Universidade de São Paulo - Instituto de Química

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

20-107

Recebido em 06/08/02
Fida

n. 1141

**Compostos de rutênio(II) e ferro(II) com iminas
tetradentadas N-heterocíclicas: estudo espectroscópico,
comportamento eletroquímico e reatividade.**

Vagner Roberto de Souza

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Henrique E. Toma

São Paulo - 2002

DEDALUS - Acervo - CQ

30100004769

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

S729c Souza, Vagner Roberto de
Compostos de rutênio (II) e ferro (II) com iminas
tetradentadas N-heterocíclicas : estudo espectroscópico,
comportamento eletroquímico e reatividade / Vagner
Roberto de Souza. -- São Paulo, 2002.
162p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. : Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Toma, Henrique Eisi

1. Composto de coordenação : Química inorgânica 2.
Fotoquímica inorgânica 3. Catálise : Química inorgânica
I. T. II. Toma, Henrique Eisi, orientador.

546.345 CDD

"Compostos de Rutênio (II) e Ferro (II) com Iminas
Tetradentadas N-Heterocíclicas: Estudo Espectroscópico,
Comportamento Eletroquímico e Reatividade"

VAGNER ROBERTO DE SOUZA

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 Química – Área: Química Inorgânica.

Aprovado por:

Prof. Dr. HENRIQUE EISI TOMA
IQ – USP
(Orientador e Presidente)

Profa. Dra. ANA MARIA DA COSTA FERREIRA
IQ – USP

Profa. Dra. DENISE DE OLIVEIRA SILVA
IQ - USP

Prof. Dr. DOUGLAS WAGNER FRANCO
IQSC – USP

Prof. Dr. MARCELO GANZAROLLI DE OLIVEIRA
IQ - UNICAMP

SÃO PAULO
14 DE MAIO 2002.

Aos Prof. Dr. Henrique E. Toma e

Prof. Dr. Maria Pedrina D. Mattioli

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Henrique E. Toma, pela acolhida em seu grupo e pela orientação.

Aos colegas do grupo Anamaria, André, Fábio, Fauze, Fran, Genebaldo, Gregoire, Herbert, Hiroshi, Ildemar, Izilda, Jeferson, Prof. Dr. Koiti, Makoto, Marcelo, Reginaldo, Sérgio, Sheila e Sofia, pelo companheirismo, estímulo e momentos de descontração.

Aos colegas do B2T, por toda ajuda prestada e pela agradável convivência.

Aos professores do Instituto de Química da USP, pelos conhecimentos transmitidos e, em especial aos do B2T – Drs. Ana Maria da C. Ferreira, Denise de O. Silva, Gianluca C. Azzelini, Neyde Y.M. Iha, Vera R.L. Constatino e Viktoria K.L. Osório – pelo incentivo.

Às funcionárias do B2T Alzilene, Cida e Ivone, pela agradável convivência.

Ao Prof. Dr. Hercílio R. Rechenberg, pela obtenção dos espectros Mössbauer.

Aos meus amigos, que de alguma forma sempre me ajudaram a superar os maus momentos e apreciar os bons.

À minha família, que está sempre torcendo por mim.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa concedida

Índice

Abreviaturas e fórmulas	i
Resumo	iv
Abstract	vi
1. Introdução	01
1.1 – Compostos imínicos de ferro(II)	09
1.2 – Compostos imínicos de rutênio(II)	16
2. Objetivos	23
3. Parte Experimental	25
3.1 – Síntese e preparação dos compostos	25
3.1.1 – bases de Schiff polidentadas N-heterocíclicas	25
3.1.2 – <i>trans</i> -[RuCl ₂ (bapydip)]	26
3.1.3 – <i>trans</i> -[Ru(OH ₂) ₂ (bapydip)]Cl ₂	27
3.1.4 – <i>trans</i> -[RuCl(NO)(bapydip)](PF ₆) ₂	27
3.1.5 – <i>trans</i> -[Fe(CH ₃ CN) ₂ (L)](ClO ₄) ₂ (L = bapydip, bapzdip)	28
3.1.6 – [Fe(apyhist) ₂](ClO ₄) ₂	29
3.1.7 – <i>trans</i> -{(CH ₃ CN) ₂ Fe(bapzdip)[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ }(PF ₆) ₄	30
3.2 – Aparelhagem e metodologia	31
3.2.1 – Análise elementar	31
3.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV/Visível	31
3.2.3 – Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	32
3.2.4 – Espectroscopia Mössbauer de ⁵⁷ Fe	32
3.2.5 – Ressonância magnética nuclear	32
3.2.6 – Ressonância paramagnética eletrônica	32
3.2.7 – Medidas eletroquímicas	33
3.2.8 – Medidas espectroeletroquímicas	33
3.2.9 – Medidas de pH e determinação do pK _a	34

3.2.10 – Medidas cinéticas	35
3.2.11 – Parâmetros de ativação	36
3.2.12 – Ensaio catalítico	37
3.2.13 – Cálculos quânticos e modelagem molecular	38
4. Resultados e discussão	39
4.1 – Referentes aos compostos de rutênio(II)	39
4.1.1 – Compostos <i>trans</i> -[RuX ₂ (bapydip)] ⁿ⁺ (X = Cl, H ₂ O; n = 0, 2)	41
4.1.1.1 – Ressonância magnética nuclear de ¹ H	41
4.1.1.1.1 – Estrutura molecular	45
4.1.1.2 – Voltametria cíclica	46
4.1.1.3 – Espectroscopia de absorção na região do UV/Visível	50
4.1.1.4 – Atividade catalítica do aquocomplexo de rutênio(II) em reações de epoxidação de olefinas	59
4.1.2 – Composto <i>trans</i> -[RuCl(NO)(bapydip)](PF ₆) ₂	62
4.1.2.1 – Ressonância magnética nuclear de ¹ H	64
4.1.2.2 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	67
4.1.2.3 – Voltametria cíclica	71
4.1.2.3.a – Correlação dos parâmetros eletroquímicos dos ligantes (E _L) com o potencial de redução do NO	75
4.1.2.4 – Ressonância paramagnética eletrônica	79
4.1.2.5 – Espectroscopia de absorção na região do UV/Visível	81
4.1.2.6 – Reatividade	90
4.1.2.6.1 – Ataque Nucleofílico ao grupo NO ⁺ coordenado ao rutênio(II)	90
4.1.2.6.1.1 – Determinação da constante de velocidade da reação de conversão do [RuCl(NO)(bapydip)] ²⁺ no [RuCl(NO ₂)(bapydip)] .	91
4.1.2.6.1.2 – Determinação da constante de velocidade da reação do [RuCl(NO)(bapydip)] ²⁺ com metilamina	94

4.1.2.6.1.3 – Liberação fotoinduzida do óxido nítrico	97
4.2 – Referentes aos compostos de ferro(II)	104
4.2.1 – Compostos trans-[Fe(CH ₃ CN) ₂ (bapydip)](ClO ₄) ₂	
trans-[Fe(CH ₃ CN) ₂ (bapzdip)](ClO ₄) ₂	
[Fe(apyhist) ₂](ClO ₄) ₂	105
4.2.1.1 – Ressonância magnética nuclear de ¹ H	105
4.2.1.2 – Voltametria cíclica	112
4.2.1.3 – Espectroscopia Mössbauer de ⁵⁷ Fe	115
4.2.1.4 – Espectroscopia de absorção na região do UV/Visível	117
4.2.1.5 – Reatividade	124
4.2.1.5.1 – Cinética de substituição da base de Schiff tetradentada por 2,2'- bipiridina no complexo trans-[Fe(CH ₃ CN) ₂ (bapydip)] ²⁺	125
4.2.1.5.2 – Obtenção do composto trinuclear trans- {(CH ₃ CN) ₂ Fe(bapzdip)[Ru(bpy) ₂ Cl] ₂ }(PF ₆) ₄	130
4.2.1.5.2.1 – Ressonância magnética nuclear de ¹ H e ¹³ C	131
4.2.1.5.2.2 – Voltametria cíclica	137
4.2.1.5.2.3 – Espectroscopia de absorção na região UV/visível	140
5. Considerações Finais	146
6. Referências Bibliográficas	150

Abreviaturas e fórmulas

apyhist = base de Schiff tridentada
obtida pela condensação
de 2-acetilpiridina com
L-histidina

bapydip = base de Schiff tetradentada
obtida pela condensação
de 2-acetilpiridina com 1,3-
diaminopropano

bapzdip = base de Schiff tetradentada
obtida pela condensação
de acetilpirazina com 1,3-
diaminopropano

$[\text{Fe}(\text{apyhist})_2]^{2+}$

$\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapydip})]^{2+}$

$\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapzdip})]^{2+}$

Abreviaturas e fórmulas

trans-[RuCl₂(bapydip)]

trans-[RuCl(OH₂)(bapydip)]¹⁺

trans-[Ru(OH₂)₂(bapydip)]²⁺

trans-[RuCl(NO)(bapydip)]²⁺

trans-[(CH₃CN)₂Fe(bapzdip)][Ru(bpy)₂Cl₂]⁴⁺

Abreviaturas e fórmulas

DQ	Desdobramento quadrupolar (mm/s)
EPH	Eletrodo padrão de hidrogênio
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
E_{pa}	Potencial de onda anódica
E_{pc}	Potencial de onda catódica
$E_{1/2}$	Potencial redox ou de meia onda; $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
IS	Deslocamento isomérico (mm/s)
LMCT	Transferência de carga ligante – metal
LUMO	Orbital molecular não ocupado de menor energia
MLCT	Transferência de carga metal – ligante
MMCT	Transferência de carga metal – metal
MO	Orbital molecular
PhIO	Iodosilbenzeno (C_6H_5IO)
PIPES	Ácido 1,4-piperazinadietanossulfônico
RMN	Ressonância magnética nuclear
Solv	Solvente (frequentemente acetonitrila)
TEACIO ₄	Perclorato de tetraetilamônio
λ	Comprimento de onda (nm)
ϵ	Absortividade molar ($M^{-1} cm^{-1}$)
δ	Deslocamento químico (ppm) ou deformação angular (cm^{-1})
ν	Estiramento (cm^{-1})

Resumo

Nesta tese, estudou-se a química de uma série de complexos de rutênio(II) e ferro(II) com bases de Schiff N-heterocíclicas obtidas por reações de condensação da 1,3-diaminopropano (ou L-histidina) com 2-acetilpiridina (ou acetilpirazina).

A reação do precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com o ligante N,N'-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diiminopropano (bapydip) e LiCl, em etanol, gerou o complexo de rutênio(II) *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$. Os resultados de análise elementar e RMN ^1H são coerentes com a fórmula proposta. Na presença de água, o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$ converte-se espontânea e quantitativamente na espécie *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$, a qual exibe eficiente atividade catalítica para a epoxidação do ciclo-hexeno na presença de iodosilbenzeno (PhIO).

O novo complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ foi obtido pela adição de quantidade estequiométrica de íons nitrito a uma solução ácida do *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$. Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que o nitrosilo complexo de rutênio(II) é suscetível a reações de adição na presença de uma variedade de nucleófilos e que o potencial de redução do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ é biologicamente acessível. Ensaio fotoquímico com o *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ indicam a formação das espécies NO e *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$.

A interação do $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com as bases de Schiff leva à formação dos complexos de ferro(II) *trans*- $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ (L = bapydip, bapzdip) e $[\text{Fe}(\text{apyhist})_2](\text{ClO}_4)_2$. Estes compostos foram caracterizados pelas técnicas de análise elementar, voltametria cíclica, espectroscopia UV/Vis, Mössbauer e

RMN ^1H . No espectro eletrônico dos compostos de ferro(II) observa-se duas bandas intensas na região de 520 e 620 nm atribuídas às transições de transferência de carga (MLCT). Os complexos de ferro(II) sofrem reações de substituição na presença de 2,2'-bipiridina (bpy) gerando a espécie $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, de acordo com um comportamento de pseudo-primeira ordem. A dependência das constantes de velocidade em relação a $[\text{bpy}]$ sugere um caráter dissociativo para tais reações de substituição. Além disso, o complexo polimínico *trans*- $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapzdip})](\text{ClO}_4)_2$ reage com *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ gerando o composto trinuclear $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$, o qual foi caracterizado por espectroscopia eletrônica, RMN e voltametria cíclica.

Abstract

The chemistry of a series of ruthenium(II) and iron(II) complexes with N-heterocyclic Schiff bases was studied. The Schiff bases investigated here were derived from the condensation of 1,3-diaminopropane (or L-histidine) and 2-acetylpyridine (or acetylpyrazine).

The reaction of the precursor $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with N,N'-bis(7-methyl-2-pyridylmethylene)-1,3-diiminopropane (bapydip) and LiCl in ethanol led to the *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$ complex. Elemental analysis and ^1H NMR data were consistent with the proposed formula. In the presence of water, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$ spontaneously and quantitatively convert into *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$; the last one exhibiting efficient activity for the epoxidation of cyclohexene in the presence of iodosobenzene (PhIO).

The new complex *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ was prepared by the addition of stoichiometric amounts of nitrite ion to acidic solution of the *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$. The results presented in this work demonstrate that the nitrosyl complex of ruthenium(II) is susceptible to addition reactions in the presence of a variety of nucleophiles and that the reduction potential of *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ is biologically accessible. Preliminary photolysis experiments with *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ indicate the formation of NO and *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$ species as products.

The reaction of $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with Schiff bases gave the complexes *trans*- $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{L})](\text{ClO}_4)_2$ (L = bapydip, bapzdip) and $[\text{Fe}(\text{apyhist})_2](\text{ClO}_4)_2$. These compounds were characterized by elemental analysis, cyclic voltammetry, UV/Vis, Mössbauer and ^1H NMR spectroscopy. The electronic

spectra of iron(II) complexes exhibited two strong bands around 520 and 620 nm, assigned to charge-transfer transitions (MLCT). The iron(II) compounds underwent substitution reactions in the presence of 2,2'-bipyridine (bpy) leading to the $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ complex, according to a pseudo first order behavior. The strong dependence of the rate constants with respect to the $[\text{bpy}]$ indicated a dissociative character for the substitution reactions. In addition, the polyimine complex *trans*- $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapzdip})](\text{ClO}_4)_2$ reacts with *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ leading to the trinuclear compound $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$, which was characterized on the basis of electronic, NMR spectroscopy and cyclic voltammetry.

1. Introdução

As bases de Schiff têm suscitado a atenção de vários grupos de pesquisadores¹⁻⁶ e do nosso⁷⁻¹¹, em particular, devido à facilidade de formar complexos estáveis com a maioria dos metais de transição, aos diferentes modos de coordenação e à vasta diversidade estrutural de seus compostos, conforme exemplificado na Figura 1.

Figura 1: Exemplos de compostos que contêm bases de Schiff (M = metais de transição)¹⁻⁶.

A forte motivação pelo estudo da química dos derivados imínicos é perfeitamente justificada pela ampla aplicação sintética, destacando-se nas áreas de catálise¹²⁻¹⁶, polímeros¹⁷⁻²⁰, fotoquímica²¹, óptica não linear^{2, 22}, dispositivos moleculares^{23, 24}, reconhecimento molecular^{25, 26} e mimetismo enzimático^{5, 27-30}.

As bases de Schiff constituem uma classe de compostos orgânicos, que são assim designados, por possuírem em sua estrutura o grupo imina ou azometina, $RC=N-$. Os primeiros derivados desta classe foram obtidos por Hugo Schiff ^{31, 32}, em meados do século XIX, justificando a origem do nome. Estes compostos são formados pela reação de condensação de aminas primárias com aldeídos ou cetonas ⁵; a reação de síntese dessas espécies é reversível, envolvendo um intermediário carbinolamina e posterior eliminação de moléculas de água, como esquematizado na Figura 2.

Figura 2: Reação de condensação da 1,3-diaminopropano com 2-acetilpiridina, em etanol, gerando a base de Schiff N,N'-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diiminopropano, potencialmente tetradentada.

A maioria das iminas polidentadas descritas na literatura ^{1 – 6} deriva do ligante N,N'-bis(salicilideno)etilenodiamina (H₂salen), cuja coordenação ao centro metálico se dá através dos átomos de oxigênio fenólico e nitrogênio imínico. Este modo de coordenação é ilustrado na Figura 3.

Figura 3: Exemplos de complexos metálicos contendo iminas derivadas do ligante *N,N'*-bis(salicilideno)etilenodiamina (H₂salen)¹⁻⁶.

O interesse especial por esse tipo de ligante deve-se ao fato dele reagir rapidamente originando complexos metálicos tetradentados estáveis que são facilmente isolados. A estabilidade térmica e a facilidade de formar espécies com o metal em alto estado de oxidação possibilitam a utilização desses compostos em diversos processos catalíticos¹²⁻¹⁶.

A atividade catalítica dessa classe de compostos pode ser evidenciada na Figura 4, na qual destaca-se a participação de complexos do tipo $[\text{Mn}(\text{L})\text{Cl}]$ (L = base de Schiff fenólica tetradentada) em reações de epoxidação de olefinas³³.

catalisador

Figura 4: Exemplos de reações de epoxidação de olefinas catalisadas por complexos imínicos de manganês³³.

Os epóxidos opticamente ativos são intermediários essenciais para a síntese de uma gama bastante diversificada de compostos biologicamente ativos³⁴⁻³⁶ que podem atuar como agentes citotóxicos e vasodilatadores.

As bases de Schiff também são substratos importantes para a obtenção de compostos macrocíclicos⁵, os quais estão representados na Figura 5.

Figura 5: Exemplos de iminas macrocíclicas (M = metais de transição)⁵.

A inclusão de íons ou moléculas neutras nas cavidades das iminas macrocíclicas vem sendo amplamente investigada³⁷⁻⁴¹, com o objetivo de detectar e remover contaminantes ambientais e explorar a aplicabilidade das mesmas em processos de reconhecimento molecular. Neste caso, o reconhecimento aconteceria por meio de ligações de hidrogênio, semelhante ao observado nas bases nucleicas⁴².

Recentemente, a base de Schiff N,N'-propilenobis(5,5'-oxo-bis(hexaetileno)salicilidenoaminato foi utilizada para hospedar moléculas de ácido barbitúrico^{25, 26}, conforme representado na Figura 6, e a formação do composto de inclusão foi monitorada pela técnica de RMN ¹H.

Figura 6: Composto de inclusão formado por base de Schiff macrocíclica e ácido barbitúrico ²⁵.

Além dos derivados fenólicos, mencionados anteriormente, as bases de Schiff podem ser obtidas a partir de ligantes contendo enxofre ^{1, 6}, selênio ⁶, fósforo ⁴³ e nitrogênio ⁶, levando à formação de complexos do tipo $M(N_2X_2)$, sendo $X = S, Se, P, N$. Alguns exemplos estão reunidos na Figura 7. Comparativamente às iminas fenólicas, as espécies $M(N_2S_2)$ e $M(N_2Se_2)$ são pouco estáveis, devido à fácil oxidação dos grupos mercapto e selênio, o que facilita a substituição desses ligantes ⁶.

Figura 7: Exemplos de complexos metálicos ^{6, 43} do tipo $M(N_2X_2)$ sendo $X = P, S, Se, N$.

Há que se destacar ainda as bases de Schiff contendo fragmentos N-heterocíclicos ², as quais são atraentes substitutos para ligantes do tipo bipyridinas ², terpiridinas ^{44 - 49}, piridil-bis(aminas) ^{50, 51}, piridil-bis(amidas) ⁵², piridil-bis(oxazolinas) ^{53 - 57} e piridil-bis(pirimidinas) ⁵⁸, por causa de sua estabilidade em processos de óxido-redução e por estarem na fronteira entre as bases de Lewis duras e moles. Tais ligantes estão representados na Figura 8.

Figura 8: Exemplos de ligantes heterocíclicos nitrogenados: (A) bases de Schiff ²; (B) ligantes N-heterocíclicos que podem ser substituídos por bases de Schiff ^{44 - 58}.

Complexos metálicos com esses ligantes nitrogenados têm sido extensivamente empregados como modelos em várias áreas da química inorgânica ^{59 - 86}, destacando-se desde a bioinorgânica até dispositivos eletrônicos e algumas aplicações em ciências dos materiais.

Na bioinorgânica, esses compostos têm instigado o interesse de inúmeros pesquisadores ^{2, 5, 27, 87}, devido à capacidade de coordenar agentes sensibilizadores ao DNA e por mimetizar aspectos espectroscópicos, magnéticos e funcionais de várias enzimas e proteínas. Além disso, os derivados imínicos contendo anéis imidazólicos são utilizados como modelos para se estudar ligações covalentes de metais a ácidos nucleicos e aminoácidos. Alguns destes complexos estão exemplificados na Figura 9.

Figura 9: Exemplos de complexos imínicos de metais de transição utilizados no mimetismo de enzimas e proteínas ^{5, 27, 87}.

As características acima colocam as bases de Schiff e seus complexos metálicos como uma classe bastante especial no contexto dos compostos de coordenação. Entretanto, são raros os complexos de rutênio(II) e ferro(II) sintetizados com tais ligantes, haja vista os últimos trabalhos de revisão

publicados^{88 - 90}, o que torna esse um campo aberto à investigação. A seguir, são reportados alguns desses compostos, enfatizando aqueles com iminas N-heterocíclicas.

1.1 - Compostos imínicos de ferro(II)

Os complexos de ferro são muito convenientes no estudo de compostos de coordenação, por causa de sua química redox variada e versátil^{90, 91}. Além disso, eles normalmente apresentam propriedades cinéticas favoráveis e são termodinamicamente estáveis. Por isso os complexos mono e polinucleares baseados no par $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$ desempenham um papel central em química de coordenação.

A compreensão do comportamento químico dessas espécies é bastante importante, pois compostos de ferro ocorrem em grande escala na natureza e atuam em uma variedade de funções nos organismos vivos (por exemplo: transporte de elétrons e respiração)⁹¹. Assim, o interesse básico no papel biológico e função desses componentes tem estimulado uma grande quantidade de pesquisas a respeito das propriedades e do comportamento químico dessas espécies^{90, 91}.

Dentre os compostos investigados, sobressaem aqueles contendo ligantes imínicos^{92 - 107}, devido à sua estabilidade térmica, por minimizarem o número de reações paralelas envolvendo o centro metálico, por promoverem a oxidação de diferentes substratos e por serem eficientes catalisadores da dismutação de radicais superóxidos^{27, 90, 108 - 117}.

Exemplos de ligantes imínicos utilizados na obtenção de complexos de ferro, os quais são bons modelos para mimetizar enzimas e proteínas, estão ilustrados na Figura 10.

Figura 10: Exemplos de ligantes imínicos utilizados para mimetizar enzimas e proteínas^{90,91}.

Outro aspecto interessante na química desses derivados imínicos é a distribuição de carga e a mistura orbital entre os íons metálicos e a imina. A possibilidade de deslocalização eletrônica entre o metal e o ligante tem sido um tema de grande interesse nesses sistemas^{118 - 121}. É evidenciado que a distribuição eletrônica depende do grau de recobrimento dos orbitais do metal e do ligante, o qual é função das energias e simetrias dos orbitais de fronteira do ligante e do orbital de valência do metal^{122 - 124}. Isso é de maior interesse no campo, pois esses sistemas representam modelos de transporte biológico de ferro, de algumas enzimas e de centros do tipo doador-receptor primários em fotossíntese bacteriológica⁹¹.

Nesse sentido, Toma e colaboradores ^{125, 126} realizaram a síntese e a caracterização de novos complexos imínicos de ferro(II) de fórmula geral $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ (L = iminas obtidas pela condensação de 2,6-diacetilpiridina com aminas primárias). Os espectros eletrônicos desses compostos consistem de duas bandas intensas em 500 e 600 nm e uma série de ombros ou bandas fracas na região do visível. As duas bandas principais foram atribuídas, com base em cálculos semiempíricos ZINDO/S, às transições de transferência de carga envolvendo dois conjuntos de orbitais $d\pi$ do metal, com simetrias b_1 e e , e um único orbital π^* de simetria a_2 , deslocalizado sobre o ligante imínico. A atribuição foi corroborada pelos perfis de excitação Raman ressonante dos diversos modos vibracionais apresentados pelos compostos. A estrutura ondulada dos espectros eletrônicos foi atribuída a componentes vibrônicos, como demonstrado pelos estudos espectroscópicos de sistemas similares realizados por Clark e colaboradores ¹²⁷.

Esses complexos, em analogia aos outros sistemas imínicos de ferro(II), são bastante estáveis e bons candidatos para a construção de estruturas supramoleculares ¹²⁸. Supermoléculas tetrarutenadas derivadas desse sistema já foram obtidas e caracterizadas por Toma e Chavez-Gil ^{7, 8}. Nesse caso, os substituintes ficam em configuração aproximadamente tetraédrica, devido ao arranjo ortogonal dos grupos imínicos, conforme pode ser visto na Figura 11. Com base na disposição tetraédrica dos substituintes, é possível imaginar um tipo de reação na qual a supermolécula reagiria com outros derivados de cadeias longas contendo grupos coordenantes e que levaria à formação de catenanos ⁸, como ilustrado na Figura 12.

Figura 11: Estrutura proposta para o composto $\{Fe(L)_2[Ru(bpy)_2Cl]_4\}^{6+}$ (L = imina tridentada obtida pela condensação de 4-aminometilpiridina com 2,6-diacetilpiridina) ^{7,8}.

Figura 12: Simulação da estrutura de um catenano obtido a partir da supermolécula

A química dos complexos imínicos de ferro, no entanto, não se restringe ao mimetismo enzimático, visto que as bases de Schiff podem sofrer reações redox e de cicloadição ^{129, 130}, que levam à formação de novas espécies coordenadas ao metal, como a exemplificada na Figura 13.

Figura 13: Reação de cicloadição observada em complexos imínicos de ferro(II) ¹²⁹.

Nesse caso, a formação do derivado pentadentado envolve o ataque nucleofílico da acetonitrila, coordenada axialmente, ao átomo de carbono central do fragmento 1,3-diimina do ligante 2,4-*bis*(piridilmetilimina)pentano. Concomitantemente à formação da ligação C–C, o arranjo ortogonal dos anéis piridínicos é favorecido ¹²⁹.

A suscetibilidade do fragmento 1,3-diimina aos ataques nucleofílicos tem sido amplamente investigada e reportada para complexos de ferro(II) ^{131 – 135} e cobalto(III) ^{136, 137} com iminas macrocíclicas, cujas posições axiais são ocupadas por acetonitrila, benzonitrila e fluorobenzonitrila.

Os estudos cinéticos de Nunes e Toma ^{138, 139} demonstraram também que bases de Schiff coordenadas ao íon ferro(II) são facilmente substituídas pelo ligante 2,2'-bipiridina. O mecanismo de substituição dos ligantes no

complexo $[\text{Fe}(\text{DOHpn})(\text{L})_2]^{1+}$ ($\text{L} = \text{N-metilimidazol}$; $\text{DOHpn} = 2,3,9,10\text{-tetrametil-1,4,8,11-tetraazaundecano-1,3,8,10-tetraeno-1,11-diol}$) é representado na Figura 14.

Figura 14: Reação de troca da base de Schiff coordenada ao ferro(II) por 2,2'-bipiridina ^{138, 139}

No mecanismo proposto para a formação do complexo $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'\text{-bipiridina}$) a partir do $[\text{Fe}(\text{DOHpn})(\text{L})_2]^{1+}$ verifica-se, inicialmente, a dissociação de um dos ligantes axiais, que resulta em um intermediário pentacoordenado, cuja constante cinética de formação (k) é igual a $0,23 \text{ s}^{-1}$ (25°C ; $\text{pH} = 6.9$)

A etapa subsequente envolve a coordenação de uma molécula de 2,2'-bipiridina ($k = 0,047 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), a qual leva à distorção do ligante tetradentado para fora do plano. A tensão imposta ao anel imínico pela coordenação em *cis* do ligante 2,2'-bipiridina induz a ruptura das ligações Fe–O e Fe–N e favorece a coordenação da segunda molécula ($k = 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), a qual leva à formação do intermediário $[\text{Fe}(\text{bpy})_2(\text{DOHpn})]^{1+}$ que rapidamente é convertido na espécie $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

A estabilidade dos complexos imínicos de ferro(II), em meio aquoso e na presença de íons CN^- , também foi extensivamente estudada por Krumholz e colaboradores^{140 – 143} e Burgess e colaboradores^{144 – 147}. Os parâmetros espectroscópicos e cinéticos obtidos para tais sistemas são de grande valor na interpretação dos estudos das interações biológicas com os metais de transição.

1.2 - Compostos imínicos de rutênio(II)

Assim como os derivados de ferro, os complexos imínicos de rutênio representam, inquestionavelmente, um dos tópicos mais importantes da química de compostos de coordenação. Este fato é evidenciado, entre outros, pelo grande número de trabalhos de revisão publicados nos últimos anos^{88, 89, 148 – 154}. Grande parte do interesse despertado por esses compostos resulta da estabilidade química, propriedade redox, reatividade e tempo de vida do estado excitado dessas espécies¹⁵³. Tais características fazem com que as iminas de rutênio exerçam um papel de fundamental importância nas áreas de

fotoquímica, fotofísica, fotocatálise, eletroquímica, quimio e fotoquimioluminescência e transferência de elétrons ou energia^{153, 154}.

As propriedades fotoquímica e eletroquímica colocam os complexos imínicos de rutênio como componentes essenciais para a construção de dispositivos tais como células¹⁵⁵, optodos e sensores^{156 - 160} moleculares precisos e eficientes para as várias necessidades da tecnologia futura^{161 - 166}.

Atualmente, o desafio enfrentado pela química sintética nessa área é preparar moléculas com funções específicas e bem definidas, isto é, que possam atuar no nível molecular como fios, interruptores, diodos, etc. A montagem controlada de componentes selecionados em espécies supramoleculares possibilitará a preparação de dispositivos de tamanho nanométrico com propriedades eletrônicas bastante sofisticadas^{159, 167 - 183}.

Entre os vários tipos de dispositivos e componentes que desempenham funções eletrônicas em escala molecular, os fios moleculares são de fundamental importância, pois podem operar como conectores que controlam o fluxo eletrônico entre os diferentes elementos de um sistema eletrônico molecular^{184 - 188}.

Alguns complexos polipiridínicos de rutênio, em especial os binucleares de valência mista, Figura 15, são exemplos de fios moleculares¹⁵³, pois permitem tanto a transferência eletrônica a longa distância quanto a interação entre componentes afastados.

Uma função mais sofisticada é a de um interruptor, o qual é um fio molecular com uma propriedade adicional que permite a variação de seu estado de condutividade por algum tipo de mecanismo externo, como uma isomerização fotoquímica^{189 - 193} ou coordenação a um íon metálico^{194, 195}.

Figura 15: Exemplos de compostos polipiridínicos de rutênio(II) que podem atuar como fios Moleculares ($M = M' = \text{Ru}$; $M = \text{Ru}$ e $M' = \text{Os}$) ¹⁵³.

O projeto de um fio molecular deve satisfazer pelo menos os seguintes critérios: conter uma cadeia condutora de elétrons, possuir um terminal eletroativo e um grupo polar para troca eletrônica reversível ^{196, 197}. Além disso, o acoplamento de metais ao final da cadeia policonjugada deve fornecer fios que possam combinar as propriedades eletroquímicas e as atividades fotoquímicas dos complexos metálicos com as propriedades de conjugação da cadeia, gerando sistemas capazes de atuar como transferidores eletrônicos eletroinduzidos ou fotoinduzidos em grandes distâncias ^{196, 197}.

Há que se ressaltar que muito do conhecimento atual sobre condução eletrônica em fios moleculares é baseado nas informações acumuladas nos últimos quarenta anos de trabalho sobre transferência eletrônica em moléculas do tipo doador – aceitador. Dessa forma, é conhecido que o acoplamento eletrônico através de uma cadeia ligando um doador e um aceitador eletrônico pode controlar a velocidade de transferência de elétrons entre os fragmentos terminais da molécula ¹⁹⁸. Esse mesmo tipo de interação eletrônica mediada

por ponte é reconhecida como um fator crítico no controle de transferência de elétrons a longas distâncias em muitas estruturas biológicas, como por exemplo proteínas redox¹⁹⁹, centros de reações fotossintéticas^{200, 201} e ácidos nucleicos^{202 – 204}.

Interessados em explorar o potencial inesgotável dos compostos de coordenação na construção de sistemas supramoleculares, os quais possam atuar como dispositivos moleculares, Toma e Lever²⁰⁵ reportaram em 1986 a hexametalação do complexo tris(bipirazina)rutênio(II), $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$, Figura 16.

Figura 16: Fórmula estrutural proposta²⁰⁵ para o composto $\{\text{Ru}(\text{bpz})_3[\text{Fe}(\text{CN})_5]_6\}^{16-}$.

Esse complexo apresenta atividade fotoquímica e fotofísica semelhante ao análogo com bipyridina, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, porém permite a coordenação de até seis unidades metálicas por meio dos átomos de nitrogênio disponíveis na bipyrazina. As supermoléculas formadas com cianoferratos, $\{\text{Ru}(\text{bpz})_3[\text{Fe}(\text{CN})_5]_n\}^{3n-2}$, foram imobilizadas em superfícies de eletrodos sob a forma de filmes de azul da Prússia e apresentaram propriedades fotoeletroquímicas²⁰⁶.

O sucesso obtido na polimetalação do $[\text{Ru}(\text{bpz})_3]^{2+}$ com íons pentacianoferratos(II) e pentaaminrutênio(II) ^{207, 208} motivou a busca de novos sistemas polimetálicos tais como porfirinas, ftalocianinas, clusters, polipiridinas e poli-iminas. Os estudos vêm focalizando o acoplamento dos centros metálicos, estados eletrônicos, catálise redox, redução eletrocatalítica do oxigênio molecular e o interfaceamento dessas espécies supramoleculares em eletrodos ou sensores ópticos, por meio da formação de filmes ou intercalação em matrizes lamelares condutoras ^{169, 209 – 218}.

Outros exemplos dessa classe de compostos supermoleculares de rutênio estão reunidos na Figura 17.

Figura 17: Exemplos de compostos supermoleculares de rutênio com ligantes polipiridínicos ¹⁵⁴.

Outro composto imínico interessante pela diversidade de derivados que pode gerar e pela participação em diversos processos catalíticos¹⁴⁸ é o *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂]. A substituição do ligante cloreto por água e posterior oxidação resulta na formação do [(bpy)₂Ru^{IV}=O]. Esse grupo é um poderoso agente de oxidação, capaz de atuar via transferência de oxigênio ou abstração de átomos de hidrogênio de substratos orgânicos como olefinas e álcoois. Estudos correlatos com complexos do tipo [(bpy)(terpy)Ru^{IV}=O] e [(bpy)₂(py)Ru^{IV}=O] têm sido bastante frequentes na literatura^{219 - 224}. A utilização de espécies como [TPyP{Ru^{IV}=O(bpy)₂}]₄ e [Fe(L)₂{Ru^{IV}=O(bpy)₂}]₄ (TPyp = tetrapiridilporfirina; bpy = 2,2'-bipiridina; terpy = 2,2':6',2''-terpiridina; L = base de Schiff) conduzem a uma intensificação na atividade redox, em virtude da disponibilidade e proximidade dos vários grupos Ru^{IV}=O na estrutura da supermolécula¹⁶⁹.

No caso especial do [FeTPyP{Ru^{IV}=O(bpy)₂}]₄ há a possibilidade de gerar grupos Fe^{IV}=O, como no centro catalítico da citocromo P-450, ao lado dos quatro grupos Ru^{IV}=O, promovendo um aumento da atividade redox²²⁵.

Há também os estudos de intercalação dessas supermoléculas com DNA e a clivagem fotoinduzida, mediada por ¹O₂. As porfirinas polirutenadas do tipo [TPyP{Ru(bpy)₂Cl}]₄⁴⁺, em analogia com outras porfirinas e ftalocianinas descritas na literatura^{169, 226 - 228}, interagem fortemente com o DNA, levando a um deslocamento batocrômico da banda Soret, com forte intensificação do nível de emissão fosforescente da supermolécula.

A irradiação do DNA na presença da porfirina tetrarutenada conduz a processos de clivagem, originando fragmentos e estruturas que podem ser separadas e quantificadas por eletroforese em gel. Nesse processo também são formados sítios 8-deoxiguanosina, a partir da oxidação das bases

nucléicas correspondentes, caracterizando a participação de espécies ativas de oxigênio no processo, principalmente $^1\text{O}_2$. Esse fato foi confirmado pela detecção direta do $^1\text{O}_2$ no processo ¹⁶⁹.

Portanto, além de ilustrar aspectos relevantes para a compreensão das formas de atuação de agentes fotoativos com as biomoléculas, esses trabalhos produzem alternativas promissoras para aplicação em terapia fotodinâmica, no qual o foco principal é o mecanismo de interação e destruição do DNA ²²⁹.

É importante destacar que a maioria destes compostos imínicos de fórmula geral $[\text{Ru}(\text{L})_2\text{X}_2]$ (L = derivados da 2,2'-bipiridina; X = haletos) possuem predominantemente geometria octaédrica distorcida com os haletos em posição *cis*, sendo raros os exemplos de isômeros *trans* ^{88, 89, 148, 230, 231}, o que viabiliza a concepção, a síntese e a investigação das propriedades fotoquímicas e eletroquímicas de novos precursores para o desenvolvimento de sistemas supramoleculares. Tal configuração é observada em compostos de rutênio contendo porfirinas, ftalocianinas, aminas macrocíclicas e bases de Schiff fenólicas. Alguns destes compostos estão representados na Figura 18.

Figura 18: Exemplos de compostos *trans*- $[\text{Ru}(\text{L})\text{X}_2]$ (L = iminas ou aminas; X = Cl, CO) ^{88, 89}.

2. Objetivos

Os complexos metálicos dos íons de rutênio e ferro nas configurações d^5/d^6 são muito convenientes no estudo de compostos de coordenação, por causa de sua química redox abundante e versátil. Além disso, eles normalmente também apresentam propriedades cinéticas favoráveis e são termodinamicamente estáveis. Por isso os complexos mono e polinucleares baseados nos pares Ru^{II}/Ru^{III} e Fe^{II}/Fe^{III} desempenham um papel central na química de coordenação. Contudo, pouca atenção tem sido dispensada ao estudo desses íons com ligantes imínicos N-heterocíclicos tetradentados, conforme exposto anteriormente, o que torna esse um campo aberto à investigação.

Assim, nesta tese serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através de medidas espectroscópicas, eletroquímicas, espectroeletroquímicas e cinéticas de uma série de compostos de rutênio(II) e ferro(II) contendo bases de Schiff polidentadas N-heterocíclicas, os quais são atraentes precursores para o desenvolvimento de novos sistemas supramoleculares, devido à presença de grupos periféricos potencialmente coordenantes e sítios axiais lábeis.

As iminas polidentadas preparadas nesse estudo apresentam fragmentos α,α' -imínicos, os quais estão presentes em ligantes do tipo bipyridinas, terpiridinas, piridil-bis(aminas), piridil-bis(oxazolinias) e piridil-bis(pirimidinas). É evidenciado que compostos de rutênio com tais ligantes atuam ativamente em diversos processos catalíticos e fotoquímicos. Nessa

direção, a atividade catalítica do aquocomplexo de rutênio(II) em reações de epoxidação de olefinas também foi investigada.

Além disso, a importância do óxido nítrico (NO) e de seus derivados porfirínicos no sistema biológico e a semelhança dessas espécies com os complexos obtidos nesse trabalho nos levou a estudar a interação do ligante NO com os novos derivados imínicos de rutênio e ferro, visando a obtenção de compostos modelo para aplicação em medicina, catálise e química ambiental.

3. Parte Experimental

3.1 – Síntese e preparação dos compostos

3.1.1 – Bases de Schiff polidentadas N-heterocíclicas

Os ligantes bapypdip e bapzdpdip, potencialmente tetradentado, e apyhist, potencialmente tridentado, utilizados na síntese dos complexos imínicos de rutênio(II) e ferro(II), foram gerados *in situ* através de reações de condensação de aminas primárias com 2-acetilpiridina ou acetilpirazina²³², conforme representado na Figura 19.

Figura 19: Rota sintética utilizada para a obtenção dos ligantes imínicos N-heterocíclicos.

3.1.2 – *trans*-[RuCl₂(bapydip)]

O derivado de rutênio(II) foi preparado modificando-se o procedimento descrito para compostos de fórmula geral [RuX₂(L)₂] (X =

haletos; L = 2-fenilpiridina-carboxialdimina)²³⁰:

0,25 g (1 mmol) de RuCl₃.3H₂O e 1,0 g (excesso) de LiCl foram dissolvidos em 25,0 mL de etanol e a mistura foi refluxada por 15 minutos. A esta solução foi adicionado lentamente quantidade estequiométrica do ligante imínico tetradentado. Observou-se, durante esta adição, a mudança de coloração da solução de marrom para azul. Após 4 h de refluxo sob atmosfera de argônio, a solução foi resfriada em banho de gelo. O precipitado formado foi separado por filtração a vácuo, lavado com água e etanol gelados e seco em um dessecador sob vácuo na presença de agente secante. Procedeu-se à purificação do complexo de rutênio(II) por cromatografia em coluna utilizando-se alumina neutra (óxido de alumínio) como material de coluna e acetonitrila como eluente.

O resultado de análise elementar é compatível com a seguinte formulação: RuC₁₇H₂₀N₄Cl₂: calculado: C, 45.10%; H, 4.46%; N, 12.40%

experimental: C, 45.10%; H, 4.49%; N, 12.30%.

Rendimento: 20%. Cor: verde.

3.1.3 – *trans*-[Ru(OH₂)₂(bapydip)]Cl₂

O aquocomplexo de rutênio(II) foi gerado pela dissolução de 0,05 g (0,1 mmol) do *trans*-[RuCl₂(bapydip)] (verde) em 3,0 mL de água desaerada, sob atmosfera de argônio. Após 15

minutos de reação, o solvente da solução de cor vermelha foi evaporado sob pressão reduzida, por meio de um evaporador rotatório, até secar. O produto sólido foi mantido em dessecador sob vácuo na presença de agente secante.

Análise elementar:

RuC₁₇H₂₄N₄Cl₂O₂ : calculado: C, 41.80%; H, 4.96%; N, 11.50%

experimental: C, 41.80%; H, 4.98%; N, 11.50%.

Rendimento: 95%. Cor: vermelha.

3.1.4 – *trans*-[RuCl(NO)(bapydip)](PF₆)₂

Este derivado de rutênio(II) foi preparado adotando-se o seguinte procedimento: em frasco schlenk contendo 0,05g (0,1 mmol) de *trans*-[RuCl₂(bapydip)], dissolvidos em 5,0 mL de água desaerada e

0,2 mL de HCl 2M, foi adicionado lentamente 0,01g (0,15 mmol) de NaNO₂ dissolvido em 0,5 mL de água desionizada. Nesta etapa, observou-se a mudança de coloração da solução, que passou de vermelha para amarela.

A solução foi mantida sob atmosfera de argônio, agitação e ausência de luz por 30 minutos. Então, 5,0 mL de uma solução aquosa saturada de NaPF_6 foram gotejados sobre a mistura reacional, quando imediatamente houve a formação de um precipitado amarelo. O produto sólido foi filtrado, lavado com água desionizada gelada e seco sob vácuo na presença de agente secante.

O resultado de análise elementar do sólido isolado é compatível com a fórmula: $\text{RuC}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{ClNO}(\text{PF}_6)_2$: calculado: C: 27,70%; H: 2,74%; N: 9,50%
experimental: C: 27,60%; H: 2,78%; N: 9,46%
Rendimento: 80%. Cor: amarela

3.1.5 – $\text{trans-[Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapydip})](\text{ClO}_4)_2$

$\text{trans-[Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapzdip})](\text{ClO}_4)_2$

Os derivados de ferro (II) foram obtidos conforme o seguinte procedimento: em frasco Schlenk contendo 0,40 g (1,5 mmol) do ligante bapydip (ou bapzdip), dissolvido em 40,0 mL de acetonitrila desaerada, foi adicionado 0,50 g

(1,3 mmol) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A mistura de cor azul foi mantida sob agitação e

atmosfera de argônio por 3 h. Posteriormente, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida, por meio de um evaporador rotatório, até restar um volume de aproximadamente 5 mL, ao qual se adicionaram 10 mL de etér etílico resfriado. O precipitado azul foi filtrado, lavado com etanol

gelado e seco em um dessecador sob vácuo na presença de agente secante. A purificação dos compostos foi realizada por meio de cromatografia em coluna utilizando-se alumina neutra como material de coluna e acetonitrila como eluente.

A evaporação lenta do solvente dessa mistura resultou na formação de cristais azuis do complexo $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapzdp})](\text{ClO}_4)_2$, cuja estrutura cristalina está sendo determinada.

Análise elementar:

$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_4)(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$: calculado: C: 37,6%; H: 4,8%; N: 12,5%

experimental: C: 37,5%; H: 4,9%; N: 12,4%

Rendimento: 70%. Cor: azul.

$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$: calculado: C: 32,2%; H: 4,8%; N: 15,8%

experimental: C: 32,1%; H: 4,9%; N: 15,6%

Rendimento: 65%. Cor: azul

3.1.6 – $[\text{Fe}(\text{apyhist})_2](\text{ClO}_4)_2$

Esse complexo de ferro(II) foi obtido pela adição de 0,35 g (0,1 mmol) de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 25,0 mL de uma solução aquosa desaerada contendo 0,50 g (3,0 mmol) de L-histidina e 0,40 g (3,0 mmol) de 2-acetilpiridina. Após 60

minutos de agitação a temperatura ambiente, a solução azul foi levada à

evaporação sob vácuo até restar um volume de aproximadamente 5 mL. Posteriormente, 15 mL de etanol resfriado a 0 °C foram adicionados lentamente à solução. O precipitado formado foi coletado por filtração, lavado com uma mistura acetona/etanol 2:1 e, finalmente, seco em vácuo na presença de agente secante.

Análise elementar:

$\text{Fe}(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2)_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5$: calculado: C: 36,3%; H: 4,5%; N: 13,0%

experimental: C: 36,3%; H: 4,4%; N: 12,9%

Rendimento: 70%. Cor: azul

3.1.7 – *trans*- $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdp})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$

Na preparação do complexo trinuclear, 1,0 g (2 mmol) de *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ e 0,5 g (1 mmol) de

$[\text{Fe}(\text{bapzdp})(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ foram dissolvidos em 50 mL de água/etanol (2:1), sob atmosfera de argônio. A mistura foi aquecida sob refluxo por 60 minutos. Após resfriamento à temperatura ambiente, o solvente da mistura de cor laranja foi evaporado sob pressão reduzida, por meio de um evaporador rotatório, até restar um volume de aproximadamente 5 mL, ao qual se adicionaram 15 mL de solução concentrada de NaPF_6 . O precipitado foi filtrado e lavado com água fria. O produto castanho foi seco em dessecador sob vácuo na presença de agente secante.

Após purificação em coluna cromatográfica utilizando-se alumina neutra como material de coluna e acetonitrila como eluente, o composto foi recristalizado em mistura de acetona/água, o que levou à formação de cristais, cuja determinação da estrutura cristalina está sendo realizada.

Análise elementar: $\{[\text{Fe}(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_6)][\text{Ru}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$

calculado: C: 36,4%; H: 2,8%; N: 10,8%

experimental: C: 36,2%; H: 2,9%; N: 10,7%

Rendimento: 40%. Cor: laranja

3.2 – Aparelhagem e metodologia

3.2.1 – Análise elementar

Os teores de C, H e N nas amostras sólidas dos complexos sintetizados foram determinados no Laboratório de Análise Elementar do Instituto de Química, Universidade de São Paulo, utilizando-se o equipamento Perkin Elmer CHN 2000.

3.2.2 – Espectroscopia de absorção na região do UV/Visível

Os espectros eletrônicos das soluções aquosas ou orgânicas dos complexos estudados, na região de 190 a 1100 nm, foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro de varredura rápida Hewlett-Packard modelo 8453, acoplado a um microcomputador. Foram utilizadas soluções com concentrações na faixa de $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.3 – Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) foram obtidos para amostras em pastilha de brometo de potássio, através de um espectrofotômetro FTIR modelo 8300 Shimadzu.

3.2.4 – Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe

Esses espectros foram obtidos no laboratório do Prof. Hercílio R. Rechenberg do Instituto de Física – USP, através de um espectrofotômetro Wissel. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, usando fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ e ferro metálico como referência.

3.2.5 – Ressonância magnética nuclear (^1H ; ^{13}C)

Os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY ^1H - ^1H e HETCOR ^1H - ^{13}C dos compostos dissolvidos em solventes deuterados (acetona, acetonitrila, clorofórmio ou água; concentração: 10^{-2} mol L^{-1}) foram obtidos utilizando o espectrômetro Varian Inova1 300 MHz ou Bruker modelo AC-500FT.

3.2.6 – Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Espectros de EPR foram obtidos junto ao Laboratório de Radicais Livres do Departamento de Bioquímica do IQ-USP, através de um espectrômetro Bruker EMX, com o auxílio da Prof. Dr. Ana Maria da Costa Ferreira. Foram empregadas amostras congeladas (soluções vítreas em acetonitrila) à temperatura de nitrogênio líquido (77 K). Parâmetros de trabalho utilizados: faixa de varredura: 1000 – 6000 G; frequência: 9,43 GHz (banda X); potência: 1 mW; amplitude mod.: 3.9 G.

3.2.7 – Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas por meio de voltametria cíclica em um potenciostato modelo 283 EG&G Instruments – Princeton Applied Research (PAR).

A célula eletroquímica utilizada é constituída de um recipiente de vidro (capacidade para até 5 mL , embora normalmente seja utilizado um volume de amostra ao redor de 1 mL) em cuja tampa são fixados um capilar para a entrada de argônio, o eletrodo de referência [solução aquosa: Ag/AgCl em KCl 1,0 mol L⁻¹ ($E^\circ = +0,222 \text{ V vs EPH}$)²³³; solução orgânica: Ag/Ag⁺ em AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹ e TEAClO₄ 0,10 mol L⁻¹ ($E^\circ = +0,503 \text{ V vs EPH}$)²³³], o eletrodo de trabalho [solução aquosa: carbono vítreo; solução orgânica: platina] e o eletrodo auxiliar (fio de platina).

Os voltamogramas cíclicos de soluções aquosas foram obtidos a partir de amostras em concentrações na faixa de $3\text{--}5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em tampão PIPES 0,05 mol L⁻¹. Como eletrólito suporte foi utilizado KNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Os voltamogramas de soluções orgânicas foram obtidos a partir de amostras em concentrações na faixa de $3\text{--}5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em acetonitrila. Como eletrólito suporte foi utilizado perclorato de tetraetilamônio (TEAClO₄) 0,1 mol L⁻¹.

3.2.8 – Medidas espectroeletroquímicas

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis obtidos sob aplicação de potenciais foram registrados com o auxílio de um espectrofotômetro Hewlett-Packard modelo 8453, acoplado a um microcomputador. A aplicação de potenciais foi realizada ou através de um potenciostato modelo 173 ou com um

bipotenciostato modelo 366 (ambos PAR), usados em paralelo com o espectrofotômetro *diode-array*.

Utilizou-se uma cela espectrofotométrica retangular de caminho óptico interno igual a 0,025 cm, possuindo um *minigrid* de ouro como eletrodo de trabalho transparente e minieletródos de referência [solução aquosa: Ag/AgCl em KCl 1,0 mol L⁻¹ ($E^\circ = +0,222$ V vs EPH); solução orgânica: Ag/Ag⁺ em AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹ e TEAClO₄ 0,10 mol L⁻¹ ($E^\circ = +0,503$ V vs EPH)] e auxiliar (fio em espiral de platina). A célula é localizada diretamente dentro do espectrofotômetro e a variação da absorção é monitorada durante a eletrólise.

Em meio aquoso, as medidas foram efetuadas a partir de soluções 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, em tampão PIPES 0,05 mol L⁻¹. Como eletrólito suporte usou-se KNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Em meio orgânico, usaram-se soluções 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila contendo perclorato de tetraetilamônio (TEAClO₄) 0,1 mol L⁻¹.

As medidas espectroeletroquímicas na região do infravermelho foram realizadas por meio de um espectrofotômetro FTIR modelo 8300 da Shimadzu, acoplado a um potenciostato PAR modelo 173. Utilizou-se um arranjo de três eletrodos semelhante ao descrito acima, substituindo-se a cela espectrofotométrica retangular de caminho óptico interno igual a 0,025 cm por uma cela montada com janelas de IRTRAN (ZnS), possuindo um separador de teflon com 0,01 cm de espessura.

3.2.9 – Medidas de pH e determinação do pK_a

As medidas de pH foram registradas com um medidor de pH digital modelo MD21 Digimed Ltda. A calibração do aparelho foi realizada usando-se

soluções tampão padrão comerciais no seguintes pH: 4,00; 7,00; 10,0. Todas as medidas foram conduzidas em temperatura ambiente.

A determinação do pK_a da espécie $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$ foi realizada através da equação representada abaixo:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

sendo: $[\text{X}^-]$ = concentração da espécie não protonada

$[\text{HX}]$ = concentração da espécie protonada

Pode-se reescrever a equação acima em termos de absorbância, conforme ilustrado a seguir:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[A - A_{\min}]}{[A_{\max} - A]}$$

sendo: A = absorbância total da mistura para um dado pH

$A_{\min}$ = menor absorbância da amostra

$A_{\max}$ = maior absorbância da amostra

Assim, é possível obter o valor de pK_a a partir do coeficiente linear da curva construída tomando-se a relação pH versus $\log [(A - A_{\min}) / (A_{\max} - A)]$.

3.2.10 – Medidas cinéticas

A formação das espécies $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{bapydip})]$ e a interação do complexo $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ com aminas foi monitorada através do espectrofotômetro de varredura rápida Hewlett-Packard modelo 8453, acoplado a um microcomputador. Utilizaram-se soluções dos complexos

em concentrações na faixa de $1-5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e dos ligantes em concentrações pelo menos dez vezes superior em relação ao metal. Em todas as medidas cinéticas, portanto, empregaram-se condições de pseudo-primeira ordem ²³⁴.

Os resultados cinéticos foram obtidos através da aplicação do método de Guggenheim ²³⁴. Nesse método são determinados vários valores de absorbância em tempos selecionados t_1, t_2, t_3 , etc e $t_1+\delta, t_2+\delta, t_3+\delta$, etc. O valor δ é um incremento constante que deve ser pelo menos maior ou igual ao dobro da meia vida da reação ($\delta \geq 2t_{1/2}$).

Para cada concentração de ligante em excesso utilizado, as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) foram avaliadas graficamente, através da determinação do coeficiente angular da reta obtida do gráfico $\ln(A_t - A_{t+\delta})$ *versus* tempo. Os gráficos apresentaram-se lineares pelo menos por um período equivalente a duas meias vidas. A constante de segunda ordem de formação do composto, k , à temperatura da medida, pode ser avaliada pelo gráfico de k_{obs} *versus* concentração do ligante em excesso.

A aplicação do método Guggenheim elimina a inconveniência da determinação do valor da absorbância no final da reação (A_∞) no caso de reações muito lentas, ou ainda quando tal valor encontra-se incerto ou prejudicado, por exemplo, pela ocorrência de reações consecutivas.

3.2.11 – Parâmetros de Ativação

Os parâmetros de ativação (entalpias e entropias de ativação) podem ser calculados utilizando a expressão derivada da teoria do estado de transição ²³⁴ e ilustrada a seguir:

$$k_r = \kappa \frac{KT}{h} e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \cdot e^{\Delta S^\ddagger / R}$$

sendo: k_r = constante de velocidade da reação

κ = coeficiente de transmissão, suposto unitário

K = constante de Boltzman

T = temperatura

h = constante de Planck

R = constante dos gases

$\Delta H^\ddagger$ = entalpia de ativação

$\Delta S^\ddagger$ = entropia de ativação

A equação é mais usada na forma logarítmica: $\ln \frac{k_r}{T} = \ln \frac{\kappa}{h} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$

O coeficiente angular do gráfico de $R \ln(k_r)/T$ versus $1/T$ fornece o valor de $-\Delta H^\ddagger$. O valor de $\Delta S^\ddagger$ foi calculado pela média dos valores obtidos substituindo-se o valor de $\Delta H^\ddagger$, determinado graficamente, na equação anterior. Alguns autores²³⁴ recomendam obter $\Delta S^\ddagger$ diretamente do intercepto do gráfico.

3.2.12 – Ensaio catalíticos

A atividade catalítica do complexo *trans*-[Ru(OH₂)₂(bapydip)]²⁺ foi investigada de acordo com o seguinte procedimento: 1,0 x 10⁻⁵ mol de catalisador, 5 x 10⁻⁴ mol de iodosilbenzeno e 0,01 mol de ciclo-hexeno foram dissolvidos em 5,0 mL de 1,2-dicloroetano. A mistura reacional foi mantida sob agitação, atmosfera de argônio e 25 °C por 2h. Neste período, alíquotas de 5 µL foram coletadas e analisadas por GLC utilizando-se o cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC 17A acoplado a um microcomputador, com detector de

ionização de chama. Usou-se nitrogênio (30 mL min^{-1}) como gás de arraste e mistura hidrogênio (40 mL min^{-1}) / ar comprimido (300 mL min^{-1}) para manutenção da chama. Coluna: Megabore (30 m de comprimento por 0,538 mm de diâmetro interno, contendo como fase líquida um filme de DB-WAX).

A variação de temperatura e concentração do catalisador também foram realizadas.

3.2.13 – Cálculos quânticos e modelagem molecular

Cálculos moleculares em nível semiempírico foram realizados através dos métodos AM1²³⁵ e ZINDO (INDO/1 e INDO/S)²³⁶. Utilizou-se para tanto, o programa HyperChem na versão 6.1 para Windows (1998), fornecido pela Hypercube Inc. (Gainesville, FL, USA). Nos cálculos de otimização geométrica envolvendo os complexos metálicos foi empregado o método ZINDO/1. Nesse caso, foram empregados os parâmetros padrão neles disponíveis. Cálculos de orbitais moleculares e simulação espectral para os complexos de ferro e rutênio foram realizados pelo uso da implementação espectroscópica do método ZINDO (conhecida como ZINDO/S) através de parametrização desenvolvida no grupo para complexos octaédricos contendo rutênio(II / III) (configurações Ru $4d^6$ e $4d^5$ de spin baixo – do tipo t_{2g}^6 e t_{2g}^5) e de fatores de interação padrão ($f_{\sigma-\sigma} = 1,267$ e $f_{\pi-\pi} = 0,585$). As geometrias moleculares de partida foram otimizadas por meio de cálculos de mecânica molecular através do módulo MM+, uma modificação do método MM2²³⁷ e disponível no programa HyperChem. Nesse caso, um gradiente de $1 \times 10^{-5} \text{ Kcal } \text{\AA}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ foi utilizado como critério de convergência em um algoritmo de gradiente conjugado. Todos os cálculos foram processados em um PC Windows Pentium III.

4. Resultados e Discussão

Durante o período referente ao doutorado foram investigados vários tipos de sistemas, que compreendem complexos mono- e trinucleares de rutênio e ferro estudados em soluções aquosa e orgânica. Uma vez que a motivação de estudo para cada uma dessas séries é inerente ao conjunto de suas propriedades, optou-se nesta tese por apresentar e discutir separadamente os resultados associados a cada uma dessas classes.

Além disso, o estudo das espécies mononucleares é de fundamental importância na compreensão das espécies polimetálicas delas derivadas, de tal maneira que, neste capítulo, os sistemas serão agrupados em duas seções com respeito ao íon metálico utilizado: 4.1. Complexos imínicos de rutênio(II) e 4.2. Complexos imínicos de ferro(II).

4.1 – Referentes aos compostos de rutênio(II)

Muita atenção tem sido dedicada aos compostos de rutênio contendo ligantes α,α' -diimínicos, em particular aos derivados da 2,2'-bipiridina, devido à sua potencial aplicação como catalisadores na clivagem fotoquímica da água^{88, 89, 148}. Por causa de suas propriedades eletroquímica e fotoquímica, tais compostos também vêm sendo amplamente explorados como unidades básicas para o desenvolvimento de dispositivos e sistemas supramoleculares com aplicação na conversão de energia solar e no processamento de informações^{153, 154}.

Outro ponto favorável à vasta química dos complexos polipiridínicos de rutênio é a labilidade da espécie *cis*-[RuCl₂(bpy)₂] que, em soluções aquosas aquecidas, troca rapidamente um cloreto para formar o monoaquocomplexo, *cis*-[RuCl(OH₂)(bpy)₂]¹⁺, o qual é um intermediário de grande valor sintético ¹⁴⁸.

Com o intuito de obter um composto α,α' -diimínico de rutênio(II) alternativo ao *cis*-[RuCl₂(bpy)₂], fez-se a interação do precursor RuCl₃.3H₂O com a base de Schiff N,N'-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diiminopropano, bapydip.

Um aspecto interessante nesse novo derivado imínico de rutênio(II) é a coordenação da base de Schiff ao centro metálico de maneira tetradentada, delineando o plano equatorial do complexo. As posições axiais do composto são ocupadas por cloretos. Essa forma de coordenação conduz, na maioria das vezes, a complexos termicamente mais estáveis e minimizam o número de reações paralelas envolvendo o íon rutênio(II) nos processos catalíticos e fotoquímicos ¹⁴⁸. Ademais, a substituição dos cloretos axiais por ligantes polidentados (p.ex.: 4,4'-bipiridina, pirazina, benzotriazol, entre outros) viabilizará a coordenação de outros centros metálicos (p.ex.: clusters e polipiridinas de rutênio) o que levará, portanto, à formação de dímeros, trímeros ou polímeros, os quais poderão atuar em nível molecular como fios, interruptores, diodos, etc ^{159, 167 - 183}.

O comportamento eletroquímico, espectroscópico e reatividade desse novo composto de rutênio(II) estão apresentados e discutidos a seguir.

4.1.1 – Compostos *trans*-[RuX₂(bapydip)]ⁿ⁺ (X = Cl, H₂O; n = 0, 2)

A reação do RuCl₃·3H₂O com a base de Schiff tetradentada N,N'-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diiminopropano, em etanol, resultou na formação do composto *trans*-[RuCl₂(bapydip)], cujas soluções orgânicas (solventes: CH₃CN, CH₂Cl₂, CHCl₃) apresentam coloração verde e as soluções aquosas, vermelha. Este comportamento já era esperado, visto que sistemas de rutênio(II) com derivados da 2,2'-bipiridina são lábeis e, em soluções aquosas, há a troca dos cloretos por moléculas do solvente, gerando os aquocomplexos de rutênio^{238, 239}, conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20: Reação de aquação do complexo *trans*-[RuCl₂(bapydip)]

Dessa forma, as investigações espectroscópicas e eletroquímicas deste sistema foram realizadas em meio orgânico e aquoso e os resultados obtidos são discutidos adiante.

4.1.1.1 – Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

Na região de campo baixo do espectro de ressonância do *trans*-[RuCl₂(bapydip)], em CDCl₃, foram observados dois sinais dubletos

[$\delta = 9,46$ ppm – H(6); $\delta = 7,83$ ppm – H(3)] e dois sinais tripletos [$\delta = 7,49$ ppm – H(5); $\delta = 7,78$ ppm – H(4)], que foram atribuídos aos prótons dos anéis piridínicos do ligante bapydip²⁴⁰. Tal atribuição foi suportada pela análise do espectro bidimensional de RMN COSY

$^1\text{H}-^1\text{H}$, Figura 21 (p. 44), no qual evidenciou-se os acoplamentos destes prótons.

O sinal de ressonância do próton H(6) em campo baixo indica a coordenação da base de Schiff ao centro metálico via átomos de nitrogênio da piridina. A formação da ligação $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{N}_{\text{piridina}}$ diminuirá a densidade eletrônica ao redor deste próton, desprotegendo-o e deslocando o sinal do mesmo para campo mais baixo²⁴⁰.

Além disso, a presença de apenas quatro sinais de ressonância nesta região indica que os prótons dos dois anéis piridínicos do ligante bapydip são magneticamente equivalentes e, portanto, ambos estão coordenados ao metal.

Os prótons do fragmento propanil foram associados aos sinais de ressonância com valores de deslocamentos químicos iguais a 4,36 ppm [$\text{H}(\alpha) =$ dois grupos CH_2 vicinais à ligação $\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$] e 2,67 ppm [$\text{H}(\beta) = \text{CH}_2$]. O sinal de ressonância dos prótons dos grupos CH_2 vicinais à ligação $\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$ está deslocado para campo mais baixo, quando comparado com os valores descritos na literatura para fragmentos semelhantes²⁴⁰. Tal deslocamento deve-se à formação da ligação $\text{Ru}-\text{N}=\text{C}_{\text{imina}}$, a qual diminui a densidade eletrônica ao redor destes prótons, desprotegendo-os e deslocando o sinal para campo baixo.

Verificou-se, também, um singlete em $\delta = 2,72$ ppm que foi atribuído ²⁴⁰ aos prótons dos grupos CH_3 .

Considerando que esse composto sofre um processo de aquação e visando investigar se a substituição dos ligantes axiais favoreceria a formação do isômero *cis*, o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$ foi dissolvido em água deuterada e o espectro de RMN ^1H foi obtido. A reação de aquação do complexo é rápida e não foi possível acompanhá-la por espectroscopia de RMN ^1H em temperatura ambiente.

No espectro de RMN ^1H do aquocomplexo de rutênio(II), observou-se o mesmo padrão de ressonância evidenciado para o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$, ou seja, dois pares de dubletos e tripletos na região de campo baixo. Portanto, a substituição dos ligantes cloretos por moléculas de solvente não induz a conversão da forma *trans* para a *cis*- $[\text{RuX}_2(\text{bapydip})]$. Além disso, a substituição dos ligantes axiais não altera significativamente a densidade eletrônica ao redor dos prótons da base de Schiff.

Os valores de deslocamentos químicos (δ) obtidos para este sistema estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de deslocamentos químicos (δ , ppm) obtidos para os complexos de rutênio.

Composto	H6	H5	H4	H3	H α	H β	CH ₃
$[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$	9,57	7,71	8,04	8,15	*	2,28	2,83
$[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$	9,46	7,49	7,78	7,83	4,36	2,67	2,72
multiplicidade	d	t	t	d	m	m	s

* sinal encoberto pelo solvente ($\delta = 4,60$ ppm); d = dubleto; t = tripleto; m = multipeto; s = singlete. H α = $(\text{CH}_2)_2$; H β = CH_2

Figura 21: Espectro bidimensional de RMN ^1H do composto *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipydip})]$ em clorofórmio deuterado

4.1.1.1.1 – Estrutura Molecular

De acordo com a análise dos espectros de RMN de ^1H e da otimização da geometria molecular realizada através de cálculos de mecânica molecular ²³⁷ usando o método MM+, conclui-se que a base de Schiff tetradentada coordena-se ao íon rutênio(II) através dos quatro átomos de nitrogênio disponíveis: dois dos grupos imina e dois dos anéis piridínicos. Essas ligações perfazem as interações no plano equatorial do complexo, que terá os dois anéis piridínicos e as duas iminas em posições vicinais (orto) entre si, com ângulos através do metal de 110° ($\text{N}_{\text{piridina}} - \text{Ru} - \text{N}_{\text{piridina}}$) e $99,5^\circ$ ($\text{N}_{\text{imina}} - \text{Ru} - \text{N}_{\text{imina}}$), respectivamente. Esses valores revelam uma distorção da simetria idealizada O_h , onde tais ângulos seriam iguais a 90° . A distorção observada é devido à repulsão estérica entre os dois anéis piridínicos do ligante, que estão coordenados em posições vizinhas e tendem a se separar, o que pode ser deduzido também pelo ângulo diedro de $\sim 20^\circ$ entre os dois planos dos anéis. As posições axiais do complexo de rutênio(II), que é de simetria octaédrica distorcida (C_1 ; o grupo propanil entre as duas iminas impede a existência do eixo de simetria C_2 perpendicular ao eixo axial z), são ocupadas por dois ligantes cloreto.

A estrutura molecular teórica para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$ encontra-se ilustrada na Figura 22.

Figura 22: Estrutura molecular teórica do complexo *trans*-[RuCl₂(bipydip)], calculada por otimização de geometria em nível de mecânica molecular segundo o método MM+ (simetria C₁)

4.1.1.2 – Voltametria Cíclica

Nos voltamogramas cíclicos do complexo, em acetonitrila, verificou-se dois pares de ondas reversíveis e monoeletrônicos com valores de $E_{1/2} = +0,30$ V e $E_{1/2} = -1,70$ V (versus EPH) atribuídos aos processos redox Ru^{II} – Ru^{III} e bipydip⁰ – bipydip⁻¹, respectivamente.

Assim como nos complexos de polipiridinas de rutênio^{241 – 243}, o processo de oxidação do *trans*-[RuCl₂(bipydip)] é centrado no metal e leva à formação da espécie [Ru^{III}Cl₂(bipydip)]¹⁺, de configuração $d\pi (t_{2g})^5$ de spin baixo, que é inerte em relação à substituição dos ligantes axiais.

Por outro lado, a redução do complexo de rutênio(II) ocorre nos níveis π^* da base de Schiff. A forma reduzida conserva a configuração $d\pi (t_{2g})^6$ de spin baixo e o processo é quase-reversível.

A substituição dos ligantes axiais (de cloreto por H_2O) fez com que o potencial de oxidação do centro metálico deslocasse em aproximadamente 200 mV no sentido positivo ($[RuCl_2(bipydip)]$: $E_{1/2} = +0,30$ V; $[Ru(OH_2)_2(bipydip)]^{2+}$: $E_{1/2} = +0,48$ V *versus* EPH). Comportamento semelhante têm sido observado ²⁴⁴ para sistemas do tipo $[Ru(bpy)_2(XY)]^{n+}$, cujos valores de potenciais de oxidação do metal estão reunidos na Tabela 2.

Tabela 2: Potenciais redox para uma série de complexos imínicos de rutênio(II)

Composto		$E_{1/2} (Ru^{II} - Ru^{III})$	
		Cis	Trans
$[Ru(py)_2(bpy)_2]^{2+}$	(*)	+1,51	+1,49
$[Ru(pz)_2(bpy)_2]^{2+}$	(*)	+1,39	+1,32
$[Ru(CH_3CN)_2(bpy)_2]^{2+}$	(*)	+1,65	+1,65
$[Ru(CH_3CN)(H_2O)(bpy)_2]^{2+}$	(*)	-	+1,36
$[Ru(P(CH_3)_2(C_6H_5))_2(bpy)_2]^{2+}$	(*)	+1,66	+1,54
$[Ru(H_2O)_2(bpy)_2]^{2+}$	(*)	+0,84	+0,67
$[RuCl_2(L)_2]$	(**)	+0,54	+0,52
$[RuCl_2(bipydip)]$	(***)	-	+0,30
$[Ru(OH_2)_2(bipydip)]^{2+}$	(***)	-	+0,48

(*) ref. 244; (**) ref. 230; (***) este trabalho ; $E_{1/2} = V$ *versus* EPH; bpy = 2,2'-bipiridina; py = piridina; pz = pirazina; L = 2-arilpiridinacarboxialdimina.

Nesses casos, o deslocamento nos potenciais de oxidação do rutênio pode ser justificado pelo acréscimo de carga positiva sobre o complexo e a

troca de um ligante σ -doador (íon cloreto) por outro ligante com caráter σ -doador mais atenuado ou π -receptor ou π -doador.

Propriedades doadoras dos ligantes levam a uma estabilização extra do íon Ru(III) em relação ao íon Ru(II), enquanto as propriedades aceitadoras são importantes na estabilização da espécie Ru(II).

Além disso, os valores de potenciais apresentados na Tabela 2 sugerem uma estabilização dos níveis $d\pi$ e uma menor densidade eletrônica no centro metálico no isômero *cis* em relação ao isômero *trans*²⁴⁴.

Portanto, a troca dos íons cloretos coordenados nas posições axiais do complexo de rutênio(II) por moléculas de água resulta na estabilização das energias dos orbitais $d\pi$ do Ru(II) no aquocomplexo.

Há que salientar ainda que somente o primeiro processo de oxidação do metal pode ser observado na faixa de trabalho da maioria dos solventes convencionais²⁴⁵. Contudo, em condições menos usuais, outros processos de oxidação envolvendo o metal e o ligante são observados²⁴⁵. Estudos correlatos com complexos do tipo $[(bpy)(terpy)Ru(OH_2)]^{2+}$ e $[(bpy)_2(py)Ru(OH_2)]^{2+}$ têm sido frequentes na literatura²¹⁹⁻²²⁴ e, nesses casos, verifica-se a formação das espécies $[(bpy)(terpy)Ru^{IV}=O]$ e $[(bpy)_2(py)Ru^{IV}=O]$, as quais são poderosos agentes de oxidação, capazes de atuar via transferência de oxigênio ou abstração de átomos de hidrogênio de substratos orgânicos como olefinas e álcoois¹⁴⁸.

Ressalta-se também que mesmo com a aquação do complexo *trans*- $[RuCl_2(bpydip)]$ e oxidação do centro metálico não houve a isomerização para a forma *cis*- $[Ru(X)_2(bpydip)]^{n+}$ ($X = Cl, H_2O$; $n = 0, 2$).

Os voltamogramas cíclicos do complexo *trans*-[RuCl₂(bapydip)] em meio aquoso e orgânico estão representados na Figura 23.

Figura 23: Voltamogramas cíclicos do complexo *trans*-[RuCl₂(bapydip)] em:

A: acetonitrila; **B:** acetonitrila (—) e em água (---).

Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo de referência: Ag/AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹; eletrodo auxiliar: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetraetilamônio 0,1 mol L⁻¹.

velocidade de varredura: variável; [Ru] = 2,0 × 10⁻³ mol L⁻¹

4.1.1.3 – Espectroscopia de Absorção na Região do UV/Visível

O espectro eletrônico do *trans*-[RuCl₂(bapydip)], em acetonitrila, apresentou uma banda intensa e larga em $\lambda = 607$ nm ($\epsilon = 12690$ M⁻¹ cm⁻¹) e um ombro em $\lambda = 644$ nm ($\epsilon = 10480$ M⁻¹ cm⁻¹). Tais bandas também foram observadas nos espectros eletrônicos dos complexos de fórmula geral [RuX₂(L)₂] (L = 2-arilpiridinacarboxaldimina; X = Cl, Br)²³⁰ e foram atribuídas aos processos de transferência de carga metal-ligante [MLCT; $t_2 \rightarrow \pi^*(\text{imina})$].

A substituição dos ligantes axiais (de cloreto por água) leva ao deslocamento das bandas MLCT em aproximadamente 60 nm para a região de maior energia, o que é coerente com o comportamento eletroquímico e reflete a estabilização dos níveis $d\pi$ do metal no aquocomplexo.

Os espectros eletrônicos do complexo de rutênio em acetonitrila e água estão ilustrados na Figura 24 e os valores de λ_{max} e ϵ estão reunidos na Tabela 3.

Como mencionado anteriormente, o processo de aquação do *trans*-[RuCl₂(bapydip)] é mais rápido do que o observado para sistemas do tipo [RuCl₂(L)₂] (L = derivados da 2,2'-bipiridina; $k = 7,5 \times 10^{-7}$ s⁻¹ a 50 °C)²³⁸ e foi possível monitorá-lo através da técnica de espectroscopia de absorção na região do UV/Visível, conforme ilustrado na Figura 25.

Figura 24: Espectros de absorção na região do UV/visível do composto *trans*-[RuCl₂(bapydip)] obtidos em soluções aquosa e acetonitrila. Concentração: $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; caminho óptico: 1,0 cm.

Tabela 3: Valores de absorvidade molar (ϵ) do composto *trans*-[RuCl₂(bapydip)] obtidos em soluções aquosa e acetonitrila.

Acetonitrila		Meio aquoso		Atribuição
λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	
644	10480	550	10120	MLCT ($\text{Ru}d\pi\text{-L}\pi^*$)
607	12690			MLCT ($\text{Ru}d\pi\text{-L}\pi^*$)
458	2350			MLCT ($\text{Ru}d\pi\text{-L}\pi^*$)
418	4450			MLCT ($\text{Ru}d\pi\text{-L}\pi^*$)
374	3700	378	3400	MLCT ($\text{Ru}d\pi\text{-L}\pi^*$)
282	11090			MLCT ($\text{Ru}d\pi\text{-L}\pi^*$)
		278	9800	$\pi_{\text{imina}} - \pi^*_{\text{imina}}$

Para acompanhar o processo de aquação do complexo imínico de rutênio, preparou-se uma solução $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do *trans*-[RuCl₂(bapydip)], em acetonitrila ($V = 5 \text{ mL}$), e adicionou-se 0,1 mL de água desionizada.

Inicialmente, observou-se o deslocamento da banda com $\lambda_{\text{max}} = 644 \text{ nm}$, associada ao processo MLCT, para a região de $\lambda = 590 \text{ nm}$ ($\epsilon \sim 9900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Verificou-se, subsequentemente, o desaparecimento desta banda e o surgimento de outra em $\lambda = 550 \text{ nm}$ ($\epsilon = 10120 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), como representado na Figura 25.

Figura 25: Espectros de absorção na região do UV/visível do composto *trans*-[RuCl₂(bapydip)] obtidos em acetonitrila com 0,1 mL de água (volume final = 5,1 mL). Concentração: $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; caminho óptico: 1,0 cm.

A partir dessas observações, pode-se inferir que a substituição dos ligantes axiais não ocorre simultaneamente. O primeiro cloreto é rapidamente substituído por uma molécula de água, gerando a espécie intermediária

$[\text{RuCl}(\text{OH}_2)(\text{bapydip})]^{1+}$ ($\lambda = 590 \text{ nm}$), que paulatinamente é convertida no di-aquocomplexo de rutênio, o *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$ ($\lambda = 550 \text{ nm}$).

Estudos cinéticos preliminares ²³⁸ sugerem que os processos de aquação em complexos imínicos de rutênio(II) de fórmula geral *cis*- $[\text{RuX}_2(\text{L})_2]$ (X = haletos; L = derivados da 2,2'-bipiridina) ocorrem via mecanismo associativo. Neste mecanismo, a primeira etapa envolve a coordenação de uma molécula do solvente ao centro metálico, originando um intermediário heptacoordenado e, posteriormente, há a dissociação do íon cloreto e a formação da espécie $[\text{RuX}(\text{OH}_2)(\text{L})]^{1+}$.

No caso do sistema *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$, a presença do fragmento 1,3-diimina, o qual não é tão rígido quanto as bipiridinas, e dos ligantes Cl nas posições axiais do complexo favorecem a formação da espécie heptacoordenada. Por isso, o processo de aquação do *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$ é mais rápido do que no *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bpy})_2]$.

O valor de pK_a da molécula de água presente na esfera de coordenação do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$ ($\text{pK}_a = 8,9$) foi determinado através de titulação espectrofotométrica e é coerente com os valores descritos na literatura para sistemas similares ²⁴⁶, Tabela 4. Analisando os valores de pK_a apresentados nesta tabela, conclui-se que a diminuição do caráter π -receptor dos ligantes N-heterocíclicos faz com que as moléculas de água coordenadas ao rutênio comportem-se como bases mais fracas ²⁴⁶.

É importante destacar que o valor de pK_a foi obtido a partir do coeficiente linear da curva construída tomando-se a relação pH versus $\log(A - A_{\min})/(A - A_{\max})$, sendo A = absorvância total da mistura para um dado

pH; $A_{\min}$ = menor absorvância da amostra; $A_{\max}$ = maior absorvância da amostra, Figura 26. A Figura 26 ilustra também a variação espectral que acompanha a titulação ácido-base do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$.

Tabela 4: Valores de pK_a (*) para uma série de aquocomplexos de rutênio(II)

complexo	pK_a	complexo	pK_a
$trans\text{-}[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$	8,9 (**)	$[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{bpy})_2(\text{py})]^{2+}$	10,0
$[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{tpy})(\text{phen})]^{2+}$	9,7	$[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{tpm})(\text{bpy})]^{2+}$	10,8
$trans\text{-}[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{tpy})(\text{pic})]^{2+}$	10,0	$[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{tpy})(\text{acac})]^{2+}$	11,0
$cis\text{-}[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{tpy})(\text{pic})]^{2+}$	10,0	$[\text{Ru}(\text{OH}_2)(\text{tpy})(\text{tmen})]^{2+}$	11,2

(*) ref. 246; (**) este trabalho; tpy = terpiridina; phen = fenantrolina; pic = picolina; bpy = 2,2'-bipiridina; py = piridina; acac = 2,4-pentanodionato; tmen = tetrametiletenodiamina.

Figura 26: (A) Espectros eletrônicos do $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$ obtidos durante a titulação ácido-base. (B) Curva de pH versus volume de NaOH. (C) Curva construída tomando-se a relação pH versus $\log (A - A_{\min})/(A - A_{\max})$ para a determinação de pK_a , sendo A = absorvância total da mistura para um determinado pH; $A_{\min}$ = menor absorvância da amostra; $A_{\max}$ = maior absorvância da amostra.

Para complementar a caracterização espectroscópica e eletroquímica desse sistema, espectros eletrônicos da espécie oxidada foram obtidos através de medidas espectroeletroquímicas, sob aplicação de +0,35 V *versus* Ag/AgCl.

Nesse caso, observou-se o desaparecimento das bandas associadas aos processos de transferências de carga metal – imina (MLCT) e o aparecimento de uma banda em 450 nm ($\epsilon = 3250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) que foi atribuída à transferência de carga imina – rutênio(III) (LMCT), Figura 27.

Todas as bandas observadas na região do UV foram atribuídas às transições internas do ligante. Contudo, percebeu-se que as bandas próximas a 300 nm também são afetadas pela oxidação do metal. Este fato pode ser indicativo de forte perturbação dos níveis orbitais do ligante, decorrente de uma mistura orbital metal-ligante nos níveis redox do complexo.

Figura 27: Espectros de absorção na região do UV/visível do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bipydip})]^{2+}$ obtidos durante a oxidação do metal. Caminho óptico: 0,025 cm; eletrodo de trabalho: minigrid de ouro; eletrodo de referência: Ag/AgCl; eletrodo auxiliar: platina; eletrólito suporte: KCl 0,1 M.

A fim de melhor compreender a estrutura eletrônica, o espectro e a natureza das interações no complexo *trans*-[RuCl₂(bapydip)], cálculos quânticos semiempíricos de orbitais moleculares e simulação espectral foram desenvolvidos utilizando-se o método ZINDO/S²³⁶.

Os resultados obtidos foram resumidos nas Tabelas 5 e 6. A Tabela 5 mostra as energias e a composição dos orbitais moleculares (MO) de fronteira (HOMO e LUMO) do complexo *trans*-[RuCl₂(bapydip)], enquanto a Tabela 6 apresenta uma base comparativa entre os espectros eletrônicos calculado e experimental e a atribuição, em termos de orbitais moleculares, das correspondentes transições.

Tabela 5: Energia e composição fracional dos orbitais moleculares de fronteira do complexo *trans*-[RuCl₂(bapydip)]

MO	Energia (eV)	Ru(%)	bapydip (%)	Cl (%)
70	0,0305	6,40	93,3	0,30
69	0,0283	22,9	76,7	0,40
68	-0,0006	2,65	97,2	0,15
67	-0,0089	5,85	93,7	0,45
66 (LUMO)	-0,0258	3,38	94,9	1,66
65 (HOMO)	-0,238	57,2	40,0	2,80
64	-0,242	62,8	31,3	5,90
63	-0,269	86,2	13,3	0,5
62	-0,328	3,65	90,5	5,85
61	-0,336	2,48	90,8	6,72

Tabela 6: Espectros experimental e teórico na região do visível do complexo *trans*-[RuCl₂(bapydip)]

Experimental		Calculado	Transição
λ (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ (nm)	MO _i → MO _f
644	10480	637	#65 → #66 #64 → #69
607	12690	604	#63 → #67 #63 → #69
458	2350	446	#64 → #67
418	4450	408	#65 → #68
374	3700	370	#64 → #72
282	11090	290 282	#62 → #66 #64 → #71 #61 → #66

Conforme pode-se observar na Tabela 5, os orbitais moleculares ocupado de maior energia (HOMO) e não-ocupado de menor energia (LUMO) são primariamente localizados no metal (Ru^{II} - d π) e no ligante (bapydip – sistema π^*), respectivamente; o que é coerente com as observações eletroquímicas e espectroeletroquímicas, que indicam a natureza metálica do nível envolvido na oxidação do complexo. Contudo, é importante notar que, no estado fundamental, os três orbitais moleculares correspondentes aos orbitais oriundos do metal (inicialmente com simetria t_{2g}) apresentam um elevado grau de mistura com o ligante [vide HOMO(65), HOMO-1 (64), HOMO-2 (63); d_{yz} +

d_{xz} , $d_{xz} + d_{yz}$, e d_{xy} , respectivamente]. Essa mistura de caráter nos níveis ocupados aumenta com a energia do orbital.

Dentre os orbitais moleculares não populados de fronteira (π^* da imina), destaca-se aquele de número 69, que também possui uma significativa (22,9%) contribuição do metal, que é uma consequência da forte interação de retrodoação π envolvendo os orbitais $d_{xz} + d_{yz}$.

Das evidências teóricas acima, somadas aos resultados experimentais anteriormente discutidos, pode-se concluir que há uma grande covalência na interação entre o íon rutênio(II) e a base de Schiff tetradentada. Pode-se afirmar ainda que há uma grande deslocalização de carga sobre o sistema $d\pi(\text{Ru}) - \pi^*(\text{imina})$. O caráter receptor do ligante bapydip também fica caracterizado. No conjunto, essas propriedades justificam uma densidade de carga sobre o rutênio(II) bastante deficiente.

Ainda em relação aos orbitais moleculares da espécie *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$, vale ressaltar que os íons cloretos coordenados axialmente praticamente não influenciam ou contribuem significativamente nos orbitais de fronteira.

Dois pontos bastante favoráveis obtidos dos resultados teóricos foram: corroborar a existência de múltiplas transições nas bandas largas em 600 e 400 nm; e, principalmente, ilustrar a natureza das transições por meio do caráter dos orbitais moleculares nelas envolvidos. Dessa forma, todas as transições no visível devem ser entendidas como processos de transferência de carga metal-ligante ($d\pi \rightarrow \pi^*$) mas com significativo caráter de transferência de carga ligante—ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$).

4.1.1.4 – Atividade catalítica do aquocomplexo de rutênio(II) em reações de epoxidação de olefinas

Considerando que complexos de metais de transição capazes de atuarem como catalisadores seletivos nas reações de oxidação de substratos orgânicos em condições brandas têm sido extensivamente investigados^{247, 248}, pois os produtos resultantes da oxidação seletiva são precursores importantes para a obtenção de polímeros e de compostos biologicamente ativos que podem agir como agentes citotóxicos e vasodilatadores^{34 – 36, 248}, utilizou-se a reação de oxidação de ciclo-hexeno para avaliar o potencial catalítico do complexo *trans*-[Ru(OH₂)₂(bapydip)]²⁺ sintetizado neste trabalho.

Há que se salientar que o objetivo deste trabalho é de ilustrar a potencialidade dos complexos de rutênio(II) como catalisadores em reações de oxidação de substratos orgânicos e, em particular, de olefinas. O estudo sistemático da atividade catalítica desses compostos imínicos está sendo realizado em nosso laboratório por outro aluno de doutorado.

Ensaio preliminares revelaram que a adição de 0.01 mmol de complexo de rutênio(II) em 5 mL de 1,2-dicloroetano contendo 0.5 mmol de PhIO (iodosilbenzeno) e 0.5 mmol de ciclo-hexeno leva preferencialmente à formação do óxido de ciclo-hexeno. Após 2 horas de reação a 298 K, 43% do ciclo-hexeno foi convertido em óxido de ciclo-hexeno. Os derivados 2-ciclo(hexeno)-1-ol e 2-ciclo(hexeno)-1-ona também foram gerados e a seletividade para essas espécies foi inferior a 5%.

A formação do epóxido é favorecida pelo aumento da concentração do catalisador e a atividade catalítica do complexo varia com a temperatura. Quando a temperatura da reação aumenta, a velocidade de reação e a conversão do ciclo-hexeno a óxido de ciclo-hexeno cresce abruptamente, conforme pode ser observado na Figura 28.

Figura 28: Efeitos da temperatura (A) e da concentração do catalisador (B) no rendimento da reação catalítica do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$ na reação de epoxidação do ciclo-hexeno.

O complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$, comparativamente aos outros compostos imínicos¹³, tem-se mostrado um catalisador eficiente e seletivo para a epoxidação do ciclo-hexeno, como indicam os dados apresentados na Tabela 7.

A flexibilidade da base de Schiff tetradentada, que está no plano equatorial do complexo e que apresenta um atenuado caráter π -receptor, somada a presença das moléculas de água coordenadas axialmente ao rutênio podem justificar a seletividade e eficiência desse sistema, haja vista que tais características favorecem a interação do centro metálico com a olefina e possibilitam a formação da espécie intermediária $\{\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}\}$ ²⁴⁹, que é um poderoso agente de oxidação.

Tabela 7: Rendimentos obtidos de reação de epoxidação do ciclo-hexeno usando diferentes catalisadores de rutênio – polipiridínicos ([Ru] = 0.01 mmol; [PhIO] = 0.5 mmol; [olefina] = 0.5 mmol; T = 298 K; solvente: 1,2-dicloroetano)

<i>Complexo</i>	<i>Epóxido (%)</i>	<i>Complexo (*)</i>	<i>Epóxido (%)</i>
<i>trans</i> -[Ru(OH ₂) ₂ (bapydip)] ²⁺	43 ^a	[RuCl ₂ (L)]	27 ^b
		[RuCl ₂ (L)(CH ₃ CN)]	42 ^b
		[RuCl ₂ (L)(PPh ₃)]	10 ^b
		[RuCl ₂ (pybox)]	1 ^b
		[RuCl ₂ (pybmbim)]	1 ^b

(*) ref. 13; L = imina tridentada obtida pela condensação da 2,6-diacetilpiridina com anilina; pybox = 2,6-bis(2-oxazolina)piridina; pybmbim = 2,6-bis(N-metilbenzimidazol)piridina.

^a = após 2h de reação. ^b = após 8 horas de reação.

É evidenciado que a maioria dos derivados polipiridínicos de rutênio(II) são termicamente estáveis e formam facilmente espécies com o metal em alto estado de oxidação, as quais agem como catalisadores em inúmeras reações de oxidação seletiva (p.ex.: olefinas, álcoois, alcanos e aldeídos) em temperatura ambiente ^{250 – 258}.

Esses compostos são frequentemente utilizados na conversão do norbordieno, cicloocteno e alcenos lineares em seus respectivos epóxidos, o que ocorre em condições brandas, com bons rendimentos e alta seletividade^{250 – 252}. No entanto, esses complexos são pouco eficientes para a conversão do ciclo-hexeno em óxido de ciclo-hexeno. Nessa reação, os derivados de rutênio promovem a quebra oxidativa da dupla ligação da olefina e levam à formação dos produtos 2-ciclo(hexeno)-1-ol e 2-ciclo(hexeno)-1-ona^{250 – 252}, diferentemente do observado neste ensaio catalítico.

Atualmente diferentes olefinas (cíclicas e lineares), diferentes doadores de oxigênio e misturas de solventes estão sendo utilizados visando complementar o estudo catalítico dos compostos isolados neste trabalho. O mecanismo de atuação do aquocomplexo de rutênio na epoxidação do ciclo-hexeno também está sendo investigado em nosso laboratório, empregando-se técnicas eletroquímicas e espectroscópicas (UV/Visível, RMN e EPR).

4.1.2 – Referentes ao composto *trans*-[RuCl(NO)(bapydip)](PF₆)₂

Compostos de rutênio(II) com derivados imínicos têm suscitado a atenção de vários grupos de pesquisadores^{88, 89, 148} devido às suas propriedades fotoquímicas e eletroquímicas, as quais permitem a utilização destas espécies nas áreas de síntese orgânica, catálise, fotoquímica, polímeros e materiais eletroativos^{153, 154}.

A exploração destas propriedades visando a obtenção de compostos que possam atuar como agentes liberadores ou sequestradores de NO *in vivo*, principalmente nos processos bioreguladores como controladores cardiovasculares e em mecanismos de defesa contra microorganismos e tumores, tem sido amplamente estudada^{259 – 275}.

Os compostos frequentemente empregados nesses estudos, no entanto, são derivados do $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ ou $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{NO}(\text{L})]^{3+}$ (L = ligantes N-heterocíclicos)^{271 – 275}, havendo poucas espécies formadas por ligantes macrocíclicos^{88, 89, 148, 264}, exceto algumas porfirinas, aminas macrocíclicas ou iminas tetradentadas, os quais tem gerado complexos termicamente mais estáveis, minimizado o número de reações paralelas envolvendo o centro metálico e promovido a liberação controlada do NO.

Alguns desses ligantes estão ilustrados na Figura 29.

Figura 29: Exemplos de ligantes nitrogenados tetradentados utilizados na obtenção de nitrosilo complexos de rutênio¹⁴⁸.

Considerando, portanto, a importância do óxido nítrico (NO) e de seus derivados porfirínicos no sistema biológico^{276 – 279} e a semelhança destes compostos com o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$, pareceu-nos razoável explorar a

reatividade deste complexo frente ao NO, visando a obtenção de um composto modelo para aplicação em medicina, catálise ou química ambiental.

4.1.2.1 – Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Na região de campo baixo do espectro de ressonância, em clorofórmio deuterado, foram observados dois sinais dubletos ($\delta = 9,60$ ppm – H6; $\delta = 7,85$ ppm – H3) e dois sinais tripletos ($\delta = 7,30$ ppm – H5; $\delta = 7,75$ ppm – H4), que foram atribuídos aos prótons dos anéis piridínicos do ligante imínico bapydip²⁴⁰. Tal atribuição foi suportada pela análise do espectro bidimensional de RMN COSY ^1H - ^1H , no qual evidenciou-se os acoplamentos destes prótons, Figura 30.

Há que se destacar que a presença de apenas quatro sinais de ressonância nesta região indica que os prótons dos dois anéis piridínicos do ligante bapydip são magneticamente equivalentes e, portanto, o $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})]^{2+}$ apresenta a mesma configuração do complexo precursor, o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$. Logo, o grupo NO, gerado *in situ* pela reação do NaNO_2 com HCl 2M, coordenou-se ao centro metálico na posição axial e *trans* ao ligante Cl.

Os prótons do fragmento propanil foram associados aos sinais de ressonância com valores de deslocamentos químicos iguais a $\delta = 4,62$ ppm ($\text{H}\alpha$ = dois grupos CH_2 vicinais à ligação $\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$) e $\delta = 2,69$ ppm ($\text{H}\beta$)²⁴⁰.

Verificou-se, também, um singlete em $\delta = 2,75$ ppm que foi atribuído aos prótons do grupo metila²⁴⁰.

Os valores dos deslocamentos químicos (δ) obtidos dos espectros de RMN ^1H para os complexos de rutênio isolados neste trabalho estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores de deslocamentos químicos obtidos dos espectros de RMN de ^1H dos complexos imínicos de rutênio(II).

Composto	H6	H5	H4	H3	H α	H β	CH ₃
[RuCl(NO)(bapydip)] ²⁺	9,60	7,30	7,75	7,85	4,62	2,69	2,75
[Ru(OH ₂) ₂ (bapydip)] ²⁺	9,57	7,71	8,04	8,15	*	2,28	2,83
[RuCl ₂ (bapydip)]	9,46	7,49	7,78	7,83	4,36	2,67	2,72
multiplicidade	d	t	t	d	m	m	s

*sinal encoberto pelo solvente ($\delta = 4,60$ ppm);

d = dubleto; t = tripleto; m = multipeto; s = singleto

Figura 30: Espectro de RMN de ^1H do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipydip})]^{2+}$ dissolvido em cloroformio deuterado

4.1.2.2 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A partir dos estudos realizados na década de 60, uma gama enorme de trabalhos envolvendo o grupo NO foram publicados enfatizando os diferentes modos de coordenação deste ligante e o ângulo da ligação M-NO ^{260, 280 – 288}. Estes trabalhos têm revelado que o modo de ligação dessa espécie está intimamente relacionado com a geometria dos complexos de metais de transição, com o estado de oxidação do metal e com a densidade eletrônica sobre o ligante NO, o qual pode ser linear (NO⁺) ou angular (NO⁻, NO⁰).

Nos derivados de rutênio(II), em particular, o grupo NO coordena-se preferencialmente de forma linear e no estado de oxidação NO⁺, conforme evidenciado pela análise da estrutura cristalina e pelos valores do estiramento NO obtidos dos espectros vibracionais na região do infravermelho ^{285, 286, 288}.

No espectro vibracional do composto [RuCl(NO)(bapydip)](PF₆)₂, Figura 31, verificou-se uma banda de intensidade média em 1919 cm⁻¹ atribuída ao estiramento assimétrico do grupo NO, o qual está coordenado axialmente ao centro metálico de forma linear e no estado de oxidação NO⁺, semelhante ao observado para outros nitrosilo complexos de rutênio(II) ^{260, 268}. Tal atribuição foi corroborada pela obtenção de espectros vibracionais durante a redução do ligante NO, os quais serão apresentados adiante (item 4.1.2.5).

O valor da frequência do estiramento ν NO relativamente alto (ν NO > 1900 cm⁻¹) indica um alto grau de carga positiva residual no grupo nitrosil coordenado ²⁶⁰, tornando-o um bom substrato para reações de adição nucleofílica, as quais levam à obtenção de novos compostos cíclicos, conforme será discutido posteriormente (item 4.1.2.6).

As principais frequências observadas no espectro vibracional do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ são apresentadas na Tabela 9.

Figura 31: Espectro vibracional do composto $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ em pastilha de KBr

Tabela 9: Principais frequências obtidas do espectro vibracional do composto $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ em pastilha de KBr

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
1919 (m)	$\nu_{\text{as}}\text{NO}^+$
1632 (m)	$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{C}$; $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{N}$
1597 (m)	$\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{C}$; $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$; $\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{N}_{\text{imina}}$
1435 (m)	$\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{C}$; $\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{N}_{\text{piridina}}$
1337 (m)	$\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{C}$
1263 (m)	$\delta\text{C}=\text{C}$
1099 (f)	δCH no plano
1026 (f)	respiração do anel
846 (F)	$\nu_{\text{as}}\text{PF}_6^-$
775 (f)	δCH no plano
738 (m)	δanel
560 (F)	$\nu_{\text{s}}\text{PF}_6^-$
497 (f)	$\nu_{\text{as}}\text{Ru-NO}$

F = forte; m = médio; f = fraco; ν = estiramento; δ = deformação angular

É importante salientar que grupos de pesquisadores ^{275, 289, 290} têm investigado a dependência do valor da frequência do estiramento NO com o potencial de redução do ligante ($\text{RuNO}^+ + e \rightarrow \text{RuNO}^0$) [ou com o somatório dos parâmetros dos ligantes de Lever (E_L)²⁹¹] ²⁹², com o objetivo de avaliar a influência dos ligantes secundários na interação de retrodoação $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$. Destaca-se, neste caso, os estudos realizados por Franco e colaboradores ²⁹² para a série *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$ (L = nicotinamida, isonicotinamida, pirazina, piridina, imidazol, L-histidina, amônia, trimetilfosfito e trietilfosfito) e Callahan e Meyer ²⁹⁰ para o conjunto *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$ (L = azida, cloreto, nitrito, amônia, piridina e acetonitrila), cujos valores obtidos estão reunidos na Figura 32 e Tabela 10.

Com o intuito de complementar esse estudo, foram somados a esses resultados os dados obtidos para os compostos *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})]^{n+}$ (L = bapydip, cyclan ²⁸⁶, dimetilglioximato ²⁹³ e salen ²⁹⁴).

Figura 32: Correlação entre $\nu(\text{NO})$ e $\Sigma(E_L)$ para as séries *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{NO})]^{3+}$ (○; ref.292), *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$ (□; ref. 290) e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})]^{n+}$ (Δ; ref.286, 293, 294)

Tabela 10: Valores de $\nu(\text{NO})$ e ΣE_L para uma série de nitrosilo complexos de rutênio(II).

$[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})]^{n+}$			$[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{NO})(\text{L})]^{n+ (a)}$			$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{L})]^{n+ (b)}$		
L	ΣE_L (*)	$\nu(\text{NO})$ (*)	L	ΣE_L	$\nu(\text{NO})$	L	ΣE_L	$\nu(\text{NO})$
bapydip	0,51	1920	N ₃	0,74	1923	NH ₃	0,35	1913
dmgH ^(c)	-0,23	1878	Cl	0,80	1940	imN	0,40	1923
cyclan ^(d)	-0,16	1875	NO ₂	1,06	1948	L-hist	0,42	1921
salen ^(e)	-0,45	1844	NH ₃	1,11	1950	py	0,53	1931
			terpy	1,27	1952	isn	0,54	1923
			py	1,29	1953	nic	0,56	1941
			CH ₃ CN	1,38	1970	pz	0,61	1942
						P(OEt) ₃	0,68	1942
						P(OMe) ₃	0,70	1940

(a) ref. 290; (b) ref. 292; (c) ref. 293; (d) ref. 286; (e) ref. 294; (*) $\nu(\text{NO})$: cm^{-1} ; $\Sigma(E_L)$: V vs EPH.

imM = imidazol; L-hist = L-histidina; py = piridina; isn = isonicotinamida; nic = nicotinamida; pz = pirazina; P(OEt)₃ = trietilfosfinóxido; P(OMe)₃ = trimetilfosfinóxido; trpy = terpiridina; cyclan = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano; dmgH = dimetilglioximato; bapydip = N,N'-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diiminopropano.

Analisando os valores apresentados na Figura 32 e Tabela 10, verifica-se que o valor de $\nu(\text{NO})_{\text{coordenado}}$ desloca-se para região de maior frequência com o aumento de ΣE_L . O aumento nos valores de $\nu(\text{NO})$ e E_L pode ser justificado pela substituição de ligantes σ -doadores (p.ex.: Cl⁻) por ligantes π -receptores (p.ex.: N-heterocíclicos) na esfera de coordenação do metal, os quais passam a competir com o NO pelos elétrons $4d\pi$ do rutênio e, conseqüentemente, a enfraquecer a interação de retrodoação $d\pi \rightarrow \pi^*(\text{NO})$.

A diminuição da densidade eletrônica no orbital π^* do NO, induzida pela presença de espécies π -receptoras e acompanhada pelo deslocamento de νNO para região de maior frequência, acentua o caráter eletrofílico do grupo NO e torna-o suscetível aos ataques nucleofílicos.

Portanto, a relação dos parâmetros νNO e E_L é relevante no estudo dos nitrosilo compostos, pois reflete a influência dos demais ligantes na interação de retrodoação $d\pi \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ (que pode ser fortalecida pela presença de ligantes com acentuado caráter σ -doador ou enfraquecida pela coordenação de ligantes com propriedades π -receptoras) e, por conseguinte, permite inferir sobre a reatividade do grupo NO.

4.1.2.3 – Voltametria Cíclica

No voltamograma cíclico do complexo, em acetonitrila, Figura 33, verificou-se um par de ondas *quasi*-reversível e monoeletrônico com $E_{1/2} = +1,92 \text{ V}$ (vs EPH) atribuído ao processo redox $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$, semelhante ao observado em sistemas contendo azoderivados²⁶⁰, cujo potencial de oxidação do centro metálico é próximo a $E = +2,0 \text{ V}$.

É interessante observar que o potencial de oxidação do rutênio, neste sistema, desloca-se aproximadamente 1,6 V no sentido positivo em relação ao precursor, cujo $E_{1/2} [\text{RuCl}_2(\text{bapydip})] = +0,30 \text{ V}$, Figura 34. Este deslocamento decorre de uma maior estabilização das energias dos orbitais $d\pi$ do metal no composto $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})]^{2+}$ e evidencia o caráter π -receptor do ligante NO, o que é coerente com os dados espectroscópicos obtidos e que serão

apresentados adiante (item 4.1.2.5). A coordenação do ligante bapydip, que também apresenta um acentuado caráter receptor, colabora com a estabilização destes orbitais.

Comparando-se os valores de $E_{1/2}$ do par redox $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$ dos complexos de rutênio(II) obtidos neste trabalho, Figura 34 e Tabela 11, pode-se propor a seguinte ordem crescente de estabilidade do estado Ru^{II} promovida pela substituição dos ligantes axiais e que coincide com os parâmetros do ligante de Lever, E_L ²⁹¹.

Figura 33: Voltamogramas cíclicos do composto $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ em acetonitrila.

Concentração: $1,0 \cdot 10^{-3}$ M; eletrodo de trabalho: platina; eletrodo de referência: Ag/Ag^+ 0,01 M; eletrodo auxiliar: platina; eletrólito suporte: $(\text{TEA})\text{ClO}_4$ 0,1 M.

Figura 34: Voltamogramas cíclicos dos compostos *trans*-[Ru(bapydip)Cl(NO)](PF₆)₂, *trans*-[Ru(bapydip)Cl₂] e *trans*-[Ru(bapydip)(OH₂)₂]²⁺ em acetonitrila.

Concentração: $1,0 \cdot 10^{-3}$ M; eletrodo de trabalho: platina; eletrodo de referência: Ag/Ag⁺ 0,01 M; eletrodo auxiliar: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetraetilamônio 0,1M velocidade de varredura: 100 mV s^{-1} .

(A) sobreposição dos voltamogramas cíclicos dos compostos *trans*-[Ru(bapydip)Cl(NO)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(bapydip)Cl₂]

(B) sobreposição dos voltamogramas cíclicos dos compostos *trans*-[Ru(bapydip)Cl(NO)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(bapydip)(OH₂)₂]²⁺

Tabela 11: Dados eletroquímicos obtidos dos voltamogramas cíclicos dos compostos de rutênio(II) em acetonitrila (potencial *versus* EPH).

Composto	$Ru^{II} - Ru^{III}$			$NO^+ - NO^0$		
	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$E_{1/2} (V)$	$E_{pa}(V)$	$E_{pc}(V)$	$E_{1/2} (V)$
$[RuCl(NO)(bapydip)]^{2+}$	+1.97	+1.87	+1.92	+0.38	+0.29	+0.34
$[Ru(OH_2)_2(bapydip)]^{2+}$	+0.52	+0.43	+0.48	-	-	-
$[RuCl_2(bapydip)]$	+0.33	+0.26	+0.30	-	-	-

No voltamograma cíclico, Figura 33, verificou-se também um par de ondas reversível e monoeletrônico com $E_{1/2} = +0,34$ V (vs EPH) que foi atribuído ao par $Ru^{II}NO^+ - Ru^{II}NO^0$. A obtenção de espectros de EPR, IR e UV/Visível durante o processo de redução reforça esta atribuição. Tais espectros serão apresentados a seguir (itens 4.1.2.4 e 4.1.2.5).

A redução do grupo nitrosil ($NO^+ + e \rightarrow NO^0$) não induziu a labilização do cloreto coordenado na posição *trans*, bem como não favoreceu a saída do ligante NO evidenciando, assim, a estabilidade da espécie $[Ru^{II}Cl(NO^0)(bapydip)]^{1+}$, a qual foi comprovada pela obtenção dos espectros de EPR, IR e UV/Visível.

É importante salientar que este potencial ($E_{1/2} = +0,34$ V) é biologicamente acessível, visto que está no intervalo dos redutores biológicos²⁹⁵.

A acessibilidade do potencial redox do ligante NO nos permite especular que o $[RuCl(NO)(bapydip)](PF_6)_2$ pode ser útil em quimioterapia liberando o óxido nítrico no organismo humano através de processos químicos ou

fotoquímicos²⁹⁶. Sabe-se²⁹⁷ que o NO, produzido no organismo humano pela oxidação do nitrogênio terminal do aminoácido L-arginina, é utilizado como um sinal intracelular para ativar os macrófagos (células de defesa) ao estado bactericida / tumoricida, isto é, para atacar microrganismos invasores e células cancerosas.

Além disso, o $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipydip})](\text{PF}_6)_2$ também pode ser uma atraente alternativa para o $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, o qual é utilizado para relaxar as células musculares dos vasos sanguíneos inibindo, assim, a agregação das plaquetas sanguíneas e reduzindo a pressão arterial^{298 - 303}. O uso deste composto vem sendo questionado, devido a possibilidade de liberar *in vivo* íons cianeto ocasionando envenenamentos³⁰⁴.

Estudos para avaliar a atuação desse complexo em processos bioreguladores como controladores cardiovasculares e em mecanismos de defesa contra tumores serão realizados oportunamente em nossos laboratórios.

4.1.2.3.a – Correlação dos parâmetros eletroquímicos dos ligantes (E_L) com o potencial de redução do NO

Tentativas de correlacionar o potencial de redução do ligante NO com os parâmetros eletroquímicos dos ligantes (E_L)²⁹¹, assim como as observadas para o $\nu(\text{NO})$ ^{290, 292}, têm sido frequentemente realizadas visando (i) confirmar as atribuições dos potenciais redox; (ii) prever as energias dos processos de transferência de carga; (iii) conceber novas espécies com potenciais redox (no

estado fundamental ou excitado) atraentes para aplicações em dispositivos de armazenamento de energia, sensores moleculares, mimetismo biológico, entre outros^{291, 292, 305}. Esta correlação é obtida por meio da seguinte equação:

$$E_{(L^{n+1}/L^n)} = S_L \Sigma E_L(L) + I_L$$

sendo:

$E_{(L^{n+1}/L^n)}$ = potencial redox do ligante NO (vs EPH);

$\Sigma E_L(L)$ = soma dos parâmetros eletroquímicos dos ligantes coordenados ao metal;

S_L e I_L = constantes referentes ao sistema $RuNO^{n+1}/RuNO^n$ que indicam o grau de acoplamento do metal com os ligantes.

Os resultados descritos na literatura^{292, 305} para alguns nitrosilo complexos de rutênio(II) são apresentados na Figura 35 e Tabela 12. A esses resultados foram acrescentados os dados obtidos para os compostos *trans*- $[RuCl(NO)(L)]^{n+}$ (L = bipyrid, cyclan²⁸⁶ e dmgH²⁹³).

Figura 35: Correlação entre potencial de oxidação do metal (E_M) e $\Sigma(E_L)$ para as séries *trans*- $[Ru(NH_3)_4(L)(NO)]^{3+}$ (O; ref.292), *trans*- $[Ru(bpy)_2(L)(NO)]^{n+}$ (□; ref. 305) e *trans*- $[RuCl(NO)(L)]^{n+}$ (Δ; ref.286, 293)

Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos obtidos para derivados de rutênio(II) que contêm o ligante NO.

$[Ru(NH_3)_4(L)(NO)]^{n+}$ ^(a)			$[Ru(bpy)_2(L)(NO)]^{n+}$ ^(b)			$[RuCl(L)(NO)]^{n+}$		
L	$E_{1/2}^*$	$\Sigma(E_L)^*$	L	$E_{1/2}$	$\Sigma(E_L)$	L	$E_{1/2}$	$\Sigma(E_L)$
NH ₃	-0,190	0,35	N ₃ ⁻	0,42	0,74	cyclan ^(c)	-0,10	-0,16
ImN	-0,170	0,40	Cl ⁻	0,44	0,80	dmgH ^(d)	-0,09	-0,23
L-hist	-0,160	0,42	NO ₂ ⁻	0,57	1,06	bapydip	0,34	0,51
Py	-0,018	0,53	NH ₃	0,60	1,11			
isn	0,012	0,54	trpy	0,69	1,27			
Nic	0,042	0,56	Py	0,77	1,29			
Pz	0,072	0,61	CH ₃ CN	0,80	1,38			
P(Oet) ₃	0,082	0,68						
P(OMe) ₃	0,110	0,70						

(a) ref. 292; (b) ref. 305; (c) ref. 286; (d) ref. 293; (*) $E_{1/2}$ (NO⁺-NO⁰) e $\Sigma(E_L)$: V vs EPH.

imM = imidazol; L-hist = L-histidina; py = piridina; isn = isonicotinamida; nic = nicotinamida; pz = pirazina; P(OEt)₃ = trietilfosfinóxido; P(OMe)₃ = trimetilfosfinóxido; trpy = terpiridina; cyclan = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano; dmgh = dimetilglioximato; bapydip = N,N'-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diiminopropano.

Na Figura 35, verifica-se que há uma dependência quase linear do potencial de redução do ligante NO⁺ com a soma dos parâmetros eletroquímicos dos ligantes (E_L) ²⁹¹. Nesse caso, o valor do potencial de redução ($E_{1/2}$) desloca-se no sentido positivo com o aumento de E_L . Além disso,

a substituição dos ligantes NH_3 por ligantes bidentados (2,2'-bipiridina e dmgh) ou tetradentados (cyclan e bapdyip) contribue para o aumento desse potencial (p.ex.: $E_{[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]^{3+}} = -0,19 \text{ V}$; $E_{[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{NH}_3)(\text{NO})]^{3+}} = 0,60 \text{ V}$), o que leva ao agrupamento desses compostos em dois conjuntos: o primeiro contém o *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$; o segundo reúne os derivados *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$.

De uma forma geral, esse aumento tanto no potencial de redução como no E_L é resultado da substituição de ligantes σ -doadores por ligantes π -receptores, os quais estabilizam a espécie $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+$, conforme verificado também pela correlação $\Sigma E_L \times \nu(\text{NO})$ (Figura 32).

A influência dos ligantes secundários (NH_3 e N-heterocíclicos) na interação de retrodoação $\text{Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ pode ser avaliada pelos valores de I_L (coeficiente linear) e S_L (coeficiente angular) obtidos pela regressão linear do gráfico de $\Sigma E_L \times E_{1/2}$ (Figura 35). Os valores obtidos estão na Tabela 13:

Tabela 13: Valores de S_L e I_L obtidos pela regressão linear do gráfico de $\Sigma E_L \times E_{1/2}$ para os compostos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$ e $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})]^{n+}$ $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$

$S_L = 0,55 \text{ V}$ $I_L = 0,016 \text{ V}$ $R = 0,99$	para $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$ e $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})]^{n+}$
$S_L = 0,62 \text{ V}$ $I_L = -0,06 \text{ V}$ $R = 0,98$	Para $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{NO})]^{n+ (a)}$
$S_L = 0,94 \text{ V}$ $I_L = -0,52 \text{ V}$ $R = 0,97$	para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{NO})]^{n+ (b)}$

(a) ref. 305; (b) ref. 292

Os valores obtidos para S_L indicam que o efeito indutivo dos ligantes secundários (NH_3 e N-heterocíclicos) exercido sobre a ligação $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+$ é maior no $[\text{Ru}(\text{NH}_3)(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$ do que nos sistemas $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$ e $[\text{RuCl}(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$ e que a interação de retrodoação $\text{Ru}(\text{d}\pi) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ é intensificada nos derivados $[\text{Ru}(\text{NH}_3)(\text{L})(\text{NO})]^{n+}$.²⁹² Este fato é perfeitamente justificado, visto que o ligante NH_3 apresenta uma habilidade π -receptora menor do que os ligantes 2,2'-bipiridina e tetradentados e, portanto, favorece a retrodoação.

4.1.2.4 – Ressonância Paramagnética Eletrônica

É evidenciado^{264, 284} que compostos de rutênio(II) de fórmula geral $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})]^{2+}$ ($\text{L} = \text{cyclan}, \text{NH}_3$, fosfinas bidentadas) são facilmente reduzidos por Eu^{2+} ($E_{\text{Eu}^{\text{III}}-\text{Eu}^{\text{II}}} = -0,34 \text{ V vs EPH}$), em solução aquosa, gerando o $[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{L})]^{1+}$, os quais são caracterizados pela técnica espectroscópica de EPR e os dados obtidos estão reunidos na Tabela 14.

Desta forma, para identificar a espécie reduzida $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{bapydip})]^{1+}$ proposta na investigação eletroquímica, amálgama de zinco foi adicionado a uma solução do $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^+)(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ (concentração: $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; solvente: acetonitrila). Após a redução química do composto de rutênio(II), a solução foi congelada ($T = 77 \text{ K}$) e o espectro de EPR foi obtido.

No espectro de EPR, Figura 36, verificou-se um sinal de ressonância com valores de $g_x = 1.991$, $g_y = 2.027$ e $g_z = 1.889$. Linhas de interações

hiperfinas decorrentes do forte acoplamento do nitrogênio (NO^0) com os átomos de nitrogênio da imina também foram observadas.

Os valores e o perfil do espectro de EPR obtidos neste estudo são semelhantes aos apresentados para os nitrosilocomplexos de rutênio(II) contendo aminas e fosfinas, Tabela 14 e Figura 36 (linha tracejada), e são consistentes com a presença de um elétron desemparelhado no orbital π^* do NO confirmando, portanto, a existência do $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{bapydip})]^{1+}$.

Tabela 14: Dados obtidos dos espectros de EPR de compostos metálicos contendo NO

<i>Composto</i>	g_x	g_y	g_z	A_x (G)	A_y (G)	A_z (G)
$[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{bapydip})]^{1+}$	1,991	2,027	1,889	32,3	16,9	14,8
^a $[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{cyclam})]^{1+}$	1,995	2,035	1,883	32,1	17,0	15,0
^b $[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{L})_2]^{2+}$	1,984	2,010	1,888	35,0	18,0	19,0
^b $[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2]^-$	1,999	1,998	1,961	2,3	6,0	21,1
^b $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}^0)]^{3-}$	2,008	1,997	1,930	26,0	30,0	8-10

L = $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$; (a) ref. 286; (b) ref. 264

Após a obtenção do espectro, a solução foi mantida a temperatura ambiente e na ausência de Zn(Hg) com o objetivo de averiguar a reversibilidade do processo redox. Observou-se, depois de 1 hora, a mudança de cor da solução, que passou de verde para amarela. Esta nova espécie não apresentou sinal de ressonância, evidenciando o caráter diamagnético do complexo, e cujos dados do espectro eletrônico são compatíveis com a espécie $[\text{RuCl}(\text{NO}^+)(\text{bapydip})]^{2+}$.

É relevante salientar que os demais complexos de rutênio(II) sintetizados neste trabalho não apresentaram sinais de ressonância, o que é coerente com o carácter diamagnético destes derivados.

Figura 36: Espectro de EPR do composto $trans-[Ru^{II}Cl(NO^0)(bapydip)]^{1+}$ obtido pela redução química do $trans-[Ru^{II}Cl(NO^+)(bapydip)]^{2+}$ com amálgama de zinco. Solvente: acetonitrila; temperatura: 77K. A linha tracejada refere-se ao espectro de EPR obtido para o sistema $trans-[RuCl(NO)(cyclam)]^{2+}$ (ref. 286)

4.1.2.5 – Espectroscopia de Absorção na Região do UV/Visível

No espectro eletrônico do precursor $trans-[RuCl_2(bapydip)]$, observou-se bandas intensas na região do visível ($\epsilon_{644} = 10480 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon_{607} = 12090 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) atribuídas às transições de transferência de carga metal ligante (MLCT, $t_2 \rightarrow \pi^*bapydip$), mas com significativo carácter de transferência de carga $\pi-\pi^*$, conforme revelaram os cálculos quânticos semiempíricos.

A coordenação do NO axialmente fez com que estas bandas deslocassem para região de maior energia, conforme ilustrado na Figura 37.

O deslocamento hipsocrômico das bandas é atribuído ao efeito da retrodoação $d\pi \rightarrow \pi^*(NO)$, o qual essencialmente estabiliza os níveis $d\pi$ do metal e, conseqüentemente, desloca as bandas MLCT para a região do UV ^{263, 290}. Isso também se reflete no elevado valor do potencial de oxidação do complexo $[RuCl(NO)(bapydip)](PF_6)_2$ ($E_{Ru(II) - Ru(III)} = +1,92$ V). A coordenação da base de Schiff, que também apresenta um caráter π -receptor, colabora com a grande estabilização dos níveis $d\pi$ do rutênio(II).

Figura 37: Espectros de absorção na região do UV/Visível dos compostos $[RuCl_2(bapydip)]$ (---) e $[RuCl(NO)(bapydip)](PF_6)_2$ (—) em acetonitrila desaerada. Concentração: 5×10^{-5} M; caminho óptico: 1 cm.

Portanto, o espectro eletrônico do nitrosilo complexo de rutênio(II) exhibe bandas em $\lambda = 550$ nm ($\epsilon = 360$ M⁻¹ cm⁻¹), $\lambda = 490$ nm ($\epsilon = 1330$ M⁻¹ cm⁻¹),

$\lambda = 460 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1680 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda = 420 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda = 397 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e $\lambda = 358 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2210 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

A fim de compreender mais detalhadamente a estrutura eletrônica, o espectro e a natureza das interações do nitrosilo complexo de rutênio, cálculos semiempíricos utilizando o método ZINDO/S²³⁶ (análogos aqueles realizados para o complexo precursor) foram obtidos e sumarizados nas Tabelas 15 e 16. A Tabela 15 mostra as energias e a composição dos orbitais moleculares (MO) de fronteira (HOMO e LUMO) do complexo *trans*-[RuCl(NO)(bapydip)]²⁺, enquanto a Tabela 16 apresenta uma base comparativa entre os espectros eletrônicos calculado e experimental, em termos de orbitais moleculares, das correspondentes transições.

Tabela 15: Energia e composição fracional dos orbitais moleculares do complexo *trans*-[RuCl(NO)(bapydip)]²⁺.

MO	Energia (eV)	Ru(%)	NO(%)	Cl(%)	bapydip(%)
70	-0,271	18,9	8,42	0,23	72,4
69	-0,281	6,83	83,1	0,20	9,90
68	-0,298	2,55	1,30	0,39	95,8
67 (LUMO)	-0,323	18,0	37,5	0,72	43,3
66 (HOMO)	-0,523	31,4	27,4	1,24	40,5
65	-0,555	14,4	6,33	3,35	75,9
64	-0,569	52,3	10,1	0,25	37,35
63	-0,578	14,4	6,33	3,35	75,9
62	-0,582	15,9	6,03	2,50	75,6
61	-0,614	2,78	2,24	12,9	82,1

Tabela 16: Espectros experimental e teórico na região do UV/visível do composto $\text{trans-[RuCl(NO)(bapydip)]}^{2+}$.

<i>Experimental</i>		<i>Calculado</i>	<i>Transição</i>
λ (nm)	ε ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	$\text{MO}_i \rightarrow \text{MO}_f$
550	360	545	$66 \rightarrow 69$ (MLCT Ru $\rightarrow$ NO)
490	1330	472	$66 \rightarrow 68$ (MLCT Ru $\rightarrow$ imina)
460	1680		+ componente vibrônico
420	1900	404	$64 \rightarrow 69$ (MLCT Ru $\rightarrow$ NO)
397	3240	385	$63 \rightarrow 67$ ($\pi - \pi^*$)
358	2210	344	$62 \rightarrow 67$ ($\pi - \pi^*$)

Como pode-se observar na tabela 15, os orbitais moleculares ocupado de maior energia (HOMO) e não-ocupado de menor energia (LUMO) apresentam um elevado grau de mistura com os ligantes (HOMO: NO = 27,4% e bapydip = 40,5%; LUMO: NO = 37,5% e bapydip = 43,3%); o que é coerente com as observações eletroquímicas e espectroeletroquímicas.

É importante notar que no estado fundamental, os orbitais moleculares correspondentes aos orbitais oriundos do metal (inicialmente com simetria t_{2g}) [HOMO(65), HOMO(64)] apresentam predominantemente as características da base de Schiff e do metal, respectivamente [MO(65): 75,9% da imina; MO(64): 52,3% do rutênio].

Dentre os orbitais moleculares não populados de fronteira, destacam-se aqueles de número 68 e 69, os quais estão primariamente localizados no ligante bapydip e NO, respectivamente [MO(68): 95,8% da imina; MO(69): 83,1% do NO].

A simulação espectral ZINDO apresenta uma boa concordância dos valores teóricos com aqueles observados experimentalmente, Tabela 16 e Figura 38.

Figura 38: Espectro de absorção na região do UV/Visível do composto *trans*-[RuCl(NO)(bapydip)]²⁺ em acetonitrila, incluindo a deconvolução das bandas.

Nesse caso, pode-se dizer que a banda larga e pouco intensa observada em $\lambda = 550 \text{ nm}$ ($\epsilon = 360 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) corresponde a transição eletrônica do MO(66) para o MO(69), ou seja, uma transferência de carga metal – NO (MLCT).

As bandas observadas em $\lambda = 490$ ($\epsilon = 1330 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 460 nm ($\epsilon = 1680 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) podem ser associadas a transferência de carga metal – imina (MLCT), pois os orbitais envolvidos nessa transição são MO(66)_{LUMO} e MO(68)

localizados, respectivamente, no metal e no ligante bapydip. Deve-se notar que a diferença de energia entre as bandas 490 e 460 nm ($\Delta\nu = 1330 \text{ cm}^{-1}$) é típica de níveis vibracionais em cromóforos metal – iminas^{125–127} sugerindo, assim, a natureza vibrônica para essas bandas.

Por outro lado, o ombro observado em $\lambda = 420 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) pode ser atribuído à transição de transferência de carga rutênio–NO [MO(64)→MO(69)], enquanto que as bandas em $\lambda = 397 \text{ nm}$ [$\epsilon = 3240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; MO(63)→MO(67)] e $\lambda = 358 \text{ nm}$ ($\epsilon = 2210 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; MO(62)→MO(67)) correspondem as transições internas $\pi - \pi^*$ (imina) mas com significativo caráter de transferência de carga imina $\rightarrow \text{NO}$ ^{263, 275, 289}.

As transições de transferência de carga interligantes têm sido observadas em inúmeros complexos de metais de transição com ligantes N-heterocíclicos^{306–308} e, em particular, nos nitrosilo derivados de rutênio em que os ligantes nitrogenados estão coordenados na posição *trans* ao óxido nítrico^{263, 275, 289}.

Com o objetivo de ampliar a compreensão da estrutura eletrônica e a localização de cargas no *trans*-[RuCl(NO)(bapydip)]²⁺, espectros de absorção na região do UV/Visível e na região do infravermelho foram obtidos concomitantemente à redução do ligante NO⁺, Figura 39.

A redução do ligante NO⁺ é acompanhada por uma mudança dramática no espectro de absorção na região do visível, conforme ilustrado na figura 39A. Nesse caso, observa-se a diminuição das intensidades relativas das bandas de absorção na região de maior energia ($350 < \lambda < 500 \text{ nm}$) e o aparecimento de uma banda intensa em $\lambda_{\text{max}} = 610 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), a qual foi atribuída à

transferência de carga do rutênio(II) para a base de Schiff (MLCT, $t_2 \rightarrow \pi^*$ bapydip). Esta atribuição é baseada na semelhança deste espectro com o obtido para o sistema *trans*-[RuCl₂(bapydip)], Figura 40.

Figura 39: Espectros de absorção na região do UV/Visível (A) e do infravermelho (B) obtido durante a redução do grupo NO do composto [RuCl(NO)(bapydip)](PF₆)₂. concentração: $1,0 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; solvente: acetonitrila; caminho óptico: 0,025 cm; eletrodo de trabalho: minigríd de ouro; eletrodo de referência: Ag/Ag⁺ 0,01 M; eletrodo auxiliar: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetraetilamônio 0,1 M.

Figura 40: Espectros de absorção na região do UV/Visível dos compostos de rutênio(II):
 $[\text{RuCl}_2(\text{bapydip})]$ – precursor em acetonitrila;
 $[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{bapydip})]^{1+}$ - obtida pela redução eletroquímica do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})]^{2+}$ em acetonitrila.

Este comportamento torna a espécie $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{bapydip})]^{1+}$ em um dos raros exemplos em que a redução do ligante NO leva ao deslocamento batocrômico das bandas MLCT. Na maioria dos nitrosilos derivados essas bandas são observadas na região do UV ($\lambda < 350 \text{ nm}$)^{88, 89, 148}.

No espectro vibracional, Figura 39B, a redução do ligante NO^+ resulta no deslocamento da banda $\nu(\text{NO})$ de 1920 cm^{-1} para 1890 cm^{-1} . Deslocamentos semelhantes são descritos na literatura para nitrosilo complexos de rutênio que contêm ligantes cíclicos^{286, 293, 309} {p.ex.: $[\text{Ru}(\text{dmgH})_2\text{Cl}(\text{NO})]^{0/1-}$: $\Delta\nu = 23\text{ cm}^{-1}$; $[\text{Ru}(\text{cyclan})\text{Cl}(\text{NO})]^{2+/1+}$: $\Delta\nu = 22\text{ cm}^{-1}$ } e são atribuídos à formação da espécie $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{NO}^0$.

Além do deslocamento da banda associada ao estiramento do ligante NO, a redução do grupo NO^+ promove uma significativa alteração das bandas atribuídas aos estiramentos do ligante bapydip [$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imina}}$ e $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{piridina}} \sim 1600\text{ cm}^{-1}$]³⁰⁹, Figura 39B, como consequência de seu forte envolvimento na estrutura eletrônica do complexo.

Dessa forma, pode-se inferir que o processo de redução do ligante NO^+ é compartilhado com o ligante imínico e com o metal, haja vista a natureza deslocalizada dos orbitais HOMO e LUMO, Tabela 15, justificando, assim, o pequeno deslocamento do νNO ($\Delta\nu_{(\text{NO}^+/\text{NO}^0)} = 30\text{ cm}^{-1}$).

Portanto, dos resultados experimentais acima, somadas as evidências teóricas anteriormente discutidas, pode-se concluir que há uma dramática influência do ligante NO na estrutura eletrônica do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})]^{2+}$. Pode-se afirmar ainda que há uma grande deslocalização de carga sobre o sistema $d\pi(\text{Ru}) - \pi^*(\text{imina e NO})$. O caráter π -receptor dos ligantes NO e bapydip também fica caracterizado. No conjunto, essas propriedades justificam uma densidade de carga sobre o rutênio(II) bastante deficiente.

4.1.2.6 – Reatividade

4.1.2.6.1 – Ataque Nucleofílico ao grupo NO^+ coordenado ao rutênio(II)

As recentes observações da relevância do óxido nítrico (NO) em uma vasta gama de processos ambientais e biológicos ^{310 - 316} têm despertado o interesse de vários grupos de pesquisadores para a química dos nitrosilo derivados.

A obtenção de complexos de metais de transição que contenham um alto grau de caráter eletrofílico sobre o NO coordenado ($\nu_{\text{NO}} > 1900 \text{ cm}^{-1}$) tem sido um constante desafio para estes pesquisadores ^{317 - 322}. Nesses compostos o centro eletrofílico NO^+ é suscetível a fascinantes transformações moleculares em contato com nucleófilos ^{317 - 322} permitindo, assim, sua atuação em catálise, química ambiental e medicina. Dentre os ligantes utilizados para favorecer a eletrofilicidade do NO coordenado, destacam-se os derivados da 2,2':6',2''-terpiridina e azopiridinas ($\nu_{\text{NO}} \sim 1960 \text{ cm}^{-1}$) ^{260, 323}. O exemplo mais recente desta classe de compostos é o $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ ($\nu_{\text{NO}} = 1919 \text{ cm}^{-1}$).

O comportamento eletrofílico do NO foi investigado mediante a adição de aminas ao $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})](\text{PF}_6)_2$ dissolvido em acetona:água (1:1). A conversão da espécie $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})]^{2+}$ na $[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{bapydip})]$ também foi estudada.

Os resultados obtidos nestas investigações são apresentados a seguir.

4.1.2.6.1.1 – Determinação da constante de velocidade da reação de conversão do $[RuCl(NO)(bapydip)]^{2+}$ no $[RuCl(NO_2)(bapydip)]$

Em contato com água o $trans-[RuCl(NO)(bapydip)]^{2+}$ converte-se espontânea e quantitativamente na espécie nitro, o $trans-[RuCl(NO_2)(bapydip)]$. Neste caso, a alta reatividade do grupo nitrosil com moléculas de água sugere uma constante de equilíbrio muito alta para o processo de conversão em meio aquoso (pH > 6,5)²⁶⁰.

Esta reatividade comprova uma densidade de carga sobre o ligante NO bastante deficiente, a qual é consequência das interações de transferência de carga metal – ligante, intensificadas pela presença dos vários grupos imínicos.

A reação de conversão $trans-[RuCl(NO)(bapydip)]^{2+} \rightarrow trans-[RuCl(NO_2)(bapydip)]$ foi monitorada espectrofotometricamente ($\lambda = 540$ nm) nos intervalos de temperatura 298 – 318 K em acetonitrila contendo concentração de água desionizada conhecida (excesso de 50 vezes em relação ao complexo de rutênio).

A Figura 41 ilustra a variação espectral que acompanha a conversão do $trans-[RuCl(NO)(bapydip)]^{2+}$ em $trans-[RuCl(NO_2)(bapydip)]$. Nesta figura também estão exemplificadas a curva cinética para a reação de formação da espécie $trans-[RuCl(NO_2)(bapydip)]$ e a dependência das constantes de velocidade em relação à temperatura. A partir desses gráficos, obtêm-se os valores de k_{obs} (método de Guggenheim) e os parâmetros de ativação, os quais estão apresentados na Tabela 17.

Figura 41: (A) Espectros eletrônicos obtidos durante a reação de conversão da espécie trans- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipydip})]^{2+}$ no complexo trans- $[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{bipydip})]$.
 (B) exemplo da curva cinética para a reação de formação da espécie trans- $[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{bipydip})]$.
 (C) Gráfico construído tomando-se a relação $-\ln(A_t - (A_t + \delta))$ versus o tempo para a determinação do k_{obs} (método Guggenheim)
 (D) Gráfico de $R \ln(k/T)$ versus $1/T$ para a obtenção dos parâmetros de ativação ($\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$)

Tabela 17: Constantes de velocidades e parâmetros de ativação ($\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$) para a reação de conversão ' $[\text{Ru}(\text{L})(\text{NO})]^{n+} \rightarrow [\text{Ru}(\text{L})(\text{NO}_2)]^{n+}$ '

Composto (*)	k_{obs} (s^{-1}) 298 K	k_{obs} (s^{-1}) 308 K	k_{obs} (s^{-1}) 318 K	$\Delta H^\ddagger$ (kJ mol^{-1})	$\Delta S^\ddagger$ ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
$[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{bapydip})]$	0,014	0,026	0,051	46,7	122
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L}^1)(\text{NO}_2)]^{1+}$	0,069	0,43	1,97	130,2	168,6
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L}^2)(\text{NO}_2)]^{1+}$	0,083	0,58	3,09	141,1	206,5
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L}^3)(\text{NO}_2)]^{1+}$	0,076	0,49	2,31	133,3	179,6
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L}^4)(\text{NO}_2)]^{1+}$	0,042	0,26	1,24	132,2	170,9
$[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L}^5)(\text{NO}_2)]^{1+}$	0,033	0,19	1,09	136,2	182,1

(*) ref. 260; L = azoiminas; trpy = 2,2':6',2''-terpiridina

O estudo cinético realizado neste trabalho foi adaptado do procedimento descrito por Mondal e colaboradores para o sistema $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L})(\text{NO})]^{3+}$ (sendo trpy = 2,2':6',2''-terpiridina; L = azoderivados)²⁶⁰, cujos valores de constantes de velocidade de formação da espécie $[\text{Ru}(\text{trpy})(\text{L})(\text{NO}_2)]^+$ e parâmetros de ativação estão apresentados na Tabela 17.

Em comparação aos derivados imínicos utilizados por Mondal e colaboradores²⁶⁰, o ligante N,N'-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diimino-propano (bapydip) apresenta um menor caráter π -receptor, tornando o grupo NO menos suscetível ao ataque nucleofílico. A diminuição do caráter eletrofílico do ligante NO coordenado ao complexo imínico de rutênio(II) é refletida nos valores obtidos dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos.

4.1.2.6.1.2 – Determinação da constante de velocidade da reação do *trans*- $[RuCl(NO)(bapydip)]^{2+}$ com metilamina.

Outra reação bastante interessante dos complexos metálicos contendo o ligante NO, pois expõe o caráter eletrofílico desta espécie, é a da adição nucleofílica de aminas na presença de acetona^{268, 324, 325}.

O estudo cinético realizado neste trabalho foi adaptado do procedimento descrito por Bagatin e Toma²⁶⁸ para o composto *trans*- $[RuCl(NO)(dmgH)_2]$ (dmgH = dimetilglioximato).

A reação do *trans*- $[RuCl(NO)(bapydip)]^{2+}$ com metilamina em uma mistura de água / acetona (1:1) foi acompanhada espectrofotometricamente ($\lambda = 570$ nm). Na Figura 42 são apresentadas a variação espectral e a curva cinética para a reação de pseudo-primeira ordem da formação da espécie $\{RuCl(bapydip)[N(OH)CHC(NH_2)CH_3]\}^{1+}$ ($\epsilon_{570} \sim 6200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A partir das curvas cinéticas e da ordem da reação, obtêm-se os valores de k_{obs} , os quais apresentam uma dependência linear com a concentração de ligante, indicando que se tem um processo monofásico de pseudo-primeira ordem. O gráfico de k_{obs} versus concentração de amina apresenta k , a constante cinética da reação, como coeficiente angular da curva²³⁴, figura 42.

Os valores de k_{obs} e k para a reação de formação, em mistura de água e acetona, do composto $\{RuCl(bapydip)[N(OH)CHC(NH_2)CH_3]\}^{1+}$ estão reunidos na Tabela 18.

Tabela 18: Os valores de k_{obs} e k para a reação de formação, em mistura de água e acetona, do composto $\{\text{RuCl}(\text{bapydip})[\text{N}(\text{OH})\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3]\}^{1+}$ ($T = 298 \text{ K}$)

$[\text{amina}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$k_{obs} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$k \text{ (mol}^{-1} \text{L s}^{-1}\text{)}$
0,0005	0,0130	22,7
0,0010	0,0243	
0,0015	0,0357

Figura 42: (A) Espectros eletrônicos obtidos durante a reação do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})]^{2+}$ com metilamina em uma mistura água – acetona (1:1) (B) exemplo da curva cinética para a reação de formação da espécie $\{\text{RuCl}(\text{bapydip})[\text{N}(\text{OH})\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3]\}^{1+}$ (C) Curva de k_{obs} versus $[\text{amina}]$ para a reação de formação da espécie $\{\text{RuCl}(\text{bapydip})[\text{N}(\text{OH})\text{CHC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3]\}^{1+}$

O complexo *trans*-[RuCl(NO)(bapydip)](PF₆)₂ reage com aminas na presença de acetona, gerando um intermediário de fórmula [Ru(bapydi)Cl{N(OH)CHC(NHR)CH₃}]¹⁺, semelhante ao observado para o sistema *trans*-[RuCl(NO)(dmgH)₂] (dmgH = dimetilgloximato)²⁶⁸ o que comprova, portanto, o caráter eletrofílico do NO coordenado ao rutênio(II) e a possibilidade de utilizá-lo como agente ativo em alguns processos biológicos³¹⁰⁻³¹⁶.

O mecanismo proposto²⁶⁸ para esse sistema com base nos resultados cinéticos e espectroscópicos (espectros eletrônicos, infravermelho e Raman ressonante) está ilustrado na Figura 43.

Figura 43: Mecanismo proposto por Bagatin e Toma²⁶⁸ para a reação de nitrosilo complexo de rutênio(II) com aminas na presença de acetona

Nesse caso há inicialmente a reação de condensação da amina com a acetona formando a imina que, posteriormente, perde uma molécula de água, gerando enamina.

Na etapa subsequente ocorre o ataque nucleofílico da enamina (base forte) ao grupo Ru-NO^+ , levando à formação de um intermediário cíclico estabilizado por ponte de hidrogênio intramolecular. A hidrólise desta espécie, produz NH_3 e outra espécie cíclica, agora com um anel de 4 átomos que, posteriormente, pode se decompor dando CH_3COOH e um cianocomplexo de rutênio.

4.1.2.6.1.3 – Liberação fotoinduzida do óxido nítrico (NO)

O interesse crescente pelos compostos de rutênio(II) contendo o ligante NO, deve-se também à possibilidade destes derivados atuarem como agentes liberadores ou sequestradores de NO *in vivo*, principalmente nos processos bioreguladores como controladores cardiovasculares e em mecanismos de defesa contra microorganismos e tumores^{259 – 274}.

Na maioria dos nitrosilo complexos de rutênio, a dissociação do NO ocorre após o processo de transferência de carga metal-ligante, o qual é fotoquimicamente estimulado. Dessa forma, ensaios fotoquímicos foram realizados objetivando explorar a fotoreatividade do composto $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipydip})](\text{PF}_6)_2$ e a sua possível utilização como fonte de NO em sistemas vivos.

Os testes foram conduzidos em meio aquoso ($\text{pH} < 5$) porque os possíveis produtos desta reação fotoquímica, $[\text{RuCl}(\text{OH}_2)(\text{bapydip})]^{1+}$ ou $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$, já foram caracterizados pela técnica de espectroscopia de absorção na região do UV/Visível (item 4.1.1.3). O meio ácido foi utilizado para evitar a formação da espécie $[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{bapydip})]$, conforme resultados apresentados no item 4.1.2.6.1.1.

Inicialmente o composto $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^+)(\text{bapydip})]^{2+}$ foi dissolvido em água desaerada e frações desta solução foram irradiadas durante 60 minutos nos seguinte comprimentos de onda: 358, 397, 460 e 490 nm. Neste intervalo, não foram verificadas nenhuma alteração espectral, indicando a estabilidade fotoquímica deste composto.

Na etapa seguinte, o $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^+)(\text{bapydip})]^{2+}$ foi quimicamente reduzido utilizando ácido ascórbico (ou amálgama de zinco). No espectro eletrônico da espécie reduzida $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{bapydip})]^{1+}$, observou-se uma banda na região do visível ($\lambda = 610 \text{ nm}$, $\epsilon = 3500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), atribuída à transferência de carga metal – imina mas com significativa contribuição do ligante NO, conforme mencionado anteriormente. Quando esta solução foi irradiada com luz visível ($\lambda = 600 \text{ nm}$), verificou-se o desaparecimento da banda em $\lambda = 610 \text{ nm}$ e o surgimento de uma banda em $\lambda = 530 \text{ nm}$, Figura 44.

Comparando-se os espectros eletrônicos dos complexos de rutênio(II) isolados neste trabalho, figura 45, pode-se inferir que, após a redução do grupo NO ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+ \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^0$), houve a dissociação desta espécie, estimulada fotoquimicamente, gerando provavelmente o composto $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$. A formação do aquocomplexo de rutênio(II) foi proposta devido à grande

semelhança dos espectros eletrônicos do $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bipydip})]^{2+}$ e da espécie gerada pela reação fotoquímica, figuras 45c e 45e.

Figura 44: Espectros de absorção na região do UV/Visível obtidos durante a fotodissociação do composto $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{bipydip})]^{1+}$, obtido pela redução química com ácido ascórbico. Caminho óptico: 1 cm; concentração: $1,0 \cdot 10^{-4}$ M, solvente: água desaerada. Comprimento de onda utilizado para irradiar a amostra = 600 nm.

- (1) espectro inicial referente a espécie $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^+)(\text{bipydip})]^{2+}$
- (2) espectro obtido logo após a redução do $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^+)(\text{bipydip})]^{2+}$
- (3) espectro obtido da solução contendo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{bipydip})]^{1+}$ após ser irradiada por 30 min com $\lambda = 600$ nm
- (4) espectro obtido da solução contendo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{bipydip})]^{1+}$ após ser irradiada por 60 min com $\lambda = 600$ nm

Figura 45: Espectros de absorção na região do UV/Visível dos composto de rutênio(II) investigados neste trabalho.

A – composto precursor $[\text{RuCl}_2(\text{bipydip})]$

B – intermediário do processo de aquação – $[\text{RuCl}(\text{OH}_2)(\text{bipydip})]^+$

C – composto $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bipydip})]^{2+}$

D – composto $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bipydip})]^{2+}$

E – espectro obtido durante a reação fotoquímica do $[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{bipydip})]^+$, o tempo de irradiação da amostra não foi o suficiente para converter todo o composto em $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bipydip})]^{2+}$

F – composto $[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{bipydip})]^+$ obtido pela redução química do $[\text{RuCl}(\text{NO}^+)(\text{bipydip})]^{2+}$

A saída do grupo NO^0 da esfera de coordenação do rutênio(II) pode ser justificada pelo fato de que no estado eletronicamente excitado, obtido por irradiação na região de 600 nm, o metal comporta-se como Ru(III), o qual apresenta características de um ácido duro ³²⁶ e que, portanto, tem pouca afinidade com o ligante NO^0 coordenado ao metal via átomo de nitrogênio (base mole). Este comportamento no estado excitado favorece a reação de substituição do NO^0 por molécula de água, levando à formação da espécie $[\text{RuCl}(\text{OH}_2)(\text{bapydip})]^{1+}$ que, por sua vez, é pouco estável e é rapidamente convertida no $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$.

A formação de uma espécie diamagnética, provavelmente o aquocomplexo de rutênio(II), é suportada pelos resultados de EPR, nos quais verificou-se o desaparecimento do sinal de ressonância da espécie radicalar $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{bapydip})]^{1+}$, após exposição à luz visível da solução contendo o derivado $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{bapydip})]^{1+}$, Figura 46.

É importante ressaltar que a solução aquosa do composto $[\text{RuCl}(\text{NO}^0)(\text{bapydip})]^{1+}$ foi irradiada em outros comprimentos de ondas (360, 400 e 460 nm), mas estes não promoveram a dissociação dos ligantes axiais (NO e Cl).

Portanto, a vantagem do novo composto de rutênio contendo NO é o comprimento de onda utilizado para promover a dissociação do NO que neste caso está no visível (600 nm), diferentemente ao observado na literatura ^{261, 262, 286} que empregam UV (~350 nm) para fotoinduzir a saída do NO.

Os resultados preliminares do ensaio fotoquímico revelaram que o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{bapydip})]^{1+}$ é fotoquimicamente ativo, gerando NO e

$[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$, porém outros experimentos deverão ser realizados, principalmente a determinação do rendimento quântico deste processo, visando a aplicabilidade deste novo derivado de rutênio.

É evidenciado ³²⁷ que complexos que apresentam uma velocidade lenta de dissociação do NO não são eficientes no tratamento do cancer ou nos processos neurológicos. Entretanto, podem atuar como entregadores de NO de maneira controlada e participarem ativamente nos processos de vasodilatação.

Assim, de acordo com os resultados apresentados neste trabalho, a formação e decomposição fotoquímica do composto $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bapydip})]^{2+}$ pode ser resumida conforme ilustrado na Figura 47.

Figura 46: Espectros de EPR obtidos do sistema $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{bapydip})]^{1+}$ em meio aquoso a 77 K após a redução química (- - - -) e depois de 60 min de irradiação (— ; $\lambda = 600 \text{ nm}$). Destaca-se, na parte superior, a ampliação do espectro obtido após irradiação.

Figura 47: Representação esquemática da formação e fotodissociação do composto [RuCl(NO)(bipydip)](PF₆)₂ e a formação do aquacomplexo de rutênio(II) tanto via aquação do precursor, quanto fotoquimicamente.

4.2 – Estudos referentes aos compostos de ferro(II)

A interação do ligante *N,N'*-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diiminopropano (bapydip) com o íon ferro(II) foi realizada neste trabalho, com o intuito de comparar os comportamentos eletroquímico e espectroscópico desta nova espécie com os observados para o sistema *trans*-[RuCl₂(bapydip)]. Além disso, outros dois sistemas imínicos de ferro(II) também foram obtidos visando complementar o estudo espectroscópico, eletroquímico e a reatividade dessa classe de compostos.

A compreensão do comportamento químico dessas espécies é bastante importante, pois compostos de ferro ocorrem em grande escala na natureza e atuam em uma variedade de funções nos organismos vivos (por exemplo: transporte de elétrons e respiração)⁹¹. Assim, o interesse básico no papel biológico e função desses componentes tem estimulado uma grande quantidade de pesquisas a respeito das propriedades e do comportamento químico dessas espécies^{90,91}.

Os compostos utilizados neste estudo estão ilustrados na Figura 48 e os resultados são discutidos a seguir.

Figura 48: Fórmulas estruturais propostas para os novos compostos imínicos de ferro(II).

4.2.1 – Compostos *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)](ClO₄)₂

trans-[Fe(CH₃CN)₂(bapzdip)](ClO₄)₂

[Fe(apyhist)₂](ClO₄)₂

4.2.1.1 – Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

Na região de campo baixo do espectro de RMN ¹H do composto *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)](ClO₄)₂, em CDCl₃, foram observados dois sinais dubletos [δ = 9,41 ppm – H(6); δ = 7,87 ppm – H(3)] e dois sinais tripletos [δ = 7,47 ppm – H(5); δ = 7,82 ppm – H(3)],

atribuídos aos prótons aromáticos dos anéis piridínicos do ligante bapydip. A evidência dos acoplamentos destes prótons no espectro bidimensional de RMN COSY ¹H – ¹H reforça esta atribuição, Figura 49.

O sinal do próton H(6) em campo baixo sugere a coordenação do ligante imínico ao centro metálico via átomos de nitrogênio da piridina, semelhante ao observado para o *trans*-[RuCl₂(bapydip)]. A formação da ligação Fe^{II} – N_{piridina} diminuirá a densidade eletrônica ao redor deste próton, desprotegendo-o e deslocando o sinal do mesmo para campo mais baixo ²⁴⁰.

Além disso, a presença de apenas quatro sinais de ressonância nesta região do espectro indica que os prótons dos dois anéis piridínicos do ligante bapydip são magneticamente equivalentes e, portanto, ambos estão coordenados ao metal.

Os prótons do fragmento propanil foram associados aos sinais de ressonância com valores de deslocamentos químicos iguais a 4,28 ppm [$H(\alpha)$ = dois grupos CH_2 vicinais à ligação $C=N_{\text{imina}}$] e 2,62 ppm [$H(\beta)$ = CH_2]. O sinal de ressonância dos prótons dos grupos CH_2 vicinais à ligação $C=N_{\text{imina}}$ está deslocado para campo mais baixo, quando comparado com os valores descritos na literatura para fragmentos semelhantes ²⁴⁰. Este deslocamento deve-se à formação da ligação $Fe-C=N_{\text{imina}}$, a qual diminui a densidade eletrônica ao redor destes prótons, desprotegendo-os e deslocando o sinal para campo mais baixo.

Verificou-se, também, um singlete em $\delta = 2,78$ ppm que foi atribuído ²⁴⁰ aos prótons do grupo CH_3 .

Em comparação aos resultados obtidos para o composto *trans*-[$RuCl_2(\text{bapydip})$], pode-se concluir que a substituição do centro metálico não afeta significativamente a densidade eletrônica e nem o modo de coordenação do ligante bapydip, visto que os valores de deslocamentos químicos dos prótons do *trans*-[$Fe(CH_3CN)_2(\text{bapydip})](ClO_4)_2$ são praticamente os mesmos observados para o *trans*-[$RuCl_2(\text{bapydip})$].

Portanto, o ligante N,N' -bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diiminopropano (bapydip) coordena-se ao íon ferro(II) através dos quatro átomos de nitrogênio disponíveis: dois dos grupos imina e dois dos anéis piridínicos. Essas ligações perfazem as interações no plano equatorial do complexo, que terá os dois anéis e as duas iminas em posições vicinais (orto) entre si. A repulsão estérica entre os dois anéis piridínicos, que estão coordenados em posições vizinhas, levam a uma distorção da simetria octaédrica (C_1 ; o grupo propanil entre as

duas iminas impede a simetria C_2 perpendicular ao eixo axial z)¹²⁹. As posições axiais do complexo são ocupadas por duas moléculas do solvente.

Nos espectros de RMN 1H dos compostos *trans*- $[Fe(CH_3CN)_2(bapzdip)](ClO_4)_2$ e $[Fe(apyhist)_2](ClO_4)_2$, observou-se o mesmo padrão de ressonância evidenciado para o *trans*- $[Fe(CH_3CN)_2(bapydip)](ClO_4)_2$, ou seja, dois pares de dubletos e tripletos na região de campo baixo. A partir desse padrão de ressonância, pode-se concluir que os ligantes *bapzdip* e *apyhist* coordenaram-se ao centro metálico de forma tetradentada e tridentada, respectivamente, e que ambos apresentam estruturas moleculares similares à proposta para o sistema *trans*- $[Fe(CH_3CN)_2(bapydip)](ClO_4)_2$.

Os valores de deslocamentos químicos (δ) obtidos para os compostos imínicos de ferro(II) estão apresentados na Tabela 19.

Os espectros de RMN 1H desses complexos estão representados nas Figuras 49 a 51.

Tabela 19: Valores de deslocamentos químicos (δ ; ppm) obtidos para os compostos imínicos de ferro(II), solvente clorofórmio deuterado.

$[Fe(bapydip)]^{2+}$ (δ ; ppm)	$[Fe(bapzdip)]^{2+}$ (δ ; ppm)	$[Fe(apyhist)_2]^{2+}$ (δ ; ppm)*	$[RuCl_2(bapydip)]$ (δ ; ppm)	Atribuição
9,41 (d)	9,22 (d)	9,20 (d)	9,46 (d)	H(6)
7,47 (t)	7,98 (d)	7,10 (t)	7,49 (t)	H(5)
7,82 (t)	-	7,68 (t)	7,78 (t)	H(4)
7,87 (d)	8,37 (d)	8,18 (d)	7,83 (d)	H(3)
4,28 (m)	4,13 (m)	-	4,36 (m)	H(α)
2,62 (m)	2,00 (m)	-	2,67 (m)	H(β)
2,78 (s)	2,82 (s)	2,90 (s)	2,72 (s)	CH ₃
-	-	5,45 (t)	-	H(9)
-	-	3,16 e 2,28 (d)	-	H(10)
-	-	6,98 (s)	-	H(13)
-	-	6,67 (s)	-	H(15)

* amostra dissolvida em D₂O

Figura 49: Espectros de RMN ^1H do complexo $\text{trans}[\text{Fe}(\text{solvente})_2(\text{bipydip})]^{2+}$ dissolvido em clorofórmio deuterado

Figura 50: Espectros de RMN ^1H do complexo $\text{trans-[Fe(solvente)}_2\text{(bapzdp)]}^{2+}$ dissolvido em clorofórmio deuterado

Figura 51: Espectros de RMN ^1H do complexo $[\text{Fe}(\text{apyhist})_2]^{2+}$ dissolvido em água deuterada.

4.2.1.2 – Voltametria Cíclica

Nos voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)](ClO₄)₂, em acetonitrila, verificou-se dois pares de ondas reversíveis e monoeletrônicos com valores de $E_{1/2} = +0,81$ V e $E_{1/2} = -1,25$ V (*versus* EPH) atribuídos aos processos redox Fe^{II} – Fe^{III} e bapydip⁰–bapydip⁻¹, respectivamente.

Assim como no complexo de rutênio(II), o processo de oxidação do *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)](ClO₄)₂ é centrado no metal e leva à formação da espécie [Fe^{III}(CH₃CN)₂(bapydip)]³⁺, de configuração $d\pi(t_{2g})^5$ de spin baixo, que é inerte em relação à substituição dos ligantes.

Por outro lado, a redução do complexo de ferro(II) ocorre nos níveis π^* da base de Schiff, cuja forma reduzida conserva a configuração $d\pi(t_{2g})^6$ de spin baixo e o processo é quase reversível.

A substituição dos ligantes imínicos fez com que o potencial de oxidação do centro metálico deslocasse em aproximadamente 300 mV no sentido positivo no sistema [Fe(CH₃CN)₂(bapzdip)]²⁺ ($E_{1/2} = +1,10$ V) e no sentido negativo no sistema [Fe(apyhist)₂]²⁺ ($E_{1/2} = +0,54$ V *versus* EPH). Comportamento semelhante tem sido observado ¹²⁹ para sistemas do tipo [Fe(L)(X)₂]²⁺ (L = imina tetradentada N-heterocíclica; X = solventes), cujos valores de potenciais de oxidação do metal estão reunidos na Tabela 20.

Nesses casos, o aumento nos potenciais de oxidação do ferro pode ser justificado pela troca de um ligante com caráter π -receptor atenuado (apyhist)

por outro ligante com forte caráter π -receptor (bapzdip), uma vez que as propriedades aceitadoras são importantes na estabilização da espécie ferro(II).

Tabela 20: Potenciais redox para uma série de complexos imínicos de ferro(II)

<i>Composto</i>		$E_{1/2} (Fe^{II} - Fe^{III})$ vs EPH (V)
$[Fe(apyhist)_2]^{2+}$	(*)	+0,54
$[Fe(CH_3CN)_2(bapydip)]^{2+}$	(*)	+0,81
$[Fe(CH_3CN)_2(bapzdip)]^{2+}$	(*)	+1,10
$[Fe(CH_3CN)_2(L)]^{2+}$	(**)	+1,02
$[Fe(CH_3CH_2CN)_2(L)]^{2+}$	(**)	+1,02
$[Fe(CH_3CH_2CH_2CN)_2(L)]^{2+}$	(**)	+1,06
$[Fe(C_6H_5CH_2CN)_2(L)]^{2+}$	(**)	+1,05
$[Fe(FC_6H_4CN)_2(L)]^{2+}$	(**)	+1,08
$[Fe(C_6F_5CN)_2(L)]^{2+}$	(**)	+1,24
$[Fe(Prpep)_2]$	(**)	+0,18

(*) este trabalho; (**) ref. 129; L = 2,4-bis(2-piridilmetilimino)pentano;

Prpep = N-(2-(4-imidazolil)etil)pirimidina-4-carboxamida

Com base nesses resultados, pode-se propor a seguinte ordem crescente de estabilidade do estado Fe^{II} promovida pela substituição dos ligantes imínicos e que coincide com os parâmetros do ligante de Lever, E_L ²⁹¹:

Os voltamogramas cíclicos dos complexos de ferro(II) estão representados nas Figuras 52 e 53.

Figura 52: Voltamogramas cíclicos do complexo *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)](ClO₄)₂ em acetonitrila. Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo de referência: Ag/AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹; eletrodo auxiliar: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetraetilamônio 0,1 mol L⁻¹. velocidade de varredura: variável; [Ru] = 2,0 x 10⁻³ mol L⁻¹

Figura 53: Voltamogramas cíclicos dos complexos de ferro(II) em acetonitrila para *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(L)](ClO₄)₂ (L = bapydip, bapzdip) e em meio aquoso para [Fe(apyhist)₂](ClO₄)₂. Eletrodo de trabalho: platina; eletrodo de referência: Ag/AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹; eletrodo auxiliar: platina; eletrólito suporte: perclorato de tetraetilamônio 0,1 mol L⁻¹. velocidade de varredura: 100 mv/s.

4.2.1.3 – Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe

No espectro Mössbauer de ^{57}Fe do composto *trans*- $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapydip})]^{2+}$, Figura 54, observou-se um dubleto simétrico, a partir do qual obteve-se os valores para o deslocamento isomérico ($\text{IS} = 0,28 \text{ mm s}^{-1}$) e o desdobramento quadrupolar ($\text{QS} = 0,55 \text{ mm s}^{-1}$), os quais são coerentes com a existência de um complexo de ferro(II) spin baixo e de simetria octaédrica^{327, 328}.

Comparando-se estes valores com os descritos na literatura para sistemas correlatos^{327, 328}, Tabela 21, pode-se inferir que a densidade de carga sobre o centro metálico é pequena, embora o complexo seja Fe(II) spin baixo. A diminuição da densidade eletrônica no metal é, provavelmente, consequência das interações de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante, as quais são intensificadas pela presença dos grupos imínicos. Isto evidencia o caráter fortemente receptor da base de Schiff N-heterocíclica. Tal observação é compatível com os valores de potencial redox obtidos na investigação eletroquímica.

É interessante observar, Tabela 21, que o deslocamento isomérico (IS) não é influenciado pela coordenação de diferentes ligantes imínicos ao centro metálico, refletindo que a densidade eletrônica (principalmente dos orbitais s) no metal é idêntica nos três sistemas.

Por outro lado, o valor do parâmetro QS diminui quando há a substituição do fragmento pirazina ($\text{QS} = 0,72 \text{ mm s}^{-1}$) pela piridina ($\text{QS} = 0,55 \text{ mm s}^{-1}$), provavelmente em virtude da diferença na natureza dos

ligantes e, principalmente, das propriedades σ -doadora e π -receptora dos grupos N-heterocíclicos.

Portanto, somando-se a este resultado os comportamentos eletroquímicos e espectroscópicos dos complexos de ferro(II), pode-se propor a seguinte ordem crescente de caráter π -receptor das bases de Schiff utilizadas neste trabalho:

Figura 54: Espectro Mössbauer de ^{57}Fe do composto $\text{trans-[Fe(CH}_3\text{CN)}_2(\text{bapydip})](\text{ClO}_4)_2$.
referência: ferro metálico.

Tabela 21: Valores de IS (deslocamento isomérico) e QS (desdobramento quadrupolar) de alguns complexos de ferro(II) .

Complexo		IS ($mm\ s^{-1}$)	QS ($mm\ s^{-1}$)
[Fe(apyhist) ₂] ²⁺	(*)	0,29	0,53
[Fe(CH ₃ CN) ₂ (bapydip)] ²⁺	(*)	0,28	0,55
[Fe(CH ₃ CN) ₂ (bapzdip)] ²⁺	(*)	0,28	0,72
[Fe(dapipam) ₂] ²⁺	(**)	0,154	0,900
[Fe(Hdmg) ₂ (mim) ₂]	(**)	0,226	1,370
[Fe(Hdmg) ₂ (py) ₂]	(**)	0,220	1,790
[Fe(Hdmg) ₂ (cpy) ₂]	(**)	0,219	1,781
[Fe(Hdmg) ₂ (cnpy) ₂]	(**)	0,218	1,860
[Fe(Hdmg) ₂ (apz) ₂]	(**)	0,214	1,660
[Fe(Hdmg) ₂ (dmpz) ₂]	(**)	0,216	1,802

(*) este trabalho; (**) ref. 90, 91, 328; dapipam = imina derivada da 2,6-diacetilpiridina; Hdmg = dimetilgloximato; mim = N-metilimidazol; py = piridina; cpy = 4-carboximetilpiridina; cnpy = 4-cianopiridina; apz = 2-aminopirazina; dmpz = 2,6-dimetilpirazina.

4.2.1.4 – Espectroscopia de Absorção na Região do UV/Visível

No espectro eletrônico do complexo *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺, em acetonitrila, Figura 55, observou-se uma banda intensa e larga em $\lambda = 622\text{ nm}$ ($\epsilon = 5980\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) atribuída a transições de transferência de carga de baixa energia do íon ferro(II) para o ligante imínico (MLCT) ¹²⁹. Esta observação é coerente com o valor do potencial redox do complexo ($E_{1/2}(\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}) = +0,81\text{ V}$) e evidencia a baixa energia dos níveis eletrônicos π^* do ligante, os quais podem estabilizar o centro metálico por meio de interações de retrodoação π . Esta

interação π -receptora da base de Schiff é tão pronunciada que a densidade de carga sobre o íon ferro(II) é significativamente diminuída, conforme verificado na espectroscopia Mössbauer.

Além dessa banda, outras de menor intensidade foram verificadas na região do visível do espectro, uma em $\lambda = 524$ nm ($\epsilon = 2900$ M⁻¹ cm⁻¹) e outra em $\lambda = 395$ nm ($\epsilon = 3270$ M⁻¹ cm⁻¹). Ambas foram atribuídas aos processos de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante envolvendo diferentes níveis não ocupados do ligante imínico ¹²⁹. Em princípio, essa interpretação é plausível, pois, dada a natureza eletrônica do ligante, os seus níveis π^* mais altos podem ser acessados pelas transições $d\pi \rightarrow \pi^*$ com baixo custo de energia.

Os espectros eletrônicos dos compostos *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapzdip)]²⁺ e [Fe(apyhist)₂]²⁺ apresentaram praticamente o mesmo perfil espectral da espécie *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺, como evidenciado na Tabela 22 e na Figura 55. As diferenças mais acentuadas entre eles referem-se às energias correspondentes aos máximos de absorção das bandas na região do visível. As duas bandas de menor energia ($\lambda_{[\text{Fe}(\text{bapydip})]^{2+}} = 622$ e 524 nm) estão deslocadas aproximadamente 20 nm para o azul em relação às bandas similares do derivado de pirazina ($\lambda_{[\text{Fe}(\text{bapzdip})]^{2+}} = 640$ e 540 nm) e aproximadamente 10 nm para o vermelho em relação às bandas do sistema [Fe(apyhist)₂]²⁺ ($\lambda_{[\text{Fe}(\text{apyhist})_2]^{2+}} = 610$ e 514 nm). Este deslocamento é compatível com um aumento de energia dos níveis π^* do ligante apyhist e, conseqüentemente, a interação π -receptora deste ligante é menor do que nos sistemas *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺ e *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapzdip)]²⁺.

Tabela 22: Dados obtidos dos espectros de absorção na região do UV/Visível dos complexos imínicos de ferro(II).

$[Fe(bapzdip)]^{2+}$		$[Fe(bapydip)]^{2+}$		$[Fe(apyhist)_2]^{2+}$		Atribuição
λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)	
640	6660	622	5980	610	5200	MLCT
540	3610	524	2900	514	3000	MLCT
400	3500	395	3270	390	3350	MLCT
278	14600	275	15500	278	21000	$\pi - \pi^*$

Figura 55: Espectros de absorção na região do UV/Visível dos compostos imínicos de ferro(II). Caminho óptico: 1,0 cm; concentração: $1 \times 10^{-4} mol L^{-1}$; solvente: acetonitrila para os sistemas $[Fe(CH_3CN)_2(L)]^{2+}$ (L = bapzdip, bapydip) e meio aquoso para o $[Fe(apyhist)_2]^{2+}$.

Para complementar a caracterização espectroscópica e eletroquímica desses sistemas, espectros eletrônicos das espécies oxidadas foram obtidos através de medidas espectroeletroquímicas, conforme ilustrado na figura 56 para o sistema *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺.

Nesse caso, observou-se o desaparecimento das bandas associadas aos processos de transferência de carga ferro(II) → imina (MLCT) e o aparecimento de três bandas pouco intensas em $\lambda = 574$ nm ($\epsilon = 1900$ M⁻¹cm⁻¹) $\lambda = 510$ nm ($\epsilon = 2300$ M⁻¹cm⁻¹) e $\lambda = 360$ nm ($\epsilon = 3500$ M⁻¹cm⁻¹), que foram atribuídas às transições de transferência de carga ligante → metal (LMCT). Comportamento similar foi verificado para os outros compostos de ferro(II) com ligantes imínicos N-heterocíclicos.

Figura 56: Espectros de absorção na região do UV/Visível do composto *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺ obtidos durante a oxidação do centro metálico. Caminho óptico: 0,025 cm; eletrodo de trabalho: minigríd de ouro; eletrodo de referência: Ag/AgNO₃ 0,01 M; eletrodo auxiliar: platina; solvente: acetonitrila; eletrólito suporte: perclorato de tetraetilamônio 0,1 M.

A fim de melhor compreender as estruturas moleculares e eletrônicas, os espectros e a natureza das interações nos complexos de ferro(II) com as bases de Schiff N-heterocíclicas, cálculos semiempíricos de orbitais moleculares e simulação espectral foram desenvolvidos utilizando-se o método ZINDO/S²³⁶. O sistema escolhido para exemplificar tais cálculos é o *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺. Sugerimos comportamento semelhante para os demais compostos de ferro(II).

Os resultados obtidos foram resumidos nas Tabelas 23 e 24. A Tabela 23 apresenta as energias e a composição dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) do complexo *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺, enquanto a Tabela 24 exibe uma base comparativa entre os espectros eletrônicos calculado e experimental e a atribuição, em termos de orbitais moleculares, das correspondentes transições.

Tabela 23: Energia e composição fracional dos orbitais moleculares de fronteira do complexo *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺.

MO	Energia (eV)	Fe (%)	bapydip (%)	CH ₃ CN (%)
70	-6,23	1,0	98,9	0,1
90	-7,18	1,0	99,0	0,0
68	-7,31	1,3	98,6	0,1
67	-7,75	19,0	80,8	0,2
66 (LUMO)	-8,54	0,1	99,1	0,8
65 (HOMO)	-13,85	52,4	46,7	0,7
64	-14,41	54,9	43,7	1,4
63	-14,95	68,6	31,3	0,1
62	-15,10	23,9	76,0	0,1
61	-15,30	29,5	69,6	0,9

Tabela 24: Espectros experimental e teórico na região do visível do complexo *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺.

<i>Experimental</i>		<i>Calculado</i>	<i>Transição</i>
λ (nm)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	λ (nm)	MO _i → MO _f
622	5980	630	65 → 66
		620	64 → 66
524	2900	520	63 → 66
395	3270	439	65 → 67
		415	65 → 68
			62 → 66
		404	65 → 69
			61 → 66

Conforme pode-se observar na Tabela 23, os orbitais moleculares ocupado de maior energia (HOMO) e não-ocupado de menor energia (LUMO) são primariamente localizados no metal (Fe^{II} - d π) e no ligante (bapydip – sistema π^*), respectivamente; o que é coerente com as observações eletroquímicas e espectroeletroquímicas, que indicam a natureza metálica do nível envolvido na oxidação do complexo. Contudo, é importante notar que, no estado fundamental, os três orbitais moleculares (MO) correspondentes aos orbitais oriundos do metal (inicialmente com simetria t_{2g}) apresentam um

elevado grau de mistura com o ligante [vide HOMO(65), HOMO-1 (64), HOMO-2 (63); $d_{yz} + d_{xz}$, $d_{xz} + d_{yz}$ e d_{xy} , respectivamente]. Essa mistura de caráter nos níveis ocupados aumenta com a energia do orbital. Além disso, os orbitais moleculares de fronteira mais internos (p. ex. HOMO 61 e 62) também demonstram incomum contribuição do metal.

Dentre os orbitais moleculares não populados de fronteira (π^* do bapydip), destaca-se aquele de nº 67, que também possui uma significativa (19 %) contribuição do metal, que é uma consequência da forte interação de retrodoação - π envolvendo os orbitais $d_{xz} + d_{yz}$.

Das evidências teóricas acima, somadas aos resultados experimentais anteriormente discutidos, pode-se concluir que há uma grande covalência na interação entre o íon ferro(II) e o ligante polidentado N,N'-bis(7-metil-2-piridilmetileno)-1,3-diiminopropano (bapydip). Pode-se afirmar ainda que há uma grande deslocalização de carga sobre o sistema $d\pi(\text{Fe}) - \pi^*(\text{bapydip})$. O caráter fortemente receptor da base de Schiff também fica caracterizado. No conjunto, essas propriedades justificam uma densidade de carga sobre o ferro(II) bastante deficiente. Esse fato foi comprovado através de medidas de espectroscopia nuclear Mössbauer de ^{57}Fe , que revelaram a presença de um centro de ferro com estado de oxidação "próximo" de +3, o que poderia ser interpretado como uma consequência das interações de transferência de carga metal $\rightarrow$ ligante, intensificadas pela presença dos vários grupos iminas e por simetria. Assim, poder-se-ia concluir que o íon metálico no complexo apresenta um estado de oxidação "intermediário" entre II e III.

Ainda em relação aos orbitais moleculares da espécie *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺, vale ressaltar que as moléculas de solvente coordenadas axialmente praticamente não influenciam ou contribuem significativamente nos orbitais de fronteira.

A simulação espectral ZINDO, Tabela 24, apresenta uma boa concordância dos valores teóricos com aqueles observados experimentalmente, tanto nos valores de energia como nas intensidades das transições na região do visível. Dois pontos bastante favoráveis obtidos dos resultados teóricos foram: (i) corroborar a existência de múltiplas transições nas bandas largas em 620 e 400 nm; e, principalmente, (ii) ilustrar a natureza das transições por meio do caráter dos orbitais moleculares nelas envolvidos. Dessa forma, todas as transições no visível devem ser entendidas como processos de transferência de carga metal – ligante ($d\pi \rightarrow \pi^*$) mas com significativo caráter de transferência de carga ligante – ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$).

4.2.1.5 – Reatividade

Além do estudo comparativo das características estruturais, eletrônicas e redox dos complexos imínicos de ferro(II) e rutênio(II), as reações de substituição dos ligantes axiais dos derivados de ferro(II) também foram exploradas neste trabalho. Os ligantes utilizados nessa investigação foram de interesse biológico (p. ex.: NO, CO, imidazol, histidina, benzotriazol), bem como para a obtenção de novos precursores para a construção de sistemas supramoleculares (p. ex.: CN⁻, pirazina, 4,4'-bipiridina). Entretanto, um fato que

ainda não está totalmente esclarecido é a não ocorrência de reações de substituição das moléculas de solvente nesses complexos. Por alguma razão ainda não entendida, as propriedades anteriormente descritas dificultam a afinidade do íon central por tais ligantes. Essa inércia aparente causa estranheza, principalmente, porque não foi verificada anteriormente para sistemas análogos^{90, 91}.

Diante desse quadro, outras reações que permitem avaliar a estabilidade dos ligantes imínicos e a possibilidade dessas espécies atuarem como unidades centrais de sistemas supramoleculares foram estudadas e os resultados obtidos são discutidos a seguir.

4.2.1.5.1 – Cinética de substituição da base de Schiff tetradentada por 2,2'-bipiridina no complexo *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺.

Uma reação bastante interessante dos complexos de ferro(II), em especial dos derivados macrocíclicos, pois revela a estabilidade dos ligantes polidentados presentes na esfera de coordenação do metal, é a substituição do ligante imínico por 2,2'-bipiridina^{138, 139}.

O sistema escolhido para exemplificar esta reação foi o *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)]²⁺. Sugerimos comportamento semelhante para os demais compostos de ferro(II).

O estudo cinético desenvolvido nesta etapa foi adaptado do procedimento descrito por Toma e Nunes^{138, 139} para os sistemas

$[\text{Fe}(\text{L})(\text{Nim})_2]^{n+}$ (L = dimetilglioimato; meso-5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradeca-1,3,8,10-tetraeno; Nim = N-metilimidazol; n = 0; 2).

Este estudo é atraente na medida em que ilustra um outro tipo de reatividade além da capacidade de substituição dos ligantes axiais. A reação com um ligante bidentado é muito peculiar, pois sua coordenação só pode ocorrer em *cis*, exigindo uma deformação do ligante imínico para fora do plano. O estudo permite obter informações a respeito da rigidez da base de Schiff tetradentada e avaliar a sua real contribuição para a estabilidade do complexo metálico.

A reação entre o complexo *trans*- $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapydip})]^{2+}$ e o ligante 2,2'-bipiridina, em meio aquoso, foi acompanhada espectrofotometricamente ($\lambda = 520 \text{ nm}$) e as medidas cinéticas foram efetuadas sob força iônica 0,10 M KCl, tampão PIPES pH 6,80 e temperatura 25 °C. Na Figura 57 são apresentadas a variação espectral e a curva cinética para a reação de pseudo-primeira ordem da formação da espécie $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Neste caso, a banda de transferência de carga $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{imina}$ do composto *trans*- $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapydip})]^{2+}$ ($\lambda = 620 \text{ nm}$; $\epsilon = 5980 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é substituída por uma de intensidade similar em 520 nm, característica de complexos tris-diimínicos de ferro(II)^{138, 139}.

A partir das curvas cinéticas e da ordem da reação, obtêm-se os valores de k_{obs} , os quais apresentam uma dependência linear com a concentração de ligante, Figura 57d, indicando que se tem um processo monofásico de pseudo-primeira ordem. O gráfico de k_{obs} versus concentração de 2,2'-bipiridina, Figura

57d, apresenta k , a constante cinética da reação, como coeficiente angular da curva.

Figura 57: (A) Espectros eletrônicos obtidos durante a reação do $\text{trans-[Fe(CH}_3\text{CN)}_2(\text{bipydip})]^{2+}$ com 2,2'-bipiridina, em tampão PIPES pH 6,80, excesso de 2,2'bpy, 25°C. (B) exemplo da curva cinética para a reação de formação da espécie $[\text{Fe(bpy)}_3]^{2+}$ (C) Gráfico construído tomando-se a relação $-\ln(A_0 - (A_t + \delta))$ versus o tempo para a determinação do k_{obs} (método Guggenheim) (D) Curva de k_{obs} versus concentração de 2,2'-bpy para a obtenção de k para a reação de formação da espécie $[\text{Fe(bpy)}_3]^{2+}$.

Os valores de k_{obs} e k para a reação de formação do $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, em meio aquoso, estão reunidos na Tabela 25.

Tabela 25: Os valores de k_{obs} e k para a reação de formação do $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, em meio aquoso, tampão PIPES pH 6,8 e 25 °C.

$[2,2'\text{-bipiridina}] \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$k_{obs} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$K \text{ (mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}\text{)}$
0,002	0,0076	2,80
0,005	0,0152	
0,01	0,0300	

É interessante notar que os dados cinéticos para este sistema se ajustam ao tratamento de cinética de pseudo-primeira ordem para um processo monofásico ²³⁴. Este comportamento contrasta com o processo trifásico observado para a reação entre $[\text{Fe}(\text{L})(\text{Nim})_2]^+$ e 2,2'-bipiridina (L = dimetilglioximato; Nim = N-metilimidazol) descrito por Nunes e Toma ^{138, 139} e ilustrado na Figura 58.

A não planaridade da base de Schiff e a presença de vários grupos imínicos fazem com que o $\text{trans-}[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapydip})]^{2+}$ seja mais rígido do que os sistemas investigados por Nunes e Toma ^{138, 139}. Por isso, a coordenação do primeiro ligante bidentado (2,2'-bipiridina) promove a saída da base de Schiff tetradentada em uma única etapa, levando à formação da espécie $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, semelhante ao observado por Goedken e Busch ³³⁰ para complexos de ferro(II) contendo derivados tetraenos. Segundo os autores ³³⁰,

o processo monofásico é favorecido pela rigidez do ligante coordenado ao metal ou pelo efeito estérico imposto pelo ligante de ataque (2,2'-bpy).

Figura 58: Representação do mecanismo proposto para reação entre $[\text{Fe}(\text{L})(\text{Nim})_2]^+$ e 2,2'-bpy (L = dimetilglioximato; Nim = N-metilimidazol) ^{138,139}.

4.2.1.5.2 – Obtenção do composto trinuclear

A partir dos trabalhos clássicos de Creutz e Taube^{331, 332}, os complexos polinucleares vêm desempenhando uma importante função na modelagem experimental e teórica de processos de transferência de elétrons e na elucidação dos mecanismos destas reações. A maioria dos trabalhos envolvendo oligômeros polimetálicos^{333 – 341} enfatiza a compreensão da natureza das interações eletrônicas presentes nesta classe de compostos, em função das características estruturais e eletrônicas dos fragmentos orgânicos e unidades metálicas que os constituem. Inseridos nesta perspectiva, alguns aspectos de grande relevância são a natureza dos estados redox dos centros que atuam como doador e aceitador eletrônicos e a natureza química dos seus componentes individuais, tais como os ligantes terminais ou coligantes e, principalmente, o espaçador que intermedia a comunicação eletrônica doador – aceitador.

No intuito de avaliar a possibilidade do complexo de ferro(II) contendo a base de Schiff derivada da acetilpirazina de agir como ligante de ponte, visto que este derivado apresenta grupos periféricos potencialmente coordenantes, fez-se a interação do *trans*-[Fe(CH₃CN)(bapzdip)]²⁺ com *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂] em meio aquoso.

As propriedades redox e espectroscópica do novo trinuclear *trans*-{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2}(\text{PF}_6)_4 são apresentadas e discutidas a seguir.

4.2.1.5.2.1 – Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C

No espectro de RMN ^1H do trinuclear, em acetona deuterada, verificou-se um grande número de sinais de ressonância na região de campo baixo ($\delta = 7$ a 10 ppm), evidenciando a não equivalência dos anéis aromáticos da 2,2'-bipiridina, o que é característico de complexos metálicos^{342–345} contendo a unidade $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{1+}$.

A atribuição dos sinais de ressonância dos espectros de ^1H e ^{13}C , embora complicada devido à superposição de sinais, foi possível graças à obtenção de espectros bidimensionais COSY ^1H – ^1H e HETCOR ^1H – ^{13}C , cujas correlações confirmaram a formação do composto trinuclear *trans*- $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$.

Os espectros de RMN estão representados nas Figuras 59 e 60 e os valores de deslocamentos químicos (δ) dos prótons e carbonos estão reunidos nas Tabelas 26 e 27.

Tabela 26: Valores dos deslocamentos químicos (δ) obtidos dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C para a unidade central $[\text{Fe}(\text{bapzdip})]^{2+}$ do $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$ dissolvido em acetona deuterada.

<i>RMN ^1H</i> (*)		<i>RMN ^{13}C</i>	
δ (ppm)	atribuição	δ (ppm)	atribuição
9,60	H(6)	153,1	C(6)
8,15	H(5)	128,7	C(5)
8,70	(H3)	127,9	C(3)
(**)	H(9)	158,1	C(2)
(**)	H(10)	(***)	C(7)
2,50	CH_3	55,9	C(8)
-	-	16,8	C(9)
-	-	29,0	C(10)

(*) devido a sobreposição de alguns sinais, a multiplicidade ficou comprometida; (**) os sinais dos prótons alifáticos foram encobertos pelo solvente; (***) não foi observado na faixa de trabalho.

Tabela 27: Valores dos deslocamentos químicos (δ) obtidos dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C para as unidades periféricas $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{1+}$ do $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$ dissolvido em acetona deuterada.

RMN ^1H (*)		RMN ^{13}C	
δ (ppm)	atribuição	δ (ppm)	atribuição
8,53	H(3)	158,8	C(2)
8,51	H(3')	160,4	C(2')
8,63	H(7)	159,7	C(11)
8,66	H(7')	159,0	C(11')
7,94	H(4)	123,7	C(3)
7,91	H(4')	124,2	C(3')
8,17	H(8)	124,9	C(7)
8,28	H(8')	124,6	C(7')
7,26	H(5)	136,9	C(4)
7,28	H(5')	136,7	C(4')
7,78	H(9)	137,0	C(8)
7,90	H(9')	137,8	C(8')
7,70	H(6)	126,7	C(5)
7,87	H(6')	127,4	C(5')
9,60	H(10)	127,2	C(9)
10,1	H(10')	127,7	C(9')
-	-	152,5	C(6)
-	-	153,7	C(6')
-	-	154,0	C(10)
-	-	154,5	C(10')

(*) devido a sobreposição de alguns sinais, a multiplicidade ficou comprometida

Figura 59: Espectro de RMN bidimensional COSY ^1H - ^1H do composto $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdi})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2(\text{PF}_6)_4$ obtido em acetona deuturada. Ampliação da região dos prótons aromáticos dos ligantes imínicos

Figura 60: Espectro de RMN bidimensional HETCOR ^1H - ^{13}C do composto $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}\}_2(\text{PF}_6)_4$ obtido em acetona deuterada.

Comparando-se os valores dos deslocamentos químicos (δ) obtidos para a unidade $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{1+}$ do trinuclear com os descritos na literatura para sistemas semelhantes^{344, 345}, verificou-se que a coordenação do complexo de ferro(II) via átomos de nitrogênio da pirazina não afetou significativamente a densidade eletrônica ao redor dos prótons do ligante 2,2'-bipiridina.

Por outro lado, a coordenação diminuiu a densidade eletrônica nas proximidades dos prótons 3 e 5 da pirazina, como pode ser evidenciado pelo deslocamento dos sinais de ressonância destes prótons para campo mais baixo, quando comparado com o precursor $[\text{Fe}(\text{bapydip})]^{2+}$: H(3) = 8,37 ppm, H(5) = 7,98 ppm; trinuclear: H(3) = 8,70 ppm, H(5) 8,15 ppm}.

É interessante observar também que interações de Van der Waals entre os prótons 3, 3', 7 e 7' do fragmento $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{1+}$ promovem uma diminuição da densidade eletrônica ao redor destes prótons, desprotegendo-os e deslocando os sinais dos mesmos para campo mais baixo em relação aos demais prótons do ligante 2,2'-bipiridina.

Há que se destacar a presença de um sinal dubleto em $\delta = 10,1$ ppm, que foi atribuído ao próton 10' do ligante 2,2'-bipiridina. Segundo^{343, 344}, a proximidade espacial deste próton com o ligante Cl coordenado ao rutênio(II) leva a uma diminuição da densidade eletrônica ao redor do próton, promovida por efeito indutivo, desprotegendo-o e deslocando o sinal para campo mais baixo.

Os prótons 6, 6' e 10 da 2,2'-bipiridina encontram-se em uma região mais protegida do anel piridínico, na qual sofrem o efeito de corrente de anel que, por conseguinte, induz um aumento da densidade eletrônica nas

proximidades destes prótons, protegendo-os e deslocando os sinais para campo mais baixo, quando comparado com o ligante livre (2,2'-bipiridina) ²⁴⁰.

Os demais prótons do ligante 2,2'-bipiridina (4, 4', 5, 5', 8, 8', 9 e 9') do fragmento $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{1+}$ foram associados aos sinais tripletos que aparecem na região de 8,2 a 7,2 ppm, semelhante ao observado para complexos nos quais os anéis aromáticos não são equivalentes ^{344, 345}.

4.2.1.5.2.2 – Voltametria Cíclica

O voltamograma cíclico do $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$, Figura 61, apresentou dois pares de ondas reversíveis com $E_{1/2} = +1,04 \text{ V}$ e $E_{1/2} = +1,63 \text{ V}$ (versus EPH), os quais foram atribuídos aos processos redox $\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$ e $\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$, respectivamente.

Há que se ressaltar que a intensidade relativa da primeira onda é o dobro da segunda, o que sugere o envolvimento de dois elétrons no primeiro processo. Isto é coerente com a fórmula proposta para o composto de ferro e rutênio, no qual há duas unidades $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{1+}$ para uma de $[\text{Fe}(\text{bapzdip})]^{2+}$ reforçando, assim, a existência da espécie trinuclear $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$.

É interessante observar que os potenciais de oxidação dos fragmentos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{1+}$ e $[\text{Fe}(\text{bapzdip})]^{2+}$ estão deslocados em aproximadamente 500 mV no sentido positivo em relação aos precursores, após o processo de complexação ($E_{[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]} = +0,56 \text{ V}$; $E_{[\text{Fe}(\text{bapzdip})]^{2+}} = +1,08 \text{ V}$ versus EPH). O deslocamento é consequência de uma maior estabilização das energias dos

orbitais $d\pi$ dos metais no composto trinuclear. Além disso, este deslocamento evidencia o caráter fortemente receptor da base de Schiff, o que é coerente com os dados espectroscópicos obtidos e que serão apresentados adiante.

Os processos redox envolvendo os ligantes no $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$ foram associados as ondas com $E_{\text{pc}} = -1,42 \text{ V}$ ($\text{bpy}^0 - \text{bpy}^{-1}$) e $E_{\text{pa}} = -1,15 \text{ V}$ ($\text{bapzdip}^0 - \text{bapzdip}^{-1}$).

Os dados eletroquímicos deste sistema estão reunidos na Tabela 28.

Tabela 28: Dados eletroquímicos obtidos dos voltamogramas cíclicos do composto $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$ (E versus EPH)

	$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$	$[\text{Fe}(\text{bapzdip})]^{2+}$	$\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$		
	$E_{1/2} \text{ (V)}$	$E_{1/2} \text{ (V)}$	$E_{\text{pa}} \text{ (V)}$	$E_{\text{pc}} \text{ (V)}$	$E_{1/2} \text{ (V)}$
$\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}$	+0,56	-	+1,10	+0,98	+1,04
$\text{Fe}^{\text{II}} - \text{Fe}^{\text{III}}$	-	+1,08	+1,68	+1,58	+1,63
$\text{L}^0 - \text{L}^{-1}$	-1,43	-0,85	-1,28	-1,42	-1,35
		-1,25	-1,15	-	-

Figura 61: Voltamogramas cíclicos e de pulso diferencial do composto

$\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$.

Solvente: acetonitrila; concentração: $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo de trabalho: Platina

Eletrodo de referência: Ag/AgNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; eletrodo auxiliar: platina; eletrólito

Suporte: perclorato de tetraetilamônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

4.2.1.5.2.3 – Espectroscopia de Absorção na Região do UV/Visível

No espectro eletrônico do precursor $[\text{Fe}(\text{bapzdip})]^{2+}$, Figura 62, verificou-se bandas intensas na região do visível ($\epsilon_{640} = 6660 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon_{540} = 3610 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\epsilon_{400} = 3500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), que foram atribuídas aos processos de transferência de carga ferro(II) $\rightarrow$ imina (MLCT, $d\pi - \pi^*$).

A coordenação das unidades $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{1+}$ ao complexo de ferro(II) fez com que essas bandas deslocassem para região de maior energia e fossem encobertas pelas bandas MLCT do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{1+}$, como comprovado pela obtenção de espectros eletrônicos durante a oxidação dos centros metálicos, Figura 63. Este deslocamento é consequência de uma maior estabilização das energias dos orbitais $d\pi$ dos metais no composto trinuclear, promovida pela coordenação das unidades de rutênio, conforme demonstraram os dados eletroquímicos.

No espectro eletrônico do $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$, Figura 62, observou-se, portanto, bandas em $\lambda = 480 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda = 430 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e $\lambda = 342 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), as quais foram atribuídas às transições de transferência de carga do $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \pi^*(\text{bpy})$ e do $\text{Fe}(d\pi) \rightarrow \pi^*(\text{bapzdip})$.

Todas as bandas observadas na região do UV foram atribuídas às transições $\pi - \pi^*$ internas dos ligantes.

Os valores das absortividades molares deste complexo estão apresentadas na Tabela 29.

Figura 62: Espectros de absorção na região do UV/Visível dos complexos $[\text{Fe}(\text{bapzdip})]^{2+}$ e $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$ obtidos em acetonitrila (caminho óptico: 1,0 cm)

Tabela 29: Dados obtidos dos espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Fe}(\text{bapzdip})]^{2+}$ e $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$ dissolvidos em acetonitrila.

$[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapzdip})]^{2+}$		$\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$		
λ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	λ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	Atribuição
640	6660	480	18200	MLCT
540	3610	430	13000	MLCT
400	3500	342	18000	MLCT
278	14600	290	~130000	$\pi - \pi^*$
		240	~61000	$\pi - \pi^*$

Espectros eletrônicos foram obtidos concomitantemente a oxidação do rutênio, objetivando complementar a caracterização eletroquímica e espectroscópica deste sistema. Tais espectros estão representados na Figura 63.

Figura 63: Espectros de absorção na região do UV/Visível do composto

$\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$ obtidos durante a oxidação do rutênio.

Eletrodo de trabalho: minigríd de ouro; eletrodo de referência: Ag/AgNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Eletrodo auxiliar: platina; solvente: acetonitrila; concentração: $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$;

Eletrólito suporte: perclorato de tetraetilamônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; caminho óptico: $0,025 \text{ cm}$

No espectro eletrônico da espécie de valência mista $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bapzdip})[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}^{6+}$, gerada pela aplicação do potencial $+0,60 \text{ V}$ (vs Ag/Ag^+), observou-se a diminuição das bandas com máximos de

absorção em 480, 430 e 342 nm, a qual levou à definição de uma banda em 430 nm ($\epsilon = 9600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Este comportamento reforçou a atribuição de transferência de carga $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{bpy}$ para estas bandas, visto que elas desaparecem com a oxidação do rutênio. Evidenciou-se, também, que as bandas MLCT correspondentes a unidade $[\text{Fe}(\text{bapzdip})]^{2+}$ ($\lambda = 430 \text{ nm}$) estavam encobertas pelas bandas MLCT dos fragmentos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{1+}$.

Deve-se notar que não há deslocamento da banda com $\lambda = 430 \text{ nm}$, existe apenas um decréscimo de intensidade promovido pela ausência das transições MLCT do $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^{1+}$. Dessa forma, pode-se sugerir que as interações de transferência de carga ferro(II) – imina não são significativamente afetadas pela oxidação do rutênio das unidades periféricas.

Para a espécie de valência mista $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bapzdip})[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}^{6+}$, a presença de uma banda MMCT (transferência de carga metal – metal) poderia ser esperada na região de baixa energia (normalmente as interações dessa natureza ocorrem, para sistemas simétricos, na região do infravermelho próximo).

Contudo, nenhuma evidência de tal transição foi observada através dos espectros de absorção acima de 900 nm (até 1700 nm). A razão disso está no fato de que esse é um sistema assimétrico e heteronuclear, ou seja, tanto o ambiente de coordenação como o íon dos centros metálicos são diferentes. Isso pode ser diretamente comprovado pela grande diferença de potenciais redox entre ambas as unidades no complexo trinuclear ($\Delta E_{1/2}(\text{trinuclear}) = 600 \text{ mV}$). Além disso, esse alto valor da separação dos potenciais não está associado apenas à estabilização da espécie de valência

mista por deslocalização de cargas, já que as espécies mononucleares já apresentam uma grande diferença entre seus potenciais: $[\text{Fe}(\text{bapzdip})(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ $E_{1/2} = +1,08 \text{ V}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ $E_{1/2} = +0,56 \text{ V}$ (vs EPH), com $\Delta E_{1/2} (\text{mono}) = 520 \text{ mV}$.

De acordo com a teoria de Hush³⁴⁶ para os processos MMCT, a energia da transição é dada por $E_{\text{op}} = \chi + \Delta E$, onde χ é a energia reorganizacional e ΔE é a diferença intrínseca de energia entre as espécies $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bapzdip})[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}^{6+}$ e $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{bapzdip})[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}^{6+}$. Na maioria dos sistemas assimétricos com substancial diferença de energia entre as duas espécies redox, ΔE pode ser aproximado pela diferença de potenciais $\Delta E_{1/2}$ das duas unidades mononucleares envolvidas no complexo trinuclear. Dessa forma, a energia ótica requerida para o processo MMCT se torna $E_{\text{op}} \sim \chi + \Delta E_{1/2} (\text{mono})$, que equivale a dizer que $E_{\text{op}} \sim \chi + 7660 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$. Entretanto, estudos de complexos polinucleares simétricos derivados de $\text{Ru}(\text{edta})$ ³³⁹ mostram que o valor de χ para tais sistemas fica ao redor de 7000 cm^{-1} . Dessa forma, um valor estimado da energia E_{op} da transição MMCT é da ordem de 14000 cm^{-1} , cuja banda seria prevista na região do visível (ao redor de 700 nm). No entanto, as bandas MMCT, que são de baixa intensidade ($\epsilon < 1000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) quando comparadas àquelas do tipo MLCT (nesse caso $\epsilon = 18200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), não foram detectadas nessa região do espectro, devido provavelmente a seu possível recobrimento pelas bandas de MLCT.

Assim, com o propósito de compreender e racionalizar alguns fatores de interesse no controle e na modulação de processos de transferência de

elétrons em sistemas trinucleares e seus derivados supramoleculares, outros oligômeros metálicos contendo unidades terminais de rutênio e ferro derivadas de poliaminas $\{[\text{Ru}^{\text{III,II}}(\text{NH}_3)_n]^{3+,2+}\}$, poliaminocarboxilatos $\{[\text{Ru}^{\text{III,II}}(\text{edta})]^{1-,2-}\}$ e ciano-complexos $\{[\text{Fe}^{\text{III,II}}(\text{CN})_5]^{2-,3-}\}$ serão oportunamente estudados, visto que quando combinados entre si em entidades metalorgânicas, esses fragmentos permitem a geração de uma ampla classe de espécies aceitadoras e retro-doadoras π .

A caracterização do complexo trinuclear $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bapzdip})[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$ restringiu-se, até o momento, às técnicas de voltametria cíclica e espectros eletrônicos. A fase seguinte envolverá a substituição do ligante cloreto por água e posterior oxidação, o que resultará na formação da espécie $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bapzdip})[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}]_2\}^{2+}$. É evidenciado^{219 – 224} que o grupo $[\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}]$ é um poderoso agente de oxidação, capaz de atuar via transferência de oxigênio ou abstração de átomos de hidrogênio de substratos orgânicos como olefinas e álcoois. A utilização de espécies como $\{\text{TPyP}[\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{bpy})_2]_4\}$ e $\{\text{Fe}(\text{L})_2[\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}(\text{bpy})_2]_4\}$ (TPyp = tetrapiridilporfirina; bpy = 2,2'-bipiridina; L = base de Schiff tridentada) conduzem a uma intensificação na atividade redox, em virtude da disponibilidade e proximidade dos vários grupos $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ na estrutura das supermoléculas¹⁶⁹.

No caso especial do $\{\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bapzdip})[(\text{bpy})_2\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}]_2\}^{2+}$ há a possibilidade de gerar grupos $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$, como no centro catalítico da citocromo P-450, ao lado dos quatro grupos $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$, promovendo um aumento da atividade redox²²⁵.

Além disso, há a possibilidade de estudos de intercalação dessa espécie trinuclear com DNA e a clivagem fotoinduzida^{169, 226 – 228}, mediada por $^1\text{O}_2$.

5. Considerações Finais

Um dos objetivos desta tese foi verificar o comportamento químico de complexos de rutênio(II) e ferro(II) contendo ligantes imínicos N-heterocíclicos em solução orgânica e aquosa. Os dados obtidos dos espectros de RMN de ^1H e da otimização da geometria molecular indicaram que as bases de Schiff bapydip e bapzdip coordenaram-se aos centros metálicos (Fe^{II} e Ru^{II}) pelos quatro átomos de nitrogênio disponíveis: dois dos grupos imina e dois dos anéis N-heterocíclicos (piridina ou pirazina). Essas ligações perfazem as interações no plano equatorial dos complexos, que terá os dois anéis N-heterocíclicos e as duas iminas em posições vicinais (orto) entre si, com ângulos através do metal de aproximadamente 110° ($\text{N}_{\text{anel heterocíclico}} - \text{M} - \text{N}_{\text{anel}}$) e $99,5^\circ$ ($\text{N}_{\text{imina}} - \text{M} - \text{N}_{\text{imina}}$), respectivamente. Esses valores revelam uma distorção da simetria idealizada octaédrica (O_h), onde tais ângulos seriam iguais a 90° . A distorção observada é devido à repulsão estérica entre os dois anéis N-heterocíclicos das bases de Schiff, que estão coordenados em posições vizinhas e tendem a se separar, o que pode ser deduzido também pelo ângulo diedro de aproximadamente 20° entre os dois planos dos anéis. As posições axiais dos complexos, que são de simetria octaédrica distorcida (C_1 ; o grupo propanil entre as duas iminas impede a simetria C_2 perpendicular ao eixo axial z), são ocupadas por dois cloretos ou por moléculas do solvente.

Durante o período referente ao doutorado foram realizadas inúmeras tentativas para a obtenção de cristais adequados para a determinação estrutural dos compostos investigados nesta tese. Dentre as tentativas, a

evaporação lenta de soluções contendo as espécies *trans*-[RuCl₂(bapydip)], *trans*-[Fe(CH₃CN)₂(bapydip)](ClO₄)₂ e o trinuclear {(CH₃CN)₂Fe(bapzdip)[Ru(bpy)₂Cl]₂}(PF₆)₄ (solvente: acetonitrila) resultou na formação de cristais, cuja determinação das estruturas cristalinas estão sendo realizadas em nossos laboratórios. Os dados de raios-X deverão corroborar as fórmulas estruturais propostas para os complexos de ferro(II) e rutênio(II) com base nos resultados de RMN e, inquestionavelmente, enriquecerão o trabalho de caracterização desses compostos.

Comparando-se os resultados obtidos das investigações espectroscópicas (UV/Visível, Mössbauer), eletroquímica e das evidências teóricas (cálculos quânticos semiempíricos de orbitais moleculares e simulação espectral), pode-se concluir que há uma grande covalência na interação entre os íons metálicos (Fe^{II} e Ru^{II}) e os ligantes imínicos N-heterocíclicos. Pode-se afirmar ainda que há uma grande deslocalização de carga sobre o sistema $d\pi(\text{Fe}; \text{Ru}) - \pi^*(\text{imina})$, como consequência do forte caráter receptor das bases de Schiff, o qual pode ser colocado na seguinte ordem crescente:

A simulação espectral ZINDO apresentou uma boa concordância dos valores teóricos com aqueles observados experimentalmente, tanto nos valores de energia como nas intensidades das transições na região do visível. Dois

pontos bastante favoráveis obtidos dos resultados teóricos foram: corroborar a existência de múltiplas transições nas bandas largas em 600 e 400 nm; e, principalmente, ilustrar a natureza das transições por meio do caráter dos orbitais moleculares nelas envolvidos. Dessa forma, todas as transições no visível devem ser entendidas como processos de transferência de carga metal – ligante, mas com significativo caráter de transferência de carga ligante – ligante.

Um aspecto interessante desses compostos poli-imínicos de rutênio(II) e ferro(II) é a presença de grupos periféricos potencialmente coordenantes e de sítios axiais lábeis, tornando-os adequados à construção de sistemas supramoleculares. Nessa direção, obteve-se o complexo trinuclear $\{(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Fe}(\text{bapzdip})[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]_2\}(\text{PF}_6)_4$, comprovando que o complexo de ferro(II) $\text{trans}-[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{bapzdip})]^{2+}$ é um atraente grupo ponte.

Uma etapa natural na continuação dos trabalhos com esses compostos, seria a obtenção de complexos contendo estruturas estendidas do tipo homo- e heteropolimetálicas, os quais poderiam atuar no nível molecular como fios, interruptores ou diodos. Portanto, explorando o potencial inesgotável dos compostos de coordenação na construção de sistemas supramoleculares.

Esses compostos, em especial o $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$, são catalisadores eficientes e seletivos para a reação de epoxidação de olefinas, conforme evidenciado nos ensaios catalíticos descritos anteriormente.

A atividade catalítica dos derivados isolados neste trabalho é outra vertente que deve ser explorada futuramente, haja vista que complexos de metais de transição capazes de atuarem como catalisadores seletivos nas reações de oxidação de substratos orgânicos em condições brandas têm sido

extensivamente investigados, pois os produtos resultantes da oxidação seletiva são precursores importantes para a obtenção de polímeros e de compostos biologicamente ativos que podem agir como agentes citotóxicos e vasodilatadores.

Além disso, a interação do óxido nítrico (NO) com o derivado imínico de rutênio(II) resultou na formação de um atraente composto para aplicações em medicina, catálise ou química ambiental, devido à redução do ligante NO coordenado ocorrer em um potencial biologicamente acessível ($E_{1/2} = +0.34 \text{ V}$ vs EPH), por ser suscetível a fascinantes transformações moleculares em contato com nucleófilos e por ser fotoquimicamente ativo, gerando NO^0 e $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2(\text{bapydip})]^{2+}$.

Um próximo passo se daria em direção à obtenção de nitrosilo complexos de rutênio(II) contendo ligantes de interesse biológico tais como imidazol, histidina, adenina e citosina.

Além da concepção e síntese das novas espécies, deve-se explorar a aplicabilidade das mesmas como agentes liberadores ou sequestradores de NO *in vivo*, principalmente nos processos bioreguladores como controladores cardiovasculares e em mecanismos de defesa contra microorganismos e tumores.

6. Referências Bibliográficas

- 01 – S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, 222 (2001) 33.
- 02 – R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, 216 – 217 (2001) 195.
- 03 – D.S. Marlin, P.K. Mascharak, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) 69.
- 04 – D.A. Atwood, *Coord. Chem. Rev.*, 165 (1997) 267.
- 05 – S.R. Collinson, D.E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.*, 148 (1996) 19.
- 06 – A.D. Garnovskii, A.L. Nivorozhkin, V.I. Minkin, *Coord. Chem. Rev.*, 126 (1993) 1.
- 07 – H.E. Toma and T.E. Chavez-Gil, *Spectroscopy Lett.*, 32 (1999) 963.
- 08 – H.E. Toma, T.E. Chavez-Gil, R.C. Rocha and H.R. Rechenberg, *J. Incl. Phenom. Macro.*, 34 (1999) 57.
- 09 – V.R. de Souza, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 1997.
- 10 – H.E. Toma and T.E. Chavez-Gil, *Inorg. Chim. Acta*, 257 (1997) 197.
- 11 – F.S. Nunes and H.E. Toma, *J. Coord. Chem.*, 36 (1995) 33.
- 12 – G. Chiericato, C.R. Arana, C. Casado, I. Cuadrado, H.D. Abruña, *Inorg. Chim. Acta*, 300 – 302 (2000) 32.
- 13 – B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M. Brookhart, P.S. White, *J. Mol. Catal. A*, 142 (1999) 101.
- 14 – R-M. Wang, C-J. Hao, Y-P. Wang, S-B. Li, *J. Mol. Catal. A*, 147 (1999) 173.
- 15 – X-G. Zhou, J-S. Huang, P-H. Ko, K-K. Cheung, C-M. Che, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 3303.
- 16 – W. Rüttinger, G.C. Dismukes, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1.
- 17 – M. Kanthimathi, A. Dhathathreyan, B.U. Nair, *Chem. Phys. Lett.*, 324 (2000) 43.
- 18 – M. Fores, M. Duran, M. Sola, *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 4525.
- 19 – G.A. Shagisultanova, I.A. Orlova, A.N. Borisov, *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 103 (1997) 249.
- 20 – K. Das, N. Sarkar, A.K. Ghosh, D. Majumdar, D.N. Nath, K. Bhattacharya, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 9126.
- 21 – A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 84 (1988) 85.
- 22 – D.M. Burland, *Chem. Rev.*, 94 (1994) 1.
- 23 – A.U. Acuna, F.A. Guerri, A. Costela, A. Douhal, J.M. Figuera, F. Florido, R. Sastre, *Chem. Phys. Lett.*, 187 (1991) 98.
- 24 – T. Nishiya, S. Yamauchi, N. Hirota, M. Baba, I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 5730.
- 25 – Y. Kim, C. Chung, *Synthetic Met.*, 117 (2001) 301.
- 26 – Y. Kim, M. Park, *Synthetic Met.*, 117 (2001) 297.
- 27 – M.L.P. Santos, I.A. Bagatin, E.M. Pereira and A.M.C. Ferreira, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 838.

-
- 28 – M. Kolbe, H. Besir, L-O. Essen, D. Oesterheld, *Science*, 288 (2000) 1390.
- 29 – E. Toyota, H. Miyazaki, K. Itoh, H. Sekizaki, K. Tanizawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 47 (1999) 116.
- 30 – M-C. Rodriguez, I. Morgenstern-Badarau, M. Cesario, J. Guilhem, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 7804.
- 31 – H. Schiff, *Annalen*, 150 (1869) 193.
- 32 – H. Schiff, *Annalen*, 131 (1864) 118.
- 33 – T. Mukaiyama, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68 (1995) 17.
- 34 – E.J. Corey, A. Marfat, J. Munroe, K.S. Kem, P.B. Höpkins, F. Brion, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1077.
- 35 – D.M. Soderlund, A. Messegue, W.S. Bowers, *J. Agric. Food Chem.*, 28 (1980) 724.
- 36 – Nissan Chemical Industries, *JP Patent Tokkaihei* 5-301878 (1993).
- 37 – K.A. Jolliffe, M.C. Calama, R. Fokkens, N.M. Nibbering, P. Timmerman, D.N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998) 1247.
- 38 – S. Goswami, R. Mukkerjee, *Tetrahedron Lett.*, 38 (1997) 1619.
- 39 – R. Deans, G. Cooke, V.M. Rotello, *J. Org. Chem.*, 62 (1997) 836.
- 40 – J. Rebek, *Chem. Soc. Rev.*, (1996) 254.
- 41 – J-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, In.: ed.1, Weinheim, VCH (1995).
- 42 – D.C. Sherrington, K.A. Taskinen, *Chem. Soc. Rev.*, 30 (2001) 83.
- 43 – K. Nakajima, Y. Ando, H. Mano, M. Kojima, *Inorg. Chim. Acta*, 274 (1998) 184.
- 44 – P.R. Meehan, E.C. Alyea, G. Ferguson, *Acta Crystallogr. C* 53 (1997) 888
- 45 – H.F. Haarman, F.R. Bregman, J.M. Ernsting, N. Veldman, A.L. Spek, K. Vrieze, *Organometallics*, 16 (1997) 54.
- 46 – A.C. Benniston, *Tetrahedron Lett.*, 38 (1997) 8279.
- 47 – E.C. Constable, P. Harverson, D.R. Smith, L. Whall, *Polyhedron*, 16 (1997) 3615.
- 48 – E.C. Constable, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *New J. Chem.*, 21 (1997) 1091.
- 49 – J.C. Adrian Jr, L. Hassib, N. DeKimpe, M. Keppens, *Tetrahedron*, 54 (1998) 2365.
- 50 – T.W. Welch, S.A. Ciftan, P.S. White, H.H. Thorp, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 4812.
- 51 – B.A. Markies, P. Wijkens, J. Boersma, H. Kooijman, N. Veldman, A.L. Spek, G. van Koten, *Organometallics*, 13 (1994) 3244.
- 52 – S.M. Redmore, C.E.F. Rickard, S.J. Webb, J.L. Wright, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 4743.
- 53 – R. Nesper, P. Pregosin, K. Püntener, M. Wörle, A. Albinati, *J. Organomet. Chem.*, 507 (1996) 85.
- 54 – H. Nishiyama, M. Kondu, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics*, 10 (1991) 500.
- 55 – H. Nishiyama, H. Sakauchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics*, 8 (1989) 846.
-

-
- 56 – H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S. Bong Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 2223.
- 57 – H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Suguwara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 68 (1995) 1247.
- 58 – J.H. Groen, P.W.N.M. van Leeuwen, K. Vrieze, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 113.
- 59 – C. Piguet, *Incl. Phen. Macro. Chem.*, 34 (1999) 361.
- 60 – B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P.J. Stang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 1707.
- 61 – O. Mamula, A. Von Zelewsky, G. Bernardinelli, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37 (1998) 290.
- 62 – J.S. Lindsey, *New J. Chem.*, 15 (1991) 153.
- 63 – D.S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 2229.
- 64 – D. Phip, J.F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 1154.
- 65 – B. Hasenknopf, J-M. Lehn, B.O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 1838.
- 66 – M. Schwach, H.D. Hausen, W. Kaim, *Chem. Eur. J.*, 2 (1996) 446.
- 67 – C.R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J.S. Siegel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 35 (1996) 1830.
- 68 – J.C. Chambron, C.O. Dietrich-Buchecker, J-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.*, 165 (1993) 131.
- 69 – J.C. Chambron, C.O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, J-F. Nierengarten, J-P. Sauvage, in: L. Fabbrizzi, A. Poggi (eds), *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, NATO ASI Series, vol. 448 (1993).
- 70 – C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A.F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 9092.
- 71 – C. Piguet, G. Hopfgartner, A.F. Williams, J-C.G. Bünzli, *Chem. Commun.*, (1995) 491.
- 72 – R. Ziessel, D. Matt, L. Toupet, *Chem. Commun.*, (1995) 2033.
- 73 – F.M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, *Chem. Commun*, (1996) 551.
- 74 – C.L. Hill, X. Zhang, *Nature*, 373 (1995) 324.
- 75 – A. El-ghayoury, L. Douce, A. Skoulios, R. Ziessel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 37 (1998) 2205.
- 76 – C.P. Collier, E.W. Wong, M. Belohradsky, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, P.J. Kuekes, R.S. Williams, J.R. Heath, *Science*, 285 (1999) 391.
- 77 – C.P. Collier, G. Mattersteig, E.W. Wong, Y. Luo, K. Kristen, J. Sampaio, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, J.R. Heath, *Science*, 289 (2000) 1172.
- 78 – A. Marquis-Rigault, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, J-M. Lehn, *Chem. Eur.*
-

-
- J.*, 2 (1996) 1395.
- 79 – B. Kersting, J.R. Telford, M. Meyer, K.N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 5712.
- 80 – B. Kersting, M. Meyer, R.E. Powers, K.N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 7221.
- 81 – M. Meyer, B. Kersting, R.E. Powers, K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 5179.
- 82 – L.J. Charbonnière, A.F. Williams, U. Frey, C. Piguet, A.E. Merbach, P. Kamalaprija, O. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 2488.
- 83 – L.J. Charbonnière, A.F. Williams, C. Piguet, G. Bernardinelli, E. Rivara-Minten, *Chem. Eur. J.*, 4 (1998) 485.
- 84 – M. Meyer, A-M. Albrecht-Gary, C.O. Dietrich-Buchecker, J-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 4599.
- 85 – S. Blanc, P. Yakirevitch, E. Leize, M. Meyer, J. Libman, A. van Dorsselaer, A-M. Albrecht-Gary, A. Shanzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 4934.
- 86 – R. Ziessel, A. Harriman, J. Suffert, M-T. Youinou, A. de Cian, J. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36 (1997) 2509.
- 87 – N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.*, 30 (2001) 113.
- 88 – S-M. Lee, W-T. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, 164 (1997) 415.
- 89 – J.W-S. Hui, W-T. Wong, *Coord. Chem. Rev.*, 172 (1998) 389.
- 90 – E. Nordlander, A. Thapper, J. King, C. Lorber, H. Carlsson, F. Prestopino, N. Focci, *Coord. Chem. Rev.*, 172 (1998) 3.
- 91 – J. Silver, *Chemistry of Iron*, Blackie Academic & Professional, London (1993).
- 92 – Z. Smékal, F. Brezina, Z. Sindelar, R. Klicka, *Polyhedron*, 15 (1996) 1971
- 93 – J.E. Barclay, S.C. Davies, D.J. Evans, S.A. Fairhurst, C. Fowler, R.A. Henderson, D.L. Hughes, K.E. Oglieve, *Transition Met. Chem.*, 23 (1998) 701.
- 94 – G. Brewer, P. Kamaras, L. May, S. Prytkov, M. Rapta, *Inorg. Chim. Acta*, 279 (1998) 111.
- 95 – C.T. Brewer, G. Brewer, M. Shang, W.R. Scheidt, I. Muller, *Inorg. Chim. Acta*, 278 (1998) 197.
- 96 – H.K. Choudhury, O.K. Medhi, *Indian J. Chem.*, 37A (1998) 130.
- 97 – G-M. Yang, D-Z. Liao, Z-H. Jiang, S-P. Yan, G-L. Wang, *Transition Met. Chem.*, 23 (1998) 313.
- 98 – P. Kopel, Z. Sindelar, R. Klicka, *Transition Met. Chem.*, 23 (1998) 139.
- 99 – I. Ivanovic-Burmazovic, A. Bacchi, G. Pelizzi, V.M. Leovac, K. Andjelkovic, *Polyhedron*, 18 (1998) 119.
- 100 – A.M. Shaker, S. Alshehri, J. Burgess, *Transition Met. Chem.*, 23 (1998) 683.
- 101 – S. Alshehri, J. Burgess, A. Shaker, *Transition Met. Chem.*, 23 (1998) 689.
- 102 – A. Garoufis, S. Kasselouri, C-A. Mitsopoulou, J. Sletten, C. Papadimitriou, N.
-

- Hadjiliadis, *Polyhedron*, 18 (1998) 39.
- 103 – A.K. Patra, R. Mukherjee, *Polyhedron*, 18 (1999) 1317.
- 104 – G. Liu, A.M. Arif, F.W. Bruenger, S.C. Miller, *Inorg. Chim. Acta*, 287 (1999) 109.
- 105 – J.C. Noveron, R. Herradora, M.M. Olmstead, P.K. Mascharak, *Inorg. Chim. Acta*, 285 (1999) 269.
- 106 – S. Hirose, S. Hayami, Y. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73 (2000) 2059.
- 107 – D.S. Marlin, P.K. Mascharak, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (2000) 69.
- 108 – E-G. Jäger, J. Knautd, M. Rudolph, M. Rost, *Chem. Ber.*, 129 (1996) 1041.
- 109 – M-C. Rodriguez, I. Morgenstern-Badarau, M. Cesario, J. Guilhem, B. Keita, L. Nadjo, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 7804.
- 110 – J. Sima, J. Makánová, *Coord. Chem. Rev.*, 160 (1997) 161.
- 111 – Y. Chen, M.A. Sweetland, R.E. Shepherd, *Inorg. Chim. Acta*, 260 (1997) 163.
- 112 – A. E-M.M. Ramadan, I.M. El-Mehasseb, *Transition Met. Chem.*, 23 (1998) 183.
- 113 – S. Ménage, J-B. Galey, J. Dumats, G. Hussler, M. Seité, I.G. Luneau, G. Chottard, M. Fontecave, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 13370.
- 114 – K.J. Franz, S.J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 10504.
- 115 – E. Toyota, H. Miyazaki, K. Itoh, H. Sekizaki, K. Tanizawa, *Chem. Pharm. Bull.*, 47 (1999) 116.
- 116 – E. Toyota, K.K.S. Ng, H. Sekizaki, K. Itoh, K. Tanizawa, M.N.G. James, *J. Mol. Biol.*, 305 (2001) 471.
- 117 – C. He, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 1414.
- 118 – P.H.M. Budzelaar, B. de Bruin, A.W. Gal, K. Wiegardt, J.H. van Lenthe, *Inorg. Chem.*, 40 (2001) 4649.
- 119 – S.M. Gorun, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1625.
- 120 – S.R. Boone, C.G. Pierpont, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 1769.
- 121 – M. Haga, E.S. Dodsworth, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 447.
- 122 – R.A. Metcalfe, L.C.G. Vasconcellos, H. Mirza, D.W. Franco, A.B.P. Lever, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1999) 2653.
- 123 – R.A. Metcalfe, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 4762.
- 124 – H. Masui, A.B.P. Lever, E.S. Dodsworth, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 258.
- 125 – H.E. Toma, I.H. Kuwabara, D.L.A. de Faria, *J. Braz. Chem. Soc.*, 7 (1996) 391.
- 126 – I.H. Kuwabara, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1993).
- 127 – R.J.H. Clark, P.C. Turtle, D.P. Strommen, B. Streusend, J. Kincaid, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 84.
- 128 – T. Chavez-Gil, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo (1997).
- 129 – M. Goto, Y. Ishikawa, T. Ishihara, C. Nakatake, T. Higuchi, H. Kurosaki, V.L. Goedken, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 1213.

-
- 130 – M. Goto, Y. Ishikawa, T. Ishihara, C. Nakatake, T. Higuchi, H. Kurosaki, V.L. Goedken, *Chem. Commun.*, (1997) 539.
- 131 – D.P. Riley, D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 4141.
- 132 – D.P. Riley, J.A. Stone, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 767.
- 133 – K.B. Mertes, P.W.R. Corfield, D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3226
- 134 – D.P. Riley, J.A. Stone, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1752.
- 135 – K. Bowman, D.P. Riley, D.H. Busch, P.W.R. Corfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 5036.
- 136 – M.C. Weiss, G.C. Gordon, V.L. Goedken, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 857.
- 137 – W.C. Weiss, V.L. Goedken, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1752.
- 138 – H.E. Toma, F.S. Nunes, *Int. J. Chem. Kinetics*, 25 (1993) 1.
- 139 – F.S. Nunes, H.E. Toma, *J. Coord. Chem.*, 36 (1995) 33.
- 140 – A.M.G.C. Ferreira, P.Krumholz, J.M. Riveros, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 896.
- 141 – P. Krumholz, O.A. Serra, M.A. de Paoli, *Inorg. Chim. Acta*, 15 (1975) 25.
- 142 – P. Krumholz, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 609.
- 143 – P. Krumholz, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 612.
- 144 – M.J. Blandamer, J. Burgess, R.I. Haines, F.M. Mekhail, P. Askalani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 1001.
- 145 – J. Burgess, G.E. Ellis, D.J. Evans, A. Porter, R. Wane, R.D. Wyvill, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 44.
- 146 – J. Burgess, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 497.
- 147 – J. Burgess, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 955.
- 148 – E.A. Seddon, K.R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, Amsterdam (1984).
- 149 – S.I. Gorelsky, E.S. Dodsworth, A.B.P. Lever, A.A. Vlcek, *Coord. Chem. Rev.*, 174 (1998) 469.
- 150 – C. Hicks, G. Ye, C. Levi, M. Gonzales, I. Rutenburg, J. Fan, R. Helmy, A. Kassis, H.D. Gafney, *Coord. Chem. Rev.*, 211 (2001) 207.
- 151 – N.A.P. Kane-Maguire, J.F. Wheeler, *Coord. Chem. Rev.*, 211 (2001) 145.
- 152 – B.-Z. Shan, Q. Zhao, N. Goswami, D.M. Eichhorn, D.P. Rillema, *Coord. Chem. Rev.*, 211 (2001) 117.
- 153 – V. Balzani, A. Juris, *Coord. Chem. Rev.*, 211 (2001) 97.
- 154 – V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, F. Puntoriero, S. Serroni, *Coord. Chem. Rev.*, 219-221 (2001) 545.
- 155 – C.G. Garcia, J.F. de Lima, N.Y. Iha, *Coord. Chem. Rev.*, 196 (2000) 219
- 156 – A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher, T.E. Rice, *Chem. Rev.*, 97 (1997) 1515.
- 157 – D.J. Stufkens, A. Vlcek, *Coord. Chem. Rev.*, 177 (1998) 127.
-

-
- 158 – A.P. de Silva, D.B. Fox, A.J.M. Huxley, N.D. McClenaghan, J. Roiron, *Coord. Chem. Rev.*, 186 (1999) 297.
- 159 – K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Coord. Chem. Rev.*, 177 (1998) 347.
- 160 – P.D. Beer, P.A. Gale, G.Z. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, 186 (1999) 3.
- 161 – T.E. Edmonds, *Chemical Sensors*, Blackie, Glasgow, UK (1988).
- 162 – H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam (1990).
- 163 – O. Kahn, *Molecular Magnetism, Chapter 4*, VCH, New York (1993).
- 164 – A.W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.*, 27 (1994) 302.
- 165 – T.J. James, P. Limnane, S. Shinkai, *Chem. Commun.*, (1996) 281.
- 166 – J.L. Atwood, K.T. Holman, J.W. Steed, *Chem. Commun.*, (1996) 1401.
- 167 – V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 759.
- 168 – L. de Cola, P. Belser, *Coord. Chem. Rev.*, 177 (1998) 301.
- 169 – H.E. Toma, K. Araki, *Coord. Chem. Rev.*, 196 (2000) 307.
- 170 – A. Harriman, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, 171 (1998) 331.
- 171 – J-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 89.
- 172 – J-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1304.
- 173 – J.S. Miller, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 378.
- 174 – J.S. Miller, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 495.
- 175 – J.S. Miller, *Adv. Mater.*, 2 (1990) 601.
- 176 – A. Vonzelewsky, P. Belser, P. Hayoz, R. Dux, X. Hua, A. Suckling, H. Stoeckli-Evans, *Coord. Chem. Rev.*, 132 (1994) 75.
- 177 – D. Philp, J.F. Stoddart, *Angew. Chem., Int. Ed. Chem.*, 35 (1996) 1155.
- 178 – P.R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, E.C. Constable, A. Credi, O. Kocian, S.J. Langford, J.A. Preece, L. Prodi, E.R. Schofield, N. Spencer, *Chem. Eur. J.*, 4 (1998) 2413.
- 179 – J.C. Chambron, J.P. Sauvage, *Chem. Eur. J.*, 4 (1998) 1362.
- 180 – M.A. Fox, *Acc. Chem. Res.*, 32 (1999) 201.
- 181 – P. Belser, S. Bernhard, C. Blum, A. Beyeler, L. de Cola, V. Balzani, *Coord. Chem. Rev.*, 192 (1999) 155.
- 182 – G. Giuffrida, S. Campagna, *Coord. Chem. Rev.*, 135 (1994) 517.
- 183 – H.E. Toma, *An. Acad. Bras. Cienc.*, 72 (2000) 1.
- 184 – M.J. Crossley, P.L. Burn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1569.
- 185 – S. Woitellier, J.-P. Launay, C.W. Spangler, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 758.
- 186 – J.M. Tour, R. Wu, J.S. Schumm, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 7064.
- 187 – S. Kugimiya, T. Lazrak, M. Blanchard-Desce, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1179.
- 188 – J.A. Thomas, C.J. Jones, J.A. McCleverty, D. Collison, F.E. Mabbs, C.J.
-

-
- Harding, M.G.J. Hutchings, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1796.
- 189 – W.L. Mock, J. Pierpont, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 1509.
- 190 – T. Saika, T. Iyoda, K. Honda, T. Shimidzu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 591.
- 191 – A.K. Newell, J.H.P. Utley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 800.
- 192 – F. Vögtle, W.M. Müller, U. Müller, M. Bauer, K. Rissanen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 1295.
- 193 – S.L. Gilat, S.H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc.*, (1993) 1439.
- 194 – J. Rebek, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 258.
- 195 – A. Gourdon, *New. J. Chem.*, 16 (1992) 953.
- 196 – V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Coord. Chem. Rev.* 171 (1998) 3.
- 197 – J.L. Atwood, J.E.D. Davies, D.D. Macnicol, F. Vögtle, Eds., *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Pergamon, Oxford (1996).
- 198 – H.M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 508.
- 199 – H.B. Gray, J.R. Winkler, *Annu. Rev. Biochem.*, 65 (1996) 537.
- 200 – S. Franzen, R.F. Goldstein, S.G. Boxer, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 3040.
- 201 – C.C. Moser, C.C. Page, R. Farid, P.L. Dutton, *J. Bioenerg. and Biomembr.*, 27 (1995) 263.
- 202 – E.D.A. Stemp, J.K. Barton, *Met. Ions Biol. Syst.*, 33 (1996) 325.
- 203 – R.E. Homlin, P.J. Danliker, J.K. Barton, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 34 (1995) 352.
- 204 – T.J. Meade, *Met. Ions Biol. Syst.*, 32 (1996) 453.
- 205 – H.E. Toma, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 176.
- 206 – C. Hidalgo-Luangdilok, A.B. Bocarsly, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2894.
- 207 – H.E. Toma, P.A. Auburn, E.S. Dodsworth, M.N. Golovin, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 4257.
- 208 – H.E. Toma, P.S. Santos, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3850.
- 209 – H.E. Toma, A.D.P. Alexiou, *J. Braz. Chem. Soc.*, 6 (1995) 267.
- 210 – H.E. Toma, P.S. Santos, S.G. Camera, R.L. Sernaglia, *Spectroscopy Lett.*, 30 (1997) 507.
- 211 – H.E. Toma, K. Araki, E.O. Silva, *Monatsch. Chem.*, 129 (1998) 975.
- 212 – J.L. Ravanat, J. Cadet, K. Araki, H.E. Toma, M.H.G. Medeiros, P. Di Mascio, *Photochem. Photobiol.*, 68 (1998) 698.
- 213 – M.M. Toyama, M. Franco, L.H. Catalani, K. Araki, H.E. Toma, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 118 (1998) 11.
- 214 – K. Araki, C.A. Silva, H.E. Toma, L.H. Catalani, M.H.G. Medeiros, P. Di Mascio, *J. Inorg. Biochem.*, 78 (2000) 269.
- 215 – S. Dovidauskas, H.E. Toma, K. Araki, H.C. Sacco, Y. Iamamoto, *Inorg. Chim. Acta*, 305 (2000) 206.
-

-
- 216 – H.E. Toma, S. Nikolaou, *J. Chem. Res.*, 7 (2000) 326.
- 217 – K. Araki, S. Dovidauskas, H. Winnischofer, A.D.P. Alexiou, H.E. Toma, *J. Electroanal. Chem.*, 498 (2001) 152.
- 218 – K. Araki, P. Losco, F.M. Engelmann, H. Winnischofer, H.E. Toma, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.*, 142 (2001) 25.
- 219 – H.E. Toma, C. Creutz, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 545.
- 220 – A. Dovletoglou, S.A. Adeyemi, M.N. Lynn, D.J. Hodgson, T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8989
- 221 – R.A. Binstead, T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 3287.
- 222 – J.C. Dobson, J.H. Helms, P. Doppelt, B. Patrick-Sullivan, W.E. Hatfield, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 2200.
- 223 – W.P. Griffith, *Chem. Soc. Rev.*, 21 (1992) 179.
- 224 – C.M. Che, V.W.W. Yam, *Adv. Inorg. Chem.*, 39 (1992) 233.
- 225 – B. Meunier, *Chem. Rev.*, 92 (1992) 1411.
- 226 – R.J. Fiel, J.C. Howard, B.H. Mark, N.D. Gupta, *Nucl. Ac. Res.*, 6 (1979) 3093.
- 227 – J.A. Strickland, L.G. Marzilli, K.M. Gay, W.D. Wilson, *Biochem.*, 27 (1988) 8870.
- 228 – L.G. Marzilli, *New J. Chem.*, 14 (1990) 409.
- 229 – B.W. Henderson, T.J. Dogherty, *Photochem. Photobiol.*, 55 (1992) 145.
- 230 – S. Choudhury, M. Kakoti, A.K. Deb, S. Goswami, *Polyhedron*, 11 (1992) 3183.
- 231 – K. Mizushima, M. Nakaura, S.-B. Park, H. Nishiyama, H. Monjushiro, K. Harada, M.-A. Haga, *Inorg. Chim. Acta*, 261 (1997) 175.
- 232 – T.G. Campbell, F.L. Urbach, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1836.
- 233 – A.L. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York (1980).
- 234 – J.H. Espenson, *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York (1995).
- 235 – AM1 (Austin Model 1), método desenvolvido por M.J.S. Dewar e colaboradores, University of Texas at Austin, USA: M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 3902; M.J.S. Dewar, K.M. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 8075; J.J.P. Stewart, *J. Comp. Aided Mol. Design*, 4 (1990) 1.
- 236 – ZINDO (Zerner's version of INDO-Intermediate Neglect of Defferential Overlap), método proposto por M.C. Zerner e colaboradores, Quantum Theory Project, University of Florida, USA: J.E. Ridley, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, 32 (1973) 111; J.E. Ridley, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, 42 (1976) 223; A.D. Bacon, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, 53 (1979) 21; M.C. Zerner, G.H. Loew, R.F. Kirchner, U.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 589.
- 237 – N.L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 8127.
-

-
- 238 – L. Lee, C.-H. Wang, J. *Photochem. Photobiol. A Chem.*, 79 (1994) 163
- 239 – B.J. Coe, T.J. Meyer, P.S. White, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 4012
- 240 – R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morriel, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1991).
- 241 – A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 84 (1988) 85.
- 242 – M.K. de Armond, C.M. Carlim, *Coord. Chem. Rev.*, 36 (1981) 325
- 243 – A.A. Vlcek, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 39.
- 244 – J.L. Walsh, B. Durham, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 329.
- 245 – E. Garcia, J. Kwak, A.J. Bard, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 4377
- 246 – A. Dovletoglou, S.A. Adeyemi, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 4120
- 247 – T. Mukaiyama, T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68 (1995) 17.
- 248 – D. Riley, M. Stern, J. Ebner, in: D.H.R. Barton, A.E. Martell, D.T. Sawyer, (eds), *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*, Plenum, New York, (1993).
- 249 – S.A. Serron, C.M. Haar, S.P. Nolan, L. Brammer, *Organometallics*, 16 (1997) 5120.
- 250 – G.A. Barf, R.A. Sheldon, *J. Mol. Catal.*, 98 (1995) 143.
- 251 – G.A. Barf, D. van den Hoek, R.A. Sheldon, *Tetrahedron* 52 (1996) 12971.
- 252 – M. Bressan, A. Morvillo, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 950.
- 253 – A. Morvillo, M. Bressan, *J. Mol. Catal.*, 125 (1997) 119.
- 254 – A.S. Kanmani, S. Vancheesau, *J. Mol. Catal.*, 125 (1997) 127.
- 255 – M. Bressan, A. Morvillo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 650.
- 256 – V. Kesavan, S.J. Chandrasekaran, *J. Chem. Soc., Perkin 1*, (1997) 3115.
- 257 – K. Mizushima, M. Nakaura, S.-Bong Park, H. Nishiyama, H. Mongjushiro, K. Harada, M. Haga, M. Aki, *Inorg. Chim. Acta*, 261 (1997) 175.
- 258 – R.I. Kureshy, N.H. Khan, S.H.R. Abdi, K.N. Bhatt, *Tetrahedron: Asymmetry*, 4 (1993) 1693.
- 259 – F. Bottomley, *Coord. Chem. Rev.*, 26 (1978) 7.
- 260 – B. Mondal, H. Paul, V.G. Puranik, G.K. Lahiri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 481.
- 261 – V. Togniolo, R.S. da Silva, A.C. Tedesco, *Inorg. Chim. Acta*, 316 (2001) 7
- 262 – C.F. Works, P.C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 7592.
- 263 – S.I. Gorelsky, S.C. da Silva, A.B.P. Lever, D.W. Franco, *Inorg. Chim. Acta*, 300-302 (2000) 698.
- 264 – B.R. McGarvey, A.A. Ferro, E. Tfouni, C.W.B. Bezerra, I. Bagatin, D.W. Franco, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 3577
- 265 – A.A. Batista, C. Pereira, S.L. Queiroz, L.A.A. de Oliveira, R.H.A. Santos, M.T.P. Gambardella, *Polyhedron*, 16 (1997) 927.
-

-
- 266 – I.A. Bagatin, H.E. Toma, *Transition Metal Chem.*, 25 (2000) 686.
- 267 – D.O. Silva, J.J. Saika, H.E. Toma, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 112 (1998) 209.
- 268 – I.A. Bagatin, H.E. Toma, *Transition Metal Chem.*, 21 (1996) 71.
- 269 – P.L. Feldman, O.W. Griffith, D.J. Stuehr, *Chem. Eng. News*, (1993) 26
- 270 – S.H. Snyder, D. Bredt, *Sci. Am.*, 266 (1992) 68
- 271 – L.F. Lopes, A. Wieraszko, Y. El-Sherif, M.J. Clarke, *Inorg. Chim. Acta*, 312 (2001) 15
- 272 – N.V. Vugman, N.M. Pinhal, C.M.P. dos Santos, R.B. Faria, H.S. de Amorim, *J. Braz. Chem. Soc.*, 11 (2000) 257.
- 273 – C. Kim, I. Novozhilova, M.S. Goodman, K.A. Bagley, P. Coppens, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 5791.
- 274 – C.W.B. Bezerra, S.C. da Silva, M.T.P. Gambardella, R.H.A. Santos, L.M.A. Plicas, E. Tfouni, D.W. Franco, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 5660.
- 275 – S.S.S. Borges, C.U. Davanzo, E.E. Castellano, J. Zschpector, S.C. Silva, D.W. Franco, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 2670.
- 276 – W.R. Scheidt, M.K. Ellison, *Acc. Chem. Res.*, 32 (1999) 350
- 277 – M. Fontecave, J.L. Pierre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 131 (1994) 620
- 278 – A.R. Butler, D.L.H. Williams, *Chem. Soc. Rev.*, (1993) 233
- 279 – T.G. Traylor, V.S. Sharma, *Biochem.*, 11 (1992) 2847.
- 280 – J. Lewis, R.J. Irving, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 32
- 281 – M.S. Quinby, R.D. Feltham, *Inorg. Chem.*, 44 (1972) 2468
- 282 – J.H. Enemark, R.D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.*, 13 (1974) 339
- 283 – R. Eisenberg, C.D. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 26
- 284 – M. Fontecave, J.-L. Pierre, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 131 (1994) 620
- 285 – D.S. Bohle, E.S. Sagan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 1609
- 286 – D.R. Lang, J.A. Davis, L.G.F. Lopes, A.A. Ferro, L.C.G. Vasconcellos, D.W. Franco, E. Tfouni, A. Wieraszko, M.J. Clarke, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 2294
- 287 – V.J. Catalano, T.J. Craig, *Polyhedron*, 19 (2000) 475.
- 288 – J.M. Slocik, M.S. Ward, R.E. Shepherd, *Inorg. Chim. Acta*, 317 (2001) 290.
- 289 – M.G. Gomes, C.U. Davanzo, S.C. Silva, L.G.F. Lopes, P.S. Santos, D.W. Franco, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 601.
- 290 – R.W. Callahan, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 574.
- 291 – A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1271
- 292 – L.G.F. Lopes, M.G. Gomes, S.S.S. Borges, D.W. Franco, *Aust. J. Chem.*, 51 (1998) 865.
- 293 – I.A. Bagatin, *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1995).
- 294 – W. Odenkirk, A.L. Rheingold, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 6392.
-

-
- 295 – W.A. Cramer, D.B. Knaff, in: C.R. Cantor, (eds), *Energy Transduction in Biological Membranes: A Textbook of Bioenergetics*, New York (1990).
- 296 – H.V.D. Bergh, *Chem. Brit.*, (1986) 430.
- 297 – M.A. Marletta, P.S. Yoan, R. Ivengar, C.D. Leaf, J.S. Wishnok, *Biochem.*, 27 (1988) 8706.
- 298 – A. Sugimari, H. Uchida, T. Akiyawa, M. Mukaida, K. Shimizu, *Chem. Lett.*, (1982) 1135
- 299 – A.R. Butler, *Chem. Brit.*, (1990) 419.
- 300 – G. Stochel, R.V. Eldik, *Inorg. Chim. Acta*, 174 (1990) 217.
- 301 – A.R. Butler, C. Glidewel, *Chem. Soc. Rev.*, 16 (1987) 361.
- 302 – L. Ignarro, P.J. Kadowitz, *Rev. Pharmac. Tox.*, 25 (1985) 171
- 303 – M. Tara, H.C. Parkinson, H.A. Coleman, T.O. Nellid, G.J. Dustin, *Nature*, 346 (1990) 49.
- 304 – S. Waldman, F. Murad, *Pharm. Rev.*, 39 (1987) 163.
- 305 – E.S. Dodsworth, A.A. Vleck, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 1045.
- 306 – M. Haga, E.S. Dodsworth, A.B.P. Lever, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 447
- 307 – H. Masui, A.B.P. Lever, P.R. Auburn, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 2402.
- 308 – R. Benedix, A. Vögler, *Inorg. Chim. Acta*, 204 (1993) 189.
- 309 – K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 4 ed., (1986).
- 310 – K.J. Franz, S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 3722
- 311 – M.K. Ellison, C.E. Schulz, W.R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 100
- 312 – M. Ray, A.P. Golombek, M.C. Hendrich, G.P.A. Yap, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, A.S. Borovik, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 3110.
- 313 – L.M. Carruthers, C.L. Closken, K.L. Link, S.N. Mahapatro, M. Bikram, J. Du, S.S. Eaton, G.R. Eaton, *Inorg. Chem.*, 38 (1999) 3529.
- 314 – G. Yi, M.A. Khan, D.R. Powell, G.B. Richter-Addo, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 208
- 315 – M.K. Ellison, W.R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 382
- 316 – L. Chen, M.A. Khan, G.B. Richter-Addo, *Inorg. Chem.*, 37 (1998) 533
- 317 – J.A. McCleverty, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 53
- 318 – K.K. Pandey, *Coord. Chem. Rev.*, 51 (1983) 69
- 319 – A. Das, C.J. Jones, J.A. McCleverty, *Polyhedron*, 12 (1993) 327
- 320 – D.W. Pipes, T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 23 (2466) 1984
- 321 – M.H. Thiemens, W.C. Trogler, *Science*, 251 (1991) 932.
- 322 – M. Feelisch, J.S. Stamler, (eds), *Methods in Nitric Oxide Research*, Wiley, Chichester, (1996).
- 323 – B. Mondal, M.G. Walawalkar, G.K. Lahiri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2000) 4209.
-

-
- 324 – A.K. Deb, S. Goswami, *Polyhedron*, 10 (1991) 1799.
- 325 – F. Bottomley, M. Mukaida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1982) 1933.
- 326 – R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3533.
- 327 – M.H. Krieger, A. Souza-Torsoni, F.G. Marcondes, D.W. Franco, J.C. Toledo, E. Tfouni, A.A. Ferro, M. Haun, M. Sumitami, *Hypertension*, 33 (1999) 159.
- 328 – Solomons, E. I.; Lever, A. B.P.; *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy* John Wiley & Sons, New York, (1999).
- 329 – Toma, H. E.; Morino, L. A.; Rechemberg, H. R.; *Spectroscopy Letters*, 22 (1989) 795.
- 330 – V.L. Goedken, D.H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 7355.
- 331 – C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3988
- 332 – C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1086
- 333 – H. Taube, Electron Transfer Reactions : Inorganic, Organometallics, and Biological Applications, Isied, S.S., Ed., *Advances in Chemistry Series*(253), American Chemical Society, Washington, DC, 253 (1997).
- 334 – H.E. Toma, E. Giesbrecht, R.L.E. Rojas, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1985) 2469
- 335 – M.D. Newton, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 767.
- 336 – R.J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.*, 41 (1994) 273
- 337 – M.D. Ward, *Chem. Soc. Rev.*, 34 (1995) 121
- 338 – G.A. Neyhart, J.T. Hupp, J.C. Curtis, C.J. Timpson, T.J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 3724
- 339 – R.C. Rocha, K. Araki, H.E. Toma, *Inorg. Chim. Acta*, 285 (1999) 197
- 340 – R.C. Rocha, H.E. Toma, *Inorg. Chim. Acta*, 310 (2000) 65
- 341 – T. Scheiring, W. Kaim, J.A. Olabe, A.R. Parise, J. Fiedler, *Inorg. Chim. Acta*, 300-302 (2000) 125.
- 342 – E.C. Constable, K.R. Seddon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 34
- 343 – E.C. Constable, J. Lewis, *Inorg. Chim. Acta*, 251 (1983) 70
- 344 – R.A. Leising, S.A. Kubow, M.R. Churchill, L.A. Buttrey, J.W. Ziller, K.J. Takeuchi, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1306.
- 345 – M. Heijden, P.M. van Vliet, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 3675.
- 346 – Hush, N. S.; *Inorg. Chem.*, 8 (1967) 391.
-