khan et alii²⁶ verificaram que os isômeros *cis*- $\phi_3\text{As}$ e *trans*- $\phi_3\text{As}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\phi_3\text{As})_2]$, por exemplo, possuem momentos dipolares muito semelhantes ($\mu = 1,18$ e $1,30$ D, respectivamente).

O parâmetro k' , obtido por HPLC-fase reversa, tem sido bastante empregado para se estimar o caráter hidrofóbico de drogas e outras moléculas biologicamente ativas²⁴, com base numa correlação linear existente entre seu valor logarítmico e o logaritmo dos coeficientes de partição ($\log P_o/v$) de moléculas orgânicas na mistura octanol-água²⁴.

Esta correlação linear entre $\log k'$ e $\log P_o/v$ também foi observada por Gago et alii²⁷ para piridinas substituídas. Portanto, com base na correlação linear entre $k'(\text{Ru})$ e $k'(\text{L})$ (figura 3.21), obtida em condições semelhantes a destes autores, concluímos que as características hidrofóbicas dos N-heterocíclicos têm papel importante sobre o comportamento de eluição dos sulfóxidos de rutênio investigados.

FIGURA 3.21 Correlação entre k' complexos e k' ligantes (colunas C-18 (a) e C-8 (b)).

3.3.2 Espectros Eletrônicos

Os espectros eletrônicos das espécies isoméricas dos compostos foram obtidos com o auxílio do espectrofotômetro HP acoplado ao cromatógrafo, analogamente ao efetuado para a mistura $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2](\text{M})$.

Nas figuras 3.22 e 3.23 apresentamos os gráficos tridimensionais dos espectros das espécies eluídas em função do tempo para os complexos de py e pyms e, nas figuras 3.24 a 3.28, os espectros eletrônicos decompostos para toda a série. Classificamos os isômeros em *trans*-N ou *cis*-N de acordo com suas características espectroscópicas, comparando com os espectros dos isômeros do complexo de dmpz (M). O complexo de tbpy constitui-se de uma única espécie, cujo espectro é mostrado na figura 3.29.

As bandas de energias mais altas (tabela 3.6) devem-se às transições internas (IL) dos anéis aromáticos. O deslocamento para comprimentos de ondas maiores com a coordenação, evidencia a menor diferença de energia entre os níveis π e π^* de L nos complexos, em relação aos ligantes livres.

As bandas que aparecem em 323 e 343 nm, respectivamente para os complexos *cis*-N de cpy e pz, podem ser devidas à transições de campo ligante (d-d), tendo intensidades aumentadas em virtude de roubo de intensidade das bandas TC. Nos demais complexos, as transições d-d são encobertas pelas bandas de transferência de carga, devido à maior proximidade de suas energias.

As bandas TC_1 , TC_2 e TC_3 , podem corresponder, respectivamente, às transições:

$d_{z^2-y^2} (a_1) \rightarrow a_1^*$; $d_{xz} (b_1) \rightarrow b_1^*$ e $d_{xy} (a_2) \rightarrow b_1^*$, para o isômero *trans*-N, e

$d_{xy} (a_2) \rightarrow a_2^*$; $d_{xz} (b_1) \rightarrow b_1^*$ e $d_{z^2-y^2} (a_1) \rightarrow b_1^*$, para o *cis*-N.

FIGURA 3.22 Gráfico tridimensional espectro vs tempo das espécies eluídas do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{py})_2]$ (1); coluna C-8; $v = 0,6 \text{ ml/min}$.

FIGURA 3.23 Gráfico tridimensional espectro vs tempo das espécies eluídas do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pymS})_2]$; coluna C-8 ; $v = 0,6 \text{ ml/min.}$

O complexo de N-mim (figura 3.30) apresenta uma banda IL (298nm) e duas bandas pouco intensas (365 e 430 nm), características de transições d-d. Não é possível distinguir dois isômeros, com base apenas nos espectros neste caso, pois os perfis de bandas das espécies eluídas são semelhantes.

As energias das três bandas TC correlacionam-se linearmente com a capacidade σ -doadora dos ligantes N-heterocíclicos, aumentando com o aumento do pKa de L, para ambos os isômeros na série (figura 3.31). As equações das retas Erc vs pka são as seguintes:

para o isômero *cis*:

$$\text{Erc}_1 = 24(\pm 1) + 1,7(\pm 0,2) \times \text{pKa} ; r^2 = 0,91;$$

$$\text{Erc}_2 = 21(\pm 1) + 1,8(\pm 0,3) \times \text{pKa} ; r^2 = 0,88;$$

$$\text{Erc}_3 = 18,9(\pm 0,7) + 1,6(\pm 0,1) \times \text{pKa} ; r^2 = 0,96.$$

para o isômero *trans*-N:

$$\text{Erc}_1 = 29,1(\pm 0,6) + 0,9(\pm 0,2) \times \text{pKa} ; r^2 = 0,86;$$

$$\text{Erc}_2 = 25(\pm 1) + 1,0(\pm 0,3) \times \text{pKa} ; r^2 = 0,79;$$

$$\text{Erc}_3 = 21(\pm 1) + 1,2(\pm 0,3) \times \text{pKa} ; r^2 = 0,82.$$

Para cada isômero, as retas são quase paralelas, indicando que as energias das três bandas (TC_1 , TC_2 e TC_3) variam de modo semelhante com o pKa dos ligantes N-heterocíclicos.

As correlações lineares são boas, considerando-se que o parâmetro pka está relacionado principalmente com efeitos σ , levando pouco em conta os efeitos π , que também contribuem para a magnitude de Erc.

Os isômeros *cis*-N apresentam uma variação mais acentuada de Erc com pka do que os *trans*-N, originando retas com inclinações maiores. Como a diminuição das energias das bandas TC reflete o aumento da retrodoação- π $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{L}$, podemos concluir que a interação $d\pi(\text{metal}) \rightarrow p\pi(\text{L})$ apresenta maior dependência das características σ -doadoras de L quando os ligantes N-heterocíclicos exibem configuração *cis*.

FIGURA 3.24 Espectros eletrônicos das espécies eluídas do complexo de py, nos intervalos de tempo: 300 a 340s (a) e 350 a 370s (b); coluna C-8; $v = 0,6$ ml/min.

FIGURA 3.25 Espectros eletrônicos das espécies eluídas do complexo de p_yms, nos intervalos de tempo: 400 a 490s (a) e 570 a 600s (b); coluna C-8; $v = 0,6$ ml/min.

FIGURA 3.26 Espectro eletrônico das espécies eluídas do complexo de cpy, nos intervalos de tempo: 360 a 405s (a) e 300 a 325s (b); coluna C-8; $v = 0,6$ ml/min.

FIGURA 3.27 Espectros eletrônicos das espécies eluídas do complexo de 4-bipy, nos intervalos de tempo: 675 a 700s (a) e 765 a 950 (b); coluna C-8; $v=$ 0,6 ml/min.

FIGURA 3.28 Espectros eletrônicos das espécies eluídas do complexo de pz, nos intervalos de tempo: 360 a 400s (a) e 250 a 308 (b), coluna C-8; $v = 0.6$ ml/min.

FIGURA 3.29 Espectro eletrônico complexo de tbpy (em MeOH-H₂O 60:40 v/v).

FIGURA 3.30 Espectro eletrônico do complexo de N-mim ($1,0 \times 10^{-3}$ M, em água)

TABELA 3.6 Valores de $\lambda_{\text{máximo}}$ (nm) dos complexos da série $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ e dos ligantes L (em MeOH-H₂O 60:40(v/v))

L	ligante		isômero <i>cis</i> -N				isômero <i>trans</i> -N			
	livre	IL	TC ₁	TC ₂	TC ₃	IL	TC ₁	TC ₂	TC ₃	
	IL									
py	255	262	298	320	370	263	290	320	350	
4-bipy	240	245	326	364	384	242	308	349	391	
	270sh	276sh				275sh				
pymS	274	288	346	378	420	283	315	367	415	
cpy	275	275	376	424	459	284	328	382	432	
tbpy	254	265	293	306	340					
pz	260	254	396	438	483	268	327	378	440	
	304sh	287sh				292sh				

Os ligantes que são doadores- σ típicos, como a tbpy, têm menor tendência a receber elétrons π do íon metálico via retrodoação, ocupando o extremo superior das retas. Já com ligantes como a cpy, que são receptores- π , há um abaixamento de energia dos orbitais π do anel aromático, que permite maior retrodoação- π metal $\rightarrow$ L.

O efeito global das interações σ e π pode ser melhor expresso pela constante dos substituintes aromáticos de Hammett (σ)²⁸. As correlações lineares entre as energias das bandas TC e estes parâmetros para os derivados piridínicos são muito boas (figura 3.32), sendo dadas pelas equações:

para o isômero *cis*-N:

$$\begin{aligned} \text{Erc}_1 &= 32,8(\pm 0,7) - 9(\pm 1) \times \sigma ; r^2 = 0,98; \\ \text{Erc}_2 &= 30,8(\pm 0,4) - 10,9(\pm 0,6) \times \sigma ; r^2 = 0,99; \\ \text{Erc}_3 &= 27,4(\pm 0,4) - 8,7(\pm 0,6) \times \sigma ; r^2 = 0,99 \end{aligned}$$

para o isômero *trans*-N:

$$\begin{aligned} \text{Erc}_1 &= 34,4(\pm 0,3) - 6,1(\pm 0,7) \times \sigma ; r^2 = 0,99; \\ \text{Erc}_2 &= 31,0(\pm 0,8) - 8(\pm 2) \times \sigma ; r^2 = 0,95; \\ \text{Erc}_3 &= 28(\pm 1) - 8(\pm 2) \times \sigma ; r^2 = 0,93. \end{aligned}$$

A variação de Erc com o parâmetro σ é mais acentuada para os isômeros *cis*-N, comprovando que a retrodoação- π Ru(II) $\rightarrow$ L é mais sensível à mudança de L quando os N-heterocíclicos estão em configuração *cis*.

Para ambos os isômeros, as energias das três bandas TC variam de modo semelhante com o parâmetro de Hammett.

A diminuição de Erc com o aumento de σ reflete o aumento da retrodoação- π Ru(II) $\rightarrow$ L à medida que aumenta o poder receptor- π de L.

De um modo geral, as energias das bandas TC dos isômeros *trans*-N são maiores do que as dos isômeros *cis*-N, evidenciando a ocorrência de maior retrodoação- π Ru(II) $\rightarrow$ L quando os ligantes N-heterocíclicos estão em configuração *cis*.

Nos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$, existe uma competição

FIGURA 3.31 Correlações ETC x pKa (a) para os isômeros *cis*-N (a) e *trans*-N (b).

FIGURA 3.32 Correlações E_{TC} x σ para os isômeros *cis*-N (a) e *trans*-N (b).

entre os ligantes N-heterocíclicos e os sulfóxidos pelos elétrons $d\pi$ do Ru(II). A magnitude das retrodoações- π Ru(II) $\rightarrow$ L e Ru(II) $\rightarrow$ S dependerá da força π -receptora da molécula (L ou S-), e também das características do ligante que está em *trans* ao receptor- π .

Os isômeros *trans*-N possuem as duas moléculas de dmsó em posições *trans* aos cloretos, o que propicia a ocorrência de interações *trans*-cooperativas do tipo doador- $\pi \rightarrow$ Ru(II) $\rightarrow$ receptor- π . Estas interações contribuem para o fortalecimento da retrodoação dos elétrons π do metal para o S-dmsó, deixando-os menos disponíveis para os N-heterocíclicos.

Já nos isômeros *cis*-N, existe um N-heterocíclico substituindo um dos S-dmsó, em *trans* ao cloreto. Isto favorece a retrodoação- π para este L, desfavorecendo-a para o dmsó que passou a ocupar posição *trans* ao outro N-heterocíclico.

Esquematizando, temos o seguinte resultado para as interações π :

3.3.3 Voltametria cíclica

a. Comportamento eletroquímico dos complexos

Os complexos de py, cpy, 4-bipy, pyms, pz e N-mim apresentam voltamogramas (figuras 3.33 e 3.34) com dois picos anódicos intensos, que caracterizam a presença de duas espécies isoméricas predominantes em solução, em cada caso.

Os potenciais anódicos não variam significativamente com a velocidade de varredura, exceto nos casos dos complexos de pz e pyms.

Analisando as intensidades relativas dos dois picos, para cada composto, verificamos que o isômero *trans*-N, ou seja, aquele que possui menor E_p , por analogia com a espécie B da mistura de dmpz (M), predomina nas soluções dos complexos de py, pz, pyms, cpy, 4-bipy e N-mim.

A origem dos picos menos intensos, que aparecem nos voltamogramas, é discutida com maiores detalhes na seção 3.5.

O complexo de tbpy apresenta voltamograma reversível com um único pico anódico intenso de E_p igual a 1,29V (vs EPH, em CH_3CN). O pico catódico de menor E_p é bastante intenso neste caso (vide seção 3.5).

Os dados obtidos (tabela 3.7) comprovam que a substituição do dmso pelo ligante N-heterocíclico contribui para um abaixamento do valor do potencial redox do par $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$, em relação ao $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$, na série dos N-heterocíclicos investigada.

Riley²² também observou uma diminuição acentuada no valor do potencial do complexo *trans*- $[\text{RuBr}_2(\text{dmso})_4]$ ($E=1,55\text{V}$ vs EPH, em CH_2Cl_2) quando as quatro moléculas de dmso são substituídas por piridina. O *trans*- $[\text{RuBr}_2(\text{py})_4]$ apresenta $E=0,37\text{V}$ (vs EPH, em CH_2Cl_2).

O mesmo comportamento foi observado por Marzin et alii²⁹ para derivados de Ru(II) -tetraazaporfirinogênio, Ru-TZ. O complexo $[\text{Ru(TZ)(dmso)}_2]^{2+}$ apresenta $E=1,36\text{V}$ (vs EPH), valor este que sofre um decréscimo quando o dmso é substituído pelo

FIGURA 3.33 Voltamogramas dos complexos de py, cpy, pyps e 4-bipy.

FIGURA 3.34 Voltamogramas dos complexos de tbpy, pz e N-mim.

TABELA 3.7 E_p dos complexos (vs EPH, em CH_3CN)
(100mV/s)

$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$	<i>trans</i> -N	isômero	<i>cis</i> -N
pz	1,43		1,53
cpy	1,35		1,46
dmpz	1,28		1,43
pym	1,32		1,46
4-bipy	1,22		1,33
py	1,18		1,31
N-mim	0,99		1,06
tbpy			1,29

$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4] =$	1,70		

ligante piridina: os complexos $[\text{Ru}(\text{TZ})(\text{dmso})(\text{py})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{TZ})(\text{py})_2]^{2+}$ apresentam valores de E iguais a 1,26 e 0,81 V (vs EPH), respectivamente.

Com base nos valores de potencial redox (tabela 3.7), concluímos que na série dos derivados com N-heterocíclicos, a estabilização do rutênio no estado de oxidação +2 é maior quando as bases nitrogenadas estão em configuração *cis*, evidenciando maior estabilização do HOMO para os complexos *all-cis*, em relação aos *cis-Cl*, *cis-S*, *trans-N*.

Verificamos que os potenciais de pico anódico dos complexos correlacionam-se linearmente com os valores de pK_a dos ligantes N-heterocíclicos, para ambos os isômeros (figura 3.35). As equações das retas são dadas por:

$$\begin{aligned} E_p(\text{cis}) &= 1,61(\pm 0,06) - 0,06(\pm 0,01) \times \text{pK}_a ; r^2 = 0,87 ; \\ E_p(\text{trans}) &= 1,49(\pm 0,05) - 0,062(\pm 0,008) \times \text{pK}_a ; r^2 = 0,91. \end{aligned}$$

As correlações são muito boas, considerando-se que o pK_a é uma medida que leva em conta principalmente os efeitos σ , enquanto que os valores de potenciais redox dependem, também, dos efeitos π .

As retas são paralelas, indicando de que os potenciais de ambos os isômeros variam de modo semelhante com a capacidade σ -doadora de L.

A diminuição do potencial com o aumento do pK_a evidencia a maior estabilização do rutênio no estado de oxidação +3 para os ligantes mais básicos, que são melhores doadores- σ . Para os receptores- π , os potenciais dos pares redox $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$ são mais elevados.

As correlações lineares entre E_p e os parâmetros de Hammett (σ) (figura 3.36) também são boas, comprovando a tendência de aumento dos potenciais redox à medida que aumenta o poder receptor- π de L. As equações das retas são:

$$\begin{aligned} E_p(\text{cis}) &= 1,33(\pm 0,04) + 0,23(\pm 0,05) \times \sigma ; r^2 = 0,90 ; \\ E_p(\text{trans}) &= 1,19(\pm 0,03) + 0,26(\pm 0,07) \times \sigma ; r^2 = 0,93. \end{aligned}$$

FIGURA 3.35 Correlações entre E_{pA} (100mV/s) e $pK_a(L)$.

FIGURA 3.36 Correlação entre E_{pA} (100mV/s) e os parâmetros de Hammett (σ).

Verificamos também que os valores dos potenciais redox diminuem à medida que aumentam as energias das bandas TC, existindo correlação linear entre ambos (figura 3.37). As equações das retas são:

Para o isômero *cis*-N:

$$E_{TC_1} = 78(\pm 1) - 34(\pm 4) \times E_p ; r^2 = 0,91;$$

$$E_{TC_2} = 78(\pm 2) - 37(\pm 7) \times E_p ; r^2 = 0,84;$$

$$E_{TC_3} = 69(\pm 1) - 32(\pm 4) \times E_p ; r^2 = 0,92.$$

Para o isômero *trans*-N:

$$E_{TC_1} = 50,3(\pm 0,9) - 14(\pm 4) \times E_p ; r^2 = 0,72;$$

$$E_{TC_2} = 52(\pm 1) - 18(\pm 5) \times E_p ; r^2 = 0,75;$$

$$E_{TC_3} = 52(\pm 1) - 21(\pm 5) \times E_p ; r^2 = 0,79.$$

Estas correlações também são boas, uma vez que as energias das bandas TC não dependem apenas dos potenciais redox, sendo expressas pela equação:

$$E_{TC} = PI - AE + \Delta C + \Delta P ,$$

onde: PI = potencial de ionização;

AE = afinidade eletrônica do receptor;

ΔC = termo Coulômbico e

ΔP = energia de emparelhamento.

Além disto, a estabilização σ do estado fundamental, que é considerada nas medidas eletroquímicas, não é computada nas medidas espectroscópicas, uma vez que a energia do estado excitado também é abaixada.

O aumento de E_p com a diminuição de E_{TC} , ou seja, com o aumento da retrodoação- π metal $\rightarrow$ N-heterocíclico, reflete a contribuição das interações $d\pi(Ru) \rightarrow p\pi(L)$ para a estabilização do HOMO.

Os complexos contendo ligantes doadores- σ , como a tbpy, onde a retrodoação- π $Ru(II) \rightarrow L$ é menor, são mais facilmente oxidados do que aqueles que contêm ligantes receptores- π , como pz e cpy.

As equações das retas $E_{TC} \times E_p$ para os isômeros *cis*-N

FIGURA 3.37 Correlações entre E_{TC} e E_{pA} (100mV/s) para os isômeros *cis*-N (a) e *trans*-N (b).

possuem inclinações semelhantes, fornecendo evidências de que as energias das três bandas variam de modo análogo, em função dos potenciais redox. O mesmo comportamento é exibido pelos isômeros *trans*-N. O potencial das espécies *cis*-N, no entanto, é mais sensível à mudança do N-heterocíclico.

b. Correlações entre os potenciais redox dos complexos e os parâmetros eletroquímicos dos ligantes

O parâmetro eletroquímico para ligantes (EL) foi recentemente descrito por Lever³². O autor, considerando contribuições aditivas dos ligantes L para o potencial redox do par Ru(II)/Ru(III), definiu este parâmetro como sendo 1/6 do valor do potencial da espécie RuL₆ em acetonitrila.

Na tabela 3.8 encontram-se os valores de EL dos ligantes empregados neste trabalho e, na figura 3.38, o gráfico global de E_p(complexos) em função de $\sum EL$. Analisando-o, verificamos que, para a série de N-heterocíclicos investigada, os pontos são muito próximos, com distanciamento maior para o N-mim.

Numa análise mais fina dos dados, excluindo o N-mim (figura 3.38 b), constatamos que existe correlação linear entre E_p(complexos) e $\sum EL$ para ambos os isômeros, sendo as equações das retas dadas por:

$$E_p(\text{cis}) = 0,46(\pm 0,05) + 0,8(\pm 0,1) \sum EL ; r^2 = 0,91;$$

$$E_p(\text{trans}) = 0,48(\pm 0,04) + 0,9(\pm 0,1) \sum EL ; r^2 = 0,94.$$

FIGURA 3.38 EpA (complexos) x ΣE_L global (incluindo todos os compostos) (a) e correlação EpA vs ΣE_L para os isômeros *cis-N* e *trans-N* (b).

TABELA 3.8 Valores de EL^{32}

L	EL (V vs EPH)
Cl^-	-0,24
dmsO	0,47
tbpY	0,23
py	0,25
4-bipy	0,27
pYms	0,29
cpy	0,32
pz	0,33
N-mim	0,08

As inclinações das duas retas são próximas de 1,0, semelhantemente ao observado por Lever³². Os valores dos coeficientes lineares, que englobam contribuições das energias de ionização e dos termos eletrostáticos, no entanto, apresentam desvios em relação ao de Lever³², que o definiu como sendo igual a zero para a série de compostos de rutênio que investigou. As interações metal-ligantes podem ser os fatores responsáveis pelos desvios observados na série $[RuCl_2(dmsO)_2(N\text{-heterocíclico})_2]$.

Verificamos que existe uma correlação linear entre EL e pK_a dos ligantes (figura 3.39), que é expressa pela equação:

$$EL = 0,358(\pm 0,005) - 0,020(\pm 0,001) \times pK_a ; r^2 = 0,99,$$

O N-mim não se enquadra nesta correlação, o que pode explicar o desvio exibido pelo ligante (figura 3.38 a), em relação aos demais N-heterocíclicos da série.

FIGURA 3.39 Correlação E_L x $pK_a(L)$.

3.3.4 Espectros no infravermelho

Os espectros i.v. dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ são superposições dos espectros das duas espécies isoméricas, o que dificulta a atribuição. Além disto, a maior parte das bandas dos ligantes N-heterocíclicos tem frequência coincidente com bandas do sulfóxido. Por isto, limitamo-nos a identificar as regiões principais das bandas dos ligantes, não havendo condições de efetuar uma atribuição detalhada. As frequências encontram-se tabeladas no apêndice 1.

a. Complexos com ligantes pirazínicos

A pirazina livre (figura 3.40) possui simetria D_{2h} e apresenta 24 modos normais de vibração ($5A_g + 1B_{1g} + 2B_{2g} + 4B_{3g} + 2A_u + 4B_{1u} + 4B_{2u} + 2B_{3u}$) dos quais 10 são ativos no infravermelho. Com a coordenação, o ligante sofre um abaixamento da simetria local, passando a pertencer ao grupo de ponto C_{2v} . Dos 24 modos normais ($9A_1 + 3A_2 + 4B_1 + 8B_2$ para simetria C_{2v}), apenas 21 são ativos no infravermelho.

Os espectros encontram-se na figura 3.41. A análise dos mesmos foi feita com base nas referências 8, 33-35.

FIGURA 3.40 Molécula de pirazina

A região de 3100 a 2850 cm^{-1} é constituída de bandas que correspondem às vibrações de estiramento das ligações C-H ($\nu(\text{CH})$) dos ligantes pz e dmsO, sendo que as de maiores energias devem ter contribuição predominante do

FIGURA 3.41 Espectros i.v. da *pz* em KBr (a) e do respectivo complexo em KBr (b).

N-heterocíclico, uma vez que as energias das vibrações ν_a e ν_s dos grupos metilas do dmsO estão abaixo de 3000 cm^{-1} .

O conjunto de bandas na faixa de 1590 a 1417 cm^{-1} é característico das vibrações de estiramento do anel aromático ($\nu(\text{anel})$) do N-heterocíclico^{33,34}, porém em 1417 cm^{-1} há superposição com o $\delta(\text{CH}_3)$ do dmsO.

As bandas em 1310 cm^{-1} e em 1225 cm^{-1} devem-se, respectivamente, às vibrações $\delta(\text{CH}_3)$ do dmsO e $\beta(\text{CH})$ da pz.

A banda do complexo em 1155 cm^{-1} é característica do ligante N-heterocíclico, aparecendo na frequência de 1148 cm^{-1} para a pz livre^{33,34}. Na literatura existe controvérsia sobre sua atribuição a $\beta(\text{CH})$ ³³ ou ν_{14} ³⁴.

Outras bandas devido às vibrações $\beta(\text{CH})$ estão encobertas pela banda larga que aparece em $\sim 1090\text{ cm}^{-1}$, a qual tem grande contribuição da $\nu(\text{SO})$ do S-dmsO.

A banda em 1015 cm^{-1} está na região das vibrações de respiração do anel aromático, e tem frequência próxima às das bandas atribuídas à ν_{12} (1020 cm^{-1}) e ν_1 (1015 cm^{-1}) para pirazina livre³⁴. No complexo, entretanto, a banda é larga e apresenta, também, contribuição das vibrações $r(\text{CH}_3)$ do dmsO.

A região de 970 a 900 cm^{-1} apresenta superposição das vibrações $\gamma(\text{CH})$ da pz e $r(\text{CH}_3)$ do dmsO. Já a banda intensa em 815 cm^{-1} deve ter maior contribuição do $\gamma(\text{CH})$.

A região de 750 a 600 cm^{-1} é característica das vibrações $\gamma(\text{CH})$, $\beta(\text{anel})$ e $\gamma(\text{anel})$ da pirazina, apresentando também bandas devido às vibrações ν_s e ν_a (CSC) do dmsO.

b. Complexos com ligantes piridínicos

A piridina (figura 3.42) pertence ao grupo de ponto C_{2v} e possui 27 modos normais de vibração ($10A_1 + 3A_2 + 5B_1 + 9B_2$)³⁵, mantendo a simetria local com a coordenação ao Ru(II).

Os espectros encontram-se na figura 3.43. A identificação das bandas foi feita com base nas referências 8, 35-37.

FIGURA 3.42 Molécula de piridina

As bandas na região de energia mais alta (3100 a 2920 cm^{-1}) devem-se às vibrações $\nu(\text{CH})$ da piridina e do dmso.

Em 1605 e 1488 cm^{-1} aparecem bandas características dos estiramentos do anel da piridina^{36,37}. Já a banda intensa em 1450 cm^{-1} , apresenta contribuições do $\nu(\text{anel})$ da py, além do $\delta(\text{CH}_3)$ do dmso. Em 1420 e em 1305 cm^{-1} também aparecem bandas das vibrações $\delta(\text{CH}_3)$ do dmso. A banda em 1288 cm^{-1} está na região do $\delta(\text{CH}_3)$, mas pode ter contribuição de $\nu(\text{anel})$, considerando a atribuição de Draeger³⁶ para a piridina livre.

Bandas correspondentes às vibrações $\beta(\text{CH})$ da py aparecem nas frequências de 1215 e 1150 cm^{-1} e, também, encobertas pela banda em 1095 cm^{-1} , que tem contribuição predominante do $\nu(\text{SO})$ do S-dmso.

O conjunto de bandas na faixa de 1045 a 1010 cm^{-1} é difícil de atribuir. Nesta região estão as vibrações $r(\text{CH}_3)$ do dmso e respiração trigonal do anel da py. A banda em 1035 cm^{-1} deve ter contribuição de ν_{12} , pois para a piridina livre esta aparece em 1030 cm^{-1} .

A outra vibração de respiração do anel do N-heterocíclico (ν_1), que aparece em 991 cm^{-1} ^{36,37} para a py livre, é difícil de identificar no espectro do complexo, pois pode estar encoberta pela banda intensa em 1010 cm^{-1} .

Na região de 975 a 900 cm^{-1} estão as vibrações $\gamma(\text{CH})$ da py e $r(\text{CH}_3)$ do dmso. A região de 780 a 635 cm^{-1} engloba as vibrações $\gamma(\text{CH})$ e $\beta(\text{anel})$ da py e também ν_s e ν_a (CSC) do dmso.

FIGURA 3.43 Espectros i.v. da py líquida (a) e do respectivo complexo em KBr (b).

Os demais ligantes da família da piridina: cpy, pyps e tbpy, permanecem com a simetria local (C_{2v}) inalterada com a coordenação. Todos possuem 24 modos normais de vibração associados ao anel aromático e mais os modos associados aos grupos substituintes dos anéis. Para a 4-bipy, a simetria local é abaixada de D_{2h} para C_{2v} , como no caso da pirazina.

Os espectros encontram-se nas figuras 3.44 a 3.47. Como estes compostos também são constituídos de misturas de isômeros, não é possível efetuar uma atribuição detalhada dos espectros. Na tabela 3.9 são dadas as faixas características das principais bandas dos ligantes.

As bandas que aparecem na região de 1070 a 1100 cm^{-1} caracterizam a coordenação do dmsa via S ao Ru(II) em todos os compostos.

Na região de baixa energia (figura 3.48), as bandas entre 400 e 450 cm^{-1} devem-se a superposições das vibrações $\nu(\text{Ru-S})$ e $\nu(\text{Ru-N})$. O aparecimento de bandas ao redor de 350 e 240 cm^{-1} dá indícios de que há cloretos em configuração *cis*^{8,9} nestes compostos.

c. Complexo de N-mim

O N-metilimidazol apresenta 18 vibrações fundamentais associadas ao anel, além das vibrações associadas ao grupo substituinte³⁹.

Na figura 3.49 estão os espectros do complexo e respectivo ligante.

Na região de 3100 a 3130 cm^{-1} , aparecem as bandas devidas às vibrações $\nu(\text{CH})$ do N-mim. De 3025 a 3000 cm^{-1} , as bandas $\nu(\text{CH})$ do N-mim superpõem-se às bandas $\nu(\text{CH})$ do dmsa.

As vibrações de estiramento do anel ($\nu(\text{anel})$) do N-mim estão na região de 1560 a 1400 cm^{-1} , sendo que abaixo de 1500 cm^{-1} já sofrem degenerescência acidental com as bandas $\delta(\text{CH}_3)$ do dmsa e do N-mim.

Na região abaixo de 1300 cm^{-1} estão as vibrações de

FIGURA 3.44 Espectros i.v. da cpy em Fluorolube/Nujol (a) e do respectivo complexo em KBr (b).

FIGURA 3.45 Espectros i.v. da tbpy líquida (a) e do respectivo complexo em KBr (b).

FIGURA 3.46 Espectros i.v. da pyms líquida (a) e do respectivo complexo em KBr (b).

FIGURA 3.47 Espectros i.v. da 4-bipy em KBr (a) e do respectivo complexo em KBr (b).

FIGURA 3.48 Espectros i.v. dos complexos de pz (a);
py (b); pms (c) ; cpy (d) e 4-bipy (e)
na região de baixa energia.

deformação do anel imidazólico e, também, as vibrações de $\nu(\text{CH}_3)$ ($1020\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) e de estiramento simétrico e assimétrico (CSC) ($750\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) do dmsu.

A existência de uma banda larga na região de 1110 a 1065 cm^{-1} no espectro do complexo comprova a coordenação do dmsu via S ao Ru(II) .

FIGURA 3.49 Espectros i.v. do N-mim líquido (a) e do respectivo complexo em KBr (b).

TABELA 3.9 Principais faixas de frequências e vibrações características dos compostos $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2\text{L}_2]$, onde L = cpy, pyms, tbpy e 4-bipy (A);
Atribuição tentativa das principais bandas dos grupos substituintes dos anéis aromáticos (B)

faixas de frequência (cm^{-1})		vibrações características (A)	
3130 - 3040		$\nu(\text{CH})$ de L	
3030 - 2840		$\nu(\text{CH})$ de L; $\nu(\text{CH})$ do dmso	
1620 - 1490		$\nu(\text{anel})$	
1480 - 1370		$\nu(\text{anel})$; $\delta(\text{CH}_3)$ do dmso	
1315 - 1290		$\delta(\text{CH}_3)$ do dmso; $\beta(\text{CH})$ de L	
1290 - 1150		$\beta(\text{CH})$ de L	
1110 - 1060		$\beta(\text{CH})$ de L; $\nu(\text{SO})$ do S-dmso	
1030 - 800		$\nu(\text{CH}_3)$ do dmso; $\beta(\text{CH})$ de L; $\gamma(\text{CH})$ de L; resp. anel	
800 - 600		$\gamma(\text{CH})$ de L; $\gamma(\text{anel})$; $\beta(\text{anel})$; ν_a e ν_s (CSC) do dmso	

	ν (cm^{-1})		atribuição tentativa (B)
	ligante	complexo	
cpy	2239	2230	$\nu(\text{CN})$
pyms	1730	1730	$\nu(\text{C=O})$
	1285	1295*	$\nu(\text{COC})$
tbpy	2960	2960	$\nu(\text{CH}_3)$

Referências 10, 35-38;

* superposta às vibrações $\delta(\text{CH}_3)$ do dmso.

3.4 ESTUDO CINÉTICO DO PROCESSO DE AQUAÇÃO TÉRMICA DO COMPLEXO $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (P)

Para detectar a saída dos diferentes ligantes, empregamos técnicas específicas, com base nas propriedades e características particulares de cada um.

A base heterocíclica nitrogenada é responsável pelo aparecimento de bandas de absorção no uv (IL) e visível (TC $\text{Ru} \rightarrow \text{L}$), permitindo acompanhar sua dissociação por espectroscopia eletrônica. O cloreto, que é um ligante aniônico, pode ser detectado pelo método condutométrico. Já para investigar a dissociação do sulfóxido, a técnica de voltametria cíclica, com detecção do produto da reação de complexação do dmsO com o íon aquopentacianoferrato(II), mostrou-se mais útil. A determinação do dmsO via método eletroquímico encontra-se descrita no apêndice 2 e na referência 40. Empregamos esta mesma técnica também para detectar a saída da dmpz, acompanhando a formação do produto de sua complexação com o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$. Para analisar as espécies substituídas resultantes do processo de aquação térmica, utilizamos também a técnica de HPLC- fase reversa com o detector HP.

3.4.1. Acompanhamento da cinética de saída da dmpz por espectroscopia eletrônica e HPLC

O acompanhamento do espectro eletrônico do complexo em solução aquosa, à temperatura de $43,8^\circ\text{C}$, em função do tempo encontra-se na figura 3.50. A saída do ligante N-heterocíclico é comprovada pela intensificação da banda em 274nm, que é característica da transição interna $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo aromático do ligante livre. As bandas IL da dmpz coordenada (295nm) e TC ($\text{Ru} \rightarrow \text{L}$) diminuem de intensidade, desaparecendo totalmente no espectro do produto final substituído.

Acompanhando o decaimento das bandas, construímos as curvas cinéticas para a saída da dmpz, para três comprimentos de onda diferentes: 295nm (IL), 320nm (IL+TC) e 350nm (TC). As três curvas apresentaram comportamentos semelhantes.

O aspecto da curva cinética e a linearidade do gráfico de $\ln(A_t - A_t + d)$ em função do tempo (para 75% do andamento da reação) (figura 3.51) caracterizam um processo monofásico de pseudo-primeira ordem⁴¹ (o ligante substituinte está em excesso, pois é o próprio solvente, água).

As equações das retas $\ln(A_t - A_t + d)$ vs t para os três λ investigados são as seguintes:

$$\lambda = 295\text{nm} : y = 0,87(\pm 0,02) - 2,26(\pm 0,06) \cdot 10^{-2} x ; r^2 = 1,0;$$

$$\lambda = 320\text{nm} : y = 0,30(\pm 0,02) - 2,37(\pm 0,06) \cdot 10^{-2} x ; r^2 = 1,0;$$

$$\lambda = 350\text{nm} : y = -0,24(\pm 0,03) - 2,6(\pm 0,1) \cdot 10^{-2} x ; r^2 = 0,99,$$

sendo que seus coeficientes angulares correspondem às constantes de velocidade aparentes de saída da dmpz (método de Guggenheim)⁴¹.

Apesar de haver uniformidade no decaimento das bandas e o comportamento das curvas cinéticas evidenciarem a ocorrência de um processo monofásico, o desaparecimento total das bandas TC dá indicações de que as duas, e não apenas uma, moléculas de dmpz sofrem labilização.

Esta discordância pode ser esclarecida com o registro dos espectros eletrônicos das espécies substituídas resultantes do processo de aquação térmica.

Verificamos que o cromatograma do complexo original, antes do aquecimento, apresenta um único pico com tempo de retenção absoluto (T_r) igual a 150s (figura 3.52). Após o aquecimento da amostra, a intensidade deste diminui, aparecendo novos picos (figura 3.52).

No cromatograma registrado após 15 min de aquecimento, existem dois outros picos, cujos tempos de retenção são iguais a 195 e 107 s. O primeiro, deve-se ao N-heterocíclico dissociado, conforme constatamos analisando o espectro da

FIGURA 3.50 Acompanhamento da cinética de aquação do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (P) ($1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$) por espectroscopia eletrônica (registro de 10 em 10 min).

FIGURA 3.51 Curva cinética para a saída da dmpz ($\lambda = 295 \text{ nm}$) (a) e gráfico $\ln(A_t - A_{t+d})$ vs t , $d = 60 \text{ min}$ (b).

espécie eluída. O segundo, atribuímos à primeira espécie substituída, $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})(\text{H}_2\text{O})]$, cujo espectro eletrônico (figura 3.52) assemelha-se ao do complexo original não-substituído.

Após 30 min de aquecimento, surge um 4º pico, com $T_r = 100\text{s}$. Como o espectro eletrônico da espécie correspondente não apresenta bandas na região do visível, que caracterizariam a presença do cromóforo dmpz no complexo, podemos atribuí-lo ao produto resultante da dupla aquação, ou seja, à espécie bissubstituída: $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Construindo o gráfico da altura do pico cromatográfico do complexo não-substituído em função do tempo (figura 3.53 a), obtivemos a curva cinética para a dissociação da dmpz. Esta curva caracteriza um processo monofásico, de pseudo-primeira ordem, que pode ser comprovado pela linearidade do gráfico $\ln(A_t - A_{t+d})$ em função do tempo (figura 3.53 b), cuja equação da reta é dada por:

$$y = 1,90(\pm 0,02) - 3,75(\pm 0,09) \times 10^{-2} x ; r^2 = 1,0.$$

A curva cinética corresponde à saída da 1ª molécula de dmpz, uma vez que foi construída a partir da altura do pico do complexo original, cujo tempo de retenção difere dos tempos de retenção das espécies substituídas.

Na detecção por espectroscopia eletrônica, no entanto, o desaparecimento das bandas TC (figura 3.50), evidencia a dissociação completa das moléculas de dmpz. Temos, neste caso, uma situação especial em que uma cinética bifásica exhibe comportamento característico de processo monofásico.

Consideremos o sistema de duas reações consecutivas abaixo:

FIGURA 3.53 Curva cinética (a) e gráfico $\ln(A_t - A_{t+d})$ vs t , $d = 60\text{min}$ (b) para a saída da dmpz, acompanhada por HPLC ($\lambda = 210\text{nm}$).

A absorvância total para este sistema, no tempo t , é dada por (vide apêndice 3):

$$\begin{aligned}
 A_t &= \varepsilon_A l[A] + \varepsilon_B l[B] + \varepsilon_C l[C] , \\
 e \\
 A_t - A_\infty &= lA_0 \{ [(k_2 - k_1)(\varepsilon_A - \varepsilon_C) - k_1(\varepsilon_C - \varepsilon_B)] e^{-k_1 t} + \\
 &+ k_1(\varepsilon_C - \varepsilon_B) e^{k_2 t} \} / (k_2 - k_1) \quad (\text{equação 1})^{42}.
 \end{aligned}$$

Um dos casos particulares em que o gráfico $\ln(A_t - A_\infty)$ vs tempo satisfaz a condição de linearidade, para pelo menos 75% do andamento de uma reação, num processo bifásico, é aquele em que as constantes de velocidade e as absorvâncias molares das espécies relacionam-se segundo a expressão⁴¹:

$$k_1/k_2 = (\varepsilon_C - \varepsilon_A) / (\varepsilon_B - \varepsilon_A) \quad (\text{equação 2}).$$

No caso do complexo de dmpz, como o produto não absorve nos comprimentos de onda investigados: $\varepsilon_C = 0$. Assim, a equação (1) reduz-se à equação (3):

$$A_t - A_\infty = \varepsilon_A (lA_0) + e^{\phi k_1 t} \quad (\text{equação 3}),$$

onde:

$$\phi = (\varepsilon_B - \varepsilon_A) / \varepsilon_A .$$

O coeficiente angular da reta é igual a ϕk_1 e corresponde ao valor da constante de velocidade aparente ($k_{obs} = k_{observado}$) de formação do produto C.

Como o espectro da espécie B é semelhante ao da espécie A (figura 3.52 b) e o cromóforo responsável pelo aparecimento das bandas TC envolve o N-heterocíclico, podemos considerar que $\epsilon_B = 1/2 \epsilon_A$, uma vez que na espécie B o número de moléculas de dmpz é reduzido à metade em relação ao da espécie A.

Neste caso:

$$k_{obs} = \phi k_1 = [(\epsilon_B - \epsilon_A)/\epsilon_A] k_1$$

$$\text{ou } \boxed{k_1 = -2 k_{obs}} .$$

E, como a relação k_2/k_1 é dada pela equação (2), temos que:

$$k_2 = 1/2 k_1 \quad \text{ou} \quad \boxed{k_2 = -k_{obs}} .$$

Os valores das constantes de velocidade, calculados pelo método de Guggenheim⁴¹, e dos tempos de meia-vida, calculados através da expressão: $t_{1/2} = \ln 2/k$ (considerando reações de pseudo-primeira ordem) encontram-se na tabela 3.10.

3.4.2 Acompanhamento da saída da dmpz e do dmso por voltametria cíclica

Acompanhamos também a dissociação do ligante N-heterocíclico por voltametria cíclica, via complexação com o íon aquopentacianoferrato(II).

A dmpz forma um complexo bastante estável⁴³, reagindo com o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$:

O íon aquopentacianoferrato (II) foi gerado em solução, a partir do aminocomplexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ (vide apêndice 2).

O $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{3-}$ exibe comportamento eletroquímico reversível com $E_{1/2} = 0,537\text{V}$ (vs EPH)⁴⁴. Este valor de potencial é bem distanciado do $E_{1/2}$ do aminocomplexo ($0,340\text{V}$ vs EPH)⁴⁵, permitindo acompanhar as mudanças que ocorrem nos voltamogramas.

A saída do sulfóxido também pode ser detectada da mesma forma, pela análise do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmso}]^{3-}$, produto da reação do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$ com o dmso (vide apêndice 2).

Na figura 3.54, apresentamos o acompanhamento eletroquímico da reação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{dmpz})_2]$ (P) com o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$, a 39°C . Analisando-a, observamos o decaimento do pico do aminocomplexo, enquanto aumentam os picos do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{3-}$ e do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmso}]^{3-}$, em função do tempo. Este comportamento evidencia a labilização de ambos os ligantes no complexo.

A curva cinética, construída a partir das correntes de pico do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmpz}]^{3-}$, medidas a $0,57\text{V}$, em função do tempo, e o gráfico de $\ln(A_t - A_t + d)$ vs t (figura 3.55) caracterizam um processo monofásico, de pseudo-primeira ordem. A equação da reta é dada por:

$$y = 1,24(\pm 0,02) - 3,13(\pm 0,06) \times 10^{-2} x ; r^2 = 1,0.$$

Para o dmso, fizemos uma estimativa da constante de velocidade, a partir do gráfico de $\ln(i_p)$, medidas a $0,87\text{V}$, em função do tempo, empregando o método das velocidades iniciais⁴¹.

Os dados encontram-se na tabela 3.10.

3.4.3 Acompanhamento da cinética de saída do ligante cloreto

A curva cinética para o cloreto foi construída a partir

Figura 3.54 Acompanhamento da reação do complexo de dmpz (P) ($3,7 \times 10^{-3} \text{ M}$ em KCl 0,1M, contendo ácido acético) com o íon aquopentacianoferrato(II) ($1,3 \times 10^{-3} \text{ M}$, contendo NH_3), por voltametria cíclica (39°C , $v = 100 \text{ mV/s}$).

FIGURA 3.55 Curva cinética (a) e gráfico $\ln(A_t - A_{t+d})$ vs t , $d = 60$ min (b) para a saída da dmpz, acompanhada por voltametria cíclica (39°C).
Neste caso, A corresponde à corrente de pico anódico (i_pA).

dos valores de condutância da solução em função do tempo. Esta curva e a linearidade do gráfico $\ln (A_t - A_{t+d})$ vs t (figura 3.56), cuja equação da reta é dada por:

$$y = 4,748(\pm 0,009) - 0,54(\pm 0,02) \times 10^{-2} x ; r^2 = 1,0,$$

caracterizam um processo cinético monofásico, de pseudo-primeira ordem, para a dissociação do ânion.

O valor da condutância molar da solução no tempo infinito, medido a 25°C, é igual a 87 $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$, típico de eletrólito 1:1^{46,47}, o que caracteriza a labilização de apenas um dos cloretos. O outro ânion permanece na esfera de coordenação do íon metálico.

Os valores de k e $t_{1/2}$ encontram-se na tabela 3.10.

3.4.4 Comentários

Analisando a tabela 3.10, constatamos que, quando dissolvido em água, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{dmpz})_2]$, de estrutura *cis*-Cl, *cis*-S, *trans*-N, sofre um processo de aquação térmica, com labilização preferencial do N-heterocíclico. A dissociação dos ligantes sulfóxido e cloreto também ocorre, porém, mais lentamente. O cloreto é o ligante mais inerte, sendo sua saída precedida pela do dmso.

Comportamento semelhante ao exibido por este complexo, em relação ao cloreto, também foi observado para o complexo de partida, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$ ⁴⁸. Neste, após a rápida dissociação do O-dmso, o estado final do equilíbrio entre as espécies $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{RuCl}(\text{S-dmso})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ é atingido depois de 3h, a 37°C, e, somente após 12h, a 25°C. A perda do segundo cloreto não ocorre mesmo após 7 dias, a 25°C.

No caso do complexo *all-cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(4\text{-NO}_2\text{im})_2]$, a dissociação do cloreto que ocupa posição *trans* ao 4-NO₂im é instantânea (condutividade molar = 110,8 $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$, em água), porém, a perda do ânion que está em *trans* ao S-dmso, não ocorre mesmo após dois dias⁴⁷.

FIGURA 3.56 Curva cinética (a) e gráfico $\ln(A_t - A_{t+d})$ vs t , $d = 340$ min (b) para a saída de Cl^- ($43^\circ C$), por via condutométrica.

Neste caso, A corresponde ao valor da condutância.

TABELA 3.10 Constantes cinéticas de saída dos ligantes (calculadas pelo método de Guggenheim)⁴¹ e tempos de meia-vida das reações de substituição no $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{dmpz})_2]$ (P)

ligante	técnica	$k \times 10^2 (\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	$T(^{\circ}\text{C})$
dmpz	ee	$k_1 = 4,8(\pm 0,1)$	14	43,8
		$k_z = 2,41(\pm 0,07)$	29	
	HPLC	$k_1 = 3,75(\pm 0,09)$	18	43,7
	vc	$k_{\text{obs}} = 3,13(\pm 0,06)$		39,0
dmsO	vc	0,8		39,0
Cl^-	cond.	$0,54(\pm 0,02)$	128	43,0

A inércia do ligante Cl^- nos sulfóxidos de rutênio (II) é um fato interessante, uma vez que a labilidade deste íon em soluções aquosas de complexos em geral, é normalmente elevada. O comportamento observado, no entanto, é explicado pelas interações *trans*-cooperativas do tipo:

(doador- π) $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Ru(II)} \rightarrow \text{S}$ (receptor- π), que contribuem para manter o cloreto coordenado ao íon metálico.

No *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2(\text{dmpz})_2]$, estas interações, que ocorrem no plano da molécula, fortalecem a retrodoação dos elétrons π do Ru(II) para as moléculas de *S*-dmso, deixando-os menos disponíveis para a retrodoação- π $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{N-hetero-cíclico}$. Isto acarreta um enfraquecimento das ligações axiais Ru-L , o que justifica a dissociação preferencial das moléculas de dmpz. As interações rutênio-sulfóxido, portanto, exercem importante papel sobre o comportamento químico do complexo em solução.

3.5 RESULTADOS PRELIMINARES DOS ESTUDOS SOBRE O PROCESSO FOTOQUÍMICO E DE ISOMERIZAÇÃO DE LIGANTE NO $[RuCl_2(dmsO)_2(dmpz)_2]$

Nesta seção, apresentamos os resultados preliminares de dois tópicos que incluímos na proposta de continuidade deste trabalho (vide seção 3.8). São assuntos de interesse, que ainda estão em estudo, merecendo investigação mais aprofundada.

3.5.1. Resultados preliminares da investigação do processo fotoquímico

Verificamos que o complexo de dmpz (P), quando dissolvido em solventes tais como: água, metanol, acetonitrila e etanol, sofre alterações, se exposto à radiação u.v. e visível.

Na figura 3.57, mostramos o acompanhamento do espectro eletrônico e o cromatograma de uma solução que deixamos exposta à radiação de uma lâmpada de mercúrio. Analisando-a, observamos alterações na região das bandas TC metal→ligante: inicialmente, há uma intensificação na região de 350 a 400 nm e, depois de 10 min, a intensificação ocorre na região de 400 a 500 nm, o que indica que podem estar ocorrendo dois processos consecutivos. Após 1h de exposição, duas bandas, com λ iguais a 378 e 444 nm, são definidas.

Após 9 min de exposição à luz, a amostra apresenta um pico cromatográfico, cujo tempo de retenção (179s) é menor do que o do complexo original (245s). A conversão total a esta espécie ocorre já após 5 min de exposição e a ausência de pico cromatográfico característico de dmpz dissociada (253s), evidencia que a saída do N-heterocíclico não deve ser predominante, pelo menos no primeiro processo.

Comparando o voltamograma da solução exposta à radiação com os voltamogramas do complexo original e do complexo submetido ao aquecimento (figura 3.58), constatamos que há

FIGURA 3.57 Espectro eletrônico (a) e cromatograma (b) de uma solução aquosa do complexo de dmpz (P) exposta à luz: coluna C-8; FM: MeOH-H₂O 60:40 (v/v); $v = 1,1$ ml/min; $\lambda = 210$ nm.

FIGURA 3.58 Voltamogramas do complexo de dmpz (P) em acetonitrila (a); exposto à luz (b) e após aquecimento (c).

diferenças nos potenciais redox das espécies formadas em cada processo.

A espécie resultante do processo térmico possui potencial redox mais elevado do que o complexo original, evidenciando a saída do N-heterocíclico, uma vez que a substituição deste por acetonitrila deve acarretar uma elevação do valor do potencial²². Já o abaixamento do potencial para as espécies resultantes do processo fotoquímico, em relação ao complexo original, dá indícios de que pode estar havendo labilização preferencial do dmsu, neste caso.

3.5.2. *Deteção do processo de isomerização do dmsu via método eletroquímico*

Na figura 3.59 apresentamos os voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsu})_4]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dmsu})_2(\text{tbpy})_2]$. Analisando-a, observamos a existência de um par de picos catódico/anódico de potenciais próximos de 1,0 V (para o primeiro) e 0,50 V (para o segundo). Estes picos só aparecem quando o potencial de oxidação do par $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$ é atingido, caracterizando a formação de espécies onde o rutênio está no estado de oxidação +3. Os retornos anódicos são observados já nas primeiras varreduras somente quando estas se iniciam no sentido de maior para menor potencial. Com varreduras cíclicas, ocorre um aumento nas intensidades destes picos, enquanto que os picos originais, cujos potenciais são mais elevados, diminuem. Estes resultados nos levam a concluir que o sulfóxido pode estar sofrendo um processo de isomerização.

O rutênio no estado de oxidação +2 prefere coordenar-se ao enxofre que tem características moles; porém, quando oxidado, o íon metálico adquire características duras, preferindo a coordenação ao oxigênio. Assim, os picos de potenciais mais baixos podem ser devidos às espécies oxidadas dos complexos, nas quais o dmsu está isomerizado,

Figura 3.59 Varreduras cíclicas dos voltamogramas dos complexos $[RuCl_2(dmsO)_4]$ (a) e $[RuCl_2(dmsO)_2(tbpy)_2]$ (b) (em acetonitrila; $v = 100 \text{ mV/s}$).

coordenando-se ao Ru(III) via O, segundo as seguintes etapas:

Processos de substituição do dmso pelo solvente também são possíveis^{49,50}. Porém, particularmente no caso do complexo de tbpy, pudemos descartar a hipótese do pico ser devido à uma espécie substituída, uma vez que verificamos que o comportamento eletroquímico do complexo em acetonitrila assemelha-se ao exibido pelo mesmo em dmso puro.

É interessante notar que este pico não aparece para o isômero *trans*-N de dmpz (figura 3.13), mas aparece nos voltamogramas de todos os demais complexos (figura 3.33 e 3.34), que são constituídos de misturas dos isômeros *trans*-N e *cis*-N. Isto fornece evidências de que a isomerização de ligante ocorre predominantemente nos isômeros *cis*-N, como o do complexo de tbpy.

As moléculas de dmso mais susceptíveis a sofrer isomerização devem ser, portanto: aquela que ocupa posição *trans* ao N-heterocíclico nos isômeros *cis*-N dos complexos da série $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2\text{L}_2]$ e aquela que é *trans* à molécula do solvente que está substituindo o O-dmso no $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_4]$.

3.6 ESPECIES POLINUCLEARES CONTENDO $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$

Espécies polinucleares com complexos de rutênio têm grande importância na química dos compostos de valência mista, sendo interessantes do ponto de vista de estrutura eletrônica, foto-reatividade e propriedades redox⁵¹⁻⁵⁴.

Com intuito de verificar a possibilidade de formação de polinucleares com os complexos da série $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$, e examinar as interações entre sítios metálicos em polinucleares formados com sulfóxidos de rutênio, investigamos o comportamento do derivado $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pz})_2]$ na presença do íon aquopentacianoferrato (II).

Os nitrogênios livres dos anéis pirazínicos do complexo de rutênio-dmsO-pz são potencialmente ligantes, podendo coordenar Fe(II), originando espécies polinucleares onde as pirazinas atuam como ponte entre os centros metálicos de Fe(II) e Ru(II).

O $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pz})_2]$ pode, então, formar espécies bi e trinucleares com o $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$, através de reações dos tipos:

Sabemos, entretanto, que o $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pz})_2]$ não é um composto puro, mas sim constituído de uma mistura dos isômeros geométricos *cis*-N e *trans*-N. Como a probabilidade estatística para coordenar o grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ é igual para ambos os isômeros⁵⁵, há possibilidade de se formarem:

a) espécies binucleares (1Ru:1Fe) derivadas do *trans*-N;

- b) espécies binucleares (1Ru:1Fe) derivadas do *cis*-N, contendo pz-Fe em *trans* ao dmsu ou pz-Fe em *trans* ao cloreto, e
 c) espécies trinucleares (1Ru:2Fe) dos tipos *cis*-N-Fe e *trans*-N-Fe:

Acompanhando espectrofotometricamente a titulação de uma solução aquosa, recém-preparada, do complexo de pirazina com o íon aquopentacianoferrato(II), observamos a intensificação de uma banda de absorção em 530nm, que é comum a todas as espécies, binucleares (1Ru:1Fe) e trinucleares (1Ru:2Fe). Esta banda é semelhante às observadas para os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ (459nm)⁵⁶ e $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pzMe}^+)]^{2-}$ (662nm)⁵⁶, evidenciando a coordenação do Fe(II) aos nitrogênios periféricos do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsu})_2(\text{pz})_2]$. Ela é característica do cromóforo Fe-pz, podendo ser atribuída à transição de transferência de carga $\text{Fe}(d\pi) \rightarrow \text{pz}(\pi^*)$.

Investigamos a cinética de dissociação das espécies trinucleares empregando dmsu como capturador do grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$. Ambos formam um complexo bastante estável ($k_{\text{formação}} = 370 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), que não absorve na região do visível ($\lambda = 352\text{nm}$) (vide apêndice 2). As espécies trinucleares foram obtidas a partir da reação do complexo de pz com o íon aquopentacianoferrato(II) em excesso de 10 vezes por 2hs, sob atmosfera de argônio. Adicionamos, então, dmsu em excesso de 100 vezes em relação ao Ru e monitoramos o decaimento da banda $\text{Fe} \rightarrow \text{pz}$ (figura 3.60).

A curva cinética de dissociação e o gráfico $\ln(A_t - A_t + d)$

vs t, (figura 3.61), exibem comportamento característico de processo monofásico, de pseudo-primeira ordem. A reação, no entanto, é bifásica, pois engloba a saída consecutiva de dois grupos pentacianoferrato(II), uma vez que a absorbância final no $\lambda = 530$ nm é igual a zero:

Como as espécies bi e trinucleares absorvem no mesmo comprimento de onda, a relação entre suas absortividades molares é: $\epsilon(\text{binuclear}) = 1/2 \epsilon(\text{trinuclear})$. Esta cinética enquadra-se também no caso especial em que o comportamento bifásico aparenta ser monofásico. Assim, a relação entre as constantes de dissociação da primeira (k_1) e da segunda (k_2) moléculas de pirazina é: $k_1 = 2k_2$ (vide seção 3.4).

O valor de ϵ das espécies 2:1 é da ordem de $1,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, sendo próximo do ϵ apresentado pelo trinuclear $[\text{Ru}(\text{bpz})_3(\text{Fe}(\text{CN})_5)_2]^{4-}$ ($1,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)⁵⁵.

O valor da 2ª constante de velocidade de dissociação do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pz})_2(\text{Fe}(\text{CN})_5)_2]^{6-}$ (k_2) foi calculado pelo método de Guggenheim⁴¹ e o da 1ª constante (k_1), através da expressão $k_1 = 2k_2$. Os resultados encontram-se na tabela 3.11, juntamente com alguns dados da literatura para polinucleares formados a partir de trisbipirazina-Ru e tetraamin-Ru com o ion pentacianoferrato(II), via ponte pirazínica.

Comparando os dados, verificamos que as constantes de dissociação dos grupos pentacianoferrato(II) do sulfóxido de rutênio são menores do que as dos derivados de trisbipirazina e tetraamin-Ru. Isto evidencia uma maior estabilidade da ligação Fe(II)-pz para o sulfóxido de rutênio, nas condições

FIGURA 3.60 Decaimento da banda TC $\text{Fe} \rightarrow \text{pz}$, pela adição de dmso.

FIGURA 3.61 Curva cinética (a) e gráfico $\ln(A_t - A_{t+d})$ vs t , $d = 160$ min (b), para a dissociação dos polinucleares ($\lambda = 530\text{nm}$).

analisadas.

Apesar da constante de velocidade de dissociação do ligante N-heterocíclico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$ também ser da ordem de 10^{-4}s^{-1} (vide seção 3.4), não observamos a ocorrência de labilização da pirazina em paralelo à saída do grupo pentacianoferrato(II). Isto nos leva a concluir que a ligação Ru(II)-pz é fortalecida com a coordenação do Fe(II) ao nitrogênio periférico do anel, em virtude da retrodoação- π $\text{Fe}\rightarrow(\text{pz})$.

Acompanhamos também a titulação do complexo de pz com o íon aquopentacianoferrato(II) por voltametria cíclica. Observamos que o voltamograma (figura 3.62) apresenta um único par de picos catódico/anódico, de características reversíveis, não havendo mudança no valor do potencial quando passamos da proporção molar 1Ru:1Fe para 1Ru:2Fe. Não é possível também distinguir os polinucleares *cis* e *trans*, em virtude da uniformidade do comportamento eletroquímico na faixa de -0,28 a +1,02 V (vs EPH).

Como o potencial redox do par Ru(II)/Ru(III) está fora da faixa investigada, podemos atribuir o pico (figura 3.62) ao processo monoelétrônico do par Fe(II)/Fe(III) associado ao grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ dos polinucleares. O valor de $E_{1/2}$ é 0,67V (vs EPH, em KCl 0,1M), sendo muito próximo dos observados para a oxidação do Fe(II) no $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pz}]^{3-}$ (0,55V)⁵⁶ e nos trinucleares $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pz Fe}(\text{CN})_5)_2]^{4-}$ (0,65V)⁵¹ e $[\text{Ru}(\text{bpz})_3(\text{Fe}(\text{CN})_5)_2]^{6-}$ (0,70V)⁵⁵.

O pico que aparece em 0,87V, pode ser devido ao $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmsO}]^{3-}$ ⁴⁵, formado em virtude da dissociação das moléculas de dmsO dos polinucleares.

O comportamento monofásico da cinética de dissociação e as existências de uma única banda TC $\text{Fe}\rightarrow\text{pz}$ e de um único potencial redox para os polinucleares dão evidências de que a ligação Fe-N(pz) é semelhante para os isômeros *cis*-N e *trans*-N. Os resultados nos levam a concluir que o acoplamento entre os centros metálicos (Fe e Ru) é pequeno, ou seja, a unidade $-\text{N-Fe}(\text{CN})_5$ comporta-se como se fosse

FIGURA 3.62 Acompanhamento da titulação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pz})_2]$ ($3,6 \times 10^{-3} \text{M}$, em KCl $0,1 \text{M}$ contendo HAc) com o íon aminopentacianoferrato(II) ($0,101 \text{M}$, em água contendo NH_3) por voltametria cíclica (volumes adicionados: $0,01 \text{ml}$ até 12 e $0,02 \text{ml}$ de 12 até 15).

TABELA 3.11 Valores das constantes de dissociação de polinucleares formados entre complexos de Ru(II) e o grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ via ponte pirazínica

polinuclear	$k_d (\times 10^4 \text{ s}^{-1})$	T(°C)	força iônica(M)
$[\text{Ru}(\text{bpz})_3\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$	4,6 ⁵⁵	25	0,100
$[\text{Ru}(\text{bpz})_3(\text{Fe}(\text{CN})_5)_2]^{4-}$	8,5 ⁵⁵	25	0,100
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pz})_2\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$	5,6 ⁵²	25	0,100
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{pzFe}(\text{CN})_5)_2]^{4-}$	13,7 ⁵²	25	0,100
	32,7 ⁵²	30	0,100
$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pz})_2(\text{Fe}(\text{CN})_5)]^{3-}$	1,7	28,3	
$[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pzFe}(\text{CN})_5)_2]^{6-}$	3,4	28,3	

independente do restante da molécula. Isto deve resultar de uma grande diferença de energia entre os níveis π do Ru(II) e do Fe(II), que dificulta a interação entre os sítios metálicos. O ligante sulfóxido contribui significativamente para este comportamento, uma vez que a forte retrodoação- π Ru(II) $\rightarrow$ *S*-dmsO propicia o abaixamento de energia dos níveis π do Ru(II).

3.7. COMPOSTOS POLIMÉRICOS

Os ligantes N-heterocíclicos que possuem mais de um ponto de coordenação, como apz, pzAd e bpz, deram origem a compostos poliméricos de fórmula $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}]_n$, que devem possuir estruturas do tipo:

Verificamos que a formação destes polímeros, que possuem o ligante nitrogenado atuando como ponte, prevalece em relação à formação de compostos monoméricos que teriam L atuando como bidentado.

Os polímeros apresentam baixa solubilidade em água e reagem lentamente com o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$, dando produtos de coloração avermelhada. Esta reação sendo lenta, dá indícios de que o N-heterocíclico não possui nitrogênios periféricos livres, que se coordenariam rapidamente ao $\text{Fe}(\text{II})^{56}$.

Os espectros infravermelhos dos compostos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{L}]$ encontram-se nas figuras 3.63 a 3.67, juntamente com os espectros do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{apz})_2]$ e do $[\text{RuCl}_2(\text{apz})_2]$.

O aparecimento da $\nu(\text{SO})$ na região de 1070 a 1100cm^{-1} evidencia que a coordenação do sulfóxido ao $\text{Ru}(\text{II})$ também ocorre via S nos compostos contendo dmsO.

As bandas na região de 1600 a 1400cm^{-1} são características das vibrações de estiramento dos anéis aromáticos, caracterizando a presença dos N-heterocíclicos nos polímeros.

Comparando os espectros dos derivados de apz, observamos uma intensificação das bandas do N-heterocíclico, em relação as do dmsO, à medida que aumenta o número de moléculas de apz.

Na região de baixa energia, aparecem bandas (figura 3.67) em frequências características das vibrações de estiramento metal-ligante: $\nu(\text{Ru-N})$ e $\nu(\text{Ru-S})$, na faixa de 400 a 450cm^{-1} e $\nu(\text{Ru-Cl})$, abaixo de 350cm^{-1} .

FIGURA 3.63 Espectros i.v. da bpz em KBr (a) e do respectivo complexo em KBr (b).

FIGURA 3.64 Espectros i.v. da apz em KBr (a) e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{apz})_2]$ em KBr (b).

FIGURA 3.65 Espectros i.v. dos compostos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{apz}]$ em KBr (a) e $[\text{RuCl}_2(\text{apz})_2]$ em Nujol (b).

FIGURA 3.66 Espectro i.v. do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{pzAd}]$ em Nujol.

FIGURA 3.67 Espectros i.v. dos polímeros de bpz (a); pzAd (b); e derivados de apz : $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{apz})_2]$ (c); $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{apz}]$ (d) e $[\text{RuCl}_2(\text{apz})_2]$ (e) na região de baixa energia.

As bandas de absorção na região do visível (figura 3.68), são típicas de transições de transferência de carga $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{L}$, comprovando a presença dos cromóforos nos compostos.

O $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2\text{apz}]$ é constituído de uma mistura de espécies, conforme mostra a análise de seu cromatograma (figura 3.69).

O $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{apz})_2]$ também é constituído de mistura de espécies, conforme evidencia o seu voltamograma (figura 3.69). A existência de, pelo menos, duas espécies em solução pode ser comprovada pelo aparecimento de 2 picos anódicos mais intensos no cromatograma do complexo (figura 3.70). Os espectros eletrônicos das espécies eluídas são semelhantes.

Estes resultados mostram a complexidade desta série de compostos, especialmente para os derivados de aminopirazina, onde o ligante pode atuar como mono ou bidentado, ou ainda como ligante de ponte, originando espécies poliméricas.

FIGURA 3.68 Espectros eletrônicos dos sólidos dos polímeros de bpz (a); pzAd (b) e derivados de apz: $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{apz})_x]$, onde $x = 1$ (c) e 2 (d) e $[\text{RuCl}_2(\text{apz})_y]$, onde $y = 2$ (e) e $y = 3$ (f).

FIGURA 3.69 Cromatogramas (a) e espectros eletrônicos das espécies eluídas do polímero $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2\text{apz}]$, nos intervalos de tempo: 200 a 270s (b_1) e 310 a 350s (b_2).

FIGURA 3.70 Voltamograma cíclico (a); cromatograma (b) e espectros eletrônicos das espécies eluídas do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{apz})_2]$, nos intervalos de tempo: 200 a 250s (c1) e 280 a 300s (c2) - coluna C-8; $v = 0,6 \text{ ml/min}$; FM MeOH- H_2O 60:40 (v/v); $\lambda = 210 \text{ nm}$.

3.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Nosso objetivo neste trabalho foi contribuir para um melhor entendimento do comportamento químico e da estrutura eletrônica dos sulfóxidos de rutênio pois, apesar do interesse destes compostos em catálise oxidativa e como agentes biológicos, muito pouco se conhece sobre estrutura, reatividade e interações inter-ligantes dos derivados desta classe. A maior parte dos artigos publicados na literatura restringe-se a trabalhos de síntese e caracterização de novos complexos.

Empregando o $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_3(\text{O-dmso})]$ como precursor, obtivemos uma série de derivados do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmso})_2\text{L}_x]$, onde $x = 1$ (compostos poliméricos) ou 2 (monoméricos) e L = base N-heterocíclica. Introduzindo os ligantes N-heterocíclicos, pudemos gerar grupos cromóforos, que serviram de sonda estrutural, auxiliando nos estudos de espectroscopia de transferência de carga.

Um dos aspectos a serem ressaltados é a formação das misturas de isômeros geométricos nos produtos das sínteses dos monômeros. As duas formas mais estáveis termodinamicamente (*cis*-Cl, *cis*-S, *trans*-N e *cis*-Cl, *cis*-S, *cis*-N) foram obtidas nos derivados $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2\text{L}_2]$. Os resultados de microanálise e de espectroscopia eletrônica e vibracional não nos permitiriam avaliar a formação destas misturas, porém as técnicas de voltametria cíclica e HPLC-fase reversa mostraram-se potencialmente úteis na identificação e caracterização dos isômeros. Com o auxílio destas, pudemos caracterizar as séries de isômeros *trans*-N e *cis*-N, por comparação com os dados do complexo de 2,6-dimetilpirazina, que isolamos na forma pura (*trans*-N) e também como mistura das duas espécies.

O tipo de base N-heterocíclica e as posições ocupadas pelos diferentes ligantes (Cl^- , dmso e L) no "octaedro", são extremamente importantes, determinando a estabilidade e o comportamento espectroscópico e eletroquímico de cada complexo.

Tanto o isômero *cis*-N quanto o *trans*-N apresentam três bandas TC Ru(II) → L, na região de 290 a 450 nm, conforme o esperado para microsimetria C_{2v}. As energias das bandas, no entanto, são menores para os primeiros, evidenciando uma maior retrodoação-π Ru(II) → N-heterocíclico para a configuração *cis*-N.

Ambos os isômeros são estáveis ao ar, exibindo potenciais redox elevados (maiores que 0,90 V vs EPH, em CH₃CN), devido à retrodoação-π Ru(II) → S-dmso, que contribui significativamente para a estabilização do HOMO nos complexos.

A introdução do ligante N-heterocíclico faz abaixar o potencial redox, em relação ao tetrakis(dmso), sendo que a magnitude deste abaixamento depende das características doadoras e receptoras de L.

A magnitude das retrodoações-π Ru(II) → S-dmso e Ru → N-heterocíclico depende das características receptoras do ligante e, também, das interações inter-ligantes existentes na molécula.

Nos isômeros *trans*-N, ambos os S-dmso estão em *trans* aos cloretos, proporcionando a ocorrência de interações *trans*-cooperativas do tipo:

que favorecem a doação dos elétrons π do rutênio para os S-dmso, preferencialmente à doação para os N-heterocíclicos. Estes ocupam as posições axiais, competindo entre si pelos elétrons do íon metálico.

Já nos isômeros *cis*-N, um N-heterocíclico substitui um dos S-dmso, ocupando a posição *trans* ao cloreto. A retrodoação-π Ru(II) → L para este N-heterocíclico torna-se, então, favorecida, em relação ao S-dmso substituído, que passa agora a competir com o outro N-heterocíclico.

O comportamento dos isômeros *trans*-N, com relação à retrodoação-π, pode ser comprovado por meio dos estudos cinéticos efetuados para o complexo [RuCl₂(dmso)₂(dmpz)₂] (P).

Nesta espécie, a base N-heterocíclica é o ligante mais lábil e o cloreto o mais inerte, sendo sua saída precedida pela do dmso. As ligações Cl-Ru-S, no plano da molécula, são fortalecidas pelas interações *trans*-cooperativas, sendo mais fracas as ligações axiais Ru-L.

Outro aspecto importante são as possibilidades de ocorrência de equilíbrios dissociativos em solução, devido à presença dos três tipos diferentes de ligantes nos complexos. Verificamos que, além do processo de aquação térmica, que ocorre com labilização preferencial de L para os isômeros *trans*-N, pode também ocorrer fotoaquação, com a substituição do sulfóxido.

A presença do dmso é de grande importância para a estabilização dos níveis π do rutênio nestes compostos, conforme evidenciado pelo fraco acoplamento existente entre os sítios metálicos Ru e Fe nas espécies polinucleares formadas entre o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmso})_2(\text{pz})_2]$ e o grupo $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$.

A classe dos complexos de rutênio-dmso com bases N-heterocíclicas investigada mostrou-se bastante interessante do ponto de vista de isomeria, reatividade e interações inter-ligantes. Estes tópicos foram muito pouco explorados na literatura (vide capítulo 1) e, conforme mostramos abaixo, seus estudos podem ser extremamente importantes para o entendimento dos mecanismos envolvidos na catálise oxidativa e na atividade biológica exibidas pelos sulfóxidos de rutênio.

Riley & Oliver^{23,30,31}, na tentativa de elucidar o mecanismo da catálise da oxidação seletiva de tioéteres a sulfóxidos, pelos complexos $[\text{RuX}_2(\text{dmso})_4]$ (X=Br,Cl), em presença de oxigênio molecular, isolaram os complexos formados *in situ*, em reações modelos do tipo:

Nestas reações é possível obterem-se complexos de variadas estequiometrias e isomerias geométricas. Os autores

descobriram, no entanto, que a única espécie cataliticamente ativa é o isômero *all-trans* do complexo bissubstituído de fórmula $[\text{RuX}_2(\text{dmsO})_2\text{L}_2]$, onde L =tioéter. Este resultado demonstra a relevância do tipo de isômero geométrico formado a partir do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$, para que o complexo exiba atividade como catalisador de oxidação.

A importância da investigação do comportamento dos sulfóxidos de rutênio em solução é ilustrada nos trabalhos de James et alii⁴⁷, e de Mestroni et alii^{48,57}. Estes autores, com objetivo de identificar os ligantes lábeis e as formas reativas que possam ter importância do ponto de vista biológico, vêm estudando, respectivamente, os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(4\text{-nitroimidazol})_2]$ ⁴⁷ e $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ ⁵⁷. Ambos apresentam diferentes comportamentos em solução: o primeiro, uma espécie de estrutura *all-cis*, perde instantaneamente um dos cloretos, enquanto que, no segundo, a dissociação do ânion ocorre lentamente, após a saída do *O*-dmsO. Estes dados, juntamente com os resultados cinéticos que obtivemos para o complexo *trans-N* de dmpz, evidenciam a influência da isomeria geométrica sobre o comportamento cinético dos complexos.

Um trabalho mais recente, de Mestroni et alii⁵⁸, confirma nossos estudos preliminares sobre a fotossensibilidade dos sulfóxidos de rutênio, mostrando que a fotoquímica desta classe de complexos merece investigação detalhada. Os autores verificaram que o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$ pode sofrer fotoisomerização, quando dissolvido em dmsO, dando origem ao isômero *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_4]$. Eles conseguiram isolar o sólido do isômero *trans*-Cl, irradiando o isômero *cis*-Cl durante algumas horas. Cabe ressaltar, entretanto, que nossas primeiras tentativas para obter o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_4]$, reproduzindo o procedimento indicado pelos autores⁵⁸, deram resultados insatisfatórios. Não observamos a ocorrência de fotoisomerização e obtivemos como precipitado o próprio isômero *cis*-Cl.

Os dados destas recentes publicações, juntamente com os resultados obtidos nesta Tese, mostram que a química dos

sulfóxidos de rutênio é um campo muito amplo, cuja investigação merece continuidade. O sistema $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{N-heterocíclico})_2]$ é bastante versátil, e abre um extenso campo de pesquisa, permitindo a exploração de pontos essenciais, tais como, isomeria, labilidade, reatividade, velocidades de substituição de ligantes, constantes de equilíbrio e interações inter-ligantes (efeitos *cis* e *trans*).

O prosseguimento deste trabalho poderá contribuir para ampliar os conhecimentos sobre o comportamento químico desta classe de compostos, além de propiciar a obtenção de novos complexos que possam ter aplicações como catalisadores e/ou como agentes biológicos.

Relacionamos abaixo alguns dos tópicos que merecem ser investigados, em continuidade ao trabalho já desenvolvido:

(a) Investigar com maiores detalhes a química do complexo de partida $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$. Apesar deste ser descrito como excelente precursor para sínteses de novos derivados de rutênio(II), a influência de fatores como fotossensibilidade, isomeria e comportamento cinético dos ligantes ainda não foi esclarecida. Além disto, foi descrito na literatura⁵⁹ que, em solventes orgânicos, tais como tolueno, contendo traços de água, o complexo sofre dimerização gerando a espécie $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dmsO})_5]$;

(b) Controlar os fatores que podem afetar a seletividade dos isômeros geométricos formados durante a síntese da série $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{N-heterocíclico})_2]$, com a finalidade de isolar as espécies puras. Esta investigação é importante pois, conforme mencionamos acima, a isomeria geométrica é fator determinante da atividade das espécies catalíticas na oxidação de tioéteres a sulfóxidos²³;

(c) Ampliar os estudos cinéticos, para determinar as constantes de velocidade de saída dos diversos ligantes

nitrogenados, para os isômeros puros, com o propósito de estabelecer correlações de estrutura e reatividade;

(d) Estudar o comportamento fotoquímico dos compostos, em vários solventes. Os complexos são fotossensíveis e os estudos preliminares efetuados para o derivado de dmpz dão indícios de ocorrência de fotolabilização preferencial do sulfóxido. Na literatura não há menção sobre fotossustituição de ligantes em sulfóxidos de rutênio. O único trabalho sobre este assunto, publicado recentemente⁵⁸, cita somente a possibilidade de fotoisomerização do *cis*-[Ru(*S*-dmsO)₃(*O*-dmsO)] para *trans*-[RuCl₂(*S*-dmsO)₄];

(e) Investigar o comportamento destes complexos na presença de oxigênio molecular. Testes preliminares mostraram que o complexo [RuCl₂(dmsO)₂(dmpz)₂] (P), quando dissolvido em clorofórmio e exposto à radiação visível, na presença de O₂, dá origem a um produto verde, que acreditamos que possa ser um peroxo-complexo⁶⁰. O aprofundamento destes estudos poderá trazer contribuição para o entendimento da interação que ocorre entre O₂ e complexos de rutênio(II) - problema ainda não solucionado nas investigações sobre catálise²³;

(f) Investigar o desempenho dos complexos em reações de catálise oxidativa, na presença de oxigênio molecular, utilizando tioéteres e outras espécies orgânicas como substratos;

(g) Estudar a reatividade substitucional e redox dos compostos na presença de outros ligantes que tenham interesse sob o ponto de vista da ativação da reatividade por meio da coordenação⁶¹⁻⁶³;

(h) Investigar com detalhes os processos de substituição e de isomerização do ligante sulfóxido, via eletroquímica, visando obter as constantes de equilíbrio e de isomerização. Processos

deste tipo foram relatados em outros sistemas correlatos^{49,50,64,65};

(i) Estender a série de ligantes N-heterocíclicos empregando espécies bidentadas ou polidentadas, que possam gerar complexos menos susceptíveis à perda de integridade geométrica por processos dissociativos;

(j) Ampliar a investigação, obtendo derivados do $[\text{RuBr}_2(\text{dmsO})_4]$ com bases N-heterocíclicas. Foi demonstrado que este complexo possui atividade catalítica melhor do que o análogo de cloreto⁶⁶. No $[\text{RuBr}_2(\text{dmsO})_4]$, os ligantes brometo estão em configuração *trans* e as quatro moléculas de dmsO coordenam-se ao Ru(II) via *S*⁶⁶. As diferenças estruturais podem ser responsáveis pela sua maior eficiência em catálise;

(k) Obter derivados do *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_4]$ ⁵⁸ com bases N-heterocíclicas. Este, que possui a mesma estrutura do complexo de brometo, pode exibir melhor desempenho como catalisador do que o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})]$;

(l) Estender a investigação dos complexos de rutênio com bases N-heterocíclicas, empregando sulfóxidos diferentes do dmsO. Diversos tipos de complexos podem ser obtidos, dependendo do sulfóxido utilizado. Por exemplo, o emprego de tetrametilenoossulfóxido gera o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{tmsO})_4]$ ⁶⁷, que contém quatro *S*-tmsO. Já sulfóxidos com cadeias maiores do que o dmsO, tais como *n*-Pr₂SO e *n*-Bu₂SO, estabilizam o Ru(III), originando compostos do tipo $[\text{Ru}(\text{R}_2\text{SO})_3\text{Cl}_3]$, que possuem moléculas de sulfóxido coordenadas via *O* e *S*⁶⁷. A utilização de ligantes mais volumosos do que o dmsO leva à obtenção de complexos de variadas estequiometrias⁶⁸;

(m) Obter derivados dos complexos $[\text{Ru}(\text{S-dmsO})_3\text{Cl}_3]^-$ e $[\text{Ru}(\text{S-dmsO})_3(\text{O-dmsO})_3]^{2+}$. Estes também têm importância, como catalisadores de hidrogenação⁶⁹.

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados em reuniões científicas e encontram-se nas referências 70-77.

3.9 APÊNDICE

Apêndice 1

Tabelas contendo as frequências vibracionais (cm^{-1}) dos espectros infravermelhos dos complexos e respectivos ligantes

TABELA 3.12 Frequências das bandas do espectro i.v.
da pz e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{pz})_2]$

pz (em KBr)	complexo (Nujol)	(KBr)
		3100 mw
3080 w		3070 sh
3060 m		3050 sh
		3020 sh
3008 m		3010 mw
2970 w		
2930 w		2920 mw
		2850 mw
2700 w		
1965 m		
1915 w		
1870 w		
1775 m		
1735 m		
	1585 s	1590 s
	1512 w	1515 w
	1505 sh	1505 sh
1490 s	1480 sh	1485 mw
	1460 *	1465 mw
1418 vs	1415 vs	1417 vs
1395 vw		
	1375 *	
1342 m		
	1308 m	1310 mw
		1295 sh
	1285 mw	1285 w
	1230 sh	
	1220 w	1225 w
	1150 s	1155 s
1148 vs		
1128 m	1125 sh	1130 sh
	1115 sh	1115 sh
1109 m		
	1100 vs	

cont/ tabela 3.12

pz (em KBr)	complexo	
	(Nujol)	(KBr)
	1080 vs	1090vs,br
1070 vs	1050 s	1050 m
1023 vs	1010 vs	1015 vs
	985 sh	
	970 mw	970 w
	955 w	
	935 w	930 sh
	915 mw	915 w
	905 sh	
	900 w	900 sh
	820 sh	820 sh
	815 s	815 s
	805 sh	805 sh
799 vs	745 vw	745 vw
	720 m	720 m
	700 w	698 w
	680 m	680 m
	632 m	632 m
		525 vvw
	480 m	485 w
	475 sh	
	435 ms	435 sh
	420 ms	425 ms
412 vs	390 m	390 w
	375 sh	380 sh
	350 m	350 w
	320 vw	
	295 vw	
	285 vw	
	240 ms	

TABELA 3.13 Frequências das bandas do espectro i.v. da py e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{py})_2]$

py (líquida)	complexo (Nujol)	(KBr)
		3100 vw
3080 w		3075 w
3058 vw		3050 vw
3030 w		3025 vvw
		3010 w
3000 vw		
		2920 w
		2850 vvw
1600 m	1605 m	1605 mw
1590 sh		
1582 ms		
1572 sh		
	1485 mw	1488 mw
1482 m	1475 sh	1475 sh
	*1460 s	
	1448 s	1450 s
1440 s		
	1420 w	1420 w
	1410 sh	
	1405 sh	
1375 vvw	* 1375 m	
	1365 sh	1365 vw
	1310 sh	1310 sh
	1305 sh	1305 mw
	1290 sh	1295 sh
	1285 w	1288 w
	1235 sh	1235 sh
	1230 sh	1230 sh
	1225 sh	
	1220 sh	1220 sh
1217 w	1215 m	1215 mw
	1160 sh	1160 sh
1148 w	1150 w	1150 w
	1090 s	1095 vs
		1080 sh
	1075 sh	1075 sh
1068 mw	1065 sh	1065 sh
	1045 mw	1045 mw
1030 m	1030 m	1035 m
	1015 s	1018 ms
	1005 s	1010 ms
995 sh		
990 m		
	975 m	975 w
	950 vw	950 vw
942 vvw	938 vw	940 vw

cont/tabela 3.13

py (líquida)	complexo (Nujol)	(KBr)
	925 w	925 w
	910 vw	915 vw
	900 vw	900 vw
886 vvw	890 vvw	890 sh
	870 vvw	870 vw
	775 sh	775 sh
	765 s	770 ms
	760 m	760 m
749 ms		
	715 sh	720 sh
	710 sh	
704 s	700 s	705 s
	675 m	675 mw
655 sh	650 vw	650 vw
	635 vw	635 vw
608 sh		
600 m	465 sh	470 vw
	440 sh	445 sh
	425 ms	428 m
408 w		
	380 m	385 mw
	350 m	355 mw
	315 w	
	310 sh	
	270 m	
	250 sh	
	240 ms	

TABELA 3.14 Frequências das bandas do espectro i.v.
da cpy e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{cpy})_2]$

cpy (Fluor/Nujol)	complexo	
	(Nujol)	(KBr)
		3120 vw
3099 vvw		3095 w
3080 w		3085 w
3045 vvw		3050 m
3020 vw		3010 mw
		2925 sh
		2920 w
		2230 ms
2239 w		
1970 w		
1680 vw	1685 w	1680 w
	1608 w	1610 mw
1592 m	1590 vw	
1542 ms	1540 w	1540 w
	1510 vw	1515 vw
1496 m	1490 m	1490 ms
	* 1460	
1414 s	1425 s	1420 vs
		1395 sh
		1385 sh
	* 1375	
	1365 sh	
1355 w		1350 sh
	1310 w	1310 mw
	1295 w	1295 mw
1238 m		
	1225 sh	1225 sh
	1213 ms	1215 s
1205 m		
1193 m	1195 w	1195 mw
1110 w	1115 sh	1110 vs
	1100 sh	1100 sh
	1090 vs	1090 vvs
1083 ms		
1076 mw		
	1060 m	1062 s
	1025 sh	1030 sh
	1015 s	1025 vs
991 s		
972 vw		970 m
	960 mw	
		940 sh
935 vw	935 vw	935 w
	912 w	910 mw
	870 vw	870 w

cont/tabela 3.14

cpy (Fluor/Nujol)	complexo	
	(Nujol)	(KBr)
828 vs	833 s	835 vs
778 s	785 vw	780 w
746 vw		730 sh
721 vw	718 m	715 m
	678 m	675 ms
563 vs	562 s	568 s
	435 sh	440 sh
	425 s	425 ms
		395 sh
	380 w	385 w
373 vw		
	355 m	355 m
	275 w	
	245 mw	

TABELA 3.15 Frequências das bandas do espectro i.v.
da tbpy e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{tbpy})_2]$

tbpy (líquida)	complexo (KBr)
	3130 vw
	3100 sh
	3090 vvw
3075 w	3070 sh
3020 w	3020 vw
2960 vs	2960 ms
	2920 sh
2900 w	2900 sh
2870 m	2870 mw
	1615 mw
1595 vs	
1540 w	1540 vvw
	1505 m
1495 mw	
	1475 w
1465mw, br	1462 w
	1435 sh
	1425 ms
1408 s	1405 sh
1365 mw	1370 mw
	1315 mw
	1305 w
	1290 vvw
1270 m	1275 mw
1240 vw	1235 mw
1220 vw	
1200 vw	1200 w
	1130 w
	1102 vs
	1080 s
1075 w	1072 ms
	1025 sh
	1015 s
995 m	
	985 vvw
	968 m
	930 mw
	915 mw
840 mw	845 mw
	835 s
820 s	
	750 vw
	725 mw
710 w	
	705 w
	685 sh
	675 m

cont/tabela 3.15

tbpy (líquida)	complexo (KBr)
	580 ms
570 s	
530 vw	
	445 mw
	428 m
	410 vw
	395 w
	380 w

TABELA 3.16 Frequências das bandas do espectro i.v.
da pyms e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dms})_2(\text{pym})_2]$

pym (líquida)	complexo	
	(Nujol)	(KBr)
3030 mw		3020 vw
3000 w		
2950 mw		2950 vw
		2920 vw
		2850 vvw
		1740 sh
1730vs,br	1730 s,br	1730 s
	1610 w	
1595 m		
1560 ms	1565 mw	1555 w
1490 w		1490 vvw
	*1465	
1435 m	1435 sh	1435 m
	1415 s	1418 m
1405 s		
	*1375	
1325 s		1325 m
	1310 m	
	1290 s	1295 s
1285 vs		
	1222 m	1222 w
1210 mw	1215 sh	
1190 m	1195 mw	1190 vw
1120 s	1122 s	1125 ms
	1085 s	1085 ms
1075 vw	1075 sh	
1060 m	1055 m	1055 sh
	1012 s	1015 m
990 m		
960 m	960 m	965 w
	930 w	
	918 w	915 vw
875 vw		
	862 mw	860 w
850 m	852 mw	
	832 mw	835 w
825 m		
	768 s	767 m
755 s		
	720 sh	
705 s	700 s	702 m
675 s	675 m	675 w
662 w		
460 w,br		
	435 sh	440 sh
	425 m	425 w

cont/tabela 3.16

pym (líquida)	complexo (Nujol)	(KBr)
350 w 332 m	390 sh 378 w 350 mw 255 mw 240 mw	395 sh 380 vvw 350 vw

TABELA 3.17 Frequências das bandas do espectro i.v.
da 4-bipy e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(4\text{-bipy})_2]$

4-bipy (KBr)	complexo (Nujol)	complexo (KBr)
		3070 vw
3050 w		3040 w
3030 w		2920 w
		2850 vvw
1615 w	1610 m	1610 sh
1600 s	1592 vs	1595 s
	1560 vw	1565 sh
1535 sh		
1530 mw	1530 ms	1532 m
	1520 w	1515 w
1490 w	1485 s	1485 ms
	*1460	
1415 sh		
1420 sh		1420 sh
1410 m	1405 s	1410 s
	*1375	
1325 mw		1315 mw
	1305 mw	
	1290 mw	1290 vw
	1228 ms	
1220 w		1218 ms
1095 w		
	1085vs, br	1085 vs
1075 mw		1075 sh
		1070 sh
1045 mw	1042 w	1045 vw
	1012 s	1015 s
995 m	990 sh	995 sh
	970 mw	970 w
		980 sh
	920 sh	
	915 w	915 w
860 w	865 w	855 w
810 s	810 vs	810 vs
	768 vw	765 vvw
735 w	730 m	730 w
	720 m	715 w
680 w	678 m	678 mw
	620 ms	622 m
615 s		615 vw
	605 w	
575 w	570 w	575 vw
510 m		
	500 mw	500 w, br

cont/tabela 3.17

4-bipy (KBr)	complexo (Nujol)	(KBr)
	438 m	440 sh
	422 m	425 m
	385 w	385 vw
378 w	345 w	350 vvw
	265 w	
	240 w	

TABELA 3.18 Frequências das bandas do espectro i.v.
do N-mim e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{N-mim})_2]$

N-mim (líquido)	complexo (KBr)
3130 sh	3130 mw
3100 m	3115 w
	3025 sh
	3010 w
3000 w,br	
2950 mw	2960 vvw
2920 w	2920 mw
	2850 vvw
2820 vw	
2700 vw	
	1560 w
	1555 sh
	1532 ms
1515 vs	1520 sh
1505 sh	
1470 w	
1420	1425 m
	1395 sh
	1380 sh
1355 w	1350 vvw
1345 sh	1340 vvw
1330 vvw	
	1310 mw
	1300 sh
	1290 sh
1282 s	1280 m
	1245 m
1230 vs	1230 m
	1110 sh
1105 s	
	1085 vs,br
1075 s	
	1065 vs
1025 m	1022 s
	1010 s
	920 mw
	960 sh
	950 w
	930 w
905 s	910 mw
	845 w
	832 m
815 ms,br	
	760 m
740 ms,br	
	720 ms
	710 sh

cont/tabela 3.18

N-mim (líquido)	complexo (KBr)
	685 sh
	675 m
	672 sh
662 vs	668 mw
	620 mw
615 ms	615 mw
	442 mw
	428 s
	405 vw
	380 w
355 vw	
	340 w
	325 mw
	300 vw
	290 vw

Apêndice 2

Determinação analítica de DMSO via método eletroquímico

Os métodos convencionais existentes para a determinação analítica de dimetilsulfóxido em solução aquosa baseiam-se, principalmente, em reações redox nas quais o sulfóxido é oxidado a sulfona⁷⁸. Estes métodos, no entanto, são susceptíveis à interferência de espécies redutoras, tais como álcoois e compostos insaturados, e servem para detectar dmsO apenas em altas concentrações.

Procuramos, então, desenvolver um método preciso que permite detectar dmsO em baixas concentrações.

O dimetilsulfóxido coordena-se especificamente ao íon aquopentacianoferrato(II), através do átomo de enxofre, gerando o complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmsO}]^{3-}$, o qual é bastante estável¹¹. A reação é rápida^{11,45}, ocorrendo com uma velocidade específica de $380 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C) e o produto é inerte à substituição¹¹, exibindo uma constante cinética de dissociação igual a $7,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. A constante de equilíbrio (K_e)⁴⁵ para a formação do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmsO}]^{3-}$ é $4,9 \times 10^6$ (força iônica 0,1M):

A determinação espectrofotométrica direta do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{dmsO}]^{3-}$ não é adequada para análise, pois o complexo apresenta apenas uma banda da transição de campo ligante (352 nm)^{11,45}. Esta banda é de fraca intensidade ($\epsilon = 210 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e superpõe-se fortemente à banda de absorção do íon aquopentacianoferrato(II) ($\lambda = 442 \text{ nm}$)⁵⁶.

Optamos, então, por empregar o método eletroquímico que, ao contrário do espectrofotométrico, mostrou-se bastante apropriado para a detecção do íon dmsO-pentacianoferrato(II). Este exhibe comportamento eletroquímico reversível com potencial redox igual a 0,850V (vs EPH)⁷⁹, valor que é bem

distanciado do potencial do aquopentacianoferrato(II) ($E = 0,370V$ vs EPH)⁴⁵, permitindo identificá-los facilmente nos voltamogramas.

Como o íon aquopentacianoferrato(II) não pode ser obtido com alta pureza no estado sólido, devido a própria tendência de sofrer dimerização ou decomposição em solução aquosa^{80,81}, é necessário empregar o íon aminopentacianoferrato(II) como fonte para gerá-lo em solução aquosa⁸². A dissociação do aminocomplexo em água é rápida⁸², originando o íon aquopentacianoferrato(II) através da reação:

sendo que o equilíbrio é completamente deslocado para a direita em soluções altamente diluídas. O valor do potencial redox do aminocomplexo ($0,340V$)⁴⁵ também é bem distanciado do potencial do derivado contendo dmso.

O método que desenvolvemos para a determinação de dmso consiste essencialmente na titulação de soluções aquosas do substrato com o íon aminopentacianoferrato(II), monitorada por voltametria cíclica.

Parte experimental

(a) Determinação de dmso:

A titulação do dmso com o íon aminopentacianoferrato (II) foi efetuada de acordo com o seguinte procedimento: Transferimos 3,0 ml de uma amostra contendo dmso $4,2 \times 10^{-3}M$ e eletrólito suporte (KCl 0,1M) para a cela eletroquímica e a mantivemos sob atmosfera de argônio por aproximadamente 10 min. Adicionamos, então, volumes sucessivos de 0,040ml de uma solução 0,115M do íon aminopentacianoferrato(II), com o auxílio de uma seringa micrométrica GILMONT, de ultra-precisão. Após cada adição, agitamos a solução por aproximadamente 5 min e registramos o voltamograma cíclico na

faixa de 0 a 0,1V (vs EPH), a 25°C, com velocidade de 50 mV/s.

(b) *Análise do $[RuCl_2(dmsO)_4]$:*

Dissolvemos o complexo em água desionizada, à temperatura ambiente, numa concentração de $2,25 \times 10^{-2}M$. Adicionamos uma alíquota de 0,2ml desta solução à 3,0ml de KCl 0,1M, na cela eletroquímica, e titulamos com uma solução 0,098M do aminopentacianoferrato(II), utilizando a seringa micrométrica GILMONT, de ultra-precisão. Após cada adição, agitamos a solução por ~ 5 min e registramos o voltamograma cíclico a 25°C, com velocidade de 100 mV/s.

Empregamos, depois, o mesmo procedimento para analisar uma alíquota da solução que havíamos submetido ao aquecimento à temperatura de 80°C por 3 h.

(c) *Preparação do aminopentacianoferrato(II):*

Para os experimentos descritos acima, empregamos soluções recém-preparadas pela dissolução do sólido $Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 3H_2O$ em água desaerada contendo NH_4OH $1,0 \times 10^{-2}M$. Este sólido foi obtido a partir do $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ (Carlo Erba), de acordo com o procedimento descrito na referência 84 (% teóricas: C = 18,42; N = 25,77; H = 2,76 ; % experimentais: C = 18,6; N = 25,8; H = 2,76).

Resultados e Discussão

Na figura 3.71, apresentamos a titulação do dmsO com o íon aminopentacianoferrato(II), monitorada por voltametria cíclica. Analisando-a, observamos um aumento sistemático do pico eletroquímico ao redor de 0,85V, que corresponde ao processo monoelétrônico de oxidação do íon-complexo $[Fe(CN)_5dmsO]^{3-}$. À medida que a titulação é prosseguida, com adição de mais aminopentacianoferrato(II), verificamos o aparecimento do pico em 0,34V, o qual aumenta com o excesso de

FIGURA 3.71 Titulação de dmsol com aminopentacianoferrato(II) monitorada por voltametria cíclica à 25°C em meio de KCl 0,1M (a-h correspondem à medidas após adições sucessivas de 0,040ml do complexo de cianoferrato (0,115M) à 3,8ml de dmsol 4,2mM) ($v=50\text{mV/s}$).

titulante.

Com estes dois picos, podemos obter, em duplicata, o ponto de equivalência dos gráficos de correntes de pico anódico (i_pA) em função do volume de titulante adicionado (V_{Fe}). Os gráficos $i_pA \times V_{Fe}$ para os íons complexos (amino e dmso) (figura 3.72) dão duas retas, cujas intersecções correspondem ao volume de aminopentacianoferrato(II) no ponto final da titulação. Os valores de i_pA foram corrigidos pelo fator de diluição: $(V_0 + \Delta V)/V_0$.

Os resultados obtidos são muito bons, em termos quantitativos. Os volumes experimentais, obtidos dos gráficos são: 0,14ml, para a reta do aminocomplexo e 0,14ml, para a reta do dmso-complexo. Estes valores são coincidentes com o V_{Fe} (0,14ml) calculado para titular os $1,6 \times 10^{-5}$ mols de dmso que foram colocados na célula eletroquímica. A reta do aminocomplexo é a de maior confiabilidade, pois provém do excesso de titulante adicionado, não sendo afetada por eventuais processos dissociativos.

A reprodutibilidade deste método é boa e os erros são menores do que 2% ⁴⁰.

O método eletroquímico via complexação com o íon pentacianoferrato(II) pode ser estendido à bases N-heterocíclicas tais como piridina, pirazina e derivados substituídos, que também formam complexos bastante estáveis quando reagem com o íon $[Fe(CN)_5H_2O]^{3-}$. As substituições são rápidas e, dependendo da natureza dos ligantes axiais (L), os complexos $[Fe(CN)_5L]^{3-}$ apresentam uma ampla faixa de potenciais redox, cujas variações são determinadas principalmente pelas propriedades doadoras e receptoras de L. Para estes casos, entretanto, os métodos espectroscópicos prestam-se melhor, permitindo a detecção dos ligantes N-heterocíclicos através da análise das bandas intensas de transferência de carga na região do visível ⁸¹.

FIGURA 3.72 Correntes de pico anódico medidas à 0,36V (A) e 0,88V (B) em função do volume de solução do aminopentacianoferrato(II) (0,115M) adicionado na titulação de 3,8ml de solução aquosa 4,2mM de dmso.

Aplicação do método:

Empregamos este método de detecção eletroquímica do dmsO para investigar a dissociação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$, em solução aquosa. Como o potencial redox do par $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$ é 1,70V (vs EPH, em CH_3CN), e 1,55V (vs EPH, em CH_2Cl_2)²³, está fora da faixa de trabalho (0 a 1,0 V) em água.

Primeiramente, dissolvemos o complexo em água, à temperatura ambiente, e titulamos a solução com o íon aminopentacianoferrato(II). Os valores de V_{Fe} , obtidos nos pontos de equivalência dos gráficos $i_p \times V_{\text{Fe}}$ (figura 3.73) são iguais a 0,045ml, correspondendo à reação com $4,4 \times 10^{-6}$ mols de dmsO, o que comprova a dissociação de uma das moléculas de sulfóxido, à temperatura ambiente.

Após aquecer o complexo em água à 80°C, por 3h, verificamos que, para a mesma concentração acima, o valor médio de V_{Fe} no ponto de equivalência é igual a 0,088ml, que corresponde à reação com $8,6 \times 10^{-6}$ mols de dmsO. Este valor equivale ao dobro do número de mols de complexo colocado na célula eletroquímica, evidenciando a dissociação da segunda molécula de dmsO, por aquecimento. O acompanhamento desta titulação é mostrado na figura 3.74.

Os resultados obtidos são concordantes com os apresentados por Farrell¹² que comprovou, por estudos de ^1H RMN, a ocorrência da dissociação do *O*-dmsO do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$, quando o complexo é dissolvido em água e, também, a labilização de um dos *S*-dmsO, por elevação da temperatura, segundo as reações:

FIGURA 3.73 Correntes de pico anódico medidas à 0,36V (B,B') e 0,88V (A,A') em função do volume de solução do complexo de cianoferrato(II) adicionado na titulação da solução de $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$, antes do aquecimento (A' e B') e após o aquecimento (A e B).

FIGURA 3.74 Titulação do $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ (após aquecimento à 80°C) com o íon aminopentacianoferrato(II), acompanhada por voltametria cíclica (25°C , $v = 100\text{mV/s}$).

Apêndice 3

Dedução da expressão cinética para um processo bifásico que apresenta comportamento cinético semelhante ao de um processo monofásico

Para o sistema de duas reações consecutivas abaixo:

as concentrações das espécies A, B, C são dadas por⁵³:

$$[A] = A_0 e^{-k_1 t} \quad (1)$$

$$[B] = [A_0 k_1 / (k_2 - k_1)] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2)$$

$$[C] = A_0 \{ 1 + [1 / (k_1 - k_2)] (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \} \quad (3),$$

onde A_0 = concentração inicial de A.

A absorbância total no tempo t é dada por:

$$A_t = \epsilon_A l [A] + \epsilon_B l [B] + \epsilon_C l [C] \quad (4),$$

onde ϵ_A , ϵ_B e ϵ_C são as absorptividades molares das espécies A, B e C, respectivamente, e l é o comprimento da cela espectrofotométrica em centímetros.

$$\text{Sendo } A_\infty = \epsilon_C l A_0 \quad (5)$$

e substituindo e rearranjando as expressões (1), (2) e (3) na expressão (4), temos que:

$$A_t - A_\infty = l A_0 \{ [(k_2 - k_1)(\epsilon_A - \epsilon_C) - k_1(\epsilon_C - \epsilon_B)] e^{-k_1 t} + k_1(\epsilon_C - \epsilon_B) e^{-k_2 t} \} / (k_2 - k_1) \quad (6)$$

Para a equação (6) obedecer a condição de linearidade é necessário que: $k_2/k_1 = (\epsilon_B - \epsilon_A) / (\epsilon_C - \epsilon_A)$ (7).

E, no caso especial em que $\epsilon_C = 0$, a expressão (6) reduz-se à

$$A_t - A_\infty = (l A_0)(\epsilon_A) e^{k_1 [(\epsilon_B - \epsilon_A) / \epsilon_A] t} \quad (8).$$

Assim, o coeficiente angular da reta $\ln(A_t - A_{t+d})$ x t é dado por: $k_1 [(\epsilon_B - \epsilon_A) / \epsilon_A]$,

que corresponde ao valor do $k_{\text{observado}}$ para a reação.

3.10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Forel, M.T. & Tranquille, M. *Spectrochim. Acta*, 26A (5), 1023 (1971)
2. Davies, J.A. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 24, 115 (1981)
3. Evans, I.P.; Spencer, A. & Wilkinson, G. *J. Chem. Soc., Dalton*, 2, 204 (1973)
4. Bora, T. & Singh, M.M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1815 (1976)
5. Ishibashi, Y.; Arakawa, F. & Shimada, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 1327 (1983)
6. Wilson Jr. E.B. *Phys. Rev.*, 45, 706 (1934)
7. Nakamoto, K. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3a. ed., Wiley Interscience (1978)
8. Rivera, A.B. "Síntese, espectroscopia e reatividade de complexos de trifenilfosfina Rutênio (II) com ligantes N-heterocíclicos", Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo (1989)
9. Gilbert, J.D. & Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. (A)*, 1750 (1969)
10. Toma, H.E. "Influências das interações de transferência de elétrons no comportamento dos complexos de pentaaminrutênio (II) e de pentacianoferrato(II) com ligantes insaturados", Tese de Doutorado, IQ-USP, São Paulo (1974)
11. Toma, H.E.; Malin, J.M. & Giesbrecht, E. *Inorg. Chem.*, 12 (9), 2084 (1973)

12. Farrel,N. & Oliveira,N.G. *Inorg. Chim. Acta*, 44, L255 (1980)
13. Lever,A.B.P. "*Inorganic Electronic Spectroscopy*", Elsevier, Nova York (1968)
14. James,B.R.; Ochai,E. & Rempel,G.L. *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 7, 781 (1971)
15. Day,P. & Sanders,N. *J. Chem. Soc.(A)*, 1536 (1967)
16. Cotton,F.A. "*Chemical Application of Group Theory*", 2a. ed., John & Wiley, Nova York (1971)
17. Orgel,L.E. *J. Chem. Soc.*, 3683 (1961)
18. Zwickel,A.M. & Creutz,C. *Inorg. Chem.*, 10(11), 2395 (1971)
19. Toma,H.E.; Santos,P.S. & Bolanos,A. *J. Chem. Res. (S)*, 124 (1988)
20. Nicholson,R.S. & Shain,I. *Anal. Chem.*, 36 (4), 706 (1964)
21. Nicholson,R.S. *Anal. Chem.*, 1406 (1964)
22. Riley,D.P. *Inorg. Chim. Acta*, 99, 5 (1985)
23. Riley,D.P. & Oliver,J.D. *Inorg. Chem.*, 25, 1814 (1986)
24. Simpson,C.F. "*Techniques in Liquid Chromatography*", John Wiley, Nova York (1982)
25. Parris,N.A. "*Instrumental Liquid Chromatography*", Elsevier, Nova York (1984)

26. Taqui Khan, M.M. & Mohuiddin, R. *Polyhedron*, 2(12), 1247 (1983)
27. Gago, F.; Alvarez-Builla, A. & Elguero, J. *J. Chromatogr.*, 449, 95 (1988)
28. Hine, J. "*Physical Organic Chemistry*", 2a. ed., Mc Graw Hill, Nova York, cap.4 (1962)
29. Marzin, C.; Tarrago, G.; Gal, M.; Zidame, I.; Hours, T.; Lerner, D.; Andieux, C.; Gamp, H. & Savéant, J.M. *Inorg. Chem.*, 25 (11), 1775 (1986)
30. Riley, D.P. & Oliver, J.D. *Inorg. Chem.*, 25 (11), 1821 (1986)
31. Riley, D.P. & Oliver, J.D. *Inorg. Chem.*, 25 (11), 1825 (1986)
32. Lever, A.B.P. *Inorg. Chem.*, 29 (6), 1271 (1990)
33. Katritzky, A.R. "*Physical Methods in Heterocyclic Chemistry*" vol.II, p.375, Academic Press (1971)
34. Arenas, J.F.; Lopez-Navarrete, J.T.; Otero, J.C.; Marcos, J.I. & Cardenete, A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans, 2*, 81, 405 (1985)
35. Cunha, C.J. "*Correlações espectroscópicas e eletroquímicas em clusters trigonais de rutênio com ligantes N-heterocíclicos*", Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo (1989)
36. Draeger, J.A. *Spectrochim. Acta*, 39A (9), 809 (1983)
37. Wong, K.N. & Colson, S.D. *J. Mol. Spectrosc.*, 104, 129 (1984)

38. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C. & Morrill, T.C.
"Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos",
3a.ed., trad. Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1979)
39. Sheinker, V.N.; Tishchenko, L.G.; Movshovich, D.Ya.;
Garnovskii, A.D. & Osipov, O.A. *Zh. Obsh. Khim.*, 47(8), 1852
(1977)
40. Toma, H.E.; Oliveira, D. & Meenochite, A.T. *Talanta*, 35(4),
323 (1988)
41. Espenson, J.H. "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms",
Mc Graw Hill, Nova York (1981)
42. Buckingham, D.A.; Francis, D.J. & Sargeson, A.M. *Inorg.*
Chem., 13 (11), 2630 (1974)
43. Toma, H.E. & Takasugi, M.S. *Polyhedron*, 8(7), 941 (1989)
44. Toma, H.E. & Stadler, E. *Inorg. Chem.*, 24 (19), 3085 (1985)
45. Toma, H.E.; Gray, H.B. & Batista, A.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 104
(26), 7509 (1982)
46. Geary, W.J. *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81 (1) (1971)
47. Chan, P.K.L.; Chan, P.K.H.; Frost, D.C.; James, B.R. &
Skov, K.A. *Can. J. Chem.*, 66, 117 (1988)
48. Cauci, S.; Alessio, E.; Mestroni, G. & Quadrifoglio, F.
Inorg. Chim. Acta, 137, 19 (1987)
49. Yeh, A.; Scott, N. & Taube, H. *Inorg. Chem.*, 21 (7), 2542
(1982)

50. Araki, K. "*Síntese e propriedades de novas porfirinas metaladas*", Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Paulo (1989)
51. Toma, H.E. & Santos, P.S. *Can. J. Chem.*, 55, 3549 (1977)
52. Toma, H.E. *J. Coord. Chem.*, 7, 231 (1978)
53. Creutz, C. *Prog. Inorg. Chem.*, 30, 1 (1983)
54. Vogler, A.; Osman, A.H. & Hunkely, H. *Coord. Chem. Rev.*, 64, 159 (1985)
55. Toma, H.E. & Lever, A.B.P. *Inorg. Chem.*, 25 (2), 177 (1986)
56. Toma, H.E. "*Cianoferratos: correlações de estrutura, reatividade e intervalência*", Tese de Livre Docência, IQ-USP, São Paulo (1979)
57. Mestroni, G.; Zassinovich, G.; Alessio, E. & Bontempi, A. *Inorg. Chim. Acta*, 137, 63 (1987)
58. Alessio, E.; Mestroni, G.; Nardin, G.; Attia, W.M.; Calligaris, M.; Sava, G. & Zorzet, S. *Inorg. Chem.*, 27, 4099 (1988)
59. Heath, G.A.; Lindsay, A.J. & Stephenson, T.A. *J. Am. Soc., Dalton Trans.*, 2429 (1982)
60. Lever, A.B.P. & Gray, H.B. *Acc. Chem. Res.*, 11, 348 (1978)
61. Root, M.J. & Deutsch, E. *Inorg. Chem.*, 24 (10), 1464 (1985)
62. Toma, H.E.; Ferreira, A.M.C. & Iha, N.Y.M. *Nouveau J. Chimie*, 9 (7), 473 (1985)

63. Deutsch, E.; Root, M.J. & Nosco, D.L. *Adv. Inorg. Bioinorg. Mechanisms*, 1, 269 (1982)
64. Toma, H.E.; Giesbrecht, E. & Espinoza, R.L. *Can. J. Chem.*, 61, 2520 (1983)
65. Toma, H.E.; Giesbrecht, E. & Espinoza, R.L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2469 (1985)
66. Oliver, J.D. & Riley, D.P. *Inorg. Chem.*, 23 (2), 156 (1984)
67. Bora, T. & Singh, M.M. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 2282 (1977)
68. Seddon, E.A. & Seddon, K.R. "*The Chemistry of Ruthenium*", Elsevier, Nova York (1984)
69. McMillan, R.S.; Mercer, A.; James, B.R. & Trotter, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1006 (1975)
70. Oliveira, D. & Toma, H.E. "Síntese e caracterização de sulfóxidos de rutênio(II) com derivados pirazínicos substituídos" *Cienc. e Cult.*, 38 (supl.7), 478 (1986)
71. Oliveira, D. & Toma, H.E. "Síntese e caracterização de sulfóxidos de rutênio(II) com bases N-heterocíclicas" *Cienc. e Cult.*, 39 (supl.7), 376 (1987)
72. Oliveira, D.; Toma, H.E. & Meenochite, A.T. "Determinação analítica de dimetilsulfóxido e metionina por voltametria cíclica" *Resumos do IV Encontro Nacional de Química Analítica*, A 12 (1987)
73. Oliveira, D. & Toma, H.E. "Caracterização eletroquímica de isômeros de complexos de rutênio(II) com dmso e ligantes nitrogenados" *Cienc. e Cult.*, 40 (supl.7), 459 (1988)

74. Oliveira, D. & Toma, H.E. "Estudo de novos sulfóxidos de rutênio(II) com potencialidades em catálise oxidativa" *Resumos do IV Simp. Nac. de Química Inorgânica*, p.99 (1988)
75. Oliveira, D. & Toma, H.E. "Emprego conjunto das técnicas de voltametria cíclica e HPLC na caracterização e separação de isômeros da série de complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_2(\text{N-heterocíclico})_2]$ " *Comunicações do 8º Encontro Regional de Química*, p.94 (1989)
76. Oliveira, D. & Toma, H.E. "Correlações entre parâmetros eletroquímicos e espectroscópicos de uma série de sulfóxidos de rutênio com ligantes N-heterocíclicos" *Anais do VII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica*, vol.1, 179-84 (1990)
77. Oliveira, D. & Toma, H.E. "Caracterização de espécies polinucleares do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dimetilsulfóxido})_2(\text{pirazina})_2]$ com o íon aquopentacianoferato(II)" *Resumos da 13ª Reunião Anual da SBQ*, QI-045 (1990)
78. Rosin, J. "Reagent Chemicals and Standards", p.178, Van Nostrand, Princeton (1967)
79. Toma, H.E. & Creutz, C. *Inorg. Chem.*, 16 (3), 545 (1977)
80. Toma, H.E. *Inorg. Chim. Acta*, 15, 205 (1975)
81. Emschwiller, G. *Compt. Rend. Acad. Sci (Paris)*, 265C, 281 (1967)
82. Toma, H.E. & Malin, J.M. *Inorg. Chem.*, 12, 2080 (1973)
83. Toma, H.E. & Malin, J.M. *Inorg. Chem.*, 12, 1039 (1973)
84. Brauer, G. "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", vol.2, 2a.ed., p. 1551, Academic Press, Nova York (1965)

CURRICULUM

Dados pessoais

Nome: *Denise de Oliveira*

Data de nascimento: 27 de março de 1960

Nacionalidade: Brasileira Natural de: São Paulo

Formação

1. 1º e 2º Graus: Escola Estadual de 1º e 2º Graus Padre Anchieta - São Paulo (SP) - período: 1970-1977.
2. *Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas* - Instituto de Química da Universidade de São Paulo - São Paulo (SP) - período: 1979-1982.
3. *Mestre em Química Inorgânica* - Instituto de Química da Universidade de São Paulo - São Paulo (SP) - período: março 83/agosto 85
título da Dissertação: "Complexos de Níquel(II) com Sulfóxidos Dialquílicos"
orientadora: Profa. Dra. Viktória K. Lakatos Osório.

Ocupação

1. Atual: Professora Assistente (RDIDP) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo - São Paulo (SP) - contratada em maio/1990.
2. Anterior: Professora Assistente (RDIDP) - Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)- Araraquara (SP) - período: nov/87 a maio/90.

Publicações principais

"Analytical determination of dimethylsulphoxide by complex formation with the pentacyanonoferrate(II) ion" Henrique E. Toma, Denise de Oliveira e Américo T. Meenochite, *Talanta*, 35(4), 323-5 (1988).

"Dialkyl sulfoxides complexes with nickel(II) nitrate and perchlorate" Denise de Oliveira e Viktória K. Lakatos Osório, *Polyhedron*, 6(6), 1313-7 (1987).

"Molecular sieves as dehydrating agent of nonaqueous solutions of rare earths" D. de Oliveira, M.K. Kuya e A.E.C. de Mello Filho, *An. Acad. Brasil. Cienc.*, 54(1), 59-63 (1982).

Participações em congressos e reuniões científicas

Período 1982-1990: 21 participações, com 17 apresentações de trabalhos, sendo 2 completos com publicação em periódicos nacionais.

Monografia

"Recuperação e reciclagem de prata de rejeitos de laboratório" Denise de Oliveira, Florinda Y. Uchimi, Sonia R. Bezerra e Miuraco K. Kuya (coordenadora) - Instituto de Química da USP, São Paulo (SP) (1983).

Bolsas de estudo

1. FAPESP - Mestrado I e II - março 83/ agosto 85
2. FAPESP - Doutorado I e II - janeiro 86/ dezembro 87
3. CNPq - Doutorado - março 88/ fevereiro 90.

Outras informações

First certificate in English - University of Cambridge -1987.