Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese, Caracterização e Reatividade
Química de Complexos de Cloro e Nitrosil de
trans-Tetrakispiridina de Rutênio”**

Ivy Calandreli

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade
de São Paulo, como parte das exigências para a
obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP
2009

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese, Caracterização e Reatividade
Química de Complexos de Cloro e Nitrosil de
trans-Tetrakispiridina de Rutênio”**

Ivy Calandreli

Prof. Dr. Elia Tfouni

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP
2009

*Ao DEUS da minha vida,
“Como são insondáveis seus juízos e impenetráveis
seus caminhos.”*

(Rm 11,33)

Contigo nada é impossível!

Obrigada por Tudo!

Aos meus pais, Clair e Nilcéia, que sempre me apoiaram e incentivaram em todos os momentos da minha vida. Pela dedicação e amor sempre presente.

Esta conquista também é de vocês!

“O verdadeiro amor nunca se desgasta. Quanto mais se dá mais se tem.”

Antonie de Saint-Exupéry

*Ao meu querido Fernando,
por todo incentivo, paciência, carinho e apoio nestes
últimos meses! Obrigada por ser tão positivo!!!*

*“O valor das coisas não está no tempo que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem. Por isso
existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e
pessoas incomparáveis.”*

Fernando Pessoa

*Ao Prof. Dr. Elia Tfouni, minha infinita gratidão pela
orientação de altíssima qualidade, tão importante para
minha formação e pela compreensão nos momentos
mais necessários.*

*“Ser professor é um privilégio. Ser professor é semear
em terreno sempre fértil e se encantar com a colheita.
Ser professor é ser condutor de almas e de sonhos, é
lapidar diamantes”*

Gabriel Chalita

Agradecimentos...

A toda minha família principalmente meus irmãos Flávia e Vitor; meus tios João, Alzira, Leda, Valdivino e Rosângela; aos meus primos Carla, Eduardo, Camilo, João, Lúcia, Agostinho, Rodrigo e Gabi, que de perto e/ou de longe nunca me faltaram com amizade e apoio. Em especial, a Maria Carolina, pela grande alegria que nos trouxe neste último ano.

“Na busca pela felicidade, procuramos algum tipo de solidez, tomamos refúgio na família...”

Lama Padma Samten

Às minhas amigas e irmãs de alma, Carol, Fá Pamplona, Fá Costa Cruz e Flávia “Minha eterna vizinha” que foi para o México e me deixou órfã de irmã (muita saudade), muito obrigada pelo carinho e a amizade sincera de tantos anos.

“Amigo é aquele que sabe tudo a seu respeito, e, mesmo assim, ainda gosta de você.”

Kim Habbard

Aos meus mais que queridos amigos: Allan, Beth, César, Chucky, Conceição, Danila, Daniela, Fernanda, Fernando Costa, Helén, Jarbas, Mariana, Mari, Magrão, o doido do Mário que está na Austrália, Mirian, Q., Rubão, Solange, Pe. Chicão, Pe. Marcos, Tia Ana, Will pela convivência agradável, pelas risadas, momentos de descontração, palavras amigas e amizade sincera.

“Quando os homens descobrirem o valor da amizade, a vida se tornará melhor, porque vale a pena sentir a felicidade de contar incondicionalmente com alguém”

Maria Helena Matarazzo

Agradecimentos Especiais...

À Prof^a. Dr^a. Zênis N. da Rocha da UFBA pela acolhida em Salvador, pelo auxílio científico e principalmente por sua amizade, a seus alunos Deni e Carlos, por me receberem tão bem em Salvador e a Isley e suas irmãs, por me acolherem em sua casa.

Ao Prof. Dr. Douglas W. Franco do IQSC da USP São Carlos e seu aluno Gustavo pelas observações científicas e experimentos de EPR.

Ao Prof. Dr. Roberto Santana da FCFRP pelas sugestões e amizade e seus alunos Mário, Fabiana e Renata.

Aos Prof. Dr. Herenilton P. Oliveira e Prof^a. Dr^a Sofia Nikolaou pelos conselhos científicos e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Glaico Chiericato por estar sempre pronto a tirar dúvidas e ajudar com os experimentos de eletroquímica.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos da IQ da USP São Paulo e seu aluno Rômulo pelos experimentos de Raman.

Aos meus amigos e companheiros de laboratórios: Aline, Anderson, Andressa, Bridget, Fábio Doro, Fábio Watanabe, Jeane, Kléber, Leandro, Leonardo, Marcel, Renata, Robson e Zanatto, em especial à Bruna e a Vânia, pelas discussões científicas, colaborações e principalmente pela amizade e apoio durante todo esse tempo

A todos os funcionários do Departamento de Química da FFCLRP, em especial à Mércia pelos experimentos de HPLC, ao Vinícius pelos

experimentos de ^1H RMN, à Lâmia, Bel, Sônia, André, Emerson, Jalmei, Maria, pela atenção e por toda ajuda quando necessária.

À Capes, CNPq e FAPESP pelo auxílio concedido.

E a todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

*“Nas coisas pequenas, mais que nas grandes, muitas vezes
reconhecemos o valor dos homens”.*

Autor desconhecido

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas as sínteses dos complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy), *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, isn e 4-acpy), *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂, *cis*-[RuCl₂(DMSO)₄], *trans*-[Ru(NO₂)₂(py)₄], *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄], *trans*-[RuCl(acn)(py)₄](PF₆) e do complexo reduzido *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I. Estes compostos foram submetidos a várias técnicas de caracterização como: análise elementar de CHN, espectroscopia de ¹H RMN, espectroscopia na região do UV-vis e IV, técnicas de eletroquímica e EPR. A análise elementar de CHN e os espectros de ¹H RMN se mostraram consistentes com as estruturas propostas, indicando a pureza destes compostos segundo estas técnicas. A caracterização por espectroscopia na região do UV-vis mostrou que os novos complexos apresentaram semelhança espectral com compostos semelhantes descritos na literatura. Entretanto, para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, isn e 4-acpy) e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O não se observa a banda entre 300-400 nm, comumente observada para tetraaminas de rutênio com o NO coordenado e nas bipyridinas de rutênio com o ligante nitrosilo. Os espectros de absorção na região do IV para os complexos nitrosilos apresentaram a banda da frequência de estiramento do NO (ν_{NO}) entre 1870 -1920 cm⁻¹, indicando o caráter nitrosênio do NO. O complexo reduzido *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I apresenta a banda de ν_{NO} em 1854 cm⁻¹ em acetonitrila, este valor está consistente com o deslocamento da banda de ν_{NO} observado durante a eletrólise para a redução de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺. A atribuição desta banda ao NO⁰ é reforçada pelo estudo de EPR, cujos espectros apresentaram um sinal característico de NO⁰ coordenado tanto para o complexo reduzido com iodo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I como para a solução eletrolisada de *trans*-

$[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$. Os estudos de eletroquímica para os complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{L})_4]$ (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy) apresentaram um processo de redução reversível, cujo E_f aumenta com o aumento da capacidade receptora de elétrons π do ligante L, $\text{py} < \text{isn} < 4\text{-acpy}$. O comportamento eletroquímico de *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})_4](\text{PF}_6)_2$ (L = py e 4-acpy), em acetonitrila, apresentou um processo de redução reversível atribuído a $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}\}^7$ e um processo irreversível atribuído a redução $\{\text{RuNO}\}^7/\{\text{RuNO}\}^8$. Após a redução do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ por eletrólise, em acetonitrila, foi observada a formação de *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{py})_4]$ para $E_{\text{aplicado}} = -0,535$ e $-1,435$ V *vs* Fc^+/Fc . Em menor proporção, foi observado também a formação de *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]^+$, produto da liberação de NO (mas somente quando $E_{\text{aplicado}} = -1,435$ V *vs* Fc^+/Fc). Em solução aquosa, os voltamogramas cíclicos do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ apresentaram três processos de redução. O primeiro processo é referente à redução $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}\}^7$, o segundo corresponde à redução $\{\text{RuNO}\}^7/\{\text{RuNO}\}^8$ e o terceiro processo envolve quatro elétrons convertendo o grupo nitrosil a amônia ($\text{NO}^- \rightarrow \text{NH}_3$). Durante a eletrólise, em solução aquosa, observou-se a formação de uma espécie a mais, além do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^+$. Possivelmente, esta espécie seja o complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_4]^+$ (ou *trans*- $[\text{RuCl}(\text{OH})(\text{py})_4]$, dependendo do pH) derivado da liberação de NO. A grande capacidade π -receptora dos ligantes piridínicos no plano equatorial dos complexos de rutênio, apresentados neste trabalho, se reflete em várias propriedades como: na energia da TCML, nos potenciais de redução e na acidez da água coordenada em *trans* ao NO do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_4]^{3+}$ ($\text{pK}_a < 1$) que aumenta consideravelmente em relação ao *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, ($\text{pK}_a = 3,1$).

Palavras-chave: Rutênio, Nitrosilo, Óxido Nítrico, Piridinas.

ABSTRACT

The complexes *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy), *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, isn e 4-acpy), *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂, *cis*-[RuCl₂(DMSO)₄], *trans*-[Ru(NO₂)₂(py)₄], *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄], *trans*-[RuCl(acn)(py)₄](PF₆) and the reduced complex *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I were synthesized. The compounds were analyzed and characterized by elemental analysis of CHN, ¹H NMR, UV-vis and IR spectroscopies, electrochemical techniques and EPR. The elemental analyses and ¹H NMR spectra were consistent with the proposed structures indicating the purity of the compounds, according to these techniques. The UV-vis spectra of the complexes are similar to those of related complexes. However, for *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, isn e 4-acpy) and *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, the band between 300-400 nm, usually seen in other nitrosyl ruthenium complexes spectra, as tetraamines and bipyridines complexes, was not observed. The IR spectra for nitrosyl complexes showed the stretching frequency band (ν_{NO}) between 1870 -1920 cm⁻¹, which is consistent with the nitrosonium character of these compounds. The reduced complex *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I shows a ν_{NO} band in 1854 cm⁻¹ (acetonitrile). This value is consistent with the ν_{NO} band shift observed during the *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ reduction electrolysis. The assignment of this band to NO⁰ is consistent with the EPR studies, whose spectra showed a NO⁰ coordinated signal for the reduced complex *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I and for the electrolyzed solution of *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺. The electrochemical studies for *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy) show a reversible reduction process assigned to Ru^{III}/Ru^{II}, whose E_f increases with the π-acceptor ability of the L ligand. In acetonitrile, the electrochemical behavior of *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py e 4-acpy), showed two reduction processes. The first is a reversible process

assigned to $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}\}^7$ and the second is an irreversible process assigned to $\{\text{RuNO}\}^7/\{\text{RuNO}\}^8$. The *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{py})_4]$ complex is formed during the reduction electrolysis of *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ in acetonitrile with $E_{\text{applied}} = -0,535$ and $-1,435$ V *vs* Fc^+/Fc . The *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4](\text{PF}_6)$ is also formed after the NO release (only $E_{\text{applied}} = -1,435$ V *vs* Fc^+/Fc). In aqueous solution, the *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ electrochemical behavior is different from that in acetonitrile. The cyclic voltammograms show three reduction processes. The first is a reversible process assigned to $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}\}^7$, the second is irreversible assigned to $\{\text{RuNO}\}^7/\{\text{RuNO}\}^8$ and the third is a $\text{NO}^- \rightarrow \text{NH}_3$ four electron reduction. The electrolysis in aqueous solution generated another specie besides *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^+$, which should be the *trans*- $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_4]^+$ (or *trans*- $[\text{RuCl}(\text{OH})(\text{py})_4]$, depending on the pH) following the NO release. The great π -acceptor ability of the L ligand in the ruthenium equatorial plane, presented in this work, reflects in many properties, such as: MLCT energy, reduction potential and the coordinated water acidity in *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_4]^{3+}$, ($\text{pK}_a < 1$), which increases substantially compared to *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$ (pK_a is 3,1).

Keywords: Ruthenium, Nitrosyl, Nitric Oxide, Pyridines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagrama de orbitais moleculares do NO.	2
Figura 2 – Estruturas de ressonância para a ligação metal-nitrosilo. ...	3
Figura 3 – Parâmetros obtidos em um voltamograma cíclico.	23
Figura 4 – Estruturas dos compostos: (A) <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄] ²⁺ , (B) <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄] ²⁺ , (C) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (4-acpy) ₄] e (D) <i>trans</i> -[RuCl(NO)(4-acpy) ₄] ²⁺ , (E) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (isn) ₄], (F) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (3-acpy) ₄].	37
Figura 5 – Espectro ¹ H RMN de uma gota de piridina livre em 0,75 mL de acetona-d ₆	40
Figura 6 – Espectro ¹ H RMN expandido de uma gota de piridina livre em 0,75 mL de acetona-d ₆	40
Figura 7 – Espectro ¹ H RMN para o complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ a 8,6 mg em 0,75 mL de acetona-d ₆	41
Figura 8 – Espectro ¹ H RMN expandido para o complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ ·3H ₂ O a 8,6 mg em 0,75 mL de acetona-d ₆	41
Figura 9 – Espectro ¹ H RMN para o complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O a 5,3 mg em 0,75 mL de D ₂ O.	42
Figura 10 – Espectro ¹ H RMN expandido para o complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](Cl) ₂ ·3H ₂ O a 5,3 mg em 0,75 mL de D ₂ O.	42
Figura 11 – Espectro ¹ H RMN para o complexo <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ a 7,8 mg em 0,75 mL de acetona-d ₆	43
Figura 12 – Espectro ¹ H RMN expandido para o complexo <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ a 7,8 mg em 0,75 mL de acetona-d ₆	43
Figura 13 – Espectro ¹ H RMN para o complexo <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄]Cl ₂ a 6,3 mg do composto em 0,75 mL de D ₂ O.	44
Figura 14 – Espectro ¹ H RMN expandido para o complexo <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄]Cl ₂ a 6,3 mg do composto em 0,75 mL de D ₂ O.	44
Figura 15 – Espectro ¹ H RMN de uma gota de 4-acetilpiridina livre em 0,75 mL de acetona-d ₆	45
Figura 16 – Espectro ¹ H RMN expandido de uma gota de 4-acetilpiridina livre em 0,75 mL de acetona-d ₆	45

Figura 17 – Espectro ^1H RMN para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 6,1 mg do composto em 0,75 mL de acetona- d_6 ...	46
Figura 18 – Espectro ^1H RMN expandido para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 6,1 mg do composto em 0,75 mL de acetona- d_6	46
Figura 19 – Espectro ^1H RMN para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 5,1 mg do composto em 0,75 mL de acetona- d_6 ...	47
Figura 20 – Espectro ^1H RMN expandido para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 5,1 mg do composto em 0,75 mL de acetona- d_6	47
Figura 21 – Espectro ^1H RMN de 5,0 mg de isonicotinamida livre em 0,75 mL de $\text{DMSO}-\text{d}_6$	48
Figura 22 – Espectro ^1H RMN expandido de 5,0 mg de isonicotinamida livre em 0,75 mL de $\text{DMSO}-\text{d}_6$	48
Figura 23 – Espectro ^1H RMN para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{isn})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 5,1 mg do composto em 0,75 mL de $\text{DMSO}-\text{d}_6$	49
Figura 24 – Espectro ^1H RMN expandido para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{isn})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 5,1 mg do composto em 0,75 mL de $\text{DMSO}-\text{d}_6$	49
Figura 25 – Espectro ^1H RMN de uma gota de 3-acetilpiridina livre em 0,75 mL de CDCl_3	50
Figura 26 – Espectro ^1H RMN expandido de uma gota de 3-acetilpiridina livre em 0,75 mL de CDCl_3	50
Figura 27 – Espectro ^1H RMN para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(3\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2$ a 4,8 mg do composto em 0,75 mL de CDCl_3	51
Figura 28 – Espectro ^1H RMN para o complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(3\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2$ a 4,8 mg do composto em 0,75 mL de CDCl_3	51
Figura 29 – Estrutura do complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ vista a longo do plano equatorial. ¹¹⁰	53
Figura 30 – Estruturas de ressonância para amidas primárias.....	56
Figura 31 – Estruturas de ressonância para a isonicotinamida.....	56
Figura 32 – Esquema dos orbitais moleculares formados da combinação de um orbital $\text{d}\pi$ do rutênio e o orbital π^* do ligante L.....	63

Figura 33 – Diagramas de orbital moleculares entre um orbital $d\pi$ do rutênio e um orbital π^* do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ ($\text{L} = \text{py}$ (a) e mpz (b)).	64
Figura 34 - Espectro do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ em solução de acetonitrila a $4,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	66
Figura 35 - Espectro do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{isn})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa a $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	66
Figura 36 - Espectro do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{isn})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em solução de acetonitrila a $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	67
Figura 37 - Espectro do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(4\text{-acpy})_4]$ em solução de acetonitrila a $2,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	67
Figura 38 - Espectro do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(3\text{-acpy})_4]$ em solução de acetonitrila a $2,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	68
Figura 39 - Espectro do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]\text{PF}_6$ em solução de acetonitrila a $4,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	70
Figura 40 - Espectro do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{py})_4]\text{PF}_6$ em solução de acetonitrila a $4,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	71
Figura 41 - Espectro do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ em solução de acetonitrila a $3,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ no espectro A e $9,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no espectro B.	73
Figura 42 - Espectro do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa a $4,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ no espectro A e $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ no espectro B.	74
Figura 43 - Espectro do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{isn})_4](\text{PF}_6)_2$ em solução de acetonitrila a $3,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (espectro A), espectro B é a ampliação da região de 300 a 600 nm.	74
Figura 44 - Espectro do composto <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NO})(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa a $3,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ no espectro A e $5,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ no espectro B.	75
Figura 45 – Espectro do <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ em solução de acetonitrila a $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	75
Figura 46 – Espectro do <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ em solução de acetonitrila a $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.	76
Figura 47 – Espectro do <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ em solução aquosa a $2,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.	76

Figura 48 – Espectro do <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ em solução aquosa 1,6 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	77
Figura 49 - Espectro do composto <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]I em solução de acetonitrila a 3,1 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ no espectro A e 1,8 x 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ no espectro B.	79
Figura 50 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl ₂ (py) ₄] obtido em pastilha de KBr.	83
Figura 51 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ obtido em pastilha de KBr.	83
Figura 52 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ obtido em pastilha de Nujol.	84
Figura 53 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O obtido em pastilha de KBr.....	84
Figura 54 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ obtido em pastilha de KBr.	85
Figura 55 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄]Cl ₂ obtido em pastilha de KBr.....	85
Figura 56 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl ₂ (4-acpy) ₄] obtido em pastilha de KBr.	86
Figura 57 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(4-acpy) ₄](PF ₆) ₂ ·2H ₂ O obtido em pastilha de KBr.....	86
Figura 58 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl ₂ (isn) ₄]·4H ₂ O obtido em pastilha de KBr.....	87
Figura 59 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(isn) ₄](PF ₆) ₂ obtido em pastilha de KBr.	87
Figura 60 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(isn) ₄](PF ₆) ₂ obtido em nujol.	88
Figura 61 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl ₂ (3-acpy) ₄] obtido em pastilha de KBr.	88
Figura 62 – Espectro na região do infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]I obtido em pastilha de KBr.	89
Figura 63 – Espectro na região dos harmônicos e da combinação de bandas de <i>trans</i> -[RuCl ₂ (py) ₄] (1), <i>trans</i> -[RuCl ₂ (4-acpy) ₄] (6), <i>trans</i> -[RuCl ₂ (isn) ₄]·4H ₂ O (8) e <i>trans</i> -[RuCl ₂ (3-acpy) ₄] (10).	91

- Figura 64** - Intervalos de frequências de estiramento na região do infravermelho para complexos metálicos nitrosilos na forma linear e angular (*bent*).⁶⁷ **93**
- Figura 65** - Espectro na região do infravermelho expandido na região da banda do ν_{NO} obtidos no estado sólido para os complexos: **96**
- Figura 66** - Espectro na região do infravermelho expandido na região da banda do ν_{NO} obtidos em solução: (2) *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, **97**
- Figura 67** - Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl₂(py)₄] a $1,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,1 mol L⁻¹ TEAHB); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,835 a +0,565 V *vs* Fc⁺/Fc. **102**
- Figura 68** - Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] a $1,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,1 mol L⁻¹ TEAHB); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,835 a +0,565 V *vs* Fc⁺/Fc. **103**
- Figura 69** - Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] a $1,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,1 mol L⁻¹ TEAHB); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,835 a +0,565 V *vs* Fc⁺/Fc. **103**
- Figura 70** - Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl₂(isn)₄].4H₂O a $1,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,1 mol L⁻¹ TEAHB); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,885 a +0,515 V *vs* Fc⁺/Fc. **104**
- Figura 71** - Relação entre I_{pa}/I_{pc} e a velocidade de varredura (ν) para os complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 3-acpy, 4-acpy). **108**
- Figura 72** - Voltamogramas cíclicos da 1^a e 2^a varredura do *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, 4-acpy, 3-acpy e isn). Para L = py, 4-acpy e 3-acpy, [complexo] = $1,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila e L = isn [complexo] = $1,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em DMSO, [TEAHB] = 0,1 mol L⁻¹; ν = 0,10 V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,900 a +0,565 V *vs* Fc⁺/Fc. **109**
- Figura 73** - Relação entre $I_p \cdot \nu^{1/2}$ e a velocidade de varredura (ν) para os complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 3-acpy, 4-acpy). **110**

- Figura 74** - Relação entre a intensidade de corrente e $v^{1/2}$ para os complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 3-acpy, 4-acpy). **111**
- Figura 75** - Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TEAHP); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -1,235 a +0,165 V *vs* Fc⁺/Fc. **115**
- Figura 76** - Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TEAHP); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,435 a +0,165 V *vs* Fc⁺/Fc. **116**
- Figura 77** - Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O a 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TEAHP); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -1,235 a +0,165 V *vs* Fc⁺/Fc. **116**
- Figura 78** - Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O a 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TEAHP); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,285 a +0,365 V *vs* Fc⁺/Fc. **117**
- Figura 79** - Relação entre I_{pa}/I_{pc} e a velocidade de varredura (v) para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, 4acpy). **120**
- Figura 80** - Relação entre a I_p.v^{1/2} e a velocidade de varredura (v) para complexos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, 4acpy). **121**
- Figura 81** - Voltamogramas cíclicos da 1^a e 5^a varredura do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TEAHP); v = 0,10 V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -1,635 a +0,565 V *vs* Fc⁺/Fc. **121**
- Figura 82** - Voltamogramas cíclicos de quatro varreduras do *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O a 1,4x10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TEAHP); v = 0,10 V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -1,20 a +0,565 V *vs* Fc⁺/Fc. **122**
- Figura 83** - Relação entre a intensidades de corrente (I_c) e v^{1/2} para complexos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, 4acpy). **122**

Figura 84 - Polarograma de pulso diferencial (sentido anódico e catódico) do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ de TBAHP; ν = 0,072 V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de +0,75 a -1,65 V *vs* Fc⁺/Fc..... **125**

Figura 85 - Alteração em função do tempo (até 4 min) do perfil espectral do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, em solução 0,10 mol L⁻¹ de TEAHB em acetonitrila após eletrólise em -0,10 V *vs* Ag/AgCl (-0,535 V *vs* Fc⁺/Fc), [Ru] = 2,1 x 10⁻³ mol L⁻¹.¹³⁹ **127**

Figura 86 - Alteração em função do tempo (a partir de 4 min) do perfil espectral do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ em solução 0,10 mol L⁻¹ de TEAHB em acetonitrila após eletrólise em -0,10 V *vs* Ag/AgCl (-0,535 V *vs* Fc⁺/Fc), [Ru] = 2,1 x 10⁻³ mol L⁻¹.¹³⁹..... **127**

Figura 87 - Espectro do composto *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ (em vermelho) sobreposto ao espectro obtido após a redução do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ (em preto)..... **129**

Figura 88 - Alteração da polarografia diferencial de pulso em função do tempo do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ em solução 0,10 mol L⁻¹ de TEAHB em acetonitrila após eletrólise em -0,535 V *vs* Fc⁺/Fc; ν = 0,020 mV s⁻¹; T = 25 °C, utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,585 a +1,265 V *vs* Fc⁺/Fc..... **130**

Figura 89 - Polarogramas de pulso diferencial para *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, eletrolisado (preto); *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺ (preto); e *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] (verde) em acetonitrila (0,1 mol L⁻¹ TEAHB); ν = 0,020 V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. **131**

Figura 90 - Alteração em função do tempo do perfil espectral do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a 10⁻³ mol L⁻¹ em solução 0,10 mol L⁻¹ de TEAHB em acetonitrila durante a eletrólise em -0,1 V *vs* Ag⁰ (-0,535 V *vs* Fc⁺/Fc).¹³⁹ **132**

Figura 91 - Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico do produto da eletrólise em E = -1,435 V *vs* Fc⁺/Fc, do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TBAHP; ν = 0,072 V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -1,625 V a +0,765 V *vs* Fc⁺/Fc. **133**

Figura 92 - Polarogramas de pulso diferencial no sentido catódico do produto da eletrólise em E = -1,435 V *vs* Fc⁺/Fc, do *trans*-

[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TBAHP; $\nu = 0,072$ V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -1,625 V a +0,765 V *vs* Fc⁺/Fc. 134

Figura 93 – Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico para *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, eletrolisado (preto); *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺ (preto); e *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] (verde) em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TBAHP); $\nu = 0,072$ V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. 135

Figura 94 – Polarogramas de pulso diferencial no sentido catódico para *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, eletrolisado (preto); *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺ (preto); e *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] (verde) em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TBAHP); $\nu = 0,072$ V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. 136

Figura 95 – Voltamogramas cíclicos da 1^a e 3^a varredura do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a 10^{-3} mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, $\mu = 0,20$ mol L⁻¹); $\nu = 0,10$ V s⁻¹; T = 25 °C; intervalo de +0,80 a -0,80 V *vs* Ag/AgCl, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.¹³⁹..... 139

Figura 96 – Voltamograma cíclico de cinco varreduras consecutivas do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, $\mu = 0,20$ mol L⁻¹); $\nu = 0,10$ V s⁻¹; T = 25 °C; intervalo de +1,3 a -0,050 V *vs* Ag/AgCl, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar..... 140

Figura 97 – Ciclo voltamograma da 1^a e 3^a varredura do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, $\mu = 0,20$ mol L⁻¹); $\nu = 0,10$ V s⁻¹; T = 25 °C; intervalo de +0,80 a -0,60 V *vs* Ag/AgCl, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. 140

Figura 98 – Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, $\mu = 0,20$ mol L⁻¹); T = 25 °C; intervalo de +0,80 a -0,80 V *vs* Ag/AgCl, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. 141

Figura 99 – Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10

mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, μ = 0,20 mol L⁻¹); T = 25 °C; intervalo de +0,8 a - 0,080 V *vs* Ag/AgCl, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. 142

Figura 100 - Relação entre I_{pa}/I_{pc} e a velocidade de varredura (ν) para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O. 143

Figura 101 - Relação entre a $I_p \cdot \nu^{1/2}$ e a velocidade de varredura (ν) para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O. 143

Figura 102 - Relação entre a intensidades de corrente (I_c) e $\nu^{1/2}$ para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O. 144

Figura 103 - Relação entre corrente (A) *vs* tempo (s) da eletrólise a potencial controlado de $E_{aplicado} = -0,70$ V *vs* Ag/AgCl do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, μ = 0,20 mol L⁻¹); T = 25 °C; utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar..... 145

Figura 104 - Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico e catódico do produto da eletrólise em $E = -0,10$ V *vs* Ag/AgCl, do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, μ = 0,20 mol L⁻¹); $\nu = 0,20$ V s⁻¹, T = 25 °C; utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado (na eletrólise) e carbono vítreo (polarografia); eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar..... 147

Figura 105 - Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico e catódico do produto da eletrólise em $E = -0,40$ V *vs* Ag/AgCl, do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, μ = 0,20 mol L⁻¹); $\nu = 0,20$ V s⁻¹, T = 25 °C; utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado (na eletrólise) e carbono vítreo (polarografia); eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar..... 147

Figura 106 - Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico e catódico do produto da eletrólise em $E = -0,80$ V *vs* Ag/AgCl, do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, μ = 0,20 mol L⁻¹); $\nu = 0,20$ V s⁻¹, T = 25 °C; utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado (na eletrólise) e carbono vítreo (polarografia); eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar..... 148

Figura 107 - Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em em CH₃COOH/CH₃COO⁻ (pH = 4,2); $\nu = 0,072$ V s⁻¹; T = 25 °C; °C;

utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. 149

Figura 108 – Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico do produto da eletrólise em $E = -1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em em CH₃COOH/CH₃COO⁻ (pH = 4,2); $\nu = 0,072 \text{ V s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $^{\circ}\text{C}$; utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado (na eletrólise) e carbono vítreo (polarografia); eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. 150

Figura 109 – Polarogramas de pulso diferencial no sentido catódico do produto da eletrólise em $E = -1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em em CH₃COOH/CH₃COO⁻ (pH = 4,2); $\nu = 0,072 \text{ V s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $^{\circ}\text{C}$; utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado (na eletrólise) e carbono vítreo (polarografia); eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. 150

Figura 110 - Espectro de EPR do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I obtido em solução de acetonitrila. 155

Figura 111 - Espectro de EPR do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I obtido no estado sólido. 156

Figura 112 - Espectro de EPR da solução eletrolisada do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ obtido em acetonitrila. 156

Figura 113 - Espectro na região do infravermelho obtido antes e após eletrólise com carga correspondente a 1 elétron para o *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆) a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{aplicado}} = -0,535 \text{ V vs Fc}^{+}/\text{Fc}$, em acetonitrila ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$ TBAHP; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; eletrodo de trabalho: rede de platina; eletrodo de referência: Ag/AgCl; eletrodo auxiliar: platina. 158

Figura 114 - Espectro na região do infravermelho obtido antes e após eletrólise com carga correspondente a 1 elétron para o *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆) a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{aplicado}} = -1,435 \text{ V vs Fc}^{+}/\text{Fc}$, em acetonitrila ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$ TBAHP; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; eletrodo de trabalho: rede de platina; eletrodo de referência: Ag/AgCl; eletrodo auxiliar: platina. 159

LISTAS DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Rota sintética para a obtenção das tetrakispiridinas de rutênio. **13**

Esquema 2 – Reações envolvidas nos processos eletroquímicos da eletrólise em acetonitrila. **137**

Esquema 3 – Reações envolvidas nos processos eletroquímicos da eletrólise em solução aquosa..... **153**

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	22
Equação 2	110
Equação 3 – Correlação de Lever usado para soluções em acetonitrila.	113
Equação 4 - Correlação de Lever usado para soluções aquosas.....	114
Equação 5	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características do NO ⁺ , NO e NO ⁻	2
Tabela 2 – Reagentes e solventes.	8
Tabela 3 - Dados obtidos da análise elementar.	34
Tabela 4 - Dados obtidos dos espectros de ¹ H RMN.	38
Tabela 5 - Dados espectroscópicos na região do UV-vis dos <i>trans</i> -Ru complexos.	60
Tabela 6 – Atribuição das bandas na região do infravermelho para o complexos: (1) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (py) ₄], (2) <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ , (3) <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O, (4) <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ , (5) <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄]Cl ₂ , (6) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (4-acpy) ₄], (7) <i>trans</i> -[RuCl(NO)(4-acpy) ₄](PF ₆) ₂ ·2H ₂ O, (8) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (isn) ₄]·4H ₂ O, (9) <i>trans</i> -[RuCl(NO)(isn) ₄](PF ₆) ₂ , (10) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (3-acpy) ₄], (11) <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂	81
Tabela 7 - ν _{NO} (cm ⁻¹) em vários meios.....	94
Tabela 8 – Parâmetros eletroquímicos para os compostos <i>trans</i> -[RuCl ₂ (py) ₄] (L = py, 4-acpy, 3-acpy e isn).	106
Tabela 9 – E _f para os complexos <i>trans</i> -[RuCl ₂ (L) ₄] (L = py, isn, 3-acpy, 4-acpy) e complexos relacionados.	112
Tabela 10 – Parâmetros eletroquímicos do par de picos 1a/1c para os compostos <i>trans</i> -[RuCl(NO)(L) ₄](PF ₆) ₂ (L = py, 4-acpy) e <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O.....	118
Tabela 11 – Parâmetros eletroquímicos do par de picos 2a/2c para os compostos <i>trans</i> -[RuCl(NO)(L) ₄](PF ₆) ₂	119
Tabela 12 – E _f para os complexos <i>trans</i> -[RuCl(NO)(L) ₄](PF ₆) ₂ (L = py, 4-acpy) e complexos relacionados.....	124
Tabela 13 – Dados de EPR para complexo com NO ⁰	159
Tabela 14 - Valores de pK _a para a água coordenada em alguns complexos de Ru.	162

Lista de Abreviaturas

py	Piridina
isn	Isonicotinamida
4-acpy	4-acetilpiridina
3-acpy	3-acetilpiridina
bpy	2,2'-bipiridina
dmsO	Dimetilssulfóxido
acn	Acetonitrila
imN	N-imidazol
L-hist	L-histidina
4-pic	4-picolina
nic	Nicotinamida
pz	Pirazina
imC	C-imidazol
P(OEt) ₃	Trietilfosfito
cyclam	1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano
depe	1,2-bis(dietilfosfina)etano
PhCN	Benzonitrila
4-Etpy	4-etilpiridina
1-MeIm	1-metilimidazol
mpz	Metilpirazinio
py-X	Piridina Substituída
UV-vis	Ultravioleta-visível
δ	Deslocamento Químico (ppm)
J	Constante de Acoplamento (Hz)
IV	Infravermelho
ϵ	Coeficiente de Absortividade Molar ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)
λ	Comprimento de Onda (nm)
IL	Intraligante
CL	Campo Ligante

TCML	Transição de Carga do Metal para o Ligante
OM	Orbital Molecular
TBAHP	Hexafluorofosfato de Tetrabutílamônio
TEAHB	Tetrafluoroborato de Tetraetilamônio
ν	Velocidade de Varredura (mV.s^{-1})
νS	versus
$E_{1/2}$	Potencial Formal, $(E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$
E_{pa}	Potencial de Oxidação
E_{pc}	Potencial de Redução
E_{sp}	Potencial de Inversão
ΔE	$E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$
ES	Eletrólito de Suporte
TFMS	Trifluorometoxissilano

ÍNDICE

I - INTRODUÇÃO	1
I – 1. Importância Biológica do NO	1
I – 3. A Molécula de NO.	2
I – 3. Metais de Transição com NO	3
I – 4. Complexos Nitrosilos de Rutênio	4
II – OBJETIVOS	7
III - PARTE EXPERIMENTAL	8
III – 1. Reagentes e Solventes	8
III – 2. Purificação de Reagentes e Solventes	10
III – 3. Amálgama de Zinco	11
III – 4. Solução de Crômio(III)	11
III – 5. Linha de Argônio	12
III – 6. Síntese dos Complexos	13
III – 6. 1. <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dmsO) ₄]	14
III – 6. 2. <i>trans</i> -[RuCl ₂ (py) ₄]	14
III – 6. 3. <i>trans</i> -[Ru(NO ₂) ₂ (py) ₄]	14
III – 6. 4. <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂	15
III – 6. 5. <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ · 3H ₂ O	15
III – 6. 6. <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂	16
III – 6. 7. <i>trans</i> -[Ru(OH)(NO)(py) ₄]Cl ₂	16
III – 6. 8. <i>trans</i> -[RuCl ₂ (isn) ₄] · 4H ₂ O	16
III – 6. 9. <i>trans</i> -[RuCl(NO)(isn) ₄](PF ₆) ₂	17
III – 6. 10. [N-(C ₄ H ₉) ₄]I	17
III – 6. 11. <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]I	18
III – 6. 12. <i>trans</i> -[RuCl ₂ (4-acpy) ₄]	18
III – 6. 13. <i>trans</i> -[RuCl(NO)(4-acpy) ₄](PF ₆) ₂ · 2H ₂ O	18

III – 6. 14. <i>trans</i> -[RuCl ₂ (3-acpy) ₄]	19
III – 6. 15. <i>trans</i> -[RuCl(NO ₂)(py) ₄]	19
III – 6. 16. <i>trans</i> -[RuCl(acn)(py) ₄]PF ₆	20
III – 7. Equipamentos e Métodos Utilizados	21
IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
IV – 1. Sínteses	25
IV – 2. Análise Elementar	34
IV – 3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, ¹H RMN.	36
IV – 4. Espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e visível (UV-vis)	60
IV – 5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.	80
IV – 6. Estudo Eletroquímico	102
Complexos <i>trans</i> -[RuCl ₂ (L) ₄] (L = py, isn, 3-acpy e 4-acpy)	102
Complexos <i>trans</i> -[RuCl(NO)(L) ₄] (L = py e 4-acpy)	115
IV – 7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons, EPR.	154
IV – 8. Estudos de pK_a.	161
V – CONSIDERAÇÕES FINAIS	163
IV – BIBLIOGRAFIA	167

I - INTRODUÇÃO

A descoberta de que o óxido nítrico (NO) está envolvido em vários processos fisiológicos e patológicos¹ deu início a muitas investigações envolvendo nitrosilos complexos, em solução ou em matrizes, abrangendo desde aspectos químicos e fotoquímico a atividade biológica.²⁻⁴⁹

I – 1. Importância Biológica do NO

Por muito tempo, o óxido nítrico (monóxido de nitrogênio, NO) era considerado uma preocupação por pertencer a uma família de poluentes ambientais e carcinógenos potenciais.⁵⁰

Na década de 1980, foi descoberto que o NO é produzido em células de mamíferos.⁵¹⁻⁵⁴ Esta produção endógena do NO media vários processos fisiológicos, entre eles: regulação das funções cardiovasculares; sinalização de transdução no sistema nervoso central e periférico, é parte integral na resposta do sistema imunológico associado com macrófagos e ativação de neutrófilos; regulação das funções mitocondriais; dentre outras.^{1, 53, 55-59} Paradoxalmente, o NO está associado também a diversas doenças severas incluindo câncer, aneurisma cerebral, diabetes, hipertensão, arteriosclerose e muitas doenças degenerativas.^{1, 58, 60-63}

Uma das interações mais comuns do NO em sistemas biológicos envolve a complexação do NO com um metal em proteínas como: hemoglobina e mioglobina. Em condições biológicas, complexos nitrosilos podem liberar NO ou nitroxila (HNO) ou pode atuar como agente nitrosilante através da doação de NO⁺.^{58, 64-66} A forma em que o NO atua no organismo tem implicação direta no tratamento de doenças e no desenvolvimento de complexos metálicos que possam atuar como doadores ou captadores de NO com finalidade terapêutica.^{2-4, 19, 22, 26, 32, 37, 40, 41, 48, 67-73}

I – 3. A Molécula de NO.

O NO é uma molécula diatômica, simples e possui uma química fascinante e única. Possui um elétron desemparelhado em um orbital de caráter antiligante (Figura 1) que imprime suas características particulares. A natureza radicalar do NO é evidenciada por suas habilidades de reagir com outras espécies que possuem elétrons desemparelhados como o O₂, o superóxido (O₂^{·-}) e outros radicais ^{1, 67, 74, 75}.

Figura 1 – Diagrama de orbitais moleculares do NO.

As reações mais simples do NO são aquelas que envolvem a remoção do elétron do orbital π^* (oxidação), formando a espécie nitrosônio (NO⁺) ou a adição de um elétron a este orbital (redução), formando a espécie nitróxido (NO⁻). A oxidação resulta no fortalecimento da ligação N-O e a redução resulta no enfraquecimento da ligação N-O (Tabela 1) ⁴¹.

Tabela 1 – Características do NO⁺, NO e NO⁻.

	NO ⁺	NO	NO ⁻
Distância (Å) N-O	1,06	1,15	1,26
Ordem de Ligação	3	2,5	2
ν_{NO} (cm⁻¹)	2377	1875	1470

I – 3. Metais de Transição com NO

O NO é capaz de se ligar a vários metais de transição e a química de coordenação vem estudando, extensivamente, complexos metálicos com o NO coordenado.^{1, 67}

A princípio, o ligante NO se liga ao metal (M) pelo átomo de nitrogênio (M-N-O). Em complexos contendo o ângulo de ligação M-N-O linear (180°), o ligante NO tem sido considerado como NO⁺ (ligante nitrosilo) e NO⁻ para M-N-O angular (140-120°).^{41, 76} A ligação M-NO deve resultar na estabilização do NO (radical no seu estado fundamental). Esta estabilização é alcançada pelo deslocamento da densidade eletrônica ou para o centro metálico ou para o ligante NO, resultando em espécies NO⁺ ou NO⁻. É a localização desta densidade eletrônica que prediz o ângulo da ligação M-N-O. Quando se aplica a teoria de valência ao arranjo M-N-O é conveniente considerar que grupo NO⁺ assuma uma hibridização sp. As formas de ressonância que contribuem para uma ligação linear para M-NO estão representadas na Figura 2.⁴¹

Figura 2 – Estruturas de ressonância para a ligação metal-nitrosilo.

A atribuição dos estados de oxidação formais ao metal e ao NO, embora tenham sido úteis e auxiliado na compreensão da reatividade do NO coordenado, e ainda prevaleçam, não consideram a natureza covalente da ligação M-NO e não explicam completamente os aspectos singulares da interação metal-nitrosilo.⁴¹ Em reconhecimento da natureza covalente da interação M-N-O e da dificuldade de se atribuir os estados formais de oxidação ao metal e ao NO, Enemark e Feltham, propuseram, já em 1974, um formalismo que trata o metal-nitrosilo como uma unidade ({MNO}), a qual é perturbada pelo campo imposto pelos outros ligantes ligados no metal.⁷⁶ Esta notação é representada por {RuNO}ⁿ, onde n é o número de

elétrons no orbital d do metal, quando o ligante nitrosilo é formalmente $\text{N}\equiv\text{O}^+$.⁷⁶ O NO^+ tem preferência por sistemas M(II) (d^6 , baixo spin), como o rutênio(II). Nestes sistemas, o centro metálico dispõe de densidade eletrônica suficiente para permitir uma interação de natureza π com orbitais de simetria e energia adequadas do ligante, como os orbitais π^* do NO .⁷⁷ Então, para complexos nitrosilos de rutênio(II), as espécies representadas por suas cargas formais $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+$, $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^0$ e $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^-$ podem ser descritas como $\{\text{RuNO}\}^6$, $\{\text{RuNO}\}^7$ e $\{\text{RuNO}\}^8$, segundo a notação proposta por Enemark e Feltham, respectivamente.

I – 4. Complexos Nitrosilos de Rutênio

As reatividades químicas e fotoquímicas e as propriedades doadoras de NO de complexos de rutênio, tais como: $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{n+}$ ($\text{L} = \text{NH}_3$, 2 , OH^- , 2 , Cl^- , 2 , H_2O , 2 , trietilfosfita ($\text{P}(\text{OEt})_3$), 2 , isonicotinamida (isn), 2 , nicotinamida (nic), 2 , 4-picolina (4-pic), 2 , piridina (py), 2 , 4-cloropiridina (4-Clpy), 2 , pirazina (pz), 2 , 4-acetilpiridina (4-acpy), 2 , N-imidazol (imN), 2 , C-imidazol (imC), ⁷⁸, 1-metilimidazol (MeImN), ³⁹ e L-histidina (Lhist), 2), $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{depe})]^{2+}$ (depe = 1,2-bis(dietilfosfina)etano), 2 , $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})]^{2+}$ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano), 2 , 3 , $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{cyclen})(\text{H}_2\text{O})]^+$ (cyclen = 1,4,7,10-tetraazacyclododecane), 3 , $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(1-(3\text{-propylammonium})\text{cyclam})]^{3+}$, 3 , $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{L})(\text{imcyclen})]^{n+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, H_2O , OH^- ; imcyclen = 1,4,7,10-tetraazaciclododeceno), 3 , $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{L}]^{n+}$ (terpy = 2,2':6,2'-terpiridina, $\text{L} = \text{Cl}^-$, 2,2'-bipiridina (bpy), quinonadiimina, o-fenilenodiamina, ácido 3,4-diiminobenzóico)³³, $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{L}(\text{bpy})]^{2+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, py, 4-acpy, 4-pic, pz), ⁷⁹, ⁸⁰, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{salen})(\text{L})(\text{NO})]^n$ [$\text{L} = \text{Cl}^-$, H_2O], ¹², ¹³, ⁸¹; $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{dimetilglyoximato})_2\text{Cl}]$, ⁸², ⁸³, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{pc})]^{2+}$ (pc = ftalocianina)¹⁶ têm sido investigados em solução e também em materiais ¹⁷, ¹⁹, ²⁰, ²⁴, ⁷⁰, ⁸¹, ⁸⁴⁻⁸⁶. Estes complexos liberam NO após serem irradiados

com luz e/ou por redução química ou eletroquímica, e seus potenciais de redução, os quais podem ser ajustados pela escolha adequada dos coligantes, encontram-se na faixa de -0,3 a +0,90 V *vs* NHE^{2, 3, 80}, são acessíveis biologicamente.

A velocidade de liberação do NO⁰ após a redução de {RuNO}⁶ varia significativamente com a mudança dos ligantes em *trans* ao NO, nas tetraaminas, de 0,019 s⁻¹ em *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(MeImC)]²⁺ até 4 s⁻¹ em *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(imC)]²⁺.^{39, 78} Mudando-se o plano equatorial, de quatro aminas para um cyclam (ligante macrocíclico tetradentado), o *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺ libera NO⁰ lentamente, com k-NO de 6,1 x 10⁻⁴ s⁻¹.^{2, 3} Estes resultados mostram a possibilidade de controle da liberação do NO substituindo o ligante em *trans* ao NO e até mesmo com uma mudança no plano equatorial.

Os complexos polipiridínicos de rutênio com o ligante NO são focos de muitos estudos, principalmente por apresentarem atividade fotoquímica.^{29, 33, 71, 73, 79, 80, 87-95} As limitações estruturais impostas pela geometria *cis* destes complexos levou à preparação de complexos de estrutura *trans*. Entretanto, os sistemas *trans* de bipyridinas apresentaram baixa estabilidade química e fotoquímica quando comparados com os sistemas *cis*.⁹¹ É interessante, portanto, investigar outros compostos de rutênio de conformação *trans* que possam apresentar propriedades semelhantes ao dos complexos polipiridínicos de rutênio, como a tetrakispiridina de rutênio com NO. O *trans*-[Ru(NO)Cl(L)₄]²⁺ é um composto estável e seus estudos de eletroquímica apresentam potenciais de redução menos positivos que complexos análogos com bipyridinas, porém, mais positivos que as tetraaminas análogas², cyclam³ e cyclen³. Complexos nitrosilos com altos potenciais de redução podem ser biologicamente importantes. Por este ponto de vista, é interessante estender os estudos das propriedades dos complexos *trans*-[Ru(NO)Cl(L)₄]²⁺ incluindo outros ligantes piridínicos, como: isn e 4-acpy, no plano equatorial para investigar o efeito da habilidade π-receptora destes ligantes principalmente no que tange ao NO.

Vários complexos de rutênio demonstraram atividades antioxidante em sistemas biológicos, tais como: $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{catecol})]^+$ ⁹⁶, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{nicH})_4]$ (nicH = ácido nicotínico) ⁹⁷, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{inicH})_4]$ (inicH = ácido isonicotínico) ⁹⁷ e mais recentemente o *cis*- $[\text{Ru}(\text{cyclen})(4\text{-NCpyH}^+)_2](\text{BF}_4)_4$ ⁹⁸ e *cis*- $[\text{Ru}(\text{cyclen})(\text{phen})](\text{BF}_4)_2$ (cyclen = 1,4,7,10-tetraazociclododecano; 4-NCpyH⁺ = cianopiridínio e phen = fenantrolina) ⁹⁸.

Assim como os complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{nicH})_4]$ e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{inicH})_4]$, que apresentam potencial antioxidante em meio fisiológico, outras tetrakispiridinas de rutênio devem ser bons candidatos a agentes antioxidantes em meio fisiológico pois se espera que os potenciais de redução sejam adequados para tal finalidade.

II – OBJETIVOS

Procurando ampliar a compreensão sobre a influência dos ligantes no plano equatorial de nitrosilos complexos de rutênio tendo em vista a liberação de NO de forma controlada via redução química, eletroquímica e/ou fotoquímica, é de interesse estudar os complexos do tipo *trans*-[RuCl(NO)L₄]ⁿ⁺, L = piridina (py), 4-acetilpiridina (4-acpy) e isonicotinamida (isn), onde L é um ligante forte receptor de elétrons π e seus precursores *trans*-[RuCl₂L₄], L = py, 4-acpy, 3acpy e isn. Este projeto tem como objetivo prosseguir com os estudos da influência do plano equatorial sobre a reatividade química, eletroquímica e fotoquímica destes complexos em particular no que tange ao óxido nítrico coordenado.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III – 1. Reagentes e Solventes

Encontram-se abaixo (Tabela 2) os principais reagentes e solventes utilizados e suas procedências.

Tabela 2 – Reagentes e solventes.

Reagentes	% de Pureza	Procedência
Acetona	Grau Analítico	Synth Vetec
Acetonitrila	Grau HPLC	Vetec
Dimetilsulfóxido	99,9%	Acros
Piridina	Grau Analítico	Vetec
Isonicotinamida	99%	Acros
4-Acetilpiridina	97%	Acros
3-Acetilpiridina	98%	Aldrich
Ácido Iodídrico	56%	Merck
Hidróxido de Tetrabutylamônio	20% em água	Merck
Azida de Sódio	99% extra pura	Acros
Sulfato de Sódio Anidro	Grau Analítico	Carlo Erba
Nitrito de Sódio	Grau Analítico	Acros
Hexafluorofosfato de Amônia	95+%	Aldrich
Tetrafluoroborato de Tetraetilamônio	Grau Analítico	Acros
Ferroceno	98%	Aldrich
Pentóxido de Difósforo	Grau Analítico	Vetec
Ácido Perclórico	70%	Aldrich

continuação Tabela 2

Reagentes	% de Pureza	Procedência
Cloreto de Potássio	Grau Analítico	Baker Analyzed
Ácido Clorídrico Concentrado	Grau Analítico	Chemco Synth
Cloreto de Tetrabutylamônio hidratado	98%	Aldrich
Cloreto de Rutênio(III) n-hidratado	%Ru 42,98	Aldrich
Dicromato de Potássio	Grau Analítico	Synth
Zinco (granulado)	99%	Aldrich
Cloreto de Mercúrio(II)	Grau Analítico	Quimis
Peróxido de Hidrogênio	30%	Chemco
Ácido Nítrico	50%	Imbralab
Argônio	98%	Air Liquid
Etanol	Grau Analítico	Synth
Diclorometano	Grau Analítico	Synth
Hidróxido de Sódio	Grau Analítico	Panreac
Ácido Trifluoroacético	99%	Aldrich
KBr	Espectroscópico	Vetec

III – 2. Purificação de Reagentes e Solventes

Dimetilsulfóxido (DMSO), Piridina, 4-Acetilpirina, 3-Acetilpirina

Estes reagentes foram destilados a pressão reduzida e estocados.

Ferroceno

Este composto foi purificado por sublimação.

Isonicotinamida

2,0 g ($1,6 \times 10^{-2}$ mol) de isonicotinamida foram dissolvidos em 6,0 mL de água quente. Adicionou-se aproximadamente 0,20 g de carvão ativo e filtrou-se a quente. O filtrado foi resfriado e levado para geladeira por 2 horas. Os cristais foram recolhidos por filtração e lavados com etanol e éter e secados a vácuo. A massa obtida foi de aproximadamente 1,6 g ($1,3 \times 10^{-2}$ mol). Rendimento: 81%.

Hexafluorofosfato de tetraetilamônio ([N(n-C₂H₅)₄]PF₆)

Este sal foi purificado usando o extrator soxhlet, acetato de etila como solvente e deixado em refluxo por 72 horas. Os cristais formados foram recolhidos por filtração a vácuo.

Acetonitrila

Este solvente foi tratado agitando-o com uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, seguido por lavagens sucessivas de água, solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e água. Após a secagem com Na₂SO₄, o solvente foi destilado com P₂O₅, que além de remover a água, desidrata qualquer amida a nitrila. O solvente foi estocado em frasco contendo peneira molecular ativada a 400 °C por 2 horas.⁹⁹

Solventes orgânicos, como metanol, acetona, diclorometano, e os demais reagentes foram utilizados conforme recebidos.

III – 3. Amálgama de Zinco

O amálgama de zinco foi utilizado na forma granulada com o objetivo de facilitar o borbulhamento de argônio na solução contendo o íon a ser reduzido (Cr^{3+}) e na redução do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$. A sua preparação foi feita através da lavagem das pastilhas de zinco com ácido nítrico 50% e em seguida com água. Posteriormente, adicionou-se uma solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e uma solução saturada de cloreto de mercúrio(II). Após alguns minutos, separou-se a solução do amálgama e este foi lavado com água bidestilada e secado ao ar.

III – 4. Solução de Crômio(III)

Dicromato de potássio (18,5 g) foi dissolvido em 150 mL de ácido perclórico 50%. Resfriou-se essa solução em banho de gelo e adicionaram-se, gota a gota, 125 mL de peróxido de hidrogênio 30%, sob agitação. Terminada a reação, a solução resultante foi deixada em aquecimento por 3 horas para eliminar o excesso de peróxido de hidrogênio. Em seguida, a solução foi resfriada e mantida na geladeira durante uma noite. O precipitado branco (KClO_4) foi removido por filtração em funil de placa sinterizada e uma camada de celite para reter todo este sal. O filtrado foi diluído a 500 mL, resultando em uma solução aproximadamente $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de perclorato de crômio(III). Através da redução dessa solução com amálgama de zinco, sob atmosfera de argônio, obteve-se uma solução de perclorato de crômio(II) a qual foi usada na linha de argônio.

III – 5. Linha de Argônio

Argônio é utilizado para a execução das experiências com compostos de rutênio(II) em atmosfera isenta de oxigênio. O argônio passa por um frasco lavador contendo solução de crômio(II) em HClO_4 1 mol L^{-1} . A solução do íon hexaaquacrômio(II) (azul celeste) pode ser obtida por redução da correspondente solução do hexaaquacrômio(III) cuja coloração é azul escuro. A espécie $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ é um forte agente redutor e é usada para eliminar oxigênio no processo de purificação de argônio para uso de atmosfera inerte (equação 1).

III – 6. Síntese dos Complexos

O fluxograma abaixo descreve todas as rotas de síntese utilizadas na obtenção dos complexos citados neste relatório. (Esquema 1)

Esquema 1 – Rota sintética para a obtenção das tetrakispiridinas de rutênio.

III – 6. 1. cis-[RuCl₂(dmsO)₄]

Esse complexo foi sintetizado segundo o método descrito na literatura¹⁰⁰, com algumas modificações.

Foram adicionados 3,0 g ($1,3 \times 10^{-2}$ mol) de RuCl₃.nH₂O em 15 mL de DMSO e a mistura foi refluxada por exatamente cinco minutos. Transferiu-se a mistura para um béquer contendo 100 mL de etanol e evaporou-se, por aquecimento, até um volume de aproximadamente 15 mL. A mistura foi resfriada até a temperatura ambiente, com posterior adição de 40 mL de etanol. Observou-se a precipitação de um sólido amarelo que foi separado por filtração, lavado com acetona e secado a vácuo. A massa obtida foi de 5,1 g ($1,1 \times 10^{-3}$ mol). Rendimento: 81 %.

III – 6. 2. trans-[RuCl₂(py)₄]

A síntese foi feita segundo o método descrito na literatura¹⁰¹, com algumas modificações.

3,0 g ($6,2 \times 10^{-3}$ mol) de *cis*-[RuCl₂(dmsO)₄] foram adicionados a 40 mL de piridina e a mistura foi refluxada por 3 horas. O volume foi reduzido a cerca de aproximadamente 10% do volume inicial. Depois de resfriar a mistura à temperatura ambiente, foram adicionados 10 mL de água. O sólido alaranjado foi separado por filtração, lavado com etanol e água e secado a vácuo. A massa obtida foi de 2,6 g ($5,4 \times 10^{-3}$ mol). Rendimento: 87 %.

III – 6. 3. trans-[Ru(NO₂)₂(py)₄]

A síntese foi realizada segundo o método descrito na literatura¹⁰².

Em uma solução de 2,0 g ($4,1 \times 10^{-3}$ mol) de *trans*-[RuCl₂(py)₄] em 50 mL de piridina foi adicionada uma solução de 1,1 g ($1,6 \times 10^{-1}$ mol) de NaNO₂ em 40 mL de água. A mistura foi aquecida sob refluxo por 15

minutos. A solução alaranjada foi concentrada em um sistema de vácuo até alguns mililitros de piridina. 70 mL de água foram adicionados, ocorrendo a formação de um sólido amarelo, o qual foi separado por filtração, lavado com água e secado a vácuo. A massa obtida foi de 0,97 g ($1,3 \times 10^{-3}$ mol). Rendimento: 42 %.

III – 6. 4. *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂

A síntese foi feita segundo o método descrito na literatura¹⁰².

Em um balão contendo 7 mL de HCl concentrado foram adicionados 0,45 g ($9,0 \times 10^{-4}$ mol) de *trans*-[Ru(NO₂)₂(py)₄] e a mistura foi aquecida sob refluxo durante 30 minutos. A solução alaranjada foi resfriada a temperatura ambiente e adicionou-se uma solução aquosa saturada de NH₄(PF₆) (S = 1 mg/mL). Observou-se a formação de um sólido alaranjado que foi separado por filtração, lavado com água e secado a vácuo. Este complexo foi purificado por recristalização em acetonitrila. A massa obtida foi de 0,58 g ($7,5 \times 10^{-4}$ mol). Rendimento: 85 %.

III – 6. 5. *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O

Adicionaram-se 0,35 g ($4,4 \times 10^{-4}$ mol) de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a 3 mL de acetonitrila. Após a dissolução do complexo adicionou-se uma solução de 2,4 g ($1,0 \times 10^{-2}$ mol) de cloreto de tetrabutylamônio em 3,5 mL de acetonitrila. Observou-se a formação de um sólido alaranjado que foi separado por filtração, lavado com acetonitrila e secado a vácuo. Este complexo foi purificado por recristalização. O sólido foi dissolvido em água e depois gotas de acetona foram adicionadas à solução até a formação do sólido. O complexo foi recuperado por filtração, lavado com acetona e secado a vácuo. A massa obtida foi de 0,14 g ($2,3 \times 10^{-4}$ mol). Rendimento: 52 %.

III – 6. 6. trans-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂

Em um béquer de 25 mL foram adicionados 0,60 g ($1,2 \times 10^{-3}$ mol) de *trans*-[Ru(NO₂)₂(py)₄] em 2 mL de solução 1,5 mol L⁻¹ de CF₃COOH. A mistura permaneceu em agitação sem aquecimento até não haver mais dissolução do complexo, a qual se deu por volta de 12 minutos. Esta mistura foi filtrada e ao filtrado foi adicionada uma solução saturada de NH₄(PF₆) (S = 1 mg/mL). Observou-se a formação de um sólido amarelo ouro que foi separado por filtração, lavado com água gelada e secado a vácuo na presença de P₂O₅. Este complexo foi purificado por recristalização. O sólido foi dissolvido em acetonitrila e depois gotas de água foram adicionadas à solução até a formação do sólido. O complexo foi recuperado por filtração, lavado com acetona e secado a vácuo. A massa obtida foi de 0,59 g ($7,8 \times 10^{-4}$ mol). Rendimento: 66 %.

III – 6. 7. trans-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂

Em um béquer de 25 mL foram adicionados 0,20 g ($2,6 \times 10^{-4}$ mol) de *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂ em 2 mL acetonitrila. Após a dissolução do complexo adicionou-se uma solução saturada de cloreto de tetrabutilamônio em acetonitrila. Observou-se a formação de um sólido amarelo ouro que foi separado por filtração, lavado com acetonitrila e secado a vácuo. Este complexo foi purificado por recristalização. O sólido foi dissolvido em água e depois gotas de acetona foram adicionadas à solução até a formação do sólido. A massa obtida foi de 0,10 g ($1,9 \times 10^{-4}$ mol). Rendimento: 72%.

III – 6. 8. trans-[RuCl₂(isn)₄].4H₂O

A síntese foi realizada segundo o método descrito na literatura, com modificações.¹⁰³

Em um balão contendo 40 mL de água desionizada foram dissolvidos 2,0 g ($1,6 \times 10^{-2}$ mol) de isonicotinamida e 1,0 g ($2,1 \times 10^{-3}$ mol) de $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$. Esta mistura foi aquecida e deixada em refluxo por 3 horas. O solvente foi evaporado até o aparecimento de precipitado e deixado na geladeira por uma noite. O precipitado foi coletado por filtração, lavado com água gelada e secado a vácuo na presença de P_2O_5 . A massa obtida foi aproximadamente 1,1 g ($1,6 \times 10^{-3}$ mol). Rendimento: 79%.

III – 6. 9. *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{isn})_4](\text{PF}_6)_2$

A síntese foi realizada segundo o método descrito na literatura, com modificações.¹⁰³

Em um bquer contendo 100 mL de água foram adicionados 0,20 g ($3,0 \times 10^{-4}$ mol) de *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{isn})_4]$ e aqueceu-se até 60 °C para solubilizar o composto. A mistura foi filtrada a quente para retirar do excesso de sólido. Adicionou-se a solução 6 gotas de HCl $2,0 \text{ molL}^{-1}$ para acidificar o meio. Uma solução saturada de NaNO_2 em H_2O é adicionada até ser observada uma mudança de cor (vermelho-escuro para amarelo alaranjado). Após 20 minutos adicionou-se gota a gota uma solução saturada de NH_4PF_6 , observou-se a formação de precipitado amarelo escuro, o qual foi recolhido por filtração, lavado com água e secado a vácuo. A massa obtida foi de 0,10 g ($1,1 \times 10^{-4}$ mol). Rendimento: 35%.

III – 6. 10. $[\text{N}-(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{I}$

Este composto foi obtido adicionando-se HI (59%) gota a gota a 40 mL de uma solução 20% de hidróxido de tetrabutilamônio ($[\text{N}-(\text{C}_4\text{H}_9)]\text{OH}$) até pH neutro, no escuro. O precipitado de cor lilás formado foi isolado por filtração a vácuo e lavado abundantemente com água gelada. A massa obtida 4,4 g.

III – 6. 11. trans-[RuCl(NO)(py)₄]I

Este composto foi obtido seguindo a síntese descrita para composto semelhante.⁸⁷

0,10 g ($1,3 \times 10^{-4}$ mol) do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ foram dissolvidos em acetona e protegido da luz. Esta solução foi desaerada borbulhando argônio. Uma solução saturada (~3 mL) de iodeto de tetrabutilamonio ([N-(C₄H₉)]I) em acetona foi preparada, protegida da luz e desaerada com argônio e adicionada com seringa à solução do complexo nitrosilo. Imediatamente a coloração muda de laranja para uma coloração marrom precipitando um sólido amarelo ouro. O precipitado foi coletado por filtração e lavado com acetona e secado a vácuo. A massa obtida foi de 0,061 g ($1,0 \times 10^{-4}$ mol). Rendimento: 77%.

III – 6. 12. trans-[RuCl₂(4-acpy)₄]

A síntese foi realizada segundo o método descrito na literatura, com algumas modificações.¹⁰³

Foram dissolvidos 0,50 g ($1,0 \times 10^{-3}$ mol) de [RuCl₂(dmsO)₄] em 5 mL de 4-acetilpiridina e a solução foi refluxada por 90 minutos. Deixou-se a solução violeta esfriar, adicionou-se 50 mL de água e deixou-se a mistura na geladeira por uma noite. O precipitado foi coletado por filtração a vácuo, lavado com água gelada e secado a vácuo na presença de P₂O₅. O sólido foi recristalizado em etanol. A massa obtida foi aproximadamente 0,29 g ($4,0 \times 10^{-4}$ mol). Rendimento: 40%.

III – 6. 13. trans-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O

A síntese foi realizada segundo o método descrito na literatura, com algumas modificações.¹⁰³

Adicionou-se 0,20 g ($3,0 \times 10^{-4}$ mol) de *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] em 15 mL de água e aqueceu-se até a ebulição. A mistura foi filtrada a quente para a retirada do excesso de sólido. Deixou-se o filtrado esfriar sob atmosfera inerte e então se adicionou lentamente 1 mL de HCl 2,0 molL⁻¹. Sob borbulhamento de argônio, foi adicionada gota a gota, uma solução 0,03 g de NaNO₂ em 2,5 mL de H₂O. A solução muda de cor do violeta para o amarelo. Após 20 minutos adicionou-se uma solução saturada de NH₄PF₆, observou-se a formação de precipitado amarelo, o qual foi recolhido por filtração, lavado com água e secado a vácuo. Este complexo foi purificado por recristalização. O sólido foi dissolvido em acetona e depois gotas de éter foram adicionadas à solução até a formação do sólido. A massa obtida foi de 0,031 g ($3,2 \times 10^{-5}$ mol). Rendimento: 11%.

III – 6. 14. *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄]

A síntese foi realizada segundo o método descrito na literatura, com algumas modificações.¹⁰³

Foram dissolvidos 0,50 g ($1,0 \times 10^{-3}$ mol) de [RuCl₂(dmsO)₄] em 5 mL de 3-acetilpiridina e a solução foi refluxada por 90 minutos. Deixou-se a solução avermelhada esfriar, adicionou-se 50 mL de água e deixou-se a mistura na geladeira por uma noite. O precipitado foi coletado por filtração a vácuo, lavado com água gelada e secado a vácuo na presença de P₂O₅. O sólido foi recristalizado em acetonitrila. A massa obtida foi aproximadamente 0,24 g ($3,1 \times 10^{-4}$ mol). Rendimento: 31%.

III – 6. 15. *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄]

Adicionou-se 0,050 g ($8,2 \times 10^{-5}$ mol) de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O em 2 mL de uma solução de NaOH 1 mol L⁻¹. A mistura foi agitada por 10 minutos. O sólido amarelo formado foi removido por filtração e lavado com água gelada. A massa obtida foi de 0,031 g ($4,2 \times 10^{-5}$ mol). Rendimento: 52%.

III – 6. 16. *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆

A síntese deste complexo foi realizada segundo o método descrito na literatura¹⁰² para compostos semelhantes.

Uma solução de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ (0,10 g, 1,3 x 10⁻⁴ mol) e NaN₃ (9,3 x 10⁻³ g, 1,4 x 10⁻⁴ mol) em 3 mL de acetona foi agitada à temperatura ambiente por 1 hora. Durante a agitação, a solução foi escurecendo até ficar marrom. 0,1 mL de acetonitrila foram adicionados e a solução foi agitada por 30 minutos. Foram adicionadas duas gotas de uma solução saturada de NH₄(PF₆) (S = 1 mg/mL) para proporcionar a precipitação. A acetona foi evaporada até o aparecimento de um sólido amarelo. O precipitado foi recolhido por filtração, lavado com água e secado a vácuo. A purificação foi feita em coluna cromatográfica com sílica gel (60) e com acetona/diclorometano 5% (v/v) como eluente. Foi coletada a primeira fração e deixou-se dentro de um dessecador à pressão reduzida para evaporação do solvente. A massa obtida foi de 0,038 g (5,9 x 10⁻⁵ mol). Rendimento: 45 %.

III – 7. Equipamentos e Métodos Utilizados

Análise Elementar (CHN)

As análises elementares dos complexos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂ foram realizadas no Instituto de Química da USP, utilizando-se um equipamento Elemental Analyzer CE Instruments, modelo EA 1110 e dos complexos *trans*-[RuCl₂(isn)₄]·4H₂O, *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O foram realizados no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, utilizando-se um equipamento Elemental Analyzers CE Instruments, modelo EA 1110.

Espectros de Absorção nas Regiões do UV-Vis e do Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível foram obtidos em espectrofotômetro HP8452A da Hewlett Packard. Utilizou-se cela de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm.

Os espectros no infravermelho foram obtidos com transformada de Fourier (FTIR) Bomem modelo MB-102. As amostras foram preparadas na forma de emulsão de nujol, pastilha de KBr, em solução aquosa e solução de acetonitrila. O número de acumulações igual a 16 varreduras com resolução de 2 cm⁻¹.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O espectro de RMN em solução foi realizado em um aparelho de ressonância magnética nuclear da Bruker, modelo WH400 e WH500, no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de

Ribeirão Preto. Os solventes utilizados foram CD_3COCD_3 e D_2O , todos de procedência Acros.

Medidas Eletroquímicas

Os experimentos de voltametria cíclica e de pulso diferencial foram realizados em meio aquoso e em meio de acetonitrila, utilizando um potenciostato/galvanostato modelo 273A da EG&G Princeton Applied Research (PAR). Para estes experimentos utilizou-se solução de HCl 0,1 mol L^{-1} contendo KCl 0,1 mol L^{-1} , em meio aquoso. O eletrólito de suporte utilizado em soluções orgânicas foi TEAHB ou TBAHP 0,1 mol L^{-1} . Em ambos os meios (aquoso e acetonitrila) foram utilizados carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl (em KCl 3 mol L^{-1}) como eletrodo de referência. Antes de cada medida eletroquímica, o eletrodo de trabalho foi polido e a solução foi desaerada com argônio a cada medida. Algumas medidas em acetonitrila foram realizadas utilizando-se um eletrodo de platina no lugar de carbono vítreo.

Os parâmetros eletroquímicos, potências (E_{pa} e E_{pc}) e correntes (I_{pa} , I_{pc} , $I_{\text{pa}(0)}$ e $I_{\text{pc}(0)}$) de picos anódicos e catódicos e corrente de inversão ($I_{\text{sp}(0)}$) foram obtidos conforme a Figura 3. A razão $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ foi calculada utilizando-se dos dados obtidos experimentalmente. Quando as linhas de base (catódica ou anódica) não estavam definidas, a razão $I_{\text{pa}}/I_{\text{pc}}$ foi calculada pela equação semi-empírica de Nicholson (Equação 1).¹⁰⁴ A média aritmética dos valores de E_{pa} e E_{pc} ($(E_{\text{pa}}+E_{\text{pc}})/2$), foi considerada como E_f (potencial formal).

$$\frac{I_{\text{pa}}}{I_{\text{pc}}} = \frac{I_{\text{pa}(0)}}{I_{\text{pc}(0)}} + 0,485 \left(\frac{I_{\text{sp}(0)}}{I_{\text{pc}(0)}} \right) + 0,086$$

Equação 1

Figura 3 – Parâmetros obtidos em um voltamograma cíclico.

Para corrigir os potenciais das celas eletroquímicas em meio orgânico foi utilizado o ferroceno como padrão interno, cujo potencial formal (E_f) para Fc^+/Fc é de +0,443 V *vs* Ag/AgCl em acetonitrila.¹⁰⁵ O ferroceno também foi usado como padrão de correção da queda ôhmica aplicando-se 110 Ω com compensação de 85% em acetonitrila (após ajuste: $E_{pa} = +0,472$ V *vs* Ag/AgCl e $E_{pc} = +0,398$ V *vs* Ag/AgCl, $E_f = +0,435$ V *vs* Ag/AgCl, $\Delta E = +0,074$ V) e 428 Ω com compensação de 85% em DMSO (após ajuste: $E_{pa} = +0,520$ V *vs* Ag/AgCl e $E_{pc} = +0,446$ V *vs* Ag/AgCl, $E_f = +0,483$ V *vs* Ag/AgCl, $\Delta E = +0,074$ V).

Em solução aquosa, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ foi usado como padrão interno. O valor de E_f encontrado na literatura é de +0,05 V *vs* EPH.¹⁰⁶ O potencial da formal para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ encontrado neste trabalho é de -0,142 V *vs* Ag/AgCl. Após a compensação da resistência ($R = 324$ Ω com

compensação de 85%) os parâmetros encontrados neste trabalho: $E_{pa} = -0,109 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $E_{pc} = -0,182 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $E_f = -0,145 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $\Delta E = +0,073 \text{ V}$).

Espectroeletroquímica

As medidas espectroeletroquímicas em UV-vis foram obtidas utilizando um potenciostato/galvanostato modelo 273A da EG&G PAR e o espectrofotômetro HP8452A. Utilizou-se uma cela de quartzo de caminho óptico de 0,038 cm, com gargalo, provida de uma tampa de teflon. Foi utilizada uma rede de ouro (mini tela) transparente como eletrodo de trabalho, prensada em uma moldura de platina; Ag/AgCl como eletrodo de referência e fio de platina como eletrodo auxiliar. A temperatura foi mantida constante a 25 °C.

As medidas espectroeletroquímicas nas regiões do infravermelho foram obtidas com transformada de Fourier (FTIR) Bomem modelo MB-102 e potenciostato/galvanostato modelo 273A da EG&G PAR. Utilizou-se janela de CaF_2 para as medidas. A cela para espectroeletroquímica na região do IV foi preparada e montada por nós. Foi preparada uma folha de silicone com espessura fina, e cortou-se dois retângulos com tamanhos adequados às janelas de CaF_2 . Estas folhas foram seladas com THF juntamente com os eletrodos, estes foram dispostos de tal modo que o feixe da radiação IV passasse pelo eletrodo de trabalho (mini tela de ouro). Os outros eletrodos utilizados foram: fio de ouro como eletrodo auxiliar e prata como eletrodo de referência.

EPR (Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons)

Os espectros de EPR foram realizados em um aparelho da Bruker, operando em banda x (9,0 – 10,0 GHz). As medidas foram realizadas com amostra em solução a 77 K, no Instituto de Química da USP/SC – Laboratório do Prof. Dr. Douglas W. Franco.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV – 1. Sínteses

As sínteses dos compostos foram iniciadas a partir do $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para obtenção do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ conforme descrito na literatura ¹⁰⁰.

Para a síntese do composto *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$, foi necessária uma modificação na etapa da precipitação, pois a forma descrita na literatura não se mostrou reprodutiva. Depois do refluxo, foi adicionado um volume conhecido de etanol para formar uma mistura azeotrópica, facilitando a evaporação do DMSO, permitindo uma melhor precipitação do composto. Esta síntese foi realizada mais de uma vez e em todas as vezes os rendimentos obtidos foram em torno de 75%.

A síntese do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ ¹⁰¹ foi realizada a partir do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ em meio de piridina (py). O tempo de refluxo é fundamental para que haja a conversão total da conformação *cis* para a *trans*, cujo isômero é mais estável. A síntese do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ foi realizada várias vezes, mudando-se inclusive a atmosfera do meio (presença ou não de $\text{O}_{2(\text{g})}$). Em ambos os experimentos o composto foi obtido com rendimentos semelhantes e por volta de 90%.

O composto *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO}_2)_2(\text{py})_4]$ foi obtido facilmente seguindo a síntese descrita na literatura, desde que o tricloreto de rutênio usado na síntese do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ não seja de procedência Acros. A solução de *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ e NaNO_2 em piridina não muda de cor, como esperado, mesmo deixando por várias horas em refluxo, quando o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ utilizado foi sintetizado a partir do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ obtido do tricloreto de rutênio da Acros. Por outro lado, a solução de *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ e NaNO_2 em piridina passa do laranja para o amarelo em 15 minutos de refluxo se usarmos o tricloreto de procedência Aldrich ou

Strem na síntese do *cis*-[RuCl₂(dmsO)₄]. Não se tem idéia da razão para estes diferentes comportamentos. O volume de piridina utilizado nesta síntese foi reduzido pela metade do volume indicado na literatura e o composto foi obtido sem nenhum problema.

A partir do complexo *trans*-[Ru(NO₂)₂(py)₄] obteve-se o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ em HCl concentrado. Esta síntese não apresentou problemas, ocorrendo tudo conforme descrito na literatura.

Devido a baixa solubilidade em água do complexo nitrosilo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ o contraíon PF₆⁻ foi trocado por Cl⁻ formando o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O que é solúvel em água. O composto isolado como sal de PF₆⁻ foi recristalizado em acetonitrila e o sal de cloreto foi recristalizado em água. A pureza destes complexos foi analisada por espectroscopia de análise elementar (CHN), UV-Vis, IV, ¹H RMN, voltametria cíclica e de pulso diferencial.

Nas tetraaminas de rutênio com ligante nitrosilo (*trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)L]³⁺, L= NH₃, H₂O, imN, L-hist, 4-pic, py, isn, nic, pz, imC, P(OEt)₃ ² e no complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ ^{2, 3} foi observado que após a redução dos complexos:

seguido da dissociação do NO:

L = Cl⁻, ocorre primeiro a aquação do cloreto:

, seguida pela dissociação do NO:

Um comportamento similar foi observado com os complexos *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺ e *trans*-[RuCl(NO)(depe)]²⁺ após a redução de um elétron.^{2, 3} No início deste trabalho, pensou-se neste comportamento eletroquímico para a redução do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ em meio aquoso onde o cloreto coordenado poderia estar sendo substituído por moléculas de água seguido da saída do ligante NO, formando as espécies *trans*-[Ru(H₂O)(NO)(py)₄]³⁺ e *trans*-[Ru(H₂O)₂(py)₄]²⁺. O complexo *trans*-[RuCl(H₂O)(py)₄]⁺ também poderia estar sendo formado caso o NO fosse substituído sem a labilização do cloreto. Visando obter tetrakispiridinas semelhantes como: *trans*-[Ru(H₂O)(NO)(py)₄](PF₆)₃ e o *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, para posterior estudo de suas propriedades e compará-las com os resultados obtidos para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, tentou-se sintetizar o complexo *trans*-[Ru(NO)(NO₂)(py)₄]²⁺ a partir de *trans*-[Ru(NO₂)₂(py)₄]. Uma vez formado o composto *trans*-[Ru(NO)(NO₂)(py)₄]²⁺, pretender-se-ia reagir este composto com NaN₃ em acetona para retirar o ligante NO e substituí-lo por H₂O, esperando-se assim obter o composto *trans*-[Ru(H₂O)(NO)(py)₄]³⁺. Variando o pH da solução aquosa de *trans*-[Ru(H₂O)(NO)(py)₄]³⁺ esperar-se-ia obter o composto *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]²⁺. Em vez de obter complexo *trans*-[Ru(NO)(NO₂)(py)₄]²⁺, foi obtido direto o complexo *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]²⁺. Este complexo já tem sua síntese descrita na literatura e algumas de suas propriedades, como cristalografia, espectroscopia na região do infravermelho e voltametria cíclica, já foram investigadas, entretanto, sem muito aprofundamento.^{101, 107} O estudo de espectroscopia na região do ultravioleta-visível, ¹H-RMN e estudos de propriedades químicas como pK_a, serão discutidos mais adiante.

Neste trabalho, o composto *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂ foi obtido da mistura de *trans*-[Ru(NO₂)₂(py)₄] em solução ácida de HCl 1,0 mol L⁻¹ ou CF₃COOH 1,0 mol L⁻¹. Após a solubilização de todo sólido, foi adicionada à solução amarela, uma solução saturada de NH₄PF₆ para a

precipitação do composto. Em ambas as soluções ácidas, de HCl e CF₃COOH, foram observadas a formação do complexo *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]²⁺. Os sólidos obtidos nas duas soluções ácidas foram analisados por espectroscopia de ¹H RMN em solução de acetona-d₆. Os dois espectros apresentaram quatro sinais, dois tripletos, um dubleto e um singlete, com os mesmo valores de deslocamentos químicos (δ), concluindo-se, então, que os produtos obtidos pelas duas soluções ácidas sejam do mesmo composto (na seção de espectroscopia de ¹H RMN será apresentado e discutido apenas o espectro do composto obtido em solução de CF₃COOH). Embora a síntese nas duas soluções ácidas apresente o mesmo resultado, optou-se por usar a solução de CF₃COOH para evitar uma possível substituição do ligante OH⁻ por Cl⁻. O intrigante desta síntese é que um complexo hidroxido é obtido em pH ~1 ao invés de um complexo aquo. Na literatura este mesmo composto foi obtido inclusive em solução mais ácida (1,75 mol L⁻¹ de HClO₄)¹⁰¹.

O complexo hidroxido na forma de PF₆⁻, assim como o *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, apresenta baixa solubilidade em água e foi recristalizado em acetonitrila. O *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂ (solúvel em água) foi obtido adicionando-se solução cloreto de tetrabutylamônio em solução de *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂ em acetonitrila. O sal de cloreto foi recristalizado várias vezes em água até obter-se um espectro de ¹H RMN sem sinais de impureza. Outros métodos de purificação como HPLC e cromatografia em placas cromatográficas (Alugram Sil G/UV₂₅₄ de procedência Macherey-Nagel) foram realizadas, mas nenhum solvente ou mistura de solventes foram encontrados para uma separação eficiente, por isso a recristalização foi repetida várias vezes até a obtenção do composto puro segundo a técnica de ¹H RMN. Os hidroxido complexos foram caracterizados por espectroscopia de UV-vis, IV e ¹H-RMN e por análise elementar de CHN.

Ainda do grupo das tetrakispiridinas de rutênio foram sintetizados os compostos *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄], *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ e também o composto reduzido *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I para auxiliar na interpretação

dos resultados obtidos nos estudos das propriedades eletroquímicas das tetrakispiridinas com o ligante nitrosilo.

O composto *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] é facilmente obtido, basta adicionar o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂.3H₂O em uma solução básica com pH acima de 9. O complexo nitrosilo é rapidamente solubilizado e sob agitação, após alguns segundos, um precipitado amarelo é formado.

Alguns complexos, tais como, *trans*-[RuCl(py)₅]PF₆, *trans*-[RuCl(py)₄(pz)]PF₆, *trans*-[RuCl(py)₄(PhCN)]PF₆, *trans*-[RuCl(py)₄(4-Etpy)]PF₆ e *trans*-[RuCl(py)₄(1-MeIm)]PF₆ foram sintetizados a partir do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂¹⁰² usando NaN₃ para substituição do ligante NO pelos ligantes py, pz, PhCN (benzonitrila), 4-Etpy (4-etilpiridina) e 1-MeIm (1-metilimidazol). Usando esta metodologia o composto *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ foi sintetizado. Este composto foi purificado por cromatografia em coluna com sílica-gel 230-400 Mesh (Aldrich) como fase estacionária e acetona/diclorometano 5% (v/v) como eluente. Este complexo já foi sintetizado antes¹⁰⁸ e os resultados dos estudos de espectroscopia na região do UV-vis e eletroquímica realizados neste trabalho foram comparados com os valores encontrados na literatura e serão discutidos adiante.

O composto reduzido, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I, foi sintetizado e isolado. Os estudos de suas propriedades auxiliam na interpretação dos resultados obtidos pela espectroeletroquímica e por redução eletroquímica do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂. A sua síntese seguiu-se conforme descrita para um composto semelhante, [RuCl(NO)(bpy)₂]I.⁸⁷ A uma solução em acetona do complexo nitrosilo foi adicionada uma solução em acetona do iodeto de tetrabutilamônio, em atmosfera inerte. O iodeto reduz o complexo nitrosilo conforme a equação abaixo:

Na presença de íons I^- , o composto precipita na forma de *trans*- $[RuCl(NO)(py)_4]I$. Após a precipitação, o sólido foi recolhido, lavado e secado a vácuo. O sólido foi recristalizado em acetonitrila e caracterizado pelas técnicas de espectroscopia na região do infravermelho e EPR.

O complexo *trans*- $[RuCl_2(isn)_4]$ é obtido a partir do refluxo de *cis*- $[RuCl_2(dmsO)_4]$ em água com excesso de isonicotinamida. Da mesma forma que o complexo com piridina o tempo de refluxo é fundamental para a conversão do composto *cis* para seu isômero *trans*. Esta síntese é reproduzível, entretanto o produto obtido apresentou-se impuro em todas as tentativas. O composto puro foi obtido por dois métodos:

- Por recristalização: partindo de 50 mg do produto apenas 6 mg do composto puro foi obtido.

- Por cromatografia em coluna: Previamente foram feitos testes em placas cromatográficas (Alugram Sil G/UV₂₅₄ de procedência Macherey-Nagel) para encontrar a melhor mistura de solventes que separe o complexo do ligante livre com maior eficiência. A mistura de diclorometano/acetonitrila na proporção de 9:11 apresentou um resultado melhor na separação do ligante livre e do complexo. Nesta mistura de solventes, o ligante livre elui primeiro com $R_f = 0,29$. O próximo passo foi passar a mistura em coluna cromatográfica de sílica-gel 230-400 Mesh (Aldrich). A retirada do ligante foi acompanhada por espectroscopia na região de UV-vis utilizando como fase móvel a mistura de diclorometano/acetonitrila na proporção de 9:11. Trocando a fase móvel para metanol retira-se o complexo da coluna. Embora este método tenha apresentado eficiência na separação mostrou-se pouco viável pela quantidade de solvente utilizada (4,0 L da mistura de solventes para obter 30 mg do composto).

Para seguir com a rota sintética do complexo nitrosilo *trans*- $[RuCl(NO)(isn)_4](PF_6)_2$ optou-se por utilizar o produto bruto da síntese do *trans*- $[RuCl_2(isn)_4]$ (síntese III – 5. 8), onde este produto é a basicamente a mistura de complexo *trans*- $[RuCl_2(isn)_4]$ e ligante.

O complexo nitrosilo *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂ foi preparado por uma rota diferente da rota sintética usada para obtenção do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂. O complexo nitrosilo com piridina foi preparado partindo da reação do complexo dicloro *trans*-[RuCl₂(py)₄] com NaNO₂ em piridina para formar o *trans*-[Ru(NO)₂(py)₄], o qual reage com HCl concentrado para formar o *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺. Não foi possível isolar o complexo dinitro *trans*-[Ru(NO)₂(isn)₄]. Então, outros métodos foram testados, como a rota sintética usada para obtenção de complexos nitrosilos com bipyridinas descrita por Meyer e colaboradores ⁹⁰. Nestas condições, obtivemos melhores resultados na obtenção do *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂. Este método consistiu na reação do *trans*-[RuCl₂(isn)₄] com NO₂⁻ em solução ácida formando o complexo nitrosilo *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄]²⁺, em atmosfera inerte. O composto *trans*-[RuCl₂(isn)₄] é muito pouco solúvel em água e por isso a mistura foi aquecida para solubilizar o máximo do composto possível, entretanto, o aquecimento não deve ultrapassar 70 °C. Quando a mistura é aquecida acima de 70 °C, o produto obtido da reação com nitrito é um complexo nitrosilo que apresenta uma banda de estiramento ν_{NO} por volta de 1870 cm⁻¹, e não o complexo esperado *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂ que apresenta a banda no IV de ν_{NO} por volta de 1907 cm⁻¹ em KBr. Baseando-se no deslocamento dos valores de ν_{NO} nas tetrakispiridinas *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(NO)(OH)(py)₄](PF₆)₂, supõem-se que o complexo *trans*-[Ru(NO)(OH)(isn)₄](PF₆)₂ esteja sendo formado ao invés do complexo *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂. Embora o método de síntese das bipyridinas de Meyer tenha apresentado um melhor resultado para obtenção do composto, o rendimento obtido ainda foi muito baixo, por volta de 30% sem purificação. Como a quantidade obtida foi muito pequena, foram obtidos apenas os espectros na região do UV-vis e IV.

Em vista de melhorar o rendimento da obtenção do complexo nitrosilo *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂ e obter uma metodologia de síntese mais eficiente, foi testando, também, utilizar Ag⁺ para precipitar o íon cloreto coordenado. Este método não apresentou o resultado esperado e

formou um precipitado de coloração azul ao adicionar de acetato de prata a uma solução metanólica de *trans*-[RuCl₂(isn)₄].

O composto *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] foi sintetizado seguindo o método indicado em estudos prévios com algumas modificações¹⁰³. O *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] é obtido do refluxo *cis*-[RuCl₂(dmsO)₄] em 4-acetilpiridina por 90 minutos. Semelhante aos complexos dicloro tetrakispiridina e tetrakisisonicotinamida, o tempo de refluxo é fundamental para a conversão completa da conformação *cis* para a *trans*. Após o refluxo, a mistura foi, então, resfriada até a temperatura ambiente e foi adicionou água para a formação de precipitado. Em seguida, a mistura foi levada à geladeira por 2 horas com a finalidade de formar precipitado.¹⁰³ Este tempo mostrou-se insuficiente para a formação do sólido. Na filtragem observou-se que havia se formado uma espécie de graxa, impossível de separar por filtração. O tempo observado para a formação de precipitado foi maior do que o recomendado e uma separação rápida foi realizada após deixar a mistura, no mínimo, 15 horas na geladeira descansando. Este tempo de descanso da mistura é essencial para a formação de um precipitado com granulação maior que facilita a filtração. Este complexo foi obtido por outro método de síntese diferente. Após a filtração, o sólido foi lavado com água gelada e secado a vácuo na presença de P₂O₅.

O complexo *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] foi isolado anteriormente por Coe¹⁰⁹. Em seu trabalho ele descreve que reagiu o composto *cis*-[RuCl₂(dmsO)₄] com 4acetilpiridina em meio de tolueno. Após refluxo, evapora-se o solvente formando um óleo. Adiciona-se clorofórmio e hexano ao óleo para precipitar o composto. Em seu trabalho, Coe apresenta a análise elementar do composto, informa que a banda de $\nu_{C=O}$ é em 1688 cm⁻¹ e diz que a banda de MLCT no espectro na região do UV-vis apresenta um ombro de menor energia. O presente trabalho apresenta a caracterização deste composto por análise elementar de CHN, ¹H RMN, espectroscopia na região do IV e UV-vis e VC.

O composto *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂ foi preparado utilizando-se do mesmo método de síntese que foi obtido o *trans*-

[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂. Uma mistura de *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] e água foi mantida em ebulição por 20 minutos para solubilizar o máximo de complexo. Para este composto não foi necessário controlar a temperatura para solubilizar o composto dicloro. Depois a mistura foi submetida à filtração a quente para retirar o excesso de sólido. O filtrado foi desaerado e acidificado, em seguida foi adicionado lentamente uma solução de NaNO₂. A solução mudou de cor rapidamente, do vermelho bem escuro para amarela. O borbulhamento de argônio permaneceu por mais 10 minutos e depois foi adicionada uma solução saturada de NH₄PF₆ em água e o nitrosilo complexo foi precipitado como *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂. O sólido amarelo formado foi separado por filtração, lavado com água gelada e secado a vácuo na presença de P₂O₅. O espectro na região do infravermelho do produto obtido indicou que o composto formado possui o ligante nitrosilo coordenado. Para purificação, o sólido obtido foi submetido à separação por HPLC, mas nenhum solvente ou misturas de solventes adequadas foram encontradas para obter o composto puro. No entanto, o composto puro foi obtido após duas recristalizações.

A composto *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] foi sintetizado seguindo o método utilizado para os complexos *trans*-[RuCl₂(py)₄] e *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄]. O complexo *trans*-[RuCl₂(dmsO)₄] é refluxado em meio do ligante, que neste caso é a 3-acetilpiridina. Depois do refluxo evapora-se o solvente até alguns mililitros e depois se adiciona água. A mistura obtida é deixada na geladeira por no mínimo 15 horas e o sólido foi recolhido por filtração e lavado com água. O sólido foi submetido à recristalização em acetonitrila. Este composto foi caracterizado por análise elementar de CHN, ¹H RMN, UV-vis, IV e VC.

IV – 2. Análise Elementar

Os compostos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂, *trans*-[RuCl₂(isn)₄]·5H₂O, *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄], *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O e *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] foram submetidos a análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados obtidos da análise elementar.

Complexos <i>trans</i> -Ru	%C		%N		%H	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂	31,08	30,98	9,06	9,18	2,61	2,46
[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O	40,12	38,91	11,59	11,45	4,31	4,18
[Ru(OH)(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂	31,84	31,39	9,28	9,50	2,81	2,90
[Ru(OH)(NO)(py) ₄]Cl ₂	44,87	41,92	13,08	13,65	3,95	4,02
[RuCl ₂ (isn) ₄]·4H ₂ O	39,35	39,09	15,30	14,47	4,40	4,51
[RuCl ₂ (4-acpy) ₄]	51,23	56,05	8,53	8,92	4,30	4,50
[RuCl(NO)(4-acpy) ₄](PF ₆) ₂ ·2H ₂ O	34,42	34,19	7,17	7,09	3,30	3,22
[RuCl ₂ (3-acpy) ₄]	51,23	51,47	8,53	8,17	4,30	4,31

Os resultados obtidos na análise elementar de CHN para os compostos analisados estão consistentes com as fórmulas dos complexos.

O trabalho de Kimura e colaboradores¹¹⁰ relata a cristalografia do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂. Neste trabalho está descrito que a cela unitária deste composto apresenta uma molécula de água para cada duas moléculas do complexo, apresentando uma formula mínima de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O. A análise elementar e os espectros obtidos na região do infravermelho (Figuras 53, 57 e 58) para o composto

trans-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ sintetizado neste trabalho, indicam que o composto obtido não apresenta água em sua estrutura. O sólido obtido na síntese III – 5. 4. foi recristalizado sem adicionar água à solução de acetona para precipitar o composto, como realizado em sínteses anteriores. Ao invés disto, utilizou-se de acetonitrila previamente tratada e estocada com peneira molecular ativada para recristalizar o complexo. Este complexo pode estar apresentando como propriedade o polimorfismo. Caso utilize um solvente não devidamente seco na recristalização, o composto cristaliza com água em sua estrutura e se na solução da recristalização não houver traços de água, este mesmo complexo forma outra estrutura cristalina isenta de água.

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos das análises elementares dos complexos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂, *trans*-[RuCl₂(isn)₄] e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄]Cl₂ indicam que ou o composto ainda não estava puro ou que existe água em suas estruturas. Este complexos se apresentaram puro de acordo com os espectros de ¹H RMN e os espectros na região do IV apresentaram uma banda na região de 3400 cm⁻¹, cuja banda é referente a ν_{OH} de água. Então, as estruturas *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, *trans*-[RuCl₂(isn)₄]·4H₂O e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄]Cl₂·2H₂O foram sugeridas, onde o número de água foi determinado adicionando moléculas de H₂O ao da fórmula molecular dos compostos. Ajustaram-se os teores de C, H e N teórico com a quantidade de H₂O que melhor se adequou aos resultados obtidos experimentalmente.

IV – 3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, ¹H RMN.

Os espectros de ¹H RMN dos compostos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂, *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄], *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O, *trans*-[RuCl₂(isn)₄]·4H₂O e *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] foram obtidos em soluções de solventes deuterados como: acetona-d₆, D₂O, DMSO-d₆ e CDCl₃, e as soluções foram preparadas no solvente mais adequado para a solubilidade de cada composto. A Figura 4 apresenta as estruturas dos complexos com a numeração dos hidrogênios. Foram também obtidos os espectros de ¹H RMN dos ligantes livres: piridina, 4-acetilpiridina, isonicotinamida e 3-acetilpiridina, para comparar com os resultados obtidos dos compostos dicloros e nitrosilos. A Tabela 4 apresenta os valores dos deslocamentos químicos (δ) e das constantes de acoplamentos (J) dos espectros obtidos, os quais são apresentados nas de Figura 5 a 28.

Figura 4 – Estruturas dos compostos: **(A)** $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$, **(B)** $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$, **(C)** $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(4\text{-acpy})_4]$ e **(D)** $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(4\text{-acpy})_4]^{2+}$, **(E)** $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{isn})_4]$, **(F)** $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(3\text{-acpy})_4]$.

Tabela 4 - Dados obtidos dos espectros de ¹H RMN.

trans-Complexos e Ligantes Livres	Solvente	δ (ppm), J (Hz)
py Livre	acetona-d ₆	7,35 (2H, ddd, J = 1,3; 7,6 e 7,3, H ^{3,5} x 1) 7,76 (1H, tt, J = 1,7 e 7,7, H ⁴ x 1) 8,59 (2H, dd, J = 1,5 e 6,0, H ^{2,6} x 1)
(A) [RuCl(NO)(py) ₄] ²⁺	acetona-d ₆	7,83 (8H, dd, J = 7,8 e 7,2, H ^{3,5} x 4) 8,40 (4H, tt, J = 1,4 e 7,9, H ⁴ x 4) 8,78 (8H, dd, J = 1,4 e 6,7, H ^{2,6} x 4)
(A) [RuCl(NO)(py) ₄] ²⁺	D ₂ O	7,52 (8H, dd, J = 10 e 9,2, H ^{3,5} x 4) 8,14 (4H, tt, J = 1,6 e 10, H ⁴ x 4) 8,39 (8H, dd, J = 1,6 e 8,4, H ^{2,6} x 4)
(B) [Ru(NO)(OH)(py) ₄] ²⁺	acetona-d ₆	7,67 (8H, dd, J = 6,6 e 7,6, H ^{3,5} x 4) 8,22 (4H, tt, J = 1,4 e 7,9, H ⁴ x 4) 8,28 (1H, s, H ^{OH} x 1) 8,67 (8H, dd, J = 1,3 e 6,5, H ^{2,6} x 4)
(B) [Ru(NO)(OH)(py) ₄] ²⁺	D ₂ O	7,83 (8H, dd, J = 9,3 e 8,3, H ^{3,5} x 4) 8,18 (4H, tt, J = 1,5 e 9,5, H ⁴ x 4) 8,43 (8H, dd, J = 1,0 e 8,0, H ^{2,6} x 4)
4-acpy Livre	acetona-d ₆	2,64 (12H, s, 3H ^{metila} x 4) 7,81 (8H, dd, J = 1,5 e 4,5, H ^{3,5} x 4) 8,80 (8H, dd, J = 1,6 e 4,4, H ^{2,6} x 4)
(C) [RuCl ₂ (4-acpy) ₄]	acetona-d ₆	2,72 (12H, s, 3H ^{metila} x 4) 8,16 (8H, d, J = 6,6, H ^{3,5} x 4) 9,04 (8H, d, J = 6,5, H ^{2,6} x 4)
(D) [RuCl(NO)(4-acpy) ₄] ²⁺	acetona-d ₆	2,72 (12H, s, 3H ^{metila} x 4) 8,15 (8H, d, J = 5,7, H ^{3,5} x 4) 9,03 (8H, d, J = 5,6, H ^{2,6} x 4)

continuação Tabela4

trans-Complexos e Ligantes Livres	Solvente	δ (ppm), J (Hz)
isn Livre	DMSO-d ₆	7,73 (4H, s, H ^{amida} x 4) 7,76 (8H, dd, J = 1,6 e 4,5, H ^{3,5} x 4) 8,25 (4H, s, H' ^{amida} x 4) 8,71 (8H, dd, J = 1,6 e 4,5, H ^{2,6} x 4)
(E) [RuCl ₂ (isn) ₄]	DMSO-d ₆	7,62 (8H, dd, J = 1,4 e 5,1, H ^{3,5} x 4) 7,75 (4H, s, H ^{amida} x 4) 8,24 (4H, s, H' ^{amida} x 4) 8,47 (8H, dd, J = 1,4 e 5,1, H ^{2,6} x 4)
3-acpy Livre	CDCl ₃	2,63 (3H, s, 3H ^{metila} x 1) 7,42 (1H, dd, J = 4,8 e 7,8, H ⁵ x 1) 8,23 (1H, dt, J = 1,6 e 8,0, H ⁴ x 1) 8,77 (1H, dd, J = 1,0 e 4,5, H ⁶ x 1) 9,15 (1H, d, J = 1,5, H ² x 1)
(F) [RuCl ₂ (3-acpy) ₄]	CDCl ₃	2,33 (3H, s, 3H ^{metila} x 1) 7,25 (1H, dd, J = 5,8 e 7,5, H ⁵ x 1) 8,21 (1H, d, J = 7,8, H ⁴ x 1) 8,77 (1H, s, H ⁶ x 1) 9,10 (1H, s, H ² x 1)

Figura 5 – Espectro ^1H RMN de uma gota de piridina livre em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 6 – Espectro ^1H RMN expandido de uma gota de piridina livre em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 7 – Espectro ^1H RMN para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ a 8,6 mg em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 8 – Espectro ^1H RMN expandido para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 8,6 mg em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 9 – Espectro ^1H RMN para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 5,3 mg em 0,75 mL de D_2O .

Figura 10 – Espectro ^1H RMN expandido para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 5,3 mg em 0,75 mL de D_2O .

Figura 11 – Espectro ^1H RMN para o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ a 7,8 mg em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 12 – Espectro ^1H RMN expandido para o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ a 7,8 mg em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 13 – Espectro ^1H RMN para o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2$ a 6,3 mg do composto em 0,75 mL de D_2O .

Figura 14 – Espectro ^1H RMN expandido para o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2$ a 6,3 mg do composto em 0,75 mL de D_2O .

Figura 15 – Espectro ^1H RMN de uma gota de 4-acetilpiridina livre em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 16 – Espectro ^1H RMN expandido de uma gota de 4-acetilpiridina livre em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 17 – Espectro ^1H RMN para o complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 6,1 mg do composto em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 18 – Espectro ^1H RMN expandido para o complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 6,1 mg do composto em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 19 – Espectro ^1H RMN para o complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 5,1 mg do composto em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 20 – Espectro ^1H RMN expandido para o complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a 5,1 mg do composto em 0,75 mL de acetona- d_6 .

Figura 21 – Espectro ^1H RMN de 5,0 mg de isonicotinamida livre em 0,75 mL de DMSO- d_6 .

Figura 22 – Espectro ^1H RMN expandido de 5,0 mg de isonicotinamida livre em 0,75 mL de DMSO- d_6 .

Figura 23 – Espectro ^1H RMN para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{isn})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 5,1 mg do composto em 0,75 mL de DMSO-d_6 .

Figura 24 – Espectro ^1H RMN expandido para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{isn})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 5,1 mg do composto em 0,75 mL de DMSO-d_6 .

Figura 25 – Espectro ^1H RMN de uma gota de 3-acetilpiridina livre em 0,75 mL de CDCl_3 .

Figura 26 – Espectro ^1H RMN expandido de uma gota de 3-acetilpiridina livre em 0,75 mL de CDCl_3 .

Figura 27 – Espectro ^1H RMN para o complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(3\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2$ a 4,8 mg do composto em 0,75 mL de CDCl_3 .

Figura 28 – Espectro ^1H RMN para o complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(3\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2$ a 4,8 mg do composto em 0,75 mL de CDCl_3 .

As Figuras 5 e 6 apresentam o espectro de ¹H RMN e a expansão na região dos sinais da piridina livre em acetona-d₆, respectivamente. Este espectro apresenta três sinais na região dos hidrogênios aromáticos referentes aos cinco hidrogênios do anel. Um duplo-dublete em 8,59 ppm com integral igual a 2 atribuído aos hidrogênios **2** e **6** que são mais desblindados por estarem mais próximos ao nitrogênio. Este sinal apresenta duas constantes de acoplamento de 1,5 e 6,0 Hz que indicam acoplamento *meta* e *orto*, com os hidrogênios **4** e **3**, respectivamente. Um duplo-duplo-dublete com integral igual a dois em 7,35 referente aos hidrogênios menos desblindados **3** e **5**, com constantes de acoplamento 1,3, 7,6 e 7,3 Hz que indicam um acoplamento com os hidrogênios em *meta*, e dois acoplamento com os hidrogênios em *orto* **4** e **2** (ou **6**), respectivamente. Um triplo-triplete com integral igual a 1 em 7,76 ppm referente ao hidrogênio **4**. Este hidrogênio apresenta duas constantes de acoplamento de 1,7 e 7,7 Hz que indicam acoplamento com os hidrogênios em *meta* **2** e **6** e em *orto* **3** e **5**.

Analizando os espectros de ¹H RMN dos complexos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂ (Figuras de 7 a 14) observa-se três sinais na região de campo baixo (7 - 9 ppm): um duplo-dublete com integração dois (7,4 - 7,9 ppm), um triplo-triplete com integração um (8,1 - 8,5 ppm) e um duplo-dublete com integração dois (8,3 - 8,8 ppm), que são referentes a três diferentes hidrogênios das piridinas coordenadas (Figura 4, estruturas **A** e **B**). De acordo com estudos de difração de raio-X¹¹⁰ do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O diz que o cátion complexo, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, apresenta uma geometria *trans* octaédrica com o ligantes nitrosilo e cloreto na posição axial e as piridinas na posição equatorial. As quatro piridinas formam um arranjo de hélices com inclinação de 46°, como mostra a Figura 29¹¹⁰. Como consequência desta estrutura esperar-se-ia um espectro com cinco sinais referentes aos cinco diferentes hidrogênios das piridinas coordenadas. Entretanto, o espectro

de ¹H RMN do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ sugere que em solução ocorre uma rápida rotação dos anéis piridínicos ao longo do eixo Ru-N(py) proporcionando aos hidrogênios ligados aos carbonos **2** e **6** o mesmo ambiente químico conseqüentemente o mesmo δ.¹¹⁰ Assim como os hidrogênios ligados aos carbonos **3** e **5** também apresentam o mesmo ambiente químico e o mesmo δ. Os espectros do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, então, apresentam três sinais referentes a três diferentes hidrogênios.¹¹⁰ O composto *trans*-[Ru(NO)(OH)(py)₄](PF₆)₂ apresenta uma estrutura cristalina semelhante à do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O,^{107, 110} logo se espera que os espectros dos complexos hidroxos apresentem o mesmo padrão que o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, como de fato ocorre.

Figura 29 – Estrutura do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ vista a longo do plano equatorial.¹¹⁰

Em acetona-d₆, além dos três sinais referentes aos hidrogênios das piridinas coordenadas, o espectro do composto *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]²⁺ apresenta um sinal singlete em 8,28 ppm, referente ao hidrogênio da hidroxila. Este sinal aparece apenas em soluções orgânicas deuteradas que não permutam o hidrogênio da hidroxila por deutério do solvente, como acontece com os solventes alcoólicos deuterados. A água deuterada também tem esta propriedade e, por isso, o espectro do complexo *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂ não apresenta o sinal correspondente à hidroxila

coordenada. Este sinal juntamente com os resultados da análise elementar indica que o composto formado é um hidroxido ao invés de um aquo complexo, o que seria mais razoável de se esperar sob as condições em que o complexo foi formado (pH ~1).

As atribuições feitas para os três sinais referentes aos hidrogênios das piridinas coordenadas encontrados nos espectros dos complexos *trans*-[RuX(NO)(py)₄]²⁺ (X = Cl⁻ ou OH⁻) seguem a mesma atribuição feita para a piridina livre. Devido à deslocalização eletrônica do anel aromático, da alta eletronegatividade do nitrogênio e da presença do metal catiônico, os hidrogênios das piridinas coordenadas são mais desblindados que os hidrogênios da piridina livre e por isso os deslocamentos químicos dos hidrogênios das piridinas coordenadas apresentam-se em campo mais baixo.

Foi obtido também o espectro de ¹H RMN da 4-acetilpiridina em acetona-d₆ (Figuras 15 e 16). São observados 3 sinais, dois duplo-dubletos na região dos aromáticos e um singlete em campo alto referente aos hidrogênios da metila com integração de 2:2:3. O duplo-dublete em 8,80 ppm é atribuído aos hidrogênios mais desblindados e mais próximos ao nitrogênio (**2** e **6**). O outro duplo-dublete, em 7,81 ppm, corresponde aos outros dois hidrogênios que estão mais distantes do nitrogênio (**3** e **5**). Estes sinais apresentam constantes de acoplamento bem próximas de 1,5 ± 0,1 e 4,5 ± 0,1 Hz que indicam acoplamentos com hidrogênios em *para* e *orto*, respectivamente, de sistemas conjugados com nitrogênio como heteroátomo.

Os espectros de ¹H RMN dos *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] (Figura 17 e 18) e *trans*-[Ru(NO)Cl(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O (Figura 19 e 20) foram obtidos em acetona-d₆ e apresentaram dois duplo-dubletos referentes a dois tipos hidrogênios dos anéis de 4-acetilpiridina coordenadas em campo baixo na região dos aromáticos (7-9 ppm) e um sinal singlete referente aos hidrogênios da metila em campo alto. Com este resultado, sugere-se que em solução ocorre uma rápida rotação dos anéis de 4-acetilpiridinas ao longo do eixo Ru-N(py), como para os complexos com piridina,

proporcionando aos hidrogênios ligados aos carbonos **2** e **6** o mesmo ambiente químico conseqüentemente o mesmo δ . Assim como os hidrogênios ligados aos carbonos **3** e **5** também apresentam o mesmo ambiente químico e o mesmo δ . O complexo dicloro apresentou sinais em 2,72 (12H, s, 3H^m x 4), 8,16 (8H, d, H^{2,6} x 4), 9,04 (8H, d, H^{3,5} x 4) e os dubletos apresentaram um J de 6,6 e 6,5 Hz, respectivamente. O complexo nitrosilo apresentou sinais em 2,72 (12H, s, 3H^m x 4), 8,15 (8H, d, H^{2,6} x 4), 9,03 (8H, d, H^{3,5} x 4) e os dubletos apresentaram um J de 5,7 e 5,6 Hz, respectivamente. Em ambos os complexos, as constantes de acoplamento indicam acoplamento com o hidrogênio em *orto*. Os valores de δ são bem próximos para ambos os compostos, *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O. A substituição de um cloro por NO não alterou o ambiente químico dos hidrogênios dos anéis. A diferença entre os espectros do complexo dicloro e do complexo nitrosilo foi observada nos valores de J onde o composto dicloro apresentou constantes de acoplamento maiores que o do nitrosilo complexo. Observa-se que os valores de δ são maiores do que para o ligante livre indicando a coordenação deixa os hidrogênios mais desblindados, assim como nos complexos com piridinas.

As Figuras 21 e 22 apresentam o espectro de ¹H RMN da isonicotinamida livre que foi obtido em DMSO-d₆ e sua expansão na região dos hidrogênios aromáticos. Este espectro apresentou quatro sinais na região de campo baixo. Dois duplos-dubletos, em 8,71 ppm referente aos hidrogênios do anel mais próximos do nitrogênio (**2** e **6**), portanto mais desblindados e outro em 7,76 ppm referente aos outros dois hidrogênios do anel (**3** e **5**). Estes dois sinais apresentam J iguais de 4,5 e 1,6 Hz que indicam acoplamentos *orto* e *para*, respectivamente, característicos de sistemas piridínicos. E dois singletos em 7,73 e 8,25 ppm referentes aos dois hidrogênios da amida. A barreira rotacional da ligação (O)C-N de amidas torna os hidrogênios ligados ao nitrogênio, magneticamente não equivalentes, desdobrando um sinal singleto com integração 2 (em relação ao restante da molécula) esperado para os

hidrogênios da amida, em dois sinais com integrais de proporção 1:1 em relação a molécula inteira.^{111, 112} A barreira rotacional na ligação (O)C-N é uma importante propriedade de grupos amidas e tem sido atribuída ao caráter parcial de dupla ligação em C-N, resultando em deslocalização da densidade eletrônica do par de elétron isolado do nitrogênio para o orbital π antiligante (π^*) da carbonila, $n_N \rightarrow \pi^*_{C=O}$.^{111, 112} Como consequência desta deslocalização eletrônica, o nitrogênio do grupo amida assume uma hibridização sp^2 induzindo a planaridade deste grupo funcional. Uma amida primária pode ser representada por pelo menos duas estruturas de ressonância (Figura 30), sendo que a estrutura polarizada favorece a barreira rotacional.

Figura 30 – Estruturas de ressonância para amidas primárias.

Estudos teóricos realizados para isonicotinamida sugerem três estados planares para esta molécula (Figura 31). As três estruturas de ressonância são importantes, mas I e II são dominantes. Na estrutura em que os hidrogênios estão fora do plano definidos pelos átomos do anel, I não é mais relevante e a importância da estrutura III aumenta.¹¹¹

Figura 31 – Estruturas de ressonância para a isonicotinamida.

Em baixas temperaturas, as estruturas de ressonância são observadas por dois sinais de dois prótons distintos no ¹H RMN. Com o aumento de temperatura, a velocidade de troca aumenta e estes dois sinais vão se aproximando formando, inicialmente, um sinal largo e, então, eles coalescem em um pico fino a T = 59 °C (temperatura de coalescência da isonicotinamida). Como os espectros foram obtidos a temperatura ambiente de 25 °C, a velocidade de troca é suficientemente baixa para observar dois sinais correspondentes a dois hidrogênios distintos do nitrogênio da amida.

O espectro de ¹H RMN do complexo *trans*-[RuCl₂(isn)₄].4H₂O obtido em DMSO-d₆ é apresentado nas Figuras 23 e 24. Igualmente ao espectro de ¹H RMN da isonicotinamida livre, o espectro do composto apresentou quatro sinais na região dos hidrogênios de anéis aromáticos (7-9 ppm). Assim como para os complexos tetrakispiridina e tetrakis(4-acetilpiridina), sugere-se que em solução ocorre uma rápida rotação dos anéis piridínicos ao longo do eixo Ru-N(py), levando os hidrogênios ligados aos carbonos **2** e **6** a apresentarem o mesmo ambiente químico e mesmo δ. Da mesma forma com os hidrogênios ligados aos carbonos **3** e **5** que também apresentam o mesmo ambiente químico e o mesmo δ. Os dois singletos são atribuídos aos hidrogênios do nitrogênio da amida em 7,75 e 8,24 ppm. Comparando o espectro do composto com o espectro do ligante livre observa-se que os hidrogênios da amida mantêm o ambiente químico e os δ permanecem os mesmos, indicando que a coordenação da isonicotinamida não interfere na substituição em *para* ao heteroátomo. Os outros dois sinais são dois duplo-dubletos, um em 8,47 ppm referentes aos hidrogênios mais próximos ao nitrogênio do anel (**2** e **6**) por isso são mais desblindados, e o outro em 7,62 ppm referentes aos hidrogênios **3** e **5**. Os hidrogênios dos anéis das isonicotinamidas coordenadas estão mais blindados que os hidrogênios do ligante livre. Este deslocamento se deve a retrodoação do rutênio para os ligantes (isn) deixando os hidrogênios dos anéis coordenados mais protegidos do que no ligante livre.

O ligante livre 3-acetilpiridina teve seu espectro de ¹H RMN obtido em clorofórmio deuterado por causa da baixa solubilidade do composto *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] em outros solventes como água, acetonitrila e acetona. As Figuras 25 e 26 apresentam o espectro do ligante livre e a sua expansão na região dos aromáticos onde os sinais dos hidrogênios do anel aparecem. Este ligante difere dos outros por que a substituição se dá no carbono **3** do anel piridínico e apresenta um espectro de ¹H RMN um pouco mais complexo que os outros ligantes, py, 4-acpy e isn, por que os quatro hidrogênios do anel são diferentes quimicamente. Os hidrogênios mais próximos do nitrogênio são os mais desblindados e eles aparecem em 9,15 e 8,77 ppm e são referentes aos hidrogênios **2** e **6**, respectivamente. O sinal em 9,15 ppm é um dubleto com *J* de 1,5 Hz que acopla com o hidrogênio **4**. O sinal em 8,77 ppm é um duplo-dubleto e apresenta acoplamento *meta* com o hidrogênio **4** e acoplamento *orto*, cujas constantes de acoplamento são de 1,0 e 4,5 ppm, respectivamente. O hidrogênio **4** que está mais próximo da metila e mais distante do nitrogênio está mais blindado em relação aos hidrogênios **2** e **6** e apresenta um sinal duplo-triplete em 8,23 ppm. Este sinal apresenta constantes de acoplamento de 8,0 Hz que indica acoplamento *orto* com o hidrogênio **5** e 1,6 Hz que indica acoplamento com os hidrogênios **2** e **6**. O hidrogênio **5** apresenta um sinal duplo-dubleto em 7,42 ppm e acopla com os hidrogênios **6** e **4** com constantes de acoplamento de 4,8 e 7,8 Hz, respectivamente. O espectro do ligante apresenta também um sinal singlete na região de campo alto referente aos hidrogênios da metila que se dá em 2,63 ppm.

O espectro de ¹H RMN do composto *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] foi obtido em CDCl₃ e apresentado nas Figuras 27 e 28. O espectro do composto *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] apresenta quatro sinais na região dos aromáticos indicando quatro diferentes hidrogênios ligados ao anel piridínico e um sinal singlete em campo alto (2,33 ppm) referente aos três hidrogênios da metila. Na região dos aromáticos observa-se um sinal singlete em 9,10 ppm, este sinal é atribuído ao hidrogênio **2** que é o hidrogênio mais

desblindado por estar entre o grupo $-C(O)-CH_3$ e o nitrogênio do anel. Observa-se outro singlete mais alargado em 8,77 ppm que pode ser atribuído ao hidrogênio **6**. O hidrogênio **4** apresenta um sinal dubleto em 8,21 ppm e acopla com o hidrogênio **5** com J de 7,8 Hz. Em aproximadamente 7,25 ppm é observado um sinal que parece ser um duplo-dubleto e é atribuído ao hidrogênio **5**. Este sinal está em cima do sinal do solvente residual (clorofórmio) que se dá em 7,26 ppm e por isso não é possível calcular corretamente as constantes de acoplamento e o valor do deslocamento. Os valores apresentados na Tabela 4 para este sinal é um valor aproximado. Os δ referentes aos hidrogênios **2**, **4** e **6** não sofreram grandes deslocamentos com a coordenação do ligante 3-acetilpiridina ao rutênio. Porém, os δ dos hidrogênios do substituinte e do hidrogênio **5** se deslocaram para campo mais alto, indicando que estes hidrogênios ficaram mais blindados com a coordenação por causa da retrodoação do metal para o ligante.

IV – 4. Espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e visível (UV-vis)

Os compostos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do ultravioleta e visível e os resultados obtidos foram comparados com valores encontrados na literatura para compostos semelhantes. A Tabela 5 apresenta os valores de comprimento de onda (λ) e seus respectivos valores de absorvidade molar (ϵ) e as Figuras 34 a 49 mostram os espectros eletrônicos dos compostos sintetizados.

Tabela 5 - Dados espectroscópicos na região do UV-vis dos *trans*-Ru complexos.

<i>trans</i> -Complexos	Solv.	λ (nm)	ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹) (literatura)	Ref.
[RuCl₂(py)₄]	ACN	252	2,2 x 10 ⁴	1,6 x 10 ⁴	102
		305	3,5 x 10 ³		
		398	3,5 x 10 ⁴	2,5 x 10 ⁴	
		456	8,7 x 10 ³	7,8 x 10 ³	
[RuCl₂(isn)₄].4H₂O	Água	258	1,7 x 10 ⁴	1,0 x 10 ⁴	103
		415	2,8 x 10 ³	1,6 x 10 ³	
[RuCl₂(isn)₄].4H₂O	ACN	262	1,8 x 10 ⁴		
		441	2,8 x 10 ⁴		
		500	1,5 x 10 ⁴		
[RuCl₂(4-acpy)₄]	ACN	225	2,7 x 10 ⁴	3,6 x 10 ⁴	103
		274	1,4 x 10 ⁴	1,7 x 10 ⁴	
		480	2,3 x 10 ⁴	2,7 x 10 ⁴	
		540	1,3 x 10 ⁴		
[RuCl₂(3-acpy)₄]	ACN	231	4,2 x 10 ⁴	4,1 x 10 ⁴	103
		268	2,7 x 10 ⁴	2,5 x 10 ⁴	
		302	3,7 x 10 ³		
		403	1,9 x 10 ⁴	1,7 x 10 ⁴	
		455	1,2 x 10 ⁴		
[Ru(NH₃)₅(4-acpy)]²⁺	Água	424			113
[Ru(NH₃)₅(py)]²⁺	Água	244			113
		407			
[Ru(NH₃)₅(4-mpz)]²⁺	Água	540			113
		877			
[Ru(NH₃)₅(isn)]²⁺	Água	479			113

continuação Tabela 4

<i>trans</i> -Complexos	Solv.	λ (nm)	ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹) (literatura)	Ref.
[RuCl(acn)(py)₄PF₆]	ACN	232	1,9x10 ⁴	1,8x10 ⁴	108
		250	2,0x10 ⁴	1,9x10 ⁴	
		360	2,4x10 ⁴	2,3x10 ⁴	
[Ru(NH₃)₅(acn)]²⁺		226			113
		350			
[RuCl(NO₂)(py)₄]	ACN	249	1,4x10 ⁴	1,8x10 ⁴	108
		288	2,6x10 ³	1,9x10 ⁴	
		369	2,1x10 ⁴	2,3x10 ⁴	
[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂	ACN	232	1,9x10 ⁴	2,0x10 ⁴	102
		260	1,6x10 ⁴	1,5x10 ⁴	
		450	1,6x10 ²	1,5x10 ²	
[RuCl(NO)(py)₄Cl₂·3H₂O]	Água	240	1,7x10 ⁴		
		265	1,3x10 ⁴		
		459	1,6x10 ²		
[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂	ACN	219	2,4x10 ⁴	3,1x10 ⁴	103
		258	1,6x10 ⁴	1,4x10 ⁴	
		421	2,0x10 ³	6,7x10 ²	
[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O	ACN	228	3,8x10 ⁴		103
		257	1,8x10 ⁴		
		430	4,5x10 ²		
[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂	ACN	245	1,4x10 ⁴		
		297	2,7x10 ³		
		376	2,8x10 ²		
		420	2,3x10 ²		
[Ru(OH)(NO)(py)₄Cl₂]	Água	242	7,5x10 ⁴		
		374	2,3x10 ²		
		414	2,1x10 ²		
[RuCl(NO)(py)₄I]	ACN	249	4,1x10 ⁴		
		374	5,7x10 ²		

Como característica geral, complexos de rutênio(II), em seus espectros de transição eletrônica apresentam bandas nas regiões do ultravioleta e do visível.

Espécies mononucleares de rutênio(II), do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{+2}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{LL}]^{+2}$, de modo geral, apresentam vários estados de transição.¹¹³ Entre eles:

- transição interna do ligante (IL)
- transferência de carga do metal para o ligante (TCML)
- transferência de carga do ligante para o metal (TCLM)
- transição do campo ligante (CL)
- transferência de carga para o solvente (TCTS)

As propriedades dos estados TCML nas aminas de rutênio(II) dependem da natureza do ligante L.¹¹³ Este ligante precisa ter orbitais vazios de energia e simetria apropriada para combinar com os orbitais $d\pi$ do rutênio(II). Considerando a simetria pseudo-octaédrica do complexo, a combinação linear entre o orbital $d\pi$ do metal e o orbital π^* do ligante forma um orbital molecular (OM) ligante (ψ_1) e um anti-ligante (ψ_4) (Figura 32). E os outros dois orbitais $d\pi$ ortogonais, como orbitais moleculares são os ψ_2 e ψ_3 , são degenerados e não-ligantes. A combinação ψ_1 tem um caráter maior do orbital $d\pi$ e ψ_4 tem um caráter maior do orbital π^* do ligante L. Uma transição entre ψ_1 e o ψ_4 pode ser vista como uma transição de um elétron do OM (ψ_1) com caráter de $d\pi$ do metal para um orbital OM (ψ_4) com característica do orbital π^* do ligante L, então temos uma TCML.¹¹³ As transições de carga do metal para o ligante normalmente são observadas em complexos com ligantes que possuem orbitais π^* semipreenchidos, especialmente ligantes aromáticos.¹¹⁴

Figura 32 – Esquema dos orbitais moleculares formados da combinação de um orbital $d\pi$ do rutênio e o orbital π^* do ligante L.

A Figura 33 mostra o esquema de OM para a dois complexos pentaaminorutênio(II) ($L = \text{py}$, 1-metilpirazínio (mpz)). Para estes complexos, pelo menos duas transições são permitidas. Entretanto, para $L = \text{py}$ (Figura 33 a), a diferença de energia entre as duas transições é muito pequena e como resultado, apenas uma banda de TCML (407 nm)¹¹³ é observada em seu espectro eletrônico. Substituindo a piridina por um ligante com maior caráter de aceitação de elétrons π , como o mpz, o espectro eletrônico deste novo complexo apresenta uma banda em 540 nm e outra em 877 nm.¹¹³ Considerando que o orbital π^* do mpz tem menor energia que o orbital π^* da py, a diferença entre as energias das duas transições aumenta, resultando em duas bandas de absorção. Consequentemente, a transição de mais alta energia envolve orbitais com maior caráter covalente, enquanto a de menor energia poderia ser uma TCML genuína.¹¹³ As atribuições foram também baseadas no comportamento solvatocrômico da banda de menor energia (877 nm) conforme esperado para uma banda de TCML, enquanto a banda de maior energia (540 nm) é insensível ao solvente.¹¹³

Figura 33 – Diagramas de orbital molecular entre um orbital $d\pi$ do rutênio e um orbital π^* do $[Ru(NH_3)_5L]^{2+}$ ($L = py$ (a) e mpz (b)).

Geralmente, os espectros dos complexos como $[Ru(NH_3)_5L]^{2+}$ onde L é um ligante insaturado como *py*, piridina substituída (*py-X*) e *pz*, exibem uma única banda de TCML na região do visível, com absorvidade molar (ϵ) na ordem de $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$.¹¹³ Entretanto, é possível que esta banda esteja encobrindo uma banda de campo ligante mais fraca.¹¹³ Quando L é uma amônia, $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$, o espectro eletrônico exibe duas bandas de CL (310 e 390 nm) e nenhuma TCML. Em outros sistemas d^6 e de spin baixo como complexos $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ e $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ (Rh^{3+} é isoeletrônico com o Ru^{2+}), não se observa a banda de TCML, no entanto, seus espectros eletrônicos exibem uma banda de CL em 472 nm e 305 nm, respectivamente. Mesmo substituindo uma amônia por um ligante piridínico, $[Co(NH_3)_5(py-X)]^{3+}$ ($py-X = py, nic$ ou isn) e $[Rh(NH_3)_5(py-X)]^{3+}$ ($py-X = py, 4-pic$ ou $3-Clpy$), as bandas de TCML não são observadas em seus espectros, mas todos exibem uma banda CL perto de 472 nm para complexos de cobalto(III) e perto de 302 nm para complexos de ródio(III). Diante das evidências, os ligantes *py-X* são considerados de mesma força

de campo ligante que a amônia. Portanto, embora não se observe a banda de campo ligante de baixa energia em espectros de complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-X})]^{2+}$, assim como $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, esta transição deve aparecer a cerca de 390 nm.¹¹³

A natureza da banda de absorção TCML observada nos espectros de espécies Ru(II)-py-X ($\text{py-X} = \text{py, isn, 4-acpy}$) é sensível à substituição e à natureza do substituinte, especialmente para os substituintes na posição *para*. A tendência em grupos retiradores de elétrons nas posições *para* e *meta* é de diminuir a energia da transição. Entretanto, uma substituição em *para* tem um efeito maior na energia da transição que se a substituição estiver em *meta*.¹¹⁵

Além da banda de TCML em 407 nm, o espectro eletrônico do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$ exibe outra banda na região do ultravioleta, em 244 nm. A posição e a intensidade desta banda é similar à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da piridina livre, implicando que esta transição envolva o ligante aromático.¹¹⁵

As Figuras de 34 a 38 mostram os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2\text{L}_4]$ ($\text{L} = \text{py, isn, 4-acpy, 3-acpy}$)

Figura 34 - Espectro do composto *trans*-[RuCl₂(py)₄] em solução de acetonitrila a $4,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Figura 35 - Espectro do composto *trans*-[RuCl₂(isn)₄]·4H₂O em solução aquosa a $3,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Figura 36 - Espectro do composto *trans*-[RuCl₂(isn)₄] $\cdot$ 4H₂O em solução de acetonitrila a $4,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Figura 37 - Espectro do composto *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] em solução de acetonitrila a $2,2 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Figura 38 - Espectro do composto *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] em solução de acetonitrila a $2,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Os espectros eletrônicos dos complexos *trans*-[RuCl₂L₄] (L = py, isn, 4-acpy, 3-acpy) seguem um comportamento semelhante aos espectros de espécies pentaminas de rutênio(II) com ligantes piridínicos, com bandas intensas de alta energia (região do UV) características a transições IL $\pi(L) \rightarrow \pi^*(L)$ e uma forte absorção de energia mais baixa (região do visível) referente a uma transição TCML $d\pi \rightarrow \pi^*(L)$. Assim como com as pentaaminas de rutênio ^{113, 115}, a banda de TCML é sensível ao ligante L, quanto maior a capacidade retiradora de elétrons do substituinte menor a energia da transição (py > isn > 4-acpy). Este resultado está consistente com os potenciais E_f do par Ru^{III}/Ru^{II} destes complexos que aumentam conforme aumenta o caráter receptor de elétrons π de L, 4-acpy > isn > py (vide adiante na seção de Estudo Eletroquímico). A energia da TCML para o complexo com L = 3-acpy (substituição em *meta*) apresenta uma TCML de energia maior que em L = 4-acpy (substituição em *para*) confirmando que a substituição em *para* influencia mais a energia da TCML do que a substituição em *meta*.

Os espectros obtidos em acetonitrila exibem ainda um ombro em energias mais baixas que a TCML. No entanto, este ombro não é observado no espectro eletrônico do composto *trans*-[RuCl₂(isn)₄] $\cdot$ 4H₂O obtido em água (Figura 35). Nos espectros eletrônicos de complexos do tipo *cis*-[Ru(NH₃)₄L₂]²⁺ (L = py, isn, 4-acpy, pz¹¹⁶)¹¹³ e *trans*-[Ru(NH₃)₄L₂]²⁺ (L = 4-acpy, pz, pzH)¹¹⁷ são observadas duas bandas de TCML na região do visível. Zwickel e Creutz¹¹⁸ e mais tarde Tfouni e Ford¹¹⁷ sugeriram um modelo qualitativo envolvendo três orbitais π . Os três orbitais incluem um orbital do metal $d\pi$ e mais dois orbitais π_L^* , um para cada ligante L para explicar as duas bandas de transição de carga metal-ligante. Nos complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy) os ligantes L estão dispostos em *cis* e em *trans* entre si, então, é razoável considerar que este ombro seja uma segunda TCML $d\pi \rightarrow \pi^*(L)$.

Outro ombro, com ϵ na ordem 10³ mol⁻¹ L cm⁻¹, é observado nos espectros dos complexos *trans*-[RuCl₂(py)₄] e *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄], em 305 nm e 302 nm, respectivamente. A intensidade e a energia destas absorções são apropriadas para uma transição de CL. A presença de absorções de CL nos espectros de aminas de rutênio¹¹³ e de outros sistemas d⁶ e baixo-spin (Co³⁺ e Rh³⁺),¹¹³ ligados ou não a ligantes heterocíclicos aromáticos, são consistentes com esta atribuição.

O espectro do composto *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ (Figura 39) apresenta bandas de absorção em 232 nm, 250 nm, 360 nm e um ombro em 290 nm. Por analogia com compostos semelhantes, tais como *trans*-[RuCl₂(py)₄], [Ru(acn)(NH₃)₅]²⁺ e [Ru(NH₃)₅(py)]²⁺, é possível estimar uma atribuição a estas absorções, visto que nenhuma atribuição para o espectro eletrônico de *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺ foi encontrada na literatura. O espectro na região do UV-visível para o composto [Ru(acn)(NH₃)₅]²⁺ exibe uma banda de TCML $d\pi \rightarrow \pi^*(acn)$ em 226 nm, uma de CL em 350 nm e um ombro 290 nm atribuído a uma absorção de CL com contribuição de transferência de carga.¹¹³ Já o espectro do composto [Ru(NH₃)₅(py)]²⁺ apresenta uma banda TCML $d\pi \rightarrow \pi^*(py)$ em 407 nm. Logo, a banda em 232 nm do *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ pode ser atribuída a uma TCML do

tipo $d\pi \rightarrow \pi^*(acn)$, enquanto a banda em 250 nm deve ser uma transição IL do tipo $\pi(py) \rightarrow \pi^*(py)$. Tal como no complexo *trans*-[RuCl₂(py)₄], a banda em 360 nm pode ser atribuída a uma TCML do tipo $d\pi \rightarrow \pi^*(py)$. A origem do ombro em 290 nm é menos clara. O espectro eletrônico do complexo [Ru(NH₃)₆]²⁺, como comentado anteriormente, apresenta duas bandas correspondentes a transições de CL, em 310 e 390 nm. Considerando que a piridina tem força de campo ligante semelhante à da amônia e que o espectro de [Ru(acn)(NH₃)₅] exibe um banda de campo ligante em 350 nm,¹¹³ é razoável pensar que este ombro em 290 nm tenha contribuições de uma transição de CL, assim como, espera-se que haja contribuições de transições de campo ligante entre 350-400 nm, encobertas pelas absorções muito mais intensas de TCML. Outra alternativa seria uma banda de TCML proibida.

Figura 39 - Espectro do composto *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ em solução de acetonitrila a $4,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

A Figura 40 apresenta o espectro do composto *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄]. São observadas bandas de absorção em 249 nm e 369

nm e um ombro em 288 nm. Assim como as tetrakispiridinas de rutênio *trans*-[RuCl₂(L)(py)₄], a banda em 249 nm está relacionada a uma transição IL do tipo $\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$. A banda em 369 nm pode ser atribuída a uma TCML $d\pi \rightarrow \pi^*(\text{py})$. Já o ombro em 288 nm, devido à sua baixa intensidade e ao seu posicionamento, pode ser atribuído a uma transição d-d. No entanto, não se deve descartar a possibilidade de haver uma contribuição de TCML.

Figura 40 - Espectro do composto *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄]PF₆ em solução de acetonitrila a $4,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos nitrosilos complexos são diferentes dos espectros dos complexos sem o ligante nitrosilo. As tetraaminas de rutênio com o ligante nitrosilo (*trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)L]ⁿ⁺, L = NH₃, OAc⁻ (acetato), Cl⁻, OH⁻, NCO⁻, N₃⁻, Br⁻, isn, pz, SO₃²⁻, NO₂⁻, imN (imidazol), L-hist (L-histidina), py, nic (nicotinamida), P(OEt)₃ (trietilfosfito))² e as bipyridinas de rutênio (*cis*-[RuL(bpy)₂(NO)]ⁿ⁺, L = Cl⁻ ⁹¹, py⁷⁹, 4-pic⁷⁹, 4-acpy⁷⁹ e *trans*-[RuCl(bpy)₂(NO)]²⁺ ⁹¹), geralmente apresentam em seus espectros eletrônicos de duas a cinco absorções na região do ultravioleta-visível dependendo da natureza do ligante L. A

presença do ligante nitrosilo extingue quase que por completo a absorção de transferência de carga na região do visível observada nos complexos de rutênio(II) com ligantes piridínicos. De modo geral, são observadas bandas de baixíssima intensidade entre 400-500 nm ($\epsilon < 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e outra absorção um pouco mais intensa na região entre 300-350 nm juntamente com outras bandas de mais alta energia na região do ultravioleta.²

As bandas observadas nos espectros das tetraaminas de rutênio com o ligante nitrosilo foram atribuídas primeiramente por Schreiner, com base nas atribuições de Manahoran para o íon nitroprussiato.² Posteriormente, as atribuições dos complexos nitrosilos foram baseadas em estudos teóricos de transições eletrônicas para as tetraaminas de rutênios (*trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)L]ⁿ⁺) usando cálculos TD-DFT que foram realizados para os complexos com L= NH₃, OH⁻, Cl⁻, H₂O, py e pz (pirazina), cujo método se mostrou mais adequado aos resultados obtidos experimentalmente que os cálculos usando o ZINDO/S.² Os cálculos mostraram que a banda de absorção de menor energia é resultado de mais de uma transição eletrônica e a composição desta banda é dependente de L. As transições eletrônicas esperadas são d-d, TCML (Ru → NO), TCML (Ru → L), TCLM (L → Ru), TCLL (L → NO) e transições IL. Este método confirmou as definições anteriores das bandas em 300-350 nm como uma transição d-d, mas com uma contribuição adicional TCML (Ru → NO). Para a banda de mais baixa energia (400-500 nm) a atribuição de uma transição singlete-triplete, feita por Schreiner, foi considerada como improvável.² De acordo com os cálculos TD-DFT, esta banda corresponde a mistura de transições como uma TCML $d\pi \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ com uma transição d-d.

O complexo *trans*-[RuCl(bpy)₂(NO)]²⁺, que tem uma semelhança maior com as tetrakispiridinas, também mostra uma banda bem fraca em 460 nm ($\epsilon = 63 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) que é atribuída a TCML e outra banda na região de alta energia (308 nm, $\epsilon = 1,9 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) que é atribuída a transições do ligante aromático.⁹¹

Os espectros eletrônicos dos complexos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄]²⁺ (L = py, isn e 4-acpy), apresentados nas Figuras de 41 a 44, tanto em água como em acetonitrila apresentaram uma banda larga de baixa intensidade com $\lambda > 400$ nm, característica dos complexos com NO e duas bandas intensas na região do UV ($\lambda < 300$ nm). Os espectros não apresentaram a banda na região entre 300-350 nm como é observado para as aminas e bipyridinas de rutênio com o ligante nitrosilo.^{2, 79, 91} As duas bandas de alta energia, entre 220 nm e 265 nm, devem estar associadas, principalmente, a transições IL do tipo $\pi(L) \rightarrow \pi^*(L)$. A banda larga de baixa intensidade na região do visível (420 a 450 nm), característica de complexos com NO, pode ser atribuída, tentativamente, seguindo as atribuições feitas para as aminas de rutênio com base em cálculos teóricos² como sendo uma transição d-d com uma contribuição adicional de uma TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$.

Figura 41 - Espectro do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ em solução de acetonitrila a $3,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ no espectro A e $9,4 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ no espectro B.

Figura 42 - Espectro do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O em solução aquosa a $4,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ no espectro A e $1,6 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ no espectro B.

Figura 43 - Espectro do composto *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂ em solução de acetonitrila a $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (espectro A), espectro B é a ampliação da região de 300 a 600 nm.

Figura 44- Espectro do composto *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O em solução aquosa a $3,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ no espectro A e $5,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ no espectro B.

Os espectros eletrônicos dos complexos com o ligante hidroxio estão apresentados da Figura 45 a 48.

Figura 45 – Espectro do *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂ em solução de acetonitrila a $4,6 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Figura 46 – Espectro do *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂ em solução de acetonitrila a $1,7 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Figura 47 – Espectro do *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂ em solução aquosa a $2,9 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Figura 48 – Espectro do *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂ em solução aquosa 1,6 x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

As atribuições das transições dos espectros eletrônicos do complexo *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]²⁺ serão baseadas nas dos espectros eletrônicos das aminas e bipyridinas de rutênio com o ligante NO e do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺.

Os espectros do *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]²⁺ obtidos em acetonitrila e em água apresentam uma banda intensa com forte contribuição de IL $\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$, na região de energia mais alta em 245 nm. Em acetonitrila, esta banda apresenta um ombro em 297 nm, o qual não é observado em água. O composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)(py)]³⁺ apresenta uma banda na região de 324 nm, a qual, de acordo com cálculos teóricos, pode ser atribuída a uma transição d-d com contribuições de transições TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ e TCLM $\pi^*(\text{py}) \rightarrow d(\text{Ru})$ e uma banda em 474 nm atribuída a uma TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ com contribuição de uma transição TCLL $\pi^*(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$.¹¹⁹ O composto *trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)(OH)]²⁺ apresenta três bandas em seu espectro eletrônico: 320, 344 e 427 nm.¹²⁰ De acordo com estudos teóricos a absorção de maior energia foi atribuída transições

TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ com contribuições d-d, enquanto as outras bandas (344 e 427 nm) foram atribuídas a transições d-d com contribuição de TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$.^{119, 120} Como o ombro ao redor de 300 nm observado no espectro do composto *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ obtido em acetonitrila não é observado em água pode estar apresentando solvatocromismo e, portanto, a origem desta absorção pode ser de transições de transferência de carga (TC), provavelmente TCLM $\pi^*(\text{py}) \rightarrow d(\text{Ru})$ e/ou TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$. É observada também no espectro eletrônico do *trans*- $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ uma banda ao redor de 375 nm com um ombro na região de 400 nm. Não é observada nenhuma absorção na região de 375 nm nos espectros dos compostos *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})_4]^{2+}$ (L = py, isn e 4-acpy), mas é observada nos espectros de aminas e bipyridinas de rutênio com o ligante nitrosilo. Baseando-se nas atribuições feitas para as aminas e bipyridinas de rutênio com NO coordenado esta banda pode ser atribuída transições d-d com contribuições de TCLM $\pi^*(\text{py}) \rightarrow d(\text{Ru})$ e TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$. E o ombro na região de 400 nm pode ser atribuído a uma mistura de transições d-d e TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$.

O espectro de absorção na região do ultravioleta-visível do complexo reduzido com iodo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{I}$ foi obtido em acetonitrila (Figura 49) e apresentou três bandas na região do ultravioleta e nenhuma banda na região do visível. As bandas em 206 e 249 nm são intensas com ϵ na ordem de $10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ e a banda em 374 nm é de baixa intensidade ($\epsilon = 5,7 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$).

Figura 49 - Espectro do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I em solução de acetonitrila a $3,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ no espectro A e $1,8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ no espectro B.

IV – 5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.

Os compostos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy), *trans*-[RuCl(NO)(L)₄]²⁺ (L = py, isn e 4-acpy), *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]²⁺ e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho. A Tabela 6 apresenta as principais bandas e suas possíveis atribuições. Os espectros estão apresentados nas Figuras de 50 a 62.

Tabela 6 – Atribuição das bandas na região do infravermelho para o complexos: **(1)** *trans*-[RuCl₂(py)₄], **(2)** *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, **(3)** *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, **(4)** *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, **(5)** *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂, **(6)** *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄], **(7)** *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O, **(8)** *trans*-[RuCl₂(isn)₄]·4H₂O, **(9)** *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂, **(10)** *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄], **(11)** *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂.

(1) ^a	(2) ^a	(2) ^b	(3) ^a	(4) ^a	(5) ^a	(6) ^a	(7) ^a	(8) ^a	(9) ^a	(9) ^b	(10) ^a	(11) ^a	Atribuição
-	-	-	-	-	-	2909f	2930f	-	-	-	2908f	-	V _{CH3}
-	-	-	-	-	-	-	-	3389F	3393F	3305m	-	-	V _{NH2}
								3227F	3314F	3190m			
								3293F					
3456	-	-	3410	3400	3193	3447	3428	-	-	-	3449		V _{OH}
3101f	3095f	3120f	3127f	3120m	3043m	3078f	3115m				3063m	3097m	V _{CH}
-	1911F	1911F	1919F	1865F	1852F	-	1905F	-	1907F	1910m	-	1841F	V _{NO}
-	-	-	-	-	-	1690F	1704F	1675F	1686F	1685 F	1690F	-	V _{CO}
1596f	1612F	1612 F	1609F	1612F	1606F	1598F	1639f	1608m	1610m	1605F	1588m	1609F	V _{CC} V _{CN}
1479F	1490m	1468F	1491f	1490m	1486f	1542m	1620m	1540m	1553f	1550m	1567m	1487m	
1444F	1454F	1366F	1451F	1455F	1449F	1490f	1559f	1419m	1426m	1345m	1473f	1450F	
	1366f		1364f	1364m	1364f	1415F	1426F	1402m	1393m		1464f	1358f	
						1362F	1366F				1419F		
						1320f	1329f				1362F		
											1316f		

^a pastilha de KBr; ^b emulsão de nujol. Intensidades: F – forte; M – média; f – fraca.; v = estiramento; δ = deformação no plano; γ = deformação fora do plano, β = deformações angulares do anel.

continuação Tabela 6

(1) ^a	(2) ^a	(2) ^b	(3) ^a	(4) ^a	(5) ^a	(6) ^a	(7) ^a	(8) ^a	(9) ^a	(9) ^b	(10) ^a	(11) ^a	Atribuição
1235f	1243f	1244f	1241f	1245m	1244f	1268F	1269F	1225f	1228f	1225f	1273F	1241f	
1209f	1224m	1225m	1221m	1222F	1233m	1227m	1232m	1154f	1057m	1154f	1192f	1220m	
1150m	1166f	1167m	1157f	1163m	1218m	1209m	1116f	1116f		1056F	1103f	1159f	
1069f	1072m	1155m	1106f	1102f	1158f	1106f	1095f	1053f			1045f	1099f	δ _{CH}
1060f	1049f	1072m	1070m	1072F	1099f	1089f	1052F	1012F			1025m	1068F	
1002m	1018m	1049f	1047f	1050f	1047m	1051f	1033m				1016f	1047f	
		1017m	1018m	1019F	1017m	1010F	1022f					1017m	
-	836F	836F	-	838F	-	-	835F	-	841F	840F	-		VPF6
862F	875m	876m	841f	762F	792m	962F	967F	851m	768f	770f	956m	877F	
721F	757m	756f	759m	738f	781m	862f	873F	773m	633m	721m	931f	763F	
691F	694F	693m	701m	694F	764m	825m	779f	719m		624f	808F	742f	
632m	652m	651f	651f	653f	694m	750f	740f	633f			764f	692F	γ _{CH}
				637f	638m	731f	662f				693F	651m	β _{anel}
					620F						644m	633m	
											610m		

^a pastilha de KBr; ^b emulsão de nujol. Intensidades: F – forte; M – média; f – fraca.;

ν = estiramento; δ = deformação no plano; γ = deformação fora do plano, β = deformações angulares do anel.

*As bandas intensas em 2900, 1455, 1370 e 720 cm⁻¹ são bandas presentes no nujol.

Figura 50 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[RuCl₂(py)₄] obtido em pastilha de KBr.

Figura 51 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ obtido em pastilha de KBr.

Figura 52 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ obtido em pastilha de Nujol.

Figura 53 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O obtido em pastilha de KBr.

Figura 54 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂ obtido em pastilha de KBr.

Figura 55 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂ obtido em pastilha de KBr.

Figura 56 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] obtido em pastilha de KBr.

Figura 57 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O obtido em pastilha de KBr.

Figura 58 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[RuCl₂(isn)₄] $\cdot$ 4H₂O obtido em pastilha de KBr.

Figura 59 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂ obtido em pastilha de KBr.

Figura 60 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂ obtido em nujol.

Figura 61 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] obtido em pastilha de KBr.

Figura 62 – Espectro na região do infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I obtido em pastilha de KBr.

Os espectros dos compostos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy), *trans*-[RuCl(NO)(L)₄]²⁺ (L = py, isn e 4-acpy), *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]²⁺ e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I apresentam diversas bandas de absorção na região do infravermelho correspondentes aos anéis piridínicos. Os espectros de compostos piridínicos mononucleares são muito semelhantes aos espectros de compostos aromáticos mononucleares. Ambos os compostos apresentam um conjunto de bandas de estiramento da ligação C-H do anel (ν_{CH}) na região de 3100-3000 cm⁻¹ de intensidade média a forte.^{121, 122} A Tabela 6 apresenta apenas um valor referente a ν_{CH} para indicar onde este conjunto de bandas está localizado no espectro. Estas bandas não foram identificadas nos espectros dos complexos *trans*-[RuCl₂(isn)₄].4H₂O e *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂ por causa das bandas de estiramento da ligação N-H (ν_{NH}) da amida que absorvem em regiões próximas e encobrem as bandas de ν_{CH} . Em outros casos, é observada uma banda larga ao redor de 3400

cm^{-1} referente ao estiramento da ligação O-H de água ou do ligante hidroxilo. As análises de CHN para os complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{isn})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ estavam consistentes com a presença de moléculas de água. Este resultado foi confirmado pelos espectros na região do IV que exibem uma banda larga referente ao estiramento O-H (ν_{OH}) de água. Já os espectros dos complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})(\text{py})_4](\text{PF}_6)$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})(\text{py})_4]\text{Cl}_2$ também apresentam uma banda larga ao redor de 3400 cm^{-1} referente a ν_{OH} , no entanto, esta banda se refere ao OH^- coordenado. Os espectros dos complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(4\text{-acpy})_4]$ e *trans*- $[\text{RuCl}_2(3\text{-acpy})_4]$, cujas análises de CNH estavam consistentes com uma amostra isenta de água, apresentaram uma banda de ν_{OH} indicando presença de água. Esta água pode estar relacionada com as condições climáticas e da alta humidade no ar no dia em que os experimentos foram realizados e também por utilizar o KBr não devidamente seco. Os espectros dos complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{I}$ também exibiram a banda de ν_{OH} indicando a presença água na própria amostra ou devidos as condições experimentais.

Nos espectros vibracionais de anéis aromáticos também são observados um harmônico e uma combinação de bandas de baixa intensidade na região de $2100\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$.¹²¹ Muitas vezes estas bandas, quando vistas, podem servir de guia para identificar a posição em que o substituinte se encontra. Os espectros na Figura 63 mostram os harmônicos dos complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{L})_4]$ ($\text{L} = \text{py}$, isn , 4-acpy e 3-acpy).

Figura 63 – Espectro na região dos harmônicos e da combinação de bandas de *trans*-[RuCl₂(py)₄] (1), *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] (6), *trans*-[RuCl₂(isn)₄]·4H₂O (8) e *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] (10).

O harmônico observado no espectro do composto *trans*-[RuCl₂(py)₄] é característico de piridinas não substituídas, dos complexos *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] e *trans*-[RuCl₂(isn)₄]·4H₂O são característicos de piridinas substituídas na posição 4 e o do complexo *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] é um harmônico característico de substituição na posição 3 do anel piridínico. Não foram observados os harmônicos nos espectros dos complexos nitrosilos talvez devido à posição da banda do ν_{NO} que é na mesma região que o harmônico e esta banda intensa pode estar encobrindo este conjunto de bandas que são de baixa intensidade.

As vibrações de estiramento de C=C e C=N do anel de piridinas não coordenadas (ν_{CC} e ν_{CN}) ocorrem em geral na região de 1600-1300 cm⁻¹.¹²² O padrão destas bandas depende da substituição e da natureza do substituinte. Os complexos em estudo apresentam bandas nesta região e elas têm sido, então, atribuídas a ν_{CC} e ν_{CN} dos anéis. Bandas referentes

às vibrações de deformação da ligação C-H (δ_{CH}) no plano do anel são observadas na região de 1300-1000 cm^{-1} e as bandas de vibrações de deformação da ligação C-H fora do plano (γ_{CH}) são observadas na região 880-600 cm^{-1} .¹²¹ A vibração de deformação angular do anel (β_{anel}) absorve na mesma região que γ_{CH} e por isso não é possível atribuir uma banda específica a esta vibração pois todos os espectros apresentam várias bandas nesta região.^{121, 122}

Os espectros vibracionais dos complexos com 4-acetilpiridina, isonicotinamida e 3-acetilpiridina coordenadas apresentam uma banda ~1680 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila (ν_{CO}).^{121, 122}

Observa-se nos espectros dos complexos *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄], *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O e *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] um conjunto de bandas entre 3000-2900 cm^{-1} de baixa intensidade correspondentes ao estiramento de C-H (ν_{CH}) da metila ligada a carbonila.¹²¹

Os espectros na região do infravermelho das amidas primárias (como a isonicotinamida), em geral, apresentam duas bandas finas de intensidade média devido a vibrações de estiramento simétrico e assimétrico da ligação N-H (ν_{NH}) na região 3370-3270 cm^{-1} .¹²¹ Nos espectros dos compostos *trans*-[RuCl₂(isn)₄]·4H₂O e *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂ observa-se um conjunto de bandas nesta região correspondentes a ν_{NH} e ν_{OH} de água de hidratação ou de umidade do ar. Outras bandas características de amidas primárias são observadas, como: ν_{CN} (1420-1400 cm^{-1}) de média intensidade, δ_{NH} (~1150 cm^{-1}) e deformações do NH₂ (750-600 cm^{-1}).¹²¹ As bandas encontradas nestas regiões não foram atribuídas à nenhuma vibração em específico. As regiões em que se esperam estas vibrações se sobrepõem às faixas de absorção de vibrações correspondentes aos anéis pirídínicos.

Outras observações podem ser feitas em relação às vibrações de anéis pirídínicos quando coordenados a um metal. As vibrações de alta frequência não sofrem deslocamentos apreciáveis, entretanto, vibrações em 604 cm^{-1} e 405 cm^{-1} (piridina livre) são deslocadas para frequências mais altas cerca de 30 cm^{-1} dependendo do metal e dos co-ligantes.¹²³ As

bandas envolvendo vibrações de estiramento das ligações Ru-N(py) (ν_{RuPy}) e Ru-Cl (ν_{RuCl}) ocorrem em frequências abaixo de 400 cm^{-1} e por isso foram não observadas.¹²³

Os compostos que são isolados na forma de sal de PF_6^- apresentam também uma banda a cerca de 835 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação P-F (ν_{PF}).¹²³

A espectroscopia na região do infravermelho é o principal método espectroscópico usado na identificação de complexos nitrosilos de metais de transição.¹²⁴ Estas moléculas exibem uma forte absorção na região vibracional do estiramento do N-O. A frequência de estiramento (ν_{NO}) do óxido nítrico (NO) não coordenado é em 1875 cm^{-1} e quando ligada a um metal a ν_{NO} pode diminuir ou aumentar dependendo da natureza dos co-ligantes no complexo, da configuração eletrônica, da carga e da estrutura das espécies.⁴¹ Em geral, a frequência de estiramento do NO para os complexos contendo o ângulo de ligação entre M-N-O linear ($\sim 180^\circ$) ocorre na faixa entre $1950\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ e complexos com M-N-O angular (*bent*) em $1720\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$.⁴¹ Por causa dos fatores que podem influenciar o valor frequência de ν_{NO} , não é possível fazer uma correlação confiável entre o ângulo de ligação M-N-O e ν_{NO} nas regiões de sobreposição⁴¹ (Figura 64).

Figura 64 - Intervalos de frequências de estiramento na região do infravermelho para complexos metálicos nitrosilos na forma linear e angular (*bent*).⁶⁷

Os espectros na região do infravermelho de algumas espécies $\{\text{RuNO}\}^6$ mostram uma forte absorção da frequência estiramento (ν_{NO}) $1800\text{ a }2000\text{ cm}^{-1}$,^{43, 67} a qual está associada com a linearidade de Ru-N-O

($\sim 180^\circ$) e com o caráter nitrosônio (NO^+) do ligante NO. A notação $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+$ tem sido usada para descrever o caráter nitrosônio do ligante NO que é fortalecida pela ausência de sinal no EPR e pela nucleofilicidade deste ligante nos complexos de rutênio.² Esta notação, de acordo com Enemark e Feltham⁷⁶, pode ser formalmente considerada por $\{\text{RuNO}\}^6$.

A Tabela 7 apresenta os valores de ν_{NO} referentes aos compostos *trans*- $[\text{RuX}(\text{NO})(\text{L})_4](\text{PF}_6)_2$ e *trans*- $[\text{RuX}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2$, onde X = OH^- ou Cl^- e L = py, isn ou 4-acpy), e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{I}$, cujos espectros foram obtidos no estado sólido (pastilha de KBr e emulsão de nujol) e em solução (água e acetonitrila). Os espectros das tetrakispiridinas com NO apresentam suas bandas de ν_{NO} entre 1850 and 1920 cm^{-1} e estão consistentes com o caráter nitrosônio da ligante NO.

Tabela 7 - ν_{NO} (cm^{-1}) em vários meios.

<i>trans</i> -Ru complexos	KBr	Nujol	Água	ACN
$[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$	1911	1911	-	1908
$[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1919	-	1903	-
$[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$	1868	-	-	1866
$[\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2$	1852	-	1877	-
$[\text{RuCl}(\text{NO})(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1905	-	-	1913
$[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{isn})_4](\text{PF}_6)_2$	1907	1910	-	-
$[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{I}$	1843	-	1887	1854
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{bpy})_2]^{2+}$	1912 ⁹²	-	-	-
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})(\text{bpy})_2]^{2+}$	1890 ⁹²	-	-	-
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{NH}_3)_4](\text{BF}_4)_2$	1888 ²	-	-	-
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	-	1845 ¹²⁵	-	-
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{py})(\text{NH}_3)_4](\text{BF}_4)_3$	1931 ^{2, 27}	-	1932 ²⁵	-
$[\text{Ru}(\text{NO})(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4](\text{BF}_4)_3$	1930 ^{25, 27}	-	1930 ²⁵	-
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{isn})(\text{NH}_3)_4](\text{BF}_4)_3$	1923 ^{2, 27}	-	-	-
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$	1875 ^{2, 3}	-	1899 ³	1889 ³

Alguns espectros de infravermelho obtidos em pastilha de KBr e em nujol dos complexos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ e *trans*-[RuX(NO)(py)₄]Cl₂, onde X = OH⁻ ou Cl⁻ e L = py, isn ou 4-acpy, e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I apresentam um ombro na banda de ν_{NO} (Figura 65). Os desdobramentos observados das bandas ν_{NO} observados nos espectros da Figura 65 também foram observados nos espectros obtidos no estado sólido de outros complexos nitrosilos, tais como: do tipo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺₂,³ *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propylammonium)cyclam)]³⁺₂,³ e *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(NO)]²⁺ (L = NH₃, H₂O, imN, L-hist, 4-pic, py, isn, nic, pz, P(OEt)₃)². Estes desdobramentos não são observados nos espectros obtidos em solução e por isso têm sido atribuídos ao efeito do estado sólido em compostos.^{2, 3} De modo semelhante às tetraaminas e aos complexos com cyclam, verificou-se que os espectros das tetrakispiridinas obtidos em solução (Figura 66) apresentam um único pico para a frequência de estiramento ν_{NO} . Portanto, pode-se concluir que os desdobramentos observados na Figura 65 devem-se também ao efeito do estado sólido.

Figura 65 - Espectro na região do infravermelho expandido na região da banda do ν_{NO} obtidos no estado sólido para os complexos: **(2)** *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, **(3)** *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, **(4)** *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, **(5)** *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂, **(7)** *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O, **(9)** *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂, **(11)** *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I₂.

Figura 66 - Espectro na região do infravermelho expandido na região da banda do ν_{NO} obtidos em solução: **(2)** *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, **(3)** *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, **(4)** *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, **(5)** *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂, **(7)** *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O, **(11)** *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I.

Algumas discussões podem ser feitas com as informações descritas na Tabela 7. Uma delas é a variação no valor da frequência de estiramento ν_{NO} dos espectros obtidos em emulsão de nujol e em pastilha de KBr para o complexo *trans*-[RuX(NO)(py)₄]²⁺ (X = Cl⁻, OH⁻) quando este é isolado na forma de Cl⁻ e PF₆⁻. Situação semelhante foi observada nas frequências de estiramento ν_{CO} ou ν_{CN} em compostos do tipo [Ru(NH₃)₅(L)]²⁺ onde L = CO, CH₃CN, Bu^tCN, PhCN, N₂, os quais foram isolados nas formas de Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻.¹²⁶ Variações nas frequências de estiramento ν_{NO} também foram observadas para o complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)(nic)]³⁺, isolado na forma de BF₄⁻, SiF₆²⁻.¹⁴ Estes trabalhos interpretaram as variações de ν_{NO} , ν_{CO} ou ν_{CN} como sendo o contrário um fator importante na determinação destas frequências. Mas como estes espectros foram obtidos em emulsão de nujol e/ou pastilhas de KBr, não é possível afirmar que estas variações são unicamente dependentes do contrário, pois existe também o efeito do estado sólido e/ou do meio, os quais também devem ser levados em consideração.

Os valores de ν_{NO} também variam quando os espectros são obtidos em solventes diferentes. A banda de ν_{NO} para o íon complexo *trans*-[RuCl(NO)(L)₄]²⁺ em solução aquosa é 1903 cm⁻¹ e em acetonitrila é em 1908 cm⁻¹, para o *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]²⁺ em solução aquosa é 1877 cm⁻¹ e em acetonitrila é 1866 cm⁻¹ e para o complexo reduzido com iodo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺ a banda de ν_{NO} em solução aquosa aparece em 1887 cm⁻¹ e em acetonitrila aparece em 1854 cm⁻¹. O complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺ apresenta também deslocamento da banda de ν_{NO} quando os espectros na região do infravermelho são obtidos em solução: 1899 cm⁻¹ (solução aquosa) e 1889 cm⁻¹ (acetonitrila).³ Este resultado indica que existe uma dependência do solvente com o valor de ν_{NO} . Entretanto, o número de dados é insuficiente para sugerir uma explicação adequada para esta dependência.

As frequências de estiramentos ν_{NO} não são sensíveis somente ao meio externo. A posição do ν_{NO} depende também da natureza dos ligantes em *cis* ou *trans* ao NO.^{127, 128} Em sistemas como *trans*-(L-M-CO), foi

observado que a frequência de estiramento do C=O coordenado (ν_{CO}) aumenta com o aumento da habilidade receptora- π de L, ou seja, quanto mais forte o caráter receptor- π de L, maior o valor do ν_{CO} .¹²⁸ O mesmo é observado em sistemas *cis* ou *trans*-(L-Ru-NO), assumindo que a variação da ligação σ é muito menor que a ligação π como em sistemas L-M-CO.¹²⁷,¹²⁸ Os valores de ν_{NO} para os complexos, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ (1911 cm⁻¹ em KBr e 1911 cm⁻¹ em nujol), *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂ (1907 cm⁻¹ em KBr e 1910 cm⁻¹ em nujol) e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O (1905 cm⁻¹ em KBr) estão muito próximos quando os espectros são obtidos no estado sólido e, então, parece que os substituintes nos anéis piridínicos não interferem no valor do ν_{NO} . Uma comparação mais adequada deve ser feita entre os valores de ν_{NO} obtidos em solução. Entretanto, a diferença é pequena. Contudo, é possível observar um pequeno efeito da acetilação das piridinas no plano equatorial sobre o NO. A banda de ν_{NO} para *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ é de 1908 cm⁻¹ e aumenta para 1913 cm⁻¹ com a introdução do grupo acetil (receptor de elétrons) nos anéis piridínicos no *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O indicando que a retrodoação do rutênio para o NO é diminuída em virtude do aumento da retrodoação para os anéis de 4-acetilpiridina no plano equatorial.

Um deslocamento mais acentuado é observado quando o Cl⁻ em *trans* ao ligante NO é substituído por OH⁻. Os espectros dos complexos hidroxos apresentam a banda de ν_{NO} em frequências mais baixas que os complexos com Cl⁻ coordenado. Comportamento semelhante é observado nos complexos tetraaminas e bipyridinas (Tabela 7). Estudos teóricos de orbitais moleculares para o íon-complexo *trans*-[Ru(OH)(NO)(NH₃)₄]²⁺ sugerem que o deslocamento do ν_{NO} para mais de baixa energia deve-se a uma forte retrodoação de um orbital [Ru-NO], que tem uma grande contribuição do orbital do par isolado OH⁻, para o orbital π^* do ligante NO.¹²⁰ Pode-se entender melhor a extensão da retrodoação Ru→NO, se a relacionarmos com o efeito do caráter receptor- π do ligante (L) em *trans* ao NO. Quanto maior o caráter receptor- π de L, menor a extensão da

retrodoação $\text{Ru} \rightarrow \text{NO}$, ou seja, a densidade eletrônica transferida dos orbitais $4d\pi$ do metal para o orbital π^*_{NO} é menor. Como consequência disto, a banda do ν_{NO} é observada em frequências mais elevadas. Comparando os valores de ν_{NO} dos compostos *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4](\text{BF}_4)_2$ (1888 cm^{-1})² com o do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ (1911 cm^{-1}), *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{isn})_4](\text{PF}_6)_2$ (1907 cm^{-1}) e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(4\text{-acpy})_4](\text{PF}_6)_2$ (1905 cm^{-1}), observa-se que a retrodoação do Ru para o NO é diminuída com presença de ligantes pirídnicos, do tipo py, isn e 4-acpy, no plano equatorial. Esta retrodoação diminuída é refletida na banda de ν_{NO} que se desloca para frequências mais altas.

Os espectros de absorção vibracional do complexo reduzido com iodo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{I}$ foram obtidos em vários meios: em KBr, em soluções aquosa e em acetonitrila. As bandas de ν_{NO} apareceram ao redor de 1850 cm^{-1} (Tabela 7), um deslocamento da banda de ν_{NO} de aproximadamente 50 cm^{-1} quando comparado com ν_{NO} dos compostos não reduzidos *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2$. Em vários sistemas, a banda de ν_{NO} se desloca em torno de 300 cm^{-1} quando o composto é reduzido.^{43, 87, 129-131} Também foi observado que após redução química e eletroquímica, ocorre um deslocamento do ν_{NO} de aproximadamente 50 cm^{-1} em alguns complexos, como, por exemplo: redução eletroquímica do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{2+}$, em acetonitrila, onde a banda ν_{NO} se desloca de 1889 cm^{-1} a 1830 cm^{-1} ³; na redução do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{2+}$ por Eu^{2+} , em pastilha de KBr, o deslocamento de ν_{NO} vai de 1885 cm^{-1} a 1855 cm^{-1} ³; na redução com amálgama de zinco, em água, das tetraminas *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{L}]^{3+}$ (L = piridina, 4-fenilpiridina, 4-acetilpiridina) observa-se o desaparecimento das bandas de ν_{NO} que se encontram próximas de 1930 cm^{-1} e o aparecimento de bandas entre 1870 e 1906 cm^{-1} ²⁵, na redução eletroquímica do composto (TPP) $\text{Ru}(\text{NO})(\text{ONO})$, o deslocamento da banda de ν_{NO} , vai de 1860 para 1827 cm^{-1} ¹³². Os resultados obtidos em EPR para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{2+}$ reduzido com Eu^{2+} ,

mostraram-se consistentes com o NO^0 coordenado.³ Com base nos estudos em EPR do complexo com cyclam, a nova banda que surge, após a redução, em energia um pouco mais baixa, tem sido atribuída à banda ν_{NO} do NO^0 coordenado.³ O composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{I}$ também foi submetido ao estudo de EPR e os resultados obtidos são consistentes com o NO^0 coordenado, de forma que é, então, possível atribuir a banda em 1854 cm^{-1} ao estiramento do NO^0 coordenado.

IV – 6. Estudo Eletroquímico

Complexos $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{L})_4]$ ($\text{L} = \text{py}$, isn , 3-acpy e 4-acpy)

O comportamento eletroquímico dos compostos $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{L})_4]$ ($\text{L} = \text{py}$, 3-acpy , 4-acpy) foi estudado em acetonitrila e do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{isn})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em DMSO. As Figuras 67 a 70 apresentam os voltamogramas cíclicos obtidos em velocidades de varredura variadas.

Figura 67 – Voltamogramas cíclicos do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ a $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ TEAHB); $T = 25^\circ \text{C}$; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de $-0,835$ a $+0,565 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$.

Figura 68 - Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] a 1,4x10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,1 mol L⁻¹ TEAHB); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,835 a +0,565 V vs Fc⁺/Fc.

Figura 69 - Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl₂(3-acpy)₄] a 1,4x10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,1 mol L⁻¹ TEAHB); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,835 a +0,565 V vs Fc⁺/Fc.

Figura 70 - Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl₂(isn)₄]·4H₂O a 1,4x10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,1 mol L⁻¹ TEAHB); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,885 a +0,515 V *vs* Fc⁺/Fc.

Os complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 3-acpy, 4-acpy), apresentaram voltamogramas cíclicos semelhantes entre si. As varreduras em acetonitrila foram iniciadas em -0,835 V *vs* Fc⁺/Fc e em DMSO em -0,885 V *vs* Fc⁺/Fc na direção dos potenciais positivos até +0,565 V *vs* Fc⁺/Fc em acetonitrila e até -0,515 V *vs* Fc⁺/Fc em DMSO. Neste sentido foi observado um processo (1a) que é atribuído à oxidação centrada no rutênio.

Invertendo-se a varredura, na direção dos potenciais negativos até o potencial inicial, observou-se um processo (1c) que é atribuído à redução Ru^{III}/Ru^{II}:

O comportamento eletroquímico dos compostos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 3-acpy, 4-acpy) foi analisado de acordo com os critérios de Nicholson e Shain.¹³³ Os parâmetros eletroquímicos como os potenciais de picos catódicos (E_{pa}) e anódicos (E_{pc}), correntes de picos anódicos (I_{pa} e $I_{pa(0)}$) e catódicos (I_{pc} e $I_{pc(0)}$) e corrente no ponto de inversão (I_{sp}) foram obtidos nos voltamogramas cíclicos e estão registrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros eletroquímicos para os compostos *trans*-[RuCl₂(py)₄] (L = py, 4-acpy, 3-acpy e isn).

v (V s ⁻¹)	$v^{1/2}$ (V s ⁻¹) ^{1/2}	E_{pa} (V <i>vs</i> Fc ⁺ /Fc)	E_{pc} (V <i>vs</i> Fc ⁺ /Fc)	E_f (V <i>vs</i> Fc ⁺ /Fc)	ΔE_p (V) $E_{pa}-E_{pc}$	I_{pa}/I_{pc}	$I_{pa(0)}$ (10 ⁻⁶ A)	$I_{pc(0)}$ (10 ⁻⁶ A)	I_{sp} (10 ⁻⁶ A)
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (py) ₄]		Solv. ACN				D = 4,0 x 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹			
0,02	0,14	-0,119	-0,191	-0,155	0,072	1,06	9,42	-5,68	6,94
0,05	0,22	-0,120	-0,193	-0,157	0,073	1,06	14,8	-10,5	9,87
0,10	0,32	-0,119	-0,192	-0,156	0,073	1,07	20,6	-15,5	13,7
0,20	0,45	-0,119	-0,191	-0,155	0,072	1,07	30,5	-24,2	20,1
0,30	0,55	-0,120	-0,192	-0,156	0,072	1,10	38,7	-30,8	27,6
0,40	0,63	-0,118	-0,189	-0,154	0,071	1,08	45,2	-36,1	32,1
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (4-acpy) ₄]		Solv. ACN				D = 3,3 x 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹			
0,02	0,14	+0,127	+0,047	+0,087	0,080	1,18	11,1	-4,10	7,18
0,05	0,22	+0,128	+0,049	+0,089	0,079	1,19	17,2	-9,14	10,4
0,10	0,32	+0,129	+0,050	+0,090	0,079	1,20	24,3	-13,9	14,0
0,20	0,45	+0,128	+0,049	+0,089	0,079	1,16	35,2	-21,5	22,2
0,30	0,55	+0,128	+0,051	+0,090	0,077	1,23	44,1	-27,3	29,0
0,40	0,63	+0,129	+0,043	+0,086	0,086	1,20	55,3	-31,6	48,0
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (3-acpy) ₄]		Solv. ACN				D = 2,9 x 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹			
0,02	0,14	+0,088	+0,009	+0,049	0,079	1,18	10,1	-4,82	6,64
0,05	0,22	+0,088	+0,009	+0,049	0,079	1,17	15,4	-9,38	9,73
0,10	0,32	+0,084	+0,006	+0,045	0,078	1,17	21,9	-13,7	14,4
0,20	0,45	+0,087	+0,012	+0,050	0,075	1,16	32,0	-20,8	21,5
0,30	0,55	+0,087	+0,010	+0,049	0,077	1,23	39,1	-26,0	27,2
0,40	0,63	+0,088	+0,014	+0,051	0,074	1,15	46,1	-30,8	32,2
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (isn) ₄]·4H ₂ O		Solv. DMSO				D = 4,0 x 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹			
0,02	0,14	+0,050	-0,021	+0,015	0,071	1,13	9,42	-5,68	6,94
0,05	0,22	+0,054	-0,021	+0,017	0,075	1,10	14,8	-10,5	9,87
0,20	0,45	+0,052	-0,021	+0,016	0,073	1,14	30,5	-24,2	20,1
0,30	0,55	+0,057	-0,021	+0,018	0,078	1,17	38,7	-30,8	27,6
0,40	0,63	+0,057	-0,021	+0,018	0,078	1,16	45,2	-36,1	32,1

De acordo com Nicholson e Shain¹³³, em processos reversíveis, a diferença entre os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e pico catódico (E_{pc}), ΔE , é igual $0,059/n$ V à 25 °C e a razão entre I_{pa}/I_{pc} é igual a unidade e ambos os parâmetros são independente de velocidade de varredura (v).

Para os complexos dicloro em estudo, os valores dos potenciais de pico anódico e catódico não são dependentes de v , assim como ΔE . Entretanto, os ΔE da Tabela 8 se apresentaram maiores que o 0,059 V. O aumento no valor no ΔE encontrado nestes experimentos pode ser justificado pela queda ôhmica no sistema. A queda ôhmica (IR) é um processo que resulta na mudança de potencial devida ao produto da intensidade de corrente pela resistência da solução contida na superfície do eletrodo de trabalho e a do eletrodo de referência.¹³⁴ IR é geralmente desenvolvida em experimentos realizados em curtos intervalos de tempo, em soluções de concentrações elevadas da espécie eletroativa ou por meios com resistência eletrolítica alta, que originam respostas distorcidas não permitindo uma análise correta dos resultados. Para minimizar este problema, a queda ôhmica foi corrigida no próprio aparelho utilizando-se o ferroceno como padrão. Antes do ajuste, o voltamograma cíclico do ferroceno apresentou um ΔE de 0,096 V em acetonitrila e 0,120 V em DMSO. Após o ajuste, o voltamograma cíclico do ferroceno apresentou um ΔE de 0,074 V, tanto em acetonitrila como em DMSO. A diferença entre E_{pa} e E_{pc} para o ferroceno depois da compensação de IR é mais aceitável e está consistente com os valores de ΔE encontrados para os complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] com L = py, 4-acpy, 3-acpy, isn, indicando que o processo de oxirredução encontrado nos voltamogramas cíclicos destes compostos envolve um elétron.

As razões I_{pa}/I_{pc} estão próximos a unidade e são independentes da velocidade de varredura (Figura 71). A variação encontrada entre os valores de I_{pa}/I_{pc} estão dentro do erro experimental. Segundo os critérios de Nicholson e Shain¹³³ estes sistemas apresentam processos de oxirredução (1a/1c) reversíveis.

Figura 71 – Relação entre I_{pa}/I_{pc} e a velocidade de varredura (v) para os complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 3-acpy, 4-acpy).

Voltamogramas cíclicos de duas varreduras consecutivas dos complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 3-acpy, 4-acpy) não indicaram reações químicas acopladas dentro da faixa de potencial estudada (Figura 72). A relação entre $I_p.v^{1/2}$ e velocidade de varredura (v) também é uma boa ferramenta para verificar se os processos em estudo apresentam reações acopladas. A Figura 73 apresenta os gráficos de $I_p.v^{1/2}$ vs v . A curva encontrada indica que $I_p.v^{1/2}$ não depende de v . De acordo com Nicholson e Shain,¹³³ este resultado é consistente com reversibilidade do processo 1c e ainda nos informa que nenhuma reação acoplada está envolvida.

Figura 72 – Voltamogramas cíclicos da 1^a e 2^a varredura do *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, 4-acpy, 3-acpy e isn). Para L = py, 4-acpy e 3-acpy, [complexo] = 1,4x10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila e L = isn [complexo] = 1,4x10⁻³ mol L⁻¹ em DMSO, [TEAHB] = 0,1 mol L⁻¹; ν = 0,10 V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,900 a +0,565 V *vs* Fc⁺/Fc.

Figura 73 - Relação entre $I_p \cdot v^{1/2}$ e a velocidade de varredura (v) para os complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 3-acpy, 4-acpy).

Em sistemas reversíveis, a intensidade de corrente de pico (a 25°C) é diretamente proporcional à concentração do analito e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) como descreve a equação de Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,695 \times 10^5 n^{3/2} c A D^{1/2} v^{1/2}$$

Equação 2

Onde:

I_p = intensidade de corrente de pico catódico ou anódico (A),

n = número de elétrons envolvidos nos processos de oxirredução,

c = concentração do analito (mol cm^{-2})

A = área do eletrodo de trabalho (cm^2),

D = constante de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$),

ν = velocidade de varredura (V s^{-1}).

A Figura 74 apresenta os gráficos que relacionam I_p e $\nu^{1/2}$. A relação encontrada é linear e do coeficiente angular da reta é possível determinar o coeficiente de difusão (D), uma vez que o número de elétrons envolvidos n , a concentração do analito c , a área do eletrodo A são conhecidos. Os valores encontrados para D estão registrados na Tabela 8.

Figura 74 - Relação entre a intensidade de corrente e $\nu^{1/2}$ para os complexos $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{L})_4]$ ($\text{L} = \text{py}, \text{isn}, 3\text{-acpy}, 4\text{-acpy}$).

A Tabela 9 apresenta os valores dos potenciais formais (E_f) do par $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ para os complexos $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{L})_4]$ ($\text{L} = \text{py}, \text{isn}, 3\text{-acpy}, 4\text{-acpy}$)

obtidos em acetonitrila e corrigidos para EPH, para efeito de comparação com complexos semelhantes.

Tabela 9 – E_f para os complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 3-acpy, 4-acpy) e complexos relacionados.

<i>trans</i> -complexo	E_f (Ru ^{III} /Ru ^{II}) (V <i>vs</i> EPH)						
	NH ₃	Cl ⁻	H ₂ O	py	isn	3-acpy	4-acpy
[RuCl ₂ (L) ₄] ^a	-0,16 ^d	-	-	+0,50 ^{e,f}	+0,69 ^{f,g}	+0,70 ^{f,g}	+0,74 ^{f,g}
[RuCl(cyclam)L] ⁺ ^b	-	-0,15 ^d	0,01 ^d	+0,32 ^d	+0,40 ^g	-	+0,42 ^d
[Ru(NH ₃) ₅ L] ²⁺ ^c	+0,05 ⁱ	-0,04 ⁱ	+0,07 ⁱ	+0,30 ^{i,j}	+0,35 ⁱ	-	+0,39 ⁱ
E_L	+0,07	-0,24	-	+0,25	+0,30	-	+0,34
E_{calc} para [Ru(NH ₃) ₅ L] ²⁺	-	-	-	+0,33	+0,30	-	+0,43
E_{calc} para [RuCl ₂ (L) ₄]	-	-	-	+0,54	+0,74	-	+0,89
ν_{TCML} (10 ⁴ cm ⁻¹) [RuCl ₂ (L) ₄]	-	-	-	2,51	2,27	-	2,08

^a em acetonitrila, os valores foram convertidos de V *vs* Fc⁺/Fc para V *vs* EPH para efeito de comparação; ^b solução aquosa de 0,10 mol L⁻¹ KCl (V *vs* EPH); ^c tampão HTFMS/KTFMS 0,01 mol L⁻¹, (V *vs* EPH);

^d Ref. 2; ^e Ref. 102; ^f Este trabalho, ^g Ref. 103; ^h Ref. 135; ⁱ Ref. 106, ^j Ref. 136; E_L (parâmetros de Lever)¹⁰⁵; ν_{TCML} (energia das TCML)

Estudos com complexos do tipo [Ru(NH₃)₅L] ¹⁰⁶ e *cis*-[Ru(NH₃)₄LL']²⁺ (L = isn; L' = py, pz, isn, 4-acpy, 4-pic)¹³⁷ mostraram que ligantes com insaturações π , tal como piridina e piridinas substituídas (py-X), deslocam E_f para potenciais mais positivos, quando comparamos com complexos onde L é um doador de elétrons π como o Cl⁻ (E_f = -0,04 V *vs* EPH) ou doador de elétrons σ como H₂O (E_f = +0,07 V *vs* EPH) e NH₃ (E_f = +0,05 V *vs* EPH)¹⁰⁶. Os ligantes doadores de elétrons π e σ devem estabilizar o estado de oxidação do Ru^{III} em relação ao Ru^{II}. Por outro lado, ligantes com grande capacidade receptora de elétrons π , como py ou py-X, aumentam a retrodoação Ru → L estabilizando mais o estado de oxidação Ru^{II} deslocando E_f , apreciavelmente, para potenciais mais positivos (L = py, isn e 4-acpy tem-se um E_f = +0,30, +0,37 e +0,39 V *vs* EPH, respectivamente). Substituintes com grande habilidade retiradora de elétrons aumentam ainda mais o E_f como segue a ordem: py < isn < 4acpy.

Substituindo quatro amônias do plano equatorial por quatro ligantes piridínicos, observa-se que os E_f para os complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄], L = py, isn e 4-acpy, são ainda mais positivos (E_f = +0,50, +0,70 e +0,74 V *vs* EPH, respectivamente) do que os E_f das pentaminas com estes L. De acordo com os potenciais calculados (E_{calc}) usando a correlação de Lever (Equação 3)¹⁰⁵, o aumento de E_f para o composto *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] seria ainda maior, cerca de 0,15 V (Tabela 9). Os valores de E_{calc} para os complexos [Ru(NH₃)₄(py)] e [Ru(NH₃)₄(4-acpy)] foram calculados usando a Equação 4 e comparados com os valores encontrados na literatura. Estes potenciais se encontraram bem próximos dos valores experimentais, a cerca de 0,04 V mais positivo. Semelhantemente, o E_{calc} para os complexos *trans*-[RuCl₂(py)₄] e *trans*-[RuCl₂(isn)₄].4H₂O apresentou-se 0,04 V acima do valor obtido experimentalmente (Tabela 9). A diferença aumentada entre os valores de E_{calc} e E_f para o complexo *trans*-[RuCl₂(4-acpy)₄] (Tabela 9) pode ser interpretado como uma saturação na retrodoação Ru → 4-acpy. Estes ligantes do plano equatorial disputam a mesma densidade eletrônica disponível para retrodoação, conseqüentemente, esta retrodoação é diminuída conforme aumenta a disputa pela densidade eletrônica nos liga com maior capacidade π -receptora (no caso de 4-acpy). Nos complexos [Ru(NH₃)₅L]²⁺ (L = py, isn e 4-acpy), L não disputa com nenhum outro ligante pela densidade eletrônica do metal, neste caso, a retrodoação é observada em toda sua extensão por isso o E_{calc} está próximo de E_f . Ainda assim, as tetrakispiridinas seguem a mesma tendência das pentaminas, ou seja, os E_f para os complexos *trans*-[RuCl₂(L)]₄ seguem a mesma ordem das pentaaminas [Ru(NH₃)₅L]²⁺, quanto maior a capacidade π -receptora de L, maior o E_f : py < isn < 4-acpy.

$$E_{calc} = 0,97[\sum E_L] + 0,04 \quad (\text{V } vs \text{ EPH})$$

Equação 3 – Correlação de Lever usado para soluções em acetonitrila.

$$E_{\text{calc}} = 1,14[\sum E_L] - 0,35 \quad (\text{V vs EPH})$$

Equação 4 - Correlação de Lever usado para soluções aquosas.

Assim como E_f , as bandas de TCML são altamente dependentes do caráter receptor de elétrons π do ligante L. Porém são inversamente proporcionais, como as tetraminas e pentaminas de rutênio com ligantes pirrínicos, quanto maior a energia da banda de TCML, menor é E_f (Tabela 9).

Complexos trans-[RuCl(NO)(L)₄] (L = py e 4-acpy)

O comportamento eletroquímico dos complexos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py e 4-acpy) foi estudado em meio orgânico (ACN) e o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O foi estudado em solução aquosa.

Estudo em Acetonitrila

Em acetonitrila os complexos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O apresentaram o mesmo comportamento eletroquímico. As Figuras 75 a 78 apresentam os voltamogramas cíclicos obtidos em velocidades de varredura variadas.

Figura 75 – Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TEAHP); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -1,235 a +0,165 V *vs* Fc⁺/Fc.

Figura 76 – Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TEAHP); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,435 a +0,165 V *vs* Fc⁺/Fc.

Figura 77 – Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TEAHP); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -1,235 a +0,165 V *vs* Fc⁺/Fc.

Figura 78 – Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O a 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TEAHP); T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -0,285 a +0,365 V *vs* Fc⁺/Fc.

Dentro da faixa de potenciais analisada (entre +0,165 V e -1,235 V *vs* Fc⁺/Fc – Figuras 75 e 77), foram observados dois processos na varredura catódica (1c e 2c) e apenas um processo na varredura anódica (1a). Os processos 1a/1c foram analisados separadamente em voltamogramas cíclicos obtidos em uma faixa de potencial menor, suficiente para alcançar apenas 1a/1c (Figuras 76 e 78). Os dados obtidos nestes voltamogramas cíclicos foram registrados na Tabela 10. Considerando o processo 2a, os parâmetros eletroquímicos para os processos 2a e 2c foram obtidos dos voltamogramas cíclicos das Figuras 75 e 77 e registrados na Tabela 11.

Tabela 10– Parâmetros eletroquímicos do par de picos 1a/ 1c para os compostos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, 4-acpy) e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O.

ν (V s ⁻¹)	$\nu^{1/2}$ (V s ⁻¹) ^{1/2}	E _{p1a} (V)	E _{p1c} (V)	E _f (V)	ΔE_p (V) E _{pa} -E _{pc}	I _{p1a} /I _{p1c}	I _{pa(0)} (10 ⁻⁶ A)	I _{pc(0)} (10 ⁻⁶ A)	I _{sp} (10 ⁻⁶ A)
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂		Solv. ACN ^a					D = 3,4 x 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹		
0,02	0,14	-0,076	-0,158	-0,117	0,082	1,04	5,63	-15,2	-10,4
0,05	0,22	-0,075	-0,159	-0,117	0,084	0,97	13,8	-23,1	-11,4
0,10	0,32	-0,074	-0,161	-0,118	0,087	1,02	21,3	-32,7	-15,0
0,20	0,45	-0,074	-0,167	-0,121	0,093	1,02	31,6	-46,3	-20,6
0,30	0,55	-0,073	-0,172	-0,123	0,099	1,01	38,4	-56,3	-25,6
0,40	0,63	-0,070	-0,174	-0,122	0,104	0,92	44,8	-65,4	-28,6
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(4acpy) ₄](PF ₆) ₂ ·2H ₂ O		Solv. ACN ^a					D = 2,6 x 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹		
0,02	0,14	+0,034	-0,050	-0,008	0,084	0,96	7,10	-12,2	-7,31
0,05	0,22	+0,040	-0,048	-0,004	0,088	0,94	13,6	-19,3	-10,4
0,10	0,32	+0,041	-0,050	-0,005	0,091	0,95	20,1	-27,8	-14,8
0,20	0,45	+0,044	-0,053	-0,005	0,097	0,94	28,7	-39,8	-21,3
0,30	0,55	+0,046	-0,056	-0,005	0,102	0,92	34,9	-48,8	-26,5
0,40	0,63	+0,048	-0,058	-0,005	0,106	0,92	39,4	-55,8	-31,4
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O		Solv. 0,1 mol L ⁻¹ HCl/0,1 mol L ⁻¹ KCl (aq.) ^b					D = 3,9 x 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹		
0,02	0,14	+0,164	+0,098	+0,131	0,067	0,88	6,81	-17,6	-13,5
0,05	0,22	+0,166	+0,097	+0,132	0,069	0,84	16,0	-25,5	-15,3
0,10	0,32	+0,166	+0,090	+0,128	0,076	0,84	19,6	-35,5	-22,7
0,20	0,45	+0,176	+0,089	+0,133	0,087	0,82	34,4	-51,9	-30,2
0,30	0,55	+0,184	+0,081	+0,132	0,103	0,89	41,2	-61,3	-36,6
0,40	0,63	+0,192	+0,075	+0,133	0,117	0,85	46,1	-70,5	-43,8

^a (V vs Fc⁺/Fc) para medidas em acetonitrila, ^b (V vs Ag/AgCl) para medidas em solução aquosa.

Tabela 11 – Parâmetros eletroquímicos do par de picos 2a/2c para os compostos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, 4-acpy), dos processos 2c e 3c para o composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O.

ν (V s ⁻¹)	$\nu^{1/2}$ (V s ⁻¹) ^{1/2}	E_{p2a} (V)	E_{p2c} (V)	E_f (V)	ΔE_p (V) $E_{pa}-E_{pc}$	I_{pa}/I_{pc}	$I_{p2a(0)}$ (10 ⁻⁶ A)	$I_{p2c(0)}$ (10 ⁻⁶ A)	I_{sp} (10 ⁻⁶ A)
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂									Solv. ACN ^a
0,02	0,14	-0,934	-1,015	-0,975	0,081	0,89	-9,30	-25,6	-23,1
0,05	0,22	-0,930	-1,024	-0,977	0,094	0,35	-8,13	-35,5	-2,63
0,10	0,32	-0,893	-1,022	-0,958	0,129	0,50	-4,29	-43,2	-28,1
0,20	0,45	-0,883	-1,030	-0,957	0,147	0,46	-4,11	-60,6	-38,6
0,30	0,55	-0,864	-1,035	-0,950	0,171	0,44	-3,38	-73,4	-46,2
0,40	0,63	-0,852	-1,037	-0,945	0,185	0,42	-2,67	-84,4	-52,6
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(4acpy) ₄](PF ₆) ₂ ·2H ₂ O									Solv. ACN ^a
0,02	0,14	-0,732	-1,143	-0,938	0,411	0,61	-4,42	-27,5	-20,7
0,05	0,22	-0,709	-0,850	-0,780	0,141	0,49	-3,16	-39,0	-26,0
0,10	0,32	-0,709	-0,858	-0,784	0,149	0,43	-1,70	-52,2	-33,1
0,20	0,45	-0,707	-0,860	-0,784	0,153	0,40	-0,29	-73,8	-46,8
0,30	0,55	-0,727	-0,860	-0,794	0,133	0,38	1,06	-92,3	-58,9
0,40	0,63	-0,744	-0,870	-0,807	0,126	0,38	2,75	-105	-68,4
ν (V s ⁻¹)	$\nu^{1/2}$ (V s ⁻¹) ^{1/2}	E_{p2c} (V)	E_{p3c} (V)				$I_{p2c(0)}$ (10 ⁻⁶ A)	$I_{p3c(0)}$ (10 ⁻⁶ A)	I_{sp} (10 ⁻⁶ A)
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O							Solv. 0,1 mol L ⁻¹ HCl/0,1 mol L ⁻¹ KCl (aq.) ^b		
0,02	0,14	-0,274	-0,482				-21,0	-40,2	-89,1
0,05	0,22	-0,239	-0,477				-33,7	-71,7	-106
0,10	0,32	-0,279	-0,502				-50,3	-104	-102
0,20	0,45	-0,285	-0,539				-63,2	-133	-106
0,30	0,55	-0,269	-0,503				-80,8	-189	-127
0,40	0,63	-0,259	-0,502				-96,6	-223	-168

^a (V vs Fc⁺/Fc) para medidas em acetonitrila, ^b (V vs Ag/AgCl) para medidas em solução aquosa.

Os parâmetros eletroquímicos obtidos (Tabelas 10 e 11) para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ (em acetonitrila), *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O (em acetonitrila) foram tratados de acordo com os critérios de Nicholson e Shain^{133, 138}.

Voltando apenas para o estudo eletroquímico em acetonitrila dos complexos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O, primeiramente, será feita uma análise do processo 1c e do seu correspondente anódico 1a. Os dados de voltametria cíclicas do par 1a/1c, para estes compostos, se encaixam na maioria dos critérios de reversibilidade analisados.

Verifica-se que os potenciais de pico catódico (E_{pa}) e anódico (E_{pc}) variam um pouco com a velocidade de varredura (ν), entretanto o potencial formal (E_f) encontrado se mostrou independente de ν , indicando o primeiro critério de reversibilidade do par 1a/1c. Verificou-se que as diferenças entre os potenciais de pico anódico e catódico (ΔE) estão um pouco acima se 0,059 V/ n , principalmente em varreduras mais rápidas, mas está consistente com o ΔE encontrado para o ferroceno (0,074 V). As razões I_{p1a}/I_{p1c} estão próximas da unidade e são independentes de ν como mostra a Figura 79, indicando que 1a/1c é reversível.

Figura 79 – Relação entre I_{pa}/I_{pc} e a velocidade de varredura (ν) para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, 4acpy).

O produto de I_p e $\nu^{-1/2}$ mostrou-se independente ν . Esta independência é observada na Figura 80 (preto), indicando que os

processos 1a e 1c são controlados por difusão. Esta relação linear indica que o par reversível 1a/1c não apresenta nenhuma reação acoplada. Varreduras consecutivas confirmam nenhuma reação acoplada a 1a/1c, pelo menos dentro da faixa analisada (Figuras 81 e 82).

Figura 80 - Relação entre a $I_p \cdot v^{1/2}$ e a velocidade de varredura (v) para complexos $trans-[RuCl(NO)(L)_4](PF_6)_2$ ($L = py, 4acpy$).

Figura 81 – Voltamogramas cíclicos da 1ª e 5ª varredura do $trans-[RuCl(NO)(py)_4](PF_6)_2$ a $10^{-3} mol L^{-1}$ em acetonitrila ($0,10 mol L^{-1}$ TEAHB); $v = 0,10 V s^{-1}$; $T = 25 ^\circ C$; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -1,635 a +0,565 V vs Fc^+/Fc .

Figura 82 – Voltamogramas cíclicos de quatro varreduras do *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O a 1,4x10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TEAHB); $\nu = 0,10$ V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -1,20 a +0,565 V *vs* Fc⁺/Fc.

Na Figura 83, encontra-se os gráficos de intensidade de corrente $|I_{p1c}|$ *vs* a raiz quadrada da velocidade de varredura ($\nu^{1/2}$). A relação encontrada é linear, consistente com processos reversíveis. A partir dos coeficientes angulares obtidos nesses gráficos foi determinado o coeficiente de difusão (D) usando a equação de Randles-Sevcik (Equação 2) e os valores encontrados para D estão registrados na Tabela 10.

Figura 83 - Relação entre a intensidades de corrente (1c) e $\nu^{1/2}$ para complexos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, 4acpy).

Analizando o processo 2c, nos voltamogramas cíclicos dos complexos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O, observa-se uma intensidade de corrente muito baixa do processo anódico (2a) em relação a 2c. De acordo com Nicholson e Shain^{133, 138}, a ausência da onda anódica é o maior efeito de uma transferência de carga irreversível, sob qualquer circunstância. Portanto, o processo 2c pode ser considerado irreversível, para ambos os complexos. Outro indicativo de que o processo 2c é irreversível está no deslocamento apreciável de E_f (~0,030 V) e do aumento de ΔE (Tabela 11). As razões I_{p2a}/I_{p2c} foram obtidas pela equação semi-empírica de Nicholson (Equação 1). A relação entre I_{p2a}/I_{p2c} e *v* está demonstrada nos gráficos da Figura 79 (vermelho). Verifica-se que I_{p2a}/I_{p2c} diminui com o aumento da velocidade de varredura. Este comportamento está geralmente associado a um processo irreversível. Os gráficos da Figura 80 (vermelho) mostram I_{p2c}·*v*^{1/2} que diminui com o aumento *v*. Segundo Nicholson e Shain¹³³, o comportamento desta curva é correspondente a um processo irreversível que precede uma reação catalítica.

O comportamento eletroquímico observado nos voltamogramas cíclicos para os compostos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O são semelhantes ao das bipyridinas de rutênio com o ligante nitrosilo *trans*-[Ru(NO)Cl(bpy)₂]²⁺,⁸⁷ *cis*-[Ru(NO)L(bpy)₂]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, py, 4-pic, 4-acpy)⁷⁹. O par reversível tem sido atribuído ao processo {RuNO}⁶/ {RuNO}⁷

onde L = py e 4-acpy. Nas tetraaminas o processo 1c não é reversível, o NO é liberado após redução de *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(L)]ⁿ⁺ (L = NH₃, OH⁻, H₂O, P(OEt)₃, isn, nic, 4-pic, py, 4-Clpy, pz, 4-acpy, imN, imC e L-hist)². E se L = Cl⁻, ocorre primeiramente a aquação do cloreto seguida da saída do NO. Segundo análises de orbitais moleculares usando DFT e de produtos

de redução para tais complexos, o sítio de redução para o 1c está localizado no ligante NO.

A segunda redução tem sido atribuída a $\{\text{RuNO}\}^7/\{\text{RuNO}\}^8$ em *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{L}(\text{bpy})_2]^{n+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, py, 4-pic, 4-acpy)⁷⁹ e como uma possível substituição de ligante em *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_2]^{2+}$ ¹⁰²:

onde L = py e 4-acpy.

Em complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{L}]^{3+}$ ($\text{L} = \text{py}^2$, isn², 4-acpy²⁷) o potencial de redução de $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}\}^7$ aumenta com o aumento da capacidade π -receptora dos ligantes L, vai de +0,012 V *vs* EPH para L = py até +0,100 V *vs* EPH para L = 4-acpy. A substituição das quatro amônias do plano equatorial por ligantes com grande habilidade π -receptora, piridina e 4-acpy, resulta numa maior retrodoação envolvendo o plano equatorial em *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})_4]^{2+}$ ($\text{L} = \text{py}$, isn¹⁰³, 4-acpy) diminuindo a retrodoação para o NO e favorece o Ru(II), em comparação às tetraaminas *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{L}]^{3+}$ ($\text{L} = \text{py}$, isn, 4-acpy) e como consequência, os potenciais de redução do par $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}\}^7$ para os complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})_4]^{2+}$ ($\text{L} = \text{py}$, isn¹⁰³, 4-acpy) são deslocados para potenciais mais positivos (Tabela 12).

Tabela 12 – E_f para os complexos *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})_4](\text{PF}_6)_2$ ($\text{L} = \text{py}$, 4-acpy) e complexos relacionados.

<i>trans</i> -complexo	$E_f (\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}\}^7)$ (V <i>vs</i> EPH)		
	py	isn	4-acpy
$[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{L})_4]^{2+}$ ^a	+0,53 ^{c,d}	+0,66 ^d	+0,68 ^{c,d}
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ ^b	+0,012 ^e	+0,052 ^e	+0,10 ^e

^a em acetonitrila, os valores foram convertidos de V *vs* Fc⁺/Fc para V *vs* EPH para efeito de comparação; ^b solução aquosa de 0,10 mol L⁻¹ CF₃COOH (V *vs* EPH); ^c Este trabalho; ^d Ref. ¹⁰³; ^e Ref. ².

A reatividade das espécies formadas nos processos 1c e 2c, para complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$, foram estudas por eletrólise a potencial controlado. A Figura 84 mostra o perfil da varredura anódica e

catódica do polarograma de pulso diferencial para o composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂. Nestes polarogramas são observados dois processos anódicos em -0,126 e -0,985 V *vs* Fc⁺/Fc atribuídos a 1a e 2a, respectivamente e dois processos catódicos em -0,085 e -0,938 V *vs* Fc⁺/Fc atribuídos a 1c e 2c, respectivamente. Os processos marcados com o mesmo índice nos polarogramas de pulso diferencial (Figuras 84) e nos voltamogramas cíclicos (Figura 75) são correspondentes aos mesmos processos de oxirredução. O par 1a/1c corresponde a {RuNO}⁶/ {RuNO}⁷ e o processo 2c pode corresponder a uma segunda redução {RuNO}⁷/ {RuNO}⁸, assim como ocorre nas *cis*-[Ru(NO)L(bpy)₂]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, py, 4-pic, 4-acpy)^{79, 87} ou pode corresponder a uma possível substituição do ligante como foi atribuído anteriormente para este mesmo composto¹⁰². O processo 2a não é observado nos voltamogramas cíclicos, mas aparece no polarograma de pulso diferencial, este processo provavelmente deve ser o processo anódico correspondente a 2c.

Figura 84 - Polarograma de pulso diferencial (sentido anódico e catódico) do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a 10⁻³ mol L⁻¹ em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ de TBAHP; ν = 0,072 V s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de +0,75 a -1,65 V *vs* Fc⁺/Fc.

Foram realizadas eletrólises a potencial controlado, aplicando-se um potencial de -0,535 V *vs* Fc⁺/Fc suficiente para a redução {RuNO}⁶/ {RuNO}⁷ para, primeiramente, poder estudar a reatividade da espécie formada em 1c. Estas eletrólises foram acompanhadas por polarografia de pulso diferencial, espectroscopia na região do UV-vis e IV. Como o estudo eletroquímico do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ em acetonitrila foi iniciado ainda no mestrado, alguns experimentos foram buscados na dissertação¹³⁹ ou refeitos para conseguir explicar os novos resultados obtidos.

Nas espectroeletroquímicas na região do UV-vis e IV, os espectros foram registrados em função do tempo (Figuras 85, 86 e 90).

Na espectroeletroquímica na região do UV-vis, foram observadas duas mudanças espectroscópicas durante a eletrólise. A Figura 85 mostra a alteração espectral ocorrida nos quatro primeiros minutos da eletrólise. Neste primeiro tempo, foi observado o aparecimento de uma banda em 296 nm e o desaparecimento da banda em 232 nm simultaneamente. Depois que a banda em 296 nm chega ao seu máximo (aproximadamente 4 min), a banda em 266 nm começa a perder intensidade, enquanto uma banda em 368 nm começa a surgir conforme mostra a Figura 86. A banda em 368 nm chega a seu máximo com o tempo de 1 hora e 32 minutos de eletrólise em relação ao tempo da primeira mudança.

Figura 85 - Alteração em função do tempo (até 4 min) do perfil espectral do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, em solução 0,10 mol L⁻¹ de TEAHB em acetonitrila após eletrólise em -0,10 V *vs* Ag/AgCl (-0,535 V *vs* Fc⁺/Fc), [Ru] = 2,1 x 10⁻³ mol L⁻¹.¹³⁹

Figura 86 - Alteração em função do tempo (a partir de 4 min) do perfil espectral do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ em solução 0,10 mol L⁻¹ de TEAHB em acetonitrila após eletrólise em -0,10 V *vs* Ag/AgCl (-0,535 V *vs* Fc⁺/Fc), [Ru] = 2,1 x 10⁻³ mol L⁻¹.¹³⁹

O espectro eletrônico da espécie formada nos primeiros quatro minutos de eletrólise apresenta duas bandas intensas de alta energia em 260 e 296 nm e uma banda fraca de mais baixa energia por volta de 370 nm. Este resultado concorda com o resultado obtido em um experimento semelhante realizado por Roncarolli e colaboradores¹³¹. O espectro obtido por eles foi considerado como sendo do composto reduzido *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺ e as bandas em 261 nm ($\epsilon = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), 290 nm ($\epsilon = 1,2 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 377 nm ($\epsilon = 7,3 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) foram atribuídas a transições IL $\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$, TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$ e TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$, respectivamente. O espectro eletrônico do composto reduzido com iodo, isolado por nós, apresenta uma banda de TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ em 374 nm, próxima a região da TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ do composto reduzido por eletroquímica, no entanto, é observada apenas uma banda de alta energia, em 249 nm, em vez das duas bandas observadas na espectroeletroquímica.

Analizando o espectro eletrônico do segundo produto formado na eletrólise, pensou-se em duas hipóteses:

Na primeira hipótese, o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ segue a mesma tendência das tetraaminas de rutênio *trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)L]³⁺ (L= NH₃, H₂O, imN, L-hist, 4-pic, py, isn, nic, pz, imC, P(OEt)₃), que liberam NO após redução química e eletroquímica. Como o estudo dos parâmetros eletroquímicos descreve o processo 1c como sendo reversível sem reação acoplada, neste caso, a saída do NO deve ser lenta, de modo que não se detecta reação acoplada ao processo 1c dentro do tempo em que foram efetuados os experimentos de voltametria cíclica. A velocidade de saída do NO foi estimada para um k na ordem de 10⁻⁴ s⁻¹ e o produto formado nesta reação deve ser o complexo com uma molécula do solvente coordenada, *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺.

Na segunda hipótese, o complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ segue o comportamento eletroquímico das bipyridinas $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{bpy})_2]^{2+}$ ⁸⁷, $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{L}(\text{bpy})_2]^{n+}$ (L = Cl⁻, py, 4-pic, 4-acpy)^{79, 87} que formam o complexo nitro $[\text{Ru}(\text{NO}_2)\text{L}(\text{bpy})_2]^{n+}$, em presença de O₂ após redução. Considerando que na solução da análise tinha traços de O₂, neste caso, tem-se a formação do complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{py})_4]$ como produto da eletrólise.

O dois complexos, $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]^+$ e $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{py})_4]$, foram sintetizados e seus espectros eletrônicos foram obtidos e sobrepostos ao espectro obtido no final da eletrólise, para efeito de comparação (Figura 87). Analisando a Figura 87, nota-se uma semelhança maior entre o espectro obtido na espectroeletroquímica com o espectro do complexo nitro do que com o espectro do complexo com acetonitrila coordenada.

Figura 87 - Espectro do composto $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]\text{PF}_6$ (em vermelho) sobreposto ao espectro obtido após a redução do complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ (em preto).

A eletrólise também foi monitorada por polarografia de pulso diferencial. A Figura 88 apresenta as alterações nos polarogramas de pulso diferencial durante a eletrólise a $E_{\text{aplicado}} = -0,535 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$.

Figura 88 - Alteração da polarografia diferencial de pulso em função do tempo do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ em solução 0,10 mol L⁻¹ de TEAHB em acetonitrila após eletrólise em $-0,535 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$; $v = 0,020 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$, utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de $-0,585$ a $+1,265 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$.

O pico em $-0,107 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ que é referente ao processo 1a foi diminuindo com o tempo e nenhum outro processo foi observado até mais ou menos uma hora de eletrólise. Após este tempo, um novo processo começou a surgir em $+0,258 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. O último polarograma da eletrólise foi comparado com os polarogramas dos possíveis produtos da eletrólise, *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺ e *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] (Figura 89). O valor do potencial de pico para o novo processo ($+0,258 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$) está mais próximo do potencial do complexo *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] ($E_{\text{pa}} = 0,221 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$) do que para o *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺ ($E_{\text{pa}} = +0,358 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$).

Figura 89 – Polarogramas de pulso diferencial para *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, eletrolisado (preto); *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺ (preto); e *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] (verde) em acetonitrila (0,1 mol L⁻¹ TEAHB); $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Na espectroeletroquímica na região do IV foi observado um pequeno deslocamento da banda de ν_{NO} durante a eletrólise a potencial controlado de $-0,1 \text{ V vs Ag}^0$ (correspondente a mais ou menos $-0,535 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$), para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂. A banda de ν_{NO} do complexo não reduzido encontra-se em 1908 cm^{-1} . Durante a eletrólise esta banda vai perdendo intensidade conforme uma nova banda surge em 1853 cm^{-1} e aumenta sua intensidade durante a eletrólise (Figura 90). Este resultado está consistente com a banda de ν_{NO} encontrada para o composto reduzido com iodo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I, cuja banda se localiza em 1854 cm^{-1} (em acetonitrila). Considerando que a localização da banda de ν_{NO} para *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ (em 1908 cm^{-1} em acetonitrila) está associada ao caráter nitrosônio do ligante NO e a banda de TCML de baixa energia está associada ao Ru^{II}, podemos usar, então, a notação da forma ressonante Ru^{II}NO⁺. Conforme discutido anteriormente, estudos de orbitais moleculares para aminas de rutênio como o ligante NO sugerem que a

redução está centrada no ligante NO. Se o NO coordenado no *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ tem caráter de NO⁺, como a localização banda de ν_{NO} sugere, então, na redução de um elétron no fragmento {RuNO}⁶, o qual também pode ser expressado por Ru^{II}NO⁺, passa a {RuNO}⁷, ou seja, Ru^{II}NO⁰. Entretanto, o deslocamento da banda de ν_{NO} , após a redução, encontrada neste trabalho é muito pequena em comparação às relatadas na literatura^{131, 140} para este mesmo composto e para compostos semelhantes⁸⁷. Embora, alguns autores discordem desta atribuição, a evidência de que a redução forma o Ru^{II}NO⁰ é consistente com a espectroscopia de EPR que será discutida adiante.

Figura 90 - Alteração em função do tempo do perfil espectral do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ a 10⁻³ mol L⁻¹ em solução 0,10 mol L⁻¹ de TEAHB em acetonitrila durante a eletrólise em -0,1 V *vs* Ag⁰ (-0,535 V *vs* Fc⁺/Fc).¹³⁹

O segundo processo de redução observado na voltametria cíclica foi estudado por eletrólise a potencial controlado com $E_{\text{aplicado}} = -1,435$ V *vs* Fc⁺/Fc, após o processo {RuNO}⁷/RuNO⁸. Esta eletrólise foi acompanhada

por polarografia de pulso diferencial e foram registrados com passagem de carga correspondente a um elétron e posteriormente a dois elétrons. Em cada caso foi observada uma alteração significativa da intensidade de corrente dos sinais anódicos e catódicos mostrados nas Figuras 91 e 92, respectivamente.

Figura 91 – Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico do produto da eletrólise em $E = -1,435 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ a $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$ TBAHP; $\nu = 0,072 \text{ V s}^{-1}$; $T = 25^\circ \text{C}$; utilizando como eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de $-1,625 \text{ V}$ a $+0,765 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$.

Figura 92 – Polarogramas de pulso diferencial no sentido catódico do produto da eletrólise em $E = -1,435 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$ a $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em acetonitrila ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$ TBAHP; $\nu = 0,072 \text{ V s}^{-1}$; $T = 25^\circ \text{C}$; utilizando como eletrodo de trabalho, platina; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de $-1,625 \text{ V}$ a $+0,765 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$.

O perfil do polarograma de pulso para o produto da eletrólise mostra sinais anódicos em $+0,634$, $+0,487$ e $+0,655 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ (Figura 91). Assim como na primeira redução, o *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]^+$ é um provável produto formado com saída de NO^0 ou NO^- , conforme representado pelas equações abaixo:

O polarograma de pulso diferencial de uma amostra autêntica do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]^+$ foi obtido nas mesmas condições da eletrólise e sobreposto ao polarograma de pulso da eletrólise para dois elétrons para efeito de comparação (Figura 93 e 94). Verifica-se o aparecimento de um sinal de baixa intensidade em $+0,487 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ que

corresponde ao processo $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ referido complexo com acetonitrila coordenada, cujo potencial de pico anódico é +0,472 vs Fc^+/Fc . O mesmo é observado nos polarogramas de varredura catódica. A baixa intensidade de corrente indica a inércia de labilização dos ligantes NO^0 e NO^- coordenados.

Figura 93 – Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico para *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, eletrolisado (preto); *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺ (preto); e *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] (verde) em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TBAHP); $\nu = 0,072 \text{ V s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Figura 94 – Polarogramas de pulso diferencial no sentido catódico para *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, eletrolisado (preto); *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺ (preto); e *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] (verde) em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TBAHP); $\nu = 0,072 \text{ V s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Como pode ser observado há um sinal na varredura anódica em +0,234 *vs* Fc⁺/Fc (Figura 91) e na onda catódica em +0,272 V *vs* Fc⁺/Fc (Figura 92). Está relatado que o NO⁻ coordenado reage com O₂,^{79, 87} resultando em um composto com NO₂⁻ coordenado. O polarograma do complexo *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] foi sobreposto ao polarograma registrado no final da eletrólise (Figuras 93 e 94). Os valores dos sinais de 3a e 3c estão muito próximos aos obtidos nos polarogramas do complexo nitro indicando que por causa de traços de O₂ na solução obtemos o composto *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] como o principal produto da eletrólise a potencial controlado de -1,435 V *vs* Fc⁺/Fc. O esquema de reações abaixo (Esquema 2) mostra as atribuições feitas para as reações químicas e eletroquímicas que ocorrem durante a eletrólise.

Esquema 2 – Reações envolvidas nos processos eletroquímicos da eletrólise em acetonitrila.

Diante dos resultados obtidos e das comparações feitas, é possível concluir que as eletrólises com $E_{\text{aplicado}} = -0,535 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ e $E_{\text{aplicado}} = -1,435 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ apresentam o complexo $trans-[RuCl(NO_2)(py)_4]$ como produto devido a traços de O_2 em solução. Também é observada a formação do complexo a $E_{\text{aplicado}} = -1,435 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$. As intensidades de corrente dos sinais referentes aos processos redox Ru^{III}/Ru^{II} do complexo com acn e do complexo nitro indicam que a velocidade de saída é lenta que favorece a reação entre $\{RuNO\}^7$ e/ou $\{RuNO\}^8$ com O_2 presente no meio.

Estudo em Solução Aquosa

Em solução aquosa o comportamento eletroquímico do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ se mostrou um tanto diferente do comportamento em acetonitrila. Os estudos de eletroquímica em solução aquosa foram realizados todos em concentração relativamente alta de cloreto para evitar uma possível substituição deste ligante e a formação do complexo *trans*-[Ru(NO)(OH)(py)₄]²⁺.

A Figura 95 mostra o voltamograma cíclico do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O em solução 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl. Iniciando-se a varredura em 0 V *vs* Ag/AgCl seguiu-se na direção dos potenciais positivos, observando-se um pico anódico 1a em +0,17 V, No sentido inverso da varredura observou-se três sinais catódicos, 1c em +0,080 V *vs* Ag/AgCl, 2c em -0,25 V *vs* Ag/AgCl e 3c em -0,58 V *vs* Ag/AgCl. Numa segunda varredura os sinais 1a, 1c, 2c e 3c, aparecem com menor intensidade e novos sinais aparecem: 4a em +0,53 V *vs* Ag/AgCl; 5a em +0,66 V *vs* Ag/AgCl, 5c em +0,59 V *vs* Ag/AgCl e 4c em +0,43 V *vs* Ag/AgCl. Varreduras sucessivas aumentam a intensidade dos picos 4a/4c e 5a/5c e diminuem a intensidade de 1a, 1c, 2c e 3c.

Figura 95 – Voltamogramas cíclicos da 1^a e 3^a varredura do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a 10⁻³ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, μ = 0,20 mol L⁻¹); ν = 0,10 V s⁻¹; T = 25 °C; intervalo de +0,80 a -0,80 V *vs* Ag/AgCl, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.¹³⁹

Para verificar a dependência dos processos 4a/4c e 5a/5c, voltamograma cíclicos em diferentes intervalos foram realizados. A Figura 96 mostra os voltamogramas cíclicos de cinco varreduras consecutivas realizados no intervalo entre +1,3 a -0,050 V *vs* Ag/AgCl, suficientes para alcançar apenas os processos 1a/1c. Observa-se nestes voltamogramas que nenhum outro processo aparece, indicando que os novos processos 4a/4c e 5a/5c não são dependentes de 1a/1c. No voltamograma cíclico realizado em um intervalo maior (entre +0,80 e -0,60 V *vs* Ag/AgCl - Figura 97), suficiente para alcançar também o processo 2c, já se observa o aparecimento de uma saliência em potenciais mais positivos correspondentes aos processos 4a/4c e 5a/5c observados na Figura 95.

Figura 96 – Voltamograma cíclico de cinco varreduras consecutivas do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, μ = 0,20 mol L⁻¹); ν = 0,10 V s⁻¹; T = 25 °C; intervalo de +1,3 a -0,050 V *vs* Ag/AgCl, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Figura 97 – Ciclo voltamograma da 1^a e 3^a varredura do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, μ = 0,20 mol L⁻¹); ν = 0,10 V s⁻¹; T = 25 °C; intervalo de +0,80 a -0,60 V *vs* Ag/AgCl, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Primeiramente, foi estudada a reversibilidade do processo 1c de acordo com os critérios de Nicholson e Shain^{133, 138}. Os parâmetros eletroquímicos para os processos 2c e 3c foram obtidos nos voltamogramas cíclicos realizados em várias velocidades de varreduras que estão ilustrados na Figuras 98 e estão registrados na Tabela 11. Os parâmetros eletroquímicos dos processos 1a/1c foram obtidos dos voltamogramas cíclicos da Figura 99 e foram listados na Tabela 10.

Figura 98 – Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, μ = 0,20 mol L⁻¹); T = 25 °C; intervalo de +0,80 a -0,80 V *vs* Ag/AgCl, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Figura 99 – Voltamogramas cíclicos do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em 0,10 mol L⁻¹ KCl/0,10 mol L⁻¹ HCl (pH = 0,98, μ = 0,20 mol L⁻¹); T = 25 °C; intervalo de +0,8 a -0,080 V *vs* Ag/AgCl, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Analisando os parâmetros eletroquímicos do par 1a/1c obtidos em solução aquosa para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, observa-se que as razões I_{pa}/I_{pc} são independentes da velocidade de varredura (Figura 100), a variação observada está dentro do erro experimental. Os valores desta razão também estão próximos da unidade indicando que este par de processos é reversível. O valor de E_f também é independente da velocidade de varredura (ν) (Tabela 10), entretanto, os ΔE aumentam com o aumento de ν .

Figura 100 - Relação entre I_{pa}/I_{pc} e a velocidade de varredura (v) para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O.

O parâmetro $I_p.v^{1/2}$ diminui com v como mostra Figura 101. A curva encontrada nesta relação, para um processo reversível, de acordo com Nicholson e Shain¹³³, indica que a transferência de carga é seguida de uma reação reversível.

Figura 101 - Relação entre a $I_p.v^{1/2}$ e a velocidade de varredura (v) para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O.

Como o processo 1c é reversível pode-se usar a equação de Randles-Sevcik (Equação 2) e o coeficiente angular da reta da relação $|I_{pc}|$ vs $v^{1/2}$ (Figura 102) para calcular o coeficiente de difusão (D) que está registrado na Tabela 10.

Figura 102 - Relação entre a intensidades de corrente (1c) e $v^{1/2}$ para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O.

Os processos anódicos correspondentes aos processos 2c e 3c não são observados (Figura 98) indicando a irreversibilidade destes processos. Isto está consistente com as reações acopladas a estes processos observadas nas Figuras 96 e 97.

O número global de elétrons envolvidos nos processos observados no voltamograma cíclico do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ em solução aquosa foi medido por coulometria. A Figura 103 mostra a relação da corrente (I) contra o tempo. A integral da curva obtida nesta relação é correspondente a quantidade carga (Q = 3,8 C). Sabendo-se Q, o número de mol do composto ($n = 6 \times 10^{-6}$ mols) é possível calcular o número de elétrons envolvidos substituindo estas grandezas na Equação 5:

$$Q = n Z F \quad (F = 96500 \text{ C mol}^{-1})$$

Equação 5

O Z (número de elétron) encontrado foi de 5,25. Levando em consideração que a eletrólise não foi completada e de erros experimentais, pode-se considerar o próximo número inteiro que é 6. Então, o processo global para o *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ em água envolve seis elétrons. Um comportamento eletroquímico semelhante, envolvendo seis elétrons no processo global, foi encontrado em compostos como *cis*-[Ru(NO)(bpy)₂(terpy)]ⁿ⁺ ¹⁴¹ e *cis*-[Ru(NO)L(bpy)₂]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, py, 4-pic, 4-acpy)⁷⁹, e o produto formado é um complexo com amônia. O mesmo foi encontrado para o composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ em água¹⁰¹. Entretanto, não foi descrito nenhum segundo processo acoplado, como observamos neste trabalho.

Figura 103 – Relação entre corrente (A) *vs* tempo (s) da eletrólise a potencial controlado de $E_{\text{aplicado}} = -0,70 \text{ V}$ *vs* Ag/AgCl do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ KCl/ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ HCl (pH = 0,98, $\mu = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$); T = 25 °C; utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

O comportamento eletroquímico encontrado nos voltamogramas cíclicos para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ é semelhante ao comportamento de complexos *cis*-[Ru(NO)L(bpy)₂]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, py, 4-pic, 4-

acpy)⁷⁹. Os processos catódicos 1c e 2c foram atribuídos a processos centrado no ligante NO^{79, 87}, como mostram as equações abaixo, respectivamente:

E a onda 3a foi atribuída à redução do ligante NO⁻ a NH₃ conforme equação abaixo.⁷⁹

Para verificar a origem dos processos 4a/4c e 5a/5c e melhor atribuir os processos 1a/1c, 2c e 3c foram realizadas eletrólises a potencial controlado monitoradas por polarografia de pulso diferencial. Primeiramente, aplicou-se $E_{\text{aplicado}} = -0,10 \text{ V vs Ag/Acl}$, suficiente para alcançar o processo de redução 1c por quarenta minutos. Assim como na voltametria cíclica, não foi observado nenhum processo foi observado, indicando que os produtos correspondentes aos processos 4a/4c e 5a/5c não são dependentes de 1c (Figura 104). Quando é aplicado $-0,40 \text{ V vs Ag/Acl}$, suficiente para alcançar o processo de redução 2c (Figura 105), e $-0,80 \text{ V vs Ag/AgCl}$, suficiente para alcançar também o processo 3c (Figura 106), verifica-se, em ambos os casos, a diminuição da intensidade de corrente do processo 1a e dos processos que envolvem a possível formação de NO^o (1c) e NO⁻ (2c). Simultaneamente, ocorre o aparecimento dos sinais em $+0,482$ e $+0,608 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (4a e 5a, respectivamente) e de forma semelhante, na varredura catódica, aparece os sinais em $+0,520$ e $+0,641 \text{ V vs Ag/AgCl}$ (4c e 5c, respectivamente), indicando que os processos 4a/4c e 5a/5c são dependentes de 2c.

Figura 104 - Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico e catódico do produto da eletrólise em $E = -0,10 \text{ V vs Ag/AgCl}$, do composto $\text{trans-[RuCl(NO)(py)}_4\text{]Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}/0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ($\text{pH} = 0,98$, $\mu = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$); $\nu = 0,20 \text{ V s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$;, utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado (na eletrólise) e carbono vítreo (polarografia); eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Figura 105 - Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico e catódico do produto da eletrólise em $E = -0,40 \text{ V vs Ag/AgCl}$, do composto $\text{trans-[RuCl(NO)(py)}_4\text{]Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $2,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}/0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ($\text{pH} = 0,98$, $\mu = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$); $\nu = 0,20 \text{ V s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$;, utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado (na eletrólise) e carbono vítreo (polarografia); eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Figura 106 - Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico e catódico do produto da eletrólise em $E = -0,80 \text{ V vs Ag/AgCl}$, do composto $\text{trans-[RuCl(NO)(py)}_4\text{]Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $2,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}/0,10 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ ($\text{pH} = 0,98$, $\mu = 0,20 \text{ mol L}^{-1}$); $\nu = 0,20 \text{ V s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$;, utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado (na eletrólise) e carbono vítreo (polarografia); eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Estes experimentos foram repetidos em solução tampão de acetato em $\text{pH } 4,2$ para ver o comportamento deste composto em diferentes pHs . A Figura 107 mostra os polarogramas de pulso iniciados em três diferentes potenciais ($+0,050$, $-0,45$ e $-1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$), suficientes para alcançar cada processo. Antes de iniciar cada varredura, foram aplicados os potenciais iniciais por cinco minutos e depois os polarogramas foram obtidos.

Figura 107 – Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em em CH₃COOH/CH₃COO⁻ (pH = 4,2); $\nu = 0,072$ V s⁻¹; T = 25 °C; °C; utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Estes testes preliminares foram realizados para observar o comportamento do processo 4a/4c e 5a/5c em relação aos processos 1c, 2c e 3c. Analisando os polarogramas da Figura 107, observa-se a formação do produto correspondente ao processo 4a apenas quando se aplica um potencial de -1,0 V *vs* Ag/AgCl. Em pH 4,2 a formação do produto correspondente a 4a é dependente da espécie formada em 3c. No entanto, não foi observado o processo 5a, como é observado em pH 1.

Com base nos testes preliminares, foram efetuadas eletrólises a potencial controlado em -1,0 V *vs* Ag/AgCl. Os polarogramas de pulso diferencial foram registrados quando a quantidade de carga correspondente a 1e⁻, 2e⁻, 3e⁻ e 6e⁻ foram atingidas. A Figura 108 apresenta os polarogramas com varreduras anódicas e a Figura 109 apresenta os polarogramas de varreduras catódicas.

Figura 108 – Polarogramas de pulso diferencial no sentido anódico do produto da eletrólise em $E = -1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pH} = 4,2$); $\nu = 0,072 \text{ V s}^{-1}$; $T = 25^\circ \text{C}$; utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado (na eletrólise) e carbono vítreo (polarografia); eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Figura 109 – Polarogramas de pulso diferencial no sentido catódico do produto da eletrólise em $E = -1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ($\text{pH} = 4,2$); $\nu = 0,072 \text{ V s}^{-1}$; $T = 25^\circ \text{C}$; utilizando-se como eletrodo de trabalho, uma barra de carbono reticulado (na eletrólise) e carbono vítreo (polarografia); eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Verifica-se, na curva registrada após a redução para $1e^-$ (Figura 109), o desaparecimento quase total do sinal atribuído à redução do NO^+ ($1c = +0,143 \text{ V vs Ag/AgCl}$) e os processos que envolvem a formação de NO^0 e NO^- também desaparecem. Simultaneamente ao desaparecimento dos sinais que envolvem o NO , ocorre o aparecimento dos sinais em $+0,300$ e $+0,460 \text{ V vs Ag/AgCl}$ nas varreduras anódicas, os quais atingem uma intensidade de corrente máxima após a redução envolvendo seis elétrons. De forma semelhante, os sinais em $+0,315$ e $0,503 \text{ V vs Ag/AgCl}$ que se formam nas varreduras catódicas atingem a intensidade mínima de corrente após a redução envolvendo seis elétrons.

O comportamento eletroquímico observado para a tetrakispiridina em estudo, como discutido anteriormente, se assemelha muito ao comportamento das bipyridinas de rutênio com o ligante nitrosilo. Em analogia aos sistemas $\text{cis-}[\text{RuL}(\text{bpy})_2(\text{NO})]^{n+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, py , 4-pic, 4-acpy)⁷⁹ e nos estudos realizados é possível atribuir ao par $1a/1c$ e ao processo $2c$ a redução envolvendo as espécies $\{\text{RuNO}\}^6/\{\text{RuNO}\}^7$ e $\{\text{RuNO}\}^7/\{\text{RuNO}\}^8$, respectivamente:

e a onda $3c$ pode ser atribuída à redução do ligante do $\{\text{RuNO}\}^8$ a NH_3 conforme reação abaixo:

Nos experimentos realizados em $\text{pH } 1$ e $\text{pH } 4,2$ foi observada a formação da espécie responsável pelos processos $4a$ e $4c$. De acordo com o

número de elétrons envolvidos, estes processos podem ser atribuídos à oxirredução do par $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ do complexo formado *trans*- $[\text{RuCl}(\text{py})_4(\text{NH}_3)]^{2+}$:

Assim como ocorre em acetonitrila, é razoável considerar a saída de NO° ou NO^- , formando o complexo aquo, *trans*- $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_4]^+$, em pH 1 e o complexo hidroxido, *trans*- $[\text{RuCl}(\text{OH})(\text{py})_4]$, em pH 4,2. Então, o par 5a/5c ($E_{\text{pa}} = +0,608 \text{ V vs Ag/AgCl}$; $E_{\text{pc}} = +0,641 \text{ V vs Ag/AgCl}$) observado em pH 1 seria referente ao processo $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ para o *trans*- $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_4]^+$ e em pH 4,2, o par 5a/5c aparece em potenciais menos positivos ($E_{\text{pa}} = +0,300 \text{ V vs Ag/AgCl}$; $E_{\text{pc}} = +0,315 \text{ V vs Ag/AgCl}$) e seria correspondente ao $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$ para o *trans*- $[\text{RuCl}(\text{OH})(\text{py})_4]$.

Foram realizadas várias tentativas para isolar os produtos da eletrólise, em especial o composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_4]^+$, entretanto, não se obteve sucesso.

Através dos estudos de eletroquímica realizados com o composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ em solução aquosa, conclui-se que este composto se comporta semelhantemente às bipyridinas de rutênio com NO: após a segunda redução centrada no ligante NO^+ produzindo um complexo com o ligante NO^- , este complexo sofre uma redução de quatro elétrons que leva à formação da espécie *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$. Assim como em acetonitrila, este composto pode estar liberando NO em solução aquosa, porém, em menor proporção quando se compara à formação de *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)(\text{py})_4]^{2+}$. Abaixo, seguem as possíveis reações atribuídas aos processos observados na voltametria cíclica e na eletrólise acompanhada por polarografia de pulso diferencial.

Esquema 3 – Reações envolvidas nos processos eletroquímicos da eletrólise em solução aquosa.

IV – 7. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética de Elétrons, EPR.

A espectroscopia de EPR, juntamente com a espectroscopia na região do IV, é a técnica mais usada para detectar NO^0 coordenado em complexos metálicos.^{142, 143} Os complexos de rutênio com o ligante nitrosilo, do tipo $\{\text{RuNO}\}^6$, têm sido representados como $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+$, por não apresentarem sinais no EPR. Compostos como *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{L})(\text{NH}_3)_4]^{n+}$, $\text{L} = \text{NH}_3, \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{py}$ e pz ,^{2, 143} *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{2+}$ ^{2, 3, 143}, $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bpydip})_2]^{2+}$ ⁸⁹, $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bik})(\text{NO})]^{3+}$ ($\text{bik} = 2,2'$ -bis(1-metilimidazolil)cetona)⁸⁸ e $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bpy})_2]^{2+}$ ⁸⁷, dentre outros complexos¹⁴³, não apresentam sinais no EPR, confirmando o caráter nitrosônio do ligante NO sugerido pelos dados de infravermelho (ν_{NO} entre 1800 a 1970 cm^{-1}). Entretanto, após a redução *in situ* dos complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{depe})_2]^{2+}$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{2+}$ com Eu^{II} sob condições anaeróbicas^{2, 3, 143}, após a redução por eletrólise do composto $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bpy})_2]^{2+}$ ⁸⁷, *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})_2(\text{py})]^{2+}$ ²⁴ e $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{bik})(\text{NO})]^{3+}$ ⁸⁸ e após redução com amalgama de zinco do $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{bpydip})_2]^{2+}$ ⁸⁹, a 77 K, foi possível detectar um sinal no EPR referente ao NO^0 coordenado de tais espécies.

Da mesma forma, para identificar a espécie reduzida *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{NO}^0)(\text{py})_4]^+$ proposta nos estudos de eletroquímica, foram obtidos espectros de EPR ($T = 77 \text{ K}$) do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$, antes e depois de eletrólise com carga correspondente a redução de um elétron, do composto reduzido com iodo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{I}$.

Os espectros de EPR do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{I}$, obtidos no estado sólido e em solução de acetonitrila, apresentaram um sinal característico de NO^0 com $g_x = 1,97$, $g_y = 2,00$, $g_z = 1,88$ e $A_x = 25,7$, $A_y = 32,1$, $A_z = 21,4 \text{ G}$ (Figura 110 e 111, respectivamente). O espectro obtido em solução apresentou uma melhor resolução, neste caso, os valores de g e as hiperfinas estão consistentes com um elétron desemparelhado no orbital π^* do NO.

O composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, precursor do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I, cujo ligante NO tem um caráter nitrosônio, como sugerem os dados de espectroscopia na região do IV, não apresentou nenhum sinal no EPR. Após a redução eletroquímica deste composto por eletroquímica ($E_{\text{aplicado}} = -1,435 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$), foi obtido um espectro de EPR da solução eletrolisada, aparecendo um sinal característico de NO⁰ (Figura 112) com $g_x = 1,97$, $g_y = 2,00$, $g_z = 1,88$ e $A_x = 23,6$, $A_y = 30,0$, $A_z = 21,4 \text{ G}$. Assim como no espectro de EPR obtido em solução para o composto reduzido com iodo, os valores de g e as hiperfinas estão consistentes com um elétron desemparelhado no orbital π^* do NO.

Figura 110 - Espectro de EPR do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I obtido em solução de acetonitrila.

Figura 111 - Espectro de EPR do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I obtido no estado sólido.

Figura 112 - Espectro de EPR da solução eletrolisada do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ obtido em acetonitrila.

Foi observado na espectroeletroquímica na região do IV *in situ* (Figura 90), para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, um deslocamento de ν_{NO} , de 1908 para 1853 cm⁻¹, durante a eletrólise a $E_{\text{aplicado}} = -0,535$ V *vs* Fc⁺/Fc, indicando um caráter NO⁰ do ligante NO coordenado, do produto da redução. Os estudos de eletroquímica em acetonitrila, eletrólise a $E_{\text{aplicado}} = -0,535$ V *vs* Fc⁺/Fc (Figura 113) e $E_{\text{aplicado}} = -1,435$ V *vs* Fc⁺/Fc (Figura 114), estão consistentes com o resultado obtido na espectroeletroquímica na região do IV, onde a banda de ν_{NO} se deloca de 1908 cm⁻¹ para 1855 cm⁻¹ após redução com passagem de carga correspondente a um elétron. Este resultado está consistente também com os dados obtidos para o complexo reduzido com iodo, isolado como *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I. Este complexo apresenta uma banda de ν_{NO} em 1854 cm⁻¹ e um sinal de EPR característico de NO⁰ coordenado. Um pequeno deslocamento relativo da banda de ν_{NO} ($\Delta\nu \sim 30$ cm⁻¹) sob redução, tem sido um tanto incomum, quando comparamos com o deslocamento desta banda relatados para [RuCl(bpy)₂(NO)]^{2+/1+} ($\Delta\nu = 300$ cm⁻¹)⁸⁷, [Ru(terpy)(bik)(NO)]^{3+/2+} ($\Delta\nu = 300$ cm⁻¹)⁸⁸ e até mesmo para *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]^{2+/+} ($\Delta\nu = 300$ cm⁻¹)¹³¹, que após redução eletroquímica do complexo apresentou uma banda de ν_{NO} em 1610 cm⁻¹. No entanto, pequenos deslocamentos da banda de ν_{NO} , têm sido relatados para [Ru(dmgh)₂ClNO]^{0/-} ($\Delta\nu = 23$ cm⁻¹)⁸³; para redução eletroquímica de *trans*-[Ru(cyclam)ClNO]^{2+/+} ($\Delta\nu = 59$ cm⁻¹)^{2, 3, 142}; para redução com Eu(II) em pastilha de KBr de *trans*-[Ru(cyclam)ClNO]^{2+/+} ($\Delta\nu = 30$ cm⁻¹)^{2, 3, 142}; para redução com amalgama de zinco de *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄L]^{2+/+} com L = piridina ($\Delta\nu = 54$ cm⁻¹)²⁵, 4-fenilpiridina ($\Delta\nu = 54$ cm⁻¹)²⁵, 4-acetilpiridina ($\Delta\nu = 54$ cm⁻¹)²⁵, para redução eletroquímica [Ru(NO)(ONO)TPP]^{0/-} ($\Delta\nu = 33$ cm⁻¹)¹³² e para redução com amalgama de zinco de [RuCl(NO)(bpydip)₂]^{2+/+} ($\Delta\nu = 33$ cm⁻¹)⁸⁹. Em ambos os casos, $\Delta\nu \sim 300$ cm⁻¹ e $\Delta\nu \sim 30$ cm⁻¹, observa-se o desaparecimento da banda de ν_{NO} correspondente ao NO⁺ indicando que esta espécie está sendo consumida durante o processo de

redução. A evidência definitiva de que o NO^0 coordenado foi formado na redução é obtida com os espectros de EPR. A formação de complexos com NO^0 coordenados após redução química e/ou eletroquímica foi confirmada para os complexos $\text{trans-[Ru(NO)(H}_2\text{O)(NH}_3)_4\text{]}^{3+}$ ¹⁴², $\text{trans-[RuCl(NO)(depe)}_2\text{]}^{2+}$ ¹⁴², $\text{trans-[RuCl(NO)(cyclam)]}^{2+}$ ^{2, 3, 142}, $\text{[RuCl(NO)(bpy)}_2\text{]}^{2+}$ ⁸⁷, $\text{[Ru(terpy)(bik)(NO)]}^{3+}$ ⁸⁸ e $\text{[RuCl(NO)(bpydip)}_2\text{]}^{2+}$ ⁸⁹, assim como em complexos de ferro(II) $\text{[Fe(CO)}_2\text{(NO)}_2\text{]}^0$ ¹⁴² e $\text{[Fe(CN)}_5\text{(NO)]}^{2-}$ ¹⁴². Os dados de EPR destes compostos acima citados estão resumidos na Tabela 13, juntamente com os dados de EPR obtidos neste trabalho.

Figura 113 - Espectro na região do infravermelho obtido antes e após eletrólise com carga correspondente a 1 elétron para o $\text{trans-[RuCl(NO)(py)}_4\text{](PF}_6\text{)}$ a $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{aplicado}} = -0,535 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$, em acetonitrila ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$ TBAHP; $T = 25^\circ \text{C}$; eletrodo de trabalho: rede de platina; eletrodo de referência: Ag/AgCl ; eletrodo auxiliar: platina.

Figura 114 - Espectro na região do infravermelho obtido antes e após eletrólise com carga correspondente a 1 elétron para o *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆) a 10⁻³ mol L⁻¹, E_{aplicado} = -1,435 V vs Fc⁺/Fc, em acetonitrila (0,10 mol L⁻¹ TBAHP; T = 25 °C; eletrodo de trabalho: rede de platina; eletrodo de referência: Ag/AgCl; eletrodo auxiliar: platina).

Tabela 13 – Dados de EPR para complexo com NO⁰.

complexos	<i>g_x</i>	<i>g_y</i>	<i>g_z</i>	<i>A_x</i> (G)	<i>A_y</i> (G)	<i>A_z</i> (G)
^a <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄] ⁺	1,97	2,00	1,88	25,7	32,1	21,4
^a <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]I	1,97	2,00	1,88	25,7	32,1	21,4
^b <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄] ⁺	1,99	2,02	1,89	n.o.	31	n.o.
^c <i>trans</i> -[RuCl(NO)(depe) ₂] ⁺	1,98	2,01	1,89	35,0	18,0	19,0
^c <i>trans</i> -[RuCl(NO)(cyclam)] ⁺	1,99	2,03	1,88	32,1	17,0	15,0
^a [RuCl(NO)(bpy) ₂] ⁺	1,99	2,03	1,88	n.o.	32	n.o.
^d [Ru(terpy)(bik)(NO)] ²⁺	1,99	2,01	1,88	n.o.	n.o.	n.o.
^e [RuCl(NO)(bpydip) ₂] ⁺	1,99	2,03	1,89	32,3	16,9	14,8
^c [Fe(CO) ₂ (NO) ₂] ⁻	1,99	2,00	1,96	2,3	6,0	21,1
^c [Fe(CN) ₅ (NO)] ³⁻	2,01	2,00	1,93	26,0	30,0	8-10

^a este trabalho; ^b Ref. ¹³¹; ^c Ref. ¹⁴²; ^d Ref. ⁸⁸; ^e Ref. ⁸⁹.

n.o. – não observado.

Os valores e o perfil dos espectros de EPR obtidos neste trabalho para *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺ são semelhantes aos dos complexos nitrosilos de rutênio(II) e de ferro(II) (Tabela 13) e são consistentes com a presença de um elétron desemparelhado no orbital π^* do ligante NO, confirmando, portanto, a existência do *trans*-[Ru^{II}Cl(NO⁰)(py)₄]⁺.

Embora os resultados de EPR e IV para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺ (obtido por redução eletroquímica) concordem entre si e os espectros de EPR destes dois complexos apresentarem sinais característicos de NO⁰ coordenado e serem consistentes com outros sistemas^{25, 83, 89, 132, 142}, os dados de espectroscopia no IV divergem, no que diz respeito ao deslocamento da banda de ν_{NO} (de 1910 cm⁻¹ para 1610 cm⁻¹) na redução do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ relatado anteriormente^{131, 140}. Os espectros na região do IV para os compostos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ (Figuras de 51 a 53) mostram uma banda na região do 1610 cm⁻¹ correspondente ao estiramento de ν_{CC} ou ν_{CN} do anel piridínico. Entretanto, na região do IV entre 1850 a 1900 cm⁻¹, estes espectros não apresentam nenhum sinal. Só aparece um sinal em 1855 cm⁻¹ com a redução química e eletroquímica (Figuras 51-53, 65, 66, 90, 113 e 114) deste complexo. Além disso, uma atribuição na região de 1610 cm⁻¹ é mais complicada por ser uma região de absorção de água (caso exista água no solvente) e dos anéis piridínicos do próprio complexo. Ainda que exista a divergência no valor de ν_{NO} , o sinal de NO⁰ coordenado nos espectros de EPR dos complexos reduzidos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺ reforçam a atribuição de que a banda de ν_{NO} após redução do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ apresentados neste trabalho ($\nu_{\text{NO}} = 1855 \text{ cm}^{-1}$) correspondem mesmo à banda de ν_{NO} do NO⁰ coordenado ao rutênio(II).

IV – 8. Estudos de pK_a .

A grande capacidade π -receptora dos ligantes piridínicos quando estes estão dispostos no plano equatorial se reflete na acidez do ligante coordenado em *trans* ao NO. O *trans*-[Ru(NO)(OH)(py)₄]²⁺ foi preparado em meio bem ácido (pH ~ 1) e então isolado como sal de PF₆⁻. A forma hidroxó, em vez da espécie aquo, foi confirmada pelo espectro de ¹H RMN em acetona-*d*₆ (Figura 12)

Em solução aquosa, a formação de complexos hidroxó ou aquo dependem do pH. Então, para a tetrakispiridina, temos:

É muito interessante que complexos nitrosilos tetrakispiridina e bisbipiridina sejam isolados na forma de hidroxó em altas concentrações de H⁺, no caso de *trans*-[Ru(NO)(OH)(bpy)₂]²⁺ como 6 mol L⁻¹ ⁹² e *trans*-[Ru(NO)(OH)(py)₄]²⁺ em 2 mol L⁻¹. Considerando que o ligante nitrosilo está presente na esfera de coordenação, então, o ligante *trans* ao NO tende a ser mais ácido que em complexos sem o ligante NO. Se considerarmos a forma ressonante Ru^{II}NO⁺ nestes complexos e então substituir um ligante NH₃ em [Ru(H₂O)(NH₃)₅]²⁺ por NO⁺, a acidez da água cresce em 10 unidades (Tabela 14).¹¹ Se considerarmos como Ru^{III}NO⁰, ainda há um decréscimo no pK_a , mas agora na ordem de 1 unidade, de 4,1 em [Ru(H₂O)(NH₃)₅]³⁺ para 3,1 em *trans*-[Ru(NO)(H₂O)(NH₃)₄]³⁺ (Tabela 14). De acordo com cálculos de orbitais moleculares (DFT), a forte capacidade π -receptora do NO⁺ fortalece a ligação Ru-O(H), e consequentemente, enfraquece a ligação (Ru)O-H, aumentando o pK_a e estabilizando o ligante OH.² O ligante H₂O do íon em *trans*-[Ru(NO)(salen)(OH₂)]⁺ é mais ácido (pK_a 4,5) que o íon complexo diaquo *trans*-[Ru(salen)(OH₂)₂]²⁺ (pK_a 5,9).¹³ Outros ligantes π -receptores, tais como: CO e isn, também aumentam a

acidez do ligante *trans*-H₂O coordenado ao Ru(II) quando comparamos com [Ru(H₂O)(NH₃)₅(H₂O)]²⁺.¹¹ O complexo com cyclam apresenta um comportamento parecido com as tetraaminas ($pK_a \sim 3$)²¹. A presença do ligante salen no plano equatorial resulta em uma *trans*-H₂O menos ácida que outros complexos nitrosilos ($pK_a \sim 4,5$)¹³, consistente com sua natureza aniônica. Além da influência dos ligantes *trans*, a variação do plano equatorial também deve afetar os ligantes axiais. Como resultado da entrada de ligantes com maior capacidade π -receptora, espera-se um decréscimo da densidade eletrônica no Ru em complexos *trans*-[Ru(NO)(py)₄L]ⁿ⁺ e *trans*-[Ru(NO)(bpy)₂L]ⁿ⁺, quando comparado com o complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄L]ⁿ⁺, que deve se estender para os ligantes axiais, e, então, o pK_a da água coordenada no complexo *trans*-[Ru(NO)(H₂O)(py)₄]³⁺ deve ser menor que o pK_a do complexo *trans*-[Ru(NO)(H₂O)(NH₃)₄]³⁺, como é o caso. O pK_a do amino complexo é 3,1, enquanto o da tetrakispiridina deve ser abaixo de 1, e ainda menor se considerarmos que foi possível isolar a espécie hidroxio em concentração de H⁺ de 1,75 mol L⁻¹.

Tabela 14 - Valores de pK_a para a água coordenada em alguns complexos de Ru.

complexos	pK_a	Ref.
<i>trans</i> -[Ru(H ₂ O)(NH ₃) ₅] ²⁺	13,1	2, 11
<i>trans</i> -[Ru(CO)(H ₂ O)(NH ₃) ₄] ³⁺	7,7	11
<i>trans</i> -[Ru(H ₂ O)(isn)(NH ₃) ₄] ²⁺	11,7	11
<i>trans</i> -[Ru(NO)(H ₂ O)(cyclam)] ²⁺	$\sim 3,0$	21
<i>trans</i> -[Ru(NO)(H ₂ O)(salen)] ⁺	4,5	13
<i>trans</i> -[Ru(salen)(OH ₂)] ²⁺	5,9	13
<i>trans</i> -[Ru(NO)(H ₂ O)(NH ₃) ₄] ³⁺	3,1	2, 11
<i>trans</i> -[Ru(NO)(H ₂ O)(bpy) ₂] ³⁺	-	
<i>trans</i> -[Ru(NO)(H ₂ O)(py) ₄] ³⁺	-	

V – CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo de tetrakispiridinas de rutênio *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy) e complexos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄]²⁺ (L = py, isn e 4-acpy) proposto inicialmente, incluía a síntese, caracterização e estudo de reatividade do ligante NO. Houve grande dificuldade em sintetizar alguns complexos e depois de sintetizados, a dificuldade estava em obter os complexos com um grau de pureza aceitável. Alguns complexos como, *trans*-[RuCl(NO)(isn)₄](PF₆)₂ e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I, não foram totalmente purificados, mas as impurezas não impediram de se obter alguns resultados relevantes para o desenvolvimento do trabalho. Foram também sintetizados os precursores *cis*-[RuCl₂(DMSO)₄] e *trans*-[Ru(NO₂)₂(py)₄], e os complexos os *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂, *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] e *trans*-[RuCl(CH₃CN)(py)₄](PF₆) para auxiliar na elucidação dos resultados de eletroquímica.

As análises elementares dos complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy), *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂ e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O mostraram-se de acordo com as estruturas propostas. As análise dos complexos *trans*-[RuCl₂(isn)₄]·4H₂O, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O indicaram a possibilidade de haver água em suas estruturas cristalinas e os espectros na região do IV confirmaram a presença de água, apresentando uma banda larga na região de 3400 cm⁻¹, correspondente a frequência de estiramento de água.

Os espectros de ressonância magnética nuclear dos compostos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = isn, 4-acpy e 3-acpy), *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂ e *trans*-[RuCl(NO)(4-acpy)₄](PF₆)₂·2H₂O mostraram-se consistentes com suas estruturas e indicaram as suas purezas dentro dos limites desta técnica.

Os espectros na região do UV-vis para os complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy), *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] e *trans*-[RuCl(acn)(py)₄](PF₆) apresentaram uma banda intensa de TCML no visível. A energia desta banda diminui com o aumento da capacidade receptora de elétrons π dos ligantes L (py > isn > 4-acpy), em *trans*-[RuCl₂(L)₄]. Os espectros eletrônicos dos complexos nitrosilos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, isn e 4-acpy) e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O apresentaram uma banda de baixa intensidade (ϵ na ordem de 10⁻² mol⁻¹ L cm⁻¹) na região do visível atribuídas a transições de TCML d(Ru) $\rightarrow$ π^* (NO) com contribuições d-d e bandas com fortes contribuições de transições IL na região do UV. Além das bandas observadas nos espectro eletrônicos de *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, isn e 4-acpy), observou-se uma banda ao redor de 370 nm para os complexos *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂. Esta banda pode ser atribuída a TCLM $\pi^*(py) \rightarrow d(Ru)$ e/ou TCML d(Ru) $\rightarrow \pi^*(NO)$, assim como para *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(py)]³⁺.

A espectroscopia na região do IV permitiu diagnosticar a presença de NO coordenado nos nitrosilos e permitiu acompanhar o deslocamento da banda de ν_{NO} após redução química e eletroquímica envolvendo o ligante nitrosilo que se deu de 1907 cm⁻¹ para aproximadamente 1854 cm⁻¹. O complexo reduzido *trans*-[Ru(Cl)(NO)(py)₄]I apresentou a banda de ν_{NO} em 1854 cm⁻¹ (acetonitrila), de acordo com os resultados de EPR esta banda pode ser atribuída ao NO⁰ coordenado.

Estudos de eletroquímica para os complexo *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy) mostraram um processo reversível, atribuído ao par Ru^{III}/Ru^{II}. A grande capacidade receptora de elétrons π dos ligantes no plano equatorial se reflete em E_f. Estes potenciais são mais positivos do que para *trans*-[Ru(NH₃)₅(L)]²⁺ e *trans*-[RuCl(cyclam)(L)]⁺. Os valores de E_f e as energias das bandas de TCML são altamente dependentes do caráter receptor de elétrons π do ligante L, porém, são inversamente proporcionais. Quanto maior a energia da banda de TCML (py > isn > 4-acpy), menor é E_f (py < isn < 4-acpy). Esta mesma ordem foi observada em

complexos *trans*-[Ru(NH₃)₅(L)]²⁺ e *trans*-[RuCl(cyclam)(L)]⁺, como os mesmos L

Os estudos de eletroquímica para os complexo *trans*-[RuCl(NO)(L)₄]²⁺ (L = py e 4-acpy) indicaram a reversibilidade do par 1a/1c (atribuído a {RuNO}⁶/ {RuNO}⁷). A baixa intensidade de corrente 2a (atribuído a {RuNO}⁷/ {RuNO}⁸) indica a irreversibilidade deste processo, segundo os critérios de Nicholson e Shain^{133, 138}. Consistentemente com os complexos dicloros *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy), os valores de E_f, para {RuNO}⁶/ {RuNO}⁷, também aumentam com o crescimento da capacidade receptora de elétrons dos ligantes L, py < 4-acpy. A substituição de quatro amônias no plano equatorial por ligantes piridínicos, como py e 4-acpy, diminui a retrodoção do rutênio para o ligante NO, deslocando E_f da redução {RuNO}⁶/ {RuNO}⁷ para potenciais mais positivos quando comparados com *trans*-[RuCl(NO)(NH₃)₄]²⁺.

Nas eletrólises de redução aplicando-se E_{aplicado} = -0,535 e -1,435 V *vs* Fc⁺/Fc para o composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, em acetonitrila, foi observada a formação do complexo *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] como produto da reação de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺ e/ou *trans*-[RuCl(NO)(py)₄] com O₂ presente em solução. Também foi observada a geração do complexo *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺ derivado da liberação do ligante NO após eletrólise a E_{aplicado} = -1,435 V *vs* Fc⁺/Fc. Em acetonitrila, a reação de formação do complexo nitro pode ser favorecida por fatores cinéticos e pelas condições do experimento. Nos experimentos realizados em água, o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄] sofre três processos de redução. O primeiro processo (1c) foi atribuído à redução {RuNO}⁶/ {RuNO}⁷, o segundo (2c) foi atribuído à redução {RuNO}⁷/ {RuNO}⁸ e o terceiro processo (3c) é atribuído à redução por quatro elétrons de {RuNO}⁸ originando o complexo *trans*-[RuCl(NH₃)(py)₄]⁺. O aparecimento de um segundo processo após eletrólise, em potenciais mais positivos, pode estar relacionado com a liberação de NO formando o complexo *trans*-[RuCl(H₂O)(py)₄]⁺.

Os espectros de EPR do complexo reduzido *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I e da solução eletrolisada do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ apresentaram

sinais característicos de NO⁰ coordenado. Este resultado dá mais suporte à atribuição da banda de ν_{NO} que se desloca de 1908 cm⁻¹ para próximo de 1854 cm⁻¹ após redução química e eletroquímica do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, observados neste trabalho.

Os resultados obtidos mostraram que a grande capacidade π -receptora dos ligantes piridínicos, quando estes estão dispostos no plano equatorial dos complexos de rutênio, se reflete em várias propriedades como: na energia da TCML dos compostos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 3-acpy, 4-acpy), nos potenciais de redução e na acidez do ligante coordenado em *trans* ao NO. Como consequência, água coordenada em *trans*-[Ru(NO)(H₂O)(py)₄]³⁺ é muito mais ácida (pK_a < 1) do que em *trans*-[Ru(NO)(H₂O)(NH₃)₄]³⁺ (pK_a = 3,1) e os potenciais de redução das tetrakispiridinas, neste trabalho, são mais positivas para as tetraaminas, o que implica em um potencial de redução de {RuNO}^{6/7} mais vantajoso para agentes redutores biológicos que as tetraaminas análogas.

IV – BIBLIOGRAFIA

- [1]. Ignarro, L. J., *Nitric Oxide: Biology and Pathobiology*. Academic Press: San Diego, 2000.
- [2]. Tfouni, E.; Krieger, M.; McGarvey, B. R.; Franco, D. W., Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, 236, (1-2), 57-69.
- [3]. Tfouni, E.; Ferreira, K. Q.; Doro, F. G.; da Silva, R. S.; da Rocha, Z. N., Ru(II) and Ru(III) complexes with cyclam and related species. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, 249, (3-4), 405-418.
- [4]. Benini, P. G. Z.; McGarvey, B. R.; Franco, D. W., Functionalization of PAMAM dendrimers with $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry* **2008**, 19, (3), 245-251.
- [5]. Benini, P. G. Z.; Silva, J. J. N.; Franco, D. W., The vascular behavior of the $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{NO})]$ complex immobilized on PAMAM dendrimer. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry* **2006**, 14, (4), A54-A54.
- [6]. Bertotti, M.; Mori, V.; Zanichelli, P.; Toledo, J. C.; Franco, D. W., Electrochemical and spectrophotometric methods for evaluation of NO dissociation rate constants from nitrosyl metal complexes activated through reduction. *Nitric Oxide, Pt E* **2005**, 396, 45-53.
- [7]. Ferreira, K. Q.; Santos, F. G.; da Rocha, Z. N.; Guaratini, T.; da Silva, R. S.; Tfouni, E., Conformational isomers of *cis*-chloro(nitrosyl)(1,4,7,10-tetraazacyclododecene)ruthenium(II), *cis*- $[(\text{RuCl})\text{Cl}^{\text{II}}(\text{imcyclen})(\text{NO}^+)]^{2+}$. Oxidation of the coordinated 1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen) ligand. *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, 7, 204-208.
- [8]. Krieger, M. H.; Sumitani, M.; Marcondes, F. G.; Ferro, A. A.; Clarke, M. J.; Franco, D. W.; Tfouni, E., NO-cyclam: Mechanism of the vasodilator effect. *Hypertension* **2001**, 37, (3), 1020-1020.
- [9]. Krieger, M. H.; Torsoni, A. S.; Marcondes, F. G.; Franco, D. W.; Toledo, J. C.; Tfouni, E.; Ferro, A. A.; Haun, M.; Sumitani, M., Ruthenium-NO complex: Promising vasodilators. *Hypertension* **1999**, 33, (5), 1291-1291.

- [10]. Krieger, M. H.; Torsoni, A. S.; Marcondes, F. G.; Franco, D. W.; Toledo, J. C.; Tfouni, E.; Ferro, A. A.; Haun, M.; Sumitani, M., Ruthenium-NO complex: Promising vasodilators. *Hypertension* **1999**, 33, (4), 159.
- [11]. Bezerra, C. W. B.; da Silva, S. C.; Gambardella, M. T. P.; Santos, R. H. A.; Plicas, L. M. A.; Tfouni, E.; Franco, D. W., Water π -donation in *trans*-tetraammineruthenium(II): Effect on coordinated-water properties induced by a *trans* NO ligand. *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, (25), 5660-5667.
- [12]. Bordini, J.; Hughes, D. L.; Neto, J. D. D.; da Cunha, C. J., Nitric oxide photorelease from ruthenium salen complexes in aqueous and organic solutions. *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, (21), 5410-5416.
- [13]. Bordini, J.; Novaes, D. O.; Borissevitch, I. E.; Owens, B. T.; Ford, P. C.; Tfouni, E., Acidity and photolability of ruthenium salen nitrosyl and aquo complexes in aqueous solutions. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361, (8), 2252-2258.
- [14]. Borges, S. D. S.; Davanzo, C. U.; Castellano, E. E.; Z-Schpector, J.; Silva, S. C.; Franco, D. W., Ruthenium nitrosyl complexes with N-heterocyclic ligands. *Inorganic Chemistry* **1998**, 37, (11), 2670-2677.
- [15]. Carlos, R. M.; Ferro, A. A.; Silva, H. A. S.; Gomes, M. G.; Borges, S. S. S.; Ford, P. C.; Tfouni, E.; Franco, D. W., Photochemical reactions of *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ complexes. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, 357, (5), 1381-1388.
- [16]. da Rocha, Z. N.; de Lima, R. G.; Doro, F. G.; Tfouni, E.; da Silva, R. S., Photochemical production of nitric oxide from a nitrosyl phthalocyanine ruthenium complex by irradiation with light in the phototherapeutic window. *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, 11, (7), 737-740.
- [17]. de Gomes, A.; Barbugli, P. A.; Espreafico, E. M.; Doro, F. G.; Tfouni, E., Biodegradable microparticles as drug delivery system for NO donors ruthenium nitrosyl complexes. *Faseb Journal* **2006**, 20, (4), A101-A101.
- [18]. Doro, F. G.; Castellano, E. E.; Moraes, L. A. B.; Eberlin, M. N.; Tfouni, E., Cyclam kappa(4) to kappa(3) ligand denticity change upon mono-N-substitution with a carboxypropyl pendant arm in a ruthenium nitrosyl complex. *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, (10), 4118-4125.

- [19]. Ferreira, K. Q.; Schneider, J. F.; Nascente, P. A. P.; Rodrigues, U. P.; Tfouni, E., Design of an NO photoinduced releaser xerogel based on the controlled nitric oxide donor $\text{trans-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF}_6)_2$ (cyclam=1,4,8, 11-tetraazacyclotetradecane). *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 300, (2), 543-552.
- [20]. Gomes, A. J.; Barbougli, P. A.; Espreadico, E. M.; Tfouni, E., $\text{trans-[Ru(NO)(NH}_3)_4(\text{py})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ encapsulated in PLGA microparticles for delivery of nitric oxide to B16-F10 cells: Cytotoxicity and phototoxicity. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2008**, 102, (4), 757-766.
- [21]. Lang, D. R.; Davis, J. A.; Lopes, L. G. F.; Ferro, A. A.; Vasconcellos, L. C. G.; Franco, D. W.; Tfouni, E.; Wieraszko, A.; Clarke, M. J., A controlled NO-releasing compound: Synthesis, molecular structure, spectroscopy, electrochemistry, and chemical reactivity of $\text{R,R,S,S-trans-[RuCl(NO)(cyclam)]}^{2+}$ (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane). *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, (11), 2294-2300.
- [22]. Oliveira, F. D.; Ferreira, K. Q.; Bonaventura, D.; Bendhack, L. M.; Tedesco, A. C.; Machado, S. D.; Tfouni, E.; da Silva, R. S., The macrocyclic effect and vasodilation response based on the photoinduced nitric oxide release from $\text{trans-[RuCl(tetraazamacrocyclic)NO]}^{2+}$. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2007**, 101, (2), 313-320.
- [23]. Pestana, C. R.; Phelippin, D. P. S.; Polizello, A. C. M.; Dorta, D. J.; Uyemura, S. A.; Santos, A. C.; Doro, F. G.; Rodrigues, F. P.; Tfouni, E.; Curti, C., Effects on mitochondria of mitochondria-induced nitric oxide release from a ruthenium nitrosyl complex. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry* **2009**, 20, (1), 24-30.
- [24]. Sauaia, M. G.; Oliveira, F. D. S.; de Lima, R. G.; Cacciari, A. D. L.; Tfouni, E.; da Silva, R. S., Syntheses, characterization and photochemical properties of new NO-ruthenium(II) complexes. *Inorganic Chemistry Communications* **2005**, 8, (4), 347-349.
- [25]. Takata, F. M. Reatividade de Nitrosilo Complexo de Aminas de Rutênio(II) com Redutores de Importância Biológica. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2002**.
- [26]. Torsoni, A. S.; de Barros, B. F.; Toledo, J. C.; Haun, M.; Krieger, M. H.; Tfouni, E.; Franco, D. W., Hypotensive properties and acute toxicity of $\text{trans-[Ru(NH}_3)_4\text{P(OEt)}_3(\text{NO})](\text{PF}_6)_3$, a new nitric oxide donor. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry* **2002**, 6, (3), 247-254.

- [27]. Watanabe, F. W. "Complexos de óxido nítrico com *trans*-tetraamino(*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno)rutênio e espécies correlatas." *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2007**.
- [28]. Zangl, A.; Klufers, P.; Schaniel, D.; Woike, T., Photoinduced linkage isomerism of {RuNO}⁶ complexes with bioligands and related chelators. *Dalton Transactions* **2009**, (6), 1034-1045.
- [29]. Bitterwolf, T. E., Photolysis of [Ru(bipy)₂(NO)Cl](PF₆)₂ in frozen ionic glass matrices. Evidence for nitrosyl linkage isomerism and NO-loss in a physiologically relevant nitric oxide source. *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, 11, (7), 772-773.
- [30]. Cesideo, E. D.; da Silva, F. O. N.; Lopes, L. G. F.; Diogenes, I. C. N.; Moreira, I. D.; Gehlen, M. H.; de Carvalho, I. M. M., Photophysical properties of polyacrylic acid with Ru (II) polypyridyl complexes. *Journal of Luminescence* **2007**, 126, (2), 347-352.
- [31]. Chen, Y.; Shepherd, R. E., Different isomers of [Ru^{II}(NO⁺)(hedta)(H₂O)] prepared from Ru(NO)Cl⁻³ via chelation by hedta³⁻ than by NO²⁻ addition to [Ru(H₂O)(hedta)]⁻. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, 343, 281-287.
- [32]. da Rocha, Z. N.; Marchesi, M. S. P.; Molin, J. C.; Lunardi, C. N.; Miranda, K. M.; Bendhack, L. M.; Ford, P. C.; da Silva, R. S., The inducing NO-vasodilation by chemical reduction of coordinated nitrite ion in *cis*-[Ru(NO₂)L(bpy)₂]⁺ complex. *Dalton Transactions* **2008**, (32), 4282-4287.
- [33]. de Lima, R. G.; Sauaia, M. G.; Bonaventura, D.; Tedesco, A. C.; Bendhack, L. M.; da Silva, R., Influence of ancillary ligand L in the nitric oxide photorelease by the [Ru(L)(tpy)NO]³⁺ complex and its vasodilator activity based on visible light irradiation. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, (8), 2543-2549.
- [34]. Ford, P. C.; Bourassa, J.; Miranda, K.; Lee, B.; Lorkovic, I.; Boggs, S.; Kudo, S.; Laverman, L., Photochemistry of metal nitrosyl complexes. Delivery of nitric oxide to biological targets. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, 171, 185-202.
- [35]. Ford, P. C.; Fernandez, B. O.; Lim, M. D., Mechanisms of reductive nitrosylation in iron and copper models relevant to biological systems. *Chemical Reviews* **2005**, 105, (6), 2439-2455.
- [36]. Ford, P. C.; Lorkovic, I. M., Mechanistic aspects of the reactions of nitric oxide with transition-metal complexes. *Chemical Reviews* **2002**, 102, (4), 993-1017.

- [37]. Fricker, S. P.; Slade, E.; Powell, N. A.; Vaughan, O. J.; Henderson, G. R.; Murrer, B. A.; Megson, I. L.; Bisland, S. K.; Flitney, F. W., Ruthenium complexes as nitric oxide scavengers: a potential therapeutic approach to nitric oxide-mediated diseases. *British Journal of Pharmacology* **1997**, 122, (7), 1441-1449.
- [38]. Holanda, A. K. M.; da Silva, F. O. N.; Carvalho, I. M. M.; Batista, A. A.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; Moreira, I. S.; Lopes, L. G. F., Crystal structure, electrochemical and photochemical studies of the *trans*-[Fe(cyclam)(NO)Cl]Cl₂ complex (cyclam=1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane). *Polyhedron* **2007**, 26, 4653-4658.
- [39]. Holanda, A. K. M.; Pontes, D. L.; Diogenes, I. C. N.; Moreira, I. S.; Lopes, L. G. F., NO release from *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ complexes upon reduction (L=1-methylimidazole or benzoimidazole). *Transition Metal Chemistry* **2004**, 29, (4), 430-436.
- [40]. Lopes, L. G. F.; Castellano, E. E.; Ferreira, A. G.; Davanzo, C. U.; Clarke, M. J.; Franco, D. W., Reactivity of *trans*-[Ru(NH₃)₄P(OEt)₃NO]X₃ (X = PF₆⁻, CF₃COO⁻): modulation of the release of NO by the *trans*-effect. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, 358, (10), 2883-2890.
- [41]. McCleverty, J. A., Chemistry of nitric oxide relevant to biology. *Chemical Reviews* **2004**, 104, (2), 403-418.
- [42]. Ribamar, J. O.; Silva, W. C.; Pereira, J. C. M.; Franco, D. W., Binding of cysteine and glutathione to Ru(II) and Ru(III) centers: Formation and products reactivities. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, 359, (9), 2888-2895.
- [43]. Roncaroli, F.; Videla, M.; Slep, L. D.; Olabe, J. A., New features in the redox coordination chemistry of metal nitrosyls {M-NO⁺; M-NO[•]; M-NO⁻ (HNO)}. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251, (13-14), 1903-1930.
- [44]. Rose, M. J.; Mascharak, P. K., Photoactive ruthenium nitrosyls: Effects of light and potential application as NO donors. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, 252, (18-20), 2093-2114.
- [45]. Silva, F. O. N.; Araujo, S. X. B.; Holanda, A. K. M.; Meyer, E.; Sales, F. A. M.; Diogenes, H. C. N.; Carvalho, I. M. M.; Moreira, I. S.; Lopes, L. G. F., Synthesis, characterization, and NO release study of the *cis*- and *trans*-[Ru(bpy)₂(SO₃)(NO)]⁺ complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, (10), 2020-2026.

- [46]. Silva, J. J. J.; Osakabe, A. L.; Pavanelli, W. R.; Silva, J. S.; Franco, D. W., In vitro and in vivo antiproliferative and trypanocidal activities of ruthenium NO donors. *British Journal of Pharmacology* **2007**, 152, (1), 112-121.
- [47]. Toledo, J. C.; Lopes, L. G. D.; Alves, A. A.; da Silva, L. P.; Franco, D. W., Release of NO by a nitrosyl complex upon activation by the mitochondrial reducing power. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2002**, 89, (3-4), 267-271.
- [48]. Wang, P. G.; Xian, M.; Tang, X. P.; Wu, X. J.; Wen, Z.; Cai, T. W.; Janczuk, A. J., Nitric oxide donors: Chemical activities and biological applications. *Chemical Reviews* **2002**, 102, (4), 1091-1134.
- [49]. Wieraszko, A.; Clarke, M. J.; Lang, D. R.; Lopes, L. G. F.; Franco, D. W., The influence of NO-containing ruthenium complexes on mouse hippocampal evoked potentials in vitro. *Life Sciences* **2001**, 68, (13), 1535-1544.
- [50]. Green, L. C.; Tannenbaum, S. R.; Goldman, P., Nitrate Synthesis in the Germ-Free and Conventional Rat. *Science* **1981**, 212, (4490), 56-58.
- [51]. Palmer, R. M. J.; Ferrige, A. G.; Moncada, S., Nitric Oxide Release Accounts for the Biological Activity of Endothelium-Derived Relaxing Factor. *Nature* **1987**, 327, (6122), 524-526.
- [52]. Ignarro, L. J.; Buga, G. M.; Wood, K. S.; Byrns, R. E.; Chaudhuri, G., Endothelium-Derived Relaxing Factor Produced and Released from Artery and Vein Is NitricOxide. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1987**, 84, (24), 9265-9269.
- [53]. Waldman, S. A.; Murad, F., Cyclic-Gmp Synthesis and Function. *Pharmacological Reviews* **1987**, 39, (3), 163-196.
- [54]. Furchgott, R. F.; Vanhoutte, P. M., Endothelium-Derived Relaxing and Contracting Factors. *Faseb Journal* **1989**, 3, (9), 2007-2018.
- [55]. Moncada, S.; Palmer, R. M. J.; Higgs, E. A., NitricOxide: Physiology, Pathophysiology, and Pharmacology. *Pharmacological Reviews* **1991**, 43, (2), 109-142.
- [56]. Lancaster, J. R., A tutorial on the diffusibility and reactivity of free nitric oxide. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry* **1997**, 1, (1), 18-30.

- [57]. Stamler, J. S.; Singel, D. J.; Loscalzo, J., Biochemistry of Nitric Oxide and Its Redox-Activated Forms. *Science* **1992**, 258, (5090), 1898-1902.
- [58]. Kerwin, J. F.; Lancaster, J. R.; Feldman, P. L., Nitric Oxide: a New Paradigm for Second Messengers. *Journal of Medicinal Chemistry* **1995**, 38, (22), 4343-4362.
- [59]. Brown, G. C., Nitric oxide and mitochondrial respiration. *Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics* **1999**, 1411, (2-3), 351-369.
- [60]. Giulivi, C.; Poderoso, J. J.; Boveris, A., Production of nitric oxide by mitochondria. *Journal of Biological Chemistry* **1998**, 273, (18), 11038-11043.
- [61]. Gross, S. S.; Wolin, M. S., Nitric Oxide: Pathophysiological Mechanisms. *Annual Review of Physiology* **1995**, 57, 737-769.
- [62]. Wink, D. A.; Mitchell, J. B., Chemical biology of nitric oxide: Insights into regulatory, cytotoxic, and cytoprotective mechanisms of nitric oxide. *Free Radical Biology and Medicine* **1998**, 25, (4-5), 434-456.
- [63]. Wink, D. A.; Vodovotz, Y.; Laval, J.; Laval, F.; Dewhirst, M. W.; Mitchell, J. B., The multifaceted roles of nitric oxide in cancer. *Carcinogenesis* **1998**, 19, (5), 711-721.
- [64]. Fukuto, J. M.; Switzer, C. H.; Miranda, K. M.; Wink, D. A., Nitroxyl (HNO): Chemistry, biochemistry, and pharmacology. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* **2005**, 45, 335-355.
- [65]. Miranda, K. M.; Ridnour, L.; Esprey, M.; Citrin, D.; Thomas, D.; Mancardi, D.; Donzelli, S.; Wink, D. A.; Katori, T.; Tocchetti, C. G.; Ferlito, M.; Paolocci, N.; Fukuto, J. M., Comparison of the Chemical Biology of NO and HNO: An Inorganic Perspective. *Progress in Inorganic Chemistry, Vol 54* **2005**, 54, 349-384.
- [66]. Switzer, C. H.; Flores-Santana, W.; Mancardi, D.; Donzelli, S.; Basudhar, D.; Ridnour, L. A.; Miranda, K. M.; Fukuto, J. M.; Paolocci, N.; Wink, D. A., The emergence of nitroxyl (HNO) as a pharmacological agent. *Biochimica Et Biophysica Acta-Bioenergetics* **2009**, 1787, (7), 835-840.
- [67]. Richter-Addo, G. B.; Legzdins, P., *Metal Nitrosyls*. Oxford University Press: Oxford, **1992**.

- [68]. Clarke, M. J., Ruthenium metallopharmaceuticals. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, 232, (1-2), 69-93.
- [69]. Oliveira, F. D.; Guedes, P. M. D.; da Silva, G. K.; Gutierrez, F. R. S.; da Silva, R. S.; da Silva, J. S., Activity of the a new ruthenium NO donor against *Trypanosoma cruzi*: *trans*-[RuCl([15]aneN₄)NO]²⁺. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry* **2008**, 19, S62-S62.
- [70]. de Lima, R. G.; Sauaia, M. G.; Ferezin, C.; Pepe, L. M.; Jose, N. M.; Bendhack, L. M.; da Rocha, Z. N.; da Silva, R. S., Photochemical and pharmacological aspects of nitric oxide release from some nitrosyl ruthenium complexes entrapped in sol-gel and silicone matrices. *Polyhedron* **2007**, 26, 4620-4624.
- [71]. Videla, M.; Jacinto, J. S.; Baggio, R.; Garland, M. T.; Singh, P.; Kaim, W.; Slep, L. D.; Olabe, J. A., New ruthenium nitrosyl complexes with tris(1-pyrazolyl)methane (tpm) and 2,2'-bipyridine (bpy) coligands. Structure, spectroscopy, and electrophilic and nucleophilic reactivities of bound nitrosyl. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, (21), 8608-8617.
- [72]. Silva, J. J. N.; Pavanelli, W. R.; Gutierrez, F. R. S.; Lima, F. C. A.; da Silva, A. B. F.; Silva, J. S.; Franco, D. W., Complexation of the anti-*Trypanosoma cruzi* drug benznidazole improves solubility and efficacy. *Journal of Medicinal Chemistry* **2008**, 51, (14), 4104-4114.
- [73]. Sauaia, M. G.; de Lima, R. G.; Tedesco, A. C.; da Silva, R. S., Nitric oxide production by visible light irradiation of aqueous solution of nitrosyl ruthenium complexes. *Inorganic Chemistry* **2005**, 44, (26), 9946-9951.
- [74]. Koppenol, W. H., The basic chemistry of nitrogen monoxide and peroxyxynitrite. *Free Radical Biology and Medicine* **1998**, 25, (4-5), 385-391.
- [75]. Nauser, T.; Koppenol, W. H., The rate constant of the reaction of superoxide with nitrogen monoxide: Approaching the diffusion limit. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, 106, (16), 4084-4086.
- [76]. Enemark, J. H.; Feltham, R. D., Principles of Structure, Bonding, and Reactivity for Metal Nitrosyl Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **1974**, 13, (4), 339-406.
- [77]. Ford, P. C., Properties and Reactions of Ruthenium(II) Amine Complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **1970**, 5, (1), 75-&.

- [78]. Lopes, L. G. F.; Wieraszko, A.; El-Sherif, Y.; Clarke, M. J., The *trans*-labilization of nitric oxide in Ru^{II} complexes by C-bound imidazoles. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 312, (1-2), 15-22.
- [79]. Sauaia, M. G.; da Silva, R. S., The reactivity of nitrosyl ruthenium complexes containing polypyridyl ligands. *Transition Metal Chemistry* **2003**, 28, (3), 254-259.
- [80]. Sauaia, M. G. Liberação de óxido nítrico a partir de complexos mono e binucleares de rutênio. Aspectos químicos e fotoquímicos. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2005**.
- [81]. Bordini, J.; Ford, P. C.; Tfouni, E., Photochemical release of nitric oxide from a regenerable, sol-gel encapsulated Ru-salen-nitrosyl complex. *Chemical Communications* **2005**, (33), 4169-4171.
- [82]. Bagatin, I. A.; Toma, H. E., Spectroscopic and kinetic study of the reaction of *trans*-nitrosyl-chlorobis(dimethylglyoximate)ruthenium(II) with acetone in the presence of amines. *Transition Metal Chemistry* **1996**, 21, (1), 71-76.
- [83]. Bagatin, I. A.; Toma, H. E., FTIR spectroelectrochemical investigation of the *trans*-[Ru(NO)(dimethylglyoximate)₂Cl] complex: Vibrational characterization of the NO^{+ / 0} and Ru^{III / II} redox couples. *Spectroscopy Letters* **1996**, 29, (7), 1409-1416.
- [84]. Doro, F. G.; Rodrigues, U. P.; Tfouni, E., A regenerable ruthenium tetraammine nitrosyl complex immobilized on a modified silica gel surface: Preparation and studies of nitric oxide release and nitrite-to-NO conversion. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 307, (2), 405-417.
- [85]. Maranhão, D. S.; de Lima, R. G.; Primo, F. L.; da Silva, R. S.; Tedesco, A. C., Photoinduced Nitric Oxide and Singlet Oxygen Release from ZnPC Liposome Vehicle Associated with the Nitrosyl Ruthenium Complex: Synergistic Effects in Photodynamic Therapy Application. *Photochemistry and Photobiology* **2009**, 85, (3), 705-713.
- [86]. Tfouni, E.; Doro, F. G.; Rodrigues, U. P., A regenerable ruthenium tetraammine nitrosyl complex grafted onto modified silica-gel surface: Preparation and studies of nitric oxide release and nitrite to NO conversion. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry* **2006**, 14, (4), A70-A71.

- [87]. Callahan, R. W.; Meyer, T. J., Reversible Electron Transfer in Ruthenium Nitrosyl Complexes. *Inorganic Chemistry* **1977**, 16, (3), 574-581.
- [88]. De, P.; Sarkar, B.; Maji, S.; Das, A. K.; Bulak, E.; Mobin, S. M.; Kaim, W.; Lahiri, G. K., Stabilization of {RuNO}⁶ and {RuNO}⁷ States in [Ru^{II}(trpy)(bik)(NO)]ⁿ⁺ {trpy=2,2',6',2''-terpyridine, bik=2,2'-bis(1-methylimidazolyl) ketone} - Formation, Reactivity, and Photorelease of Metal-Bound Nitrosyl. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, (18), 2702-2710.
- [89]. de Souza, V. R.; Ferreira, A. M. D.; Toma, H. E., Synthesis, characterization and reactivity of *trans*-[RuCl(NO)(bpydip)]²⁺ {bpydip = N,N'-bis(7-methyl-2-pyridylmethylene)-1,3-diiminopropane}: a novel nitrosyl ruthenium complex displaying high electronic delocalization. *Dalton Transactions* **2003**, (3), 458-463.
- [90]. Godwin, J. B.; Meyer, T. J., Preparation of Ruthenium Nitrosyl Complexes Containing 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline. *Inorganic Chemistry* **1971**, 10, (3), 471-&.
- [91]. Nagao, H.; Nishimura, H.; Funato, H.; Ichikawa, Y.; Howell, F. S.; Mukaida, M.; Kakihana, H., Synthesis, Properties, and Molecular-Structure of *trans*-Chloronitrosylbis(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+): *trans* and *cis* Isomer Characteristics Compared. *Inorganic Chemistry* **1989**, 28, (21), 3955-3959.
- [92]. Togano, T.; Kuroda, H.; Nagao, N.; Maekawa, Y.; Nishimura, H.; Howell, F. S.; Mukaida, M., Synthesis, Properties and Molecular-Structure of *trans*-hydroxobis(2,2'-bipyridine)nitrosylruthenium(2+): Influence of Axial Ligand on Characteristics of Nitrosyl Moiety in *trans*-[Ru(NO)XL₄]ⁿ⁺ (X = OH, Cl, L = py, 1/2(bpy)) Type Complexes. *Inorganica Chimica Acta* **1992**, 196, (1), 57-63.
- [93]. Bottomley, F., Nitrosyl Complexes of Ruthenium. *Coordination Chemistry Reviews* **1978**, 26, (1), 7-32.
- [94]. Togniolo, V.; da Silva, R. S.; Tedesco, A. C., Photo-induced nitric oxide release from chlorobis(2,2'-bipyridine)nitrosylruthenium(II) in aqueous solution. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 316, (1-2), 7-12.
- [95]. Durham, B.; Walsh, J. L.; Carter, C. L.; Meyer, T. J., Synthetic Applications of Photosubstitution Reactions of Poly(Pyridyl) Complexes of Ruthenium(II). *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, (4), 860-865.

- [96]. Almeida, W. L. C.; Vitor, D. N.; Pereira, M. R. G.; De Sa, D. S.; Alvarez, L. D. G.; Pinheiro, A. M.; Costa, S. L.; Costa, M. F. D.; Rocha, Z. N.; El-Bacha, R. S., Redox properties of ruthenium complex with catechol are involved in toxicity to glial cells. *Journal of the Chilean Chemical Society* **2007**, 52, (3), 1240-1243.
- [97]. Paula, M. M. D.; Pich, C. T.; Petronilho, F.; Drei, L. B.; Rudnicki, M.; de Oliveira, M. R.; Moreira, J. C. F.; Henriques, J. A. P.; Franco, C. V.; Dal Pizzol, F., Antioxidant activity of new ruthenium compounds. *Redox Report* **2005**, 10, (3), 139-143.
- [98]. Paula, M. M. d. S.; Ferreira, K. Q.; Tfouni, E.; Victor, E. G.; Franco, C. V.; Mina, F.; Petronilho, F.; Dal-Pizzol, F.; Rocha, Z. N. d., *manuscrito*.
- [99]. Perrin, D. D.; W.L.F.Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*. Elsevier Science & Technology Books: New York, 1988.
- [100]. Evans, I. P.; Spencer, A.; Wilkinso.G, Dichlorotetrakis(Dimethyl Sulphoxide)Ruthenium(II) and Its Use as a Source Material for Some New Ruthenium(II) Complexes. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1973**, (2), 204-209.
- [101]. Bottomley, F.; Mukaida, M., Electrophilic Behavior of Nitrosyls: Preparation and Reactions of 6-co-ordinate Ruthenium Tetra(Pyridine) Nitrosyl Complexes. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1982**, (10), 1933-1937.
- [102]. Coe, B. J.; Meyer, T. J.; White, P. S., Synthetic and Structural Studies on *trans*-Tetrapyridine Complexes of Ruthenium(II). *Inorganic Chemistry* **1995**, 34, (3), 593-602.
- [103]. Oliveira, F. S. Síntese, Caracterização e Propriedades Químicas de Aminas de Rutênio com Nitrosilo e o Ligante Cloreto. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2001**.
- [104]. Nicholson, R. S., Semiempirical Procedure for Measuring with Stationary Electrode Polarography Rates of Chemical Reactions Involving Product of Electron Transfer. *Analytical Chemistry* **1966**, 38, (10), 1406.
- [105]. Lever, A. B. P., Electrochemical Parametrization of Metal Complex Redox Potentials, sing the Ruthenium(III)/Ruthenium(II) Couple to Generate a Ligand Electrochemical Series. *Inorganic Chemistry* **1990**, 29, (6), 1271-1285.

- [106]. Matsubara, T.; Ford, P. C., Some Applications of Cyclic Voltammetry to Reactions and Properties of Ruthenium Ammine Complexes - Reduction Potentials and Rate Studies. *Inorganic Chemistry* **1976**, 15, (5), 1107-1110.
- [107]. Nishimura, H.; Matsuzawa, H.; Togano, T.; Mukaida, M.; Kakihana, H.; Bottomley, F., Comparison of the Reactivity, Electrochemical Behavior, and Structure of the *trans*-Bis(Acido)Tetra(Pyridine)Nitrosylruthenium Cations (Acido = Hydroxo or Chloro). *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1990**, (1), 137-141.
- [108]. Nagao, H.; Nishimura, H.; Kitanaka, Y.; Howell, F. S.; Mukaida, M.; Kakihana, H., Selective Formation of Ruthenium(IV) Complexes with a Monooxygen Ligand: *trans*-[RuX(O)(py)₄]⁺ (X = Cl⁻, ONO⁻). *Inorganic Chemistry* **1990**, 29, (9), 1693-1700.
- [109]. Coe, B. J., Syntheses and characterization of ruthenium(II) tetrakis(pyridine) complexes - An advanced coordination chemistry experiment or mini-project. *Journal of Chemical Education* **2004**, 81, (5), 718-721.
- [110]. Kimura, T.; Sakurai, T.; Shima, M.; Togano, T.; Mukaida, M.; Nomura, T., Structure of *trans*-Chloronitrosyltetrakis(pyridine)Ruthenium(II) Bis(Hexafluorophosphate) Hemihydrate. *Inorganica Chimica Acta-Articles* **1983**, 69, (FEB), 135-140.
- [111]. Leskowitz, G. M.; Ghaderi, N.; Olsen, R. A.; Pederson, K.; Hatcher, M. E.; Mueller, L. J., The amide rotational barrier in isonicotinamide: Dynamic NMR and ab initio studies. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, 109, (6), 1152-1158.
- [112]. Wiberg, K. B.; Rablen, P. R., Why Does Thioformamide Have a Larger Rotational Barrier Than Formamide? *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, (8), 2201-2209.
- [113]. Tfouni, E., Photochemical reactions of ammineruthenium(II) complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 196, 281-305.
- [114]. Shriver, D. F.; Atkins, P. W., *Química Inorgânica*. 3 ed.; Bookman Editora: 2003.
- [115]. Ford, P.; Rudd, D. F. P.; Gaunder, R.; Taube, H., Synthesis and Properties of Pentaamminepyridineruthenium(II) and Related Pentaammineruthenium Complexes of Aromatic Nitrogen Heterocycles. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, (5), 1187-&.

- [116]. Pavanin, L. A.; da Rocha, Z. N.; Giesbrecht, E.; Tfouni, E., Photoaquation of *cis*-Bis(azine)tetraammineruthenium(II) Complexes, *cis*-Ru(NH₃)₄(L)(L')^{N+1}. *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, (9), 2185-2190.
- [117]. Tfouni, E.; Ford, P. C., Thermal and Photo-Chemical Properties of Some *trans*-Disubstituted Tetraammineruthenium(II) Complexes of Aromatic Nitrogen-Heterocycles, *trans*-Ru(NH₃)₄LL'ⁿ⁺. *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, (1), 72-76.
- [118]. Creutz, C.; Chou, M. H., Solvent Dependences of Spectral and Redox Properties of Pyrazine (pz) Complexes of Ruthenium and Osmium Pentaammines: Ru(NH₃)₅pzCH₃³⁺, Os(NH₃)₅pzCH₃³⁺, and [Ru(NH₃)₅]₂pz⁵⁺. *Inorganic Chemistry* **1987**, 26, (18), 2995-3000.
- [119]. Gorelsky, S. I.; da Silva, S. C.; Lever, A. B. P.; Franco, D. W., Electronic spectra of *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)NO]^{3+/2+} complexes. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, 300, 698-708.
- [120]. da Silva, S. C.; Franco, D. W., Metastable excited state and electronic structure of [Ru(NH₃)₅NO]³⁺ and [Ru(NH₃)₄(OH)NO]²⁺. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1999**, 55, (7-8), 1515-1525.
- [121]. Socrates, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies*. 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1994.
- [122]. Silverstein, R. M.; Morrill, T. C.; Bassler, G. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 5th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1991.
- [123]. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997; Vol. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.
- [124]. Andrews, L.; Citra, A., Infrared spectra and density functional theory calculations on transition metal nitrosyls. Vibrational frequencies of unsaturated transition metal nitrosyls. *Chemical Reviews* **2002**, 102, (4), 885-911.
- [125]. Fairey, M. B.; Irving, R. J., Infrared Spectra of Some Ammine Nitrosyl Compounds of Ruthenium. *Spectrochimica Acta* **1966**, 22, (2), 359-&.
- [126]. Chatt, J.; Leigh, G. J.; Thankara, N., Solid-State Interaction of Anions and Interaction of Solvents with Cations of Type

- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{X}=\text{Y})]^{2+}$. *Journal of the Chemical Society a -Inorganic Physical Theoretical* **1971**, (20), 3168-&.
- [127]. Pell, S.; Armor, J. N., Preparation and Characterization of a New Series of Cis Nitrosylruthenium Complexes. *Inorganic Chemistry* **1973**, 12, (4), 873-877.
- [128]. Schreiner, A. F.; Gunter, J. D.; Hamm, D. J.; Lin, S. W.; Hauser, P. J.; Hopcus, E. A., Chemistry and Optical Properties of 4d and 5d Transition Metals .III. Chemistry and Electronic-Structures of Ruthenium Acidonitrosylamines, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{L})]^q+$. *Inorganic Chemistry* **1972**, 11, (4), 880-&.
- [129]. Serres, R. G.; Grapperhaus, C. A.; Bothe, E.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Neese, F.; Wieghardt, K., Structural, spectroscopic, and computational study of an octahedral, non-heme $\{\text{Fe}-\text{NO}\}^{6-8}$ series: $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{cyclam-ac})]^{2+/+/\text{O}}$. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, (16), 5138-5153.
- [130]. Patterson, J. C.; Lorkovic, I. M.; Ford, P. C., Spectroscopic and density functional studies of the dinitrosyl metalloporphyrin complexes $\text{Fe}(\text{P})(\text{NO})_2$ and $\text{Ru}(\text{P})(\text{NO})_2$. *Inorganic Chemistry* **2003**, 42, (16), 4902-4908.
- [131]. Roncaroli, F.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D.; Olabe, J. A., Metallonitrosyl fragment as electron acceptor: Intramolecular charge transfer, long range electronic coupling, and electrophilic reactivity in the *trans*- $[\text{NCRu}(\text{py})_4(\text{CN})\text{Ru}(\text{py})_4\text{NO}]^{3+}$ ion. *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, (7), 1930-1939.
- [132]. Kadish, K. M.; Adamian, V. A.; VanCaemelbecke, E.; Tan, Z.; Tagliatesta, P.; Bianco, P.; Boschi, T.; Yi, G. B.; Khan, M. A.; Richter-Addo, G. B., Synthesis, characterization, and electrochemistry of ruthenium porphyrins containing a nitrosyl axial ligand. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, (5), 1343-1348.
- [133]. Nicholson, R. S.; Shain, I., Theory of Stationary Electrode Polarography - Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Analytical Chemistry* **1964**, 36, (4), 706-723.
- [134]. Agostinho, S. M. L.; Villamil, R. F. V.; Neto, A. A.; Aranha, H., The supporting electrolyte and its multiple functions on electrode processes. *Química Nova* **2004**, 27, (5), 813-817.
- [135]. Dasilva, R. S.; Tfouni, E., Ruthenium(II) Macrocyclic Complexes with Inert Chloride and Labile Azines. Synthesis and Properties of the Macrocyclic Complexes *trans*-Chloro(Azine)(1,4,8,11-

- Tetraazacyclotetradecane)Ruthenium(II), *trans*-[RuCl(cyclam)L]⁺. *Inorganic Chemistry* **1992**, 31, (15), 3313-3316.
- [136]. Ford, P. C.; Sutton, C., Syntheses of *cis*- and *trans*-Tetraamminebis(pyridine)ruthenium(II). High Stereospecificity in Ruthenium(II) Substitution Reactions. *Inorganic Chemistry* **1969**, 8, (7), 1544-&.
- [137]. Pavanin, L. A.; Giesbrecht, E.; Tfouni, E., Synthesis and Properties of the Ruthenium(II) Complexes *cis*-Ru(NH₃)₄(isn)L²⁺. Spectra and Reduction Potentials. *Inorganic Chemistry* **1985**, 24, (25), 4444-4446.
- [138]. Nicholson, R. S.; Shain, I., Theory of Stationary Electrode Polarography for a Chemical Reaction Coupled Between Two Charge Transfers. *Analytical Chemistry* **1965**, 37, (2), 178-190.
- [139]. Calandrelli, I. Estudos das Propriedades Químicas e Eletroquímicas de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·1/2H₂O e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, **2005**.
- [140]. Aoyagi, K.; Mukaida, M.; Kakihana, H.; Shimizu, K., A New Reaction of Nitrosyl Complexes; One-Electron Reduction of *trans*-[MX(NO)L₄]²⁺ [M = Ru or Fe, X = Cl or Br, L = Pyridine or *o*-Phenylenebis(Dimethylarsine)] with Hydroxylamine. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1985**, (8), 1733-1734.
- [141]. Murphy, W. R.; Takeuchi, K.; Barley, M. H.; Meyer, T. J., Mechanism of Reduction of Bound Nitrite to Ammonia. *Inorganic Chemistry* **1986**, 25, (7), 1041-1053.
- [142]. McGarvey, B. R.; Ferro, A. A.; Tfouni, E.; Bezerra, C. W. B.; Bagatin, I.; Franco, D. W., Detection of the EPR spectra of NO· in ruthenium(II) complexes. *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, (16), 3577-3581.
- [143]. Frantz, S.; Sarkar, B.; Sieger, M.; Kaim, W.; Roncaroli, F.; Olabe, J. A.; Zalis, S., EPR insensitivity of the metal-nitrosyl spin-bearing moiety in complexes [L_nRu^{II}-NO]^k. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, (14), 2902-2907.

APÊNDICE

Artigo Publicado

- [1]. Calandrelli, I.; Oliveira, F. D.; Liang, G. G.; da Rocha, Z. N.; Tfouni, E., Synthesis and characterization of *trans*-[Ru(NO)Cl(L)₄](PF₆)₂ (L = isonicotinamide; 4-acetylpyridine) and related species. *Inorganic Chemistry Communications* **2009**, 12, (7), 591-595.