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 propriedades químicas e fotoquímicas de nitrosilo complexos de
rutênio com ligantes tetraazamacrocíclicos”**

Kleber Queiroz Ferreira

**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

2004

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 propriedades químicas e fotoquímicas de nitrosilo complexos de rutênio com ligantes tetraazamacrocíclicos”

Kleber Queiroz Ferreira

Orientador: 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

2004

FÉ EM DEUS E O PODER DA ORAÇÃO

*“Tende fé em Deus!
Em verdade vos digo:
Se alguém disser a esse monte:
-Levanta-te e lança-te ao mar-
e não hesitar em seu coração,
mas crer que o que pede vai acontecer,
assim lhe será feito.
Por isso vos digo:
Crede que já tendes recebido tudo
O que pedirdes na oração
E vos será dado”.*

(Jesus Cristo – Mc. 11, 22-24)

Deus, dai-me a serenidade para aceitar as coisas que eu não posso mudar, coragem para mudar as coisas que eu possa, e sabedoria para discernir a diferença: vivendo um dia a cada vez, aproveitando um momento de cada vez; aceitando as dificuldades como um caminho para a paz e para o crescimento espiritual e humano. Amém”.

DEDICO

A **Deus**, nosso pai, pelas infinitas graças recebidas
durante toda a minha vida.

Aos meus queridos pais Maria Helena e Antônio Pedro, que com compreensão, sempre entenderam a minha ausência física e me incentivaram todos os anos com muito amor. Embora, agora estejam repousando eternamente, tenho certeza que estão muito felizes com mais esta vitória.

A minha querida esposa **Nubia Ferreira**, por ser essa pessoa tão especial e admirável. Estando sempre ao meu lado em todos os momentos e tendo sempre uma palavra de fé e amor.

Aos meus irmãos, irmãs, sobrinhos e sobrinhas que em todos os momentos me deram muita força. Em especial a memória do meu irmão Reinaldo

Aos meus sogros e sogra que sempre torceram pelo meu trabalho. Em especial a memória da minha sogra Maria Angélica

As minhas cunhadas e cunhados pelo grande incentivo.

Ao **Elia**, que sempre foi amigo dando oportunidade de me fazer crescer sem cobranças, pela dinâmica de trabalho que me forneceu segurança e uma boa independência, e pela confiança em minha pessoa.

A **Zênis**, minha “mãe acadêmica e científica”, que em todos os momentos me deu força e esteve sempre presente para mim auxiliar.

AGRADEÇO

Aos professores Roberto Santana da Silva, Ubirajara Pereira Rodrigues Filho e Adelaide Maria Vieira Viveiros que muito colaboraram para a minha formação, pela atenção dada em todos os momentos, a qual sem dúvida contribuiu muito para esse trabalho.

Aos professores Douglas Wagner Franco, Bruce R McGarvey, Celso Ulysses Davanzo, Glaico Chiericato Júnior, Sofia Nikolaou, e Angélica Maria Lucchese, pelas valiosas discussões e sugestões oferecidas.

Aos amigos de laboratório: Fábio, Jeane, Ivy, Flávia, Carol, Fabiana, Fernanda, Zanatto pelo companheirismo, pelas ajudas nos experimentos, pelas discussões científicas e momentos de descontração.

Aos meus grandes amigos do Grupo de Casais com Cristo da paróquia Santa Luzia, pelos momentos de fé e orações.

A minha amiga Dalva, pelo incentivo nos momentos difíceis e pelas “caronas” e hospedagens nas longas viagens.

Aos amigos José Herculano e Mercedes pelos incentivos.

A todos os meus verdadeiros amigos que contribuíram muito para a realização deste trabalho

Aos professores e funcionários do Departamento de Química da FFCLRP - USP pelas condições de trabalho.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa e auxílios concedidos, CAPES e CNPq.

ÍNDICE

I – RESUMO	24
II – ABSTRACT	26
III – INTRODUÇÃO.....	28
III. 1 – Propriedades Químicas e Funções Biológicas do Óxido Nítrico	28
III. 2 - Complexos com Ligantes Tetraazamacrocíclicos	31
III. 3 – Nitrosilos Complexos de Rutênio.....	36
III. 4 - Fotoquímica dos Complexos de Rutênio	40
IV – OBJETIVO	42
V - PARTE EXPERIMENTAL.....	44
V. 1 - Tratamento de Solventes e Reagentes	44
V. 2 - Amálgama de Zinco	46
V 3 - Solução de Perclorato de Mercúrio (II)	46
V. 4 - Solução de Crômio(III)	46
V. 5 - Linha de Argônio	47
V. 6 - Preparação de Amostras para RMN	47
V. 7 - Tratamento da Resina Trocadora Catiônica	48
V. 8 – Fotoquímica	48
V. 9 – Figura do aparelho de Fotoquímica	50
V. 10 – Cinética e Termodinâmica de Aquação do Cl ⁻ em <i>trans</i> -[RuCl ₂ (1-(3-propilamônio)cyclam)] ²⁺	56
V. 11 – Cinética e Termodinâmica do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(H ₂ O)cyclam)] ²⁺ como captador de NO.....	57
V. 12 – pKa dos Aquacomplexos	58
V. 12. 1 - Complexos <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(cyclam)] ²⁺ e <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(1-(3-propilamonio)(cyclam)] ³⁺	58
V. 12. 2 - Complexos <i>cis-syn-syn</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)(OH ₂)(imcyclen)] ³⁺ e <i>cis-syn-anti</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)(OH ₂)(imcyclen)] ³⁺	59
V. 13 - Síntese dos Ligantes	60
V. 13. 1 - Síntese do 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam)	60
V. 13. 2 - Síntese do 1-(propionitril)cyclam dihidratado	61
V. 13. 3 - Síntese do 1-(3-aminopropil)cyclam monohidratado	62
V. 14 - Síntese dos Complexos com o Ligante Cyclam	64
V. 14. 1- <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (cyclam)]Cl	65
V. 14. 2 <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(tfms)(cyclam)](tfms)	66
V. 14. 3 - <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(cyclam)](PF ₆) ₂	66
V. 14. 4 - <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂	67
V. 15 - Síntese dos Complexos com o Ligante 1-(3-aminopropil)cyclam	68
V. 15. 1 – Síntese do <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl ₂	68
V. 15. 2 - <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)](tfms) ₂	69
V. 15. 3 - <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF ₆) ₃	69
V. 15. 4 - <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF ₆) ₃	70
V. 16 - Síntese dos Complexos com o Ligante Cyclen	70
V. 16. 1 - <i>cis</i> -[Ru(DMSO) ₄ Cl ₂]	70
V. 16. 2 - <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl.....	70
V. 16. 3 - <i>cis</i> -[RuCl(OH)(cyclen)](BF ₄).2H ₂ O.....	71

V. 16. 4 – Síntese do <i>cis</i> -[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF ₆) ₂ e separação cromatográfica dos isômeros conformacionais.....	71
V. 17 – Encapsulamento <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂	73
V. 17. 1 - Reação Entre o Complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ e o 3-aminopropiltrietoxisilano	74
V. 18 - Equipamentos e Métodos Utilizados.....	74
V. 18. 1 - Espectros de Absorção nas Regiões do Ultravioleta, Visível e Infravermelho.	74
V. 18. 2 - Medidas de pH	75
V. 18. 3 - Análise Elementar	75
V. 18. 4 - Medidas Eletroquímicas.....	75
V. 18. 5 - Medidas Espectroeletroquímicas.....	76
V. 18. 6 - Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	77
V. 18. 7 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	77
V. 18. 8 – Espectrometria de Massa	77
V. 18. 9 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica.....	78
V. 18. 10 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X	78
VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
PARTE I – COMPLEXOS EM SOLUÇÃO.....	79
VI. 1 - Sínteses	79
VI. 1. 1 - Síntese dos Ligantes.....	79
VI. 1. 2 - Síntese dos Complexos	82
VI. 2 - Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho	88
VI. 2. 1 - Ligantes	88
VI. 2. 2 – Complexos com os Ligantes Cyclam e 1-(3- aminopropilcyclam).....	92
VI. 2. 3 – Nitrosilo Complexo com o Ligante Imcyclen.	98
VI. 3 - Espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e visível.....	103
VI. 3. 1 – Complexos com os Ligantes Cyclam e 1-(3- aminopropilcyclam).....	103
VI. 3. 2 – Complexos com os Ligantes Cyclen e Imcyclen.	110
VI. 4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ¹ H e ¹³ C.....	119
VI. 4. 1 - Ligantes.....	119
VI. 4. 2 – Nitrosilos Complexos com os Ligantes Cyclam e 1-(3- aminopropilcyclam)	124
VI. 4. 3 – Nitrosilo Complexo com o Ligante Cyclen.....	131
VI. 5 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	136
VI. 6 – Reatividade Química.....	137
VI. 6. 1 – pKa's dos Complexos <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(cyclam)](PF ₆) ₂ e <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(H ₂ O)(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF ₆) ₃	137
VI. 6. 2 – pKa's dos Isômeros do Complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)(OH ₂)(cyclen)] ³⁺	140
VI. 6. 3 – Cinética e Termodinâmica da Aquação do Cl ⁻ em <i>trans</i> -[RuCl ₂ (1-(3-propilamônio)cyclam)] ²⁺	143
VI. 6. 4 – Cinética e Termodinâmica da Reação entre <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(cyclam)] ²⁺ e o NO ⁰	148
VI. 7 – Reatividade Eletroquímica	154
VI. 7. 1 – Complexos com os Ligantes Cyclam e 1-(3- aminopropilcyclam).....	154
VI. 7. 2 – Complexo <i>cis</i> -[Ru(NO)Cl(imcyclen)](PF ₆) ₂ H ₂ O e seus Precursores.	175
VI. 8 – Espectroeletroquímica nas Regiões do UV-vis e do Infravermelho	180

VI. 8. 1 – Nitrosilo Complexos com os Ligantes Cyclam e 1-(3-propilamônio)cyclam.	180
VI. 9 – Espectrometria de Massa.....	185
VI. 9. 1 – Complexos com o Ligante Cyclam	185
VI. 9. 2 – Complexos com o Ligante Cyclen	189
VI. 10 – Fotoquímica.....	193
VI. 10. 1 – Complexo com os Ligantes Cyclam e 1-(3-propilamônio)cyclam.	193
PARTE II – COMPLEXO ENCAPSULADO	199
VI. 11 – Encapsulamento.....	199
VI. 11. 1 – Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura	199
VI. 11. 2 – Espectroscopia de Absorção nas Regiões do Infravermelho, Visível e Ultravioleta.	203
VI. 11. 3 – Espectroscopia de RMN ^{13}C e ^{29}Si no Estado Sólido.	207
VI. 11. 4 – Avaliação da Reação entre o <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ e o 3-aminopropiltrietoxisilano Através de IV e UV-vis	210
VI. 11. 5 – Eletroquímica.	213
VI. 11. 6 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.....	214
VI. 11. 7 – Fotoquímica.....	221
VII – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	224
VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	226

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Cromatograma referente a separação analítica das espécies presentes na amostra do complexo <i>cis</i> -[Ru(NO)(OH ₂)(imcyclen)] ³⁺ .	86
Figura 2 – Cromatograma referente à separação preparativa das espécies presentes na amostra do complexo <i>cis</i> -[Ru(NO)(OH ₂)(imcyclen)] ³⁺ .	87
Figura 3 – Espectro infravermelho do cyclam em pastilha de KBr.	89
Figura 4 – Espectro infravermelho do 1-(propionitril)-cyclam dihidratado, em pastilha de KBr.	89
Figura 5 – Espectro infravermelho do pentahidrocloreto de 1-(3-aminopropil)-cyclam em pastilha de KBr.	90
Figura 6 – Espectro infravermelho do cyclen em pastilha de KBr.	90
Figura 7 – Espectro infravermelho do <i>trans</i> -[RuCl ₂ (1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl ₂ .3H ₂ O em nujol.	92
Figura 8a – Espectro infravermelho do <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ em emulsão de nujol.	92
Figura 8b – Espectro infravermelho do <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ em emulsão de nujol. Expansão da região 1700 – 2100 cm ⁻¹ .	93
Figura 8c – Espectro infravermelho do <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ em meio aquoso a 10 ⁻² mol.L ⁻¹ . Expansão da região 1800 – 2000 cm ⁻¹ .	93
Figura 8d – Espectro infravermelho do <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ em meio acetonitrila a 10 ⁻² mol.L ⁻¹ . Expansão da região 1700 – 2100 cm ⁻¹ .	94
Figura 9a – Espectro infravermelho do <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF ₆) ₃ em emulsão de nujol.	94
Figura 9b – Espectro infravermelho do <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF ₆) ₃ em emulsão de nujol. Expansão da região 1700 – 2100 cm ⁻¹ .	95
Figura 10 – Espectro infravermelho do <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)] ³⁺ em meio aquoso a 10 ⁻² mol.L ⁻¹ . Expansão da região 1600 – 2100 cm ⁻¹ .	95
Figura 11 – Espectro infravermelho do <i>cis</i> -[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF ₆) ₂ em emulsão de nujol. Antes da separação cromatográfica.	98
Figura 12 – Espectro infravermelho do <i>cis</i> -[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF ₆) ₂ em emulsão de nujol Antes da separação cromatográfica. Expansão da região 1700 – 2200 cm ⁻¹ .	99
Figura 13 – Espectro infravermelho do <i>cis</i> -[Ru(NO)(OH)(imcyclen)] ²⁺ em meio aquoso. Antes da separação cromatográfica. Expansão da região 1700 – 2000 cm ⁻¹ .	99
Figura 14 – Espectro infravermelho da mistura dos isômeros do complexo <i>cis</i> -[Ru(NO)(OH)(imcyclen)] ²⁺ em meio aquoso na presença e ausência de cloreto e em vários pH. a) Em solução aquosa de HPF ₆ 0,1 M; pH 1; b) Em solução aquosa de HPF ₆ 10 ⁻³ M; pH 3; c) Em solução aquosa pH 7; d) Em HCl 6 M.	101

- Figura 15a - Espectros vibracionais em meio aquoso dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ a 10⁻² mol.L⁻¹, em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹ pH 1. 102
- Figura 15b - Espectros vibracionais em meio aquoso dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ a 10⁻² mol.L⁻¹, em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹ pH 1. Expansão da região 1700 - 2050 cm⁻¹. 102
- Figura 16 - Espectro do *trans*-[RuCl₂(cyclam)]Cl em HCl 0,1 mol.L⁻¹ a 2,88.10⁻⁴ mol.L⁻¹. 104
- Figura 17 - Espectro do *trans*-[RuCl(OH₂)(cyclam)](PF₆)₂ a 5,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ em HPF₆ mol.L⁻¹. 104
- Figura 18- Espectro de *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em solução aquosa a 2,7.10⁻⁴ mol.L⁻¹. 105
- Figura 19 - Espectro de *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em solução aquosa a 2.10⁻³ mol.L⁻¹. Expansão da região de 300 a 700 nm. 105
- Figura 20- Espectro do complexo *trans*-[RuCl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl₂.H₂O em HCl 0,1 mol.L⁻¹, pH = 1, a 3,48x10⁻⁴ mol.L⁻¹. 106
- Figura 21 - Espectro do *trans*-[RuCl(H₂O)(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺ obtido pela dissolução do composto *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)](tfms)₂ em CF₃COOH 0,1 mol.L⁻¹ a 5,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹. 106
- Figura 22a – Espectro do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ a 3,0x10⁻⁴ mol.L⁻¹, em solução aquosa de HCl 0,1 M, pH 1. 107
- Figura 22b – Espectro do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ a 3,0x10⁻⁴ mol.L⁻¹, em solução aquosa de HCl 0,1 M, pH 1. Ampliação da região 240 – 480 nm. 107
- Figura 23 - Espectros eletrônicos dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺ a 1,6x10⁻³ mol.L⁻¹ (isômero 1) e 1,7x10⁻³ mol.L⁻¹ (isômero 2), em HCl 6 mol.L⁻¹. 1 = isômero 1; 2 = isômero 2. 111
- Figura 24 - Espectros eletrônicos dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ a 1,50x10⁻³ mol.L⁻¹ (isômero 1) e 1,61x10⁻³ mol.L⁻¹ (isômero 2), na mistura tampão acetato/metanol (95:5), pH = 3,3. 1 = isômero 1; 2 = isômero 2. 111
- Figura 25 - Espectros eletrônicos dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)]²⁺ a 1,2x10⁻³ mol.L⁻¹ (isômero 1) e 1,1x10⁻³ mol.L⁻¹ (isômero 2), na mistura Água:Metanol (95:5), pH = 6, ajustado com NaOH. 1 = isômero 1; 2 = isômero 2. 112
- Figura 26 - Espectros eletrônicos diferenciais dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ a 1,50x10⁻³ mol.L⁻¹ (isômero 1) e 1,55x10⁻³ mol.L⁻¹ (isômero 2), em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹ pH 1. 1 = isômero 1; 2 = isômero 2. 112
- Figura 27 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺ a 1,1x10⁻³ mol.L⁻¹, em acetonitrila. 113

- Figura 28 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺ a $5,9 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, em acetonitrila. Ampliação da região de 400 – 800 nm. 113
- Figura 29 - Espectro eletrônico complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO)(OH₂)Cl(imcyclen)]³⁺ a 1×10^{-3} mol.L⁻¹, em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹; pH 1. 114
- Figura 30 - Espectro do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ a $1,4 \times 10^{-2}$ mol.L⁻¹, em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹; pH 1. Ampliação da região de 400 – 800 nm. 114
- Figura 31 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)]²⁺ a $9,55 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, em tampão fosfato pH 6. 115
- Figura 32 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺ a $1,7 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, em NaCl 6 mol.L⁻¹; pH = 6. 115
- Figura 33 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO₂)(OH)(imcyclen)] a $8,2 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, em tampão borato, pH 12. 116
- Figura 34 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO₂)(OH)(imcyclen)] a $7,8 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, em solução de NaOH pH 12. 116
- Figura 35 – Espectro de RMN ¹H do 1-(propionitril)cyclam em CDCl₃, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico de CHCl₃ em 7,22 ppm. 120
- Figura 36 – Espectro RMN de ¹³C do 1-(propionitril)cyclam em CDCl₃, usando-se como referência para os deslocamentos químico o pico de CDCl₃ em 77 ppm. 120
- Figura 37 – Ampliação da região de 46,5 a 55,5 ppm no espectro RMN de ¹³C do 1-(propionitril)cyclam em CDCl₃, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico de CHCl₃ em 77 ppm 121
- Figura 38 - Espectro RMN ¹H do 1-(3-aminopropil)cyclam em CDCl₃, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico de CHCl₃ em 7,22 ppm. 122
- Figura 39 - Espectro RMN ¹³C do 1-(3-aminopropil)cyclam em CDCl₃, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico de CDCl₃ em 77 ppm. 122
- Figura 40 - Ampliação da região de 47 a 56 ppm no espectro RMN ¹³C do 1-(3-aminopropil)cyclam em CDCl₃, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico de CDCl₃ em 77 ppm. 123
- Figura 41 – Espectro RMN ¹H para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em CD₃CN, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico da acetonitrila em 1.94 ppm.. 124
- Figura 42 – Espectro RMN ¹³C para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em CD₃CN, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico da nitrila em 118,36 ppm. 125
- Figura 43 – Espectro de RMN ¹H para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ em CD₃CN, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico da CD₂HCN: quintupletto em 1.94 ppm. 126
- Figura 44 – Espectro RMN ¹³C para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ em CD₃CN, usando-se como referência para os

deslocamentos químicos o pico da CD ₂ HCN: septupletos em 1,24 ppm e 117,04 ppm.	127
Figura 45 – Espectro RMN ¹ H para o complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF ₆) ₃ em D ₂ O, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico da água: 4.70 ppm.	128
Figura 46 – Espectro RMN ¹ H para a mistura dos isômeros do complexo <i>cis</i> -[Ru(NO)(OH ₂)Cl(imcyclex)] ³⁺ em DMSO-d ₆ , usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico do DMSO: 2,50 ppm.	132
Figura 47 – Espectro RMN ¹ H para a mistura dos isômeros do complexo <i>cis</i> -[Ru(NO)(OH ₂)(imcyclex)] ³⁺ em DMSO-d ₆ , usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico do DMSO: 2,50 ppm. Ampliação da região 5,6 a 6,6 ppm	132
Figura 48 – Espectro RMN ¹ H para o isômero 1 do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)(OH ₂)(cyclex)] ³⁺ em DMSO-d ₆ , usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico do DMSO: 2,50 ppm.	134
Figura 49 – Estrutura do isômero <i>cis-syn-syn</i> -[Ru(NO)(OH)(cyclex)] ²⁺ .	135
Figura 50 – Estrutura do isômero <i>cis-syn-anti</i> -[Ru(NO)(OH)(cyclex)] ²⁺ .	136
Figura 51a - Espectros eletrônicos do <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(cyclam)](PF ₆) ₂ a 2x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , em dois valores de pH. Linha sólida (pH = 0,5); Linha pontilhada (pH = 4,85).	138
Figura 51b - Gráfico de λ _{max} . X pH para determinação do pK _a do <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(cyclam)](PF ₆) ₂ .	138
Figura 52 - Gráfico de λ _{max} . X pH para determinação do pK _a do <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF ₆) ₃ .	139
Figura 53 - Espectros eletrônicos do isômero <i>cis-syn-syn</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)(OH ₂)(cyclex)] ³⁺ a 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , em vários pH.	141
Figura 54 - Gráfico de pH x log[(A - A _{min})/(A _{max} - A)] para determinação do pK _a do isômero <i>cis-syn-syn</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)(OH ₂)(cyclex)] ³⁺ .	142
Figura 55 – Alteração espectral de 1,0 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ de <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (1-(3-propilamônio)cyclam)] ²⁺ em uma solução de CF ₃ SO ₃ H/NaCF ₃ SO ₃ (0,1 mol.L ⁻¹ ; pH = 1,0; μ = 1,0 e T = 25 °C).	144
Figura 56 – Curva cinética para aquação do cloreto em <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (1-(3-propilamônio)cyclam)] ²⁺ 1,0 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ e T = 25 °C.	145
Figura 57 – ln(A _∞ - A _t) x t para aquação do cloreto em <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (1-(3-propilamônio)cyclam)] ²⁺ 1,0 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ e T = 25 °C.	145
Figura 58 - A alteração espectral para a reação descrita na equação 7. Condições experimentais: [Ru ^{III}] = 1,9 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ ; [NO] = 1,9x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ ; T = 25 °C; pH = 1; μ = 0,1 mol.L ⁻¹ . Inserido: traço cinético obtido em 348 nm.	149

- Figura 59 - Dependência de k_{obs} com a concentração de $[Ru^{III}]$ para a reação descrita na equação 7. Condições experimentais: $[Ru^{III}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} - 3 \times 10^{-5}$; $[NO] = 1,98 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $pH = 1$; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. 150
- Figura 60 - Dependência da constante de velocidade de segunda ordem com a temperatura para a reação descrita no esquema 12. Condições experimentais: $[Ru^{III}] = 1,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[NO] = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $pH = 1$; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. 153
- Figura 61 - Voltamograma de *trans*- $[RuCl(tfms)(cyclam)](tfms)$ a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CF_3CO_2H/CF_3CO_2Na ($\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $pH = 1$), a 100 mV.s^{-1} , utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 155
- Figura 62 - Voltamogramas de *trans*- $[Ru^{III}Cl(OH_2)(cyclam)]^{2+}$ a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em dois pH's, a 100 mV.s^{-1} , utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 156
- Figura 63 - Gráfico de potenciais de pico (E_p) em função do pH para a determinação do pK_a da espécie *trans*- $[Ru^{III}Cl(OH_2)(cyclam)]^{2+}$. 157
- Figura 64 - Voltamograma de *trans*- $[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF_6)_2$ a $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em excesso de cloreto: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 100 mV.s^{-1} , $LiCl$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 6, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. 158
- Figura 65 - Voltamograma de *trans*- $[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF_6)_2$ a $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila: 25°C , 100 mV.s^{-1} $\mu = 0,1 \text{ M}$ $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4NPF_6$, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, platina, Ag/AgCl e platina, respectivamente. 158
- Figura 66 - Voltamograma do *trans*- $[Ru^{III}Cl_2(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]Cl_2$ a $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em KCl/HCl a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a 100 mV.s^{-1} , utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 160
- Figura 67 - Voltamograma do *trans*- $[Ru^{III}Cl_2(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]^{2+}$ a $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CF_3SO_3H/CF_3SO_3Na a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 30, 20$ e 10 mV.s^{-1} , utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 162
- Figura 68 - Voltamogramas do *trans*- $[Ru^{III}Cl_2(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]^{2+}$ a $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CF_3SO_3H/CF_3SO_3Na $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $pH = 1$. $V = 50, 100$ e 200 mV.s^{-1} , utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 163
- Figura 69 - Voltamograma do *trans*- $[Ru^{III}Cl_2(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]^{2+}$ a $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CF_3SO_3H/CF_3SO_3Na a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, 100 mV.s^{-1} , $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Utilizando-se como eletrodos de trabalho carbono vítreo, referência Ag/AgCl e auxiliar fio de platina. Varredura temporariamente paralizada em $-0,6 \text{ V}$. 163
- Figura 70 - Voltamograma de *trans*- $[RuCl(tfms)(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)](tfms)_2$ a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CF_3CO_2H/CF_3CO_2Na ($\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $pH = 1$), a 30 mV.s^{-1} , utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. 166

- Figura 71 - Voltamograma de *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ a 7.10^{-4} mol.L⁻¹ em LiCl 0,1 mol.L⁻¹, pH 5,0, a 25, 50, 100 e 200 mV.s⁻¹, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 25 °C. 168
- Figura 72 - Voltamograma de *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ a 3.10^{-4} mol.L⁻¹ em acetonitrila: 25° C, 100 mV.s $\mu = 0,1$ M (CH₃CH₂CH₂CH₂)₄NPF₆, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. 169
- Figura 73 - Voltamograma de *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ a 7.10^{-4} mol.L⁻¹ em tampão acetato a 0,54 mol.L⁻¹, pH 4,32, a 30 mV.s⁻¹, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 25 °C. 170
- Figura 74 - Voltamograma de *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ a 7.10^{-4} mol.L⁻¹ em tampão acetato a 0,54 mol.L⁻¹, pH 4,32; $v = 20, 30, 40, 50, 80, 90, 100, 200$ e 300 mV.s⁻¹, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 3 °C. 171
- Figura 75 - Voltamograma de *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ a 7.10^{-4} mol.L⁻¹ em tampão acetato a 0,1 mol.L⁻¹, pH 4,32; a 100 mV.s⁻¹, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 3 °C. 172
- Figura 76 - Voltamogramas cíclicos do *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺ a $2,6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em solução de KCl/HCl 0,1 mol.L⁻¹ a 25°C, vs Ag/AgCl. $v = 500, 400, 300, 200, 100, 50, 30$ mV.s⁻¹. 175
- Figura 77 - Voltamogramas cíclicos do *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(cyclen)]³⁺ a $2,6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em solução de CF₃SO₃H/CF₃SO₃Na ($\mu = 0,1$ mol.L⁻¹; pH = 1; T = 25 °C; 30 mV.s⁻¹), utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente.. a 25°C, vs Ag/AgCl. $V = 500, 400, 200, 100, 50$ e 25 mV.s⁻¹. Antes da separação dos isômeros. 177
- Figura 78 – Polarogramas de pulso diferencial do isômero *cis-syn-syn*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(imcyclen)]²⁺ em acetonitrila a 10^{-3} mol.L⁻¹ (LiCl, $\mu = 0,1$ mol.L⁻¹, 25° C e 100 mV.s⁻¹), utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar: ouro, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 25 °C. 179
- Figura 79a - Alteração espectroscópica com o tempo na região de infravermelho do íon complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)]²⁺ ($2,1.10^{-2}$ mol.L⁻¹), em acetonitrila/TBA(PF₆). Potencial aplicado -0,5 V vs Ag/AgCl; T = 25 °C. 180
- Figura 79b - Alteração espectroscópica com o tempo na região de infravermelho do íon complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ ($2,1.10^{-2}$ mol.L⁻¹), em acetonitrila/TBA(PF₆). Potencial aplicado -0,5 V vs Ag/AgCl; T = 25 °C. 181
- Figura 80 - Alteração espectroscópica com o tempo na região do UV-vis do íon complexo complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)]²⁺ ($2,1.10^{-3}$ mol.L⁻¹), em acetonitrila/TBA(PF₆). Potencial aplicado -0,5 V vs Ag/AgCl; T = 25 °C. 183

Figura 81 - Alteração espectroscópica com o tempo na região do UV-vis do íon complexo complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)] ³⁺ (2.10 ⁻³ mol.L ⁻¹), em acetonitrila/TBA(PF ₆). Potencial aplicado -0,5 Vvs Ag/AgCl; T = 25 °C.	184
Figura 82 – Espectro de massa do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (cyclam)]Cl.	186
Figura 83 – Espectro de massa do complexo e <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ .	187
Figura 84 – Espectro de massa do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (cyclen)]Cl.	190
Figura 85 – Espectro de massa do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)Cl(cyclen)](PF ₆) ₂ .	191
Figura 86 - Alteração espectroscópica no infravermelho para a fotólise do íon complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)] ²⁺ (1x10 ⁻² mol.L ⁻¹), em HPF ₆ 0,1 mol.L ⁻¹ ; T = 25 °C. Tempo total de fotólise 2 h, com medidas em intervalos de 20 minutos.	194
Figura 87 - Alteração espectroscópica para a fotólise do íon complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)] ²⁺ (2,1.10 ⁻² mol.L ⁻¹), em HPF ₆ 0,1 mol.L ⁻¹ ; T = 25 °C. Tempo total de fotólise 2 h, com medidas em intervalos de 20 minutos.	195
Figura 88 - Alteração espectroscópica para a fotólise do íon complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF ₆) ₃ (2,6.10 ⁻² mol.L ⁻¹), em HPF ₆ 0,1 mol.L ⁻¹ ; T = 25 °C. Tempo total de fotólise 2 h, com medidas em intervalos de 20 minutos.	195
Figura 88 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra do complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado em matriz de SiO ₂ . Distribuição homogênea de alguns elementos na amostra (Si e Cl) por mapeamento da emissão de raios-X dos mesmos usando uma microsonda EDX.	201
Figura 89 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra do complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado em matriz de SiO ₂ .	201
Figura 90 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra do complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO ₂ /SiSH. Distribuição homogênea de alguns elementos na amostra (Si e S) por mapeamento da emissão de raios-X dos mesmos usando uma microsonda EDX.	202
Figura 91 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra do complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO ₂ /SiSH.	202
Figura 92 – Espectro Uv-vis do complexo <i>trans</i> -[RuClNO(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado na matriz de sílica SiO ₂ .	203
Figura 93 – Espectro UV-vis do complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO ₂ /SiSH, com deconvolução das bandas.	203
Figura 94 – Espectro UV-vis do complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO ₂ /SiPr.	204
Figura 95 – Espectro UV-vis do complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO ₂ /SiNH ₂ , com deconvolução das bandas.	204
Figura 96 – Espectro infravermelho por reflectância difusa do complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado em matriz de SiO ₂ .	205

Figura 97 – Espectro infravermelho por reflectância difusa do complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO ₂ /SiNH ₂ .	205
Figura 98 – Espectro RMN ¹³ C do complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado em matriz de SiO ₂ .	208
Figura 99 – Espectro RMN ¹³ C do complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO ₂ /SiNH.	208
Figura 100 – Espectro RMN ²⁹ Si do complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado na matriz de sílica SiO ₂ .	209
Figura 101 – Alteração espectral na região do infravermelho da mistura de <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ (1x10 ⁻² mol.L ⁻¹) e 3-aminopropiltriethoxisilano (1 mol.L ⁻¹) durante o processo de formação do gel.	211
Figura 102 – Alteração espectral na região do UV-vis da mistura de <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ (1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹) e 3-aminopropiltriethoxisilano (0,1 mol.L ⁻¹) durante o processo de formação do gel.	211
Figure 103 - Voltamograma cíclico do <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado em matriz de sílica (SiO ₂) (LiCl 0,1 mol.L ⁻¹ ; 25°C; pH 5,1; v = 100 mV.s ⁻¹), usando eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho, fio de platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl como eletrodo de referência.	213
Figura 104 – Espectro de fotoelétrons excitados por raios X do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (cyclam)]Cl.	215
Figura 105 – Espectro de fotoelétrons excitados por raios X do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ .	216
Figura 106 – Espectro de fotoelétrons excitados por raios X do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado em matriz de sílica.	217
Figura 107 - Alteração espectroscópica na região do infravermelho durante a fotólise do complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado em matriz de SiO ₂ ; T = 25 °C. Tempo total de fotólise 24 h.	221
Figura 108 - Alteração espectroscópica para complexo <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(cyclam)] ²⁺ em contato com o NO ⁰ liberado durante a fotólise do complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ encapsulado em matriz de SiO ₂ ; T = 25 °C. Tempo total de fotólise 24 h, com medidas em intervalos de 20 minutos.	222

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Atribuição das bandas na região do infravermelho para os ligantes sintetizados.	91
Tabela 2 - Atribuição das bandas na região do infravermelho obtidos em emulsão de nujol para os complexos <i>trans</i> -[RuCl(L)(cyclam)](X), (L = Cl ⁻ , tfms, H ₂ O e NO ⁺).	96
Tabela 3 - Atribuição das bandas na região do infravermelho para os complexos <i>trans</i> -[RuCl(L)(1-(3-propilamônio)cyclam)](X).nH ₂ O, (L = Cl ⁻ , tfms ⁻ , H ₂ O e NO ⁺).	96
Tabela 4 - Dados espectroscópicos para os complexos sintetizados e atribuição das transições eletrônicas.	108
Tabela 5 - Dados espectroscópicos para os isômeros dos complexos <i>cis</i> -[Ru(NO)(L)(imcycen)] ²⁺ (L = Cl ⁻ , H ₂ O, OH ⁻).	117
Tabela 6 - Dados de RMN de ¹ H para o complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF ₆) ₃ .	130
Tabela 7 - Dados de RMN de ¹³ C para o complexo <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF ₆) ₃ .	130
Tabela 8 – Valores de pKa para amim complexo de Ru(III).	139
Tabela 9 - Valores de k _{obs} para substituição do Cl ⁻ por H ₂ O em <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (1-(3-propilamônio)cyclam)] ²⁺ .	146
Tabela 10 - Constantes de velocidade de primeira ordem para aquação do cloreto em complexos <i>trans</i> -[MLAX] ⁿ⁺ a 25 °C.	146
Tabela 11 - Dados cinéticos obtidos para a reação descrita na equação 7.	151
Tabela 12 - Constantes de velocidade de primeira ordem para a reação entre aquacomplexos de Ru ^{III} com NO a 25 °C.	153
Tabela 13 - Parâmetros de ativação para a reação de aquacomplexos de Ru ^{III} com NO a 25 °C.	154
Tabela 14 - Dados eletroquímicos para o processo Ru ^{3+/2+} em complexos com ligantes macrocíclicos e complexos análogos. Em HCl/KCl 0,1 mol.L ⁻¹ ; pH 1.	161
Tabela 15 - Valores de constante de aquação do cloreto para complexos de Ru(II).	164
Tabela 16 – Dados eletroquímicos para os complexos de rutênio com o ligante -(3-propilamônio)cyclam) e complexos semelhantes. (E _{1/2} vs Ag/AgCl)	167
Tabela 17 - Valores de rendimentos quânticos para a aquação do ligante nitrosilo em função das condições de fotólises para os compostos <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)] ²⁺ e <i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)] ³⁺ .	197
Tabela 18 - Valores de rendimentos quânticos para a aquação do ligante nitrosilo em função das condições de fotólises para o <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(NO)] ³⁺ . [105]	198
Tabela 19 - Porcentagens dos elementos O, Si e Cl (Ru) na amostra do complexo encapsulado em matriz de SiO ₂ .	200
Tabela 20 - Porcentagens dos elementos O, Si e S na amostra do complexo encapsulado na matriz de sílica modificada SiO ₂ /SiSH.	200
Tabela 21 - Porcentagens dos elementos O, Si e Cl (Ru) na amostra do complexo encapsulado na matriz de sílica modificada SiO ₂ /SiNH ₂ .	200
Tabela 22 - Características espectroscópicas do complexo e dos materiais preparados.	206

Tabela 23 - Energias de ligação Ru 2p _{3/2} , N1s and Cl 2p _{3/2} nos complexos <i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl ₂ (cyclam)]Cl, <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ sintetizados e dados da literatura, para comparação.....	218
Tabela 24 - Principais energias de ligação no complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NO ⁺)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂ e nos xerogéis preparados.....	218

LISTA DE ABREVIATURAS

Nome	Abreviatura
Trifluorometanossulfonato	tfms
Dimetilsulfóxido	dmso
1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano	cyclam
1,4,7,10-Tetraazaciclododecano	cyclen
1,4,7,10-Tetraazaciclododeceno	imcyclen
1,4,8,11-Tetrametil-1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano	14-tmc
2,3-Dimetil-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano	2,3-dmc
1-(propionotril)-(1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)	pronicy
1-(3-aminopropil)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano)	amprcy
1-(3-propilamônio)cyclam	prancy
Piridina	Py
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio	TBA(PF ₆)
Transição de Carga do Metal para o Ligante	TCML
Transição de Carga do Ligante para o Metal	TCLM
Campo Ligante	CL
4-Acetilpiridina	4-acpy
4-Picolina	4-Pic
Isonicotinamida	Isn
Etilenodiamina	en
Etilenodiaminatetraacetato	edta

I – RESUMO

Neste trabalho estão relatados a síntese, caracterização, e o estudo das reatividades química e fotoquímica de complexos de rutênio com ligantes tetraazamacrocíclicos do tipo *trans*-[Ru(L)Cl(mac)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, tfms, H₂O, OH⁻; NO⁺; mac = cyclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) e 1-(3-propilamônio)cyclam), *cis*-[Ru(L)Cl(cyclen)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻; cyclen = 1,4,7,10-tetraazaciclododecano) e *cis*-[Ru^{II}(NO⁺)(L)(imcyclen)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻; imcyclen = 1,4,7,10-tetraazaciclododeceno). Os complexos foram caracterizados através de técnicas espectroscópicas (UV-vis, infravermelho e RMN de ¹H e ¹³C), eletroquímicas (voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial), espectrometria de massa e análise elementar. Os dados espectroscópicos, eletroquímicos, espectrometria de massa e os resultados de microanálise, realizados para todos os complexos foram consistentes com as formulações propostas, bem como com a presença do NO coordenado ao centro metálico como Ru^(II)-NO⁺ nos nitrosilos complexos.

O complexo *cis*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂ foi precipitado como uma mistura de dois isômeros conformacionais, que foram separados em solução aquosa por cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa. Os isômeros conformacionais foram caracterizados através de estudos espectroscópicos (UV-vis, infravermelho e RMN) e eletroquímicos (voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial) e identificados como *cis-syn-syn*-[Ru^{II}(NO⁺)(L)(imcyclen)]ⁿ⁺ e *cis-syn-anti*-[Ru^{II}(NO⁺)(L)(imcyclen)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻). Os resultados também indicaram que o ligante macrociclo cyclen está na forma oxidada imcyclen nos complexos *cis-syn-syn*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(imcyclen)]²⁺ e *cis-syn-anti*-[Ru^{II}(NO⁺)(L)(imcyclen)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻).

As espécies *trans*-[Ru(L)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻ e tfms⁻) sofrem reação química de aquação dos ligantes cloreto ou tfms em ambos os complexos de Ru(III) e Ru(II), com velocidades muito maiores que nos complexos *trans*-[Ru(L)Cl(cyclam)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻ e tfms⁻). Os aquacomplexos obtidos mostram valores de pK_a para a água coordenada, menores que os aquacomplexos de rutênio com ligantes amínicos de cadeia aberta, evidenciando o caráter ácido dos fragmentos [Ru^{III}(mac)] e [Ru^{II}(NO⁺)(mac)] (mac = cyclam, cyclen, imcyclen e 1-(3-propilamônio)cyclam).

O óxido nítrico coordenado em todos os nitrosilos foi liberado através de redução química ou eletroquímica do NO⁺ coordenado, sendo que os complexos *trans*-

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{3+}$ e $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{imcyclam})]^{2+}$ também liberam NO^0 , quando irradiados com luz de comprimento de onda na região de 300 – 380 nm.

Através de estudos espectroeletroquímicos nas regiões do UV-vis e do infravermelho foi possível à observação do estiramento $\nu(\text{NO}^0)$ coordenado no espectro vibracional, bem como a obtenção dos espectros eletrônicos dos complexos $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^0)\text{Cl}(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{2+}$ e $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^0)\text{Cl}(\text{cyclam})]^+$.

O complexo $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ foi encapsulado em matriz de sílica (SiO_2) e sílica modificada (SiO_2/SiSH , SiO_2/SiPr e SiO_2/SiNH). Os xerogéis contendo o complexo $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ encapsulado, foram caracterizados através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia (UV-vis, infravermelho e RMN de ^{29}Si e ^{13}C), voltametria cíclica e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. O complexo encapsulado observado por microscopia revelou-se um material de coloração homogênea e superfície lisa, com uma distribuição homogênea dos elementos na amostra. Os dados espectroscópicos, revelaram que as características do xerogel preparado dependem da natureza da matriz utilizada, de forma que o complexo $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ pode ser encapsulado em matriz de sílica (SiO_2) e sílica modificada (SiO_2/SiSH e SiO_2/SiPr), mas quando a sílica é modificada com grupamento amina (SiO_2/SiNH) ocorre uma reação de ataque nucleofílico do grupamento amina ao ligante nitrosênio coordenado no complexo $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)$.

Experimentos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. para o complexo $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ encapsulado em matriz de sílica SiO_2 e em matriz $\text{SiO}_2/\text{SiNH}_2$, bem como para os complexos $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{cyclam})]\text{Cl}$ e $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ usados como padrão, foram consistentes com os resultados obtidos através de outras técnicas espectroscópicas. Os estudos fotoquímicos do complexo $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ encapsulado em matriz de sílica (SiO_2) evidenciaram que ocorre a liberação de NO^0 , quando o xerogel é irradiado com luz de comprimento de onda de 334 nm, de forma semelhante ao observado para o complexo em solução. Este complexo encapsulado pode potencialmente ser um liberador de NO, gerando o aquacomplexo, que pode ser regenerado pela reação com NO, resultando em um material reciclado.

II – ABSTRACT

The synthesis, characterization, and chemical and photochemical reactivity of the ruthenium nitrosyl complexes with tetraazamacrocyclic ligands, *trans*-[Ru(L)Cl(mac)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, tfms, H₂O, OH⁻; NO⁺; mac = cyclam (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) and 1-(3-propylammonium)cyclam) and *cis*-[Ru(L)Cl(cyclen)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻; cyclen = 1,4,7,10-tetraazacyclododecane) and *cis*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(imcyclen)]²⁺ (imcyclen = 1,4,7,10-tetraazacyclododecene) are described. The complexes were characterized by spectroscopic technique (UV-vis, infrared and ¹H and ¹³C NMR), electrochemical (cyclic voltammetry and polarography), and elementary analyses.

Electrochemical, infrared spectroelectrochemical, and infrared, UV-Visible, ¹H NMR, and EPR spectra results indicate the presence of coordinated nitric oxide in the form of nitrosonium (NO⁺) nitrosyl complexes.

The complex *cis*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂ was precipitated as a mixture of two conformational isomers, which were separated in aqueous solution by HPLC in an ODS column. The two isomers were characterized by spectroscopic techniques (UV-vis, infrared and ¹H NMR) and electrochemical (cyclic voltammetry and polarography), and were identified as *cis-syn-syn*-[Ru^{II}(NO⁺)(L)(imcyclen)]ⁿ⁺ e *cis-syn-anti*-[Ru^{II}(NO⁺)(L)(imcyclen)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH).

The Ru(II) and Ru(III) *trans*-[Ru(L)Cl(1-(3-propylammonium)cyclam)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻ or tfms) species release Cl⁻ or tfms, in aqueous solution, with rates larger than in the corresponding *trans*-[Ru(L)Cl(cyclam)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻ or tfms). The pK_a's for the coordinated water of the aqua complexes are smaller than those of similar ruthenium ammine complexes, consistent with the acidic character of the [Ru^{III}(mac)] and [Ru^{II}(NO⁺)(mac)] cores (mac = cyclam, imcyclen, cyclen and 1-(3-propylammonium)cyclam).

The coordinated nitric oxide in all complexes was liberated by chemical or electrochemical reduction of the coordinated NO⁺. The *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(1-(3-propylammonium)cyclam)]³⁺ and *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)]²⁺ complexes release NO⁰, when irradiated with light of 300 – 380 nm wavelength.

Spectroelectrochemical experiments in the UV-vis and infrared region allowed the identification of coordinated NO⁰. Electrochemical reduction of the coordinated NO⁺ in

trans-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(1-(3-propilammonium)cyclam)]³⁺ and *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)]²⁺ resulted in the progressive intensity decrease of the NO⁺ stretching frequency, $\nu_{(\text{NO}^+)}$, with a concomitant appearance and intensity increase of a peak at lower energy assigned to coordinated NO⁰ stretching frequency, $\nu_{(\text{NO}^0)}$. Similar results were observed in the UV-vis spectra. Electrochemical reduction of the coordinated NO⁺ resulted in the progressive decrease of the nitrosyl complex spectra and appearance increase of the *trans*-[Ru^{II}(NO⁰)Cl(1-(3-propilammonium)cyclam)]²⁺ and *trans*-[Ru^{II}(NO⁰)Cl(cyclam)]⁺ spectra.

The nitrosyl complex *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ was entrapped in a silica matrix by sol-gel process and was characterized by spectroscopy (UV-vis, infrared (IR) and ¹³C and ²⁹Si NMR), X-ray Photoemission Spectroscopy, and electrochemical techniques. The entrapped species exhibit one defined band on the UV-vis region of the electronic spectrum at 354 nm and ν_{NO} at 1865 cm⁻¹, as in aqueous solution. The results also showed that *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ can be entrapped in SiO₂ and SiO₂/SiSH matrices. XPS and ¹³C MAS-NMR features for immobilized and free complex were basically also the same, confirming that the molecular structure was preserved. The photochemical experiments showed the entrapped complex in this xerogel releases NO⁰ when irradiated with light of 300 – 380 nm wavelength. This xerogel can potentially deliver NO, resulting in the corresponding aqua species, which can be regenerated by reacting with NO, and resulting in a recyclable material.

III – INTRODUÇÃO

III. 1 – Propriedades Químicas e Funções Biológicas do Óxido Nítrico

O óxido nítrico é um gás incolor à temperatura ambiente e pouco solúvel em água. Ele tem uma configuração eletrônica $(\sigma_{2s})^2; (\sigma_{2s}^*)^2; (\sigma_{2pz})^2; (\pi_{2p})^4; (\pi_{2p}^*)^1$, sendo, portanto uma espécie paramagnética.[1] O diagrama dos orbitais moleculares para esta molécula, está apresentado abaixo:

Diagrama de orbital molecular do NO.

O NO possui um elétron desemparelhado que ocupa um orbital de caráter antiligante. É este elétron que imprime características particulares do NO e é responsável por muitas das propriedades exibidas por essa molécula. A natureza radicalar do NO é evidenciada por sua habilidade em reagir com outras espécies que possuem elétrons desemparelhados como o O_2 , o superóxido (O_2^-) e outros radicais.[2] As reações mais simples do NO são aquelas que envolvem a remoção do elétron do orbital π^* (oxidação) ou a adição de um elétron a este orbital (redução).

O potencial de ionização do NO é de 9,26 eV, e a oxidação do NO para o NO^+ (cátion nitrosônio) é facilmente realizada por uma variedade de métodos. Esses métodos

incluem fotoionização, oxidação eletroquímica ou reação com receptores de elétrons durante a formação de complexos de transferência de carga. Como esperado, a remoção do elétron desemparelhado no orbital π^* resulta no fortalecimento da ligação N-O, cujo comprimento da ligação passa de 1,15 Å no NO^0 para 1,06 Å no NO^+ . O NO tem uma baixa afinidade eletrônica (0,024 eV). A aceitação de um elétron gera o íon NO^- , conhecido também como íon nítróido. A adição deste elétron no orbital π^* enfraquece a ligação N-O, cujo comprimento da ligação passa de 1,15 Å no NO^0 para 1,26 Å no NO^- . As frequências de estiramento da ligação NO nestas espécies, são de 2377 cm^{-1} para o NO^+ , 1875 cm^{-1} no NO^0 e 1470 cm^{-1} no NO^- .

As propriedades químicas e físicas de compostos relacionados ao óxido nítrico, apesar de conhecidas, ainda são muito investigadas. Compostos contendo o grupo nitrosilo como ligante têm sido intensamente estudados, visando elucidar certos comportamentos apresentados por este quando na presença de outros ligantes. Esses comportamentos estão relacionados ao desproporcionamento do grupo NO em solução, que gera diferentes estados de oxidação formais como NO^+ , NO^0 , NO^- , NO^{2-} , [3] de forma que essas espécies são eletroquimicamente ativas. Contudo a ligação M-NO (M = metal) em compostos com grupo nitrosilo, é muito estável, pois o grupo nitrosilo possui pronunciada habilidade π -receptora, permitindo que a densidade eletrônica sobre o metal em baixo estado de oxidação seja parcialmente transferida ao orbital π^* do ligante.

Durante muito tempo o óxido nítrico, bem como os diversos óxido denominados NO_x foram associados com problemas de poluição ambiental [4,5] envolvendo fontes naturais, tais como alagados, oceanos, incêndios florestais e fontes urbanas ou industriais.

Desde a metade da década de oitenta, até os dias atuais, aumentou significativamente o número de pesquisas sobre essa molécula, à medida que tornou-se evidente sua participação em processos biológicos fundamentais, tais como, neurotransmissão, regulação da pressão sanguínea, aprendizado e memorização, defesa contra microorganismo e tumores, onde comprova-se que estas funções, muitas vezes, dependem da formação de complexos metal nitrosilo. [2] A biossíntese do NO é realizada em várias células de mamíferos, [6] através da oxidação de um dos nitrogênios terminais da L-Arginina, [6,7] resultando L-citrulina.

A administração indiscriminada do óxido nítrico, leva a aumento da concentração de NO em lugares desejados, mas também em indesejados. Alta concentração de NO, em situação de choque séptico, promove um indesejável efeito vasodilatador[7,8] nas paredes dos vasos permitindo a passagem de fluidos vitais para os tecidos, conduzindo a um inchaço e à queda de pressão sanguínea e conseqüentemente promovendo sério risco morte. Se, nestas condições, elevadas concentrações de óxido nítrico são indesejáveis, o mesmo não ocorre em caso de enfarte, onde é necessário um aumento imediato de concentração de NO para promover a vasodilatação.[8,9]

A ação química do NO é dividida em duas grandes categorias, direta e indireta. Efeitos diretos são as reações em que o NO interage diretamente com moléculas biológicas específicas, ocorrendo em baixas concentrações ($<1 \mu\text{M}$). Já o efeito indireto é derivado da reação do NO com superóxidos ou oxigênio, originando espécies reativas de nitrogênio e oxigênio (ERNO), esse efeito torna-se significativo em altas concentrações de NO ($>1 \mu\text{M}$). A separação entre efeitos diretos e indiretos das reações de NO, pode ajudar na definição de mecanismos bem como no fornecimento de idéias na criação de estratégias potenciais no tratamento de diferentes doenças.[10] Torna-se evidente, portanto a importância de fármacos que possam auxiliar o controle do teor de óxido nítrico *in vivo*, quer liberando óxido nítrico quer captando óxido nítrico.

A toxicidade e a farmacocinética desses compostos geradores de NO estão diretamente relacionadas às suas propriedades, como reatividade química e fotoquímica. Os compostos de metais de transição, inclusive envolvendo ligantes macrocíclicos, por terem suas propriedades conhecidas podem servir como modelo no desenvolvimento de novos medicamentos. Tais compostos podem ter o centro metálico com estados de oxidação variáveis, diversos tipos de ligantes em arranjos espaciais definidos, com possibilidades de serem alterados quimicamente modificando assim as características do complexo visando melhorar sua interação farmacológica.[11]

III. 2 - Complexos com Ligantes Tetraazamacrocíclicos

Um ligante macrocíclico, quando coordenado a centros metálicos, confere à espécie formada características específicas diferentes de sistemas similares, mas de cadeia aberta, como maior força de campo ligante, elevada constante termodinâmica desses complexos (efeito macrocíclico),[12-14] aliados a uma maior estabilidade cinética. Essas propriedades estão relacionadas principalmente à rigidez do ciclo, tamanho da cavidade do ligante, tamanho do metal, bem como da existência de substituintes ligados aos átomos doadores.

Um fator decisivo para aumentar o interesse pela química dos complexos macrocíclicos foi a descoberta da ocorrência de ligantes macrocíclicos nas estruturas de um grande número dos complexos naturais mais importantes biologicamente, isso implica que há significativas vantagens na estrutura com ligantes macrocíclicos. Assim, muitas atividades biológicas no organismo têm a participação de complexos macrocíclicos, tais como transporte de oxigênio e catálise enzimática, entre outros. Por isso, atualmente, diversas ramificações no estudo do comportamento dessas espécies no organismo são abordadas na literatura.[15,16]

Os primeiros complexos de metais do grupo 4d com ligantes tetraazamacrocíclicos foram sintetizados por Collman, Schneider e Bounsall.[17,18] Eles sintetizaram complexos de Rh(III) com ligantes 12aneN₄ (1,4,7,10-tetraazaciclododeceno = cyclen), e 14aneN₄ (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano = cyclam), mostrando que anéis menores formavam *cis*-complexos ao passo que anéis maiores formavam *trans*. Em seguida, Hay e Norman[19] isolaram ambos complexos *cis* e *trans* de Rh(III) com 14aneN₄, onde as atribuições estereoquímicas foram baseadas nos espectros eletrônicos dos complexos. Complexos de Co(III) com ligantes macrocíclicos 12aneN₄, 13aneN₄, 15aneN₄ e 16aneN₄, foram preparados e caracterizados por Bosch e colaboradores.[20-22] Eles estudaram o efeito do tamanho do anel sobre as propriedades dos complexos.

Ligantes tetraazamacrocíclicos contendo cadeias laterais (ramificação) com um grupo funcional, representam uma interessante classe de ligantes,[23] e estudos envolvendo complexos de Co²⁺, Ni²⁺ e Cu²⁺ com esses tipos de ligantes têm sido relatados.[23-28] A presença de grupos funcionais pode permitir a ligação entre agentes complexantes, ou talvez introduzir uma forma complexante em biomoléculas, polímeros ou outros suportes

sólidos. Em se tratando de suportes sólidos, tem-se a possibilidade de encapsular o complexo com ligante macrocíclico funcionalizado, onde a encapsulamento no suporte é possível devido à presença do grupo substituinte. Exemplos de ligantes tetraazamacrocíclicos substituídos são vistos na figura abaixo.

$n = 1, 2, 3$ $R = -(CH_3); -(CH_2)_nNH_2$

Ligantes Macrocícos N-substituídos

Ligantes Macrocícos C-substituídos

Sabe-se que as modificações na estrutura do ligante macrocíclico afetam os potenciais redox dos seus complexos metálicos e isto é de grande importância para projetar reagentes seletivos para oxidação ou redução. Para ligantes tetraazamacrocíclicos, vários fatores têm sido identificados que afetam os potenciais redox de seus complexos com

níquel. Esses fatores incluem: tamanho do anel, insaturações no anel e substituintes nos átomos doadores.[29-31]

Complexos de rutênio (II) e (III) com ligantes tetraazamacrocíclicos têm sido investigados, principalmente em virtude da grande estabilidade efetivada pelo ligante sobre esses íons metálicos. As sínteses destes complexos foram feitas por diversos métodos, usualmente iniciado com o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{mac})]\text{Cl}$ como precursor para os complexos *cis* e *trans* $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{mac})]^{n+}$. As sínteses dos diclorocomplexos *cis* e *trans* envolvem o uso de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$; $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{OH}_2)\text{Cl}_5]$; $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{ox})_3]$ (ox = oxalato); $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ (dmsO = dimetilsulfoxido) ou $[\text{Ru}(\text{P}(\text{Ph}_3))_3\text{Cl}_2]$ (PPh_3 = trifenilfosfina), refluxando em solvente orgânico, usualmente metanol ou etanol, com o apropriado ligante macrocíclico.[32-42] Dentre os complexos sintetizados, pode-se citar: *trans*- $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{mac})]^{n+}$ ou *cis*- $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}')(\text{mac})]^{n+}$, onde L e L' foram Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , trifluorometanossulfonato (tfms), ligantes piridínicos (py-X), pirazina, 3-cianopiridina (3-NCpy), 4- cianopiridina (4-NCpy), 4-cianopiridínio (4-NCpy.H^+), 2, 2'-bipiridina (bpy), fenanthrolina (phen), NO^+ , NO, OH^- e H_2O , e mac foram os ligantes tetraazamacrocíclicos: 1,4,7,10-tetraazaciclododecano (cyclen = 12aneN₄), 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam = 14aneN₄); 2,3-dimetilcyclam (2,3-dmc), 1,4,8,11-tetrametilcyclam (14-tmc), 1,4,8,12-tetraazaciclopentadecano 15aneN₄) e 1,5,9,13-tetraazaciclohexadecano (16aneN₄) (Figura abaixo).[32-34,36-40,42-52]

[12]aneN₄

[14]aneN₄ or cyclam

14-TMC

2,3-dmc

[15]aneN₄

[16]aneN₄

Ligantes Macrociclos

Sabe-se que o estado de oxidação do rutênio, bem como o tamanho da cavidade do macrociclo influenciam na geometria do complexo formado. Sendo assim, é possível a existência de dois isômeros geométricos (*trans* e *cis*) para os complexos de fórmula [Ru(L)(L')(mac)]ⁿ⁺. A configuração *cis* para os complexos de rutênio é formada quando os macrociclos 12aneN₄ e 14aneN₄ foram usados como ligantes, e a geometria *trans* foi formulada como os macrociclos 14aneN₄, 15aneN₄ e 16aneN₄, cuja configuração foi atribuída com base em dados espectroscópicos (UV-vis, infravermelho, RMN) e estrutura de raios-X.[32,53]

A síntese do complexo *trans*-[RuCl₂(cyclam)]⁺ foi relatada por Walker e Taube,[32] e este teve sua estrutura molecular obtida por difração de raios-X. Os dois cloretos neste complexo são relativamente inertes em relação à aquação e suas velocidades de dissociação, após a redução do centro metálico, são muito diferentes. Esta inércia foi atribuída a interações via ligação de hidrogênio entre os ligantes cloretos e os hidrogênios

ligados aos nitrogênios do cyclam, conforme evidências da estrutura molecular de raio-X. A diferença nas velocidades de saída dos cloretos no complexo com cyclam permitiu a síntese de complexos *trans*-[RuCl(L)(cyclam)]ⁿ⁺ (L= piridina (py), 4-picolina (4-pic), isonicotinamida (isn), 4-acetilpiridina (4-acpy)).[54]

A síntese do complexo bissubstituído *trans*-[Ru(cyclam)(isn)₂]²⁺ relatada por Isied,[42] a partir do *trans*-[RuCl₂(cyclam)]⁺, sugere a formação de complexo bis-substituído, tendo isonicotinamida como ligante, porém esse resultado não foi confirmado. A síntese de complexos bis-substituídos é mais difícil, só sendo possível em condições enérgicas de síntese, como sucessivas precipitações de cloreto com íons prata (Ag⁺).[53] Bernhardt e colaboradores relataram a síntese dos complexos *trans*-[Ru^{III}Cl(tfms)(cyclam)](tfms) e *trans*-[Ru^{III}(tfms)₂(cyclam)](tfms) através do refluxo do diclorocomplexo em ácido trifluorometanossulfônico.[55] Estes complexos, em presença de água, sofrem rápida aquação do ligante trifluorometanossulfonato, gerando, assim os aquacomplexos *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)]²⁺ e *trans*-[Ru^{III}(OH₂)₂(cyclam)]³⁺.

As sínteses e reatividades química e fotoquímica dos complexos macrocíclicos *trans*-[RuCl(cyclam)L]⁺¹ (L= piridina (py), 4-picolina (4-pic), isonicotinamida (isn), 4-acetilpiridina (4-acpy) foram relatadas.[43,54,56] Também foram relatados as sínteses e estudos de reatividade dos complexos tipo *trans*-[RuCl(cyclam)L]ⁿ⁺ em que L = 4-cianopiridina (4-NCpy); 4-cianopiridínio (4-NCpy.H⁺) e benzonitrila (bzNC) [39,53]. Esses compostos têm algumas semelhanças com as respectivas pentaaminas [Ru(NH₃)₅L] no que diz respeito à energia da banda MLCT (Transferência de Carga do Metal para o Ligante) e seus potenciais de redução. No entanto, a substituição térmica ou fotoquímica se restringe ao ligante insaturado L.[56] A inércia do cloreto foi explicada como decorrente de possíveis interações entre os hidrogênios ácidos dos nitrogênios do cyclam e o cloreto.[43] As propriedades estruturais do *trans*-[RuCl(cyclam)(4-acpy)]⁺¹ foram determinadas por difração de raio-x e espectroscopia RMN.[54] confirmando essas interações.

Diferentemente dos complexos *trans*-[Ru^{II}Cl₂(mac)] que mostram velocidades de saída dos cloretos diferentes, permitindo a obtenção de complexos mono- e di-substituídos, as espécies *cis* mostram apenas di-substituição, devido às velocidades relativamente altas de saída de cloreto.[34] Estas propriedades são atribuídas ao efeito macrocíclico, bem como à

ausência de interações entre os hidrogênios ligados aos nitrogênios do macrocíclicos com o ligante cloreto nos complexos com configuração *cis*. [34]

Os complexos *cis*-[Ru^{III}Cl₂(mac)]Cl (mac = cyclam e cyclen) foram sintetizados usando os complexos K₃[Ru^{III}(ox)₃] (ox = oxalato), [34] e *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dmsO)₄] (dmsO = dimetilsulfóxido). [40,41] como precursores. Sendo que complexo *cis*-[RuCl₂(cyclam)]⁺ teve a configuração *cis* confirmada através de estrutura molecular obtida por difração de raios-X, relatada por Poon e colaboradores. [57] A vantagem do método que usa o complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dmsO)₄] como precursor está relacionado com o menor tempo de síntese, bem como maior rendimento e pureza do complexo obtido. Redução de *cis*-[Ru^{III}Cl₂(mac)]Cl (mac = cyclam e cyclen) com Zn(Hg) produzem *cis*-[Ru^{II}(H₂O)₂(mac)]²⁺, que em presença de piridina (py), bipyridina (bpy), ou fenantrolina (phen)) produzem *cis*-[Ru(mac)(py)₂]²⁺ e *cis*-[Ru(mac(L))]²⁺ (L = bpy; phen). [34,40,41]

III. 3 – Nitrosilos Complexos de Rutênio

O óxido nítrico é capaz de servir como ligante para uma variedade de complexos metálicos, e a química de coordenação do NO com metais tem sido extensivamente estudada. [5] O íon nitrosônio (NO⁺) é isoeletrônico com o monóxido de carbono (CO), portanto muitos metais que formam complexos carbonil são também capazes de formar nitrosilos complexos isoeletrônicos e isoestruturais. Contudo o NO difere do CO na forma de se ligar ao centro metálico, em que pode adotar duas geometrias de ligação diferentes refletindo diferentes interações do NO com o metal. A geometria da ligação M-NO pode ser linear ou angular, como mostradas na figura abaixo.

(a) Geometria linear e (b) geometria angular

A geometria linear é a forma mais comum de ligação para M-NO e nessa situação, a interação da ligação entre o metal e o NO consiste em: doação σ do NO para o metal e retrodoação π dos orbitais d ocupados de simetria apropriada do metal para o orbital π^* do NO. Neste caso, o NO é visto como doador de um elétron para o metal antes de se ligar a ele e portanto é formalmente NO^+ . Na geometria angular, o metal primeiro doa um elétron para o NO formando o NO^- e então se liga ao metal.[2,5]

O NO^+ tem preferência por sistemas M(II) (d^6 , baixo spin) porque nestes sistemas o centro metálico dispõe de densidade eletrônica suficiente para permitir uma interação com o orbital π^* do NO. Isto é exatamente o que acontece quando o centro metálico é o Ru(II).[58]

O rutênio aparece entre os metais de transição como um elemento de características particulares, especialmente em estados de oxidação baixos, sendo os complexos de Ru(II) e Ru(III) quase invariavelmente de coordenação seis, baixo spin e geometria octaédrica. Como tais, os três orbitais t_{2g} orientados para as faces do octaedro estão completamente populados em complexos de Ru(II) e possuem uma vaga eletrônica em espécies de Ru(III).[58]

A diferença de um elétron entre os estados de oxidação (II) e (III) do rutênio afeta de maneira significativa sua química. O Ru(III) tem configuração t_{2g}^5 , normalmente comporta-se como um íon metálico π -receptor, é um ácido duro,[59] é bastante inerte em relação à troca de ligantes. Em muitos aspectos de reatividade, os compostos de Ru(III) assemelham-se aos do Co(III). Contudo, os compostos de Co(III) apresentam os orbitais 3d de simetria π totalmente preenchidos t_{2g}^6 , sendo o Co(III) receptor de apenas elétrons σ , enquanto Ru(III), t_{2g}^5 , é capaz de atuar como receptor π . Deste modo, o Ru(III) tem preferência por ligantes saturados, tais como: H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- .

O Ru(II) apresenta uma configuração t_{2g}^6 e comporta-se como um íon metálico σ -doador, é um ácido mole,[59] sendo portando, encontrado com ligantes insaturados que apresentam orbitais π^* vazios, tais como N_2 , CO, organonitrilas, piridinas, fosfitos, NO, arsinas e outros. A alta densidade eletrônica sobre o rutênio, devida à coordenação dos ligantes, teria como consequência uma baixa estabilidade termodinâmica do complexo formado. Entretanto, quando o ligante é um receptor de elétrons π , é possível a estabilização do complexo, explicada pelo mecanismo de Nyholm e Tobe.[59]

O rutênio é o metal que mais forma complexos com o óxido nítrico já relatado. Além disso, a faixa dos potenciais de oxi-redução do par $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ nesses complexos sem o nitrosilo, e do par $\text{NO}^{+/0}$, nos complexos com nitrosilo, são biologicamente acessíveis.

Nos últimos anos, uma série de nitrosilos complexos de rutênio tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{L}](\text{BF}_4)_3$ (L = imN, Lhist, nic, pic, py, H_2O , $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$);[60-63] *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{L})(\text{bpy})]^{n+}$ (L = Cl-, py, 4-pic e 4-acpy);[64,65] *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{dmsO})]^{2+}$;[66] *trans*- $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{L})(\text{NO})]^{2+}$ (L = Cl-, H_2O);[67,68] *trans* e *cis* - $(\text{NBu}_4)[\text{RuCl}_4(\text{pyz})(\text{NO})]$;[69] $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{hedta})(\text{H}_2\text{O})]$;[70] $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$;[71] $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{LH}_2)_2]^+$ ($\text{LH}_2=2,2'$ -bis(4,5-dimetilimidazol)[72] *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{dimetilglyoximato})_2\text{Cl}]$;[73,74] *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\{(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\}_2\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$;[75] foram sintetizados e suas propriedades químicas, eletroquímica e fotoquímicas vêm sendo estudadas por nosso grupo de pesquisa e também por outros grupos. Uma série de estudos espectroscópico (Raio-X, infravermelho, RMN, EPR, UV-visível) e dados eletroquímicos (voltametria cíclica, polarografia de pulso diferencial), foram utilizados para atribuir a formulação $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+]$ nestes complexos. Estes complexos podem atuar como doadores de NO, após uma etapa de redução química ou eletroquímica do NO^+ coordenado. Um comportamento eletroquímico semelhante foi observado para esses complexos, e está descrito nas equações abaixo:

Onde k_1 varia de 5 s^{-1} a $6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, dependendo do complexo.[63]

Uma substância geradora de NO de eficiência comprovada é o composto *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{NO}]^{+3}$, devido à sua baixa toxidez[76,77] e à elevada velocidade de liberação de NO após redução deste ligante ($K_{-\text{NO}}=0,98\text{s}^{-1}$)[76]. Essa rápida dissociação do ligante NO foi atribuída ao forte efeito trans do ligante $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. [76] Os testes de toxidez feitos em culturas de células conduziram[77] a valores de IC-50 inferiores e/ou comparáveis à maioria dos fármacos disponíveis no mercado. Entretanto, em meio aquoso com pH fisiológico (pH = 7,4), o NO^+ coordenado no complexo *trans*-

$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]^{3+}$ sofre ataque nucleofílico do OH^- e é convertido a *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]^+$, de forma que o nitrito sofre aquação térmica com meia vida da ordem de 1 min. [pH = 7,2 μ = 0,1 ($\text{F}_3\text{C}_2\text{OONa}$) e T = 25 °C]. Por causa da aquação térmica, a atividade desse complexo como doador de NO é reduzida.

Embora, complexos tetraazamacrocíclicos de rutênio já tenham sido muito estudados,[32-43,45-51,54,56,78-82] apenas poucos nitrosilos complexos de rutênio com ligante tetraazamacrocíclico, foram relatados. Os complexos *meso*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{L})\text{Cl}(\text{dioxocyclam})]^{n+}$ (L = Cl^- , H_2O , OH^-),[52] foram sintetizados e caracterizados por técnicas espectroscópicas (RMN, infravermelho) e espectrometria de massa. O complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})]^{2+}$ foi sintetizado e caracterizado pelo nosso grupo de pesquisa. Os estudos espectroscópico (Raio-X, infravermelho, RMN, EPR, UV-visl) e dados eletroquímicos (voltametria cíclica, polarografia de pulso diferencial), mostraram que este composto também pode ser descrito como tendo um fragmento $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)$. Ele libera NO mais lentamente que as tetraminas, sendo assim um brando vasodilatador. A perda de NO após a redução, ocorre pela seguinte série de reações.[83-86]

A redução do NO^+ a NO^0 resulta numa rápida perda do Cl^- ($k_1 = 2,1 \pm 0,8 \text{ s}^{-1}$) e perda muito lenta do NO^0 ($k_2 = 6,10 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).[85] Essa lenta liberação de NO após redução torna o *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO}^+)(\text{cyclam})]^{2+}$ uma droga promissora no tratamento de várias doenças. Além disso, através do espectro de ressonância paramagnética do spin eletrônico desta espécie após redução do NO^+ , foi possível detectar o aparecimento de um sinal, indicando que o elétron desemparelhado está em um orbital p_x do nitrogênio, e, portanto, no orbital π_x do NO.[87] A observação deste sinal no espectro de RPE foi consistente com a baixa velocidade de saída do NO^0 coordenado. Para o composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO}^+)(\text{cyclam})]^{2+}$ foram feitos testes biológicos em ratos Wistar machos.[86] Foi obtida uma relação dose/efeito com redução da pressão em 8% em doses de 1,5 a 9 μmol

inferior à obtida com o nitroprussiato de sódio. Porém a duração do efeito (3 ± 1 a 13 ± 1 min) foi 23 vezes maior que a do NaNP (25 ± 4 a 34 ± 4 s).[86,88] Recentemente foi relatada a síntese e os estudos da reatividade química e fotoquímica do complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(15aneN₄)]²⁺. Neste trabalho foi relatado que o complexo libera NO⁰ em meio aquoso, através da redução do NO⁺ coordenado, bem como através de irradiação com luz de comprimento de onda de 355 nm.[89]

III. 4 - Fotoquímica dos Complexos de Rutênio

De maneira geral, os complexos de rutênio podem apresentar diversos estados excitados onde cita-se: a) CTTS, transferência de carga para o solvente; b) IL, estado excitado primordialmente interno do ligante; c) LMCT, transferência de carga do ligante para o metal; d) MLCT, transferência de carga do metal para o ligante; e) LF, campo ligante; f) MMCT, transferência de carga do metal para o metal; g) LLCT, transferência de carga de um ligante para outro ligante, onde os estados excitados podem ser considerados como “isômeros” do estado fundamental. Como cada estado tem uma configuração eletrônica diferente, eles terão reatividades diferentes entre si e do estado fundamental.

Aminas de rutênio(II) com ligantes insaturados monodentados apresentam reações de fotossustituição oriundas de estados excitados de campo ligante.[90-95] A comprimento de onda menores ou iguais a 330nm é possível observar em alguns casos também reações de fotooxidação oriundas de transferência de carga para o solvente.[96,97]

Enquanto as aminas de Ru(II) com ligantes piridínicos apresentam bandas de absorção de MLCT relativamente intensas na região do visível, [97-99] as aminas de Ru(II) com ligante nitrosilo mostram espectros UV-vis diferentes,[60,62,63,100] com apenas absorções fracas na faixa do visível ($\lambda_{\text{max}} \approx 400\text{-}500\text{nm}$; $\epsilon \approx < 50 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), junto com bandas intensas em alta energia. Esta diferença reflete a natureza diferente dos estados excitados de energia mais baixa nos dois tipos de complexos e implica, também, em possíveis processos fotoquímicos diferentes.

Estudos recentes envolvendo nitrosilos complexos de rutênio de tipo: *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄L](BF₄)₃ (L = imN, Lhist, nic, pic, py, H₂O); [60] *cis*-[Ru(NO)(L)(bpy)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, py, 4-pic e 4-acpy);[101,102] *trans*-[Ru(salen)(L)(NO)]²⁺ (L = Cl⁻, OH⁻

H₂O);[67,68] *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(15aneN₄)]²⁺,[89] mostram que tais complexos, quando sujeitos a redução química ou irradiados na região de 300 – 380 nm, liberaram óxido nítrico. Os estudos indicam, que a irradiação de *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)(NH₃)₄L]³⁺ (L= nicotinamida, piridina, isonicotinamida), com luz na faixa de 310-370 nm leva à formação de *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄L(OH₂)]³⁺ e liberação de NO, [103] o que se trata de uma reação fotorredox, que não deve ser oriunda do estado excitado de campo ligante (LF). Neste caso, a reação fotorredox viria de um estado excitado de MLCT, o que é o primeiro caso de reações de fotossustituição oriundas de estados excitados de MLCT em amins de rutênio(II).[62,103]

IV – OBJETIVO

O ligante tetraazamacrociclo é uma amina secundária cíclica saturada de força espectroscópica próxima a quatro amônias, porém, além de semelhanças, os complexos de rutênio com estes tipos de ligantes apresentam, alguma diferenças em comparação com as tetraaminas. A substituição do ligante tetraazamacrociclo afeta a reatividade dos seus complexos metálicos e é de grande interesse a compreensão destas alterações. Os complexos com ligantes tetraazamacrociclos podem existir em duas formas isoméricas, *cis* e *trans*, e a configuração do ligante tetraazamacrociclo altera bastante a reatividade do complexo metálico. De maneira geral os complexos com configuração *cis* são mais reativos que os de configuração *trans*. O estudo envolvendo nitrosilos complexos de rutênio com ligantes tetraazamacrocíclicos como possíveis doadores de óxido nítrico é muito recente e apenas dois complexos *trans* desta classe foram estudados, e, até o momento, nenhum nitrosilo complexo com ligante tetraazamacrocíclico na configuração *cis* foi relatado. Assim é muito importante o estudo das propriedades químicas desses complexos que mostram particularidades importantes para serem exploradas. O ligante cyclen, por exemplo forma apenas complexos com configuração *cis*, e, certamente é um candidato ideal para estes estudos.

Compostos doadores de NO para o tratamento de diversas patologias vêm sendo extensamente explorados, assim como novos meios de introduzir essa molécula diretamente na célula afetada, com o fármaco transportando o NO intacto ou o doador de óxido nítrico até o ponto onde será ativado, aumentando a eficiência e reduzindo significativamente efeitos colaterais. Conforme já dito, muitos nitrosilos complexos de rutênio são doadores de NO. Entre eles o *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ se destaca por apresentar a menor velocidade de saída de NO, e, portanto apresentando uma liberação controlada de óxido nítrico. Assim, torna-se interessante ampliar os estudos de nitrosilos complexos de rutênio com tetrazamacrociclos. Por outro lado, a manipulação de compostos de coordenação em solução, em alguns casos, é complicada devido a diversas reações de decomposição térmica, hidrólise etc. Isso torna a sua atividade biológica reduzida., assim estudos de imobilização ou encapsulamento desses compostos visam à obtenção de sistemas mais estáveis e mais facilmente manipuláveis que os compostos em solução. A imobilização ou o

encapsulamento podem permitir também o desenvolvimento de sondas capazes de agir num sítio específico.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivos, sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades químicas, eletroquímicas e fotoquímicas de nitrosilo complexos de rutênio, tipo *trans*-[Ru(L)Cl(mac)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, tfms, H₂O, OH⁻; NO⁺; mac = cyclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) e 1-(3-propilamônio)cyclam), *cis*-[Ru(L)Cl(cyclen)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻; cyclen = 1,4,7,10-tetraazaciclododecano) e *cis*-[Ru^{II}(NO⁺)(L)(imcyclen)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻; imcyclen = 1,4,7,10-tetraazaciclododeceno) com ligantes tetraazamocrocíclicos e tetraazamocrocíclico substituído. Também tem-se como objetivo, encapsular o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em uma matriz de sílica, com posterior estudo comparativo de suas propriedades químicas e fotoquímicas.

V - PARTE EXPERIMENTAL

V. 1 - Tratamento de Solventes e Reagentes

a) Acetona, etanol, acetonitrila, metanol, clorofórmio, isopropilamina e acrilonitrila
Foram purificados pelo método descrito por Vogel[104] e destilados em seguida.

Estes solventes foram tratados com peneira molecular ativada para eliminar o excesso de umidade e destilados em seguida. A acrilonitrila foi submetida a uma segunda destilação antes do uso.

b) Éter

Foi inicialmente destilado com ácido sulfúrico concentrado. Em seguida, foi purificado através de refluxo na presença de fios de sódio durante duas horas para eliminação de água e dos peróxidos e em seguida foi submetido a duas destilações sucessivas. O éter purificado foi guardado em frasco âmbar e foi feito teste para a detecção de peróxido.

c) Butanol

Foi inicialmente tratado com peneira molecular ativada para eliminar o excesso de umidade. Em seguida, foi purificado através de refluxo e destilação na presença de fios de sódio metálico, sob atmosfera de argônio. O butanol purificado foi armazenado em ampola para uso posterior.

d) Tricloreto de Rutênio

O composto $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, de procedência Acros foi inicialmente utilizado para a síntese dos complexos de rutênio, entretanto os rendimentos das sínteses usando esse material eram muito baixos. Observou-se que isso ocorria porque mesmo após 12 horas de redução do rutênio com H_2 , para sintetizar o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]\text{Cl}$, não obtinha-se a solução azul, que era esperada.

O tricloreto de rutênio de procedência Strem apresenta-se com três molécula de água na sua fórmula ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). O teor de rutênio no tricloreto de rutênio dessa procedência é maior que o de procedência Acros, provavelmente devido à menor quantidade de água, e por isso é mais eficiente para a síntese do *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]\text{Cl}$. O tricloreto de rutênio da Acros pode ser usado sem problemas na síntese de amins de rutênio, pois essa síntese é feita em meio aquoso.

A presença de aproximadamente três moléculas de água na fórmula do tricloreto de rutênio de procedência Strem não interfere na etapa de redução do rutênio, que durou apenas duas horas, obtendo-se a esperada solução de coloração azul. Portanto, este sal foi utilizado como reagente de partida na síntese de todos os precursores.

e) 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam).

O ligante 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam) de procedência Acros, apresentava uma coloração amarelada e o seu espectro vibracional mostrava, além dos estiramentos do macrocíclico, um estiramento em 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$) indicativo da presença de impurezas provenientes da desidrogenação oxidativa do composto, formando grupos iminas (CH=N). Os dados de RMN de ^1H e ^{13}C também indicaram a existência desses produtos de oxidação, com sinais de hidrogênio e carbonos metilênicos (CH=N), em 8 ppm e 120 ppm, respectivamente.

Assim, foi necessário fazer a recristalização deste material, que seguiu o seguinte método: 2 g de cyclam foram dissolvidos em clorofórmio (20 mL) e a solução foi filtrada a vácuo. Em seguida, adicionou-se 10 mL de dimetilsulfóxido e levou-se à geladeira durante 15 minutos. O precipitado branco obtido foi recolhido por filtração a vácuo e lavado com pequenas porções de acetona (2 x 2 mL) para retirar o excesso de dimetilsulfóxido. Após a recristalização, a pureza do composto foi verificada através de espectroscopia na região do infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C e análise elementar.

O ligante 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam) de procedência Strem foi utilizado sem necessidade de purificação.

f) Ácido trifluorometanossulfônico

O ácido trifluorometanossulfônico de procedência Acros, apesar de estar armazenado em ampolas, apresentava uma coloração amarelada, enquanto o mesmo deveria ser incolor. Ele foi purificado por destilação sob pressão reduzida (90 °C a 20 mmHg). O ácido foi novamente armazenado em ampola selada com atmosfera de argônio seco, guardado a 5 °C, até ser usado por um período máximo de dois dias.

V. 2 - 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+} ou Ru^{3+}). A sua preparação é feita pela lavagem de pastilhas de zinco com ácido nítrico concentrado e, em seguida, com água. Depois adicionou-se uma solução de perclorato de mercúrio(II), preparada de acordo com o experimento do item a seguir. Após alguns minutos, separa-se a solução do amálgama e este é lavado com água bidestilada e secado ao ar.

V 3 - Solução de Perclorato de Mercúrio (II)

Óxido de mercúrio(II) (41,3 g; 10,0 mmol), foi dissolvido em 200 mL de ácido perclórico 60% e posterior diluição com água destilada até 400 mL, resultando assim numa solução com aproximadamente $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg^{2+} .

V. 4 - Solução de Crômio(III)

Dicromato de potássio (18,5 g; 62,9 mmol) foi dissolvido em 150 mL de ácido perclórico 50%,. Resfriou-se essa solução em banho de gelo e adicionou-se, gota a gota, 125 mL de peróxido de hidrogênio 30%, sob agitação. Terminada a reação, a solução

resultante foi deixada em refluxo durante 3 horas para eliminar o excesso de peróxido de hidrogênio. Em seguida, a solução foi resfriada em geladeira durante uma noite e o precipitado branco (KClO_4) foi removido por filtração. O filtrado foi diluído a 500 mL, dando uma solução aproximadamente $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de perclorato de crômio(III). Através da redução dessa solução com amálgama de zinco, em atmosfera de argônio, obtém-se uma solução de perclorato de crômio(II) a qual foi usada na linha de argônio.

V. 5 - Linha de Argônio

Argônio foi utilizado para a execução das experiências com compostos de rutênio(II), em atmosfera isenta de oxigênio. O argônio passava por um frasco lavador contendo solução de crômio(II), a qual se trata de $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ em HClO_4 1 mol.L^{-1} . A solução do íon hexaaquacromio(II), de cor azul celeste, pode ser obtida por redução da correspondente solução do hexaaquacromio(III) de cor 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 I).

V. 6 - Preparação de Amostras para RMN

Nas análises de RMN os reagentes deuterados foram utilizados como recebidos, utilizando-se 0,75 mL de solvente para cada análise, sempre observando-se o cuidado de romper a ampola apenas na hora da preparação das amostras.

As amostras foram preparadas fazendo-se dissolução dos compostos no solvente desejado em um béquer de 5 mL e, a seguir, a solução resultante foi filtrada utilizando-se como filtro uma pipeta contendo uma pequena porção de algodão no seu interior, sendo o filtrado colocado diretamente no tubo de análise. Em seguida, a pipeta foi lavada com

pequena porção do mesmo solvente para se chegar ao volume desejado necessário para a análise.

V. 7 - Tratamento da Resina Trocadora Catiônica

A resina DOWEX 50W-X2 foi tratada segundo procedimento descrito por Pavanin.[105]

- a. Lava-se 4 vezes com água e filtra-se;
- b. Lava-se 2 vezes com NaOH 3 mol.L⁻¹ e filtra-se;
- c. Lava-se 2 vezes com H₂O₂ 3% e filtra-se;
- d. Lava-se 2 vezes com HCl 6 mol.L⁻¹ e filtra-se;
- e. Lava-se 4 vezes com H₂O e filtra-se;
- f. Lava-se 4 vezes com acetona/ água 50% (v/v) e filtra-se;
- g. Lava-se com água até o pH do eluato ser igual ao da água.

Após o tratamento, a resina era empacotada em coluna cujo volume de resina era determinado pela quantidade de complexo a ser adicionado para a separação.

V. 8 – Fotoquímica

- a) Aparelhagem utilizada nas fotólises.

As fotólises foram feitas em um trem óptico com lâmpada de Xenônio de 150 W, conectada a uma fonte universal geradora de alta voltagem Oriel 6253. A seleção de comprimentos de onda foi feita usando filtros de interferência Oriel.

O esquema a seguir mostra o equipamento utilizado para as fotólises. O equipamento foi montado com componentes da Oriel. Contudo, foram feitas várias adaptações na montagem do sistema.

- 1 – Caixa contendo lâmpada de xenônio de 150 watts, com saída para exaustor (a), e lente acoplada juntamente com filtro de infravermelho (IV) na saída da luz (b).
- 2 – Suporte de filtro ótico. Foram utilizados filtros de interferência.
- 3 – Suporte para lente colimadora.
- 4 – Caixa com suporte de cela (c), orifício tipo janela (d) e tampa móvel (f).
- 5 – Suporte termostatizado para cela, com saída para banho termostatizado com bomba circuladora (e).
- 6 – Trilho para adaptação e sustentação do equipamento.
- 7 – Fonte geradora de alta voltagem.
- 8 – Obturador.

V. 9 – Figura do aparelho de Fotoquímica

As fotólises foram feitas em vários comprimentos de onda, tendo sido utilizado para determinar a intensidade da luz incidente o actinômetro de ferrioxalato de potássio. As actinometrias foram realizadas antes e após cada fotólise, e a média aritmética destas foi considerada como a intensidade da luz incidente.

b) Procedimento para a Actinometria com Ferrioxalato de Potássio.

Foram preparadas as seguintes soluções:

- solução de acetato de sódio, preparada pela mistura de 600 mL de acetato de sódio 1 mol.L⁻¹, 360 mL de ácido sulfúrico 1 mol.L⁻¹, diluída a um volume final de 1 L.
- solução de fenantrolina 0,12%
- solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol.L⁻¹ preparada pela diluição de 7,368 g de ferrioxalato de potássio em 10 mL de ácido sulfúrico 1 mol.L⁻¹, diluída a um volume final de 100 mL.

Pipetou-se 3 mL de solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol.L⁻¹ em cada cubeta de 1 cm de caminho ótico e irradiou-se as soluções por tempos variados. Transferiu-se cada solução fotolizada para um balão volumétrico de 10 mL, sendo então adicionados 2,5 mL de solução de acetato de sódio e 1 mL de fenantrolina, completando-se o volume com água bidestilada.

Em um balão volumétrico de 10 mL foram adicionados 3 mL de solução de ferrioxalato de potássio 0,15 mol.L⁻¹, sem fotolizar; 2,5 mL de solução de acetato de sódio e 1 mL de fenantrolina, completando-se o volume com água bidestilada.

Para as soluções, fotolizadas ou não, esperou-se uma hora e mediu-se a absorbância no comprimento de onda de 510 nm.

c) Cálculo da intensidade da luz incidente (I_0^i), utilizando o actinômetro ferrioxalato de potássio.

O ferrioxalato de potássio quando irradiado, principalmente na faixa de 253 – 577 nm, sofre a seguinte reação:[106]

O produto $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ não absorve a luz incidente e os íons Fe^{2+} podem ser determinados como um complexo vermelho formado com a 1,10-fenantrolina. A formação do complexo de Fe^{2+} com a 1,10-fenantrolina pode ser acompanhada espectrofotometricamente no comprimento de onda de 510 nm, sendo, desta forma, a intensidade de luz incidente medida pela expressão:

$$I_o^i = \frac{n_b}{\Phi_b t (1 - 10^{-\epsilon_o [C] l})}$$

Onde: ϵ_o = absortividade molar do complexo de Fe^{2+} com fenantrolina em 510 nm.

$[C]$ = concentração da amostra.

l = caminho ótico (1 cm).

I_o^i = intensidade da luz incidente.

t = tempo de irradiação.

Φ_b = rendimento quântico do actinômetro irradiado.

n_b = número de íons ou átomos formados no processo durante o tempo t de irradiação.

$1 - 10^{-\epsilon[C]l}$ = fração da luz incidente absorvida pela amostra.

O número de íons de Fe^{2+} (n_b) formado na solução do actinômetro é determinado através da fórmula:

$$n_b = \frac{6.023 \times 10^{20} \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot \log(I_0/I)}{V_2 \cdot l \cdot \epsilon}$$

Onde: V_1 = volume da solução do actinômetro irradiado (mL).

V_2 = volume da alíquota tomada para análise (mL).

V_3 = volume final para o qual a alíquota V_2 é diluída (mL).

$\log(I_0/I)$ = Medida da densidade ótica da solução.

l = caminho ótico.

ϵ = absorvidade molar do complexo em 510 nm ($\epsilon = 1,11 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

A intensidade do feixe colimado foi determinada antes e após os experimentos fotoquímicos. O valor mínimo de intensidade foi de $2,3 \times 10^{-9} \text{ einstein}^{-1} \text{cm}^{-2}$ e o valor máximo da intensidade foi de $1,8 \times 10^{-8} \text{ einstein}^{-1} \text{cm}^{-2}$.

d) Procedimento Para Fotólise com Acompanhamento Espectrofotométrico na Região do UV-vis.

Foram preparados 10 mL de uma solução $\sim 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dos complexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{cyclam})(\text{PF}_6)_2]$ ou *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})](\text{PF}_6)_3$ em uma solução aquosa de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ ($\mu = 0,1 \text{ M}$ e $\text{pH} = 1$), sendo que a concentração final foi determinada espectrofotometricamente. Uma alíquota de 3 mL desta solução foi desaerada por cerca de 10 minutos diretamente na cela espectrofotométrica. A amostra foi então irradiada em intervalos de 10 minutos, registrando-se o espectro de absorção da amostra e anotando-se a absorbância nos comprimentos de onda de interesse. As soluções foram fotolizadas até aproximadamente 5% de reação para minimizar o efeito de filtro interno.

Para efetuar as correções necessárias, tendo em vista a possível ocorrência de reações térmicas, deixou-se alíquota (3 mL) da solução a ser irradiada reagir nas mesmas condições da solução irradiada, exceto quanto à presença de luz. Como analisado através

dos espectros UV-vis, essas amostras foram estáveis no escuro em um intervalo de tempo maior que o usado nos experimentos fotoquímicos.

e) Procedimento para fotólise com acompanhamento potenciométrico e determinação do rendimento quântico para NO.

Foram preparados 10 mL de uma solução $\sim 10^{-3}$ mol.L⁻¹ dos complexos *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)(PF₆)₂] ou *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ em uma solução aquosa de NaBF₄ (μ = 0,1 M e pH = 4,75), sendo que a concentração final foi determinada espectrofotometricamente. Uma alíquota de 3 mL desta solução foi desaerada por cerca de 10 minutos diretamente na cela espectrofotométrica. A amostra foi então irradiada durante duas horas, registrando-se o espectro de absorção da amostra e o pH da solução após a fotólise.

Foram feitas medidas das reações no escuro, simultaneamente e nas mesmas condições das soluções fotolizadas, e que foram utilizadas como branco para os experimentos.

f) Cálculo do Rendimento Quântico para NO.

Através dos dados de medidas de pH do meio é possível determinar indiretamente o rendimento quântico em relação à substituição do NO, utilizando-se a equação abaixo:

$$\Phi_{\text{NO}} = \frac{n_{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH}_2)}}{I_0^{\text{I}} \cdot t \cdot f}$$

Φ_{NO} = rendimento quântico de substituição do ligante NO.

$n_{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH}_2)}$ = número de moles de aquacomplexo formado e determinado pela variação do pH.

I_0^{I} = intensidade da luz incidente.

t = tempo de fotólise.

f = fração de luz absorvida pela amostra, igual a $1 - 10^{-\epsilon_0 \cdot [\text{C}] \cdot l}$.

Segundo as reações de desprotonação dos complexos $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})]^{2+}$ ou $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{OH}_2)\text{Cl}(1\text{-}(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{3+}$, cuja extensão depende do pH e do pKa das espécies envolvidas, o número de moles de H^+ formados é igual ao número de moles dos complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{OH})(\text{cyclam})]^+$ ou $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}(1\text{-}(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{2+}$ (relação de 1:1), portanto a medida do pH após a fotólise indica a concentração do hidroxocomplexo formado.

Os rendimentos quânticos medidos foram lançados num gráfico em função da % da reação ($\Phi \times \% R$). O valor extrapolado a zero ($\% R = 0$) foi considerado o rendimento quântico da reação, visando minimizar o efeito do filtro interno.

g) Procedimento para fotólise com acompanhamento espectrofotométrico na região do infravermelho.

Foram preparados 5 mL de uma solução $\sim 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ dos complexos $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{cyclam})(\text{PF}_6)_2]$ ou $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(1\text{-}(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})](\text{PF}_6)_3$ em uma solução aquosa de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ ($\mu = 0,1 \text{ M}$ e $\text{pH} = 1$), sendo que a concentração final foi determinada espectrofotometricamente. Uma alíquota de 2 mL desta solução foi desaerada por cerca de 10 minutos.

A amostra foi fotolisada usando-se uma lâmpada de vapor de mercúrio da Philipps de 250 Watts modelo HPL-N250. De maneira mais simples, esta é uma lâmpada de poste de rua cuja proteção para radiação ultravioleta foi removida. O complexo foi irradiado sem o uso de filtros de luz e acompanhou-se a alteração no estiramento $\nu\text{NO}^+ = 1875 \text{ cm}^{-1}$ durante intervalos de 10 minutos. Essas medidas foram feitas usando-se um acessório de reflectância total atenuada (ATR) acoplado a um aparelho Bomen MB-102. O instrumento de reflexão utiliza um cristal de ZnSe com uma superfície de reflexão interna cujas dimensões são de $50 \times 20 \times 2 \text{ mm}$ e um ângulo de incidência de 45° .

Para efetuar as correções necessárias, tendo em vista a possível ocorrência de reações térmicas, deixou-se uma alíquota (3 mL) da solução a ser irradiada reagir nas mesmas condições da solução irradiada, exceto quanto à presença de luz.

V. 10 – Cinética e Termodinâmica de Aquação do Cl⁻ em *trans*-[RuCl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺

Os estudos foram feitos usando 1,0 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ do complexo em solução aquosa de 0,1 mol.L⁻¹ de CF₃SO₃H/CF₃SO₃Na (pH 1,0 e $\mu = 0,1$ mol.L⁻¹). Alterações espectrais na região de 200 – 800 nm foram medidas em um espectrofotômetro HP 8452A. O complexo *trans*-[RuCl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ tem uma banda em 358 nm. Com o passar do tempo, ocorre a diminuição na intensidade desta banda e o aparecimento de um ombro em 305 nm indicando a formação do produto. As mudanças na absorbância foram monitoradas espectrofotometricamente com a diminuição da banda em 358 nm para o consumo do diclorocomplexo. Os experimentos também foram realizados em NaCl 0,1 mol.L⁻¹ e HCl 0,1 M e pH 1,0. O compartimento da cela foi termostatizado na faixa de 25,0 a 40,0 ± 0,2 °C

A equação da reação de aquação do cloreto no complexo *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl₂ está mostrada abaixo e a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{obs}) foi determinada pela inclinação da curva $\ln(A_{\infty} - A_t) \times t$.

Os parâmetros de ativação (entalpia e entropia de ativação) podem ser calculados utilizando a expressão derivada da teoria do estado de transição[107] e mostrada a seguir:

$$k_r = \frac{\kappa K T}{h} e^{(-\Delta H^\ddagger/RT)} e^{(-\Delta S^\ddagger/R)}$$

Sendo: k_r = constante de velocidade da reação.

κ = coeficiente de transmissão, suposto unitário.

K = constante de Boltzman.

T = temperatura absoluta (em Kelvin).

h = constante de Planck.

R = constante dos gases.

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

$\Delta S^\#$ = entropia de ativação.

A equação é mais usada na forma logarítmica:

$$\ln \frac{k_r}{T} = \ln \frac{K}{h} - \frac{\Delta H^\#}{RT} + \frac{\Delta S^\#}{R}$$

O coeficiente angular do gráfico $R \ln k_r / T \times 1/T$ fornece o valor de $-\Delta H^\#$. O valor de $\Delta S^\#$ foi calculado pela média dos valores obtidos substituindo-se o valor de $\Delta H^\#$, determinado graficamente, na equação anterior. $\Delta S^\#$ também foi calculado também através da interseção do gráfico com o eixo das ordenadas (coeficiente linear) e os valores foram concordantes.

V. 11 – Cinética e Termodinâmica do complexo *trans*-[Ru^{III}Cl(H₂O)cyclam)]²⁺ como captador de NO.

As medidas cinéticas foram feitas pela mistura rápida de soluções do aquacomplexo de Ru^{III} com soluções saturadas de NO usando um acessório de cinética rápida RX – 2000. Alterações espectrais na região de 200 – 800 nm foram medidas em um espectrofotômetro HP 8452A. O complexo *trans*-[Ru^{III}Cl(H₂O)cyclam)]²⁺ tem uma banda em 348 nm. Com o passar do tempo, ocorre a diminuição na intensidade desta banda e o aparecimento de outra banda em 268 nm indicando a formação do produto. As mudanças na absorbância foram monitoradas espectrofotometricamente com a diminuição da banda em 348 nm para o consumo do aquacomplexo. Os experimentos em pH 1,0 foram realizados em solução tampão de CF₃CO₃H/CF₃CO₃Na (pH = 1,0 e μ = 0,1 mol.L⁻¹) e os experimentos em pH 6 foram realizados em tampão fosfato (pH = 6,0 e μ = 0,1 mol.L⁻¹). O compartimento da cela foi termostatizado na faixa de 10,0 a 40,0 ± 0.2 °C.

Todos os experimentos de cinética foram realizados em condições de pseudo primeira ordem com excesso de 7-30 vezes de NO e repetidos por três vezes. A reação global pode ser formulada como mostrado a seguir:

$$v = k_{on}[NO][Ru^{III}] \quad \text{sendo} \quad k_{obs} = k_{on}[NO] \quad \text{temos:}$$

$$v = k_{obs}[Ru^{III}]$$

Os parâmetros de ativação (entalpia e entropia de ativação) foram calculados como descrito no item anterior (V.10)

V. 12 – pKa dos Aquacomplexos

V. 12. 1 - Complexos $trans-[Ru^{III}Cl(OH_2)(cyclam)]^{2+}$ e $trans-[Ru^{III}Cl(OH_2)(1-(3-propilamonio)(cyclam))]^{3+}$

Utilizou-se a mesma metodologia para a determinação dos pKa's dos complexos $trans-[Ru^{III}Cl(OH_2)(cyclam)]^{2+}$ e $trans-[Ru^{III}Cl(OH_2)(1-(3-propilamonio)(cyclam))]^{3+}$, com titulação espectrofotométrica em atmosfera de argônio.

O complexo foi dissolvido em uma solução de HBF_4 ($\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $pH = 1$) a uma concentração de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e titulado com uma solução padrão de $NaOH$ 3 mol.L^{-1} . Água desionizada foi aquecida até ebulição durante 20 minutos para eliminar dióxido de carbono e então usada para preparar a solução de $NaOH$, que foi manuseada sob atmosfera de argônio.

Os cálculos dos pKa dos aquacomplexos foram realizados através da equação representada abaixo:

$$pH = pKa + \log \frac{[X^-]}{[HX]}$$

Sendo: $[X^-]$ = concentração da espécie não protonada.

[HX] = concentração da espécie protonada.

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

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

Sendo: A = absorbância total da mistura para um dado pH.

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

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

Os espectros dos complexos *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)]²⁺ *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)]²⁺ mostram bandas em 350 nm e 358 nm, respectivamente. Com o aumento do pH ocorre a diminuição nas intensidades destas bandas e o aumento de intensidade de bandas em 336 nm e 315 nm respectivamente. Com base nesta alteração espectral, é possível obter o valor de pKa a partir da curva construída medido-se a absorbância em 350 nm ou 358 nm como função do pH.

V. 12. 2 - Complexos *cis-syn-syn*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ e *cis-syn-anti*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH₂)(imcyclen)]³⁺

Utilizou-se a mesma metodologia para a determinação dos pKa's dos isômeros *cis-syn-sin*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ e *cis-syn-anti*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH₂)(imcyclen)]³⁺, através de titulação espectrofotométrica em atmosfera de argônio. Para isto foi utilizada a mesma metodologia descrita no item anterior (V. 12. 1).

Os espectros dos complexos *cis-syn-syn*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ e *cis-syn-anti*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ mostram bandas em 360 nm e 352 nm, respectivamente. Com o aumento do pH ocorre a diminuição nas intensidades destas bandas e o aumento de intensidade das bandas em 464 nm e 460 nm, respectivamente. Com base nesta alteração espectral, é possível obter o valor de pKa a partir do coeficiente linear

da curva construída tomando-se a relação $\text{pH} \times \log\left(\frac{[A - A_{\min.}]}{(A_{\max.} - A)}\right)$, medido-se a absorvância em 464 ou 460 nm como função do pH.

V. 13 - Síntese dos Ligantes

V. 13. 1 - Síntese do 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam)

Devido à dificuldade no processo de importação desse ligante, em algumas ocasiões, foi necessário sintetizá-lo. Ele foi preparado seguindo-se o método descrito na literatura.[108]

1ª Etapa: Síntese do 1,5,8,12-tetraazadodecano.

47 g (0,25 mol) de dibromoetano foram adicionados lentamente a 74 g (3,0 mol) de diaminopropano a uma temperatura de 5 °C. Em seguida, a mistura reacional foi aquecida a 90 °C durante 1 h sob vigorosa agitação. O volume foi então reduzido, sob pressão reduzida, até 1/3 do valor inicial. Adicionaram-se 38 g de KOH e o sistema foi novamente aquecido a 90 °C durante 2 h sob vigorosa agitação, com agitador mecânico. Após as 2 horas, o sistema foi resfriado e submetido à filtração. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida e o óleo obtido foi destilado a vácuo. A fração recolhida a 138-142 °C e 2 mmHg, foi caracterizada através de análise elementar e RMN de ^1H . Rendimento 52% (22 g; 0,13 mol). Análise elementar % teórica (% experimental) para $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_4$ (174 g.mol $^{-1}$): C = 55,13 (54,93); N = 32,14 (31,89); H = 12,72 (12,51). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (nujol) = 3200 (NH); 1560 – 800 (CH). RMN ^1H : $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ (D_2O) = 0,65 (4H, q, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 2,72 (12H, m, $2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

2ª Etapa: Síntese do $[\text{Ni}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ (*cuidado: sais contendo íons perclorato são potencialmente explosivos e devem ser manuseados com cuidado*).

12 g (0,068 mol) de 1,5,8,12-tetraazadodecano, obtidos na etapa anterior, foram adicionados a 25 g (0,068 mol) de perclorato de níquel dissolvidos em 400 mL de água bidestilada e a solução foi resfriada até 5 °C com agitação constante. Então se adicionou 10

mL (0,091 mol) de glioxal 40% e o sistema foi agitado à temperatura ambiente durante 4 h. Após esse período, a solução foi novamente resfriada a 5 °C e, em seguida, foram colocados lentamente 5,0 g (0,13 mol) de NaBH₄ durante 1 h. A solução foi então aquecida a 90 °C por 15 minutos e filtrada a quente. O filtrado foi acidificado com 20 mL de HClO₄ e após resfriamento houve a precipitação de cristais de coloração alaranjada que foram recolhidos por filtração e lavados com etanol. Rendimento 64% (20 g; 0,044 mol). Análise elementar % teórica (% experimental) para C₁₀H₂₄N₄Cl₂O₈Ni (457 g.mol⁻¹): C = 26,22 (25,84); N = 12,22 (11,92); H = 5,24 (5,08). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (nujol)= 3220 (NH); 1560 – 800 (CH).). UV-vis: $\lambda_{\max.}$ = 450 nm (log ϵ = 2,89). Os resultados espectroscópicos são consistentes com os da literatura:[108] $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (nujol)= 3220 (NH). UV-vis: $\lambda_{\max.}$ = 450 nm (log ϵ = 2,88).

3ª Etapa: Síntese do 1,4,8,11-Tetraazaciclotetradecano (cyclam).

20 g (0,044 mol) de [Ni(cyclam)](ClO₄)₂ e 8,62 g (0,176 mol) de NaCN foram refluxados em 400 mL de água bidestilada durante 2 h. Após resfriamento, adicionou-se 8,57 g (0,214 mol) de NaOH ao meio reacional e o sistema foi filtrado. O filtrado foi concentrado até 25 mL e a fase aquosa foi extraída com clorofórmio (3 x 50 mL). A fase orgânica (clorofórmio) foi rotoevaporada até 30 mL e, com adição de 10 mL de dimetilsulfóxido, houve a precipitação de uma sólido branco que foi recolhido por filtração e lavado com pequenas porções de acetona (3 x 4mL). Rendimento 63% (5,5 g; 0,028 mol). Análise elementar % teórica (% experimental) para C₁₀H₂₄N₄ (200 g.mol⁻¹): C = 59,99 (59,69); N = 28,01 (28,44); H = 12,09 (12,20). $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ (nujol)= 3240 (NH); 1560 – 800 (CH). RMN ¹H: $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ (CDCl₃) = 1,64 (4H, q, 2CH₂CH₂CH₂,); 2,11 (4H, s, 4NH); 2,60 (8H, s 4CH₂N); 2,67 (8H, m, 4CH₂N).

V. 13. 2 - Síntese do 1-(propionitril)cyclam dihidratado

Este composto foi preparado seguindo-se o método descrito na literatura, com algumas modificações.[109]

1,0 g (5,0 mmol) de cyclam, 0,26 g (5,0 mmol) de acrilonitrila recém destilada, uma quantidade correspondente a uma ponta de espátula de 2,4–ditercibutilfenol (inibidor de radical) e 20 mL de clorofórmio foram adicionados em um balão. A mistura reagente resultante foi agitada à temperatura ambiente por 72 horas. Após esse período, o solvente foi rotoevaporado e o sólido obtido foi dissolvido em isopropilamina e passado em coluna cromatográfica. As frações contendo o ligante cyclam substituído ($R_f = 0,41$) foram juntadas e o solvente rotoevaporado, obtendo-se um sólido branco. Rendimento 40% (0,49 g; 2,0 mmol). Análise elementar % teórica (% experimental) para $C_{13}H_{27}N_5 \cdot 2H_2O$ (289,4 g.mol⁻¹): C = 53,95 (54,35); N = 24,20 (24,62); H = 10,80 (10,90). ν_{max}/cm^{-1} (nujol)= 3500 (OH); 2249 (CN); 1620 (CH); 1560 (CH). RMN ¹H: δ_H/ppm (CDCl₃) = 1,65 (2H, m, CH₂CH₂CH₂); 1,71 (2H, m, CH₂CH₂CH₂); 2,43 (3H, m, NH); 2,49 (6H, m); 2,60 (6H, m); 2,67 (8H, m). RMN ¹³C: δ_C/ppm (CDCl₃) 15,26 (CH₂CN); 26,10 e 28,52 (CH₂CH₂CH₂); 46,50; 47,01; 47,50; 47,90; 48,30; 49,82; 51,50; 52,36 e 54,15 (CH₂N); 118,20 (CN).

Em algumas sínteses não foi possível obter o composto como um sólido, mas o mesmo era obtido como um óleo incolor, assim decidiu-se caracterizá-lo na forma protonada. Para isso adotou-se o seguinte procedimento.

O composto foi dissolvido em 10 mL de etanol. Com lenta adição de 5 mL HCl 6 mol.L⁻¹ para completa protonação do ligante, um sólido de coloração branca precipitou. O sólido foi coletado por filtração e lavado com etanol e éter. O composto foi recristalizado em uma mistura de HCl 6 mol.L⁻¹ (5 mL) e etanol (5 mL). Análise elementar % teórica (% experimental) para $C_{13}H_{31}N_5Cl_4$ (399,24 g.mol⁻¹): C = 39,11 (38,63); N = 17,54 (16,25); H = 7,82 (8,17). Infravermelho: ν_{max} (nujol)= 2239 cm⁻¹ (CN); 2600-2400 cm⁻¹ (NH⁺) 1620 cm⁻¹ (CH); 1560 cm⁻¹ (CH). ¹HRMN: δ_H (D₂O) = 1,9 (2H, m, CH₂CH₂CH₂); 2,1 (2H, m, CH₂CH₂CH₂); 2,64-2,88 (6H, m); 2,92-3,08 (4H, m); 3,2-3,52 (10H, m).

V. 13. 3 - Síntese do 1-(3-aminopropil)cyclam monohidratado

Para a síntese desse ligante foi adotado o método de síntese do seu isômero o 1-(3-aminopropil)-1,4,7,11-tetraazociclotetradecano, relatado na literatura,[24] com algumas modificações.

0.51 g (2.0 mmol) de 1-(propionitril)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano foram dissolvidos em 50 mL de n-butanol. Então, 2.12 g (92.6 mmol) de fios de sódio foram adicionados lentamente, sob agitação constante e à temperatura ambiente, durante 2 h. Após esse período, a solução foi filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida. O resíduo obtido foi dissolvido em solução aquosa de NaOH 3 mol.L⁻¹ e a fase aquosa foi extraída com clorofórmio (6 x 20 mL). A solução de clorofórmio foi concentrada e com a adição de n-hexano (20 mL) um sólido branco foi obtido, recolhido por filtração, lavado com n-hexano e secado a vácuo. Rendimento = 40% (0.34 g, 0.77 mmol). Análise elementar % teórica (% experimental) para C₁₃H₃₁N₅.H₂O (275,4 g.mol⁻¹): C = 56,68 (57,00); N = 25,42 (25,98); H = 12,07 (11,14). $\nu_{\max}$ (nujol) = 3440 cm⁻¹ (OH); 3200 cm⁻¹ (NH); 1620 cm⁻¹ (CH); 1560 cm⁻¹ (CH). RMN ¹H: δ_H /ppm (CDCl₃) = 1,66 (6H, m, CH₂CH₂CH₂); 2,44 (5H, m, NH); 2,62 (8H, m, CH₂N); 2,68 (12H, m, CH₂N). RMN ¹³C: δ_C /ppm (CDCl₃): 26,28; 26,65 e 29,27 (CH₂CH₂CH₂); 47,72; 48,30; 48,47; 48,66; 48,82; 50,97; 51,59; 52,96; 54,40 e 55,21 (CH₂N).

Em algumas sínteses não foi possível obter o composto como um sólido, mas o mesmo era obtido como um óleo incolor, assim decidiu-se caracterizá-lo na forma protonada, seguindo o mesmo método descrito no item V. 13. 2).

RMN ¹H: δ_H (D₂O) = 2,2 (6H, m, CH₂CH₂CH₂); 3,0 (2H, m, CH₂NH₂); 3,25 (2H, m, CH₂N); 3,4 (8H, m, CH₂N); 3,6 (8H, m, CH₂N).

V. 14 - Síntese dos Complexos com o Ligante Cyclam

O fluxograma descrevendo todas as rotas de síntese para obtenção dos complexos está esquematizado abaixo:

Esquema 1

V. 14. 1- *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl

Esse complexo foi sintetizado segundo o método descrito na literatura,[32,43] com modificações.

Em um balão de três bocas dissolveu-se 4,00 g ($1,90 \times 10^{-2}$ moles) de RuCl₃.3H₂O em 500 mL de álcool etílico e borbulhou-se hidrogênio por 2 horas sob agitação, sob refluxo. Em seguida, continuando o refluxo, desconectou-se a mangueira de hidrogênio e conectou-se na saída do condensador uma trompa de vácuo forçando-se, assim, o borbulhamento de oxigênio atmosférico no balão por 2 horas.

Adicionou-se, lentamente, uma solução de cyclam 4,00 g ($1,90 \times 10^{-2}$ moles) em 100 mL de etanol desaerado com argônio e o sistema submetido a refluxo, sob atmosfera de argônio por 18 horas. A solução resultante foi filtrada e, em seguida, o solvente evaporado até a secura.

O sólido marrom resultante foi dissolvido em água desionizada e a solução passada em resina trocadora catiônica (DOWEX 50WX2 200-400 mesh) recém tratada. A eluição foi iniciada com água desionizada, onde separou-se uma solução de coloração violeta. Em seguida usou-se como eluente soluções de ácido clorídrico ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). As frações que eluíram com ácido $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentaram coloração amarela e bandas no UV-vis indicativas da presença do complexo. Assim, essas frações foram juntadas e o volume do solvente reduzido até o aparecimento de um sólido laranja. Este sólido foi coletado por filtração, recristalizado com ácido clorídrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e lavado com etanol, acetona e éter e secado a vácuo. O precipitado apresentou cor laranja. Rendimento: 56% (4,48 g; $1,06 \times 10^{-2}$ mol). Os dados espectroscópicos e voltamétricos: ϵ_{358} ($2,6 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), ϵ_{315} ($1,2 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), $E_{1/2} = -0,14 \text{ V}$ (vs NHE) concordam com os valores da literatura: ϵ_{358} ($2,6 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), ϵ_{315} ($1,2 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), $E_{1/2} = -0,15 \text{ V}$ (vs NHE).[32]

V. 14. 2 *trans*-[Ru^{III}Cl(tfms)(cyclam)](tfms)

A síntese foi feita segundo o método descrito na literatura, com algumas modificações.[85,110,111]

Em um balão de três bocas foram dissolvidos 0,50 g ($1,2 \cdot 10^{-3}$ mol) de *trans*-[RuCl₂(cyclam)]Cl em 3,0 mL de ácido trifluorometanossulfônico (Htfms). A mistura reagente foi refluxada durante duas horas sob borbulhamento contínuo de argônio. Após isso, a mistura foi resfriada, e o fluxo de gás desligado. Foram adicionados 50 mL de éter à solução resultante e esta foi resfriada por 2 horas, precipitando-se um sólido verde. O sólido foi coletado por filtração, lavado com éter etílico e secado em dessecador a vácuo. Rendimento: 65% (0,49 g; $0,78 \times 10^{-3}$ mol). Análise elementar % teórica (% experimental) para C₁₂H₂₄N₄S₂O₆ClF₆Ru (635 g.mol⁻¹): C = 22,7 (22,62); N = 8,81 (8,23); H = 3,78 (3,93).

O composto é estável se guardado em dessecador a vácuo e protegido da luz. A caracterização foi feita por espectroscopia na região do UV-visível, em solução aquosa, onde ocorre a formação do aqua complexo, *trans*-[RuCl(H₂O)(cyclam)]²⁺: ϵ_{358} (1×10^3 L.mol⁻¹.cm⁻¹), ϵ_{326} ($7,4 \times 10^2$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) e na literatura¹ ϵ_{358} (1×10^3 L.mol⁻¹.cm⁻¹), ϵ_{326} ($7,4 \times 10^2$ L.mol⁻¹.cm⁻¹).

V. 14. 3 - *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)](PF₆)₂

100 mg (0,160 mmol) de *trans*-[RuCl(tfms)(cyclam)](tfms) foram dissolvidos em 50 mL de HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹M. Esta solução foi refluxada por 1 h. Então 0,1 g de (NH₄)PF₆ foi adicionado e o solvente foi rotoevaporado até ~ 5 mL. Com resfriamento um sólido verde foi precipitando lentamente. Este sólido foi coletado por filtração, lavado com acetona e éter e secado em dessecador a vácuo. Rendimento 80% (83 mg; 0,13 mmol). Análise elementar % teórica (% experimental) para C₁₀H₂₆N₄OCIP₂F₁₂Ru (644 g.mol⁻¹): C = 18,63 (18,12); N = 8,70 (8,45); H = 4,04 (3,89).

V. 14. 4 - *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂

Método 1

Seguiu-se o método relatado, com algumas modificações.[85,111] 0,50 g ($8,0 \cdot 10^{-4}$ mol) de *trans*-[RuCl(tfms)(cyclam)](tfms) foram dissolvidos em 10 mL de água desaerada. Em seguida, borbulhou-se NO_(g) (gerado pela adição de HNO₃ 30 % a fios de cobre) na solução, durante 1 hora. Foram, então adicionados 2 mL de HPF₆ 0,1 M e continuou-se borbulhando NO_(g) durante 4 horas. À solução resultante foi adicionado 1 mL de solução saturada de NH₄PF₆ e esta foi concentrada até precipitação de um sólido amarelo, que foi recolhido por filtração, lavado com etanol, éter e secado em dessecador a vácuo. Rendimento 45% (0,24 g; $3,6 \times 10^{-4}$ mol). Análise elementar % teórica (% experimental) para C₁₀H₂₄N₅OCIP₂F₁₂Ru (656,78 g.mol⁻¹): C: 18,29 (18,38); N: 10,66 (10,32); H: 3,68 (3,45).

Método 2

Também foi desenvolvida uma nova rota experimental para obtenção do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂. A seguir tem-se a descrição.

0,50 g ($8,0 \times 10^{-4}$ mol) do complexo *trans*-[RuCl(tfms)(cyclam)](tfms) foram dissolvidos em 6 mL de HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹ desaerados com argônio e reduzidos com amálgama de zinco durante 20 minutos. Essa solução foi adicionada a uma outra solução desaerada contendo 0,54 g ($8,0 \times 10^{-3}$ mol) de NaNO₂ em 2 mL de HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹. O sistema foi agitado durante uma hora, com a coloração mudando de verde para amarelo. Ao final da agitação foram adicionados 0,3 mL de HPF₆ concentrado e 12 mL de etanol. Resfriou-se a solução em geladeira e observou-se a formação de um sólido amarelo pálido. A solução foi filtrada e o sólido lavado com éter e secado em dessecador a vácuo. Rendimento 65% (0,34 g; $5,2 \times 10^{-4}$ mol). Análise elementar % teórica (% experimental) para C₁₀H₂₄N₅OCIP₂F₁₂Ru (656,78 g.mol⁻¹): C: 18,29 (18,20); N: 10,66 (10,43); H: 3,68 (3,40).

V. 15 - Síntese dos Complexos com o Ligante 1-(3-aminopropil)cyclam

V. 15. 1 – Síntese do *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl₂

Essa síntese foi executada seguindo o mesmo procedimento para a síntese do complexo *trans*-[RuCl₂(cyclam)]Cl.[32,43]

Em um balão do três bocas, dissolveu-se 0,16 g (0,77 mmol) de RuCl₃.H₂O em 200 mL de etanol. O sistema foi refluxado sob borbulhamento de hidrogênio durante 2 horas. Em seguida desconectou-se a mangueira de hidrogênio e o sistema foi refluxado por mais 2 horas com borbulhamento de ar. Então, foram adicionados gota a gota 0,20 g (0,77 mmol) de 1-(3-aminopropil)cyclam dissolvidos em 100 mL de etanol e a solução foi refluxada durante 18 h sob atmosfera de argônio. A solução resultante foi filtrada a quente e o filtrado foi rotoevaporado para eliminação do solvente.

O sólido obtido foi dissolvido em água e a solução passada em resina trocadora catiônica (DOWEX 50WX2 200-400 nm) recém tratada, e a eluição feita com soluções de ácido clorídrico (0,1 mol.L⁻¹ e 1,0 mol.L⁻¹). As frações que eluíram com ácido 1,0 mol.L⁻¹ foram juntadas e rotoevaporadas resultando em um sólido marrom. Este sólido foi recristalizado em ácido clorídrico 1,0 mol.L⁻¹ e lavado com etanol e éter. O precipitado apresentou cor marrom e foi caracterizado por espectroscopia IV, UV-vis, voltametria cíclica espectroeletroquímica e análise elementar. Rendimento: 36% (0,14 g; 0,28 mmol).

Como o complexo foi isolado em meio ácido (HCl 0,1 mol.L⁻¹ pH = 1)) o grupo amina deve estar protonado, pois este tem pK_a = 7,9 (ver item VI. 6. 1). A fórmula molecular considera a presença de uma molécula de HCl e os valores para análise elementar são consistentes com essa proposta.

Análise elementar % teórica (% experimental) para C₁₃H₃₂N₅Cl₄Ru.3H₂O (555,361 g.mol⁻¹): C: 28,11 (26,85); N: 12,61 (12,06); H: 6,84 (6,18).

V. 15. 2 - *trans*-[Ru^{III}Cl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)](tfms)₂

A síntese foi feita segundo o método descrito na literatura para a síntese do *trans*-[RuCl(tfms)(cyclam)](tfms).[55,85,111]

Em um balão de três bocas foram dissolvidos 79 mg (0,16 mmol) de *trans*-[RuCl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl₂ em 3,0 mL de ácido trifluorometanossulfônico (Htfms). A mistura reagente foi refluxada durante duas horas sob borbulhamento contínuo de argônio. Após isso, a mistura foi resfriada, e o fluxo de gás desligado. Foram adicionados 50 mL de éter à solução resultante e esta foi resfriada por 2 horas, precipitando-se um sólido verde. O sólido foi coletado por filtração, lavado com éter etílico e secado em dessecador a vácuo. Rendimento: 58% (77 mg; 0,10 mmol). Análise elementar % teórica (% experimental) para C₁₆H₃₂N₅F₉S₃O₉ClRu (842,1 g.mol⁻¹): C = 22,82 (22,78); N = 8,32 (8,02); H = 3,83 (3,20).

V. 15. 3 - *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃

77 mg (0,10 mmol) de *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)](tfms)₂ foram dissolvidos em 50 mL de HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹M. Esta solução foi refluxada por 1 h. Então 0,1 g de (NH₄)PF₆ foi adicionado e o solvente foi rotoevaporado até ~ 5 mL. Com resfriamento um sólido verde brilhante foi precipitando lentamente. Este sólido foi coletado por filtração, lavado com acetona e éter e secado em dessecador a vácuo. Rendimento 80% (69 mg; 0,080 mmol). Análise elementar % teórica (% experimental) para C₁₃H₃₄N₅OCIP₃F₁₈Ru (847 g.mol⁻¹): C = 18,41 (17,92); N = 8,26 (8,13); H = 4,04 (3,93).

V. 15. 4 - *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃

Essa síntese foi feita seguindo-se o método descrito na literatura para síntese do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂, [85,111] com algumas modificações.

77 mg (0,10 mmol) de *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)](tfms)₂ foram dissolvidos em 10 mL de água desionizada e desaerada com argônio durante 30 minutos. Em seguida, borbulhou-se NO_(g) (gerado pela adição de HNO₃ 30 % a fios de cobre) na solução, durante 1 hora. Foram, então adicionados 2 mL de HPF₆ 0,1 M e continuou-se borbulhando NO_(g) durante 3 horas. Após esse período, 160 mg (1,00 mmol) de NH₄PF₆ foram adicionados à solução e esta foi concentrada até precipitação de um sólido amarelo, que foi recolhido por filtração, lavado com etanol, éter e secado em dessecador a vácuo. Rendimento 23 % (86 mg; 0,023 mmol). Análise elementar % teórica (% experimental) para C₁₃H₃₂N₆ClORuP₃F₁₈ (859,8 g.mol⁻¹): C = 18,16 (17,98); N = 9,77 (9,65); H = 3,75 (3,67).

V. 16 - Síntese dos Complexos com o Ligante Cyclen

V. 16. 1 - *cis*-[Ru(DMSO)₄Cl₂]

Este composto foi preparado seguindo-se o método descrito na literatura.[112] Rendimento 80% (0,98 g; 2,4 mmol).

V. 16. 2 - *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl

Este composto foi preparado seguindo-se o método descrito na literatura.[40]

172 mg (1,00 mmol) de 1,4,7,10-tetraazaciclotetradecano (cyclen) foram dissolvidos em 25 mL de etanol sob atmosfera de argônio. Esta solução foi adicionada lentamente a uma outra solução de 483 mg (1,00 mmol) de *cis*-[Ru(DMSO)₄Cl₂] dissolvidos em 50 mL de etanol. A solução resultante foi refluxada por 2 h sob atmosfera de argônio. Então, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado e borbulhou-se ar na solução durante 30

minutos. Após os 30 minutos, a solução foi refluxada por 4 h. Ao resfriar a solução, cristais amarelos brilhantes se depositaram lentamente, e estes foram coletados por filtração, lavados com etanol e éter e secados em dessecador a vácuo. Rendimento 82 % (310 mg 0,820 mmol). Análise elementar % teórica (% experimental) para $\text{RuC}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_3$ (379,3 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C = 25,30 (24,81); N = 14,70 (14,70); H = 5,20 (5,18).

V. 16. 3 - *cis*-[RuCl(OH)(cyclen)](BF₄).2H₂O

Este composto foi preparado seguindo-se o método descrito na literatura.[40]

0,50 g (1,3 mmol) de *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl foram dissolvidos em 10 mL de água e aquecidos até 50 °C por 30 minutos. Então se adicionou um solução contendo 1,0 g de NaBF₄ dissolvidos em 1 mL de água. Ao esfriar a solução houve a precipitação de um sólido marrom amarelado que foi coletado por filtração e lavado com etanol e éter e secado em dessecador a vácuo. Rendimento 54 % (0,31 mg 0,70 mmol). Análise elementar % teórica (% experimental) para $\text{RuC}_8\text{H}_{21}\text{N}_4\text{ClOBF}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (448,6 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C = 21,42 (21,52); N = 12,49 (12,90); H = 5,62 (5,51).

V. 16. 4 - - Síntese do *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂ e separação cromatográfica dos isômeros conformacionais.

a) Síntese

Essa síntese foi feita seguindo-se o método descrito na literatura para síntese do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂, [85,111] com algumas modificações.

0,10 g (0,26 mmol) do *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl foram dissolvidos em 20 mL de água desionizada e a solução foi aquecida em banho de água a 50 °C durante 30 minutos sob atmosfera de argônio. Em seguida, borbulhou-se NO_(g) (gerado pela adição de HNO₃ 30 % a cobre) na solução, durante 4 horas. Então adicionou-se 0,10 g de NH₄PF₆ e a solução foi concentrada até precipitação de um sólido marrom avermelhado, que foi recolhido por filtração, lavado com etanol e éter e secado a vácuo. Rendimento 60 % (0,10 g; 0,16

mmol). Análise elementar para, $C_8H_{19}N_5O_2RuP_2F_{12} \cdot 2H_2O$ (644 g.mol⁻¹), % teórica (% experimental): C = 14,91 (14,89); N = 10,86 (10,88); H = 3,10 (3,19).

Os dados obtidos na análise deste complexo através de cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa, bem como os resultados de espectroscopia de RMN ¹H mostraram a presença de uma mistura de espécies que apresentaram os mesmos resultados de microanálise. Assim o complexo foi submetido a uma separação cromatográfica

b) Separação cromatográfica dos isômeros conformacionais

O sólido obtido na síntese acima descrita foi submetido a duas extrações com extrator Soxhlet, usando-se acetonitrila e acetona como solventes. Após a primeira extração com acetonitrila, o solvente foi rotoevaporado até a secura e o sólido marrom-avermelhado foi novamente extraído, usando-se acetona como solvente. Então a acetona foi rotoevaporada até a secura e o sólido obtido foi purificado por cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa.

A separação cromatográfica dos isômeros conformacionais do complexo *cis*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH)](cyclen)]²⁺ foi feita através de cromatografia líquida de fase reversa, seguindo o procedimento relatado na literatura para a separação dos isômeros *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]⁺ e *cis*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]⁺. [113] Nos experimentos analíticos foi utilizada uma coluna ODS (250 mm x 4,6 mm; partículas 5 µ; Alltech). A amostra foi eluída com uma mistura (95:5) de metanol e solução aquosa de ácido trifluoroacético pH = 3,7, à temperatura ambiente com fluxo de 0,8 mL.min⁻¹. Amostras para análise foram dissolvidas na fase móvel e um volume de 20 µL foi injetado. Os produtos eluídos foram analisados por UV-vis em λ = 361 nm.

Separações preparativas foram realizadas em uma coluna Vydac ODS (250 mm x 20 mm; partículas 10 µ). Os 300 mg da amostra foram eluídos com uma mistura (95:5) de metanol e solução aquosa de ácido trifluoroacético pH = 3,7, à temperatura ambiente com fluxo de 15 mL.min⁻¹. Foram injetadas sucessivamente seis frações de 2 mL, de forma que cada fração continha 50 mg do complexo dissolvido na fase móvel. Os produtos eluídos foram analisados por UV-vis em λ = 361 nm. Após completadas todas as eluições, as frações contendo as amostras eluídas no mesmo tempo de retenção foram juntadas e rotoevaporadas até a secura. Para uma massa total de 300 mg do complexo *cis*-

[Ru(NO)Cl(cyclen)](PF₆)₂, foram separados dois sólidos pesando 120 mg e 150 mg, eluídos em tempos diferentes. Os isômeros conformacionais, foram caracterizados através de técnicas espectroscópicas (UV-visível, infra-vermelho, RMN ¹H e ¹³C e RPE) e técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica e polarografia de pulso diferencial).

V. 17 – Encapsulamento *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂

O encapsulamento do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ foi feito pelo método sol gel, de modo semelhante ao encapsulamento de complexos de ródio.[114-117]

O complexo de rutênio *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ (25 mg), foi adicionado a uma solução contendo 2,5 mL de tetraetoxissilano (TEOS), 0,6 mL de água desionizada, 0,4 mL de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e 2,5 mL de etanol. A hidrólise ácida do tetraetoxissilano resulta na formação de grupos silanos (Si-OH). Esses silanos reagem na sequência para formar polímeros siloxanos (Si-O-Si) numa reação de condensação, que leva à formação de uma suspensão coloidal (sol). A mistura é colocada em repouso para formar o gel. Finalmente o solvente é removido através de aquecimento (~ 50°C) para formar o material seco (xerogel) que é um sólido vítreo.

Foram preparados, também, xerogéis através da introdução de grupos (C₂H₅O)₃Si-R (R = -(CH₂)₂NH₂, -(CH₂)₂CH₃, -(CH₂)₂C₆H₅, -(CH₂)₂SH), obtendo-se os chamados organoxerogéis SiO₂/SiNH₂, SiO₂/SiPr, SiO₂/Sifenil e SiO₂/SiSH, respectivamente. O xerogel contendo o complexo encapsulado foi caracterizado através de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, técnicas espectroscópicas (IV, UV-vis, RMN) e técnicas eletroquímicas.

V. 17. 1 - Reação Entre o Complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ e o 3-aminopropiltrietoxissilano

A reação que ocorre entre o complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ e o 3-aminopropiltrietoxissilano durante a encapsulamento, foi monitorada por espectroscopia na região do infravermelho usando o decréscimo da absorbância do estiramento ν_{NO} em 1835 cm⁻¹, ou melhor, a relação entre as áreas dos picos ν_{NO} (1835 cm⁻¹)/ ν_{SiO} (1646 cm⁻¹), bem como o aumento na intensidade do estiramento $\nu_{\text{C=C}}$ (1595 cm⁻¹). Essa reação também foi acompanhada através de espectroscopia de absorção nas regiões do UV-vis, observando-se o aumento da intensidade das bandas em 350 nm e 484 nm.

V. 18 - Equipamentos e Métodos Utilizados

V. 18. 1 - Espectros de Absorção nas Regiões do Ultravioleta, Visível e Infravermelho.

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível foram obtidos usando-se um espectrofotômetro HP8452A da Hewlett Packard. Foram empregadas celas de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm, 0,1 cm e 0,038 cm. Os espectros de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidos em um aparelho Shimadzu modelo UV-3101PC.

Os espectros na região do ultravioleta e visível para os complexos encapsulados na superfícies de sílicas foram obtidos em suspensão da amostra em tetracloreto de carbono, visto que este solvente apresenta um índice de refração muito próximo ao da sílica gel. Os espectros foram obtidos na faixa de 230-800 nm, utilizando cerca de 20 mg da amostra e usando como branco a sílica pura (sem o complexo) em CCl₄.

Os espectros de absorção na região do infravermelho em nujol, em KBr e em solução aquosa dos compostos foram obtidos no espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR) Bomem modelo MB-102

Para os compostos encapsulados foram feitos espectros na região do infravermelho e reflectância difusa usando o aparelho ABB Bomem MB102 no Instituto de Química de São Carlos – USP e por reflectância total atenuada.

V. 18. 2 - Medidas de pH

Utilizou-se um pHmetro Digital analion PM600, com eletrodo combinado de membrana de vidro.

V. 18. 3 - Análise Elementar

As análises elementares foram realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto ou no Instituto de Química da USP. Em ambos os casos, utilizou-se um equipamento Elemental Analyzers CE Instruments modelo EA 1110.

V. 18. 4 - Medidas Eletroquímicas

As análises de voltametria cíclica e coulometria a potencial controlado foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato modelo 273A da EG&G Princeton Applied Research (PAR). Utilizou-se para isso uma célula eletrolítica convencional com três eletrodos: Carbono-vítreo ou rede de platina como eletrodos de trabalho, Ag/AgCl (em KCl 3,0 mol.L⁻¹) como referência e fio de platina como eletrodo auxiliar. A média aritmética dos valores de E_{pa} e E_{pc} ($(E_{pa}+E_{pc})/2$) foi considerada como $E_{1/2}$ e simbolizado por $E_{1/2}'$.

As medidas eletroquímicas para os complexos encapsulados foram feitas usando os eletrodos: pasta de carbono modificado como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (em KCl 3,0 mol.L⁻¹) como referência e fio de platina como eletrodo auxiliar.

V. 18. 5 - Medidas Espectroeletroquímicas

As medidas espectroeletroquímicas foram obtidas utilizando o potenciostato/galvanostato 273A da EG&G PAR e o espectrofotômetro HP8453A. Uma cela de quartzo de caminho ótico 0,038 cm, com gargalo, provida de uma tampa de teflon foi utilizada com uma rede de ouro transparente como eletrodo de trabalho prensado numa moldura de platina. Foram empregados também eletrodo de referência Ag/AgCl e eletrodo auxiliar de fio de platina, ambos inseridos em capilares de vidro.

As espécies eletroativas foram eletrolisadas a potencial constante e os espectros de absorção UV-visível foram obtidos em tempos selecionados a uma temperatura constante de 25°C.

As medidas espectroeletroquímicas nas regiões do infravermelho (FTIR), foram obtidas utilizando o potenciostato/galvanostato 273A da EG&G PAR acoplado a um espectrofotômetro Bomen MB-102.

A cela espectroeletroquímica opticamente transparente na região do infravermelho foi montada em nosso laboratório fazendo-se algumas modificações de um sistema relatado descrito previamente.[118] Para a montagem deste sistema foi necessário muito trabalho e foram confeccionados vários moldes até se chegar ao sistema mais adequado e eficiente.

Uma placa de fibra de vidro para circuito elétrico foi cortada com dimensões de 90x70 mm e tendo uma abertura interna com dimensões de 45x40 mm. A placa foi então lavada com detergente e nela foi impresso o circuito elétrico. Os eletrodos foram montados entre duas folhas de PVC, presos através de aquecimento e pressão e soldados ao circuito elétrico impresso na placa de fibra de vidro.

Utilizou-se janela de CaF_2 para medidas em meio aquoso e em acetonitrila. Os eletrodos empregados foram: minitela de ouro como eletrodo de trabalho, fio de ouro como eletrodo auxiliar e fio de prata como eletrodo de referência.

V. 18. 6 - Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de ressonância do spin eletrônico foram realizados no Instituto de Química de São Carlos-USP utilizando-se um equipamento Bruker ESP300e, acoplado a ponte de microondas modelo ER 041 XK banda X, acoplado a uma cavidade padrão modelo 941ST380, à temperatura de 77 K.

V. 18. 7 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C em solução foram realizados em aparelhos de ressonância Magnética Nuclear da Bruker, modelo DPX 300 e modelo WH400, na Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Os solventes utilizados foram CDCl_3 , CD_3CN (d_3 -acetonitrila) e D_2O .

Os espectros de ressonância magnética nuclear com rotação em ângulo mágico, RMN de ^{13}C e ^{29}Si de alta resolução, foram realizadas no espectrofotômetro Varian Unity INOVA 400 (9.4 Tesla), utilizando-se a sonda CP/MAS Varian de 7 mm para sólidos, no Instituto de Física da São Carlos – USP.

Foram utilizadas as técnicas de desacoplamento em alta potência de ^1H (DEC), rotação em torno do ângulo mágico (MAS) a frequências de até 5 KHz e polarização cruzada (CP) através de ^1H . Utilizou-se pulsos de 4 μs de duração e tempos de reciclagem de até 200 s. Usou-se rotores de nitreto de silício (Si_3N_4) e zircônia (ZrO_2). Como referência para os deslocamentos químicos, foi usado o andamento referenciado ao tetrametilsilano (TMS). O ajuste do ângulo mágico foi realizado antes de cada medida, utilizando-se uma amostra padrão de KBr. Sobre os sinais de RMN medidos não foram aplicados filtros numéricos.

V. 18. 8 – Espectrometria de Massa

Os espectros de massa foram feitos em um espectrômetro de massa de alta resolução modelo Q-ToF (Micromass, UK) com um tempo de quadrupolo (Qd) ortogonal. As amostras foram introduzidas usando uma bomba modelo Haward com um fluxo de 10 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ através de um capilar de sílica. As amostras foram dissolvidas em uma mistura de metanol e água (1:1). Os espectros de massa foram adquiridos usando voltagem capilar de 3 kV e voltagem cone de 20 V. Estes experimentos foram feitos na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em colaboração com o prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin.

V. 18. 9 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica

A microscopia eletrônica de varredura foi feita no microscópio LEO 440 equipado com um detector Oxford EDS. O xerogel foi fixado em uma fita adesiva de carbono com dupla face e a amostra foi protegida com um filme de carbono usando uma unidade BALTECMed 020 A microscopia ótica também foi realizada no Instituto de Química da São Carlos – USP.

V. 18. 10 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

As medidas de espectroscopia de fotoemissão de elétron por raio-X foram feitas em um espectrômetro Kratos XSAM usando uma radiação monocromática MgK_{α} (1253,6 eV; 180 W). A pressão base na câmara estava na faixa de 5×10^{-7} a 1×10^{-6} Pa. A amostra em pó foi fixada em uma fita adesiva de carbono com dupla face.

A correção da energia de ligação foi feita usando o sinal interno C-H (285 eV) e o pico Si2p of SiO_2 (103.4 eV).[119] O tipo do ângulo usado foi de 90° . Os picos no espectro de fotoemissão foram ajustados com uma Gaussian-Lorentzian como já descrito anteriormante.[120] Estes experimentos foram feitos em colaboração como prof. Dr. Pedro A. P. Nascente, na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR).

VI - RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE I – COMPLEXOS EM SOLUÇÃO

Os compostos sintetizados foram caracterizados através de técnicas espectroscópicas (UV-vis, infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C), técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial), análise elementar e espectrometria de massa. Estes compostos também tiveram suas reatividades química, eletroquímica e fotoquímica estudadas.

A seguir serão discutidos todos os resultados obtidos durante as sínteses, caracterização e estudos de reatividade desses compostos.

VI. 1 - Sínteses

VI. 1. 1 - Síntese dos Ligantes

VI. 1. 1. 1 – Sínteses do 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam)

Em um determinado período do desenvolvimento dos trabalhos foi necessário fazer a síntese e caracterização do ligante macrocíclico 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam), pois houve dificuldades no processo de importação desse reagente

O ligante foi preparado *via* “template” de acordo com metodologia descrita,[108] ocorrendo em três etapas. A primeira etapa consiste na síntese da tetraamina linear 1,5,8,12-tetraazadodecano, através da condensação entre uma amina (diaminopropano) e uma haleto de alquila (dibromoetano). Numa etapa posterior, essa tetraamina é coordenada ao níquel e o anel macrocíclico é fechado pela adição de um aldeído (glioal). Então, a dupla ligação é reduzida com borohidreto de sódio e o complexo de níquel com cyclam é tratado com cianeto para remoção do cyclam, através da formação do complexo $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. O esquema 2 resume as principais etapas da rota sintética para a preparação do ligante.

Etapa 1

Etapa 2

Etapa 3

Esquema 2: Etapas da síntese do 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam).

VI. 1. 1. 2 – Sínteses dos Ligantes Tetraazamacrocíclicos mono-N-substituídos

Como os ligantes tetraazamacrocíclicos mono-N-substituídos não são vendidos comercialmente, foi feita a síntese desses ligantes. A síntese do 1-(3-aminopropil)-cyclam) pode ser dividida em duas etapas, onde a primeira etapa consiste na obtenção do ligante

cyclam mono N-substituído por um grupamento nitrila ($-\text{CN}$) e a segunda etapa a redução desse grupo para o grupo amina ($-\text{NH}_2$).

a) 1-(propionitril)-1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano dihidratado

Segundo a literatura, o ligante 1-(propionitril)cyclam é seletivamente obtido pela reação do cyclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) com quantidade equimolar de um aceptor de Michel (acrilonitrila) em clorofórmio, na presença de um equivalente do ácido *p*-toluenosulfônico TsOH (Esquema 2).[109]

Esquema 1

Entretanto, as sínteses realizadas seguindo-se o método descrito na literatura, não foram reprodutíveis e não permitiram a obtenção deste composto com um rendimento razoável. Além disso, ele era sempre obtido na forma de um óleo incolor, difícil de ser manipulado. Através da técnica de RMN ^1H e ^{13}C foi possível observar a existência de hidrogênios aromáticos (sinais na região de 8 – 10 ppm) e carbonos aromáticos (sinais na região de 120 – 150 ppm) na estrutura do composto obtido, provavelmente do ácido *p*-toluenossulfônico. As várias tentativas de separar esse ácido não obtiveram êxito, e, portanto, o método de síntese foi modificado, eliminando-se o uso do ácido *p*-toluenossulfônico e aumentando-se o tempo da reação para 72 h. Após esse período, o sólido obtido foi purificado por cromatografia em coluna de sílica usando-se um eluente ternário ($\text{CHCl}_3:\text{MeOH}:\text{i-PrNH}_2$), de forma semelhante àquela descrita na literatura. Uma parte do cyclam não reagiu (30%) e o restante foi monosubstituído pelo grupamento nitrila, dando um rendimento de 68% de um sólido branco. Este ligante foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C e microanálise, sendo que os

resultados foram consistentes com a fórmula proposta. Através dessa metodologia foi possível a obtenção do ligante desejado como um sólido branco e com um bom rendimento.

Quando o sólido, eventualmente, era isolado na forma de um óleo incolor, este era caracterizado na sua forma totalmente protonada, através da adição de HCl 6 mol.L⁻¹ a uma solução etanólica do óleo obtido.

b) 1-(3-aminopropil)-1,4,8,11-tetraazociclotetradecano.

Após a obtenção do (1-propionitril)cyclam, foi feita a redução do grupo nitrila (–CN) para o grupo amina (–NH₂). Usou-se excesso de sódio metálico em butanol (esquema 3),[24] sendo que o excesso de sódio utilizado foi extraído com água sob a forma de íons Na⁺. O ligante 1-(3-aminopropil)cyclam foi recristalizado com clorofórmio e a precipitação foi induzida com a adição de n-hexano. A caracterização, feita através de RMN de ¹³C e espectroscopia vibracional, indicou o desaparecimento do grupo nitrila ($\delta_{\text{C}\equiv\text{N}} = 118$ ppm; $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2249$ cm⁻¹) após a redução. O ligante também foi caracterizado por RMN de ¹H e microanálise, sendo que os resultados foram consistentes com a fórmula proposta.

Esquema 4

VI. 1. 2 - Síntese dos Complexos

VI. 1. 2. 1 – Sínteses dos Complexos com os Ligantes Cyclam e 1-(3-aminopropil)cyclam

As sínteses dos complexos *trans*-[RuCl₂(cyclam)]⁺ e *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl foram feitas seguindo basicamente o mesmo procedimento adotado na literatura, para a síntese do complexo *trans*-[RuCl₂(cyclam)]⁺. [32,43]

Inicialmente foi feita a redução de uma solução etanólica de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com H_2 , até a obtenção de uma solução azul e em seguida o ligante, (cyclam ou 1-(3-aminopropil)cyclam) foi adicionado, sob atmosfera de argônio. Então deixou-se reagir durante 18 h.

Como a purificação dos complexos $\text{trans}[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]^+$ ou $\text{trans}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{2+}$ foi feita em coluna de troca iônica e os complexos foram eluídos da coluna com uma solução ácida (HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{pH} = 1$), o grupo amina do ligante cyclam no complexo $\text{trans}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{2+}$ deve estar protonado, pois seu pK_a é de 7,9 (vide ítem Vi. 6. 1). A fórmula molecular considera a presença de uma molécula de HCl e os valores para análise elementar são consistentes com essa proposta.

Refluxando os complexos $\text{trans}[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]^+$ ou $\text{trans}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{2+}$ em ácido trifluorometanossulfônico (Htfms), o ligante cloreto é substituído pelo ligante tfms.[110] A eliminação de $\text{HCl}_{(\text{g})}$ do sistema reacional, é essencialmente quantitativa e obtém-se os complexos: $\text{trans}[\text{RuCl}(\text{tfms})(\text{cyclam})](\text{tfms})$ e $\text{trans}[\text{RuCl}(\text{tfms})(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})](\text{tfms})_2$, com alto rendimento ($\sim 90\%$). O sistema reacional tem que ser mantido livre de umidade e o composto é estável se guardado em dessecador a vácuo e protegido da luz.

O $\text{trans}[\text{RuCl}(\text{tfms})(\text{cyclam})]^+$, em presença de água, sofre aquação do ligante trifluorometanossulfonato, gerando, assim o aqua complexo desejado, com o rutênio no estado de oxidação (III). A constante de aquação do tfms no complexo $\text{trans}[\text{RuCl}(\text{tfms})(\text{cyclam})]^+$ foi determinada como $k_{\text{aq}} = 6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. [110] Dessa forma é possível sintetizar o $\text{trans}[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})\text{cyclam}]^{2+}$ através de um leve aquecimento ($\sim 50^\circ\text{C}$) de uma solução aquosa do complexo $\text{trans}[\text{RuCl}(\text{tfms})(\text{cyclam})]^+$.

Assim como ocorre para o complexo $\text{trans}[\text{RuCl}(\text{tfms})(\text{cyclam})]^+$, o $\text{trans}[\text{RuCl}(\text{tfms})(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{2+}$, em presença de água, sofre aquação do ligante trifluorometanossulfonato, gerando, assim, o complexo $\text{trans}[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{3+}$.

Portanto, a mesma metodologia usada para sintetizar os complexos com o ligante cyclam foi usada para sintetizar os complexos com o ligante 1-(3-propilamônio)cyclam.

A síntese do composto com o ligante nitrosilo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ foi feita através de dois métodos. O primeiro método já relatado na literatura[85] consiste na reação entre o complexo *trans*-[RuCl(tfms)(cyclam)]⁺ e NO_(g) em meio aquoso. O ligante nitrosilo, quando se coordena ao rutênio provoca uma redução do metal e forma com ele um par bastante estável {Ru^{II}-NO⁺}, que é estabilizado fortemente pela retrodoação (back-bonding) do rutênio para o ligante nitrosilo, já que este tem orbitais de energia e simetria adequadas. A dificuldade desse método está principalmente na montagem da aparelhagem experimental, pois o sistema não deve ter qualquer traço de oxigênio no caminho percorrido pelo óxido nítrico gerado e esse dever ter um fluxo contínuo. Para tanto, o NO_(g) é gerado pela adição de HNO₃ 30 % a fios de cobre, segundo a equação abaixo:

O segundo método de síntese consiste na redução do *trans*-[Ru^{III}Cl(tfms)(cyclam)]⁺, em meio ácido, para formar o *trans*-[Ru^{II}Cl(OH₂)(cyclam)]⁺, que é adicionado a uma solução contendo o íon NO⁺_(aq.), segundo as equações 3 e 4.

O íon NO⁺_(aq.) é obtido através da seguinte sequência de reações:

A síntese do composto *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ foi feita adotando-se o método já relatado na literatura para a síntese do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂. [85] Consiste na reação entre o complexo *trans*-[RuCl(tfms)(cyclam)]⁺¹ e NO_(g) em meio aquoso.

VI. 1. 2. 2 – Sínteses dos Complexos com o Ligante cyclen

O complexo *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl foi sintetizado segundo o método descrito na literatura,[40] usando o *cis*-[RuCl₂(dmsu)₄] como precursor. A vantagem de usar este método é o baixo tempo de síntese, o alto rendimento e a alta pureza do complexo obtido. O resultado de análise elementar é consistente com a fórmula sugerida para o complexo.

A síntese do *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂.2H₂O foi feita seguindo-se o método descrito na literatura para a síntese do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂,[85,111] com algumas modificações. O complexo *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl, em presença de água, sofre aquação do ligante cloreto ($k_{aq.} = 3,64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 25 °C pH 1),[40] gerando o *cis*-[RuCl(OH)(cyclen)]⁺ (pK_a da água coordenada é 3,3).[40]. O *cis*-[RuCl(OH)(cyclen)]⁺, na presença de óxido nítrico, gera o *cis*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺. Entretanto, este complexo sofre uma rápida aquação do cloreto (ver item VI. 3. 2), de forma que o produto final da reação é o *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)]²⁺ (pK_a = 4,5, ver ítem VI. 6. 2)). O nitrosilo complexo foi obtido como um sal de hexafluorofosfato, *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)(NO)](PF₆)₂.2H₂O baseado nos resultados de análise elementar.

Os resultados de espectroscopia de RMN ¹H para este complexo mostraram a ocorrência de uma mistura de espécies. A análise deste sólido através de cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa mostrou a presença de dois picos (figura 1), sugerindo a presença de duas espécies.

VI. 1. 2. 3 – Separação Cromatográfica do Complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂.2H₂O

Pelo fato dos resultados de espectroscopia de RMN ¹H e da análise através de cromatografia líquida, para o complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)]²⁺ terem mostrado a ocorrência de uma mistura de espécies, foi necessária uma nova purificação deste complexo e posterior caracterização das espécies presentes na amostra. A figura 1 mostra o cromatograma para a purificação analítica do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)]²⁺.

Figura 1 – Cromatograma referente a separação analítica das espécies presentes na amostra do complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH}_2)(\text{imcyclen})]^{3+}$.

Como pode ser visto na figura 1, através da técnica de cromatografia líquida de fase reversa foi possível a detecção de duas espécies, com tempos de retenção de 4,64 e 5,57 minutos respectivamente. Pode-se notar que as áreas dos dois picos no cromatograma são praticamente iguais, sugerindo a existência de uma mistura equimolar de duas espécies.

Como já foi relatada na literatura a ocorrência de isômeros conformacionais para complexos de Co(III) do tipo: $cis\text{-}[\text{CoL}_2(\text{cyclen})]^{n+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, NO_2^- , CO_3^{2-}), [121-124] existe a possibilidade dessas duas espécies, que foram detectadas no cromatograma do complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})(\text{imcyclen})]^{2+}$, serem dois isômeros cujas estruturas serão discutidas no item VI 4. 3.

Neste ponto a amostra do complexo foi submetida a uma separação cromatográfica preparativa, visando caracterizar cada uma das duas espécies existentes. A figura 2 mostra o cromatograma referente à separação preparativa das espécies presentes na amostra do complexo $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{imcyclen})]^{2+}$.

Figura 2 – Cromatograma referente à separação preparativa das espécies presentes na amostra do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺.

Da mesma forma como foi observado na cromatografia analítica (figura 1), na cromatografia preparativa (figura 2) também se pode notar que as áreas dos dois picos no cromatograma são praticamente iguais, porém com os tempos de retenções ligeiramente diferentes dos obtidos na cromatografia analítica: 3,56 e 5,37 minutos.

Como a separação dos isômeros foi feita em uma mistura de solução aquosa de CF₃COOH pH = 3,3 e metanol na proporção de 95:5, os espectros eletrônicos dos eluatos (ver figura 53 no item VI. 3 2 b) correspondem aos espectros dos aquacomplexos (vide item V. 3. 2), sendo assim, os produtos isolados foram os isômeros do aquacomplexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(cyclen)]³⁺ (pK_a = 4.5; ver item VI. 6. 2). Já que os ânions presentes em solução eram PF₆⁻ e CF₃COO⁻, o complexo obtido após rotoevaporação completa do solvente, foi isolado como uma mistura desses sais.

Após rotoevaporar as duas frações eluídas até a secura, os sólidos obtidos foram pesados e caracterizados através de técnicas espectroscópicas (UV-vis, IV e RMN ¹H e ¹³C) e eletroquímicas. A espécie eluída com menor tempo de retenção (3,56 min) apresentou

uma massa de 150 mg e foi denominada isômero 1. Já a espécie eluída com maior tempo de retenção (5,37 min) apresentou uma massa de 120 mg e foi denominada isômero 2.

VI. 2 - Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho

VI. 2. 1 - Ligantes

Os espectros infravermelho dos ligantes cyclam, cyclam mono-N-substituídos e cyclen mostram as bandas referentes aos grupamentos $C\equiv N$ e NH dos substituintes, bem como os grupamentos CH_2 do anel macrocíclico. O estiramento na região de 3500 cm^{-1} é referente à presença de água de hidratação, sendo que o resultado de microanálise é consistente com a presença de água apontado pelo espectro infravermelho. As atribuições foram feitas com base no cyclam, no cyclen e nos ligantes semelhantes relatados na literatura.[23,24,26-28,109,125,126] Os espectros de absorção na região do infravermelho, para esses ligantes, são mostrados nas figuras 3 a 6 e as atribuições das principais bandas estão na tabela 1.

Figura 3 – Espectro infravermelho do cyclam em pastilha de KBr.

Figura 4 – Espectro infravermelho do 1-(propionitril)-cyclam dihidratado, em pastilha de KBr.

Figura 5 – Espectro infravermelho do pentahidrocloreto de 1-(3-aminopropil)-cyclam em pastilha de KBr.

Figura 6 – Espectro infravermelho do cyclen em pastilha de KBr.

Tabela 1 - Atribuição das bandas na região do infravermelho para os ligantes sintetizados.

Cyclam	Cyclen	pronicy.2H ₂ O	amprcy.3H ₂ O	Atrib.
3420 cm ⁻¹		3450 cm ⁻¹	3440 cm ⁻¹	ν _{O-H}
2500 - 3000 cm ⁻¹	3130 cm ⁻¹	3260 cm ⁻¹	3200 cm ⁻¹	ν _{N-H}
		2249 cm ⁻¹		ν _{C≡N}
800 - 1500 cm ⁻¹	800 – 1600 cm ⁻¹	800 - 1480 cm ⁻¹	800 - 1400 cm ⁻¹	δ _{C-H} ν _{C-H}

pronicy = 1-(propionitril)cyclam; amprcy = 1-(3-aminopropil)cyclam; * Todos os espectros foram feitos em KBr.

VI. 2. 2 – Complexos com os Ligantes Cyclam e 1-(3- aminopropilcyclam)

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos sintetizados com esses ligantes são mostrados nas figuras 7 a 10 e as atribuições das principais bandas estão nas tabelas 2 e 3.

Figura 7 – Espectro infravermelho do *trans*-[RuCl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl₂.3H₂O em nujol.

Figura 8a – Espectro infravermelho do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em emulsão de nujol.

Figura 8b – Espectro infravermelho do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em emulsão de nujol. Expansão da região 1700 – 2100 cm⁻¹.

Figura 8c – Espectro infravermelho do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em meio aquoso a 10⁻² mol.L⁻¹. Expansão da região 1800 – 2000 cm⁻¹.

Figura 8d – Espectro infravermelho do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em meio acetonitrila a 10⁻² mol.L⁻¹. Expansão da região 1700 – 2100 cm⁻¹.

Figura 9a – Espectro infravermelho do *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ em emulsão de nujol.

Figura 9b – Espectro infravermelho do *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ em emulsão de nujol. Expansão da região 1700 – 2100 cm⁻¹.

Figura 10 – Espectro infravermelho do *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺ em meio aquoso a 10⁻² mol.L⁻¹. Expansão da região 1600 – 2100 cm⁻¹.

Tabela 2 - Atribuição das bandas na região do infravermelho obtidos em emulsão de nujol para os complexos *trans*-[RuCl(L)(cyclam)](X), (L = Cl⁻, tfms, H₂O e NO⁺).

L e X = Cl ⁻	L e X = tfms	L = H ₂ O X = (PF ₆) ₂	L = NO ⁺ X = (PF ₆) ₂	Atribuição
—	—	3400 cm ⁻¹	—	v _{O-H}
3260 cm ⁻¹	3230 cm ⁻¹	3240 cm ⁻¹	3200 cm ⁻¹	v _{N-H}
—	—	—	1875 cm ⁻¹	v _{NO}
800 - 1480 cm ⁻¹	800 - 1480 cm ⁻¹	800 - 1480 cm ⁻¹	800-1400 cm ⁻¹	δ _{C-H}
—	—	—	560 cm ⁻¹	δ _{Ru-NO}
490 cm ⁻¹	480 cm ⁻¹	470 cm ⁻¹	490 cm ⁻¹	v _{Ru-N}

Dados obtidos para os espectros feitos em emulsão de nujol.

Tabela 3 - Atribuição das bandas na região do infravermelho para os complexos *trans*-[RuCl(L)(1-(3-propilamônio)cyclam)](X).nH₂O, (L = Cl⁻, tfms⁻, H₂O e NO⁺).

L e X = Cl ⁻ n = 3	L e X = tfms n = 0	L = H ₂ O X = (PF ₆) ₂ n = 0	L = NO ⁺ X = (PF ₆) ₂ n = 0	Atribuição
3500 cm ⁻¹	—	3500 cm ⁻¹	—	v _{O-H}
3260 cm ⁻¹	3120 cm ⁻¹	3260 cm ⁻¹	3200 cm ⁻¹	v _{N-H}
2600 cm ⁻¹	2580 cm ⁻¹	2600 cm ⁻¹	2600 cm ⁻¹	v _{N-H} ⁺
—	—	—	1863 cm ⁻¹	v _{NO}
800 - 1480 cm ⁻¹	800-1500cm ⁻¹	800 - 1480 cm ⁻¹	800-1400 cm ⁻¹	δ _{C-H}
—	—	—	560 cm ⁻¹	

490 cm ⁻¹	480 cm ⁻¹	490 cm ⁻¹	490 cm ⁻¹	$\delta_{\text{Ru-NO}}$
				$\nu_{\text{Ru-N}}$

Dados obtidos para os espectros feitos em emulsão de nujol.

O espectro vibracional para o *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃, apresenta um leve deslocamento na frequência de estiramento do NO⁺, de 1875 cm⁻¹ para 1863 cm⁻¹ em relação ao *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂, mas de maneira geral eles assemelham-se nas vibrações C-H e N-H do ligante cyclam. Entretanto, o espectro vibracional do complexo com cyclam substituído, apresenta estiramentos $\nu_{\text{N-H}}^+$ em 2600 cm⁻¹ e ν_{CH} em 720 cm⁻¹, do substituinte 3-propilamônio, que estão ausentes no espectro vibracional do complexo com cyclam.

Os espectros vibracionais dos nitrosilos complexos mostram frequências estiramento do óxido nítrico coordenado entre 1800 e 2000 cm⁻¹, compatíveis com o caráter nitrosônio do ligante[63,85,89] (Ru^{II}-NO⁺, sem usar a notação de Enemark-Feltham[127]). Algumas propriedades do óxido nítrico coordenado em aminas de rutênio, *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(NO)]²⁺ foram correlacionadas com a frequência de estiramento ν_{NO} . [63] Uma correlação linear entre esta frequência e o potencial de redução do NO coordenado nestes complexos foi estabelecida.[63] Frequentemente, quando o espectro de infravermelho é feito em pastilha de KBr ou emulsão de nujol, a frequência do estiramento de NO aparece como dois ou mais picos ou com o pico com um ou dois ombros, em frequências próximas. Esse fato foi atribuído ao efeito do estado sólido.[61]

Para os complexos *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ foram obtidos espectros infravermelho em solução e ambos mostram apenas um pico na região de 1850-1950 cm⁻¹, com poucas mudanças na frequência, quando comparados aos espectros obtidos no estado sólido. Este resultado dá suporte à atribuição do efeito do estado sólido para a presença do desdobramento do sinal correspondente à frequência de estiramento do NO, quando o espectro é obtido em KBr ou emulsão de nujol. O complexo com cyclam, *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺, mostra estiramento ν_{NO} em 1881 e 1867 cm⁻¹ em emulsão de nujol (Figura 8b). Em meio aquoso tem-se um único pico em 1899 cm⁻¹ (figura 8c), que está deslocado para 1889 cm⁻¹ em acetonitrila (Figura 8d), indicando uma dependência com o solvente para a frequência do

estiramento ν_{NO} . Certamente, uma melhor relação da frequência de estiramento ν_{NO} com o potencial de redução poderia possivelmente ser estabelecida usando dados de infravermelho em solução e usando o mesmo meio. O complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺ mostra absorções em 1865, 1842 e um ombro em 1880 cm⁻¹ em emulsão de nujol (figura 9b), e um único pico em 1864 cm⁻¹ em solução aquosa (figura 10), já para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(15aneN₄)]²⁺ é relatado um estiramento em 1860 cm⁻¹ em pastilha de KBr.[89]

VI. 2. 3 – Nitrosilo Complexo com o Ligante Imcyclen.

a) Complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)]²⁺ antes da separação dos isômeros.

As figuras 11 e 13 mostram o espectro vibracional para o complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂ antes da separação dos isômeros.

Figura 11 – Espectro infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂ em emulsão de nujol. Antes da separação cromatográfica.

Figura 12 – Espectro infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclyen)](PF₆)₂ em emulsão de nujol Antes da separação cromatográfica. Expansão da região 1700 – 2200 cm⁻¹.

Figura 13 – Espectro infravermelho do *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclyen)]²⁺ em meio aquoso. Antes da separação cromatográfica. Expansão da região 1700 – 2000 cm⁻¹.

O espectro vibracional em meio aquoso para o *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂, apresenta frequência de estiramento do NO⁺ em 1919 em nujol (figura 11) e em 1902 cm⁻¹ em água (figura 13) respectivamente, compatível com o caráter nitrosônio do ligante[63,85,89]. O espectro infravermelho em nujol (figura 11) também mostra um estiramento em 1680 cm⁻¹ (figura 11) que possivelmente pode ser atribuído à vibração de grupos imínicos (vC=N). O grupo imínico presente neste complexo é atribuído a uma desidrogenação oxidativa do ligante cyclen (1,4,7,10-tetraazaciclododecano), formando o ligante imcyclen (1,4,7,10-tetraazaciclododeceno). Observações similares também têm sido relatadas para outros complexos de rutênio com aminas.[38] Este resultado é consistente com a presença de sinais atribuídos a prótons imínicos (HN=C) no espectro de RMN de ¹H e carbonos imínicos no espectro de RMN de ¹³C (vide item VI. 4. 3). Outras bandas no espectro de infravermelho, também importantes são: v_{max} (nujol) = 3260 cm⁻¹ (v_{N-H}); 1480-800 cm⁻¹ (δ_{C-H}); 620 cm⁻¹ (v_{Ru-NO}); 523 cm⁻¹ (δ_{Ru-NO}); 490 cm⁻¹ (v_{Ru-NH}).

Os espectros dos nitrosilos complexos feito no estado sólido (KBr) ou em emulsão de nujol apresentam em alguns casos um desdobramento no estiramento N=O. Como já foi mencionado, este desdobramento foi atribuído a um efeito do estado sólido.[61,62] Como pode ser visto na ampliação da região 1800 – 2000 cm⁻¹ do espectro vibracional do *cis*-[Ru(NO)(OH)(cyclen)](PF₆)₂ em emulsão de nujol (figura 12), há um pico intenso em 1919 cm⁻¹ e dois picos menores em 1855 cm⁻¹; 1830 cm⁻¹, mas quando o espectro é tirado em meio aquoso, aparece apenas um pico muito simétrico em 1902 cm⁻¹. Para o complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂ existe a possibilidade de que os três estiramentos na região de 1800 – 2000 cm⁻¹ do espectro vibracional fossem atribuídos a cada isômero conformacional presentes, entretanto como eles não aparecem quando o espectro é feito em solução, este desdobramento não é por causa dos isômeros.

Os espectros vibracionais da mistura dos isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)]²⁺ em meio aquoso na presença e ausência de cloreto e em vários pH estão mostrados na figura 14.

Figura 14 – Espectro infravermelho da mistura dos isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclex)]²⁺ em meio aquoso na presença e ausência de cloreto e em vários pH. a) Em solução aquosa de HPF₆ 0,1 M; pH 1; b) Em solução aquosa de HPF₆ 10⁻³ M; pH 3; c) Em solução aquosa pH 7; d) Em HCl 6 M.

Para esta mistura de isômeros, o estiramento do NO⁺ coordenado situa-se em 1900 cm⁻¹. Como pode ser observado na figura 14, não há uma alteração significativa no estiramento do NO⁺ coordenado com alteração do pH do meio ou mesmo na presença de cloreto. Isto é explicado pelo fato do ligante na posição *cis* e o NO⁺ não estarem envolvidos com mesmo orbital d do metal, portanto alterando-se o ligante *cis* (Cl⁻, H₂O e OH⁻) com relação ao NO⁺ este não irá provocar mudança perceptível no estiramento.

b) Complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclex)]²⁺ após a separação dos isômeros.

As figuras 15a e 15b mostram os espectros vibracionais dos isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclex)]³⁺ em meio aquoso na região onde aparece o estiramento νNO.

Figura 15a - Espectros vibracionais em meio aquoso dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ a 10⁻² mol.L⁻¹, em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹ pH 1.

Figura 15b - Espectros vibracionais em meio aquoso dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ a 10⁻² mol.L⁻¹, em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹ pH 1. Expansão da região 1700 - 2050 cm⁻¹.

Os espectros IV destes isômeros em meio aquoso mostram uma apreciável diferença de 47 cm⁻¹ no estiramento do NO⁺, com o isômero 1 mostrando o $\nu(\text{NO}^+)$ em 1904 cm⁻¹ e o

isômero 2 em 1857 cm^{-1} . Isso indica que o caráter nitrosônio do ligante seria mais acentuado na espécie 1 do que na espécie 2. Outros estiramentos importantes também observados neste espectro são: em 1100 cm^{-1} associado com a vibração de estiramento assimétrica do PF_6^- ; o estiramento intenso em 1680 cm^{-1} é atribuído à vibração do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) do íon CF_3COO^- ; 1400 , 1200 e 870 cm^{-1} associados com os estiramentos dos grupos metilênicos (C-H) do cyclen; os estiramentos na região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos às frequências vibracionais dos grupos amins (N-H) do cyclen.

O estiramento em 1612 cm^{-1} no espectro vibracional dos isômeros 1 e 2 do *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclen})]^{2+}$ em meio aquoso e ausente no espectro do macrocíclico cyclen sem complexar, é atribuído à vibração $\nu\text{C}=\text{N}$ e também é consistente com a desidrogenação oxidativa do ligante cyclen coordenado, conforme já fora mencionado anteriormente.

VI. 3 - Espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e visível

VI. 3. 1 – Complexos com os Ligantes Cyclam e 1-(3- aminopropilcyclam)

Todos os complexos sintetizados com esses ligantes foram caracterizados por espectroscopia na região do ultravioleta e visível, comparando os dados dos compostos conhecidos com os apresentados na literatura. Os espectros eletrônicos para todos os complexos *trans* sintetizados, estão colocados nas figuras 16 a 22.

Figura 16 - Espectro do *trans*-[RuCl₂(cyclam)]Cl em HCl 0,1 mol.L⁻¹ a $2,88 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

Figura 17 - Espectro do *trans*-[RuCl(OH₂)(cyclam)](PF₆)₂ a $5,5 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em HPF₆ mol.L⁻¹.

Figura 18- Espectro de *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em solução aquosa a $2,7 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

Figura 19 - Espectro de *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em solução aquosa a $2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. Expansão da região de 300 a 700 nm.

Figura 20- Espectro do complexo *trans*-[RuCl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl₂.H₂O em HCl 0,1 mol.L⁻¹, pH = 1, a 3,48x10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Figura 21 - Espectro do *trans*-[RuCl(H₂O)(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺ obtido pela dissolução do composto *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)](tfms)₂ em CF₃COOH 0,1 mol.L⁻¹ a 5,5.10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Figura 22a – Espectro do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ a $3,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, em solução aquosa de HCl 0,1 M, pH 1.

Figura 22b – Espectro do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ a $3,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, em solução aquosa de HCl 0,1 M, pH 1. Ampliação da região 240 – 480 nm.

Os valores e atribuições das bandas presentes nos espectros UV-vis para todos os compostos *trans* sintetizados e complexos análogos estão listados na tabela 4

Tabela 4 - Dados espectroscópicos para os complexos sintetizados e atribuição das transições eletrônicas.

Complexos	$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$	Atribuições	Ref.
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (cyclam)] ⁺ ^a	315	1,2x10 ³	TCLM	[32]
	358	2,6x10 ³	TCLM	
	315	1,2x10 ³		
	358	2,6x10 ³		
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (pramcy)] ²⁺ ^a	316	2.1x10 ³	TCLM	*
	358	3.9x10 ³	TCLM	
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (NH ₃) ₄] ⁺ ^a	331	5x10 ³	TCLM	
	295sh	7x10 ²	TCLM	
<i>trans</i> -[RuCl(OH ₂)cyclam)] ²⁺ ^b	270	3,2x10 ²	CL	*
	326	7,4x10 ²	TCLM + CL	
	358	1x10 ³	TCLM	
<i>trans</i> -[RuCl(OH)(cyclam)] ⁺ ^c	265	-	CL	*
	328	-	TCLM + CL	
	328	-	TCLM	
<i>trans</i> -[Ru(OH ₂) ₂ (cyclam)] ³⁺ ^d	240	-	CL	[53]
	320	-	TCLM + CL	
<i>trans</i> -[Ru(OH)(OH ₂)(cyclam)] ²⁺ ^e	255	-	CL	[53]
	305	4x10 ²	TCLM + CL	
<i>trans</i> -[RuCl(OH ₂)(1-pramcy)] ³⁺ ^b	266	9x10 ²	CL	*
	305	1,5x10 ³	TCLM + CL	
	358	3x10 ³	TCLM	
<i>trans</i> -[RuCl(OH)(1-pramcy)] ²⁺ ^c	256	-	CL	*
	315	-	TCLM + CL	
	356	-	TCLM	
<i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)] ²⁺ ^a	262	2,5x10 ³	TCLM	[85]
	352	1,9x10 ²	CL + TCML	
	435	54	TCML	
	262	2,4x10 ³		*
	352	2x10 ²		
	452	50		
<i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-pramcy)] ³⁺ ^a	272	3.1x10 ³	TCLM	*

360	4×10^2	CL + TCML
455	90	TCML

1-pramecy = 1-(3-propilamônio)cyclam; ^a Em HCl 0,1 mol.L⁻¹; ^b Em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹, pH = 1; ^c Espectro obtido em tampão acetato, pH = 4,5; ^d Em CF₃SO₃H 0,1 mol.L⁻¹, pH = 0. ^e Em tampão fosfato pH = 7.4. ^f; * Neste trabalho; TCLM = Transição de Carga do Ligante para o Metal; TCML = Transição de Carga do Metal para o Ligante.

Os espectros UV-vis dos complexos de Ru(III), [Ru(L)(L')(mac)]ⁿ⁺, são similares aos dos complexos [RuCl₂(en)₂]⁺ e [RuCl₂(NH₃)₄]⁺ e mostram bandas abaixo de 400 nm, muitas das quais são atribuídas a transições de cargas do ligante para o metal (TCLM) e suas posições dependem da natureza dos ligantes L e L', tais como Cl⁻, OH⁻, OH₂.

Os dicloro complexos mostram duas bandas de TCLM, entretanto os cloroaqua e clorohidroxo complexos mostram três bandas. A banda em menor energia é atribuída a uma TCLM, já a origem das outras duas bandas não está muito clara, embora uma delas deve ser também de TCLM. O complexo *trans*-[Ru(OH₂)₂(cyclam)]³⁺ mostra uma absorção em 320 nm com um ombro em 240 nm, em pH 0, que são deslocados para 305 and 255 nm no complexo *trans*-[Ru(OH)(OH₂)(cyclam)]²⁺, em pH 7,4. Complexos análogos de Rh(III), [RhCl₂(cyclam)]⁺, [RhCl(H₂O)(cyclam)]²⁺, [Rh(H₂O)₂(cyclam)]³⁺ mostram bandas de campo ligante (CL) na região de ~400-250 nm [128], com deslocamentos para energias menores, passando-se do *trans* Rh(III) cyclam dicloro para o dihidroxo. Isto também é observado nos complexos de Ru(III). Certamente, é razoável assumir que transições de campo ligante podem estar contribuindo para as absorções nos espectros destes complexos de Ru(III). Portanto, considerando-se que a banda de menor energia nos complexos *trans* Ru(III) não está sendo deslocada, é mais provável que ela seja de TCLM, já as outras duas podem ter características de TCLM com uma contribuição de transição de campo ligante.

As bandas presentes no espectro UV-vis para os complexos *trans*-[RuCl(L)(1-(3-propilamônio)cyclam)]ⁿ⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻) são de energias próximas àquelas presentes no complexo com o ligante cyclam, alterando-se apenas os valores de absortividade molar.

As transições eletrônicas presentes nos espectros UV-vis dos complexos *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺ e *trans*-[Ru(NO)Cl(1-pramcy)]³⁺ foram atribuídas em analogia aos espectros de complexos similares do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₅(L)(NO)]³⁺ (L = py, acpy, isn, pic, Cl⁻, H₂O)[63,129]. Nestes complexos existe uma banda intensa na região de 260-280

nm, atribuídas como uma TCLM de L-Ru. As bandas em 350-360 nm são atribuídas a duas transições, uma transição de campo ligante e outra de transição de carga do metal para o ligante (TCML) $d_{xz,yz}Ru \rightarrow \pi^*NO$. As bandas em 452 e 455 nm são atribuídas à TCML $d_{x^2-y^2}Ru \rightarrow \pi^*NO$. Os espectros calculados por TD-DFT para as aminas de rutênio com ligante nitrosilo indicam a existência de sete a dez transições dependendo do ligante L *trans* ao NO.[129] Embora, apenas três absorções são vistas nos espectros, mais transições podem estar contribuindo para as absorções relacionadas.

VI. 3. 2 – Complexos com os Ligantes Cyclen e Imcyclen.

O espectro eletrônico do *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl, sintetizado neste trabalho, é consistente com o descrito na literatura.[40] As bandas observadas foram caracterizadas em comparação ao espectro deste complexo relatado[40] e ao espectro do *cis*-[RuCl₂(cyclam)]⁺. [34] A banda de menor energia e o ombro (345 nm; logε = 3.45 e 380 nm; logε = 2.89) foram atribuídos a uma transição de carga do ligante para o metal (TCLM) $p_{\pi}(Cl^-) \rightarrow d_{\pi}^*Ru$. [40] O ombro de maior energia (290 nm; logε = 3.50) foi atribuído a uma TCLM $p_{\sigma}(Cl^-) \rightarrow d_{\pi}^*Ru$. [40] Já o complexo *cis*-[RuCl(OH)(cyclen)](BF₄) mostra uma banda (360 nm; logε = 3.65) que foi atribuída a uma TCLM $p_{\pi}(Cl^-) \rightarrow d_{\pi}^*Ru$. [40]

a) Isômeros conformacionais dos complexos *cis*-[Ru(NO)(L)(imcyclen)]²⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻).

As figuras 23 a 25 mostram os espectros eletrônicos dos isômeros conformacionais dos complexos *cis*-[Ru(NO)(L)(imcyclen)]²⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻). A figura 26 mostra o espectro diferencial dos isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺, para visualização dos máximos de absorção. Os espectros eletrônicos do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO)Cl(cyclen)]²⁺ em diferentes pH's e na ausência e presença de cloreto podem ser vistos nas figuras 27 a 34. A tabela 5 mostra os dados espectroscópicos para os isômeros conformacionais dos complexos *cis*-[Ru(NO)(L)(imcyclen)]²⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻).

Figura 23 - Espectros eletrônicos dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺ a $1,6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (isômero 1) e $1,7 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (isômero 2), em HCl 6 mol.L⁻¹. 1 = isômero 1; 2 = isômero 2.

Figura 24 - Espectros eletrônicos dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ a $1,50 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (isômero 1) e $1,61 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (isômero 2), na mistura tampão acetato/metanol (95:5), pH = 3,3. 1 = isômero 1; 2 = isômero 2.

Figura 25 - Espectros eletrônicos dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)]²⁺ a $1,2 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (isômero 1) e $1,1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (isômero 2), na mistura Água:Metanol (95:5), pH = 6, ajustado com NaOH. 1 = isômero 1; 2 = isômero 2.

Figura 26 - Espectros eletrônicos diferenciais dos dois isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ a $1,50 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (isômero 1) e $1,55 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ (isômero 2), em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹ pH 1. 1 = isômero 1; 2 = isômero 2.

Figura 27 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺ a $1,1 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, em acetonitrila.

Figura 28 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺ a $5,9 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, em acetonitrila. Ampliação da região de 400 – 800 nm.

Figura 29 - Espectro eletrônico complexo $cis-syn-syn-[Ru(NO)(OH_2)Cl(imcyclen)]^{3+}$ a $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, em HPF_6 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; pH 1.

Figura 30 - Espectro do complexo $cis-syn-syn-[Ru(NO)(OH_2)(imcyclen)]^{3+}$ a $1,4 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, em HPF_6 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; pH 1. Ampliação da região de 400 – 800 nm.

Figura 31 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)]²⁺ a $9,55 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em tampão fosfato pH 6.

Figura 32 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺ a $1,7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, em NaCl 6 mol.L^{-1} ; pH = 6.

Figura 33 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO₂)(OH)(imcyclen)] a $8,2 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, em tampão borato, pH 12.

Figura 34 - Espectro eletrônico do complexo *cis-syn-syn*-[Ru(NO₂)(OH)(imcyclen)] a $7,8 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, em solução de NaOH pH 12.

Tabela 5 - Dados espectroscópicos para os isômeros dos complexos *cis*-[Ru(NO)(L)(imcyclen)]²⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻).

Complexo	λ (nm)	ϵ (M ⁻¹ .cm ⁻¹)
<i>cis-syn-syn</i> -[Ru(NO)Cl(imcyclen)] ²⁺ ^a	361	290
	463	60
<i>cis-syn-anti</i> -[Ru(NO)Cl(imcyclen)] ²⁺ ^a	358	280
	460	70
<i>cis-syn-syn</i> -[Ru(NO)Cl(imcyclen)] ²⁺ ^b	361	290
	463	60
<i>cis-syn-anti</i> -[Ru(NO)Cl(imcyclen)] ²⁺ ^b	358	280
	460	70
<i>cis-syn-syn</i> -[Ru(NO)(OH ₂)(imcyclen)] ²⁺ ^c	350	290
	460	53
<i>cis-syn-anti</i> -[Ru(NO)(OH ₂)(imcyclen)] ²⁺ ^c	344	270
	458	43
<i>cis-syn-syn</i> -[Ru(NO)(OH)(imcyclen)] ²⁺ ^d	294om.	680
	344om.	330
	464	350
<i>cis-syn-anti</i> -[Ru(NO)(OH)Cl(imcyclen)] ²⁺ ^d	290om.	600
	340om.	280
	460	300
<i>cis-syn-syn</i> -[Ru(NO ₂)(OH)(imcyclen)] ^e	300	1300
	469	1100
<i>cis-syn-anti</i> -[Ru(NO ₂)(OH)(imcyclen)] ^e	300	1300
	469	1100

om. = ombro; ^a Em HCl 6 mol.L⁻¹; ^b Em KCl 6 mol.L⁻¹, pH 6; ^c Em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹, pH = 1; ^d Em tampão acetato, pH = 6. ^e Em NaOH, pH = 12.

As transições eletrônicas presentes nos espectros UV-vis dos isômeros conformacionais dos complexos *cis*-[Ru(NO)(L)(imcyclen)]²⁺ (L = Cl⁻, H₂O, OH⁻), foram

atribuídas em comparação aos complexos *trans*. [63,129] Nos nitrosilos complexos *cis* há uma banda em torno de 360 nm atribuída a duas transições, uma transição de campo ligante (CL) somada a uma TCML $d_{xz,yz}Ru \rightarrow \pi^*NO$. As bandas em ~460 nm são atribuídas a uma TCML $d_{x^2-y^2}Ru \rightarrow \pi^*NO$. Os espectros UV-vis dos isômeros são ligeiramente diferentes, entretanto as atribuições das transições eletrônicas são as mesmas.

Como pode ser observado nas figuras 23 a 34 e na tabela 5, o espectro eletrônico dos isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺, são dependentes da concentração de cloreto e do pH.

Para o isômero *cis-syn-syn*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺, dissolvido em solução de HCl 6 mol.L⁻¹, o espectro eletrônico mostra bandas em 361 e 463 nm (figura 23) que não são alteradas com a mudança de pH. Quando o espectro é feito na ausência de cloreto e pH 3,3 (figura 24) ou pH 1 (figuras 29 e 30) as bandas aparecem em 350 e 460 nm, mas com adição de cloreto o espectro com bandas em 361 e 463 nm é regenerado no tempo da mistura. Esta alteração espectral foi atribuída a uma rápida aquação do cloreto que ocorre no tempo da mistura (equação 1). Essa proposta é sustentada quando o espectro do *cis-syn-syn*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺ é feito em meio não aquoso (acetonitrila), que mostra bandas em 360 nm e 484 nm (figuras 27 e 28).

Para o isômero *cis-syn-syn*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)]²⁺, o espectro eletrônico obtido em pH 3,3 ou pH 1 e na ausência de cloreto (figuras 24, 29 e 30) mostra bandas em 350 e 460 nm. Aumentando-se o pH ocorre a diminuição na intensidade da banda em 350 nm e o aumento de intensidade de uma banda em 464 nm, além do aparecimento de dois ombros em 344 e 294 nm (figura 25). Esta mudança espectral, na faixa de 0 < pH < 7 é reversível com acidificação/basificação e foi atribuída a um processo de protonação e desprotonação da água coordenada (equação 2).

Os dois isômeros mostram o mesmo comportamento espectral com a variação do pH e com base nesta alteração espectral foi possível determinar os pKa's dos aquacomplexos *cis-syn-syn*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]⁺ e *cis-syn-anti*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]⁺ (ver item VI. 6. 2).

Como já foi dito, o espectro eletrônico (figura 25) em pH 6, na ausência de cloreto mostra uma banda em 464 nm e dois ombros em 344 e 294 nm. Aumentando-se o pH ocorre o aumento de intensidade da banda em 464 nm e o aparecimento de outra banda em 300 nm, cujos ε estão na ordem de 10³ (figuras 31 e 32). Essa segunda alteração espectral, que está na faixa de 10 < pH < 12, também é reversível e é atribuída ao ataque nucleofílico do grupo hidróxido (OH⁻) ao NO⁺ coordenado como já foi observado em vários nitrosilos complexos de rutênio (equação 3).[63,130]

Com base nas alterações espectrais destes isômeros em função do pH, foi possível determinar o pKa da água coordenada em cada um dos isômeros (ver item VI. 6. 2).

VI. 4 – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ¹H e ¹³C

VI. 4. 1 - Ligantes

Os espectros ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C para o composto 1-(propionitril)cyclam estão mostrados nas figuras 35 a 37. A tabela inserida na figura 35 indica o número de hidrogênios correspondente para cada sinal.

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDC13 u.t. 35	Date	27/03/2002, 12:00:00
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	1H	Original Points Count	32768
Temperature (grad C)	0.000			Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	8278.15

Figura 35 – Espectro de RMN ^1H do 1-(propionitril)cyclam em CDCl_3 , usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico de CHCl_3 em 7,22 ppm.

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CDC13 u.t. 35	Date	27/03/2002, 12:00:00
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Original Points Count	32768
Temperature (grad C)	0.000			Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	23980.81

Figura 36 – Espectro RMN de ^{13}C do 1-(propionitril)cyclam em CDCl_3 , usando-se como referência para os deslocamentos químico o pico de CDCl_3 em 77 ppm.

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CDCIS u et 35	Date	27/03/2002 12:00:00
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	13C	Original Points Count	32768
Temperature (°rad C)	0.000			Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	23980.81

Figura 37 – Ampliação da região de 46,5 a 55,5 ppm no espectro RMN de ^{13}C do 1-(propionitril)cyclam em CDCl_3 , usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico de CHCl_3 em 77 ppm

Os valores das integrações dos sinais no RMN de ^1H , foram consistentes com o número de hidrogênios existentes na molécula, bem como o número de sinais no RMN de ^{13}C , com o número de carbonos existentes na molécula. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C deste composto mostraram-se idênticos aos relatados.[109] As atribuições dos sinais foram feitas com base nos dados da literatura e estão colocadas abaixo.

RMN ^1H : $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ (CDCl_3) = 1,65 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,71 (2H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2,43 (3H, m, NH); 2,49 (6H, m); 2,60 (6H, m); 2,67 (8H, m).

RMN ^{13}C : $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$ (CDCl_3) 15,26 (CH_2CN); 26,10 e 28,52 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 46,50; 47,01; 47,50; 47,90; 48,30; 49,82; 51,50; 52,36 e 54,15 (CH_2N); 118,20 (CN).

Os espectros ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C para o composto 1-(3-aminopropil)cyclam estão mostrados nas figuras 38 a 40. A tabela inserida na figura 38 indica o número de hidrogênios correspondente para cada sinal.

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CDCl3 u.t. 18	Date	18/04/2002 12:00:00
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Original Points Count	32768
Temperature (grad C)	0.000			Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	8278.15

Figura 38 - Espectro RMN ^1H do 1-(3-aminopropil)cyclam em CDCl_3 , usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico de CHCl_3 em 7,22 ppm.

Acquisition Time (sec)	1.3564	Comment	C13CPD CDCl3 u.t. 3	Date	10/04/2002 12:00:00
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	^{13}C	Original Points Count	32768
Temperature (grad C)	0.000			Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	23980.81

Figura 39 - Espectro RMN ^{13}C do 1-(3-aminopropil)cyclam em CDCl_3 , usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico de CDCl_3 em 77 ppm.

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CDCIS u.t 3	Date	10/04/2002 12:00:00
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	13C	Original Points Count	32768
Temperature (°C)	0.000			Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	23980.81

Figura 40 - Ampliação da região de 47 a 56 ppm no espectro RMN ^{13}C do 1-(3-aminopropil)cyclam em CDCl_3 , usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico de CDCl_3 em 77 ppm.

Os valores das integrações dos sinais no RMN de ^1H , foram consistentes com o número de hidrogênios existentes na molécula, bem como o número de sinais no RMN de ^{13}C , com o número de carbonos existentes na molécula. Como o composto 1-(3-aminopropil)cyclam ainda não havia sido relatado, a atribuição dos sinais nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C , foi feita por comparação com os dados de espécies semelhantes relatadas na literatura.[24,27,28,109,131] As atribuições dos sinais estão colocadas abaixo.

RMN ^1H : $\delta_{\text{H}}/\text{ppm}$ (CDCl_3) = 1,66 (6H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 2,44 (5H, m, NH); 2,62 (12H, m); 2,68 (8H, m).

RMN ^{13}C : $\delta_{\text{C}}/\text{ppm}$ (CDCl_3): 26,28; 26,65 e 29,27 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 47,72; 48,30; 48,47; 48,66; 48,82; 50,97; 51,59; 52,96; 54,40 e 55,21 (CH_2N).

VI. 4. 2 – Nitrosilos Complexos com os Ligantes Cyclam e 1-(3- aminopropilcyclam)

Para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂, foram obtidos os espectros de RMN de ¹H e ¹³C visando fazer uma comparação com os RMN deste complexo quando encapsulado em sílica gel. Os espectros podem ser vistos na figura 41 e 42.

Figura 41 – Espectro RMN ¹H para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em CD₃CN, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico da acetonitrila em 1.94 ppm..

C13CPD CD3CN u et 25						
Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CD3CN u et 25	Date	16/04/2002 12:00:00	
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	13C	Original Points Count	32768	Points Count
Temperature (K)	0.0000				32768	Sweep Width (Hz)
						23980.81

Figura 42 – Espectro RMN ^{13}C para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em CD₃CN, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico da nitrila em 118,36 ppm.

O espectro de RMN ^1H do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ foi idêntico ao da literatura,[85] com sinais na região de 1,5 a 3,5 ppm, atribuídos aos 20 hidrogênios dos prótons alifáticos (-CH) do ligante cyclam e dois sinais na região de 5 a 7 ppm, atribuídos aos quatro hidrogênios amínicos (-NH). Assim o espectro indicou a presença de uma única espécie nessas condições. O espectro de RMN ^{13}C também foi idêntico ao da literatura[85] e apresenta apenas sinais na região de 25 a 70 ppm referentes aos carbonos dos grupamentos -CH₂ presentes no ligante macrocíclico cyclam.

Para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ foi feito um estudo de RMN ^1H em solventes diferentes, para atribuição dos sinais dos prótons ligados aos nitrogênios do cyclam e do substituinte amina. Também foi obtido o espectro de RMN ^{13}C em acetonitrila. Os dados foram comparados com os RMN do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ relatados na literatura,[85] bem como para o complexo *trans*-[RuCl(cyclam)(4-acpy)](BF₄)₂. [54] Os espectros são mostrados nas figuras 43 a 45

Figura 43 – Espectro de RMN ^1H para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ em CD₃CN, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico da CD₂HCN: quintuplete em 1.94 ppm.

Acquisition Time (sec)	1.3664	Comment	C13CPD CD3CN u et 45	Date	05/06/2001 12:00:00
Frequency (MHz)	100.61	Nucleus	¹³ C	Original Points Count	32768
Temperature (grad C)	0.000			Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	23980.81

Figura 44 – Espectro RMN ¹³C para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ em CD₃CN, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico da CD₂HCN: septupletto em 1,24 ppm e 117,04 ppm.

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON D2O u et 28		Date	25/04/2002 12:00:00	
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	1H	Original Points Count	32768	Points Count	32768
Temperature (grad C)	0.000					Sweep Width (Hz)	8278.15

Figura 45 – Espectro RMN ^1H para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ em D₂O, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico da água: 4.70 ppm.

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C do complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(1-(3-propilamonio)cyclam)]³⁺ foram consistentes com a presença do grupo 3-propilamônio (- (CH₂)₃NH₃⁺) ligado ao cyclam. Os deslocamentos químicos no espectro de RMN de ^1H NMR na região de 5 a 7,5 ppm podem ser atribuídos aos átomos de hidrogênio ligados aos nitrogênios do cyclam e do substituinte 3-propilamônio.

O RMN de ^1H do complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)]²⁺ na região de 5 a 7,5 ppm, cujos sinais nesta região são atribuídos aos hidrogênios amínicos (-NH), é relativamente simples, em virtude da simetria relativamente alta do ligante cyclam neste complexo de geometria *trans*. [85] O espectro de RMN de ^1H do *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)]²⁺ em acetonitrila-*d*₃ mostra apenas dois sinais de quatro prótons NH do cyclam (δ = 5,12 ppm e δ = 5,66 ppm), com relação de intensidades de 2:2 (figura 41). Já o espectro de RMN ^1H em acetonitrila-*d*₃ do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ mostra

três sinais de NH com relações de intensidade de 3:1:2 (figura 43). O sinal em $\delta = 5.36$ ppm (3H) é atribuído aos hidrogênios ligados ao nitrogênio do substituinte 3-propilamônio, já os sinais em $\delta = 6.06$ ppm (1H) e $\delta = 6.26$ ppm (2H) são atribuídos aos hidrogênios ligados aos nitrogênios do anel do cyclam. Esses sinais não aparecem no RMN ^1H em água deuterada devido à troca do hidrogênio por deutério. Os valores das integrações para os hidrogênios metilênicos ($-\text{CH}_2$) são consistentes com o número de 26 hidrogênios existentes na molécula.

O espectro de RMN ^{13}C em acetonitrila- d_3 mostra onze sinais na região alifática devido ao anel do cyclam e dos grupos $-\text{CH}_2$ da ramificação amina. Dessa forma foi possível determinar a estrutura do complexo em solução, que é mostrado na figura 46. Essa estrutura em solução também ocorre com *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$, [85] *trans*- $[\text{RuCl}(\text{cyclam})(4\text{-acpy})](\text{BF}_4)_2$ [54] e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]\text{Br}$. [32] Nas tabelas 6 e 7 estão as atribuições dos sinais dos RMN ^1H e ^{13}C em acetonitrila e água deuterada.

Tabela 6 - Dados de RMN de ^1H para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃.

Atribuição	δ/ppm em CD ₃ CN	δ/ppm em D ₂ O
a	1.86 (m)	1.61 (q)
a', h	1.86 (m)	1.88 (q)
b	2.15; 2,26 (d); (s)	2.12 (d)
b', h'	2.26; 2.37 (s); (d)	2.32 (d)
c', e, g	2,66-2,78 (m)	2.72 (m)
e', g', i	2.78-2.97 (m)	2.96 (t)
c	3.07 (t)	3.08 (t)
d, i'	3.29 (d)	3.22 (d)
f'	3.45 (d)	3.37 (d)
d', f	3.55 (dd)	3.54 (dd)

m = multipeto; d = dubleto; t = tripleto; q = quarteto; dd = duplo dubleto.

Tabela 7 - Dados de RMN de ^{13}C para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃.

Atribuição	δ/ppm
6	29,89
13	30,05
16	30,23
7, 5	50,48
9, 3	51,20
12	53,27
14	53,50
15	53,82
10	54,39
2	56,10
17	56,54

Figura 46 – Estrutura em solução de *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ obtido dos dados de RMN de ¹H e ¹³C.

VI. 4. 3 – Nitrosilo Complexo com o Ligante Cyclen

a) Complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclyen)]³⁺ antes da separação dos isômeros.

O complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclyen)](PF₆)₂.3H₂O cuja análise elementar é consistente com a formulação proposta foi submetido a medidas de RMN de ¹H, visando caracterizar sua estrutura em solução. O espectro está mostrado nas figuras 46 e 47.

Os espectros RMN de ¹H em DMSO-d₆ e acetonitrila-d₃ mostram o mesmo perfil, mudando-se apenas alguns valores nos deslocamentos químicos. Dessa forma está mostrado apenas o espectro obtido em DMSO-d₆.

PROTON CD3CN u et 37					
Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CD3CN u et 37	Date	06/04/2003 18:27:00
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Original Points	Count 32768
Temperature (Grad C)	0.000			Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	8278.15

Figura 46 – Espectro RMN ¹H para a mistura dos isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)Cl(imcyclen)]³⁺ em DMSO-d₆, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico do DMSO: 2,50 ppm.

PROTON CD3CN u et 37					
Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON CD3CN u et 37	Date	06/04/2003 18:27:00
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Original Points	Count 32768
Temperature (Grad C)	0.000			Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	8278.15

Figura 47 – Espectro RMN ¹H para a mistura dos isômeros do complexo *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ em DMSO-d₆, usando-se como referência para os deslocamentos químicos o pico do DMSO: 2,50 ppm. Ampliação da região 5,6 a 6,6 ppm

O espectro de RMN de ^1H do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH}_2)(\text{imcyclen})]^{3+}$ mostra, além do multiplete devido aos prótons dos grupos CH_2 do cyclen entre 1,5 e 4 ppm (28H), seis picos de áreas iguais, $\text{DMSO-d}_6[\text{acetonitrila-d}_3]$: 6,98[5,95] ppm (1H); 7,01[5,97] ppm (1H); 7,12 ppm (1H); 7,14 ppm (1H); 7,26[6,22] ppm (1H); 7,28 ppm (1H); que foram atribuídos aos prótons dos grupos aminas do ligante cyclen, e sinais em 7,9 e 8,6 ppm (DMSO-d_6), os quais foram atribuídos a prótons imínicos ($\text{C}=\text{NH}$)(fig. 47). Os grupos imínicos presentes neste complexo são atribuídos a uma desidrogenação oxidativa do ligante cyclen e este resultado é consistente com o estiramento em 1612 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) no espectro vibracional.

Os resultados de RMN ^1H obtidos são consistentes com a existência de isômeros na amostra do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{imcyclen})]^{2+}$. A ocorrência de isômeros conformacionais já foi relatada na literatura para complexos de Co(III) do tipo: $\text{cis-}[\text{CoL}_2(\text{cyclen})]^{n+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{NO}_2^-, \text{CO}_3^{2-}$).[121-124] A diferença dos isômeros reside na posição dos hidrogênios ligados aos nitrogênios equatoriais do cyclen. O isômero $\text{cis-}(\text{syn-syn})\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclen})]^{2+}$ tem os hidrogênios direcionados para os ligantes equatoriais (NO e Cl^-), já o isômero $\text{cis-}(\text{syn-anti})\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclen})]^{2+}$ apresenta um dos hidrogênios apontando na direção oposta. Outro isômero possível seria o $\text{cis-}(\text{anti-anti})\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclen})]^{2+}$ o qual teria os hidrogênios em direção oposta aos ligantes equatoriais (NO e Cl^-). A existência de pelo menos dois isômeros conformacionais já foi mostrada na purificação cromatográfica deste complexo discutida no item VI. 1. 2. 3.

b) Complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH}_2)(\text{imcyclen})]^{3+}$ após a separação dos isômeros.

Foram obtidos os espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos isômeros 1 e 2 do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH}_2)(\text{imcyclen})]^{3+}$ separadamente. Na figura 48 está mostrado o RMN ^1H do isômero 1, o espectro RMN ^1H para o isômero 2 apresenta o mesmo perfil, mudando-se apenas os deslocamentos químicos, por isso não está mostrado.

Acquisition Time (sec)	3.9584	Comment	PROTON DMSO u et 16	Date	28/04/2003 04:50:00
Frequency (MHz)	400.13	Nucleus	¹ H	Original Points Count	32768
Temperature (grad C)	0.000			Points Count	32768
				Sweep Width (Hz)	8278.15

Figura 48 – Espectro RMN ^1H para o isômero 1 do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{OH}_2)(\text{cyclen})]^{3+}$ em DMSO-d_6 , usando-se como referência para os deslocamentos químico o pico do DMSO: 2,50 ppm.

O espectro de RMN de ^1H do isômero 1 do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH}_2)(\text{cyclen})]^{3+}$ em DMSO-d_6 (figura 48) mostra além do multipletto devido aos prótons dos grupos CH_2 do cyclen entre 4 – 5 ppm (14H), três picos de áreas iguais em: 7,01 ppm (1H), 7,14 ppm (1H), 7,28 ppm (1H), que foram atribuídos aos prótons dos grupos amins do ligante cyclen (figura 11) e um tripleto 8,1 ppm (1H) que foi atribuído ao próton imínico ($\text{CH}=\text{N}$). O grupo imínico presente neste complexo é atribuído a uma desidrogenação oxidativa do ligante cyclen e este resultado é consistente com o estiramento em 1612 cm^{-1} no espectro vibracional. Este isômero foi caracterizado como $\text{cis-syn-syn-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH}_2)(\text{cyclen})]^{3+}$ e tem os dois hidrogênios ligados aos nitrogênios equatoriais do cyclen, direcionados para os ligantes equatoriais (NO e H_2O) (ver figura 49).[122]

Da mesma forma que foi discutido anteriormente, o espectro de RMN de ^1H do isômero 2 do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH}_2)(\text{cyclen})]^{3+}$ em DMSO-d_6 mostra além do

multiplete devido aos prótons dos grupos CH₂ do cyclen entre 4 – 5 ppm (14H), três picos de áreas iguais em: 6,98 ppm (1H), 7,12 ppm (1H), 7,26 ppm (1H), que foram atribuídos aos prótons dos grupos aminas do ligante cyclen e um sinal em 8,6 ppm (1H) que foi atribuído ao próton imínico (N=CH). O grupo imínico presente neste complexo também é atribuído a uma desidrogenação oxidativa do ligante cyclen e este resultado é consistente com o estiramento em 1612 cm⁻¹ no espectro vibracional. Este isômero foi caracterizado como *cis-syn-anti*-[Ru(NO)(OH₂)(cyclen)]³⁺ e apresenta um dos hidrogênios ligado ao nitrogênio equatorial do cyclen apontando na direção oposta do ligante equatorial (NO e H₂O) e o outro hidrogênio apontando na mesma direção(ver figura 50).[122]

Figura 49 – Estrutura do isômero *cis-syn-syn*-[Ru(NO)(OH)(cyclen)]²⁺.

Figura 50 – Estrutura do isômero *cis-syn-anti*-[Ru(NO)(OH)(cyclen)]²⁺.

VI. 5 – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

Todos os nitrosilos complexos sintetizados: *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺; *cis-syn-syn*-[Ru(NO)Cl(cyclen)]²⁺ e *cis-syn-anti*-[Ru(NO)Cl(cyclen)]²⁺ não apresentaram sinal no espectro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Esses dados indicam o forte caráter nitrosonium (NO⁺) do NO coordenado, e que estes compostos podem ser representados por [Ru^{II}-NO⁺].[127] Outras evidências espectroscópicas (RMN, UV-vis e IV) também sustentaram esta proposição.

VI. 6 – Reatividade Química

VI. 6. 1 – pKa's dos Complexos *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru^{III}Cl(H₂O)(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃

O *trans*-[RuCl(OH₂)cyclam)]²⁺ possui um valor de pKa referente à protonação/desprotonação da água coordenada, já o *trans*-[RuCl(OH₂)(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺ apresenta dois valores de pKa: o primeiro corresponde à protonação/desprotonação da água e o segundo é para a protonação/desprotonação do grupamento propilamina ligada ao cyclam, sendo que esses processos ocorrem para ambos os complexos de Ru(III) e Ru(II). As equações 1 a 3, mostram as reações envolvidas para os complexos com cyclam e 1-(3-propilamônio)cyclam.

pr = propil

A figura 51a ilustra o espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)](PF₆)₂ em dois valores de pH. As figuras 51b e 52 são a curvas de titulação para a determinação dos pKa's dos complexos *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃.

Figura 51a - Espectros eletrônicos do *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)](PF₆)₂ a 2×10^{-3} mol.L⁻¹, em dois valores de pH. Linha sólida (pH = 0,5); Linha pontilhada (pH = 4,85).

Figura 51b - Gráfico de λ_{max} X pH para determinação do pK_a do *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)](PF₆)₂.

Figura 52 - Gráfico de λ_{max} . X pH para determinação do pK_a do $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})](\text{PF}_6)_3$.

O pK_a da água coordenada nos complexos $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ e $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})](\text{PF}_6)$ foram determinado através de titulação espectrofotométrica. Os valores determinados estão colocados na tabela 8, assim como valores para outros complexos com aminas.

Tabela 8 – Valores de pK_a para amim complexo de $\text{Ru}(\text{III})$.

Complexo	PK_a	Ref
$\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})]^{2+}$	3,3	a
$\text{Trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{3+}$	3,1	a
$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$	4,2	[132]
$\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]^{2+}$	4,1	[132]

^aNeste trabalho.

O valor de $\text{pK}_a = 3,3$ para o complexo $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ e $\text{pK}_a = 3,1$ para $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})](\text{PF}_6)$ são muito próximos, já que estas espécies são muito parecidas. Entretanto esses valores de pK_a são menores que

aqueles das aminas *trans*-[RuCl(NH₃)₄(OH₂)]³⁺ (pKa = 4,1)[132] e [Ru(NH₃)₅(H₂O)]³⁺ (pKa = 4.2),[132] indicando que o cyclam torna o Ru(III) mais ácido que as aminas. Esta acidez maior é também observada no *trans*-[Ru^{III}(cyclam)Cl₂]⁺, cujo pKa para desprotonação de um hidrogênio ligado ao nitrogênio cyclam é de ~7.9,[39] sendo 5 ordens de grandeza menor que no complexo [Ru(NH₃)₆]³⁺ (pKa = 13.1).[133] Consistentemente com a troca de um cloreto por uma água, o complexo *trans*-[Ru^{III}(cyclam)(H₂O)₂]²⁺ apresenta o pKa de 1.1.[53]

Como já foi mencionado, o *trans*-[RuCl(H₂O)(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺ apresenta além do processo de protonação/desprotonação da água, outro processo referente à protonação/desprotonação do grupamento amina ligada ao cyclam. Os pKas do grupo propilamônio nos complexos *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ e *trans*-[Ru^{III}Cl(OH)(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ foram determinados por titulação potenciométrica (esquema 9b). Os valores de pKas 7,6 e 7,8 para o dicloro e clorohidroxos complexos, respectivamente, estão próximos dos valores relatados para a amina livre pKa = 9,3,[24] e também próximos dos valores de pKas do propilamônio em complexos parecidos de [Ni(1-(3-propilamônio)isocyclam)](ClO₄)₂ (pKa = 9.1)[24] e [Cu(1-(3-propilamônio)isocyclam)](ClO₄)₂ (pKa = 7.9)[24] (isocyclam = 1,4,7,11-tetraazaciclotetradecano).

VI. 6. 2 – pKa's dos Isômeros do Complexo *cis* -[Ru^{II}(NO⁺)(OH₂)(cyclen)]³⁺.

As figuras 53 e 54 ilustram as alterações espectrais do complexo *cis-syn-syn*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH₂)(cyclen)]³⁺ (isômero 1) em função do pH e a curva para determinação do pKa, respectivamente. Os gráficos para o isômero *cis-syn-anti*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH₂)(cyclen)]³⁺ (isômero 2) apresentam o mesmo perfil, por isso não estão colocados. As equações 4 e 5 mostram as reações envolvidas para ambos os isômeros.

Figura 53 - Espectros eletrônicos do isômero *cis-syn-syn*- $[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(cyclen)]^{3+}$ a $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, em vários pH.

Figura 54 - Gráfico de pH x $\log[(A - A_{\min.})/(A_{\max.} - A)]$ para determinação do pK_a do isômero *cis-syn-syn*- $[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(cyclen)]^{3+}$.

O pK_a da água coordenada nos isômeros *cis-syn-syn*- $[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(cyclen)]^{3+}$ e *cis-syn-anti*- $[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(cyclen)]^{3+}$ foram determinados através de titulação espectrofotométrica. O valor determinado do $pK_a = 4,5$ para o isômero *cis-syn-syn*- $[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(cyclen)]^{3+}$ e $pK_a = 4,6$ para o isômero *cis-syn-anti*- $[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(cyclen)]^{3+}$ são semelhantes, como esperado. Eles são apenas uma ordem de grandeza maiores que o pK_a do complexo *cis*- $[Ru^{III}Cl(OH_2)(cyclen)]^{2+}$ ($pK_a = 3,3$)[40] mas estes complexos são muito mais ácidos que o correspondente *cis*- $[Ru^{II}(OH_2)_2(cyclen)]^{2+}$ ($pK_a > 12$).[40] O efeito no aumento da acidez é consistente com o alto poder π -aceptor e baixo poder σ -doador do ligante NO^+ . A troca de uma molécula de água pelo NO^+ torna o Ru^{II} tão ácido quanto o Ru^{III} . Por outro lado, os valores dos pK_a 's para os complexos *cis-syn-syn*- $[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(cyclen)]^{3+}$ e *cis-syn-anti*- $[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(cyclen)]^{3+}$ são maiores que o $pK_a = 3,1$ dos complexos *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(cyclam)]^{2+}$ [85] e *trans*- $[Ru^{II}(NH_3)_4(NO^+)(OH_2)]^{3+}$,[60] já que nestes casos o ligante aqua coordenado está na posição *trans* ao NO e estes ligantes estão envolvidos com o mesmo orbital (dz^2) do rutênio.

VI. 6. 3 – Cinética e Termodinâmica da Aquação do Cl⁻ em *trans*-[RuCl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺

O espectro na região do UV-vis do composto *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ em solução aquosa com pH = 1,0 apresenta um decréscimo da absorbância em 358 nm com concomitante aumento de uma banda em 305 nm (figura 55), sendo que essa mudança espectral é regenerada pela adição de HCl concentrado. Dissolvendo-se o composto *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ em solução aquosa de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ não é observada qualquer alteração espectral até um período de 12 h. Assim este processo foi atribuído a aquação do cloreto ligado ao Ru(III) neste complexo, como descrito na equação 6.

A cinética de aquação do cloreto em pH 1,0 foi monitorada espectrofotometricamente usando o decréscimo da absorbância em 358 nm (figura 55). Os estudos foram feitos usando 1,0 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹ do complexo em solução aquosa de 0,1 mol.L⁻¹ de CF₃SO₃H/CF₃SO₃Na, pH 1,0 e força iônica 0,1 mol.L⁻¹. O compartimento da cela foi termostatizado na faixa de 25,0 a 40,0 ± 0,2 °C. As constantes de velocidade de pseudo primeira ordem (k_{obs}) foram determinadas pelas inclinações das curvas ln(A_∞ - A_t) x t (figura 57), obtidas através dos espectros sucessivos e das curvas cinéticas (figura 56), em várias temperaturas, como mostrado na tabela 9.

Figura 55 – Alteração espectral de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1\text{-(3-propilamônio)cyclam})]^{2+}$ em uma solução de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $\text{pH} = 1,0$; $\mu = 1,0$ e $T = 25^\circ\text{C}$).

As figuras 56 e 57 mostram as curva cinéticas para aquação do cloreto em $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1\text{-(3-propilamônio)cyclam})]^{2+}$.

Figura 56 – Curva cinética para aquação do cloreto em $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1\text{-}(3\text{-propilamônio)cyclam})]^{2+}$ $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 57 – $\ln(A_\infty - A_t) \times t$ para aquação do cloreto em $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1\text{-}(3\text{-propilamônio)cyclam})]^{2+}$ $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

Tabela 9 - Valores de k_{obs} para substituição do Cl^- por H_2O em $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{2+}$.

Temperatura (± 0.2)/ $^{\circ}\text{C}$	$k_{\text{obs}} (\pm 0.2) / 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
25.0	8,20
30.0	9,80
35.0	10,9
40.0	12,4

A dependência de k_{obs} é linear com a temperatura com $\Delta H^{\ddagger}_{298} = 80,5 \pm 8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S^{\ddagger}_{298} = -240 \pm 15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

A estrutura do intermediário formado durante a aquação do cloreto neste complexo, pode ser definida com base no sinal da entropia de ativação.[134] Sinal positivo de $\Delta S^{\ddagger}$ é indicativo de um intermediário bipiramidal trigonal, já valores negativos sugerem um intermediário piramidal quadrado. O valor da entropia de ativação observado com o complexo $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{2+}$ é indicativo de um intermediário piramidal quadrado. O comportamento cinético deste complexo está de acordo com trabalhos anteriores para alguns complexos macrocíclicos de cobalto e rutênio.[20,81] Neles observa-se aquação parcial com completa retenção da configuração para uma mistura em equilíbrio.

Algumas das constantes de velocidade para a aquação dos complexos de cyclam e complexos correlatos de aminas de rutênio e cobalto são mostradas na tabela 10.

Tabela 10 - Constantes de velocidade de primeira ordem para aquação do cloreto em complexos $\text{trans}-[\text{MLAX}]^{n+}$ a 25°C .

M	L	A	X	$k_1 (\text{s}^{-1})$	Ref
Ru^{3+}	1-pramcy	Cl^-	Cl^-	$8,2 \times 10^{-5}$	a
Ru^{3+}	cyclam	Cl^-	Cl^-	$1,0 \times 10^{-8}$	[81]
Ru^{3+}	cyclam	Cl^-	tfms ⁻	$6,0 \times 10^{-2}$	[55]
Ru^{3+}	14-tmc	Cl^-	Cl^-	$2,7 \times 10^{-4}$	[135]
Ru^{3+}	(en) ₂	Cl^-	Cl^-	$4,2 \times 10^{-6}$	[81]

Ru ³⁺	(NH ₃) ₄	Cl ⁻	Cl ⁻	1,7x10 ⁻⁶	[81]
Ru ³⁺	(NH ₃) ₄	NH ₃	Cl ⁻	3,1x10 ⁻⁶	[136]
Ru ³⁺	(NH ₃) ₄	NH ₃	tfms ⁻	9,3x10 ⁻²	[137]
Co ³⁺	Cyclam	Cl ⁻	Cl ⁻	1,1x10 ⁻⁶	[138]
Co ³⁺	Cyclam	Cl ⁻	tfms ⁻	4,8x10 ⁻²	[55]
Co ³⁺	Cyclam	tfms ⁻	tfms ⁻	3,8x10 ⁻²	[55]
Co ³⁺	(en) ₂	Cl ⁻	Cl ⁻	3,5x10 ⁻⁵	[138]
Co ³⁺	(NH ₃) ₄	Cl ⁻	Cl ⁻	1,8x10 ⁻³	[138]
Co ³⁺	Cyclam	NCS ⁻	Cl ⁻	3,2x10 ⁻⁸	[138]
Co ³⁺	(en) ₂	NCS ⁻	Cl ⁻	4,6x10 ⁻⁸	[138]
Co ³⁺	(NH ₃) ₄	NCS ⁻	Cl ⁻	3,6x10 ⁻⁶	[138]

^a neste trabalho; pram = propilamônio.

Com os dados da tabela, nota-se que a constante de aquação do cloreto no *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ é três ordens de grandeza maior que no complexo *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]⁺. O baixo valor da constante de aquação do cloreto no complexo *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]⁺ foi atribuído à uma interação, tipo ligação de hidrogênio, entre o ligante cloreto e os hidrogênios ligados ao nitrogênio do macrocíclico. Entretanto para o complexo com cyclam N-substituído essa interação torna-se mais fraca, provavelmente devido à substituição de um hidrogênio ligado a um dos nitrogênios, por um grupo 3-propilamônio. Um valor maior também ocorre para a constante de velocidade de aquação do cloreto no *trans*-[Ru^{III}Cl₂(14-tmc)]⁺. Neste complexo todos os hidrogênios ligados aos nitrogênios do macrocíclico foram substituídos por grupos metila. A constante de aquação do cloreto no *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ também é uma ordem de grandeza maior que nos complexos *trans*-[Ru^{III}Cl₂(en)]⁺, *trans*-[Ru^{III}Cl₂(NH₃)₄]⁺, [Ru^{III}Cl(NH₃)₅]²⁺. O aumento da velocidade de saída de cloreto no complexo *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ comparado ao complexo *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]⁺ também é observada para o correspondente complexo com Ru(II) (ver ítem VI. 7. 1. 2).

VI. 6. 4 – Cinética e Termodinâmica da Reação entre *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})]^{2+}$ e o NO^0 .

Atualmente existe um grande interesse na área médica, pelo desenvolvimento de fármacos que podem atuar como captadores ou liberadores de NO em sistemas biológicos. Dessa forma, um passo muito importante no desenvolvimento desses fármacos é a determinação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos para reação de captação ou liberação de NO em solução. Muito recentemente Rudi van Eldik e colaboradores relataram na literatura esses tipos de medidas para o complexo de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{OH}_2)]^{2-}$ [139] e complexos de rutênio tipo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{OH}_2)]^-$ [140] e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, NH_3 , H_2O).[141]

A síntese do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})]^{2+}$ já relatada na literatura[85] e descrita na parte experimental (vide item V. 14. 4), consiste na reação entre o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{tfms})(\text{cyclam})]^+$ e $\text{NO}_{(\text{g})}$ em meio aquoso. Em presença de água, este complexo sofre aquação do ligante trifluorometanossulfonato ($k_{\text{aq.}} = 6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$),[55] gerando assim o aqua complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})]^{2+}$. Assim como ocorre para sistemas similares relatados na literatura,[141] provavelmente na presença de NO, deve ocorrer uma reação de substituição da água por óxido nítrico, através de um mecanismo associativo acoplado a uma transferência de elétrons, formando assim um par bastante estável $\{\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+\}$, que é estabilizado fortemente pela retrodoação (back-bonding) do rutênio para o ligante nitrosilo.

A seguir as medidas relativas à cinética e termodinâmica da reação entre *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})]^{2+}$ e NO estão descritas e mostram as características do *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})]^{2+}$ como um capturador de NO em meio aquoso

A reação global foi feita em condições de uma cinética de pseudo-primeira-ordem, na presença de excesso do NO ou de excesso do complexo e pode ser formulada como mostrado nas equações 7 - 10.

$$v = k_{on}[NO][Ru^{III}] \quad (8)$$

$$\text{Em excesso de NO, tem-se: } k_{obs} = k_{on}[NO] \quad (9)$$

$$\text{Para excesso de Ru, tem-se } k'_{obs} = k_{on}[Ru^{III}] \quad (10)$$

A alteração nos espectros de absorção na região de 200 – 800 nm para a reação entre $trans-[Ru^{III}Cl(OH_2)(cyclam)]^{2+}$ e NO é vista na figura 58.

Figura 58 - A alteração espectral para a reação descrita na equação 7. Condições experimentais: $[Ru^{III}] = 1,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[NO] = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 1$; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Inserido: traço cinético obtido em 348 nm.

Após a mistura da solução do complexo com a solução de NO, ocorre uma reação que é observada pelo desaparecimento da absorção em 348 nm e o aparecimento de uma nova banda em 266 nm, com um ponto isobéstico em 300 nm. O tempo total da reação é em

torno de 4 horas. O espectro eletrônico final é consistente com a formação do complexo *trans*-[Ru^{II}(NO)Cl(cyclam)]²⁺. Além disso, o espectro vibracional da solução após 12 h de reação mostra um pico em 1875 cm⁻¹ em meio aquoso, que é próximo ao estiramento $\nu(\text{NO}) = 1885 \text{ cm}^{-1}$ relatado para este complexo em nujol[88] e igual ao obtido para este complexo em meio aquoso.

Os experimentos foram feitos variando-se a concentração de NO, bem como a concentração do complexo e as constantes foram medidas sob condições de pseudo-primeira-ordem. As figuras abaixo mostram os gráficos da constante observada ($k_{\text{obs.}}$) vs. [Ru^{III}] (figura 59) e a tabela 12 apresenta os resultados obtidos em diferentes condições.

Figura 59 - Dependência de $k_{\text{obs.}}$ com a concentração de [Ru^{III}] para a reação descrita na equação 7. Condições experimentais: [Ru^{III}] = $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ - 3×10^{-5} ; [NO] = $1,98 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; T = 25 °C; pH = 1; $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 11 - Dados cinéticos obtidos para a reação descrita na equação 7.

$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH}_2)]$ (mM)	$[\text{NO}]$ (mM)	pH	$[\text{NO}_2^-]$ (mM)	T °C	$10^4 k_{\text{obs.}} (\text{s}^{-1})$
0,198	1,98	1		15	2,20
0,198	1,98	1		20	2,70
0,198	1,98	1		25	3,59
0,198	1,98	1		36	5,00
0,198	1,98	7		36	3,20
0,198	1,98	1	5	25	3,60
0,198	1,98	1	10	25	3,61
0,198	1,98	1	20	25	3,62
0,100	1,98	1		25	1,79
0,050	1,98	1		25	0,80
0,030	1,98	1		25	0,60
0,030	1,00	1		25	0,28
0,030	0,50	1		25	0,12

Desde que é praticamente impossível preparar solução aquosa de NO totalmente livre de nitrito, foi estudada a possibilidade da reação do complexo com o nitrito presente interferir na reação estudada. Observa-se pelos dados da tabela 12, que a variação na concentração de nitrito livre não altera o valor de k_{obs} e, assim, pode-se concluir que o nitrito livre proveniente como impureza do NO não exerce influencia na reação estudada.

A dependência com o pH para a reação descrita na equação 11 pode revelar informações adicionais na velocidade desta reação. Em meio aquoso, o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})]^{2+}$ pode estar na forma de aqua ou de hidroxocomplexo, dependendo do pH, e cada uma dessas formas pode sofrer reação de substituição com NO em diferentes velocidades (equações 12 e 13).

$$k_{obs.} = \frac{(k_{on}[H^+] + k_{on} \cdot k'_{on})[NO]}{[H^+] + k_{on}} \quad (14)$$

Em condições limites, a equação 14 se reduz para as formas: $k_{obs.} = k_{on}[NO]$ quando $[H^+] \gg k_{on}$ e $[H^+] \gg k'_{on}$ e $k_{obs.} = k'_{on}[NO]$ quando $[H^+] \ll k_{on}$ e $[H^+] \ll k'_{on}$. Para determinar o valor de k'_{on} foram feitas medidas cinéticas em pH = 7. Como pode ser notado ocorre uma diminuição no valor de $k_{obs.}$ em pH = 7, porque o ligante hidroxido ligado ao Ru(III) é menos lábil que a água.

O gráfico da constante observada ($k_{obs.}$) vs $[Ru^{III}]$ (figura 59) e os dados da tabela 12, confirmam que a reação é de primeira ordem em relação ao complexo e ao NO como relatado em trabalhos anteriores para complexos semelhantes.[140,141] Através do coeficiente angular deste gráfico foi possível determinar a constante cinética de pseudo primeira ordem para a reação entre $trans-[Ru^{III}Cl(OH_2)(cyclam)]^{2+}$ e NO. Os valores da constante de primeira ordem (k) para esta reação e para a reação envolvendo complexos semelhantes são mostrados na tabela 12.

Tabela 12 - Constantes de velocidade de primeira ordem para a reação entre aquacomplexos de Ru^{III} com NO a 25 °C.

Complexo	k (M ⁻¹ s ⁻¹)	Ref.
<i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(cyclam)] ²⁺	0,20 ± 0,01	a
[Ru(NH ₃) ₆] ³⁺	0,30 ± 0,01	[141]
[Ru(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	0,75 ± 0,03	[141]
[Ru(NH ₃) ₅ (OH ₂)] ³⁺	55,6 ± 3,2	[141]
[Ru ^{III} (edta)(OH ₂)] ⁻	2,6 x 10 ⁷	[140]

^a neste trabalho

A constante de velocidade determinada está de acordo como os valores relatados para sistemas similares, embora ela seja oito ordens de grandeza menor que no complexo [Ru^{III}(edta)(OH₂)]⁻, que é um conhecido capturador de NO.

A constante de velocidade também foi medida em função da temperatura (tabela 12). O gráfico de Eyring[107] para esses dados está mostrado na figura 60. Os valores dos parâmetros termodinâmicos para esta reação e para sistemas similares relatados estão colocados na tabela 13.

Figura 60 - Dependência da constante de velocidade de segunda ordem com a temperatura para a reação descrita no esquema 12. Condições experimentais: [Ru^{III}] = 1,9 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹; [NO] = 1,9x10⁻³ mol.L⁻¹; pH = 1; μ = 0,1 mol.L⁻¹.

Tabela 13 - Parâmetros de ativação para a reação de aquacomplexos de Ru^{III} com NO a 25 °C.

Complexo	$\Delta H^\ddagger$ (KJmol ⁻¹)	$\Delta S^\ddagger$ (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	$\Delta G^\ddagger$ (KJmol ⁻¹)	Ref.
<i>trans</i> -[Ru ^{III} Cl(OH ₂)(cyclam)] ²⁺	26,7 ± 2	-197 ± 3	85,8	A
[Ru(NH ₃) ₆] ³⁺	41 ± 2	-114 ± 7	75,2	[141]
[Ru(NH ₃) ₅ Cl] ²⁺	34,4 ± 1,0	-132 ± 3	74	[141]
[Ru(NH ₃) ₅ (OH ₂)] ³⁺	31,0 ± 0,7	-108 ± 2	63,4	[141]
[Ru ^{III} (edta)(OH ₂)] ⁻	36,7 ± 1,0	-4 ± 3	37,9	[140]

^aneste trabalho

O gráfico em questão mostra um comportamento linear, onde o coeficiente angular representa $\Delta H^\ddagger$ e a interseção o $\Delta S^\ddagger$. Os valores dos parâmetros de ativação sugerem um mecanismo associativo acoplado a uma transferência de elétrons concertada para essa reação de substituição, conforme já foi relatado na literatura para sistemas similares.[141]

VI. 7 – Reatividade Eletroquímica

VI. 7. 1 – Complexos com os Ligantes Cyclam e 1-(3- aminopropilcyclam)

VI. 7. 1 1 - *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ e seus Precursores

O complexo *trans*-[RuCl₂(cyclam)]Cl já é bem conhecido na literatura e o seu voltamograma cíclico apresenta apenas um par de picos, referente ao processo Ru^{3+/2+} com E_f = -0,15 V vs NHE.[32] O complexo sintetizado neste trabalho apresentou E_{1/2} = -0,14 V vs. NHE em solução de KCl/HCl 0,1 mol.L⁻¹, o qual está de acordo com o valor relatado.

A figura 61 apresenta o ciclovoltamograma do composto *trans*-[RuCl(tfms)(cyclam)](tfms) em solução aquosa (CF₃CO₂H/CF₃CO₂Na, μ = 0,1 mol.L⁻¹, pH = 1, 25° C e 30 mV.s⁻¹), no intervalo de +0,50 V a -0,90 V vs Ag/AgCl.

Figura 61 - Voltamograma de *trans*-[RuCl(tfms)(cyclam)](tfms) a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ($\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 1), a 100 mV.s^{-1} , utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 25°C .

O voltamograma cíclico do *trans*-[RuCl(tfms)(cyclam)](tfms) (25°C , 100 mV/s , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$, pH 1.0) exibe dois picos: $E_{pc} = -240 \text{ mV}$ e $E_{pa} = -180 \text{ mV}$ ($E_{1/2}' = -210 \text{ mV}$; $\Delta E = 60 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl), cujas posições não se alteram em varreduras repetitivas.

Como já foi mencionado (ver ítem VI. 1. 2. 1), o *trans*-[Ru^{III}Cl(tfms)(cyclam)]⁺, em presença de água, sofre uma rápida aquação do ligante trifluorometanossulfonato ($k_{aq.} = 6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), [55] gerando, assim o complexo *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)]²⁺. Assim, na janela de tempo da voltametria cíclica, o par de picos observados são referentes ao processo $\text{Ru}^{3+/2+}$ no complexo do *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)]²⁺. Além disso, o voltamograma cíclico do *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)](PF₆)₂ sintetizado é idêntico ao voltamograma cíclico do *trans*-[Ru^{III}Cl(tfms)(cyclam)]⁺ obtido nas mesmas condições (25°C , 100 mV/s , $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$, pH 1.0). O voltamograma cíclico do complexo *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)](PF₆)₂ exibe dois picos: $E_{pc} = -240 \text{ mV}$ e $E_{pa} = -180 \text{ mV}$ ($E_{1/2}' = -210 \text{ mV}$; $\Delta E = 70 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl), cuja relação nas intensidades das correntes de picos catódico e anódico, em velocidades de varredura na faixa de 10 a 500 mV.s^{-1} é $I_{pc}/I_{pa} = 1$, indicando que o processo é reversível na escala de tempo da voltametria cíclica.

A figura 62 mostra os voltamogramas cíclicos do complexo *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)]²⁺ em dois pH's diferentes e a figura 63 mostra o diagrama com a dependência do potencial de pico E_{pc} com o pH do meio.

Figura 62 - Voltamogramas de *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)]²⁺ a 10⁻³ mol.L⁻¹ em dois pH's, a 100 mV.s⁻¹, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 25 °C.

Figura 63 - Gráfico de potenciais de pico (E_{p_c}) em função do pH para a determinação do pKa da espécie $trans-[Ru^{III}Cl(OH_2)(cyclam)]^{2+}$.

Os valores do potencial de pico E_{p_c} para o complexo $trans-[Ru^{III}Cl(OH_2)(cyclam)]^{2+}$ são dependentes do pH. Através do estudo desta dependência, seguindo-se método descrito,[32] foi possível calcular o valor de pKa para a água coordenada neste complexo (figura 63). O valor determinado por este método ($pK_a = 3,2$) está de acordo como aquele determinado através de titulação espectrofotométrica ($pK_a = 3,3$) (ver item VI. 6. 1).

As propriedades eletroquímicas do complexo $trans-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF_6)_2$ já são bem conhecidas na literatura[85] e neste trabalho experimentos foram feitos nas mesmas condições relatadas visando confirmar a identidade do composto sintetizado.

Os voltamogramas cíclicos do $trans-[Ru(NO)Cl(cyclam)]^{2+}$ em meio aquoso com excesso de cloreto (LiCl 0,1 M) e em em acetonitrila estão mostrados nas figura 64 e 65.

Figura 64 - Voltamograma de *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ a $3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em excesso de cloreto: 25 °C, 100 mV.s⁻¹, LiCl 0,1 mol.L⁻¹, pH 6, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente.

Figura 65 - Voltamograma de *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ a $3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em acetonitrila: 25° C, 100 mV.s⁻¹ $\mu = 0,1$ M (CH₃CH₂CH₂CH₂)₄NPF₆, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, platina, Ag/AgCl e platina, respectivamente.

O voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em acetonitrila (25° C; 100 mV.s⁻¹; (CH₃CH₂CH₂CH₂)₄NPF₆ μ = 0,1 mol.L⁻¹) exibe dois picos: E_{pC} = -210 mV e E_{pA} = -150 mV (E_{1/2}' = -180 mV; ΔE = 60 mV vs Ag/AgCl), cujas posições não se alteram em varreduras repetitivas. O voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ em excesso de cloreto (25 °C, 100 mV/s, LiCl 0,1 mol.L⁻¹, pH 6) exibe dois picos: E_{pC} = -330 mV e E_{pA} = -270 mV (E_{1/2}' = -300 mV; ΔE = 60 mV vs Ag/AgCl), cujas posições não se alteram em varreduras repetitivas.

O par de picos (E_{1/2}' = -180 mV em acetonitrila e E_{1/2}' = -300 mV em meio aquoso vs Ag/AgCl), é atribuído ao processo de oxi-redução do ligante nitrosil coordenado (NO⁺⁰). Na literatura[85] temos: (E₁⁰ = -0,18 V em acetonitrila e E₁⁰ = -0,3 V em meio aquoso vs Ag/AgCl). Assim, os dados eletroquímicos obtidos são idênticos aos da literatura.[85]

VI. 7. 1. 2 - Complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ e seus Precursores.

a) *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl₂

Os voltamogramas cíclicos para o complexo *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl₂ podem ser vistos nas figuras 66 a 69.

Figura 66 - Voltamograma do *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl₂ a 1.10⁻³ mol.L⁻¹ em KCl/HCl a 0,1 mol.L⁻¹, a 100 mV.s⁻¹, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 25 °C.

O voltamograma cíclico do *trans*-[Ru^{III}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl₂ (25° C, 100 mV.s⁻¹; HCl/KCl μ = 0,1 mol.L⁻¹; pH 1) apresenta um par de picos (vs Ag/AgCl): E_{pc} = -410 mV e E_{pa} = -340 mV (ΔE = 70 mV, E'_{1/2} = -375 mV) (fig. 66). Assim como para a espécie *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]⁺ o par de picos é atribuído ao processo Ru^{3+/2+}. Na tabela 14 podem ser vistos valores de E'_{1/2} para alguns dicloro complexos semelhantes.

Tabela 14 - Dados eletroquímicos para o processo $\text{Ru}^{3+/2+}$ em complexos com ligantes macrocíclicos e complexos análogos. Em HCl/KCl 0,1 mol.L⁻¹; pH 1.

Complexo	E' _{1/2} / mV vs. EPH	Ref.
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (1-pramcy)]Cl ₂	-145	a
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (14-tmc)]Cl	-128	[135]
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (cyclam)]Cl	-150	[32]
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (16aneN ₄)]Cl	-95	[32]
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (2,3-dmc)]Cl	-155	[32]
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (NH ₃) ₄)]Cl	-160	[142]
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (en) ₂]]Cl	-188	[45]

^aNeste trabalho.

Examinando-se a tabela 14, é possível observar que o potencial de redução ($\text{Ru}^{3+/2+}$) do *trans*-[RuCl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]Cl₂ é similar aos do *trans*-[RuCl₂(cyclam)]⁺, do *trans*-[RuCl₂(14-tmc)]Cl e de outras amins de rutênio como *trans*-[RuCl₂(NH₃)₄]⁺ e *trans*-[RuCl₂(en)₂]⁺. Para o *trans*-[RuCl₂(mac)]⁺ este potencial tem uma dependência com o tamanho do anel, indo de -150 mV para o complexo com cyclam para -95 mV no complexo com 16aneN₄, como resultado do efeito macrociclo e aumento na cavidade do macrociclo.[32] Os poucos dados eletroquímicos disponíveis para complexos de rutênio com ligantes tetraazamacrocíclicos substituídos, indicam que possivelmente a substituição no macrociclo tem um pequeno ou nenhum efeito no potencial de redução, embora amins terciárias devam estabilizar Ru(III), e, certamente diminuir o potencial de redução. Mas, por outro lado, quando as interações H-Cl são enfraquecidas (complexo com ligante 1-pramcy) ou eliminadas (complexo com 14-tmc), resulta em uma menor interação Ru-Cl, e, certamente aumenta-se o potencial. Aparentemente, estes efeitos opostos cancelam-se mutuamente resultando em potenciais de redução similares aos dos complexos com cyclam não substituído.

Os voltamogramas também foram feitos na ausência de cloreto (figuras 67 a 69), para verificar a ocorrência de aquação após redução do centro metálico.

Figura 67 - Voltamograma do $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1\text{-}(3\text{-propilamônio)cyclam})]^{2+}$ a $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $v = 30, 20$ e 10 mV.s^{-1} , utilizando-se como eletrodos e trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 68 - Voltamogramas do $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{2+}$ a 1.10^{-3} mol.L $^{-1}$ em $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 0,1 mol.L $^{-1}$, pH = 1. $V = 50, 100$ e 200 mV.s^{-1} , utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. $T = 25^\circ\text{C}$.

Figura 69 - Voltamograma do $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1-(3\text{-propilamônio})\text{cyclam})]^{2+}$ a 1.10^{-3} mol.L $^{-1}$ em $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}/\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ a 0,1 mol.L $^{-1}$, 100 mV.s^{-1} , 25°C . Utilizando-se como eletrodos de trabalho carbono vítreo, referência Ag/AgCl e auxiliar fio de platina. Varredura temporariamente paralizada em $-0,6 \text{ V}$.

Como pode ser visto nas figuras 67 e 68, aumentando-se a velocidade de varredura observamos o desaparecimento do pico 2a o qual não é observado em velocidades superiores a 200 mV.s^{-1} . Já que a relação I_{pc1}/I_{pa1} se aproxima da unidade com o aumento da velocidade de varredura, a irreversibilidade do processo E_1 é consistente com a saída do cloreto após a redução para $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(1\text{-}(3\text{-propilamônio)cyclam})]^+$ (equação 16).

Aplicando-se um potencial de -600 mV na solução contendo o complexo $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1\text{-}(3\text{-propilamônio)cyclam})]^{2+}$ durante 5 minutos e fazendo-se em seguida o voltamograma, observa-se o decréscimo do pico anódico em -340 mV , com aumento do pico anódico em -210 mV (E_{pa2}) e o aparecimento de $E_{pc2} = 270 \text{ mV}$ na segunda varredura (figura 69). Nessa situação temos os dois pares de picos, referentes aos processos de oxi-redução dos complexos $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(1\text{-}(3\text{-propilamônio)cyclam})]^{2+}$ e $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(1\text{-}(3\text{-propilamônio)cyclam})]^{3+}$, como visto nas equações 15 e 17. Temos: $E_1 = -0,375 \text{ V}$ e $E_2 = -0,240 \text{ V}$ vs Ag/AgCl .

Usando voltametria cíclica, foi possível determinar a constante de aquação do cloreto. A técnica foi desenvolvida por Nicholson e Shain[143] e é aplicada para sistemas que sofrem reação química após o processo de oxi-redução. As constantes de velocidade pseudo primeira-ordem (k_2) calculada para esse sistema e as de outros complexos similares estão na tabela 16.

Tabela 15 - Valores de constante de aquação do cloreto para complexos de Ru(II) .

Complexo	K / s^{-1}	Ref.
$trans\text{-}[\text{RuCl}_2(1\text{-pramcy})\text{cyclam}]^+$	0,29	a
$trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]$	0,036	[32]
$trans\text{-}[\text{RuCl}_2(15\text{aneN}_4)]$	0,064	[32]
$trans\text{-}[\text{RuCl}_2(2,3\text{-dimetil-cyclam})]$	0,032	[32]
$[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^+$	5	[45]

^aNeste trabalho.

A constante de velocidade de aquação do cloreto no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]⁺ é uma ordem de grandeza maior que no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(cyclam)] ($k = 2.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$),[32] embora seja muito menor que nos complexos com ligantes amínicos de cadeia aberta [Ru^{II}Cl(NH₃)₅]⁺ ($k = 5 \text{ s}^{-1}$).[144] O complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(2,3-dmc)] tem uma velocidade similar ao complexo com cyclam.[32] A presença de interações via ligação de hidrogênio, entre os hidrogênios ligados aos nitrogênios do cyclam com os ligantes cloreto foi um dos fatores usados para explicar a baixa velocidade de saída do cloreto no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(cyclam)] comparada ao complexo [Ru^{II}Cl(NH₃)₅]⁺. [32] O aumento de uma ordem de grandeza para a velocidade de aquação do cloreto no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]⁺ é consistente com a substituição de um hidrogênio amínico, que então enfraquece a interação com um dos ligantes cloretos. O aumento da velocidade de saída de cloreto no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(1-(3-propilamônio)cyclam)]⁺ comparado ao complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(cyclam)] também é observada para o correspondente complexo com Ru(III) (ver item VI. 6. 3).

b) *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)](tfms)₂ e *trans*-[RuCl(H₂O)(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃

A figura 70 apresenta o ciclovoltamograma do composto *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)](tfms)₂ em solução aquosa (CF₃CO₂H/CF₃CO₂Na, $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 1, 25° C e 30 mV.s⁻¹), no intervalo de +0,50 V a -0,90 V vs Ag/AgCl.

Figura 70 - Voltamograma de *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)](tfms)₂ a 10⁻³ mol.L⁻¹ em CF₃CO₂H/CF₃CO₂Na (μ = 0,1 mol.L⁻¹, pH = 1), a 30 mV.s⁻¹, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 25 °C.

O voltamograma cíclico do composto *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)](tfms)₂ (25 °C, 100 mV/s, CF₃CO₂H/CF₃CO₂Na, pH 1.0) exibe dois picos: E_{pc} = -270 mV e E_{pa} = -210 mV (E_{1/2}' = -240 mV; ΔE = 60 mV, vs Ag/AgCl), cujas posições não se alteram em varreduras repetitivas.

O *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺, em presença de água, sofre aquação do ligante trifluorometanossulfonato, gerando, assim o aqua complexo, assim como ocorre com o *trans*-[RuCl(tfms)(cyclam)]⁺ (k_{aq} = 6x10⁻² s⁻¹)[55] e outros complexos amínicos [Ru(tfms)(NH₃)₅]²⁺ (k_{aq} = 9,3x10⁻² s⁻¹)[137] e *trans*-[CoCl(tfms)(cyclam)]⁺ (k_{aq} = 4,8x10⁻²).[145] O valor da constante de velocidade para a aquação do tfms no complexo *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ foi estimada em $\approx 10^{-2}$ s⁻¹. Assim, na escala de tempo em que é realizado o experimento, o voltamograma cíclico do *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ corresponde na realidade ao voltamograma do aqua complexo *trans*-[RuCl(H₂O)(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺. Os valores de E_{1/2} e os picos observados nas varreduras repetitivas não mudam de posição e, então, estes devem ser referentes ao processo Ru^{3+/2+}.

Além disso, o voltamograma cíclico do *trans*-[RuCl(H₂O)(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ sintetizado é idêntico ao obtido para o *trans*-[RuCl(tfms)(1-(3-propilamônio)cyclam)](tfms)₂ nas mesmas condições (25 °C, 100 mV/s, CF₃CO₂H/CF₃CO₂Na, pH 1.0). Este exibe dois picos: E_{pC} = -270 mV e E_{pA} = -210 mV (E_{1/2}' = -240 mV; ΔE = 60 mV vs Ag/AgCl). A relação nas intensidades das correntes de picos anódico e catódico na região de 10 – 500 mV.s⁻¹ é I_{pC}/I_{pA} = 1, indicando que o processo é reversível na escala de tempo da voltametria cíclica

Os potenciais de redução para os complexos de rutênio com os ligantes 1-(3-propilamônio)cyclam), cyclam e complexos similares estão colocados na tabela 16.

Tabela 16 – Dados eletroquímicos para os complexos de rutênio com o ligante -(3-propilamônio)cyclam) e complexos semelhantes. (E_{1/2} vs Ag/AgCl)

Complexos	E _{1/2} ' ₍₁₎ /mV	Ref
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (cyclam)] ⁺	-370	[32]
<i>Trans</i> -[RuCl(OH ₂)(cyclam)] ^{2+ b}	-210	a
<i>trans</i> -[RuCl(OH)(cyclam)] ^{+ c}	-230	a
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (2,3-dmc)] ⁺	-370	[32]
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (15aneN ₄)] ⁺	-350	[32]
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (1-pramcy)] ²⁺	-380	a
<i>trans</i> -[RuCl(OH ₂)(1-pramcy)] ^{3+ b}	-240	a
<i>trans</i> -[RuCl(OH)(1-pramcy)] ^{2+ c}	-300	a
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (14-tmc)] ⁺	-250	[135]
<i>trans</i> -[RuCl(OH ₂)(14-tmc)] ²⁺	-110	[135]

^a Neste trabalho. ^b Em CF₃SO₃H/CF₃SO₃Na a pH = 1; ^c Em CH₃CO₂H/CH₃CO₂Na a pH = 4.2.

Há um deslocamento no potencial quando um ligante catiônico cloreto é trocado por água, um ligante neutro, para os complexos *trans*, com um deslocamento de $\sim +150$ mV para o primeiro cloreto. Os poucos dados disponíveis, indicam que a substituição de OH^- por H_2O resulta na diminuição de potencial de -20 and -60 mV para cyclam e 1-pramcy, respectivamente.

c) Complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃

Para o composto *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ sintetizado foram realizados estudos de voltametria cíclica em meio aquoso e em solvente orgânico (acetonitrila), visando caracterizar o composto e estudar suas propriedades eletroquímicas. Os voltamogramas são apresentados nas figuras 71 e 72.

Figura 71 - Voltamograma de *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ a 7.10^{-4} mol.L⁻¹ em LiCl 0,1 mol.L⁻¹, pH 5,0, a 25, 50, 100 e 200 mV.s^{-1} , utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 25 °C.

O voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ em excesso de cloreto para evitar a aquação do Cl^- (pH 5,0; $\mu = 0,1$ M LiCl; 25° C, 100 mV.s^{-1}

¹), mostrado na figura 71, exibe apenas dois picos: $E_{pc} = -0,34 \text{ V}$ e $E_{pa} = -0,24 \text{ V}$ ($\Delta E = 0,1 \text{ V}$ (este alto valor é provavelmente devido à queda ômica); $E'_{1/2} = -0,29 \text{ V}$ vs Ag/AgCl).

Figura 72 - Voltamograma de *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ a $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila: 25° C, 100 mV.s $\mu = 0,1 \text{ M}$ (CH₃CH₂CH₂CH₂)₄NPF₆, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente.

O voltamograma cíclico em acetonitrila do *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ [25° C; 100 mV.s⁻¹; $\mu = 0,1 \text{ M}$ (CH₃CH₂CH₂CH₂)₄NPF₆], também exibe apenas dois picos: $E_{pc} = -0,2 \text{ V}$ e $E_{pa} = -0,12 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) ($\Delta E = 80 \text{ mV}$; $E'_{1/2} = -0,16 \text{ V}$) (figura 72).

Comparando-se esses valores com o do complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺ ($E_1^0 = -0,30 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em meio aquoso com excesso de cloreto e $E_1^0 = -0,18 \text{ V}$ em acetonitrila), [85] possivelmente os pares de picos para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ ($E'_{1/2} = -0,29 \text{ V}$ vs Ag/AgCl em meio aquoso com excesso de cloreto e $E'_{1/2} = -0,16 \text{ V}$ em acetonitrila), são referentes ao processo redox do ligante nitrosil coordenado (NO⁺⁰) segundo a equação 18.

Para o composto *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ também foram realizados estudos de voltametria cíclica nas mesmas condições relatadas na literatura para o *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂, [85] visando verificar se ambos os complexos apresentam as mesmas propriedades eletroquímicas. As figuras 73 a 75, mostram os voltamogramas cíclicos obtidos em meio aquoso na ausência de cloreto.

Figura 73 - Voltamograma de *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ a 7.10⁻⁴ mol.L⁻¹ em tampão acetato a 0,54 mol.L⁻¹, pH 4,32, a 30 mV.s⁻¹, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 25 °C.

Figura 74 - Voltamograma de $trans-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF_6)_3$ a $7.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em tampão acetato a $0,54 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 4,32; $v = 20, 30, 40, 50, 80, 90, 100, 200$ e 300 mV.s^{-1} , utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. $T = 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 75 - Voltamograma de *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ a 7.10^{-4} mol.L⁻¹ em tampão acetato a 0,1 mol.L⁻¹, pH 4,32; a 100 mV.s⁻¹, utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente. T = 3 °C.

O voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ em tampão acetato a pH 4,32, $\mu = 0,01$ M, a 25° C e 30 mV.s⁻¹ (Fig. 73) apresenta 3 picos. Ep_{1c} = -0,36 V e Ep_{1a} = -0,30 V (vs Ag/AgCl) ($\Delta E = 60$ mV; $E'_{1/2} = -0,33$ V); Ep_{2c} = -0,47 V (vs Ag/AgCl).

Como pode ser visto na figura 74, aumentando-se a velocidade de varredura (20 – 300 mV.s⁻¹) observamos o desaparecimento do pico 2c o qual não é observado em velocidades superiores a 80 mV.s⁻¹. Por outro lado, em altas velocidades de varredura o picos 1c e 1a tornam-se cada vez mais alargados e possivelmente podem esta encobrindo os picos 2c e 2a respectivamente.

Já que a relação I_{pc1}/I_{pa1} se aproxima da unidade com o aumento da velocidade de varredura, a irreversibilidade do processo descrito na equação 1 (E_1) é consistente com a saída do cloreto após a redução para *trans*-[Ru(NO⁰)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)]²⁺ (equação 19), como ocorre para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺. [85]

Portanto pode-se atribuir os pares de picos 1c/1a ao processo redox $NO^{+/0}$ no complexo $trans-[RuCl(NO)(cyclam)]^{2+}$ (equação 18) e os picos 2c/2a ao processo redox $NO^{+/0}$ no complexo $trans-[Ru(OH_2)(NO)(cyclam)]^{3+}$ (equação 21).

Em velocidades de varredura menores que 20 mV.s^{-1} , um par de picos é observado em $E'_{1/2} = -90 \text{ mV vs Ag/AgCl}$. Este par de picos também é observado quando a varredura eletroquímica é estendida abaixo de $-1,4 \text{ V}$ (figura 75). Após a redução do NO^+ coordenado $trans-[Ru^{II}(NO^+)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)]^{3+}$ formando o $trans-[Ru^{II}(NO^0)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)]^{2+}$ tem-se uma rápida saída do cloreto (equação 19) e liberação lenta do NO (equação 20), formando o diaquacomplexo $trans-[Ru^{II}(H_2O)_2(1-(3-propilamônio)cyclam)]^{3+}$, de forma semelhante ao que ocorre para o $trans-[Ru(NO^0)Cl(cyclam)]^+$. [85] Portanto o pico com $E'_{1/2} = -90 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ pode ser atribuído ao processo redox $Ru^{2+/3+}$ no $trans-[Ru(H_2O)_2(1-(3-propilamônio)cyclam)]^{3+}$ (equação 25).

Quando a varredura eletroquímica é estendida abaixo de $-1,4 \text{ V}$ (figura 75), um pico catódico adicional aparece em $-1,18 \text{ V}$, que pode ser atribuído à redução do $trans-[Ru^{II}Cl(1-(3-propilamônio)cyclam(NO^0))]^{2+}$ com uma possível perda de NO^- (equação 24). [85]

VI. 7. 2 – Complexo *cis*-[Ru(NO)Cl(imcyclen)](PF₆)₂H₂O e seus Precursores.

VI. 7. 2. 1 - *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl

Os voltamogramas cíclicos para o *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl estão apresentados na figura 76.

Figura 76 - Voltamogramas cíclicos do *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺ a $2,6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em solução de KCl/HCl 0,1 mol.L⁻¹ a 25°C, vs Ag/AgCl. $v = 500, 400, 300, 200, 100, 50, 30$ mV.s⁻¹.

O voltamograma cíclico do *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl, na região de -0,20 V a +0,50 V (vs. Ag/AgCl) apresenta um pico catódico 1c (de -0,1 a -0,13 V) dependente da velocidade de varredura e dois picos anódicos, 2a em +0,090 V e 3a em +0,21 V, ambos dependentes de 1a. Com o aumento da velocidade de varredura o pico catódico desloca-se para potenciais mais negativos, consistente com a ocorrência de uma reação química acoplada.[40] Do mesmo modo que para a espécie *cis*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]⁺ (E_{pc} = -0,23),[34] o pico catódico foi atribuído ao processo de eletrodo Ru^{3+/2+}(equação 27). Após redução do Ru(III) no dicloro complexo formando *cis*-[Ru^{II}Cl₂(cyclen)], ocorre uma rápida aquação dos dois cloretos na escala de tempo da voltametria, formando os complexos *cis*-[Ru^{II}Cl(OH₂)(cyclen)]⁺ (equação 28) e *cis*-[Ru^{II}(OH₂)₂(cyclen)]²⁺ (equação 29) (equações 1 e 4).[40] Assim, o pico anódico em +110 mV corresponde ao processo de oxidação Ru^{2+/3+} no *cis*-[Ru^{II}Cl(OH₂)(cyclen)]⁺ e o pico anódico em + 270 mV corresponde a oxidação do *cis*-[Ru^{II}Cl(OH₂)(cyclen)]⁺ (equações 30 e 31).[40] As equações abaixo ilustram as reações envolvidas.

VI. 7. 2. 2 - *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂

Foi feito estudos das propriedades eletroquímicas para o complexo o *cis*-[Ru(NO)(OH)(cyclen)](PF₆)₂, antes a após a separação dos isômeros.

a) *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂ antes da separação dos isômeros.

O voltamograma cíclico para o complexo *cis*-[Ru(NO)(OH)(imcyclen)](PF₆)₂ antes da separação dos isômeros está apresentado na figura 77.

Figura 77 - Voltamogramas cíclicos do *cis*-[Ru(NO)(OH₂)(cyclen)]³⁺ a $2,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de CF₃SO₃H/CF₃SO₃Na ($\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; pH = 1; T = 25 °C; 30 mV.s⁻¹), utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, carbono vítreo, Ag/AgCl e platina, respectivamente.. a 25°C, vs Ag/AgCl. V = 500, 400, 200, 100, 50 e 25 mV.s⁻¹. Antes da separação dos isômeros.

O voltamograma cíclico do *cis*-[Ru^{II}(NO⁺)(OH₂)(imcyclen)]³⁺ ($\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; pH = 1; T = 25 °C; 30 mV.s⁻¹), mostrado na figura 77, exibe dois picos: Epc₁ = -400 mV e Epa₁ = 190 mV (vs Ag/AgCl). Em comparação a outros complexos com ligante nitrosilo,[61,85,146,147] o pico catódico é atribuído ao processo NO^{+/0} (equação 34). O pico anódico (Epa₁ = 190 mV vs Ag/AgCl) apresenta o valor de potencial próximo o processo *cis*-[Ru(OH₂)₂(cyclen)]^{2+/3+} (Epa₁ = 200 mV vs Ag/AgCl).[40] Após redução do NO⁺ coordenado, formando *cis*-[Ru^{II}(NO⁰)(OH₂)(imcyclen)]²⁺, ocorre uma rápida aquação do ligante NO⁰ na escala de tempo da voltametria (equações 35 e 36), formando o

complexos $cis-[Ru^{II}(OH_2)_2(imcyclyen)]^{2+}$. Aliás, estas reações de aquação também ocorrem nos complexos: $cis-[Ru^{II}Cl_2(cyclen)]$;[40] $cis-[Ru(NH_3)_4(NO)L]^{2+}$ ($L = Cl^-$, Br^- , I^- , OH^-)[146] ($L = NO_2^-$);[62] e $trans-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF_6)_2$. [85] Portanto, o pico anódico corresponde ao processo $cis-[Ru^{II}(OH_2)_2(imcyclyen)]^{2+/3+}$ (equação 36). As equações 34 a 40 ilustram todas as reações envolvidas.

b) $cis-[Ru(NO)Cl(imcyclyen)](PF_6)_2.H_2O$ após a separação dos isômeros.

Ambos os isômeros conformacionais do complexo $cis-[Ru(NO)Cl(imcyclyen)](PF_6)_2.H_2O$ foram investigados através de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial e mostraram comportamentos muito semelhantes, como esperado para isômeros conformacionais

A figura 78 apresenta os polarogramas de pulso diferencial do isômero $cis-syn-syn-[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(imcyclyen)]^{3+}$ em acetonitrila ($LiCl$, $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, 25° C e 100 mV.s^{-1}), no intervalo de $+0,80 \text{ V}$ a $-0,60 \text{ V}$ vs $Ag/AgCl$.

Figura 78 – Polarogramas de pulso diferencial do isômero *cis-syn-syn*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{imcyclex})]^{2+}$ em acetonitrila a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (LiCl , $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, 25°C e 100 mV.s^{-1}), utilizando-se como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar: ouro, Ag/AgCl e platina, respectivamente. $T = 25^\circ \text{C}$.

Iniciando-se a varredura em $-0,7 \text{ V}$ vs Ag/AgCl e varrendo no sentido anódico, temos um pico de oxidação com $E_1 = -0,22 \text{ mV}$. Iniciando-se a varredura em $0,35 \text{ V}$ vs Ag/AgCl e varrendo no sentido catódico, observamos o aparecimento de um pico de redução com $E_1 = -0,40 \text{ mV}$. Em comparação a outros complexos com ligante nitrosilo, [61-63,85,146] os processos são atribuídos à redução e oxidação do nitrosilo coordenado no cloro-complexo *cis-syn-syn*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{imcyclex})]^{2+}$. O comportamento eletroquímico do outro isômero *cis-syn-anti*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{OH}_2)(\text{imcyclex})]^{3+}$, é semelhante, com uma diferença nos valores de potencial, com: $E_1 = -0,20 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl e $E_2 = -0,41 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl .

VI. 8 – Espectroeletróquímica nas Regiões do UV-vis e do Infravermelho

VI. 8. 1 – Nitrosilo Complexos com os Ligantes Cyclam e 1-(3-propilamônio)cyclam.

As alterações espectroscópicas na região do infravermelho para os complexos *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺ e *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺, submetidos a um potencial de -0,5 V (vs Ag/Ag/Cl), são mostradas na figura 79a e 79b.

Figura 79a - Alteração espectroscópica com o tempo na região de infravermelho do íon complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)]²⁺ (2,1.10⁻² mol.L⁻¹), em acetonitrila/TBA(PF₆). Potencial aplicado -0,5 V vs Ag/AgCl; T = 25 °C.

Figura 79b - Alteração espectroscópica com o tempo na região de infravermelho do íon complexo $trans-[Ru^{II}(NO^+)Cl(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]^{2+}$ ($2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), em acetonitrila/TBA(PF₆). Potencial aplicado -0,5 Vvs Ag/AgCl; T = 25 °C.

O ligante nitrosênio coordenado pode ser reduzido para NO⁰ coordenado seguido pela saída do NO⁰ com constante de velocidade dependente dos outros ligantes, como relatado para vários nitrosilos complexos de rutênio.[63] Para o complexo com cyclam, a velocidade de saída de óxido nítrico após a redução do $trans-[Ru^{II}(NO^+)Cl(cyclam)]^{2+}$ para $trans-[Ru^{II}Cl(cyclam)(NO^0)]^+$ é lenta o suficiente para permitir a identificação do NO⁰ coordenado através de ressonância paramagnética do elétron.[87] Em solução aquosa, a redução do nitrosilo coordenado, é primeiro seguida por uma rápida saída de cloreto, para formar a espécie facilmente oxidável $trans-[Ru^{II}(OH_2)(cyclam)(NO^0)]^{2+}$, para depois ocorrer uma saída lenta de NO⁰ (Equações 41-44).[85] O espectro infravermelho da espécie reduzida, usando Eu²⁺ como agente redutor, mostrou deslocamento do pico em 1885 para 1855 cm⁻¹ em pastilha de KBr,[85] que poderia ser consistente com a formação do complexo $trans-[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(cyclam)]^{3+}$, embora um deslocamento da mesma ordem de grandeza tenha sido observado[148] para o complexo $trans-[RuCl(NO)(bipydip)](PF_6)_2$ onde a redução foi feita eletroquimicamente, nas mesmas condições.

Em acetonitrila, a saída de cloreto não é observada na escala de tempo do experimento. Contudo, a alteração do espectro vibracional na região do estiramento do NO^+ coordenado, durante a redução eletroquímica de NO^+ para NO^0 (figura 79a) mostra um decréscimo na intensidade do estiramento $\nu_{NO} = 1889 \text{ cm}^{-1}$ com um aumento simultâneo do estiramento em 1830 cm^{-1} , que em acetonitrila e em atmosfera redutora, deve ser do NO^0 coordenado no $trans-[Ru^{II}Cl(cyclam)(NO^0)]^+$. Para o complexo $trans-[Ru(NO)Cl(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]^{3+}$ o comportamento é muito semelhante, a alteração do espectro vibracional na região do estiramento do NO^+ coordenado, durante a redução eletroquímica de NO^+ para NO^0 (figura 79b) mostra um decréscimo na intensidade do estiramento $\nu_{NO} = 1875 \text{ cm}^{-1}$ com um aumento simultâneo do estiramento em 1825 cm^{-1} , que em acetonitrila e em atmosfera redutora, deve ser do NO^0 coordenado no $trans-[Ru^{II}Cl((1-(3\text{-propilamônio})cyclam)(NO^0))]^{2+}$.

As alterações espectroscópicas na região do UV-vis para os complexos $trans-[Ru(NO)Cl(cyclam)]^{2+}$, $trans-[Ru(NO)Cl(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]^{3+}$ submetidos a um potencial de $-0,5 \text{ V}$ (vs $Ag/Ag/Cl$), são mostradas na figuras 80 e 81.

Figura 80 - Alteração espectroscópica com o tempo na região do UV-vis do íon complexo complexo $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{cyclam})]^{2+}$ ($2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), em acetonitrila/TBA(PF_6). Potencial aplicado -0,5 Vvs Ag/AgCl; T = 25 °C.

Figura 81 - Alteração espectroscópica com o tempo na região do UV-vis do íon complexo $trans\text{-}[Ru(NO)Cl(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]^{3+}$ ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), em acetonitrila/TBA(PF_6). Potencial aplicado -0,5 Vvs Ag/AgCl; T = 25 °C.

Aplicando-se um potencial de -0,5 Vvs Ag/AgCl no complexo $trans\text{-}[Ru^{II}(NO^+)Cl(cyclam)]^{2+}$ e do complexo $trans\text{-}[Ru^{II}(NO^+)Cl(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]^{3+}$, em acetonitrila, mostra um comportamento semelhante. Em ambos os casos ocorrem a redução do ligante nitrosilo coordenado formando $trans\text{-}[Ru^{II}(NO^0)Cl(cyclam)]^{2+}$ e $trans\text{-}[Ru^{II}(NO^0)Cl(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]^{2+}$. As alterações dos espectros eletrônicos durante a redução eletroquímica mostram um decréscimo na intensidade da banda em 264 nm com um aumento de uma banda em 300 nm para o $trans\text{-}[Ru^{II}(NO^+)Cl(cyclam)]^{2+}$ (figura 80) e um decréscimo na intensidade da banda em 263 nm com um aumento de uma banda em 291 nm para o $trans\text{-}[Ru^{II}(NO^+)Cl(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]^{3+}$ (figura 81). Deve ser ressaltado que o tempo gasto neste experimento é inferior ao do experimento no infravermelho. Como este experimento de redução eletroquímica foi realizado em acetonitrila, a saída de cloreto não é observada na escala de tempo do experimento, assim possivelmente o espectro eletrônico final refere-se aos complexos $trans\text{-}[Ru(NO^0)Cl(cyclam)]^+$ e $trans\text{-}[Ru^{II}(NO^0)Cl(1-(3\text{-propilamônio})cyclam)]^{2+}$.

VI. 9 – Espectrometria de Massa

Experimentos de espectrometria de massa para os complexos *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl, *cis*-[Ru^{III}Cl₂(cyclen)]Cl, *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ e *cis*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclen)](PF₆)₂ foram feitos em colaboração com o Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (IQ-UNICAMP).

VI. 9. 1 – Complexos com o Ligante Cyclam

Resultados obtidos para os complexos *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl e *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂, estão mostrados nas figuras 82 e 83

Figura 82 – Espectro de massa do complexo $\text{trans-[Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{cyclam})]\text{Cl}$.

Quando o $trans-[Ru^{III}Cl_2(cyclam)]^+$ foi dissolvido em uma solução de água-metanol (1:1) e injetado no espectrômetro de massa, foi observado o sinal do íon monopositivo $m/z = 372$, juntamente com o íon obtido pela perda de HCl, formando $trans-[Ru^{III}Cl(cyclam^-)]^+$ ($m/z = 336$), seguido pela perda de outra molécula de HCl, formando $trans-[Ru^{III}(cyclam^{2-})]^+$ ($m/z = 298$). As saídas de moléculas de HCl podem ser atribuídas a dissociação dos prótons dos grupos amina do cyclam (NH) no complexo $trans-[Ru^{III}Cl_2(cyclam)]^+$ na fase gasosa, de forma que o próton do cyclam é então transferido para a base de Lewis Cl^- com o fragmento saindo como HCl durante o processo de dessolvatação, segundo o esquema 1.

Esquema 1

Quando o $trans-[Ru^{II}(NO^+)Cl(cyclam)]^{2+}$ foi dissolvido em uma solução de água-metanol (1:1) e injetado no espectrômetro de massa, nenhum sinal do íon em $m/z = 183$ para o complexo de carga +2 foi observado. Ao contrário, foi detectado o sinal do íon +1 (monopositivo) consistente com a fórmula $trans-[Ru^{II}(NO^+)Cl(cyclam^-)]^+$ ($m/z = 366$), juntamente com o íon obtido pela perda de HCl, formando $trans-[Ru^{II}(NO^+)(cyclam^{2-})]^+$ ($m/z = 329$), seguido pela perda de óxido nítrico (NO) neutro, formando $trans-[Ru^{III}(cyclam^{2-})]^+$ ($m/z = 298$). O pico observado em 366 é consistente com a ionização e dissociação de um dos prótons dos grupos amina do cyclam (NH) no complexo $trans-[Ru^{II}(NO^+)Cl(cyclam)]^{2+}$ na fase gasosa, com o fragmento saindo como H_3O^+ . A saída de molécula de HCl também é atribuída ao mesmo caminho proposto anteriormente, de forma que o próton do cyclam é então transferido para as bases de Lewis Cl^- com o fragmento saindo como HCl durante o processo de dessolvatação, segundo o esquema 2. A saída de

moléculas de HCl, bem como de óxido nítrico (NO) através de eventos dissociativos em experimentos de nitrosilos complexos de rutênio, foi observado recentemente por Shepherd e colaboradores.[149] Estes resultados também são consistentes com os dados de análise elementar e estruturais.

Esquema 2

VI. 9. 2 – Complexos com o Ligante Cyclen

Resultados obtidos para os complexos *cis*- $[Ru^{III}Cl_2(cyclen)]Cl$ e *cis*- $[Ru^{II}(NO^+)Cl(cyclen)](PF_6)_2$, estão mostrados nas figuras 84 e 85

Figura 84 – Espectro de massa do complexo *cis*-[Ru^{III}Cl₂(cyclen)]Cl.

Figura 85 – Espectro de massa do complexo *cis*- $[Ru^{II}(NO^{+})Cl(cyclen)](PF_6)_2$.

Quando o $cis\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{cyclen})]^+$ foi dissolvido em uma solução de água-metanol (1:1) e injetado no espectrômetro de massa, foi observado o sinal do íon monopositivo $m/z = 343$, juntamente com o íon obtido pela perda de HCl, formando $cis\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{cyclen}^-)]^+$ ($m/z = 307$), seguido pela perda de outra molécula de HCl, formando $cis\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{cyclen}^{2-})]^+$ ($m/z = 271$). As saídas de moléculas de HCl podem ser atribuídas à dissociação dos prótons dos grupos amina do cyclen (NH) no complexo $cis\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{cyclen})]^+$ na fase gasosa, de forma que o próton do cyclam é então transferido para a base de Lewis Cl^- com o fragmento saindo como HCl durante o processo de dessolvatação, segundo o esquema 3.

Esquema 3

Quando o $cis\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{cyclen})]^{2+}$ foi dissolvido em uma solução de água-metanol (1:1) e injetado no espectrômetro de massa, além do sinal do íon em $m/z = 169$ para o complexo de carga +2, foi observado, o sinal do íon +1 consistente com a fórmula $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{cyclam}^-)]^+$ ($m/z = 338$). O pico observado em 338 é consistente com a ionização e dissociação de um dos prótons dos grupos amina do cyclam (NH) no complexo $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{cyclam})]^{2+}$ na fase gasosa, com o fragmento saindo como H_3O^+ . O processo de dessolvatação está visto no esquema 4. Estes resultados também são consistentes com os dados de análise elementar e estruturais.

Esquema 4

VI. 10 – Fotoquímica

Foram feitos estudos fotoquímicos para os nitrosilos complexos *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ com acompanhamento através de espectroscopia de absorção nas regiões do UV-vis e infravermelho, por polarografia de pulso diferencial e medidas de pH do meio.

VI. 10. 1 – Complexo com os Ligantes Cyclam e 1-(3-propilamônio)cyclam.

A fotólise do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ foi acompanhada por espectroscopia vibracional na região do estiramento do NO⁺. Esta alteração espectral durante o tempo de fotólise pode ser vista na figura 86.

Figura 86 - Alteração espectroscópica no infravermelho para a fotólise do íon complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺ (1×10^{-2} mol.L⁻¹), em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹; T = 25 °C. Tempo total de fotólise 2 h, com medidas em intervalos de 20 minutos.

Conforme se pode observar na figura 86, nota-se uma diminuição do $\nu(\text{NO}^+) = 1875$ cm⁻¹ com o tempo de fotólise. Isso é consistente com a aquação do ligante NO durante a fotólise do complexo, como já foi observado em nitrosilos complexos de rutênio *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ (L = py, 4-acpy, isn, L-hist, nic, 4-pic).[63,103]

As alterações espectrais na região do UV-vis durante o tempo de fotólise dos complexos *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ podem ser vistas nas figuras 87 e 88.

Figura 87 - Alteração espectroscópica para a fotólise do íon complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺ ($2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹; T = 25 °C. Tempo total de fotólise 2 h, com medidas em intervalos de 20 minutos.

Figura 88 - Alteração espectroscópica para a fotólise do íon complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ ($2,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$), em HPF₆ 0,1 mol.L⁻¹; T = 25 °C. Tempo total de fotólise 2 h, com medidas em intervalos de 20 minutos.

Os nitrosilos complexos de rutênio $trans-[Ru(NH_3)_4L(NO)]^{3+}$ (L = py, 4-acpy, isn, L-hist, nic, 4-pic), quando irradiados em meio aquoso na faixa de 300 – 370 nm sofrem aquação do ligante nitrosilo com a formação do aquacomplexo de Ru(III).[63,103] Mas quando irradiados em ~450 nm não foi observada reação fotoquímica.[63,103] Nestes complexos ocorre uma reação de fotooxidação, sendo o estado excitado TCML de maior energia, o mais dissociativo e responsável pelo comportamento fotoquímico observado para esses complexos.[63,103] A presença do radical NO^0 também tem sido detectada usando eletrodo seletivo de NO, durante a fotólise do $trans-[Ru(NO)Cl(15ane)](PF_6)_2$. [92]

Em analogia às tetraaminas de rutênio, $trans-[Ru(NH_3)_4L(NO)]^{3+}$, as reações para os complexo $trans-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF_6)_2$ e $trans-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF_6)_3$ podem ser descritas como nas equações 45 e 46.

A determinação do rendimento quântico através da espectroscopia eletrônica apresentou algumas dificuldades. Isso foi atribuído ao fato de que tanto os reagentes quanto os produtos (equação 1, esquema 21) absorvem na mesma região do espectro (300-400 nm) e, além disso, neste comprimento de onda o ϵ do produto é muito superior ao ϵ do reagente. Ocorre assim a diminuição do rendimento quântico aparente em função da porcentagem de reação pelo efeito de filtro interno, ou seja, uma parte da luz incidente que deveria estar incidindo no reagente está, na realidade, excitando moléculas do produto fazendo com que o rendimento quântico aparente da fotólise diminua com o decorrer do experimento. Como para a fotólise deste composto o ϵ do reagente em 330 nm está na faixa de $300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e o ϵ do produto na faixa de $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ espera-se para casos como este, uma variação grande do rendimento quântico aparente em função da porcentagem de reação. Para minimizar este efeito de filtro interno, os rendimentos quânticos medidos foram lançados num gráfico em função da % da reação ($\Phi \times \% R$). O valor extrapolado a zero ($\% R = 0$) foi considerado o rendimento quântico da reação.

Por outro lado, como a reação de substituição esperada para nitrosilos complexos de rutênio é de aquação do ligante nitrosilo, o produto formado, que será o *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)]²⁺ ou *trans*-[RuCl(OH₂)(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺ (equação 1, esquema 21), foi também analisado diretamente por potenciometria, verificando-se simplesmente a variação do pH inicial e final.

Como o pKa do aquacomplexo *trans*-[Ru^{III}Cl(OH₂)(cyclam)]³⁺, é de 3,3 e do e *trans*-[RuCl(OH₂)(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ é de 3,1, a formação destes produtos de fotólise irá alterar o pH do meio (equação 46). Portanto o pH após a fotólise será menor que o pH inicial.

Os valores dos rendimentos quânticos para as fotólises estão resumidos na tabela 17. A tabela 18 mostra os valores dos rendimentos quânticos para as fotólises do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(NO)]³⁺ (isn = isocicotinamida),[103] como ilustração para os rendimentos quânticos do complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺.

Tabela 17 - Valores de rendimentos quânticos para a aquação do ligante nitrosilo em função das condições de fotólises para os compostos *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺ e *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺.

<i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)] ²⁺			<i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)] ³⁺		
pH	λ_{irr} (nm)	ϕ_{NO}	pH	λ_{irr} (nm)	ϕ_{NO}
4,75	313	0,010 ($\pm$ 0,002)	4,75	313	0,010 ($\pm$ 0,002)
4,75	334	0,009 ($\pm$ 0,001)	4,75	334	0,008 ($\pm$ 0,001)
4,75	370	< 0,002	4,75	370	< 0,001
4,90	313	0,011 ($\pm$ 0,002)	4,90	313	0,009 ($\pm$ 0,002)
4,90	334	0,012 ($\pm$ 0,001)	4,90	334	0,011 ($\pm$ 0,001)
4,90	370	< 0,002	4,90	370	< 0,002

- Valores médios de 3 fotólises.

Tabela 18 - Valores de rendimentos quânticos para a aquação do ligante nitrosilo em função das condições de fotólises para o *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(NO)]³⁺. [103]

λ_{irr} (nm)	PH	ϕ_{NO}
310	3.0	0.04 ± 0.01
330	3.0	0.05 ± 0.01
370	3.0	<0.01
330	3.02	0.05 ± 0.01
330	4.63	0.05 ± 0.01
330	4.95	0.07 ± 0.01

Comparando-se o rendimento quântico para a fotólise dos complexos *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺ e *trans*-[Ru(NO)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)]³⁺, com os rendimentos quânticos para a fotólise dos complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ no mesmo comprimento de onda e na mesma faixa de pH, nota-se que os rendimentos quânticos para o complexo com cyclam e 3-propilamôniocyclam são de 5 a 10 vezes menores. Este rendimento quântico menor pode possivelmente vir da natureza diferente do estado de TCML (Ru-NO) de energia mais alta em comparação com as tetraaminas e ser menos dissociativo para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺. Aliás, tentativas de cálculos da estrutura eletrônica por TD-DFT para o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺ foram infrutíferas, não permitindo esclarecer a questão.

PARTE II – COMPLEXO ENCAPSULADO

O complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂, encapsulado em matrizes de sílica via o método sol-gel, foi caracterizado através de técnicas espectroscópicas (UV-vis, infravermelho, RMN de ²⁹Si e ¹³C), técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial), microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Foi também avaliada a reação entre o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ e o 3-aminopropiltrietoxisilano. Todo este trabalho foi feito em colaboração com o Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho no Instituto de Química de São Carlos – USP.

A seguir serão discutidos todos os resultados obtidos para a caracterização e reatividade desses xerogéis.

VI. 11 – Encapsulamento

VI. 11. 1 – Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura

Observado por microscopia óptica o complexo encapsulado revela-se um material de coloração homogênea e superfície lisa. Ao microscópio eletrônico de varredura foi possível constatar a distribuição homogênea de alguns elementos na amostra (Si, S e Cl*) por mapeamento da emissão de raios-X dos mesmos usando uma microsonda EDX, ver figuras 88 a 91. Ainda foram calculadas as porcentagens elementar e atômica desses elementos nas amostras analisadas e os valores comparados com os calculados teoricamente, sendo que esses valores estão bastante próximos, com exceção da amostra com matriz de sílica modificada com grupo amina SiO₂/SiNH₂. Isto pode ser devido à reação de ataque nucleofílico do grupo amina ao ligante, sendo que este tipo de reação é bem conhecido na literatura.[74,150] Os valores podem ser visto nas tabelas 19 a 21. É importante informar que o sinal de emissão de raios-X do átomo de cloro está sobreposto com o do átomo de rutênio, portanto o percentual será a soma desses dois átomos.

Tabela 19 - Porcentagens dos elementos O, Si e Cl (Ru) na amostra do complexo encapsulado em matriz de SiO₂.

Elemento	% Elementar (teórica)	% Atômica (teórica)	% Elementar (experimental)	% Atômica (experimental)
O	49.12	63.72	51.26	65.45
Si	40.38	30.17	42.75	31.10
Cl (Ru)	4.05	2.30	5.99	3.45

Tabela 20 - Porcentagens dos elementos O, Si e S na amostra do complexo encapsulado na matriz de sílica modificada SiO₂/SiSH.

Elemento	% Elementar (teórica)	% Atômica (teórica)	% Elementar (experimental)	% Atômica (experimental)
O	40.12	52.7	42.18	54.80
Si	43.38	32.25	45.64	35.01
S	10.28	6.89	12.19	8.19

Tabela 21 - Porcentagens dos elementos O, Si e Cl (Ru) na amostra do complexo encapsulado na matriz de sílica modificada SiO₂/SiNH₂.

Elemento	% Elementar (teórica)	% Atômica (teórica)	% Elementar (experimental)	% Atômica (experimental)
O	42.10	56.12	45.04	59.10
Si	51.18	39.24	53.81	40.22
Cl (Ru)	4.14	2.18	1.24	0.74

Figura 88 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de SiO₂. Distribuição homogênea de alguns elementos na amostra (Si e Cl) por mapeamento da emissão de raios-X dos mesmos usando uma microsonda EDX.

Figura 89 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de SiO₂.

Figura 90 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO₂/SiSH. Distribuição homogênea de alguns elementos na amostra (Si e S) por mapeamento da emissão de raios-X dos mesmos usando uma microsonda EDX.

Figura 91 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra do complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO₂/SiSH.

VI. 11. 2 – Espectroscopia de Absorção nas Regiões do Infravermelho, Visível e Ultravioleta.

Os espectros eletrônicos do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em sílica (SiO₂) e em sílica modificada, SiO₂/SiNH₂, SiO₂/SiPr e SiO₂/SiSH, estão colocados nas figuras 92 a 95, e os respectivos espectros vibracionais nas figuras 96 a 97. As características espectroscópicas do complexo e do material preparado são mostradas na tabela 22.

Figura 92 – Espectro Uv-vis do complexo *trans*-[RuClNO(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado na matriz de sílica SiO₂.

Figura 93 – Espectro UV-vis do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO₂/SiSH, com deconvolução das bandas.

Figura 94 – Espectro UV-vis do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO₂/SiPr.

Figura 95 – Espectro UV-vis do complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO₂/SiNH₂, com deconvolução das bandas.

Figura 96 – Espectro infravermelho por reflectância difusa do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de SiO₂.

Figura 97 – Espectro infravermelho por reflectância difusa do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO₂/SiNH₂.

Tabela 22 - Características espectroscópicas do complexo e dos materiais preparados.

Material	ν_{NO} (cm^{-1})	λ_{max} (nm)
<i>trans</i> -[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF ₆) ₂	1875	262, 352, 452
Complexo encapsulado em SiO ₂	1870	260, 357
Complexo encapsulado em SiO ₂ /SiSH	1875	270, 310, 367
Complexo encapsulado em SiO ₂ /SiNH ₂	1854	269, 350, 481
Complexo encapsulado em SiO ₂ /SiPr	1875	270, 320

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível para o complexo encapsulado em superfícies de sílicas, foram obtidos em suspensão da amostra em tetracloreto de carbono, por isso a qualidade dos espectros não é muito boa em comparação aos espectros obtidos do complexo em solução.

Para os xereogéis onde o complexo foi encapsulado em matrizes de SiO₂ pura e SiO₂/SiSH, os dados espectroscópicos dos xerogéis contendo o complexo encapsulado, são consistentes com a presença do ligante nitrosilo coordenado ao Ru(II). Entretanto, usando-se a matriz de SiO₂/SiNH₂ houve alteração na coloração do complexo, de amarelo para laranja, bem como apenas o aparecimento de um pico pouco intenso e muito deslocado (1854 cm^{-1}) atribuído ao estiramento do NO⁺. Essas alterações espectrais podem indicar a ocorrência de um ataque nucleofílico do grupamento NH₂ ao ligante nitrosilo no complexo, com a possibilidade de restar pouco NO⁺ ainda coordenado.[74,150]

O método sol-gel é eficiente para o encapsulamento deste nitrosilcomplexo de rutênio. O produto foi um material cristalino, com superfície lisa, onde o ligante nitrosilo permaneceu coordenado ao íon Ru(II) quando encapsulado em matrizes de SiO₂ pura e sílica modificada SiO₂/SiSH e SiO₂/SiPr. O decréscimo da banda de absorção na região do infravermelho correspondente ao grupo NO coordenado no organoxerogel SiO₂/SiNH₂ mostra que provavelmente houve um ataque nucleofílico da amina no grupo NO coordenado levando à alteração da esfera de coordenação do composto de rutênio o que explicaria a mudança de cor ao ocluir-se o mesmo.

VI. 11. 3 – Espectroscopia de RMN ^{13}C e ^{29}Si no Estado Sólido.

Afim de melhor caracterizar o xerogel contendo o complexo encapsulado, também foram feitos estudos de RMN de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido. Os espectros de ressonância de ^{13}C foram feitos para as amostras do complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de SiO₂ e encapsulado em matriz de sílica modificada SiO₂/SiNH₂. Já o espectro de RMN de ^{29}Si foi feito apenas para a amostra do complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de SiO₂. Os espectros estão apresentados na figuras 98 a 100.

Figura 98 – Espectro RMN ¹³C do complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de SiO₂.

Figura 99 – Espectro RMN ¹³C do complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado na matriz de sílica modificada SiO₂/SiNH.

Figura 100 – Espectro RMN ^{29}Si do complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado na matriz de sílica SiO₂.

O espectro de RMN de ^{13}C para a amostra do complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de SiO₂ mostra sinais nas regiões 10-30 ppm e 55-70 ppm referentes aos carbonos dos grupos -CH₂ presentes no ligante cyclam do complexo, este resultado está de acordo com o espectro RMN ^{13}C feito para o complexo em solução (vide ítem VI. 4. 2). Os sinais também podem indicar a presença de resíduos de etanol na estrutura cristalina do xerogel. Já o espectro de RMN de ^{13}C para a amostra do complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de sílica modificada SiO₂/SiNH₂, mostra, além dos sinais referentes aos carbonos dos grupos -CH₂ presentes no ligante cyclam e de resíduos de etanol na estrutura cristalina do xerogel (0-70 ppm), um sinal em torno de 180 ppm, cuja origem pode ser devida a algum grupo imina (-C=N) formado pela reação entre o ligante nitrosilo (NO) e o grupo amina (NH) presente na sílica modificada. Este resultado fornece suporte para as alterações espectroscópicas (UV-vis e infravermelho) observadas.

Com relação ao espectro de RMN de ^{29}Si para a amostra do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ encapsulado em matriz de SiO_2 podemos afirmar que:[151]

a) 55,6% dos átomos de Si estão formando estruturas tetraédricas do tipo

onde a polimerização ocorreu tridimensionalmente não deixando grupamentos silanóis disponíveis, grupos Q^4 .

b) 42,6% possuem apenas um grupo silanol, Q^3 .

c) 1,6% formam silanóis geminados, Q^2 .

VI. 11. 4 –Avaliação da Reação entre o *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ e o 3-aminopropiltriethoxisilano Através de IV e UV-vis

A reação que ocorre entre o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ e o 3-aminopropiltriethoxisilano durante a formação do gel foi monitorada por espectroscopia na região do infravermelho usando o decréscimo da absorbância do estiramento ν_{NO} em 1875 cm^{-1} , ou melhor, a relação entre as áreas dos picos $\nu_{\text{NO}}(1835\text{ cm}^{-1})/\nu_{\text{SiO}}(1646\text{ cm}^{-1})$, bem como o aumento no estiramento $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1600\text{ cm}^{-1}$. Essa reação também foi acompanhada através de espectroscopia de absorção nas regiões do UV-vis, observando-se o aumento das bandas em 350 nm e 484 nm. As figuras 101 e 102 mostram as alterações espectroscópicas nas regiões do infravermelho e UV-vis para a reação entre o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})]^{2+}$ e o 3-aminopropiltriethoxisilano durante a formação do gel.

Figura 101 – Alteração espectral na região do infravermelho da mistura de *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ (1×10^{-2} mol.L⁻¹) e 3-aminopropiltrietoxissilano (1 mol.L⁻¹) durante o processo de formação do gel.

Figura 102 – Alteração espectral na região do UV-vis da mistura de *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ (1×10^{-3} mol.L⁻¹) e 3-aminopropiltrietoxissilano (0,1 mol.L⁻¹) durante o processo de formação do gel.

O complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ quando encapsulado na matriz 3-aminopropiltriétoxisilano sofre uma reação de ataque nucleofílico do grupo amina (–NH₂) sobre o nitrosênio coordenado, sendo que esta é uma reação geral para nitrosilos.[74,150] O acompanhamento espectroscópico para esta reação mostra alterações significativas no espectro eletrônico e vibracional do complexo livre (figuras 101 e 102). No espectro eletrônico (figura 101) há o aumento nas absorções em 350 e 484 nm indicando a formação do produto com meia vida estimada de 10 minutos. A diminuição da intensidade do estiramento NO⁺ coordenado (1875 cm⁻¹) e o aumento no estiramento do grupamento imínico (νC=N) = 1600 cm⁻¹ no espectro vibracional (figura 102), durante a reação, também são consistentes com a formação do produto.

Em um trabalho recente,[152] foram relatadas a preparação, caracterização, estudos cinéticos e estudos biomédicos preliminares de várias partículas de sílica funcionalizadas com grupos alquilaminas, como liberadores do NO. Os grupos aminas foram convertidos para os grupos N-diazonioditiolato correspondentes via reação com NO(g) em alta pressão. Os estudos cinéticos foram feitos através da técnica de luminescência e por espectroscopia eletrônica. Uma das dificuldades apresentadas pelos autores é que a eficiência de adição de NO pela reação com partículas de sílica funcionalizadas com grupos alquilaminas é muito baixa (12% usando-se acetonitrila como solvente).

Este trabalho mostra que a reação do 3-aminopropiltriétoxisilano é muito mais eficiente com o NO⁺ coordenado do que com o NO(g), já que o caráter eletrofílico do NO⁺ é maior. Com isso, esta metodologia fornece uma eficiência maior que 60% de adição de NO.

VI. 11. 5 – Eletroquímica.

O voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de sílica (SiO₂) está mostrado na figura 103.

Figure 103 - Voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de sílica (SiO₂) (LiCl 0,1 mol.L⁻¹; 25°C; pH 5,1; $\nu = 100 \text{ mV.s}^{-1}$), usando eletrodo de pasta de carbono como eletrodo de trabalho, fio de platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl como eletrodo de referência.

Na faixa de potencial estudado (-1,0 to 1,0 V) o silano não é eletroativo. O complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de sílica (SiO₂), exibe dois picos, 1c em -0,39 V e 1a em -0,30 V ($E'_{1/2} = -0,34 \text{ V}$; $\Delta E = 0,09 \text{ V vs Ag/AgCl}$; $i_{pa}/i_{pc} = 0,8$). Os picos 1c e 1a são atribuídos à redução e oxidação do ligante nitrosil (NO⁺⁰) no complexo encapsulado, como ocorre para o complexo livre.[85] O valor de $E'_{1/2}$ para o processo redox NO⁺⁰ no complexo livre é de -0,33 V (vs Ag/AgCl).[85]

VI. 11. 6 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X.

Experimentos de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. para o complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de sílica SiO₂ e em matriz SiO₂/SiNH₂, bem como para os complexos *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl e *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ usados como padrão, foram feitos em colaboração com o Prof. Dr. Pedro A. P. Nascente, no Departamento de Engenharia de Materiais, Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais da Universidade Federal de São Carlos (DEMA-CCDM-UFSCar) e o Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, no Instituto de Química de São Carlos – USP.

A figuras 104 a 106 mostram os espectros de fotoelétrons excitados por raios X para os complexos *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl, *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ e o complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de sílica. A tabela 23, mostra os valores dos sinais Ru 2p_{3/2}, N1s, Cl2p_{3/2} e a separação entre os sinais do N1s(NO) e o O1s(NO) nos complexos *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl, *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ sem encapsular. A tabela 24 mostra as principais energias de ligação no complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ e nos xerogéis preparados.

Figura 104 – Espectro de fotoelétrons excitados por raios X do complexo *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl.

Figura 105 – Espectro de fotoelétrons excitados por raios X do complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂.

Figura 106 – Espectro de fotoelétrons excitados por raios X do complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de sílica.

Tabela 23 - Energias de ligação Ru 2p_{3/2}, N1s and Cl 2p_{3/2} nos complexos *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl, *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ sintetizados e dados da literatura, para comparação.

Amostra	Ru 3p _{3/2}	N1s (cyclam)	N1s (NO)	Cl 2p _{3/2} (ligado)	Δ(N1s-O1s)	Ref.
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (cyclam)] ⁺	463.1	398.7		196.5		a
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(cyclam)] ²⁺	462.5	399.4	400.9	198.6	131.9	a
[Ru(NO) ₂ (Pφ ₃) ₂]	464.5		400.6		132.0	[153]
[Ru(NO)Cl ₅] ⁺	464.6		402.8			[154]

^a Nste trabalho

Tabela 24 - Principais energias de ligação no complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ e nos xerogéis preparados.

Amostra	Si2p	Cl1s	N1s	O1s	Ru3d	Δ (N1s-O1s) _{NO}	Ref
Silica Gel	103,4						[119]
[Ru(NO)Cl(cyclam)] ²⁺			399,4 400,9	532,8	281,6	131,9	A
TEOS	101,9(5.0) 103,4(15)	284,7(25) 286,4(5.9)		530,2(2,8) 531,5(11) 532,7(30) 534,2(2.2)			A
TEOS+SiNH ₂	101,6(3,0) 103,4(12)	283,3(1,8) 284,2(14) 285,6(13) 287,5(1,7)	398,9(5,7) 400,8(2,0)	530,5(4,4) 531,9(25) 533,1(11) 534,5(2,1)			A

TEOS+RuNO	101,4(4,0)	284,0(6,2)	397,6(0,13)	530,0(3,6)	282,1(	A
	103,4(18)	285,2(8,6)	399,2(0,25)	531,5(11)	0,4)	
			400,8(0,16)	532,8(39)		
				534,0(5,3)		
TEOS+SiNH ₂ +RuNO	101,5(3,0)	284,8(18)	398,2(1,6)	530,2(5,9)	283,1(	A
(2:1)	103,4(10)	286,3(4,3)	399,8(3,1)	531,7(19)	4,0)	
			402,0(0,7)	533,1(24)		
				534,8(2,3)		
TEOS+SiNH ₂ +RuNO	101,6(4,4)	284,8(11)	399,0(4,3)	530,1(3,1)	283,5(	A
(1:1)	103,4(26)	286,2(5,5)	400,8(1,9)	531,3(12)	5,5)	
				532,6(25)		
				534,1(2,9)		

^a Neste trabalho.

A separação entre os sinais N1s(NO) e o O1s(NO) $\Delta(N-O)$ nos complexos *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl e *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ é igual à observada em outros complexos Ru^{II}-NO⁺. [153,154]

Na tabela 23 é possível observar que o pico Ru2p_{3/2} no complexo *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl está em maior energia de ligação que no complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂. Esta maior energia de ligação pode ser interpretada como uma menor densidade eletrônica no complexo *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl. Isto é consistente com o estado de oxidação do rutênio nos diferentes complexos. No diclorocomplexo o rutênio Ru é formalmente +3 e no nitrosilocomplexo é +2. Entretanto o grupo Ru(II)-NO⁺ é mais duro que o Ru(III), [63] como predito por Taube. [155] Também é possível ver que os picos Cl2p_{3/2} and N1s(cyclam) no complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ estão em maiores energias que no complexo *trans*-[Ru^{III}Cl₂(cyclam)]Cl. Portanto, mostra-se que o nitrosênio (NO⁺) coordenado está retirando densidade eletrônica do Cl⁻ em *trans* e do nitrogênio do cyclam. Assim, o cloreto no complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(cyclam)](PF₆)₂ está atuando como um base de Lewis (σ e π) em relação ao rutênio, que transfere a densidade eletrônica para o Ru. Este eficiente caminho do fluxo de electrons no eixo axial é

consistente com os altos valores de pK_a da água coordenada nos nitrosilos complexo de rutênio $trans-[Ru^{II}(NO^+)(OH_2)(cyclam)]^{3+}$ ($pK_a = 3,0$)[85] e $trans-[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(OH_2)]^{3+}$ ($pK_a = 3,1$).[60] Este fluxo também é indicado por cálculos teóricos para complexos $trans-[Ru(NH_3)_4(L)(NO)]^{n+}$, onde os orbitais do Ru, L e NO estão bastantes misturados.[129]

Os picos Ru $3d_{5/2}$ e N1s no complexo $trans-[Ru^{II}(NO^+)Cl(cyclam)](PF_6)_2$ encapsulado (TEOS-RuNO) são similares ao complexo livre, como mostra a tabela 25. Este resultado é consistente com os dados de espectroscopia vibracional, no qual os valores da frequência de estiramento do NO^+ no complexo $trans-[Ru^{II}(NO^+)Cl(cyclam)](PF_6)_2$ encapsulado (TEOS-RuNO) e no complexo livre são similares. O pico Si 2p tem a mesma energia de ligação no tetraetoxisilano (TEOS) puro e no xerogel TEOS-RuNO, com similares percentual atômico para ambas as espécies de silício, assumidas como $[SiO_4]^{4-}$ e $[RO-SiO_3]$ ou $[R-SiO_3]$.

O xerogel tetraetoxisilano/3-aminopropiltriethoxisilano (TEOS-SiNH₂) mostra o mesmo pico Si 2p que o TEOS. O sinal atribuído ao N1s mostra um pico assimétrico ajustado para dois picos por uma gaussiana-lorentziana, assumidos como espécies NH_2 e NH_3^+ em 398.9eV e 400.8eV respectivamente. A proporção entre estas duas espécies é de aproximadamente 3:1.

O pico $3d_{5/2}$ pra o complexo $trans-[Ru^{II}(NO^+)Cl(cyclam)](PF_6)_2$ está em menor energia que em todos os xerogéis contendo o complexo encapsulado (ver tabela 25), sugerindo um efeito retirador de elétron para a matriz do xerogel. Uma alta diferença é observada para a energia do Ru $3d_{5/2}$ no complexo encapsulado na matriz TEOS-SiNH₂. As energias de ligação para o complexo encapsulado nesta matriz são: 283.1 e 283.5 eV para o xerogel feito com relação molar de 2:1 e 1:1 entre o 3-aminopropiltriethoxisilano e o complexo $trans-[Ru^{II}(NO^+)Cl(cyclam)](PF_6)_2$. este alto deslocamento corrobora os resultados espectroscópicos (UV-vis, infravermelho e RMN de ^{13}C), pra estes xerogéis.

VI. 11. 7 – Fotoquímica

Foram feitos estudos fotoquímicos para o nitrosilo complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de sílica (SiO₂) com acompanhamento através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e usando-se a técnica de trapeamento de NO(g), com acompanhamento através de espectroscopia eletrônica.

O xerogel contendo o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado, foi irradiado em 334 nm e durante a irradiação teve a sua coloração alterada de amarelo para verde claro. Como já foi discutido anteriormente (ver item VI. 10), o complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ ao ser irradiado na região de 300-390 nm libera NO⁰ segundo a equação 45.

A alteração no espectro vibracional (região de 1700 – 2200 cm⁻¹), durante a fotólise do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de SiO₂ pode ser vista na figura 107.

Figura 107 - Alteração espectroscópica na região do infravermelho durante a fotólise do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de SiO₂; T = 25 °C. Tempo total de fotólise 24 h.

Quando o xerogel foi irradiado, houve uma diminuição do estiramento atribuído ao NO^+ coordenado $\nu(\text{NO}^+) = 1875 \text{ cm}^{-1}$ com o tempo de fotólise. Isso é consistente com a liberação do NO durante a fotólise do complexo encapsulado.

Para confirmar a fotodissociação do NO(g) como visto no esquema 21, a fotólise do *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ encapsulado em matriz de SiO_2 foi realizada usando um trape de NO(g) . No presente caso, *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})]^{2+}$ foi usado como captador para o NO(g) liberado do xerogel, já que este complexo reage rapidamente com NO ($k = 0,20 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) formando *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})]^{2+}$ (ver item VII. 6 .4).

A alteração espectral (região de 200 – 600 nm) para o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})]^{2+}$ em contato com o NO^0 liberado, durante a fotólise do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ encapsulado em matriz de SiO_2 pode ser vistas nas figuras 108.

Figura 108 - Alteração espectroscópica para complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})]^{2+}$ em contato com o NO^0 liberado durante a fotólise do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ encapsulado em matriz de SiO_2 ; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Tempo total de fotólise 24 h, com medidas em intervalos de 20 minutos.

Após o NO^0 liberado durante a fotólise do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{cyclam})](\text{PF}_6)_2$ encapsulado em matriz de SiO_2 entrar em contato com o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{OH}_2)(\text{cyclam})]^{2+}$, ocorre uma reação que é observada pelo

diminuição da absorção em 348 nm e o aumento da banda em 266 nm. O espectro eletrônico final é consistente com a formação do complexo *trans*-[Ru^{II}(NO)Cl(cyclam)]²⁺. Além disso, o espectro vibracional da solução após 24 h de reação mostra um pico em 1875 cm⁻¹ que é igual ao estiramento do $\nu(\text{NO}) = 1875 \text{ cm}^{-1}$ no par {Ru^{II}-NO⁺} deste complexo.[85] Este resultado é consistente com a liberação fotoquímica do NO durante a fotólise do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matriz de SiO₂. A estrutura do fotoproduto ainda não está totalmente elucidada, embora seja muito provável que os grupos -OH presente no silano fiquem coordenado ao rutênio após a liberação do NO da esfera de coordenação.

VII – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Baseado nos resultados obtidos durante o decorrer deste trabalho, algumas conclusões fundamentais podem ser elaboradas.

Os ligantes macrociclos sintetizados cyclam, 1-(propionitril)cyclam e 1-(3-aminopropil)cyclam foram obtidos através de modificações nas rotas sintéticas descritas na literatura, de forma que tais modificações levaram à obtenção de melhores rendimentos e reprodutibilidade, e além disso, permitiram à obtenção do inédito ligante cyclam N-monosubstituído, 1-(3-aminopropil)cyclam. Os dados espectroscópicos (UV-vis, infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C), bem como os resultados de microanálise realizados para todos os ligantes sintetizados foram consistentes com as formulações propostas.

A partir dos ligantes sintetizados foi preparada uma série de complexos de rutênio, em sua grande maioria inéditos, tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}(\text{mac})]^{n+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, tfms, H_2O , OH^- ; NO^+ ; mac = cyclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) e 1-(3-propilamônio)cyclam) e *cis*- $[\text{Ru}(\text{L})\text{Cl}(\text{cyclen})]^{n+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, H_2O , OH^- ; cyclen = 1,4,7,10-tetraazaciclododecano) e *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{L})(\text{imcyclen})]^{n+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, H_2O , OH^- ; imcyclen = 1,4,7,10-tetraazaciclododecano). Estes foram caracterizados através de estudos espectroscópicos (UV-vis, infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C), eletroquímicos (voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial), espectrometria de massa e análise elementar.

No tocante à reatividade, a obtenção dos complexos de rutênio com o ligante cyclam substituído contribuiu para uma melhor compreensão do efeito do grupo substituinte na reatividade destes complexos, já que é relativamente pequeno o número de complexos de rutênio com esses tipos de ligantes.

O complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{OH})(\text{imcyclen})](\text{PF}_6)_2$ foi precipitado como uma mistura de dois isômeros conformacionais. Na literatura já havia sido relatada a ocorrência de isômeros conformacionais de complexos de cobalto com o ligante cyclen, entretanto neste trabalho foi possível fazer a separação destes isômeros pela primeira vez usando-se cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa.. Sendo assim foram isolados os complexos *cis-syn-syn*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)\text{Cl}(\text{imcyclen})]^{2+}$ e *cis-syn-anti*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{L})(\text{imcyclen})]^{n+}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, H_2O , OH^-). Durante os processos de síntese e purificação do nitrosilo complexo com o ligante cyclen, houve uma reação de

desidrogenação oxidativa do cyclen formando imcyclen. Este tipo de reação ainda não havia sido relatado para complexos com o ligante cyclen. Estes nitrosilos complexos de geometria *cis*, apresentam uma reatividade maior em comparação com os complexos *trans*, no que se refere as velocidade de saída do NO e do ligante na posição *cis*.

Os estudos espectroscópicos, eletroquímicos e fotoquímicos do complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)](PF₆)₂ encapsulado em matrizes de sílica através do método sol-gel, mostraram que este complexo encapsulado pode potencialmente ser um liberador de NO, mantendo-se as propriedades desejáveis do complexo em solução, como por exemplo, uma lenta liberação de óxido nítrico e aumentando-se a sua estabilidade.

A obtenção do complexo *trans*-[Ru^{II}(NO⁺)Cl(1-(3-propilamônio)cyclam)](PF₆)₃ com o ligante cyclam monosubstituído é um passo importante para a imobilização deste complexo em um superfície de óxido inorgânico preso à extremidade de uma sonda. A imobilização pode ser feita através do grupamento amina ligado ao cyclam com uma ligação peptídica com um suporte sólido contendo grupos carboxílicos. Além disso, a imobilização com o ligante monosubstituído é potencialmente mais eficiente em comparação com o ligante tetrasubstituído. A imobilização é uma alternativa encontrada para a administração desse composto diretamente a sítios específicos, levando o composto intacto até o tecido afetado e o NO liberado fotoquimicamente ou eletroquimicamente.

VIII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ainscough, E.W.;Brodie, A.M.; "Nitric-Oxide - Some Old and New Perspectives", *Journal of Chemical Education*, 72(8), 686-692, **1995**.
- [2] L.J.Ignarro; "Nitric Oxide; Biology and Pathobiology", *Academic Press, California-USA*, **2000**.
- [3] Eisenberg, R.;Meyer, C.D.; "Coordination Chemistry of Nitric-Oxide", *Accounts of Chemical Research*, 8(1), 26-34, **1975**.
- [4] Thiemens, M.H.;Trogler, W.C.; "Nylon Production - An Unknown Source of Atmospheric Nitrous-Oxide", *Science*, 251(4996), 932-934, **1991**.
- [5] Ritcher-Addo, G.B.;Legzdins, P.; "Metal Nitrosyls, Oxford University Press," **1992**.
- [6] Clarke, M.J.;Gaul, J.B.; "Structure e Bonding, Spring-Verlag, Berlin, Heildelberg, New York,"81144- **1993**.
- [7] Fricker, S.P.; "Platinum Metals Rev",39150- **1995**.
- [8] Fukuto, J.M.;Ignarro, L.J.; "In vivo aspects of nitric oxide (NO) chemistry: Does peroxynitrite (-OONO) play a major role in cytotoxicity?", *Accounts of Chemical Research*, 30(4), 149-152, **1997**.
- [9] Reglinski, J.; Butler, A.R.; Glidewell, C.; "Metal Nitrosyl Complexes As A Source of New Vasodilators - Strategies Derived from Systematic Chemistry and Nitrosyl Ligand Reactivity", *Applied Organometallic Chemistry*, 8(1), 25-31, **1994**.
- [10] 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*, 25(4-5), 434-456, **1998**.
- [11] Abrams, M.J.; Fricker, S.P.; Vaughan, O.J.; "*Insights into Speciality Inorganic Chemicals*", Ed. D. T. Thompson, Royal Society of Chemistry, Cambridge,"35-61, **1995**.

- [12] WEATHERB.DC; Billo, E.J.; Jones, J.P.; Margerum, D.W.; "Effect of Ring Size on Stability of Polyamine Complexes Containing Linked Consecutive Rings", *Inorganic Chemistry*, 9(6), 1557-&, **1970**.
- [13] Hinz, F.P.;Margerum, D.W.; "Ligand Solvation and Macrocyclic Effect - Study of Nickel(Ii)-Tetramine Complexes", *Inorganic Chemistry*, 13(12), 2941-2949, **1974**.
- [14] Hinz, F.P.;Margerum, D.W.; "Effect of Ligand Solvation on Stability of Metal-Complexes in Solution - Explanation of Macrocyclic Effect", *Journal of the American Chemical Society*, 96(15), 4993-4994, **1974**.
- [15] Bernhardt, P.V.;Lawrance, G.A.; "Complexes of Polyaza Macrocycles Bearing Pendent Coordinating Groups", *Coordination Chemistry Reviews*, 104(2), 297-343, **1990**.
- [16] Christen, J.J.; Eatough, D.J.; Izatt, R.M.; "Synthesis and Ion Binding of Synthetic Multidentate Macrocyclic-Compounds", *Chemical Reviews*, 74(3), 351-384, **1974**.
- [17] Bounsall, E.J.;Koprich, S.R.; "Synthesis and Characterization of Cyclam Complexes of Rhodium(Iii)", *Canadian Journal of Chemistry*, 48(10), 1481-&, **1970**.
- [18] Collman, J.P.;Schneide, P.W.; "Complexes of Cobalt(3) and Rhodium(3) with A Cyclic Tetradentate Secondary Amine", *Inorganic Chemistry*, 5(8), 1380-&, **1966**.
- [19] Hay, R.W.;Norman, P.R.; "Kinetics of Base Hydrolysis of the Cis-Dichloro(1,4,7,10-Tetra-Azacyclododecane)Rhodium(Iii) and Cis-Dichloro(1,4,8,11-Tetra-Azacyclotetradecane)Rhodium(Iii) Cations", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (10), 1441-1445, **1979**.
- [20] Hung, Y.;Busch, D.H.; "Ring Size Effects Among Metal-Complexes with Macrocyclic Ligands - Kinetics of Aquation of Dichlorotetraamine Complexes of Cobalt(Iii) Involving Macrocyclic Ligands", *Journal of the American Chemical Society*, 99(15), 4977-4984, **1977**.
- [21] Hung, Y.; Martin, L.Y.; Jackels, S.C.; Tait, A.M.; Busch, D.H.; "Ring Size Effects Among Metal-Complexes with Macrocyclic Ligands - Synthesis, Stereochemistry, Spectrochemistry, and Electrochemistry of Cobalt(Iii) Complexes with Unsubstituted, Saturated Tetraaza Macrocycles", *Journal of the American Chemical Society*, 99(12), 4029-4039, **1977**.

[22] Riley, D.P.; Busch, D.H.; "Preparation of 14-Membered, 15-Membered, and 16-Membered Tetraaza, Tetraene Macrocyclic Ligands and Their Iron(II) Complexes", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 156-156, **1974**.

[23] Kaden, T.A.; "Synthesis and Metal-Complexes of Aza-Macrocycles with Pendant Arms Having Additional Ligating Groups", *Topics in Current Chemistry*, 121157-179, **1984**.

[24] Schiegg, A.; Kaden, T.A.; "Metal-Complexes of Macrocyclic Ligands .33. Effect of the Side-Chain Length on the on Off Equilibrium in the Ni-2+ and Cu-2+ Complexes of 11-(2-Aminoethyl)-1,4,7,11-Tetraazacyclotetradecane and 11-(3-Aminopropyl)-1,4,7,11-Tetraazacyclotetradecane", *Helvetica Chimica Acta*, 73(3), 716-722, **1990**.

[25] Studer, M.; Riesen, A.; Kaden, T.A.; "A Coordinated Carboxylic and Carboxylate Group in 2 Cu-2+ Complexes with A Mono-N-Functionalized Tetraaza Macrocycle", *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 46741-745, **1990**.

[26] Studer, M.; Kaden, T.A.; Macke, H.R.; "Metal-Complexes with Macrocyclic Ligands .32. Reactivity Studies of the Pendant Carboxylic Group in A Macrocyclic Cu-2+ Complex Towards Amide Formation and Its Use As A Protein-Labeling Agent", *Helvetica Chimica Acta*, 73(1), 149-153, **1990**.

[27] Hediger, M.; Kaden, T.A.; "Metal-Complexes with Macrocyclic Ligands .17. Synthesis of 2 Key Intermediates for the Preparation of Mono-N-Functionalized Tetraazamacrocycles and Their Metal-Complexes", *Helvetica Chimica Acta*, 66(3), 861-870, **1983**.

[28] Basak, A.K.; Kaden, T.A.; "Metal-Complexes with Macrocyclic Ligands .18. A Study of Steric Effects in the Co-2+-Complex, Ni-2+-Complex and Cu-2+-Complex with 1-(2-Aminoethyl)-4,8,11-Trimethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane and 1-(2-Dimethylaminoethyl)-4,8,11-Trimethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane", *Helvetica Chimica Acta*, 66(7), 2086-2092, **1983**.

[29] Barefield, E.K.; Foster, K.A.; Freeman, G.M.; Hodges, K.D.; "Synthesis and Characterization of Tetra-N-Alkylated Cyclam Ligands That Contain A Functionalized Nitrogen Substituent", *Inorganic Chemistry*, 25(26), 4663-4668, **1986**.

- [30] Barefield, E.K.; Freeman, G.M.; Vanderveer, D.G.; "Electrochemical and Structural Studies of Nickel(II) Complexes of N-Alkylated Cyclam Ligands - X-Ray Structures of Trans-[Ni(C₁₄H₃₂N₄)(OH)₂]Cl₂·2H₂O and [Ni(C₁₄H₃₂N₄)](O₃Scf₃)₂", *Inorganic Chemistry*, 25(4), 552-558, **1986**.
- [31] Lovecchi, F.; Gore, E.S.; Busch, D.H.; "Oxidation and Reduction Behavior of Macrocyclic Complexes of Nickel - Electrochemical and Electron-Spin Resonance Studies", *Journal of the American Chemical Society*, 96(10), 3109-3118, **1974**.
- [32] Walker, D.D.; Taube, H.; "N-Macrocyclic Complexes of Ruthenium(II) and Ruthenium(III)", *Inorganic Chemistry*, 20(9), 2828-2834, **1981**.
- [33] Che, C.M.; Kwong, S.S.; Poon, C.K.; "Ruthenium(III) Tertiary Amine Complexes", *Inorganic Chemistry*, 24(10), 1601-1602, **1985**.
- [34] Che, C.M.; Kwong, S.S.; Poon, C.K.; Lai, T.F.; Mak, T.C.W.; "Cis-Ruthenium Complexes of 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (Cyclam) - Crystal and Molecular-Structure of Cis-[Ru(Cyclam)Cl₂]Cl", *Inorganic Chemistry*, 24(9), 1359-1363, **1985**.
- [35] Che, C.M.; Tang, T.W.; Poon, C.K.; "Synthesis and Characterization of A Ruthenyl (Ru^{IV}=O) Complex with A Saturated Macrocyclic Tetramine", *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, (10), 641-642, **1984**.
- [36] Poon, C.K.; Che, C.M.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .29. Synthesis and Characterization of Some Cis-Macrocyclic Secondary Amine Complexes of Ruthenium", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (6), 1336-1341, **1981**.
- [37] Poon, C.K.; Che, C.M.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .27. Synthesis and Characterization of Some Trans Ruthenium(III) Complexes with 4 Different Saturated Macrocyclic Quadridentate Secondary-Amines", *Inorganic Chemistry*, 20(6), 1640-1643, **1981**.
- [38] Poon, C.K.; Che, C.M.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .28. Some Octahedral Ruthenium Complexes of 5,5,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-Tetra-Azacyclotetradeca-1,3,8,10-Tetraene Produced by Oxidative

Dehydrogenation Reactions", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (4), 1019-1023, **1981**.

[39] da Rocha, Z.N.; Ferreira, K.Q.; Silva, M.; de Oliveira, E.C.; Chiericato, G.; Tfouni, E.; "4-cyanopyridine and amide-N and amide-O linkage isomers of 4-pyridinecarboxamide on trans-chloro(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)ruthenium(II/III)", *Inorganic Chemistry*, 40(21), 5385-5392, **2001**.

[40] Ferreira, K.Q.; Lucchesi, A.M.; da Rocha, Z.N.; da Silva, R.S.; "Synthesis, characterization and kinetic studies of the cis-[RuCl₂(cyclen)](+) complex", *Inorganica Chimica Acta*, 328147-151, **2002**.

[41] Sakai, K.; Yamada, Y.; Tsubomura, T.; "Syntheses and crystal structures of ruthenium complexes of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane, tris(2-aminoethyl)amine (tren), and bis(2-aminoethyl)(iminomethyl)amine. A microporous layered structure consisting of {[K(tren)](2)[RuCl₆]}(n-)(n) and {(H₅O₂)₄[RuCl₆]}(n+)(n)", *Inorganic Chemistry*, 35(11), 3163-3172, **1996**.

[42] Isied, S.S.; "Complexes of Ruthenium(III) and Ruthenium(II) with 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (Cyclam) - Cis and Trans Isomers", *Inorganic Chemistry*, 19(4), 911-914, **1980**.

[43] 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]+1", *Inorganic Chemistry*, 31(15), 3313-3316, **1992**.

[44] Che, C.M.; Kwong, S.S.; Poon, C.K.; "Ruthenium(III) Tertiary Amine Complexes", *Inorganic Chemistry*, 24(10), 1601-1602, **1985**.

[45] Poon, C.K.; Che, C.M.; Kan, Y.P.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .24. Application of Cyclic Voltammetry to Study the Chelation Effect on Acid-Hydrolysis of Some Cis-Ruthenium(II) and Trans-Ruthenium(II) Amine Complexes", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (1), 128-133, **1980**.

[46] Poon, C.K.; Tang, T.W.; Lau, T.C.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .33. Inner-Sphere Vs Outer-Sphere Mechanisms in the

Reductions of Some Trans-Dianiono(Tetramine)Ruthenium(Iii) Cations by Chromium(Ii) and Vanadium(Ii)", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (5), 865-868, **1982**.

[47] Poon, C.K.; Kwong, S.S.; Che, C.M.; Kan, Y.P.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .34. Electrochemical-Behavior of Some Octahedral Ruthenium(Iii) Ruthenium(Ii) Couples Containing Tetra-Amine Or Tetra-Thioether Ligands", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (8), 1457-1463, **1982**.

[48] Poon, C.K.; Lau, T.C.; Che, C.M.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .32. Different Photochemical Pathways of Some Trans-Dihalogenobis(Ethylenediamine)Ruthenium(Iii) Cations - Ligand-Field Versus Ligand-To-Metal Charge-Transfer Excited-States", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (3), 531-534, **1982**.

[49] Poon, C.K.; Lau, T.C.; Wong, C.L.; Kan, Y.P.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .37. Ligand-Substitution Kinetics of Some Halogeno Tetra-Amine Complexes of Cobalt(Iii), Ruthenium(Ii), and Ruthenium(Iii)", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (8), 1641-1645, **1983**.

[50] Poon, C.K.; Lau, T.C.; Che, C.M.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .36. Electronic-Spectra and Photochemistry of Some Trans-(Tetraamine)Ruthenium(Iii) Complexes", *Inorganic Chemistry*, 22(26), 3893-3898, **1983**.

[51] Poon, C.K.; Lau, T.C.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .35. Steric Effects and the Dissociative Mechanisms for Simple Ligand Substitution-Reactions and Base Hydrolysis of Some Ruthenium(Iii) Amine Complexes", *Inorganic Chemistry*, 22(11), 1664-1667, **1983**.

[52] Slocik, J.M.; Ward, M.S.; Shepherd, R.E.; "Synthesis and characterization of meso-[Ru(NO)Cl(dioxocyclam)] and the H-1 NMR comparison with [M-II(dioxocyclam)] complexes (M-II = Ni-II and Pd-II) (dioxocyclam=1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane-5,7-dione)", *Inorganica Chimica Acta*, 317(1-2), 290-303, **2001**.

[53] Walker, D.D.; "Tese de Doutorado 1980.", *Stanford University*, **1980**.

[54] daSilva, R.S.; Gambardella, M.T.P.; Santos, R.H.A.; Mann, B.E.; Tfouni, E.; "Structural properties of trans-chloro(4-acetylpyridine)(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)ruthenium(II) tetrafluoroborate, trans-[RuCl(cyclam)(4-acpy)](BF₄), by X-ray diffraction and NMR spectroscopy", *Inorganica Chimica Acta*, 245(2), 215-221, **1996**.

[55] Bernhardt, P.V.;Lawrance, G.A.; "Trifluoromethanesulfonato Complexes of (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane)Cobalt(Iii) and Ruthenium(Iii) with Trans Geometry", *Polyhedron*, 6(10), 1875-1878, **1987**.

[56] Silva, M.;Tfouni, E.; "Photosubstitution reactions of trans-chloro(azine)(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)ruthenium(II) complexes", *Inorganic Chemistry*, 36(3), 274-277, **1997**.

[57] Che, C.M.; Kwong, S.S.; Poon, C.K.; Lai, T.F.; Mak, T.C.W.; "Cis-Ruthenium Complexes of 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (Cyclam) - Crystal and Molecular-Structure of Cis-[Ru(Cyclam)Cl₂]Cl", *Inorganic Chemistry*, 24(9), 1359-1363, **1985**.

[58] Taube, H.; "Ruthenium Ammines: A Study in Reactivity", *Academic Press, NY*, **1973**.

[59] Pearson, R.G.; "Hard and Soft Acids and Bases - the Evolution of A Chemical Concept", *Coordination Chemistry Reviews*, 100403-425, **1990**.

[60] 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 pi-donation in trans-tetraammineruthenium(II): Effect on coordinated-water properties induced by a trans NO ligand", *Inorganic Chemistry*, 38(25), 5660-5667, **1999**.

[61] Borges, S.D.S.; Davanzo, C.U.; Castellano, E.E.; Schpector, J.; Silva, S.C.; Franco, D.W.; "Ruthenium nitrosyl complexes with N-heterocyclic ligands", *Inorganic Chemistry*, 37(11), 2670-2677, **1998**.

[62] Gomes, M.G.; Davanzo, C.U.; Silva, S.C.; Lopes, L.G.F.; Santos, P.S.; Franco, D.W.; "cis- and trans-nitrosyltetraammineruthenium(II). Spectral and electrochemical properties and reactivity", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (4), 601-607, **1998**.

- [63] 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*, 236(1-2), 57-69, **2003**.
- [64] Godwin, J.B.; Meyer, T.J.; "Nitrosyl-Nitrite Interconversion in Ruthenium Complexes", *Inorganic Chemistry*, 10(10), 2150-&, **1971**.
- [65] Godwin, J.B.; Meyer, T.J.; "Preparation of Ruthenium Nitrosyl Complexes Containing 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline", *Inorganic Chemistry*, 10(3), 471-&, **1971**.
- [66] Serli, B.; Zangrando, E.; Iengo, E.; Mestroni, G.; Yellowlees, L.; Alessio, E.; "Synthesis and structural, spectroscopic, and electrochemical characterization of new ruthenium dimethyl sulfoxide nitrosyls", *Inorganic Chemistry*, 41(15), 4033-4043, **2002**.
- [67] Works, C.F.; Jocher, C.J.; Bart, G.D.; Bu, X.H.; Ford, P.C.; "Photochemical nitric oxide precursors: Synthesis, photochemistry, and ligand substitution kinetics of ruthenium salen nitrosyl and ruthenium salophen nitrosyl complexes", *Inorganic Chemistry*, 41(14), 3728-3739, **2002**.
- [68] 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*, 41(21), 5410-5416, **2002**.
- [69] Serli, B.; Zangrando, E.; Iengo, E.; Alessio, E.; "Novel mono- and dinuclear ruthenium nitrosyls with coordinated pyrazine", *Inorganica Chimica Acta*, 339265-272, **2002**.
- [70] Chen, Y.; Shepherd, R.E.; "Different isomers of $[\text{Ru-II}(\text{NO}^+)(\text{hedta})(\text{H}_2\text{O})]$ prepared from $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$ via chelation by $\text{hedta}(3^-)$ than by NO_2^- addition to $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{hedta})](-)$ ", *Inorganica Chimica Acta*, 343281-287, **2003**.
- [71] Slocik, J.M.; Ward, M.S.; Somayajula, K.V.; Shepherd, R.E.; "Coordination of $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(2)$ by imidazole, histidine and iminodiacetate ligands: a study of complexation of 'Caged NO' by simple bio-cellular donors", *Transition Metal Chemistry*, 26(3), 351-364, **2001**.

[72] Stringfield, T.W.; Somayajula, K.V.; Muddiman, D.C.; Flora, J.W.; Shepherd, R.E.; "H-1 NMR and electrospray mass spectrometry of the mono-ionized bis(2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole)chloronitrosylruthenium(II) complex ([Ru(NO)Cl(LH2)(2)](+), LH2=2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole)", *Inorganica Chimica Acta*, 343317-328, **2003**.

[73] Bagatin, I.A.;Toma, H.E.; "FTIR spectroelectrochemical investigation of the trans-[Ru(NO)(dimethylglyoximate)(2)Cl] complex: Vibrational characterization of the NO+/0 and Ru-III/II redox couples", *Spectroscopy Letters*, 29(7), 1409-1416, **1996**.

[74] 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*, 21(1), 71-76, **1996**.

[75] Bagatin, I.A.; Santos, R.H.D.; Franco, D.W.; Magalhaes, A.; Ferreira, A.G.; "Spectroscopic and electrochemical properties of a new nitrosyl-complex of Ru(II): trans-[Ru(NO){(CH3CH2)(2)PCH2CH2P(CH2CH3)(2)}(2)Cl](PF6)(2)", *Inorganica Chimica Acta*, 333109-115, **2002**.

[76] Krieger, M.H.; Barros, B.F.; Toledo, J.C.; Franco, D.W.; Tfouni, E.; "Vasodilator effect of trans-[Ru(NH3)4P(OEt)(3)(NO)](PF6)(3) in different hypertensive rats", *Journal of Hypertension*, 20S372-S372, **2002**.

[77] 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 trans-[Ru(NH3)(4)P(OEt)(3)(NO)](PF6)(3), a new nitric oxide donor", *Nitric Oxide-Biology and Chemistry*, 6(3), 247-254, **2002**.

[78] Che, C.M.; Wong, K.Y.; Poon, C.K.; "A High-Valent Ruthenium(VI) Dioxo Cation of 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane", *Inorganic Chemistry*, 24(12), 1797-1800, **1985**.

[79] Che, C.M.;Poon, C.K.; "Redox Properties of Tetraaza-Macrocycles of Iron, Ruthenium and Osmium", *Pure and Applied Chemistry*, 60(4), 495-500, **1988**.

[80] Che, C.M.;Poon, C.K.; "Redox Properties of Tetraaza-Macrocycles of Iron, Ruthenium and Osmium", *Pure and Applied Chemistry*, 60(4), 495-500, **1988**.

- [81] Poon, C.K.; Isabirye, D.A.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .19. Acid-Hydrolysis of Some Trans-Tetra-Aminedichlororuthenium(III) Cations", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (21), 2115-2120, **1977**.
- [82] Isied, S.S.; Taube, H.; "Rates of Substitution in Cis and Trans Ruthenium(II) Aquotetraammines", *Inorganic Chemistry*, 15(12), 3070-3075, **1976**.
- [83] 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*, 33(5), 1291-1291, **1999**.
- [84] 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*, 33(4), 1081-1081, **1999**.
- [85] 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 R,R,S,S-trans-[RuCl(NO)(cyclam)](2+)(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)", *Inorganic Chemistry*, 39(11), 2294-2300, **2000**.
- [86] Marcondes, F.G.; Ferro, A.A.; Souza-Torsoni, A.; Sumitani, M.; Clarke, M.J.; Franco, D.W.; Tfouni, E.; Krieger, M.H.; "In vivo effects of the controlled NO donor/scavenger ruthenium cyclam complexes on blood pressure", *Life Sciences*, 70(23), 2735-2752, **2002**.
- [87] McGarvey, B.R.; Ferro, A.A.; Tfouni, E.; Bezerra, C.W.B.; Bagatin, I.; Franco, D.W.; "Detection of the EPR spectra of NO center dot in ruthenium(II) complexes", *Inorganic Chemistry*, 39(16), 3577-3581, **2000**.
- [88] Krieger, M.H.; Barros, B.F.; Toledo, J.C.; Tfouni, E.; Franco, D.W.; "New inorganic vasodilator in the different hypertensive rats", *Journal of Hypertension*, 20S284-S284, **2002**.
- [89] Oliveira, F.S.; Togniolo, V.; Pupo, T.; Tedesco, A.C.; da Silva, R.S.; "Nitrosyl ruthenium complex as nitric oxide delivery agent: synthesis, characterization and photochemical properties", *Inorganic Chemistry Communications*, 7160-164, **2004**.

- [90] Ford, P.C.; Petersen, J.D.; Hintze, R.E.; "Photochemistry of Hexacoordinate Complexes of Heavier Transition-Metals", *Coordination Chemistry Reviews*, 14(1), 67-105, **1974**.
- [91] Tfouni, E.; Ford, P.C.; "Thermal and Photo-Chemical Properties of Some Trans-Disubstituted Tetraammineruthenium(II) Complexes of Aromatic Nitrogen-Heterocycles, Trans-Ru(Nh3)4L'L'N+", *Inorganic Chemistry*, 19(1), 72-76, **1980**.
- [92] Ford, P.C.; Wink, D.; Dibeneditto, J.; "Mechanistic Aspects of the Photosubstitution and Photo-Isomerization Reactions of D6-Metal Complexes", *Progress in Inorganic Chemistry*, 30, 213-271, **1983**.
- [93] Pavanin, L.A.; daRocha, Z.N.; Giesbrecht, E.; Tfouni, E.; "Photoaquation of Cis-Bis(Azine)Tetraammineruthenium(II) Complexes, Cis-Ru(Nh3)4(L)(L')N+1", *Inorganic Chemistry*, 30(9), 2185-2190, **1991**.
- [94] Carlos, R.M.; Neumann, M.G.; Tfouni, E.; "Energy of the photosubstitutionally reactive excited state of pentaammine(pyridine)ruthenium(II)", *Inorganic Chemistry*, 35(8), 2229-2234, **1996**.
- [95] Tfouni, E.; "Photochemical reactions of ammineruthenium(II) complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 196, 281-305, **2000**.
- [96] Hintze, R.E.; Ford, P.C.; "Photochemical Reaction Pathways of Ruthenium(II) Complexes - Photoredox and Photosubstitution Reactions of Acetonitrile Complex Ru(Nh3)5CH3CN2+ and of Dinitrogen Complex Ru(Nh3)5N22+", *Journal of the American Chemical Society*, 97(10), 2664-2671, **1975**.
- [97] Malouf, G.; Ford, P.C.; "Photochemistry of Ruthenium(II) Ammine Complexes, Ru(Nh3)5(Py-X)2+ - Variation of Systemic Parameters to Modify Photochemical Reactivities", *Journal of the American Chemical Society*, 99(22), 7213-7220, **1977**.
- [98] Nyhlholm, R.S.; Tobe, M.C.; "The stabilization of oxidation states of transition metals", *Advances in Inorg. Chem and Radiochem*, 51- **1963**.
- [99] Martinez, M.S.; de Oliveira, E.C.; Tfouni, E.; "Photochemical reactions of pentaammine(cyanopyridine)ruthenium(II) complexes, [RU(NH3)(5)L](2+)", *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 122(2), 103-108, **1999**.

- [100] Lopes, L.G.F.; Gomes, M.G.; Borges, S.S.S.; Franco, D.W.; "Correlation between the lever parameter and electronic properties of nitrosyl ruthenium(II) complexes", *Australian Journal of Chemistry*, 51(9), 865-866, **1998**.
- [101] 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*, 316(1-2), 7-12, **2001**.
- [102] Sauaia, M.G.; de Lima, R.G.; Tedesco, A.C.; da Silva, R.S.; "Photoinduced NO release by visible light irradiation from pyrazi-bridged nitrosyl ruthenium complexes", *Journal of the American Chemical Society*, 125(48), 14718-14719, **2003**.
- [103] Carlos, R.M.; Ferro, A.A.; Silva, H.A.S.; Gomes, M.G.; Borges, S.S.S.; Tfouni, E.; Franco, D.W.; "Photochemical Behavior of *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ Complexes", *Inorganica Chimica Acta*, no prelo **2003**.
- [104] Vogel, A.I.; "Química Orgânica", Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, **1980**.
- [105] Pavanin, L.A.; "Tese de Doutorado"- Instituto de Química da USP. **1988**.
- [106] Rabek J.F.; "Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics, A Wiley – Interscience Publication" **1982**.
- [107] Espenson, J.H.; "Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms, 2nd ed., McGraw-Hill, New York" **1995**.
- [108] Barefield, E.K.; Wagner, F.; Herlinger, A.W.; Dahi, A.R.; "Inorganic Synthesis", 16220-225, **1974**.
- [109] Fensterbank, H.; Zhu, J.R.; Riou, D.; Larpent, C.; "A convenient one-step synthesis of mono-N-functionalized tetraazamacrocycles", *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, (7), 811-815, **1999**.
- [110] Bernhardt, P.V.; Lawrance, G.A.; "Trifluoromethanesulfonato Complexes of (1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane)Cobalt(III) and Ruthenium(III) with Trans Geometry", *Polyhedron*, 6(10), 1875-1878, **1987**.
- [111] Ferro, A.A.; "Síntese, Caracterização e Reatividade Química e Fotoquímica de Aminas de Rutênio (*trans*-[Ru(NH₃)₄L])(BF₄)₃ (L = pz, 4-acpy, imN ou L-hist) e *trans*-

[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecano))", *Ph.D.Thesis, Universidade de São Paulo*, **2000**.

[112] 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*, (2), 204-209, **1973**.

[113] Diogenes, I.C.N.; de Sousa, J.R.; Moreira, I.S.; "Monitoring of the synthesis of cis and trans ruthenium macrocyclic complexes by reversed-phase high-performance liquid chromatography", *Chromatographia*, 50(1-2), 105-108, **1999**.

[114] Avnir, D.; "Organic-Chemistry Within Ceramic Matrices - Doped Sol-Gel Materials", *Accounts of Chemical Research*, 28(8), 328-334, **1995**.

[115] Baidossi, W.; Schumann, H.; Blum, J.; "Selective transformations of phenylated diynes to polycyclic compounds by the RhCl₃- and PtCl₄-Aliquat 336(R) ion pair catalysts", *Tetrahedron*, 52(24), 8349-8364, **1996**.

[116] Blum, J.; Rosenfeld, A.; Polak, N.; Israelson, O.; Schumann, H.; Avnir, D.; "Comparison between homogeneous and sol-gel-encapsulated rhodium-quaternary ammonium ion pair catalysts", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 107(1-3), 217-223, **1996**.

[117] Sanchez, C.; Ribot, F.; Lebeau, B.; "Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry", *Journal of Materials Chemistry*, 9(1), 35-44, **1999**.

[118] Krejcik, M.; Danek, M.; Hartl, F.; "Simple Construction of An Infrared Optically Transparent Thin-Layer Electrochemical-Cell - Applications to the Redox Reactions of Ferrocene, Mn₂(Co)₁₀ and Mn(Co)₃(3,5-Di-Tert-Butyl-Catecholate)-", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 317(1-2), 179-187, **1991**.

[119] Chao, S.S.; Takagi, Y.; Lucovsky, G.; Pai, P.; Custer, R.C.; Tyler, J.E.; Keem, J.E.; "Chemical-States Study of Si in Sio_x Films Grown by Pecvd", *Applied Surface Science*, 26(4), 575-583, **1986**.

[120] Proctor, A.;Hercules, D.M.; "Inelastic Background and Peak Area Determination in X-Ray Photoelectron-Spectroscopy (Esca)", *Applied Spectroscopy*, 38(4), 505-518, **1984**.

- [121] Sosa, M.E.;Tobe, M.L.; "Proton-Exchange and Base Hydrolysis of Syn,Anti-Cis-Dichloro(1,4,7,10-Tetraazacyclododecane)Cobalt(Iii) Cations", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (3), 475-477, **1985**.
- [122] Castilloblum, S.E.;Sosatorres, M.E.; "A New Isomer of the Cis-[Co(Cyclen)Cl-2](+) Cation (Cyclen=1,4,7,10-Tetraazacyclododecane)", *Polyhedron*, 14(2), 223-229, **1995**.
- [123] Hay, R.W.;Jeragh, B.; "Kinetics and Mechanism of the Acid-Catalyzed Decarboxylation of Cis-[Co(Cyclen)Co3]+", *Transition Metal Chemistry*, 4(5), 288-291, **1979**.
- [124] Hay, R.W.;Norman, P.R.; "The kinetics and mechanism of aquation and base hydrolysis of the cis-[Co(cylen)Cl-2](+) cation (cyclen equals 1,4,7,10-tetraazacyclododecane)", *Transition Metal Chemistry*, 22(3), 248-253, **1997**.
- [125] Delgado, R.; Siegfried, L.C.; Kaden, T.A.; "Metal-Complexes with Macrocyclic Ligands .31. Protonation Studies and Complexation Properties of Tetraazamacrocyclic Methylenephosphonates with Earth-Alkali Ions", *Helvetica Chimica Acta*, 73(1), 140-148, **1990**.
- [126] Wu, Y.;Kaden, T.A.; "Metal-Complexes with Macrocyclic Ligands .20. Influence of Coordinated Ligands Onto the Complexation Rate of Ni-2+ with 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane", *Helvetica Chimica Acta*, 67(7), 1868-1877, **1984**.
- [127] Enemark, J.H.;Feltham, R.D.; "Principles of Structure, Bonding, and Reactivity for Metal Nitrosyl Complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 13(4), 339-406, **1974**.
- [128] Lever, A.B.P.; *In Inorganic Electronic Spectroscopy; 2nd Ed.Elsevier, New York*, Chapter 6p 463 and references cited therein- **1984**.
- [129] 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*, 300698-708, **2000**.
- [130] Roncaroli, F.; Ruggiero, M.E.; Franco, D.W.; Estiu, G.L.; Olabe, J.A.; "Kinetic, mechanistic, and DFT study of the electrophilic reactions of nitrosyl complexes with hydroxide", *Inorganic Chemistry*, 41(22), 5760-5769, **2002**.

- [131] Pallavicini, P.S.; Perotti, A.; Poggi, A.; Seghi, B.; Fabbrizzi, L.; "N-(Aminoethyl)Cyclam - A Tetraaza Macrocycle with A Coordinating Tail (Scorpiand) - Acidity Controlled Coordination of the Side-Chain to Nickel(Ii) and Nickel(Iii) Cations", *Journal of the American Chemical Society*, 109(17), 5139-5144, **1987**.
- [132] Kuehn, C.G.; Taube, H.; "Ammineruthenium Complexes of Hydrogen-Sulfide and Related Sulfur Ligands", *Journal of the American Chemical Society*, 98(3), 689-702, **1976**.
- [133] Waysbort, D.; Navon, G.; "Acid Ionization-Constant and Base-Catalyzed-Hydrolysis of Ruthenium(Iii) Hexaammine Ion", *Inorganic Chemistry*, 18(1), 9-13, **1979**.
- [134] Tobe, M.L.; "Nature of Intermediate in Unimolecular Octahedral Aquation", *Inorganic Chemistry*, 7(6), 1260-&, **1968**.
- [135] Togniolo, V.P.; "*Dissertação de Mestrado*", *Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP, São Paulo.*, **2001**.
- [136] Broomhead, J.A.; Basolo, F.; Pearson, R.G.; "Kinetics of Acid + Bases Hydrolyses of Chloropentaammineruthenium(3) Ion", *Inorganic Chemistry*, 3(6), 826-&, **1964**.
- [137] Dixon, N.E.; Lawrance, G.A.; Lay, P.A.; Sargeson, A.M.; "(Trifluoromethanesulfonato-O)Pentaammine Complexes - Versatile Synthetic Intermediates", *Inorganic Chemistry*, 22(5), 846-847, **1983**.
- [138] Tobe, M.L.; "Nature of Intermediate in Unimolecular Octahedral Aquation", *Inorganic Chemistry*, 7(6), 1260-&, **1968**.
- [139] Roncaroli, F.; Olabe, J.A.; van Eldik, R.; "Kinetics and mechanism of the formation of nitroprusside from aquapentacyanoferrate(III) and NO: Complex formation controlled by outer-sphere electron transfer", *Inorganic Chemistry*, 41(21), 5417-5425, **2002**.
- [140] Wanat, A.; Schnepf, T.; Karocki, A.; Stochel, G.; van Eldik, R.; "Thermodynamics and kinetics of Ru-III(edta) as an efficient scavenger for nitric oxide in aqueous solution", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (6), 941-950, **2002**.
- [141] Czap, A.; van Eldik, R.; "The unusually fast reactions between ruthenium(III)-ammine complexes and NO revisited", *Dalton Transactions*, (4), 665-671, **2003**.

- [142] Marchant, J.A.; Matsubara, T.; Ford, P.C.; "Syntheses and Properties of Ruthenium(II) Complexes $\text{Cis-Ru(Nh}_3)_4(\text{L})\text{X}_2^+$ and $\text{Trans-Ru(Nh}_3)_4(\text{L})\text{X}_2^+$ - Application of Cyclic Voltammetry to Study Cis and Trans Effects on Substitution-Reactions of Ruthenium(II) Analogs", *Inorganic Chemistry*, 16(9), 2160-2165, **1977**.
- [143] Nicholson, R.S.; Shain, I.; "Theory of Stationary Electrode Polarography - Single Scan + Cyclic Methods Applied to Reversible Irreversible + Kinetic Systems", *Analytical Chemistry*, 36(4), 706-&, **1964**.
- [144] Poon, C.K.; Che, C.M.; Kan, Y.P.; "Structural and Mechanistic Studies of Coordination-Compounds .24. Application of Cyclic Voltammetry to Study the Chelation Effect on Acid-Hydrolysis of Some Cis-Ruthenium(II) and Trans-Ruthenium(II) Amine Complexes", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (1), 128-133, **1980**.
- [145] Curtis, N.J.; Lawrance, G.A.; Sargeson, A.M.; "Reduction Potentials of Pentaammine Complexes of Cobalt(II), Rhodium(III) and Iridium(III) - Physical Correlations", *Australian Journal of Chemistry*, 36(7), 1327-1339, **1983**.
- [146] Pell, S.; Armor, J.N.; "Preparation and Characterization of A New Series of Cis Nitrosylruthenium Complexes", *Inorganic Chemistry*, 12(4), 873-877, **1973**.
- [147] Gomes, M.G.; Davanzo, C.U.; Silva, S.C.; Lopes, L.G.F.; Santos, P.S.; Franco, D.W.; "cis- and trans-nitrosyltetraammineruthenium(II). Spectral and electrochemical properties and reactivity", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (4), 601-607, **1998**.
- [148] de Souza, V.R.; Ferreira, A.M.D.; Toma, H.E.; "Synthesis, characterization and reactivity of $\text{trans-[RuCl(NO)(bpydip)](2+)}$ {bpydip = N,N-bis(7-methyl-2-pyridylmethylene)-1,3-diiminopropane}: a novel nitrosyl ruthenium complex displaying high electronic delocalization", *Dalton Transactions*, (3), 458-463, **2003**.
- [149] Slocik, J.M.; Somayajula, K.V.; Shepherd, R.E.; "Electrospray mass spectrometry of $\text{trans-[Ru(NO)Cl(dpaH)(2)](2+)}$ (dpaH=2,2'-dipyridylamine) and 'caged NO', $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(2)]$: loss of HCl and NO from positive ions versus NO and Cl from negative ions", *Inorganica Chimica Acta*, 320(1-2), 148-158, **2001**.

- [150] Deb, A.K.;Goswami, S.; "Reactions of Primary Aromatic-Amines with Strongly Electrophilic No Coordinated to A Ruthenium Complex of 2-(Phenylazo)Pyridine", *Polyhedron*, 10(15), 1799-1801, **1991**.
- [151] Legrand, A.P.; Hommel, H.; Taibi, H.; Miquel, J.L.; Tougne, P.; "Contribution of Solid-State Nmr-Spectroscopy to the Characterization of Materials", *Colloids and Surfaces*, 45391-411, **1990**.
- [152] Zhang, H.P.; Annich, G.M.; Miskulin, J.; Stankiewicz, K.; Osterholzer, K.; Merz, S.I.; Bartlett, R.H.; Meyerhoff, M.E.; "Nitric oxide-releasing fumed silica particles: Synthesis, characterization, and biomedical application", *Journal of the American Chemical Society*, 125(17), 5015-5024, **2003**.
- [153] Clark, D.T.; Woolsey, I.S.; Robinson, S.D.; Laing, K.R.; Wingfield, J.N.; "Complexes of Platinum Metals .8. Electron-Spectroscopy for Chemical-Analysis Studies of Some Nitrosyl, Aryldiazo, and Aryldiimine Derivatives of Ruthenium, Osmium, Rhodium, and Iridium", *Inorganic Chemistry*, 16(5), 1201-1206, **1977**.
- [154] Nefedov, V.I.; "X-Ray Photoelectron-Spectra of Halogens in Coordination-Compounds", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 12(4), 459-476, **1977**.
- [155] Taube, H.; "Chemistry of Ruthenium(Ii) and Osmium(Ii) Ammines", *Pure and Applied Chemistry*, 51(4), 901-912, **1979**.

CURRICULUM LATTES

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Kleber Queiroz Ferreira

Filiação: Antonio Pedro Ferreira e Maria Helena Queiroz Ferreira

Nascimento: 27/11/1972, Catu/BA - Brasil

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2000 - 2004

Doutorado em Química.

Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, Brasil.

Título: Síntese, Caracterização e Propriedades Químicas e Fotoquímicas de Nitrosilo Complexos de Rutênio com Ligantes Azamacrocíclicos.

Orientador: Elia Tfouni.

Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, Brasil.

1998 - 2000

Mestrado em Química Inorgânica.

Universidade Federal da Bahia, UFBA, Bahia, Brasil.

Título: Síntese, Caracterização e Reatividade de Complexos de Rutênio com Macrocíclico e Ligantes Heteroaromáticos Nitrogenados

Orientador: Zênis Novais da Rocha.

Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

1993 - 1998

Graduação em Bacharelado em Química.

Universidade Federal da Bahia, UFBA, Bahia, Brasil.

Bolsista do: Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

3 ÁREAS DE ATUAÇÃO

1 Química Inorgânica, Campos de Coordenação.

2 Química Inorgânica, Foto-Química Inorgânica.

3 Química Inorgânica, Química Bio-Inorgânica.

4 PRODUÇÃO CIENTÍFICA, TECNOLÓGICA E ARTÍSTICA/CULTURAL

4.1 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1.1 Trabalhos resumidos em eventos

1 FERREIRA, Kleber Queiroz; OLIVEIRA, Fabiana Silva; R FILHO, Pedro A; TEDESCO, Antonio Claudio; SILVA, Roberto Santana da. Development of an O/W Emulsion Containg Nitrosil Ruthenium Complex as Nitric Oxide Release System. In: 4th CONGRESS OF PHARMACEUTICAL SCIENCES, 2003, Ribeirão Preto-SP. Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2003.

2 FERREIRA, Kleber Queiroz; TFOUNI, Elia; SANTOS, Flavia Gouveia; SILVA, Roberto Santana da; LAMA Maria Perpétua Freire de Moraes. Separação Cromatográfica e Caracterização dos Isômeros Conformacionais do Complexo *cis*-[Ru(NO)Cl(cyclen)](PF₆)₂. In: 26^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2003, Poços de Caldas-MG. Livro de Resumos QI-107. 2003.

3 FERREIRA, Kleber Queiroz; Tfouni, Elia. Síntese, Caracterização e Reatividade do *trans*-[RuCl₂(1-(3-aminopropil.HCl)-cyclam)]Cl. In: 25^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2002, Poços de Caldas-MG. Livro de Resumos QI-095. 2002.

4 FERREIRA, Kleber Queiroz; TFOUNI, Elia; RODRIGUES-FILHO, Ubirajara Pereira. Sol-gel Entrapped Ruthenium Nitrosyl Complex *trans*-[RuNOCl(cyclam)](PF₆)₂. In: SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE - BIOLOGY, CHEMISTRY AND THERAPEUTIC APPLICATIONS OF NITRIC OXIDE, 2002, Praga. Official Journal of the NITRIC OXIDE Society. Praga-Republica Tcheca: Academic Press, 2002. v. 6, p. 477-477.

5 FERREIRA, Kleber Queiroz; TFOUNI, Elia; SANTOS, Flavia Gouveia. Synthesis and Characterization of *cis*-[Ru(NO)Cl(cyclen)](PF₆)₂ Complexes. In: XI BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY - JOINT BRAZILIAN / ITALIAN INORGANIC CHEMISTRY MEETING, 2002, Ouro Preto-MG. Livro de resumos do XI BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY - CC028. 2002.

6 FERREIRA, Kleber Queiroz; TFOUNI, Elia; DORO, Fabio Gorzoni. Synthesis and Characterization of *trans*-[Ru(L)Cl(1-(3-aminopropyl.H⁺)cyclam)]ⁿ⁺ Complexes, with L = Cl⁻, tfms⁻ and NO⁺. In: XI BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY - JOINT BRAZILIAN / ITALIAN INORGANIC CHEMISTRY MEETING, 2002, Ouro Preto-MG. Livro de Resumos do XI BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY - CC022. 2002.

7 FERREIRA, Kleber Queiroz; ROCHA, Zênis Novais da; LUCCHESI, Angélica Maria; NASCIMENTO, Viberto Lázaro; MACÊDO, Antônio Marcos da Silva. Ftalonitrila e seus derivados carboxamidos pentaaminrutênio. In: 24^a REUNIÃO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2001, Poços de Caldas. Livro de Resumos QI-95. 2001.

8 FERREIRA, Kleber Queiroz; ROCHA, Zênis Novais da; SACCO, Herica Cristina; CHIUFFI, Katia Jorge. Ruthenium Complexes Entrapped In Silica Matrix; a Biomimetic System of Cytochrome P-450. In: 3rd CONGRESS OF PHARMACEUTICAL SCIENCES, 2001, Águas de Lindóia - SP. European Journal of Pharmaceutical Sciences. Elsevier. 2001.

9 FERREIRA, Kleber Queiroz; TFOUNI, Elia; SANTOS, Flavia Gouveia. Ruthenium Nitrosyl Complexes With Azamacrocyclics Ligands. In: WORKSHOP ON CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY OF THE NITRIC OXIDE - XII ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2001, Araraquara – SP. Livro de resumos. 2001.

10 FERREIRA, Kleber Queiroz; ROCHA, Zênis Novais da; TFOUNI, Elia; LUCCHESI, Angelica Maria. Síntese e Caracterização de Compostos de Rutênio(II) com Macrocíclico e Ligantes Heteroaromáticos nitrogenados. In: 23^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2000, Poços de Caldas-MG. Livros de Resumos. 2000.

11 FERREIRA, Kleber Queiroz; ROCHA, Zênis Novais da; LUCCHESI, Angélica Maria; CHIUFFI, Kátia Jorge; SACCO, Herica Cristina. Sol- Gel Entrapped Ruthenium Complexes. In: X BRAZILIAN MEETING ON INORGANIC CHEMISTRY, 2000, Florianópolis. X Brazilian Meeting in Inorganic Chemistry. 2000.

12 FERREIRA, Kleber Queiroz; ROCHA, Zênis Novais da; TFOUNI, Elia; LUCCHESI, Angelica Maria. Síntese e caracterização do cloreto de cis-dicloro(1,4,7,11) tetraazociclododecano)diidratado, *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl 2H₂O. In: 22 REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1999, Poços de Caldas-MG. Livros de Resumos. 1999.

4.1.3 Artigos completos publicados em periódicos

1 FERREIRA, Kleber Queiroz; DORO, Fabio Gorzoni; TFOUNI, Elia. Aquation Reactions of Ru(II) and Ru(III) Dichloro Complexes with 1-(3-propylamonium)cyclam. Properties of *trans*-[RuClL(1-(3-propylamonium)cyclam)]ⁿ⁺ complexes (L = Cl⁻, tfms-, H₂O). Inorganica Chimica Acta, v. 355, p. 205-212, 2003.

2 FERREIRA, Kleber Queiroz; TFOUNI, Elia; SANTOS, Flavia Gouveia; SILVA, Roberto Santana da; ROCHA, Zênis Novais da; GUARANTINI, Thais. Conformational Isomers of *cis*-chloro(nitrosyl)(1,4,7,10-tetraazacyclododecene)ruthenium(II), *cis*-[Ru^{II}Cl(imcyclen)(NO⁺)]²⁺. Oxidation of the

coordinated 1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen) ligand. Inorganic Chemistry Communications, 7 p 204- 209, 2003.

3 FERREIRA, Kleber Queiroz; ROCHA, Zênis Novais da; SILVA, Roberto Santana da; LUCCHESI, Angélica Maria. Synthesis, characterization and kinetic studies of the *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺ complex. Inorgânica Chimica Acta, v. 328, p. 147-151, 2002.

4 FERREIRA, Kleber Queiroz; ROCHA, Zênis Novais da; TFOUNI, Elia; CHIERICATTO JUNIOR, Glaico; OLIVEIRA, Érica Cristina de; MARTINEZ, Maristela da Silva. 4-Cyanopyridine and Amide-N and Amide-O Linkage Isomers of 4-Pyrinecarboxamide on *trans*-Chloro(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)ruthenium(II/III). Inorganic Chemistry, Estados Unidos, v. 40, n. 21, p. 5385-5392, 2001.