



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Síntese e Caracterização de complexos de Rutênio com ligantes fenólicos”.

Amanda Silva de Araújo

Dissertação 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 Mestre em Ciências, Área: **Química.**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2008



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

“Síntese e Caracterização de complexos de Rutênio com ligantes fenólicos”.

Amanda Silva de Araújo

Orientador: Prof. Dr. Wagner Ferraresi De Giovanni

Dissertação 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 Mestre em Ciências, Área: **Química.**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Araújo, Amanda Silva de

Síntese e caracterização de complexos de Rutênio com ligantes fenólicos. Ribeirão Preto, 2007.

82 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientador: De Giovani, Wagner Ferraresi.

1. Rutênio. 2. Catecol. 3. Fosfina. 4. Flavonóide

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus pais, Paulo e Terezinha que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos, e que sempre lutaram, não medindo sacrifícios para que eu pudesse estudar, sempre me apoiando.

Aos meus irmãos Tiago e Fábio por fazerem parte da minha vida.

Ao meu noivo Fernando pelo incentivo, compreensão e carinho durante estes anos.

E a todos que sempre estiveram ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wagner Ferraresi De Giovani pela orientação que contribuiu para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Glaico Chiericato Junior por sempre estar disposto a ajudar.

Aos funcionários da Secretaria do Departamento de Química, Isabel, Lâmia, Emerson, André, Sônia e Maria pela atenção e por esclarecerem minhas dúvidas sempre que necessitei sendo sempre muito atenciosos.

Aos funcionários deste departamento: Djalma, Lousane, Mércia, Olímpia e Vera que sempre foram muito atenciosos e que sempre me auxiliaram.

Ao pessoal do laboratório: Andréia, Dora, Eduardo, Eliana, Karina, Leandro, Lúcia, Mara, Tahuana e Ulisses pela convivência por todo este período.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.

RESUMO

Estudos recentes mostram que a reação entre o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (dppb = 1,4- bis(difenilfosfino)butano) e a 1,2- fenilenodiamina produz os complexos amido- e imino-, com a coordenação ocorrendo nas posições ocupadas pelo cloro e pela água no complexo inicial. Baseando-se em procedimentos da literatura, com algumas modificações realizou-se a reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com catecol (1,2-dihidroxibenzeno) e 3,5-di-terc-butilcatecol, sendo estes compostos fenólicos simples com duas hidroxilas; também estendeu-se o estudo aos flavonoides com a realização da reação entre o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com a 3-hidroxiavona. Apesar das dificuldades encontradas nas sínteses, obteve-se resultados satisfatórios com bons rendimentos dos produtos.

Os compostos foram caracterizados através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ultravioleta-visível, análise elementar e voltametria cíclica. Foram comparados os comportamentos dos complexos formados e dos ligantes livres.

Os comportamentos eletroquímicos dos ligantes 1,2-dihidroxibenzeno e 3,5-di-terc-butilcatecol têm perfis bastante interessantes em relação à influência dos substituintes no anel aromático; o 1,2-dihidroxibenzeno livre apresenta pico de redução e o 3,5-di-terc-butilcatecol não; o complexo com o primeiro ligante não apresenta pico de redução, enquanto que o pico de redução do complexo com o segundo ligante é bastante visível. Os espectros ultravioleta-visível dos complexos formados são semelhantes com bandas muito próximas caracteristicamente na região de 750 nm a 820 nm.

O complexo formado com o ligante 3-hidroxiavona mostra a influência de inúmeros fatores relacionados com a estrutura do flavonóide.

Abstract

Recent studies have show that the reaction of the compound *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (dppb = 1,4- bis(diphenylphosphino)butane) and the 1,2-phenylenodiamine produces the amido- and imino- compounds, with the coordination occuring at chlorine and water positions in the initial complex.

On Base of procedures of the literature with some modifications it was become the reactions of the compound *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] with catechol (1,2-dihydroxybenzene) and 3,5-di-*tert*-butylcatechol, were carried out. The study extended was to the flavonoids with the reaction of the compound *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] and to 3-hidroxiyflavon. There were difficulties in the syntheses, satisfactory results of yield of the products.

The compounds were characterized by were obtained IR and uv-vis, elementare analysis and cyclic voltammetry.

The electrochemical behavior of the free ligands 1, 2-dihydroxybenzene and 3,5-di-*tert*-butylcatechol presented quite interesting profile in relation to the influence of the substituent in the aromatic ring; 1,2-dihydroxybenzene shows reduction peak and the 3,5-di-*tert*-butylcatechol is not observed.

The complex formed with the 3-hydroxyflavone shows influence of several factors related to the structure of the flavonoid.

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO	01
1.1. Aspectos do Rutênio.....	01
1.2. Ligantes Fosfínicos.....	02
1.3. Compostos fenólicos	03
1.3.1 Catecol.....	05
1.3.2 Flavonoides.....	06
1.4. Aspectos teóricos da Voltametria Cíclica.....	07
2- OBJETIVOS.....	14
3- PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1. Reagentes e soluções	15
3.2. Obtenção de Atmosfera Inerte.....	17
3.3. Geração de Cl ₂	17
3.4. Técnicas experimentais e equipamentos.....	18
3.5. Sínteses.....	19
3.5.1 Síntese do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] (dppb = 1,4 bis(difenilfosfino)butano).....	19
3.5.2 Compostos obtidos da reação do complexo <i>mer</i> - [RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] (dppb = 1,4- bis(difenilfosfina)butano) com ligantes fenólicos.	21
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1. Caracterização dos precursores.....	23
4.1.1 [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃].....	23
4.1.2 [Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₃].....	24
4.1.3 <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)].....	27
4.2. Caracterização dos compostos fenólicos.....	31
4.2.1 Catecol (1,2- Diidroxibenzeno).....	31
4.2.2 3,5-di-terc-butilcatecol.....	37
4.2.3 3-Hidroxiflavona.....	41
4.3. Caracterização dos produtos obtidos da reação do complexo <i>mer</i> - [RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] com os ligantes fenólicos.....	45

4.3.1	Composto formado da reação entre o complexo <i>mer</i> - [RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] e o ligante Catecol	46
4.3.2	Composto formado da reação entre o complexo <i>mer</i> - [RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] e o ligante 3,5-di-terc-butilcatecol	50
4.3.3	Composto formado da reação entre o complexo <i>mer</i> - [RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] e o ligante 3-hidroxiavona	58
5- CONSIDERAÇÕES FINAIS		63
6 – REFERÊNCIAS		65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Exemplos de fosfinas mono e bidentadas.....	03
Figura 2.	Estruturas básicas dos flavonóides.....	07
Figura 3.	Forma da curva potencial versus tempo.....	08
Figura 4.	Ilustração dos parâmetros de um voltamograma cíclico completo.....	09
Figura 5.	Estruturas: catecol (L^1), 3,5-di-terc-butilcatecol (L^2) e 3-hidroxi-flavona (L^3)	14
Figura 6.	Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ em CD_2Cl_3	23
Figura 7.	Espectro de absorção na região do uv-visível do complexo $[Ru_2Cl_4(dppb)_3]$ (0,1 mmol. L^{-1}) em CH_2Cl_2	24
Figura 8.	Voltamograma cíclico (a) voltamograma de pulso diferencial (b), do complexo $[Ru_2Cl_4(dppb)_3]$ (1 mmol. L^{-1}), em $CH_2Cl_2 + 0,1 mol. L^{-1}$ PTBA, $v = 100 mV.s^{-1}$.	25
Figura 9.	Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[Ru_2Cl_4(dppb)_3]$, em pastilha de KBr.....	26
Figura 10.	Espectro de absorção na região do uv-visível do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ (0,2 mmol. L^{-1}) em CH_2Cl_2	28
Figura 11.	Voltametria cíclica do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ (1 mmol. L^{-1}), em $CH_2Cl_2 + 0,1 mol. L^{-1}$ PTBA, $v = 100 mV.s^{-1}$	29
Figura 12.	Espectro de absorção na região do infravermelho (a) na faixa de $4000 cm^{-1}$ a $450 cm^{-1}$ (b) na faixa de $3250 cm^{-1}$ a $450 cm^{-1}$ do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$	30
Figura 13.	Espectro de absorção na região do uv-visível do ligante 1,2- dihidroxibenzeno (0,02 mmol. L^{-1}) em CH_2Cl_2	31
Figura 14.	Voltamograma cíclico do ligante 1,2- dihidroxibenzeno (1 mmol. L^{-1}), em $CH_2Cl_2 + 0,1 mol. L^{-1}$ PTBA, $v = 100 mV.s^{-1}$	32

Figura 15.	Voltamogramas cíclicos do ligante catecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA a diferentes velocidades de varredura	33
Figura 16.	Variação da corrente do pico anódico (I_{pa}) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ligante catecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA	34
Figura 17.	Variação da corrente do pico catódico (I_{pc}) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ligante catecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA	35
Figura 18.	Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante catecol, em pastilhas de KBr.....	36
Figura 19.	Espectro de absorção na região do uv-visível do 3,5- di-terc-butilcatecol ($0,01 \text{ mmol. L}^{-1}$) em CH_2Cl_2	37
Figura 20.	Voltamograma cíclico do ligante 3,5-di-terc-butilcatecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA a 100 mV .s^{-1}	38
Figura 21.	Voltamogramas cíclicos do ligante 3,5-di-terc-butilcatecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA a diferentes velocidades de varredura.	39
Figura 22.	Espectro de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} , do ligante 3,5-di-tertbutilcatecol, em pastilha de KBr.	40
Figura 23.	Espectro de absorção na região do uv-visível do ligante 3-hidroxiflavona em CH_2Cl_2 , concentração de $0,02 \text{ mmol. L}^{-1}$	42
Figura 24.	Voltametria cíclica do 3-hidroxiflavona ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA a 100 mV .s^{-1}	43
Figura 25.	Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante 3 -hidroxiflavona.....	44

- Figura 26.** Espectro de absorção na região do uv-visível do (-) complexo *mer*-
[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante catecol e (-)do complexo de partida *mer*-
[RuCl₃(dppb)(H₂O)] em CH₂Cl₂..... 47
- Figura 27.** Voltamograma cíclico do complexo formado pela reação do *mer*-
[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o catecol (0,1 mmol.L⁻¹) em CH₂Cl₂ + 0,10 mol.L⁻¹ PTBA a 100
mV .s⁻¹ 48
- Figura 28.** Voltamograma cíclico do complexo formado pela reação do *mer*-
[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o catecol (0,1 mmol.L⁻¹) em CH₂Cl₂ + 0,10 mol.L⁻¹ PTBA a
diferentes velocidades de varredura..... 48
- Figura 29.** Espectro de absorção na região do infravermelho do composto da reação do
mer- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante catecol 49
- Figura 30.** Espectro de absorção na região uv-visível do complexo formado pela reação
do *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o 3,5-di-terc-butilcatecol ,em solução 0,02 mmol. L⁻¹ em
diclorometano 51
- Figura 31.** Voltamograma cíclico do composto (0,1 mmol.L⁻¹) em CH₂Cl₂ + 0,10
mol.L⁻¹ PTBA a 100 mV .s⁻¹ 52
- Figura 32.** Voltamogramas cíclicos do composto formado pela reação com o 3,5-di-
terc-butilcatecol (0,1 mmol.L⁻¹) em CH₂Cl₂ + 0,10 mol.L⁻¹ PTBA a diferentes velocidades de
varredura..... 53
- Figura 33.** Variação da corrente do pico anódico (I_{pa}^{al}) versus a raiz quadrada da
velocidade de varredura do composto formado pela reação com o 3,5-di- terc-butilcatecol... 54
- Figura 34.** Variação da corrente do pico catódico (I_{pc}^{c1}) versus a raiz quadrada da
velocidade de varredura do composto formado pela reação com o 3,5-di- terc-butilcatecol... 54

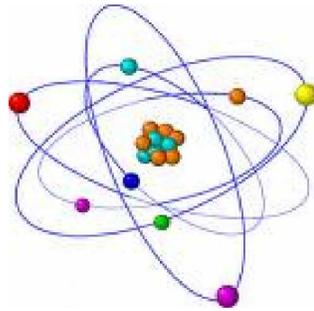
- Figura 35.** Variação da corrente do pico anódico (I_{pa}^{a2}) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura do composto formado pela reação entre o *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] 3,5- di-terc-butylcatecol..... 55
- Figura 36.** Variação da corrente do pico catódico (I_{pc}^{c2}) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura do composto formado pela reação entre o *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] 3,5- di-terc-butylcatecol..... 56
- Figura 37.** Espectro de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹, do complexo com o ligante 3,5-di-terc-butylcatecol, em pastilhas de KBr 57
- Figura 38.** Espectro de absorção na região uv-visível do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante 3-hidroxi-flavona em CH₂Cl₂..... 59
- Figura 39.** Espectro de absorção na região do uv-visível (-) do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (-) do ligante 3-hidroxi-flavona (-) e do produto da reação do complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] com a 3-hidroxi-flavona em CH₂Cl₂. 60
- Figura 40.** Voltamograma cíclico do composto formado pela reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com a 3-hidroxi-flavona (0,1 mmol.L⁻¹) em CH₂Cl₂ + 0,10 mol.L⁻¹ PTBA a 100 mV .s⁻¹, eletrodo de carbono vítreo. 61
- Figura 41.** Espectro de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹, complexo com o ligante 3-hidroxi-flavona, em pastilhas de KBr..... 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho para o complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)]..	30
Tabela 2.	Parâmetros eletroquímicos para o composto catecol (pico 1a/1c).....	34
Tabela 3.	Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho para o composto catecol.....	36
Tabela 4.	Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho para o composto 3,5-di-terc-butilcatecol..	41
Tabela 5.	Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho para o composto 3 - hidroxiflavona.....	45
Tabela 6.	Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho para o produto da síntese do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] com o catecol.....	50
Tabela 7.	Parâmetros eletroquímicos para o produto formado da reação entre o <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] com o 3,5- di-terc-butilcatecol pico (a1/c1).....	53
Tabela 8.	Parâmetros eletroquímicos para o produto formado da reação entre o <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] com o 3,5- di-terc-butilcatecol pico (picos a2/c2)	55
Tabela 9.	Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho do composto formado pela reação do complexo <i>mer</i> - [RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] com a 3,5- di-terc-butilcateco.....	57
Tabela 10.	Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho do composto formado pela reação do complexo <i>mer</i> - [RuCl ₃ (dppb)(H ₂ O)] com a 3-hidroxiflavona.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

dppb	1,4- bis(difenilfosfino)butano
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
i_{pa}	Corrente de pico anódico
i_{pc}	Corrente de pico catódico
ΔE_p	Diferença de potencial
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ν	Frequência de estiramento
δ	Frequência de deformação axial
γ	Frequência de deformação angular



I - INTRODUÇÃO

1- INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos do Rutênio

O rutênio é um dos metais menos caro do grupo da platina, estando comercialmente disponível em várias formas, sendo o $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ os mais usados para síntese de complexos.

O rutênio destaca-se, entre os metais de transição, pela sua capacidade de formar complexos assumindo estados de oxidação de (-II) a (+VIII), exceto (-I) ^[1]. Essa variedade de estado de oxidação, principalmente (+II) e (+III), confere ao rutênio uma química muito diversificada em que ocorre a fácil interconversão entre as configurações eletrônicas d^6-d^5 , estabilizando compostos penta e hexacoordenados, preferencialmente.

O Ru(III) comporta-se como um íon metálico σ e π -receptor, sendo bastante inerte com relação à troca de ligantes. Este íon possui grande afinidade por ligantes como H_2O , NH_3 , OH^- , Cl^- , etc.

A interação de retrodoação não é tão significativa nos complexos de Ru(III) o quanto é para complexos de Ru(II), em que o íon apresenta configuração $(t_{2g})^6$ e comporta-se como um íon metálico doador, tendo portanto grande afinidade por ligantes de características moles que apresentam orbitais vazios, tais como: N_2 , N-heterocíclicos, CO, organonitrilas, tiois, etc ^[2]. Entretanto, isto não significa que o Ru(II) não forme complexos estáveis com ligantes como aminas e H_2O .

Embora a interação do rutênio com ligantes π -insaturados seja dependente da valência do metal, a mudança no estado de oxidação não altera obrigatoriamente a

sua esfera de coordenação oferecendo uma oportunidade ímpar para estudo da reatividade de ligantes com essa mudança.

Os complexos de Ru(III) geralmente apresentam transferência de carga ligante \rightarrow metal na região do visível, em menores energias que os análogos de Ru(II). A grande versatilidade do rutênio em formar ligações do tipo σ e / ou π , torna sua química muito rica.

Nos últimos anos, muitos complexos de rutênio têm sido preparados e caracterizados com vista às suas aplicações em eletrocatalise, fotólise, química bioinorgânica, hidrogenação assimétrica catalítica e outras ^[3 - 4].

1.2. Ligantes Fosfínicos

Os ligantes fosfínicos, embora sejam bastante susceptíveis à oxidação, são extremamente estáveis na esfera de coordenação do rutênio, apresentando uma larga variedade de conhecidas propriedades estéricas e eletrônicas ^[5]. Devido às características eletrônicas e estéricas das fosfinas de forma geral, a síntese de novos ligantes bifosfínicos tem tornado a química de coordenação mais complexa e atraente.

As fosfinas bi e tridentadas são sistemas quelantes com diversos centros metálicos. Desta forma, suas propriedades podem ser alteradas para favorecer diferentes espécies ^[6-7].

Essa versatilidade dos ligantes fosfínicos possibilita estabilizar complexos onde os centros metálicos assumem diferentes estados de oxidação.

Alguns exemplos de ligantes fosfínicos mono e bidentados são ilustrados na Figura 1.

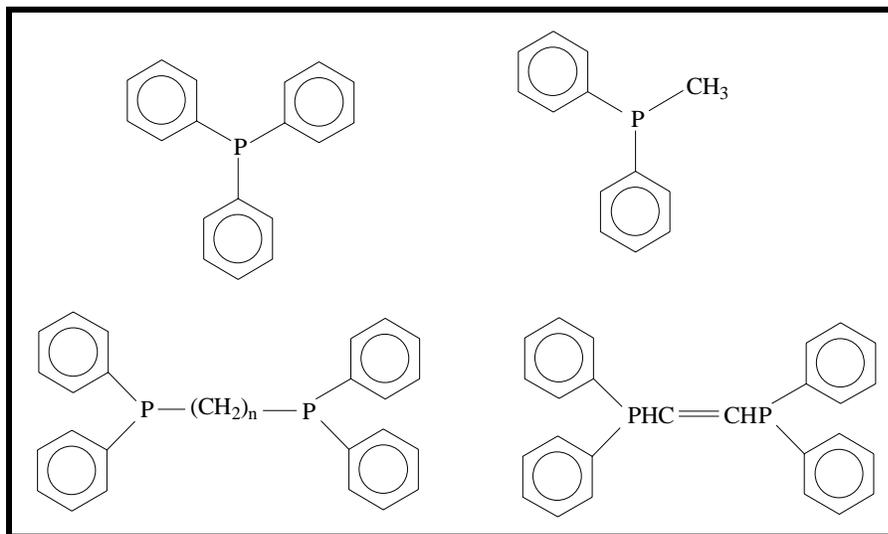


Figura 1. Exemplos de fosfinas mono e bidentadas.

1.3. Compostos fenólicos

Os compostos fenólicos são definidos como substâncias que possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais. O mais simples dos compostos fenólicos é o ácido fênico ou fenol comum.

Esses compostos estão amplamente distribuídos no reino vegetal. Entre as frutas, a uva é uma das maiores fontes de compostos fenólicos ^[8].

Propriedades dos Fenóis ^[9].

Em muitos aspectos os fenóis são semelhantes aos álcoois. Como os álcoois, os fenóis de baixo peso molecular são razoavelmente solúveis em água e têm ponto de ebulição alto devido às ligações de hidrogênio intermoleculares. Talvez a mais importante propriedade dos fenóis seja sua acidez. Os fenóis são ácidos fracos que se dissociam pouco em solução aquosa para dar H_3O^+ e o anion fenóxido, ArO^- .

Os fenóis substituídos podem ser mais ácidos ou menos ácidos do que o fenol. Fenóis com substituintes que retiram elétrons são geralmente mais ácidos porque os substituintes estabilizam o íon fenóxido ao contribuir para a deslocalização da carga negativa, já com substituintes que doam elétrons são menos ácidos porque os substituintes desestabilizam o íon fenóxido ajudando a localizar a carga negativa.

Os íons fenóxido são ainda mais reativos do que os fenóis com respeito à substituição eletrofílica em aromáticos porque têm uma carga negativa.

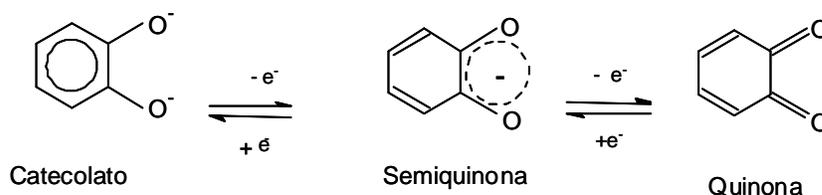
As estruturas de ressonância do anion fenóxido são semelhantes às do íon enolato, o que sugere a possibilidade de reações de α -substituição nos fenóxidos semelhantes às das cetonas. Na prática, os íons fenóxido são menos reativos do que os íons enolato devido à estabilidade do anel benzênico.

1.3.1 Catecol

O catecol também conhecido como pirocatecol, 1,2-dihidroxibenzeno é um benzenodiol. O composto catecol é utilizado em uma variedade de aplicações, em reagentes para fotografia, tintura, borracha e na indústria farmacêutica. Além disso, os derivados de catecol possuem um importante papel no metabolismo, e muitos compostos desse tipo são conhecidos por serem metabólicos secundários de plantas. Os derivados do catecol é um grupo promissor de compostos que tem sido investigado ^[10].

Complexos metal-catecol podem exibir efeitos eletrônicos interessantes associados à distribuição de carga variável entre o metal e o ligante, em função do delicado balanço de energia entre os orbitais de fronteira do dióxoleno e do metal ^[11,12].

Dioxoleno é um ligante que admite três estados de oxidação com uma ampla faixa de potenciais redox; esses três estados eletrônicos são classificados como quinona (Q), semiquinona (SQ) e catecolato (Cat) (Esquema 1).



Esquema 1.

As reações eletroquímicas dos complexos metálicos com ligantes como dioxolenos, ditiolenos e benzoquinona-diimina têm sido assunto de numerosas investigações [13-14].

Alguns desses complexos metálicos são dotados com um comportamento redox de multi-etapas resultando da combinação dos estados de oxidação do metal e do ligante. Os metais das séries 4d e 5d dos grupos 7 e 8, rênio, rutênio e ósmio, chamam atenção por causa do seu variável comportamento redox, diversos autores têm estudado extensivamente complexos rutênio-dioxoleno [15-17].

1.3.2 Flavonóides

Flavonóides são compostos fenólicos amplamente encontrados em plantas, verduras, sementes e frutas com efeitos benéficos para saúde humana. Os flavonóides têm sido reconhecidos por possuírem atividades antiinflamatórias, antialérgicas, anticancerígena, entre outras. Muitos desses efeitos farmacológicos dos flavonóides estão associados a sua interação com diversas enzimas e com sua atividade antioxidante, devido a sua capacidade de capturarem radicais livres e aos efeitos sinérgico com outros antioxidantes. Embora os radicais livres possam ter funções fisiológicas úteis, podem ser biomoléculas perigosas quando geradas em excesso, tendo conseqüentemente implicações na citologia e no envelhecimento. Alguns mecanismos antioxidante dos flavonoides podem resultar da interação entre os íons de metais de transição e flavonoides produzindo complexos que impedem a participação destes íons metálicos nas reações geradoras de radicais livres [14].

Os flavonóides apresentam uma grande variação nas suas estruturas e características químicas. A estrutura básica de um flavonóide (Figura 2) consiste em

15 átomos de carbonos dispostos em 3 anéis (C6 – C3 – C6) designados anéis A, B e C. As diferentes classes de flavonoides se diferem no nível de oxidação e no padrão (tipo e quantidade) de substituição do anel C, enquanto que os compostos pertencentes à mesma classe, diferem-se apenas no padrão de substituição dos anéis A e B.

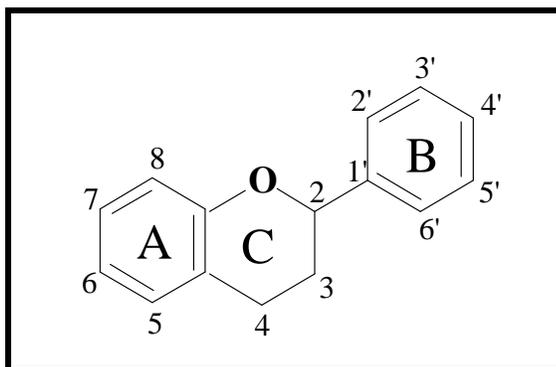


Figura 2. Estruturas básicas dos flavonóides.

Estudos têm demonstrado que os flavonóides podem complexar com íons de metais de transição. Muitos trabalhos indicam que as estruturas dos complexos formados são influenciadas por inúmeros fatores relacionados com a estrutura dos flavonóides ^[18].

1.4. Aspectos teóricos da voltametria cíclica.

A voltametria cíclica é a técnica eletroquímica utilizada para a exploração de processos redox, apresentando grande aplicação no estudo de mecanismo de reações de transferência de elétrons, seja esta transferência reversível, irreversível ou quase reversível. É provavelmente a técnica mais poderosa disponível para a

investigação de reações químicas acopladas. Associada a outras técnicas, como por exemplo, eletrodo de disco rotatório, torna-se apropriada para a obtenção de parâmetros cinéticos, possuindo a vantagem de ser ideal para estudos mecanísticos iniciais.

Trata-se de uma técnica eletroquímica, que consiste na aplicação de uma variação linear do potencial com o tempo, sob forma de onda triangular (Figura 3), cuja velocidade de varredura é o coeficiente angular das retas, utilizando uma solução eletrolítica, chamada eletrólito de suporte contendo a espécie eletroativa em estudo. A célula eletroquímica é composta por três eletrodos e a reação de interesse ocorre no eletrodo de trabalho, onde é aplicada a variação de potencial desejada, sendo esta variação dada pela diferença do potencial deste eletrodo e o potencial conhecido de um eletrodo de referência.

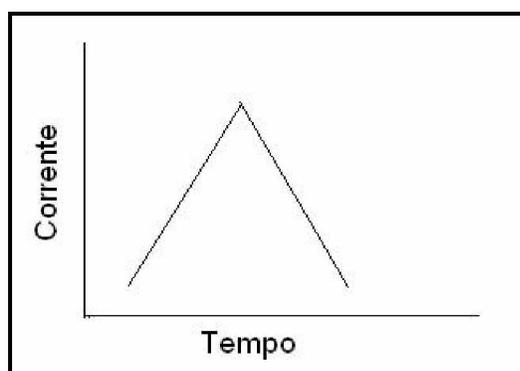


Figura 3. Forma da curva potencial versus tempo.

Como resposta a esta perturbação flui uma corrente, que é registrada em função do potencial (Figura 3). O estudo dos parâmetros provenientes deste corrente pode fornecer informações termodinâmicas a cinéticas da transferência eletrônica da interfase solução/eletrodo. A Figura 4 mostra uma curva voltamétrica típica para um processo de redução. Durante a varredura inicial do potencial a forma oxidada é

reduzida e durante o processo reverso a forma reduzida, próxima à superfície do eletrodo, é reoxidada. O voltamograma cíclico fornece alguns parâmetros de fundamental importância para o estudo eletroquímico: potenciais e correntes de pico anódico e catódico (E_{pa} , E_{pc} , i_{pa} , i_{pc}), potencial de meia onda do par redox ($E_{1/2}$) e potencial e corrente de inversão de varredura (E_{sp} e i_{sp}).

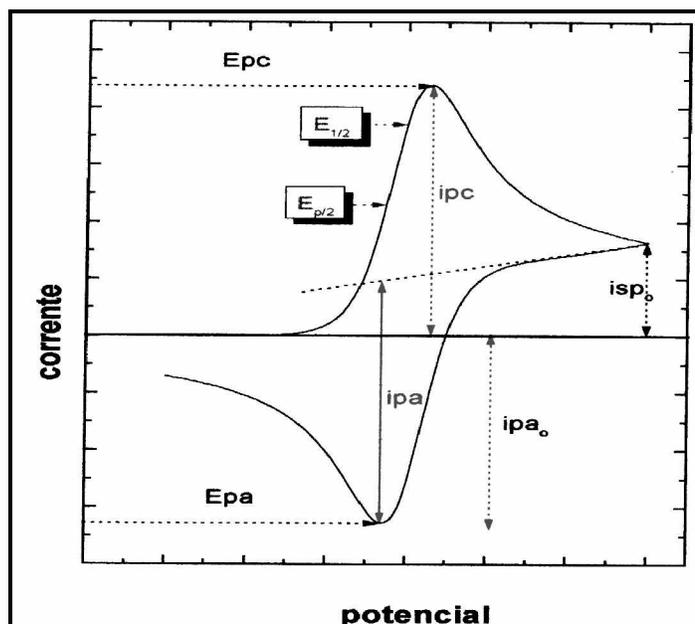
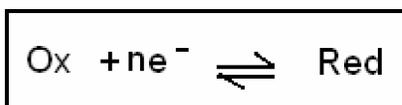


Figura 4. Ilustração dos parâmetros de um voltamograma cíclico completo.

Processo de transferência de carga Reversível (E_r) ^[19-20]



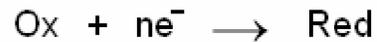
Numa transferência eletrônica reversível a forma oxidada é convertida à forma reduzida na proporção prevista pela equação de Nernst. A corrente de pico catódica para este tipo de transferência é dada pela equação, de Randles e Sevcik:

Onde: n = número de elétrons envolvidos na transferência eletrônica, eq/mol
 A = área do eletrodo de trabalho, cm^2
 C_0 = concentração analítica do substrato, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$
 D_0 = coeficiente de difusão da espécie ativa, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
 v = velocidade de varredura da espécie ativa, $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$
 i_p = corrente de pico em Ampéres

Lançando-se em gráfico, valores de i_{pc} vs $v^{1/2}$, é possível, conhecendo-se os demais parâmetros, estimar o valor do coeficiente de difusão, pois a linearidade deste gráfico indica que o processo de transferência de massa é controlado difusionalmente.

Alguns critérios devem ser observados em um processo reversível:

- a) a diferença entre os potenciais de pico ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) é próxima de $59/n$ mV sendo este dependente do potencial de inversão, de efeitos de resistência da solução, principalmente quando trabalha-se com solventes orgânicos;
- b) E_p é independente de v ;
- c) a razão das correntes anódicas e catódicas (assumindo que os coeficientes de difusão das espécies reduzidas e oxidadas sejam iguais), este tende a unidade. Essa razão é obtida diretamente dos voltamogramas, caso o mesmo apresente linhas de base anódica e catódica bem definidas.

Processo Irreversível (E_i) [19-20]

Provavelmente, a característica marcante dos processos totalmente irreversíveis seja a total ausência de pico reverso, seja pela taxa de transferência de elétrons serem insuficiente para manter o equilíbrio na superfície do eletrodo; entretanto a análise deste critério deve ser cautelosa, pois o processo pode ser reversível, e a ausência do pico pode estar relacionada a uma reação química acoplada.

Ainda neste caso a corrente de pico é uma função linear de $v^{1/2}$ e a razão $i_{pc}/v^{1/2}$ é virtualmente linear com v .

E_p desloca-se cerca de $30/\alpha n$ mV (α = coeficiente de transferência de carga para a etapa eletroquímica determinante da velocidade e n , o número de elétrons envolvidos) para valores mais negativos na redução e valores mais positivos na oxidação, quando houver um aumento de 10 vezes na velocidade de varredura

Processo Quasi-Reversível [19-20]

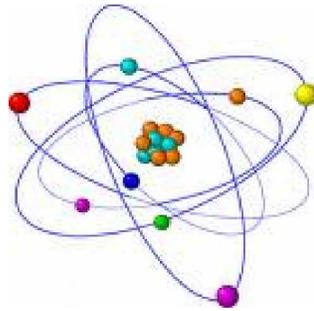
Nos mecanismos quasi-reversíveis, o principal critério a ser obedecido é o aumento da separação de potencial (maior que $59/n$ mV) com o aumento de v . Este comportamento, entretanto, deve ser analisado com cuidado, pois um efeito semelhante é observado quando um sistema apresenta queda ôhmica. É observado, também, um deslocamento negativo de E_p para redução e positivo para oxidação com o aumento de v .

Processos de transporte eletroquímicos^[20]

A cinética eletródica é influenciada não apenas pela própria reação eletródica como também pelo transporte de espécies para e do interior da solução. A difusão é o movimento de íons ou espécies neutras devido à existência de gradientes de potencial químico ou gradientes de concentração. Em um sistema eletroquímico, o fenômeno de difusão pode aparecer como conseqüência da reação eletródica. Como a reação ocorre apenas na interface eletrodo/solução e consome o reagente na mesma região, sua concentração torna-se menor quando comparada com aquela do interior da solução. Quanto maior é a corrente, maior será o consumo de reagente e, portanto, maior será o decréscimo da concentração até que, no limite, para corrente muito elevada, a concentração superficial tenderá a zero. Em tais circunstâncias, o fenômeno difusional, que é conseqüência dos gradientes de concentração, pode controlar o processo.

Além da difusão, mais dois processos de transporte de massa entre a solução e a superfície do eletrodo podem ocorrer. Um desses processos é a migração de partículas carregadas em um campo elétrico. O outro é a convecção, um processo mecânico, que ocorre devido à movimentação da solução (usando-se um agitador magnético e uma barra magnética, por exemplo). O processo de migração em um campo elétrico é minimizado pela adição de um eletrólito inerte (eletrólito de suporte) à solução em uma concentração pelo menos 100 vezes maior do que a substância eletroativa. Esse eletrólito não interfere na reação eletródica e transposta quase toda a corrente na célula, eliminando problemas de resistência da solução e suprimindo potencias de resistência do potencial total da célula. O

processo de convecção pode ser eliminado mantendo-se a solução em repouso. Assim, apenas o processo de difusão será responsável pelo transporte de massa.



II-OBJETIVOS

2- OBJETIVOS

Isolar e caracterizar os complexos obtidos pelas reações entre *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (dppb = 1,4- bis(difenilfosfino)butano) com os ligantes catecol, 3,5- di-terc-butilcatecol e o flavonóide 3-hidroxiavona (estruturas apresentadas na Figura 5), verificando a influência de grupos hidrofílicos e carboxílico na reação de complexação.

Com a extensão do estudo aos flavonóides, pretende-se verificar a influência de grupos hidroxílicos e carbonílicos na reação de complexação.

As sínteses dos compostos foram realizadas baseadas em métodos utilizados na literatura ^[21- 25].

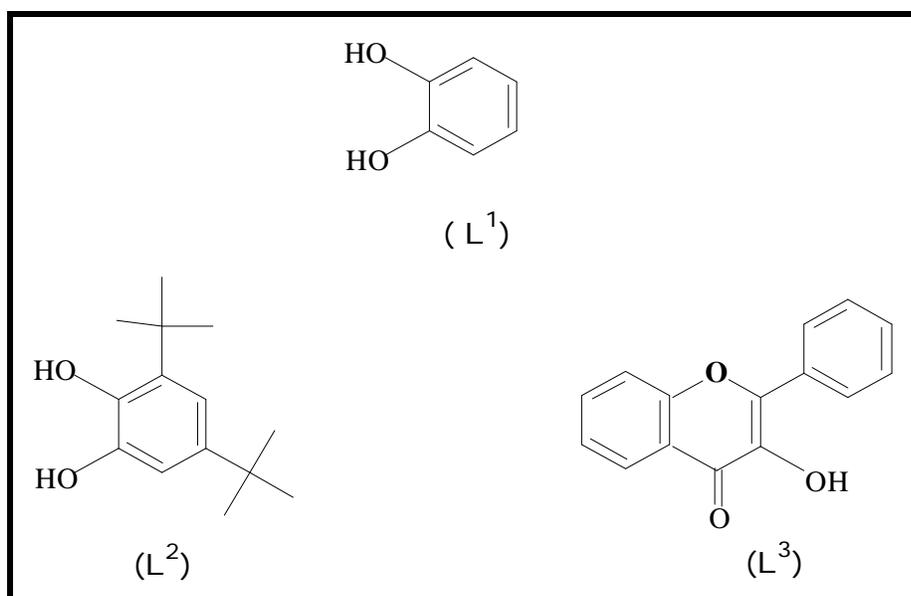
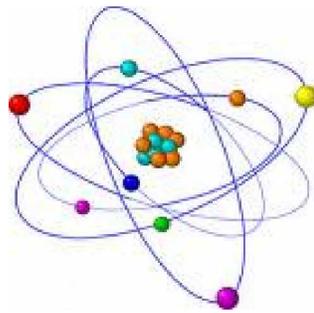


Figura 5. Estruturas: catecol (L¹), 3,5-di-terc-butilcatecol (L²) e 3-hidroxiavona (L³)



III-PARTE EXPERIMENTAL

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e soluções

Os reagentes trifenilfosfina, 1,4-bis(difenilfosfina)butano, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 3,5- di-terc-butilcatecol, catecol (1,2-diidroxibenzeno) e 3-hidroxi-flavona foram adquiridos da Aldrich Chemical Co. .Os demais reagentes e solventes foram de pureza PA. e, quando não mencionados, foram utilizados sem purificação.

ÁGUA BIDEDESTILADA

Foi obtida por destilação de água destilada em solução alcalina de permanganato de potássio.

DICLOROMETANO SECO

Diclorometano foi seco em coluna de alumina.

SOLUÇÃO DE PERCLORATO DE CRÔMIO (II) ^[26]

Em um béquer de 500 mL foram dissolvidos 18,5 g de dicromato de potássio em 150 mL de ácido perclórico 50 %. Esta solução foi resfriada em banho de gelo e, sob agitação foram adicionados gota a gota 125 mL de peróxido de hidrogênio 30 %. A solução resultante foi deixada em aquecimento durante 3 horas para que o excesso de peróxido de hidrogênio fosse eliminado. Terminado o aquecimento, a solução foi resfriada e mantida na geladeira durante uma noite e o precipitado branco (KClO_4) foi removido por filtração em funil de placa sinterizada. O filtrado foi diluído a 500 mL, dando uma solução de aproximadamente $0,25 \text{ mol. L}^{-1}$ de perclorato de crômio (II).

AMÁLGAMA DE ZINCO

O amálgama de zinco foi utilizado na forma granulada com o objetivo de facilitar o borbulhamento de argônio na solução. A sua preparação é feita pela lavagem do zinco metálico granulado com ácido nítrico concentrado e em seguida com água. Adiciona-se, solução de perclorato de crômio (II), preparada de acordo com o item anterior. Após alguns minutos, separa-se a solução do amálgama e este é lavado com água destilada e seco ao ar.

HEXANO

Hexano foi seco em coluna de alumina.

METANOL

Em um balão foram adicionados 0,5 g de iodo e 5 g de aparas de magnésio em 50 mL de metanol. Aqueceu-se até o iodo ser consumido. Adicionou-se 900 mL de metanol. Manteve-se em refluxo por 30 min e destilou-se sobre peneira molecular.

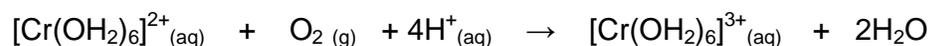
ÉTER ^[26]

O éter etílico foi destilado duas vezes em presença de hidróxido de sódio e armazenado em presença de sulfato magnésio anidro por dois dias. Posteriormente o éter foi filtrado e coletado em um balão e a ele foi adicionado, lentamente, fios de sódio metálico, permanecendo armazenado até cessar a evolução de bolhas de gás. Antes do uso realizou-se o teste com ácido pícrico para verificar se o solvente estava realmente seco.

3.2. Obtenção de Atmosfera Inerte

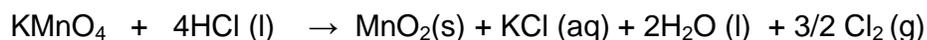
ARGÔNIO

Argônio foi utilizado para que a execução dos experimentos com composto de Rutênio(III) procedesse na ausência de oxigênio. O argônio foi canalizado, passando por um frasco lavador contendo solução de crômio (II), $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$, em HClO_4 1 mol.L⁻¹. A espécie $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ é um forte agente redutor e é usado para eliminar oxigênio no processo de purificação de argônio para uso de atmosfera inerte, e cuja reação está representada abaixo:



3.3. Geração de Cl_2

O cloro Cl_2 foi gerado pela oxidação dos íons cloretos do HCl concentrado pelos íons permanganato, do permanganato de potássio conforme a reação :



3.4. Técnicas experimentais e equipamentos

ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

As medidas foram realizadas em células de quartzo de um centímetro de caminho óptico, utilizando-se um espectrofotômetro Hewlett Packard modelo 8453.

Todas as medidas foram feitas, usando como referência, uma solução (branco), não contendo a espécie analisada.

ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras preparadas neste trabalho foram realizados no modo de transmissão.

Os espectros das amostras, em pastilhas de KBr, foram obtidos em um espectrofotômetro *SPECTRUM RX/FTIR SYSTEM*.

ELETROQUÍMICA

Voltametria cíclica e Voltametria de pulso diferencial foram realizadas em potenciostato da EG & PAR modelo 373A. Foi utilizada uma célula eletrolítica de 5mL, eletrodo de trabalho de carbono vítreo, fio de platina como eletrodo auxiliar e Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) como eletrodo de referência.

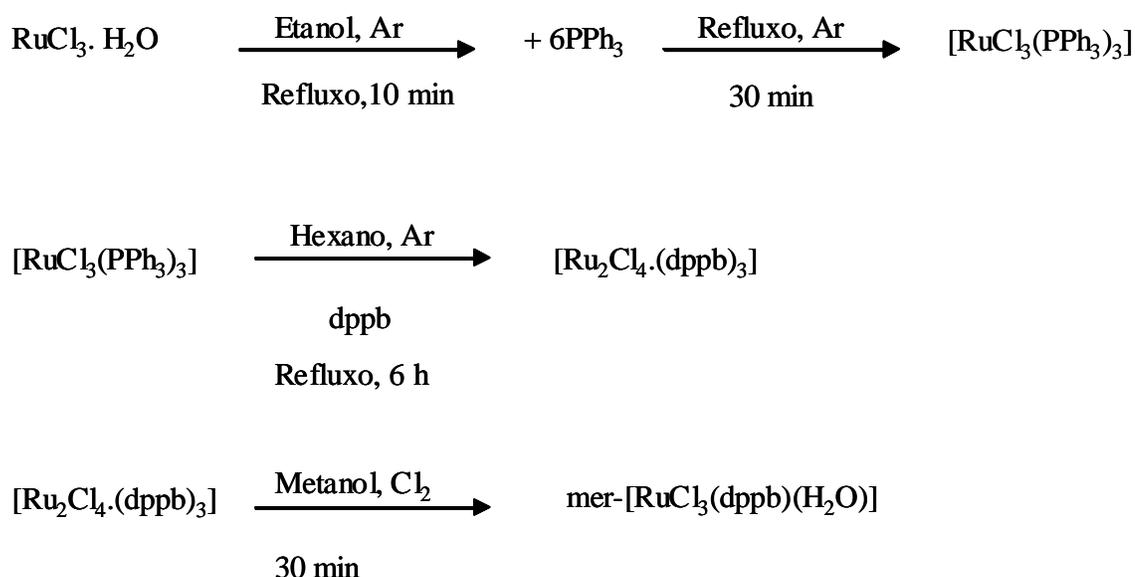
ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{31}P .

Para a obtenção do espectro de ressonância magnética nuclear de fósforo (RMN ^{31}P) foi utilizado um aparelho Bruker 400 MHz, modelo DPX 400. A amostra foi preparada em CDCl_3 .

3.5. Sínteses

3.5.1 Síntese do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (dppb = 1,4-bis(difenilfosfino)butano)

A síntese do *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] está mostrada no esquema 2. ^[21-23]



Esquema 2. Síntese do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] .

3.5.1.1 Síntese do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] (PPh₃= trifenilfosfina)^[21]

Em um balão de 50 mL foram adicionados 0,180 g (~0,480 mmol) de RuCl₃.xH₂O em 5 mL de etanol, mantido em refluxo sob argônio por 10 min; em seguida adicionou-se 0,600 g (2,250 mmol) de trifenilfosfina (PPh₃) (em 25 ml de etanol em ebulição). Refluxou-se por aproximadamente 30 minutos, sob argônio. A mistura foi resfriada e o produto formado foi filtrado em placa sinterizada e lavado

com éter etílico. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Foram obtidos cristais marrom-avermelhados. Rendimento: 0,650 g (80%). O composto foi caracterizado por RMN ^{31}P .

3.5.1.2 Síntese do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ (dppb = 1,4 bis(difenilfosfina)butano)^[22]

Em um balão de 150 mL foram adicionados 0,560 g (0,590 mmol) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e 0,520 g do ligante. 1,4-bis(difenilfosfina)butano em 130 mL de hexano. Refluxou-se a solução por 6 horas sob argônio formando-se um sólido verde, o qual foi separado por filtração em placa sinterizada. O produto foi lavado com hexano previamente desaerado, secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Rendimento: 0,660 g (70 %). O composto foi caracterizado por voltametria cíclica e uv-visível.

3.5.1.3 Síntese do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (dppb = 1,4 bis(difenilfosfina)butano)^[23]

Em um balão de 25 mL foram adicionados 0,500 g (0,310 mmol) do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ em 10 mL de metanol, e deixou-se sob borbulhamento de Cl_2 (gerado pela reação de ácido clorídrico com permanganato de potássio) por aproximadamente 30 min. Em seguida reduziu-se a suspensão vermelha escura a aproximadamente 2 mL. O precipitado vermelho escuro foi filtrado e lavado cuidadosamente com metanol e éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Rendimento: 0,360 g (72%) O composto foi caracterizado por análise

elementar, voltametria cíclica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e uv-visível.

3.5.2 Compostos obtidos por reações do complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] (dppb = 1,4- bis(difenilfosfina)butano) e ligantes fenólicos. ^[24-25]

3.5.2.1 Síntese do complexo com o ligante catecol

Em um balão de 25 mL foram adicionados 0,100 g (0,150 mmol) do complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] e 0,017g (0,150mmol) do ligante 1,2-dihidroxibenzeno (catecol) em 10 mL de metanol previamente desaerado; a mistura foi mantida sob atmosfera de argônio. No decorrer da reação observou-se a mudança da coloração da solução de vermelho escuro para azul escuro. A reação foi realizada em temperatura ambiente e na ausência de luz.

O precipitado azul escuro foi separado por filtração e lavado cuidadosamente com metanol. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. A massa obtida foi 0,045 g (41,7%). O composto foi caracterizado por análise elementar, voltametria cíclica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e uv-visível.

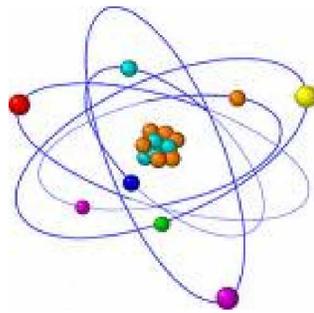
3.5.2.2 Síntese do complexo com o ligante 3,5-di-terc-butilcatecol

Em um balão de 25 mL foram adicionados 0,100 g (0,150 mmol) do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] e 0,033 g (0,150 mmol) do ligante 3,5- di-terc-butilcatecol em 10 mL de metanol previamente desaerado. Refluxou-se durante 8 horas, sob atmosfera de argônio. Em seguida foi adicionado 1 mL de éter etílico previamente

desaerado. O precipitado azul escuro formado foi recolhido em funil de placa porosa, lavado com éter etílico e seco em dessecador à pressão reduzida. A massa obtida foi 0,073g (57%). O composto foi caracterizado por análise elementar, voltametria cíclica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e uv-visível.

3.5.2.3 Síntese do complexo com o ligante 3- hidroxiflavona

Em um balão de 25 mL foram adicionados 0,100 g (0,150 mmol) do complexo mer- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ e 0,036g (0,15mmol) do ligante 3-hidroxiflavona em 10 mL de metanol previamente desaerado; deixou-se a mistura sob atmosfera de argônio. Depois de alguns minutos em refluxo, a mistura mudou de vermelho escuro para azul escuro. A reação foi realizada na ausência de luz. Refluxou-se por aproximadamente 6 h. O precipitado azul escuro foi filtrado e lavado cuidadosamente com metanol. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. A massa obtida foi 0,040 g (52%). O composto foi caracterizado por voltametria cíclica, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e uv-visível.



IV-RESULTADOS E DISCUSSÃO

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos precursores.

4.1.1 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ^[21]

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ tem mostrado ser um precursor útil para a obtenção de complexos contendo o fragmento “ $\text{RuCl}_2(\text{P-P})$ ”, em que P – P pode representar uma bifosfina ou duas monofosfinas.

No espectro de RMN ^{31}P (Figura 6) pode-se observar a presença de um singlete em 27,3 ppm característico deste complexo.

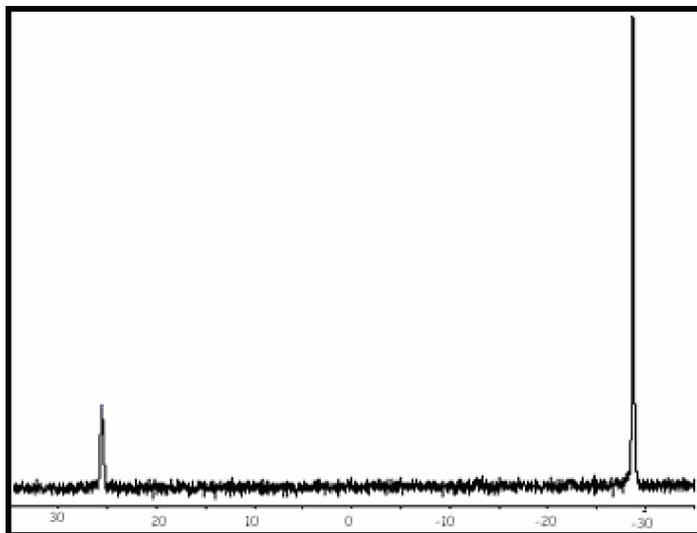
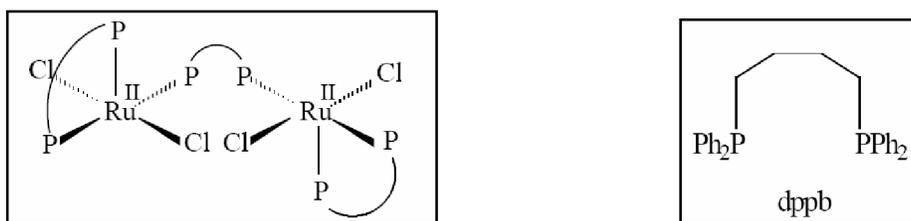


Figura 6. Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ em CD_2Cl_3 .

4.1.2 [Ru₂Cl₄(dppb)₃]

A reação entre 1,4-bis(difenilfosfina)butano e [RuCl₂(PPh₃)₃] em hexano, produz o composto de coloração verde. As estruturas do composto e do ligante 1,4-bis(difenilfosfina)butano estão esquematizadas a seguir^[22]:



O espectro de uv-visível do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₃] (Figura 7) apresenta bandas em 460 nm ($5,7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$) e 680 nm ($1,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$), e em 350 nm (ombro). Estes dados estão condizentes com a literatura^[22].

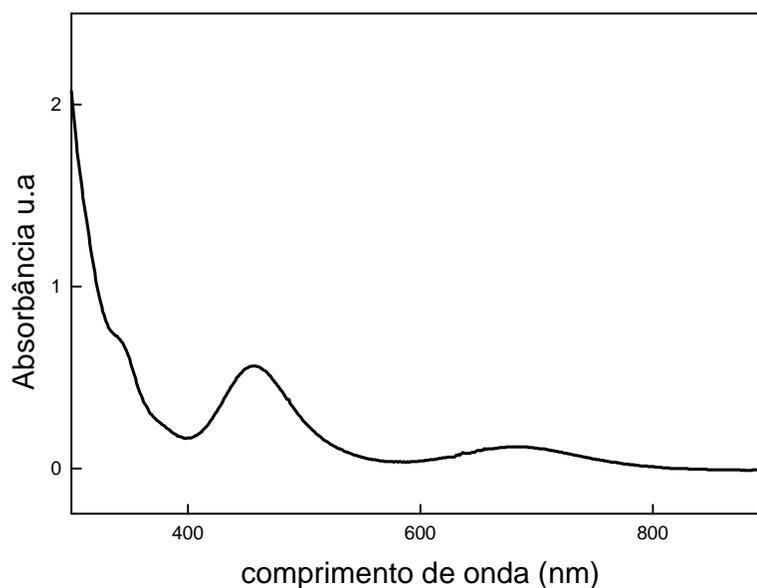


Figura 7. Espectro de absorção na região do uv-visível do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₃] (0,1 mmol. L⁻¹) em CH₂Cl₂.

Os voltamogramas cíclico e de pulso diferencial do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ estão ilustrados na Figura 8. No voltamograma cíclico observou-se um processo redox com potencial de meia onda em + 0,68 V ($E_{\text{pa}} = + 0,74$ V e $E_{\text{pc}} = + 0,63$ V). O pico de oxidação do voltamograma de pulso diferencial é observado em + 0,66 V.

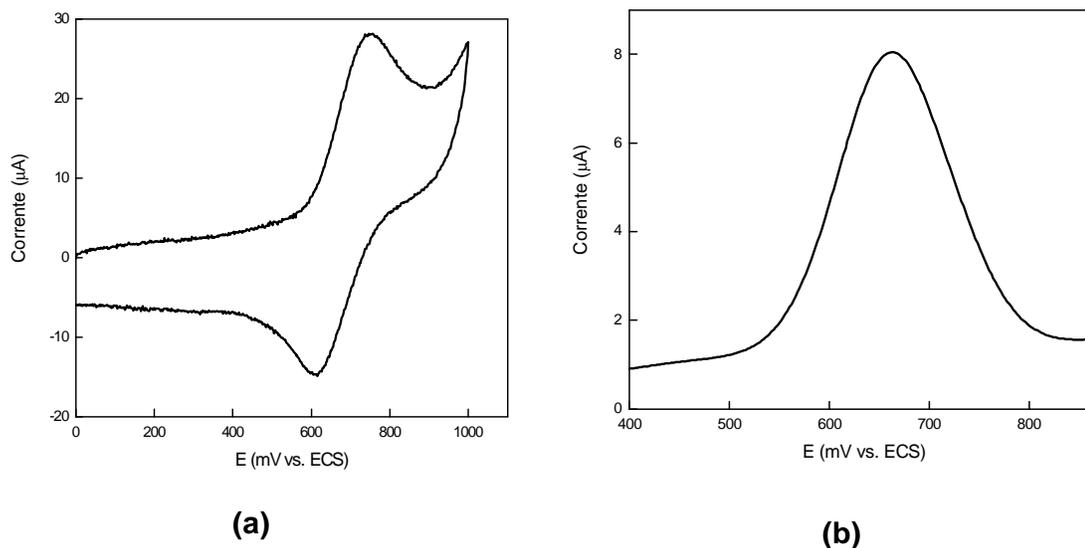


Figura 8. Voltamograma cíclico (a) voltamograma de pulso diferencial (b), do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ (1 mmol. L^{-1}), em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ PTBA, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

No espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 9), a presença do ligante 1,4 bis(difenilfosfina)butano foi confirmada através da presença da banda forte em 1433 cm^{-1} , atribuída $\nu_{(\text{C-H})}$ (estiramento da ligação C – H), e as bandas em torno de 815 e 688 cm^{-1} , atribuídas à δ anel (deformação angular assimétrica no plano) e $\gamma_{(\text{C-H})}$ (deformação angular assimétrica fora do plano), respectivamente.

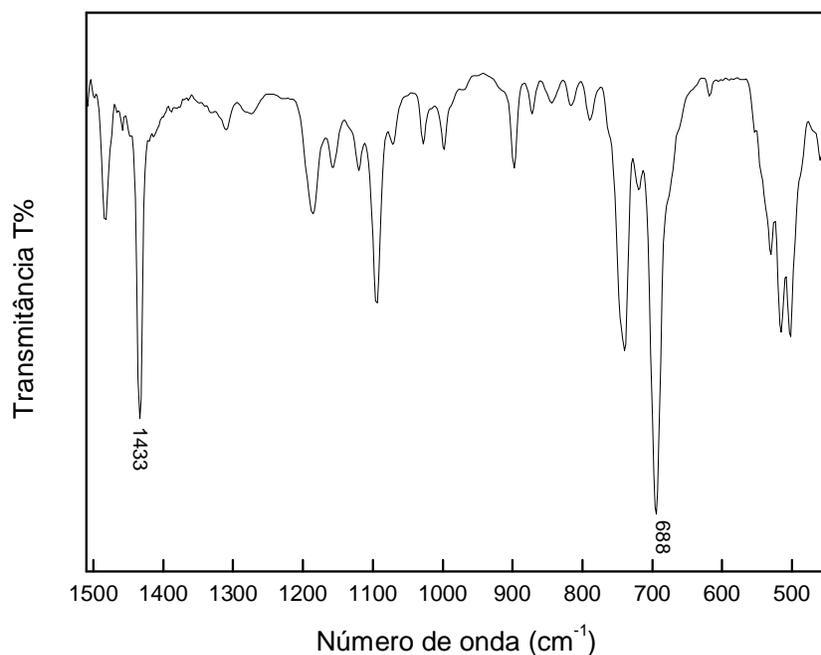
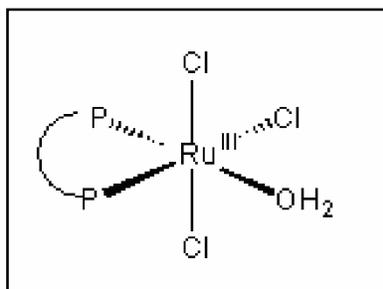


Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$, em pastilha de KBr.

4.1.3 *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)]

O aquacomplexo foi obtido a partir de uma suspensão de [Ru₂Cl₄(dppb)₃] em metanol empregando Cl₂ como agente oxidante. A fórmula do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] está representada a seguir ^[23]:



No espectro eletrônico do aquacomplexo de Ru(III) (Figura 10) foi observada a presença de três bandas com comprimentos de onda em 354 nm ($1,87 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$), 422 nm ($1,51 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$) e 534 nm ($1,73 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$), estes dados estão condizentes com a literatura ^[16], sendo atribuídas à transferência de carga ligante-metal (TCLM). As bandas em 354 nm e 422 nm foram atribuídas à transferência do ligante dppb(σ) \rightarrow Ru(III) (eg) e a banda em 534 nm a transferência Cl($p\pi$) \rightarrow Ru(III) (eg) ^[23].

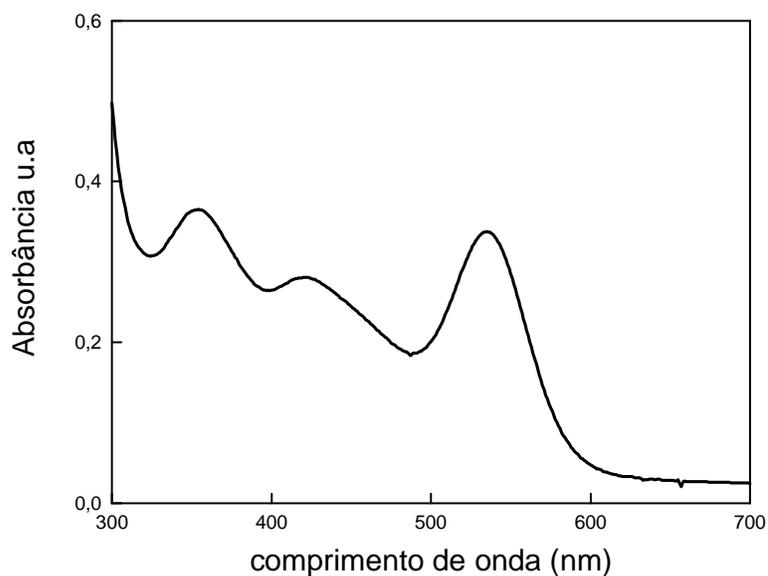


Figura 10. Espectro de absorção na região do uv-visível do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ ($0,2 \text{ mmol. L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 .

O voltamograma cíclico do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (Figura 11) foi obtido na faixa de potencial entre $-0,40$ a $+1,25$ V. Observa-se a presença de pares redox com potenciais anódicos em $+130$ mV, $+330$ mV, $+660$ mV e $+790$ mV e com os respectivos potenciais catódicos em $+30$ mV, $+200$ mV, $+520$ mV e $+620$ mV.

De acordo com dados da literatura, a redução eletroquímica do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ forma o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$. Com a passagem do $\text{Ru}^{(\text{III})}/\text{Ru}^{(\text{II})}$, o aquacomplexo perde um cloreto e gera a espécie intermediária “ $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})$ ”^[23].

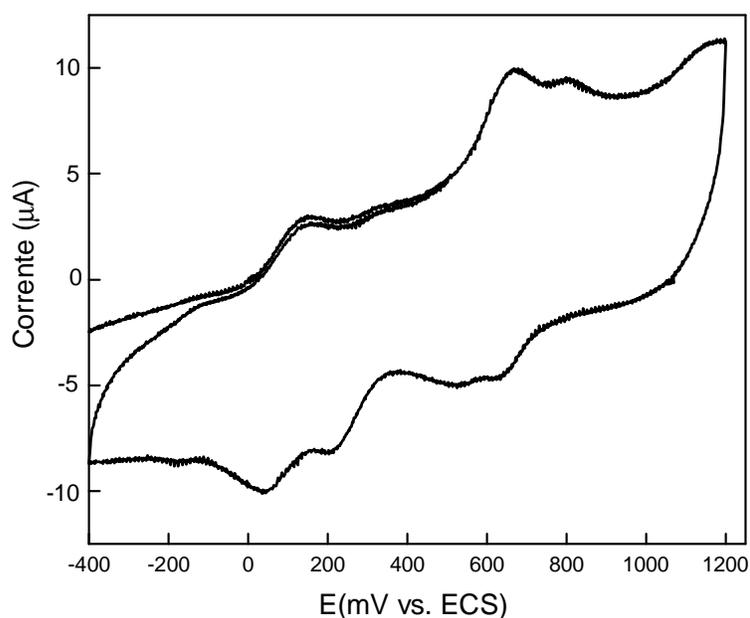


Figura 11. Voltametria cíclica do complexo $mer\text{-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (1 mmol. L^{-1}), em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ PTBA, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

No espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 12), nota-se que os picos de absorção não estão bem definidos devido à presença de umidade, porém podemos atribuir algumas bandas do ligante dppb que estão presentes tanto no complexo sintetizado quanto no seu precursor. (Tabela 1)

A presença do ligante dppb é observada pela banda forte em 1433 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C – H ($\nu_{\text{C-H}}$) e as bandas de deformação do anel assimétrico dentro e fora do plano entre 815 e 688 cm^{-1} . A banda em torno de 514 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento Ru – P ^[27].

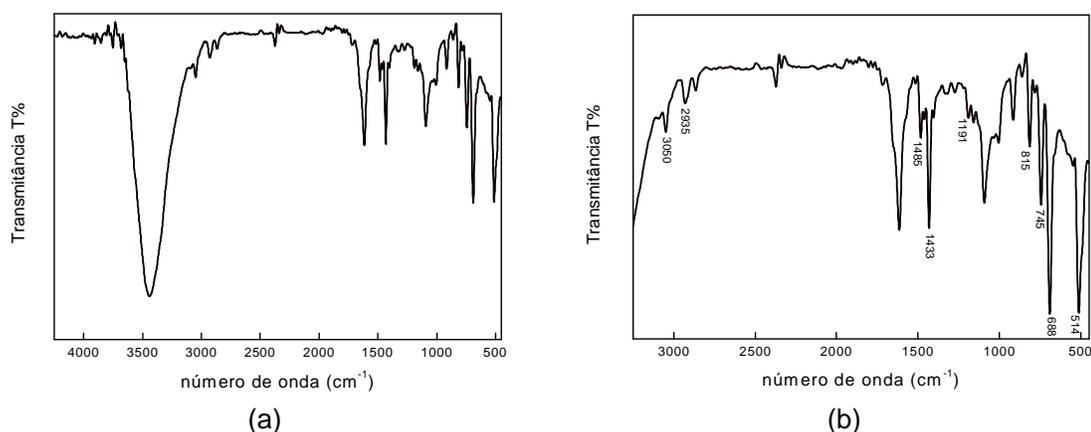


Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho (a) na faixa de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} (b) na faixa de 3250 cm^{-1} a 450 cm^{-1} do complexo *mer* - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$.

Tabela 1. Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho para o complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$.

Frequência Vibracional (cm^{-1})	Atribuição
3050	V (C – H) aromático
2935	V (C – H) alifático
1485, 1191	V (P – C) aromático
815	δ_{anel}
745	γ (C – H) aromático
688	γ (C – H)
514	V (Ru – P)

A análise elementar do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (Calculados: C% 51,20; H% 4,4) apresentou os valores encontrados: C% 50,94; H% 4,21.

4.2. Caracterização dos compostos fenólicos.

4.2.1. Catecol (1,2- Diidroxibenzeno).

No espectro de absorção na região do uv-visível do catecol (Figura 13) observa-se as bandas em 230 nm ($3,05 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$) e 275 nm ($4,25 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$), atribuídas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ no grupo aromático.

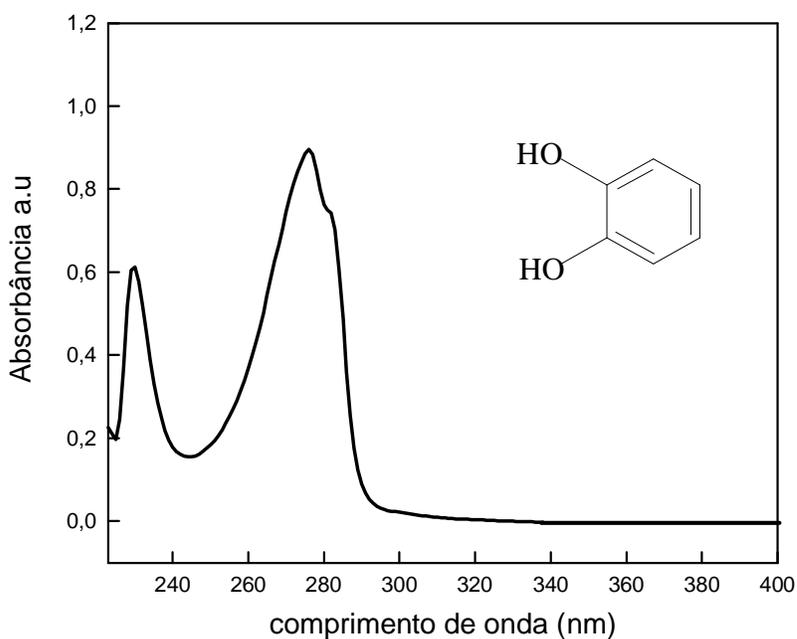


Figura 13. Espectro de absorção na região do uv-visível do ligante 1,2-dihidroxibenzeno ($0,02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 .

O voltamograma cíclico do ligante livre catecol (Figura 14) foi obtido na região de + 1,5 V a - 0,5 V. Observa-se a presença de um par redox, com picos de oxidação e redução respectivamente em + 1,08 V (pico a) e + 0,75 (pico c), processo

envolvendo 2 elétrons, o qual corresponde à transformação do catecol para o-benzoquinona e vice versa, comparando-se com trabalhos realizados na literatura (Esquema 3) [28].

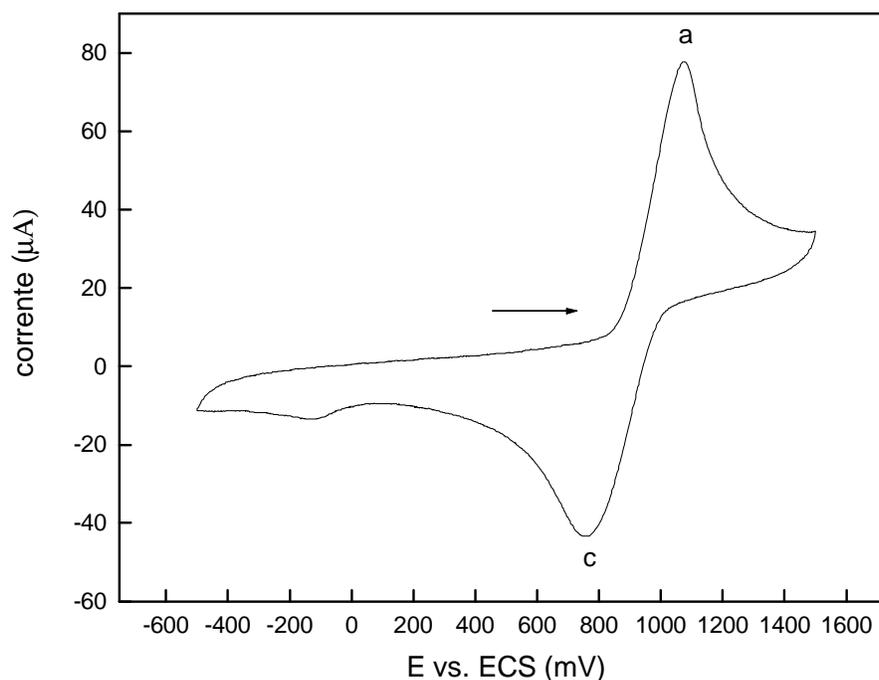
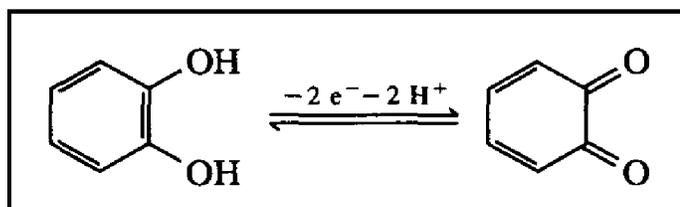


Figura 14. Voltamograma cíclico do ligante 1,2- dihidroxibenzeno (1 mmol. L^{-1}), em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,1 \text{ mol. L}^{-1} \text{ PTBA}$, $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.



Esquema 3 .

Para estudar a reversibilidade desse processo eletroquímico foram realizados vários voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades (Figura 15). Observamos que o valor da diferença de potencial (ΔE_p) aumenta com o aumento da velocidade

de varredura e os valores obtidos foram maiores que $59/n$ mV ($n = 2$ elétrons), podendo atribuir a um processo quase-reversível (Tabela 2). A razão dos valores das correntes dos picos I_{pa} / I_{pc} é muito próximo à unidade. Além disso, I_p aumenta linearmente com o aumento da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) (Figura 16), indicando que a corrente de pico é controlada difusionalmente.

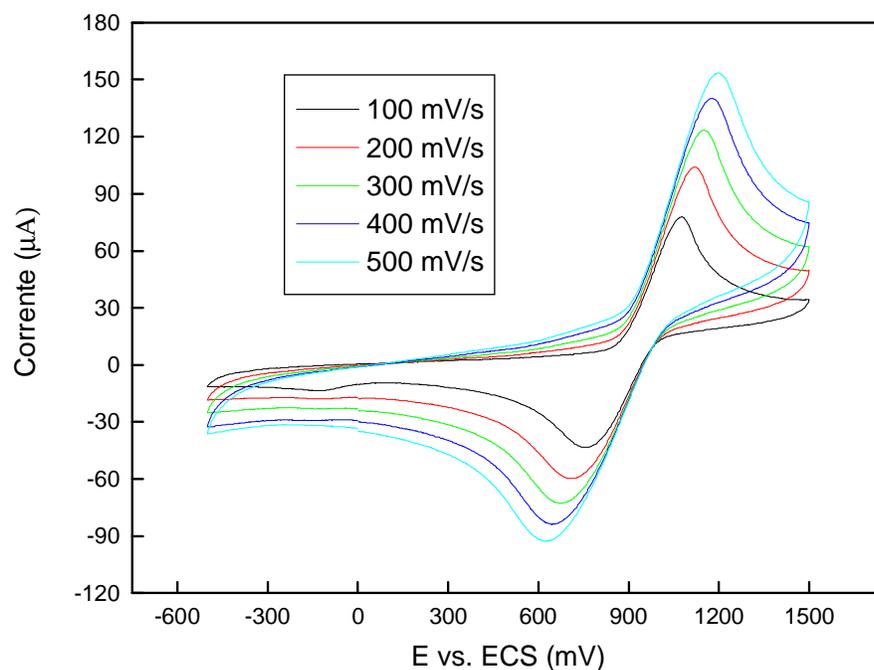
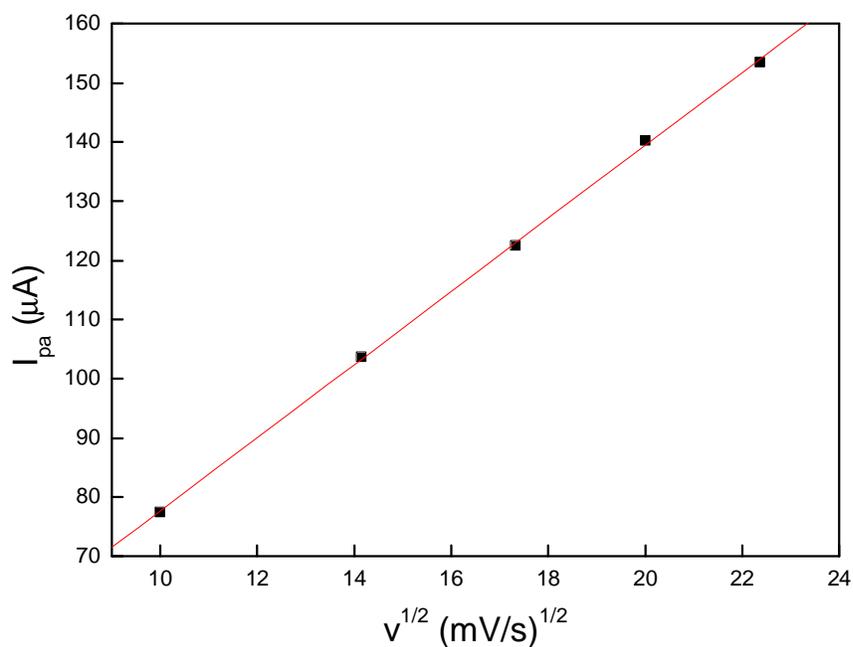


Figura 15. Voltamogramas cíclicos do ligante catecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em CH_2Cl_2 + $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA a diferentes velocidades de varredura.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos para o composto catecol (pico 1a/1c)

v (mV/s)	E_a (V)	I_{pa} (μ A)	E_c (V)	I_{pc} (μ A)	I_{pa} / I_{pc}	ΔE_p (V)
100	1,07	77,56	0,75	71,56	1,08	0,32
200	1,13	103,69	0,72	95,91	1,08	0,41
300	1,15	122,50	0,67	115,33	1,06	0,48
400	1,17	140,27	0,65	132,74	1,05	0,52
500	1,19	153,52	0,61	147,39	1,04	0,58

**Figura 16.** Variação da corrente do pico anódico (I_{pa}) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ligante catecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA .

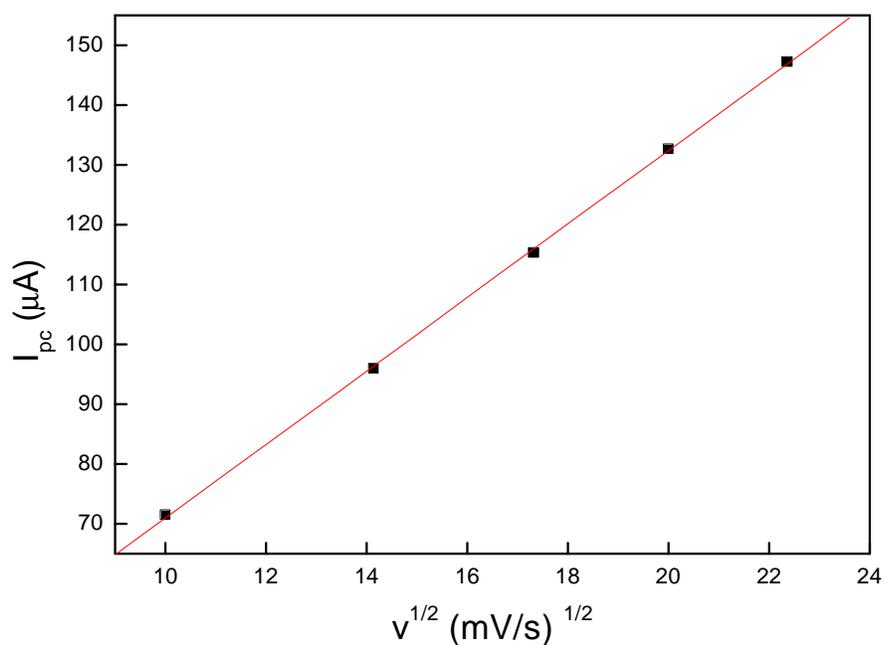


Figura 17. Variação da corrente do pico catódico (I_{pc}) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura para o ligante catecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA .

O espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 18) do catecol apresenta bandas de estiramento C – H aromático em torno de 3050 cm^{-1} , deformação C – H aromáticos na região de 860 a 680 cm^{-1} , deformação da ligação C = C aromático em torno de 1700 a 1500 cm^{-1} . As principais bandas estão representadas na Tabela 3.

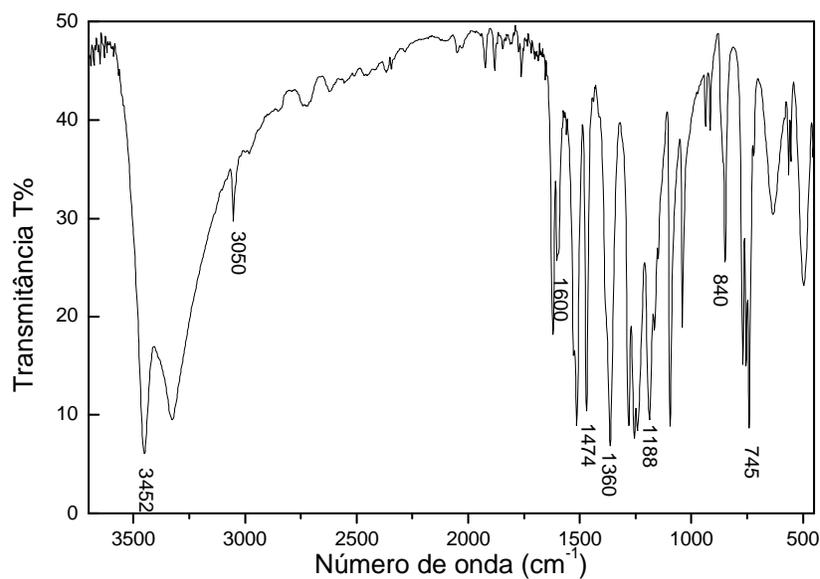


Figura 18. Espectro de absorção na região do infravermelho do ligante catecol, em pastilhas de KBr.

Tabela 3. Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho para o ligante catecol.

Frequência Vibracional (cm ⁻¹)	Atribuição
3452	ν (O-H)
3050	ν (C-H) aromático
1500 - 1600	ν (C=C)
1188	γ (C-O)
1360	γ (O-H)
745	γ (C-H)

4.2.2. 3,5-di-terc-butilcatecol

O espectro de absorção na região do uv-visível do ligante 3,5-di-terc-butilcatecol apresenta (Figura 19) duas bandas em 229 nm ($5,9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$) e 278 nm ($3,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$). Estas bandas são atribuídas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ no grupo aromático.

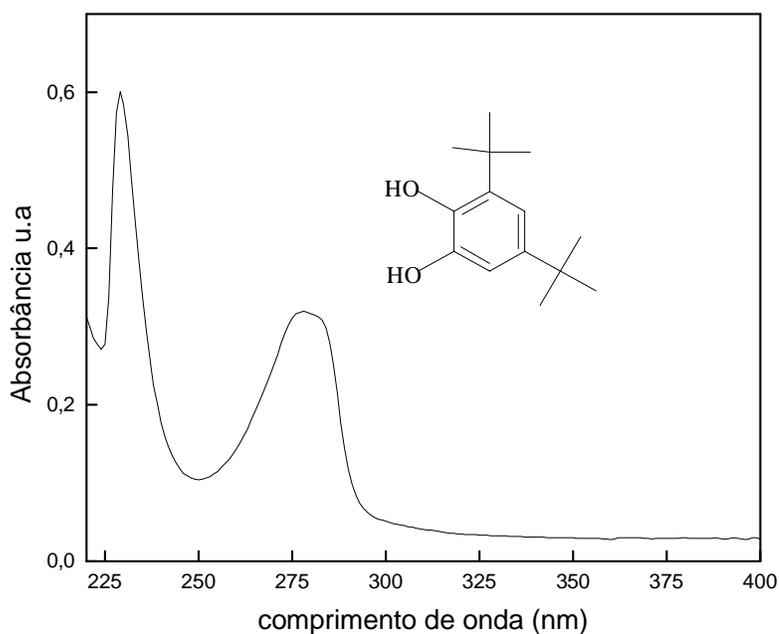


Figura 19. Espectro de absorção na região do uv-visível do 3,5- di-terc-butilcatecol (0,01 mmol. L⁻¹) em CH₂Cl₂.

O voltamograma cíclico do ligante 3,5-di-terc-butilcatecol (Figura 20) foi obtido na faixa de potencial de $-1,0$ V a $+1,5$ V. Na primeira varredura observou-se um potencial de oxidação em $+1,06$ V (pico a), invertendo-se o sentido da varredura, nota-se há presença de uma onda catódica de baixa intensidade, de acordo com os dados obtidos pode-se atribuir este processo a um sistema quase-reversível.

Observa-se a presença de um pico catódico em $+0,46$ V (pico c_0) e um pico anódico em $-0,11$ V (pico a_1). No segundo ciclo observou-se um pequeno aumento na intensidade de corrente correspondente à região de potencial do pico a.

Nematollahi ^[10, 28] estudou as atividades eletroquímicas de diversos compostos fenólicos; nos seus trabalhos é mencionada a importância do meio reacional; neste estudo o meio dificultou a transformação do composto 1 para o composto 2, provavelmente devido a escolha do solvente e das características dos substituintes do composto 3,5-di-terc-butilcatecol (Esquema 4).

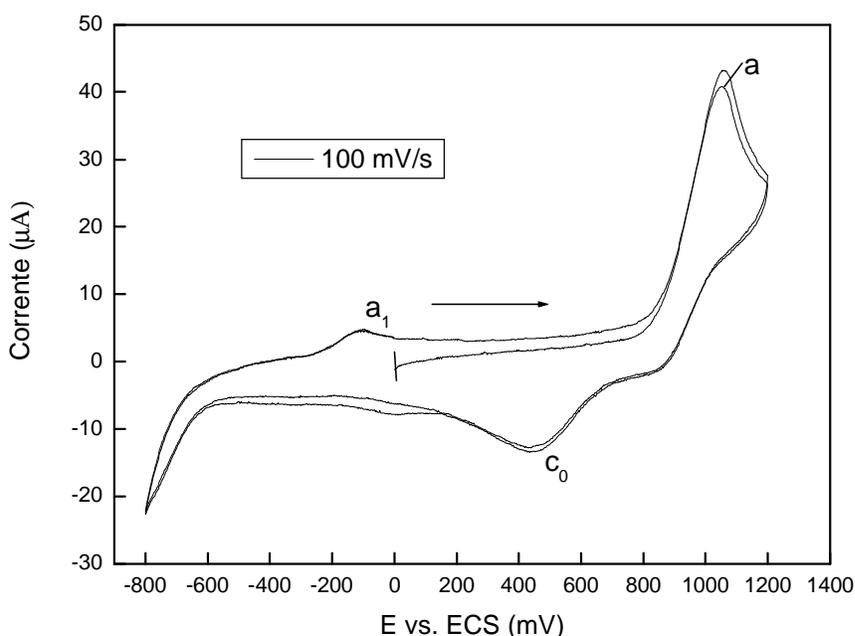
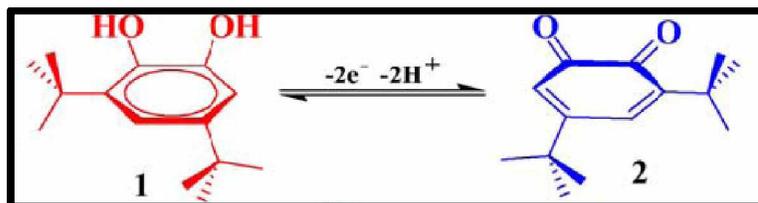


Figura 20. Voltamograma cíclico do ligante 3,5-di-terc-butilcatecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.



Para estudar a quase - reversibilidade desse processo eletroquímico foram feitos vários voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades (Figura 21). A ausência do pico reverso pode ser devido à taxa de transferência de elétrons serem insuficientes para manter o equilíbrio na superfície do eletrodo.

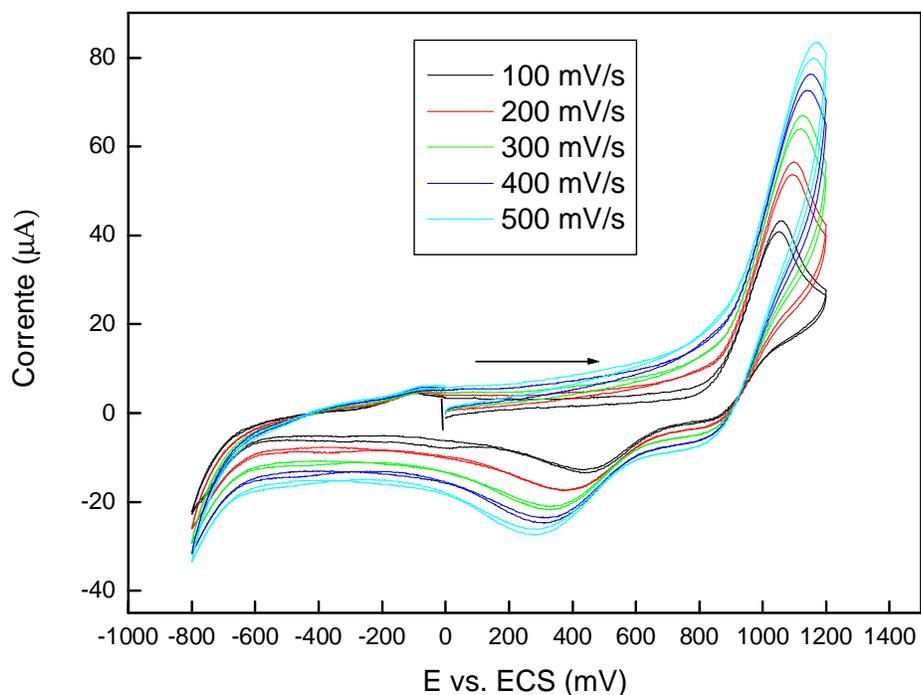


Figura 21. Voltamogramas cíclicos do ligante 3,5-di-terc-butilcatecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA a diferentes velocidades de varredura.

No espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 22) observam-se as bandas de estiramento simétrico e assimétrico do grupo metil ($-CH_3$) em 2872 cm^{-1} e 2962 cm^{-1} [29] respectivamente, sendo bandas que caracterizam o composto 3,5-di-terc-butilcatecol. As principais bandas do espectro de absorção na região do infravermelho do composto 3,5-di-terc-butilcatecol estão resumidas na Tabela 4.

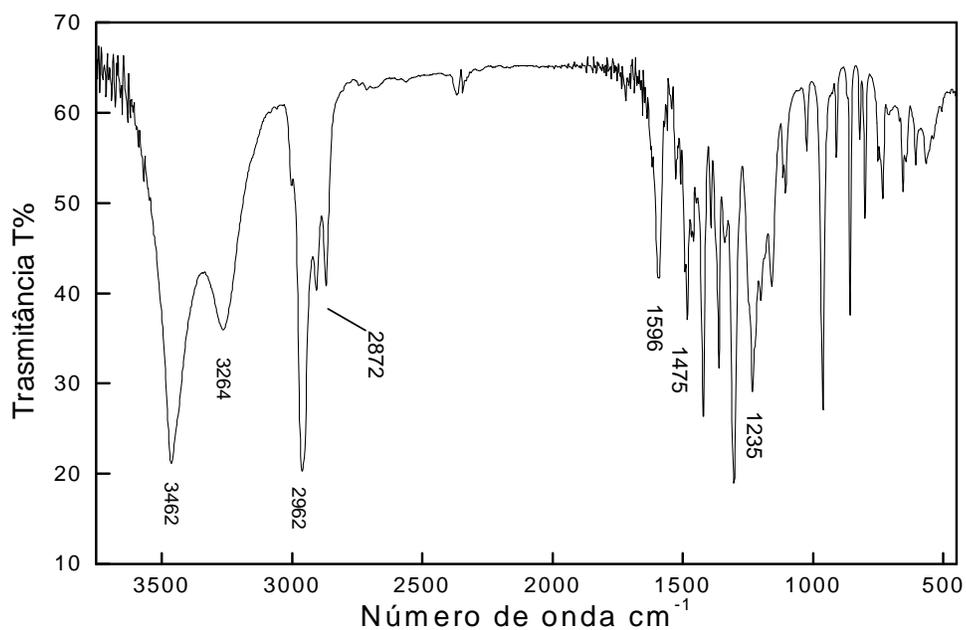


Figura 22. Espectro de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} , do ligante 3,5-di-terc-butilcatecol, em pastilha de KBr.

Tabela 4. Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho para o composto 3,5-di-terc-butilcatecol.

Freqüência Vibracional (cm ⁻¹)	Atribuição
3462	v (O-H)
1475, 1596	v (C=C)
1362	γ(O-H)
1235	γ (C-O)

4.2.3. 3-Hidroxiavona

O composto apresenta picos de absorção máxima no intervalo de 200-380 nm; tais picos podem ser referidos como: Banda I (240- 280 nm) e Banda II (300-380 nm) Esquema 5. No espectro de absorção na região do uv-visível (Figura 23) observa-se as bandas em 239 nm ($1,85 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$), 317 nm ($1,25 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$) e 343 nm ($1,60 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$). Estas bandas são atribuídas às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ nos grupos aromáticos.

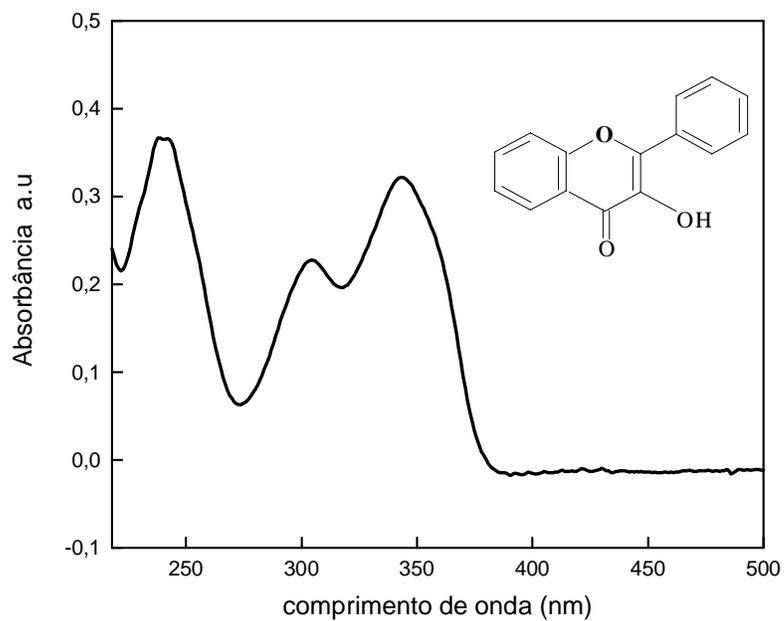
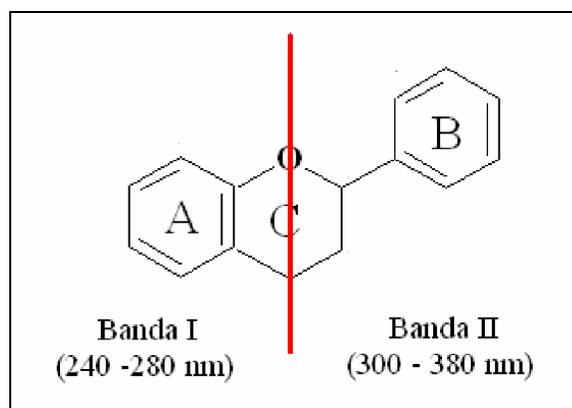


Figura 23. Espectro de absorção na região do uv-visível do ligante 3-hidroxi flavona em CH_2Cl_2 , concentração de $0,02 \text{ mmol. L}^{-1}$.



Esquema 5 .

O voltamograma cíclico do ligante livre 3-hidroxi-flavona (Figura 24) foi obtido na faixa de potencial 0 V a + 1,5 V. Observa-se a presença de um intenso pico de oxidação em + 1,23 V. Podendo ser atribuído a um processo quase-reversível, a baixa intensidade do pico reverso pode ser devido à taxa de transferência de elétrons ser insuficiente para manter o equilíbrio na superfície do eletrodo. No esquema 6 está representado a estrutura da 3-hidroxi-flavona, a qual é composta por grupos ceto - enol, éter e um grupo fenil.

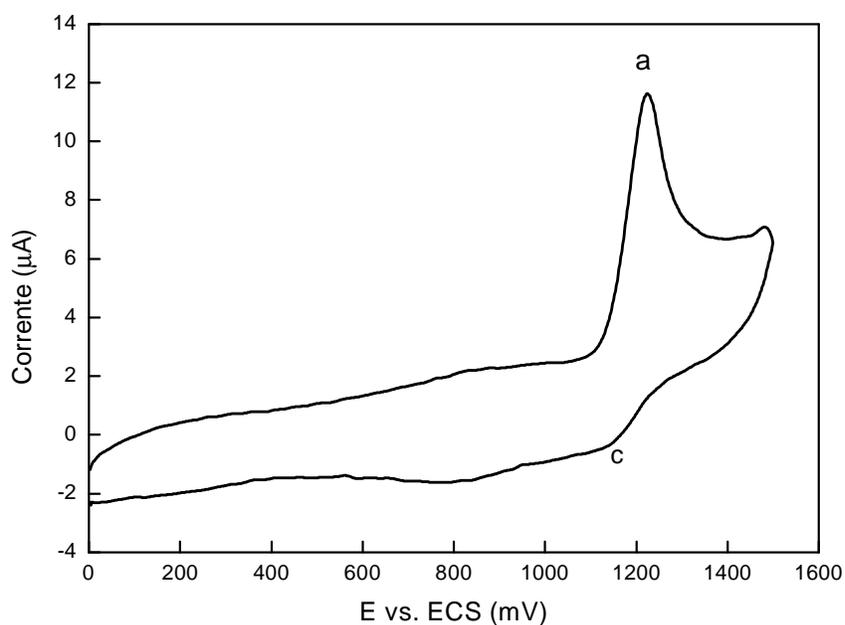
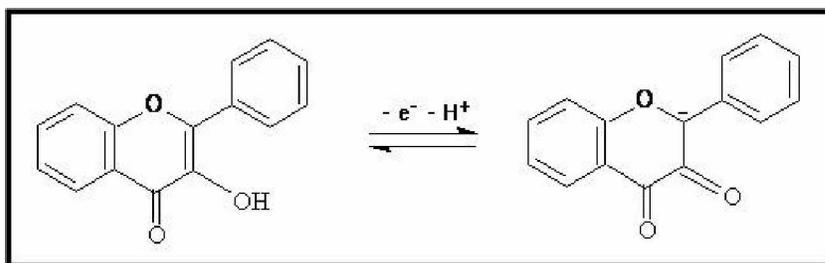


Figura 24. Voltametria cíclica do 3-hidroxi-flavona ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.



Esquema 6 .

No espectro de absorção na região do infravermelho (Figura 25), nota-se que os picos de absorção, principalmente na região de estiramento, não estão bem definidos devido à presença de umidade, porém podemos atribuir algumas bandas características do composto que estão resumidas na Tabela 5.

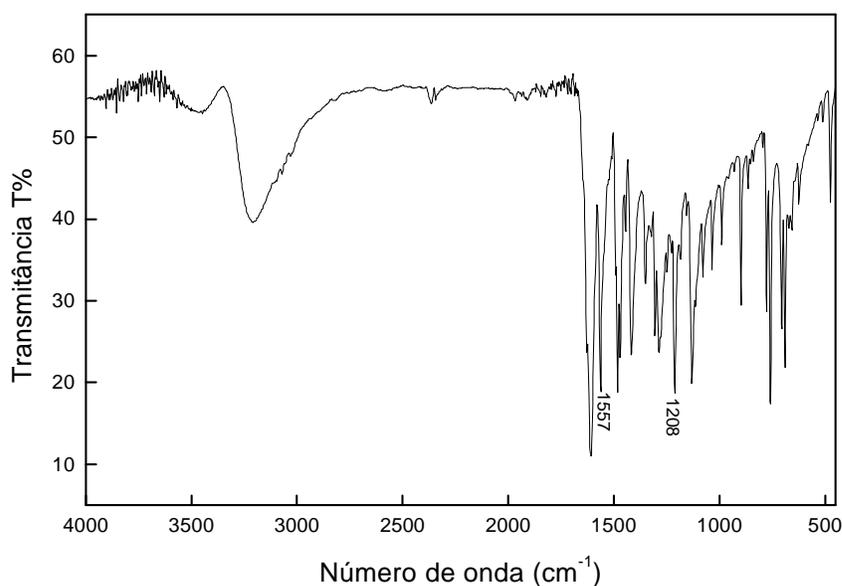


Figura 25. Espectro de absorção na região do infravermelho para o ligante 3 - hidroxiflavona.

Tabela 5. Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho para o composto 3 - hidroxiflavona.

Frequência Vibracional (cm ⁻¹)	Atribuição
1208	v (C – O)
1557	v (C = C)
1620	v (C = O)
3426	v (O – H)

4.3. Caracterização dos produtos obtidos da reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com os ligantes fenólicos

As reações do complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] com os ligantes fenólicos foram realizados em atmosfera inerte e na ausência de luz, para prevenir possíveis processos de isomerização e de oxidação da bifosfina. Os produtos foram caracterizados por análise elementar, uv-visível, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e voltametria cíclica.

4.3.1. Composto formado da reação entre o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] e o ligante Catecol

Na Figura 26 está ilustrado o espectro de absorção na região do uv-visível do produto obtido da reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante catecol.

No espectro eletrônico do produto observa-se a presença das bandas em 359 nm, 534 nm e 749 nm; comparando-se com as bandas do precursor observamos que a banda em 359 nm não se alterou (atribuída a transferência do ligante dppb(σ) \rightarrow Ru(III) (eg) e ocorreu uma diminuição significativa na banda de 534 nm (atribuída a transferência Cl($p\pi$) \rightarrow Ru(III) (eg)) , e a formação de uma banda em 749 nm.

A banda em 749 nm pode ser atribuída à transferência de carga metal - ligante, pois seu coeficiente de extinção molar (ϵ) é alto. ^[26 -27].

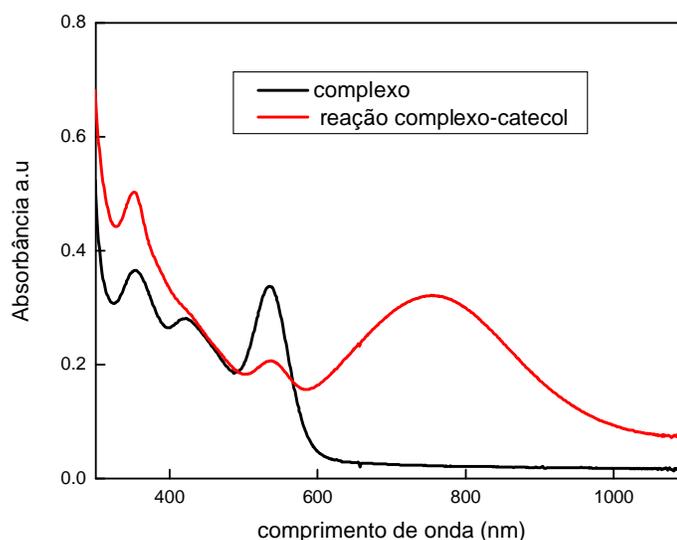


Figura 26. Espectro de absorção na região do uv-visível do (-) complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante catecol e (-) do complexo de partida *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] em CH₂Cl₂.

O voltamograma cíclico do produto obtido da reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o catecol (1,2-dihidroxibenzeno) está ilustrado na Figura 27. Nota-se a presença de um pico intenso em 1,07 V (pico a), e invertendo o sentido da varredura observamos a ausência de um pico reverso. No ligante livre catecol, o voltamograma cíclico realizado nas mesmas condições apresenta um par redox.

Também são observados quatro picos de oxidação: + 0,14 V (pico a₁), - 0,057 V (pico a₂), - 0,64 V (pico a₃) e - 0,99 V (pico a₄) com seus correspondentes picos de redução: + 0,08 V (pico c₁), - 0,17 V (pico c₂), - 0,66 V (pico c₃) e - 1,08 V (pico c₄).

Foram realizados vários voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades. Observa-se que não há uma grande variação no potencial, não ocorrendo reações com o aumento da velocidade (Figura 28).

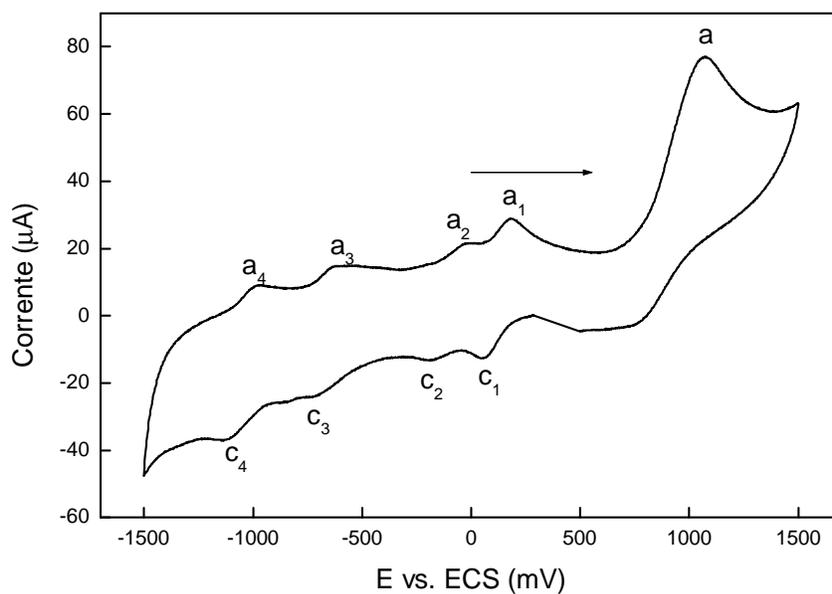


Figura 27. Voltamograma cíclico do complexo formado pela reação do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ com o catecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

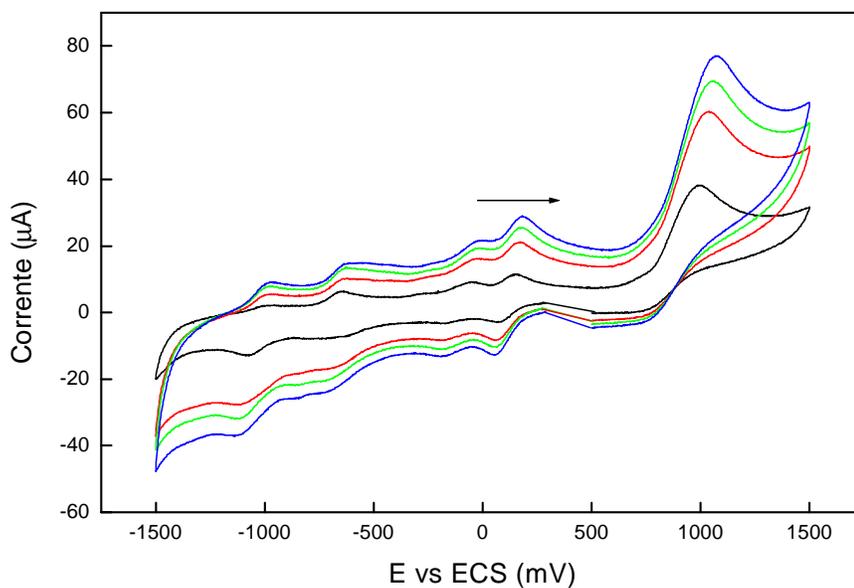


Figura 28. Voltamograma cíclico do complexo formado pela reação do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ com o catecol ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA a diferentes velocidades de varredura.

O espectro de absorção na região do infravermelho para o produto formado da reação entre o catecol e o *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] está representado na Figura 29, em algumas regiões observa-se que os picos de absorção não estão bem definidos devido à presença de umidade.

Através da comparação do espectro do complexo precursor pode-se obter informações significantes sobre a coordenação do ligante catecol, principalmente na região entre 1500 cm⁻¹ – 1200cm⁻¹; nesta região observa-se bandas que não aparecem no complexo de partida, e outras bandas que permanecem inalteradas.

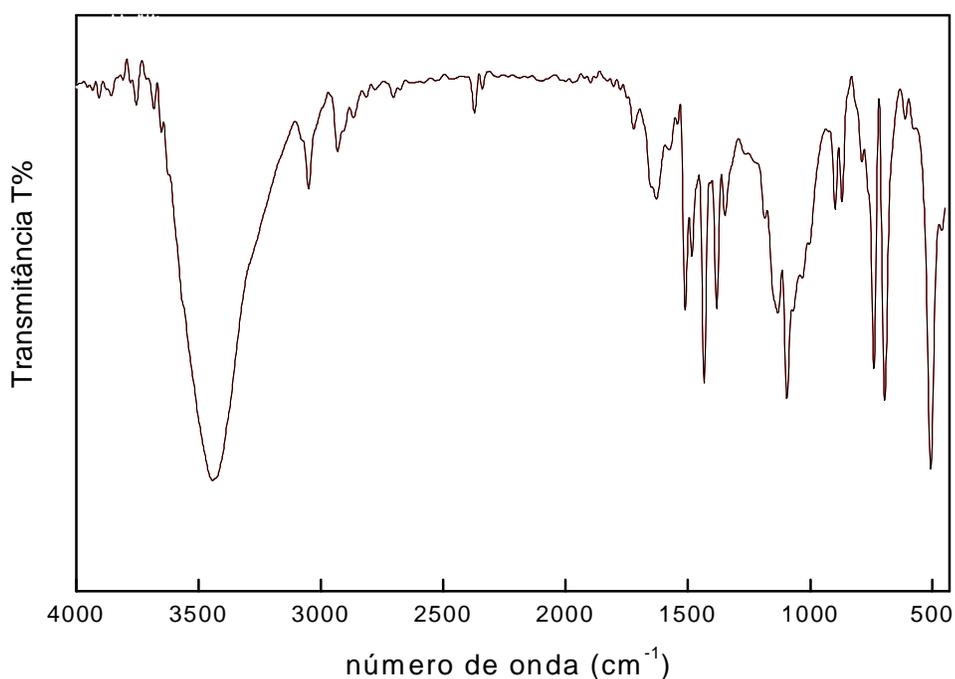


Figura 29. Espectro de absorção na região do infravermelho do composto da reação do *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante catecol .

Tabela 6. Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho para o produto da síntese do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o catecol.

Frequência Vibracional (cm ⁻¹)	Atribuição
3435	V (O-H)
3050	V (C-H) aromático
2928	V (C-H) alifático
1251	V (C-O)
815	δ anel
745	γ(C-H) aromático
689	γ(C-H)
514	V (P-C)

A análise elementar do produto da reação entre o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante catecol (valores calculados: C% 56,9; H% 5,20) apresentou os valores: C% 55,03; H% 5,47.

4.3.2. Composto formado da reação entre o complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] e o ligante 3,5-di-terc-butilcatecol

No espectro de absorção na região do uv-visível do produto da reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o 3,5-di-terc-butilcatecol (Figura 30) observa-se a presença das bandas em 349 nm ($\epsilon = 6,3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$), 463 nm

(ombro) e 817 nm ($\epsilon = 6,3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$); comparando-se com o espectro do precursor, observamos que as bandas em 359 nm e 534 nm do precursor deslocaram-se para comprimentos de onda menores, e ocorreu o aparecimento de uma banda em 817 nm. Esta banda pode ser atribuída à transferência de carga, pois seu coeficiente de extinção molar (ϵ) é alto. [30 - 31].

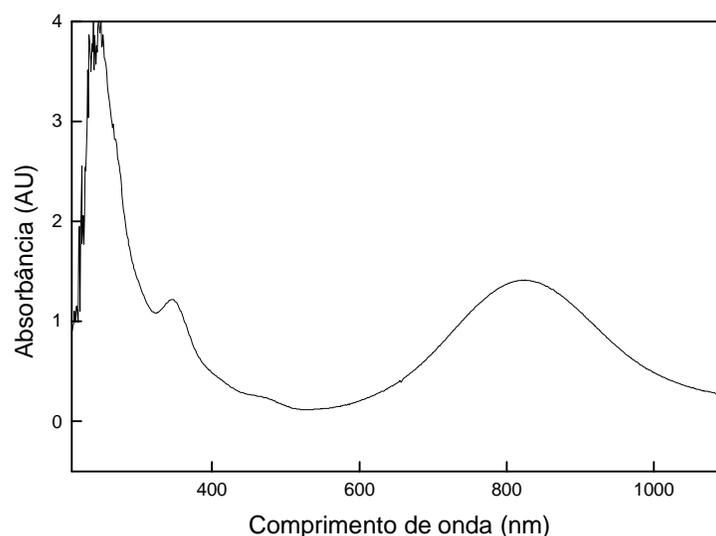


Figura 30. Espectro de absorção na região uv-visível do complexo formado pela reação do *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o 3,5-di-terc-butilcatecol, em solução 0,02 mmol. L⁻¹ em diclorometano

O voltamograma cíclico do produto (Figura 31) foi obtido na faixa de potencial entre + 1,5 V a - 1,5 V. Observa-se a presença de dois processos redox, sendo o primeiro com potencial de oxidação de +1,00 V (pico a₁) e um pico de redução de + 0,87 V (pico c₁); um segundo processo redox com pico anódico em -0,18 V (pico a₂) e um pico catódico em -0,31 V (pico c₂). Observam-se ainda a presença de um pico de redução em -1,03 V (pico c₃), e dois picos de oxidação de menor intensidade em - 0,73 V (pico a₄) e -0,48 V (pico a₅).

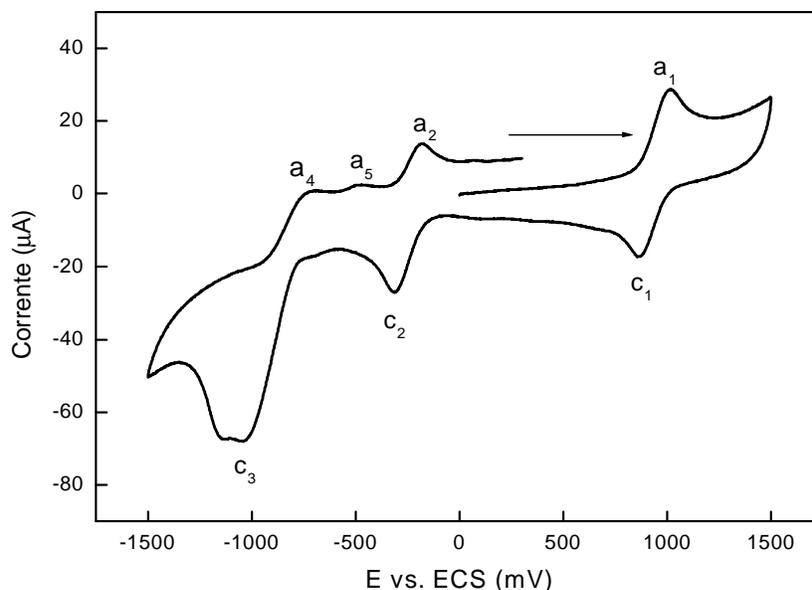


Figura 31. Voltamograma cíclico do composto ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) em $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ PTBA a $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para estudar a reversibilidade desses processos eletroquímicos foram feitos vários voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades (Figuras 32). A razão entre os valores de corrente de pico catódico e anódico (I_{pa}/I_{pc}) é próxima à unidade em praticamente todo o intervalo de velocidade de varredura investigado.

Além disso, I_{pa} aumenta linearmente com o aumento da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) indicando que a corrente de pico é controlada difusionalmente (Figura 34 e 36), para os picos a_1/c_1 e a_2/c_2 . O valor da diferença de potencial (ΔE_p) aumenta com o aumento da velocidade de varredura e o seu valor é maior que $59/n$ (mV), atribuindo a um processo quase-reversível^[32] (Tabela 7 e 8).

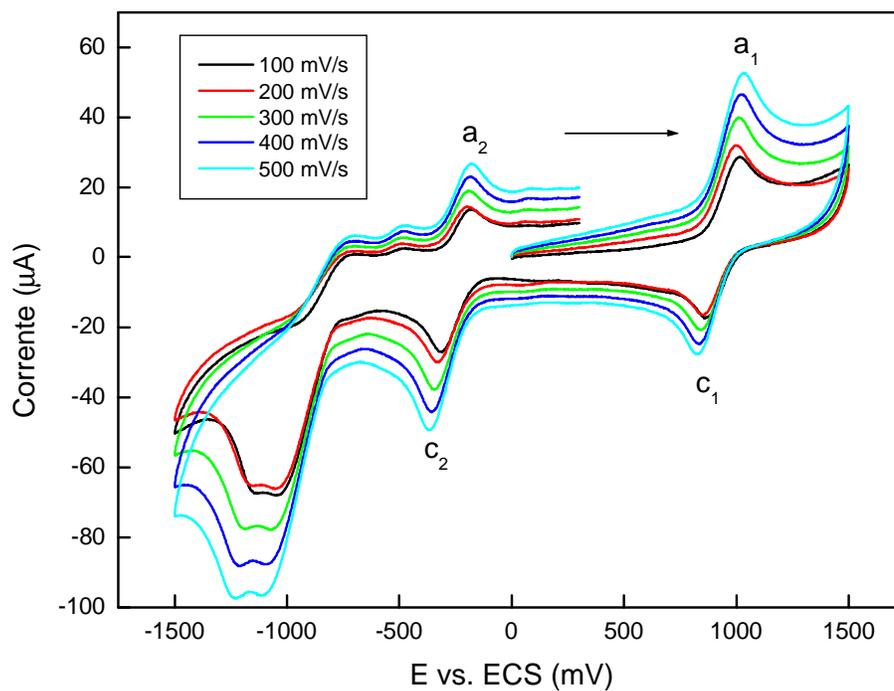


Figura 32. Voltamogramas cíclicos do composto formado pela reação com o 3,5-di-*tert*-butilcatecol (0,1 mmol.L⁻¹) em CH₂Cl₂ + 0,10 mol.L⁻¹ PTBA a diferentes velocidades de varredura.

Tabela 7. Parâmetros eletroquímicos para o produto formado da reação entre o *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o 3,5- di-terc-butilcatecol pico (a₁/c₁)

v (mV/s)	E _a (V)	I _a (μA)	E _c (V)	I _c (μA)	I _a / I _c	ΔE _p (V)
100	0,994	25,62	0,859	23,95	1,06	0,136
200	1,014	29,52	0,856	26,74	1,10	0,158
300	1,008	37,32	0,844	33,35	1,11	0,164
400	1,020	44,00	0,838	40,15	1,09	0,182
500	1,034	50,14	0,828	48,00	1,04	0,206

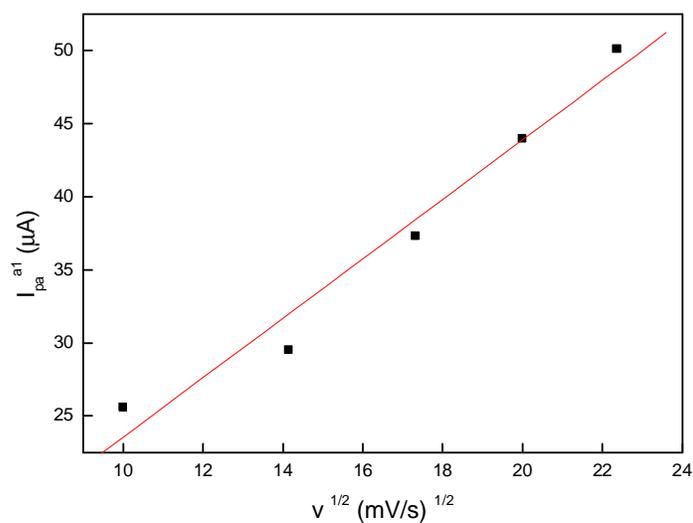


Figura 33. Variação da corrente do pico anódico (I_{pa}^{a1}) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura do composto formado pela reação com o 3,5-di-terc-butilcatecol.

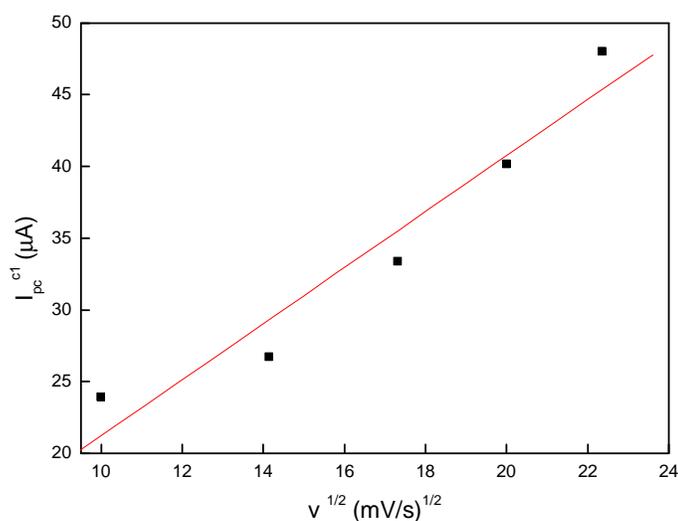


Figura 34. Variação da corrente do pico catódico (I_{pc}^{c1}) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura do composto formado pela reação com o 3,5-di-terc-butylcatecol.

Tabela 8. Parâmetros eletroquímicos para o produto formado da reação entre o *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o 3,5- di-terc-butylcatecol pico (picos a_2/c_2)

v (mV/s)	E_a (V)	I_a (μA)	E_c (V)	I_c (μA)	I_a / I_c	ΔE_p (V)
100	- 0,181	22,67	- 0,312	26,70	0,83	0,130
200	- 0,200	24,38	- 0,326	29,45	0,82	0,127
300	- 0,194	32,11	- 0,344	39,45	0,82	0,150
400	- 0,188	40,35	- 0,356	46,13	0,87	0,168
500	- 0,182	45,42	- 0,362	51,50	0,88	0,180

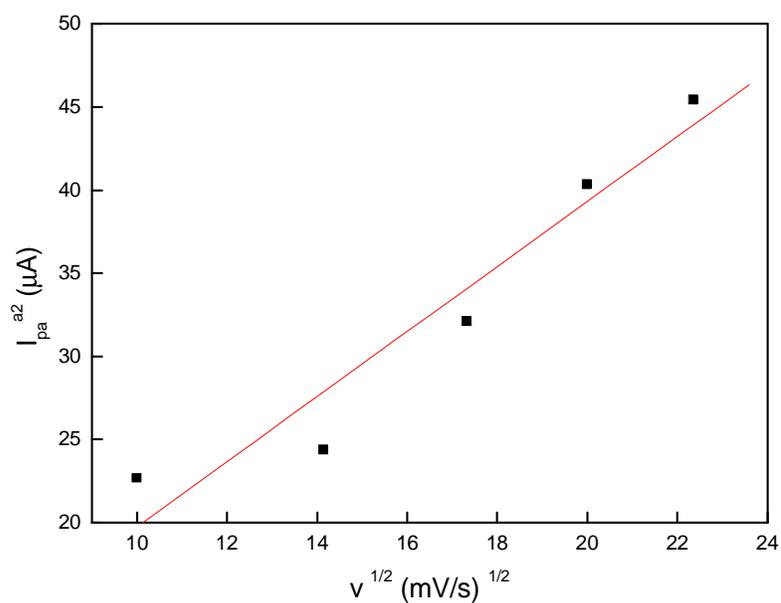


Figura 35. Variação da corrente do pico anódico (I_{pa}^{a2}) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura do composto formado pela reação entre o *mer*- $[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ 3,5- di-terc-butilcatecol.

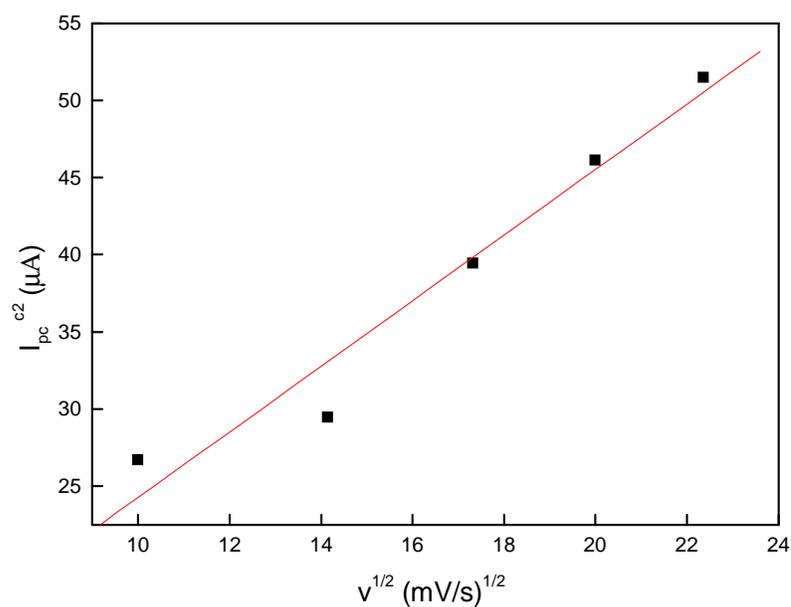


Figura 36. Variação da corrente do pico catódico (I_{pc}^{c2}) versus a raiz quadrada da velocidade de varredura do composto formado pela reação entre o *mer*- $[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ 3,5- di-terc-butilcatecol.

O espectro de absorção na região do infravermelho para o produto formado da reação entre *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] e o 3,5-di-*tert*-butilcatecol está representado na Figura 37. Observamos a presença das bandas de estiramento simétrico e assimétrico do grupo metil (- CH₃) em 2872 cm⁻¹ e 2962 cm⁻¹.

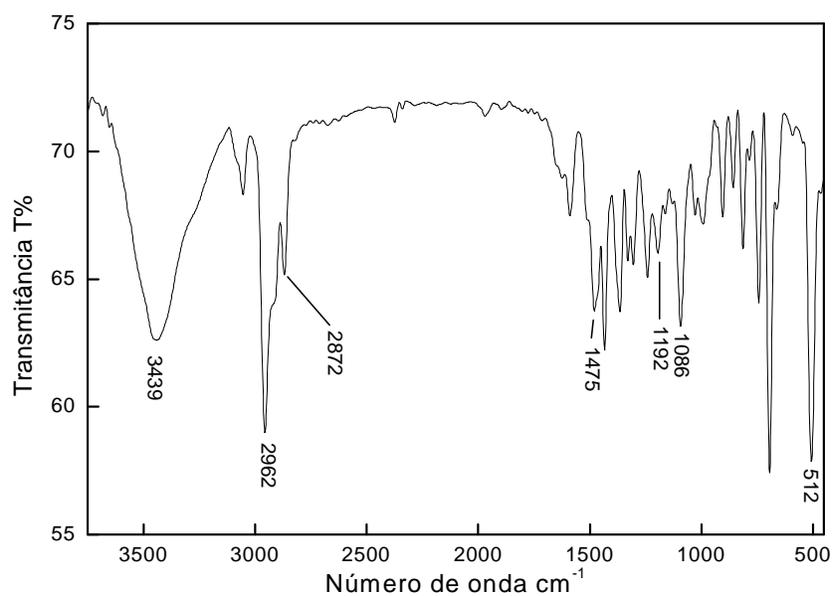


Figura 37. Espectro de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹, do complexo com o ligante 3,5-di-*tert*-butilcatecol, em pastilhas de KBr

Tabela 9. Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho do composto formado pela reação do complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] com a 3,5-di-terc-butilcatecol.

Frequência Vibracional (cm ⁻¹)	Atribuição
3439	V (O – H)
3047	V (C – H)
1614	γ(C – O)
1228	V(C – O)
1475, 1192, 1086	V (P – C)
512	V (Ru – P)

A análise elementar do produto da reação entre o complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante 3,5-di-terc-butilcatecol (valores calculados: C% 60,2,9; H% 5,02.) apresentou os : C% 59,80; H% 4,93,.

4.3.3. Composto formado da reação entre o complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] e o ligante 3-hidroxi flavona

O espectro do produto formado pela reação entre o complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] com a 3-hidroxi flavona (Figura 38) foi obtido em metanol. Na Figura 39 está representado os espectros da 3-hidroxi flavona, do complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] e do produto formado da reação. Observa-se a banda 406 nm e

uma ombro podendo atribuí-las ao deslocamento da banda de 343 e 307 nm da 3-hidroxi-flavona, devido a sua provável coordenação ao centro metálico. Nota-se a presença de pequenas bandas em 505 nm relacionada com a saída de ligantes do complexo de partida e uma banda em 812 nm. Portanto, há evidências que a coordenação possa ter ocorrido nas posições 3-4 da 3-hidroxi-flavona.

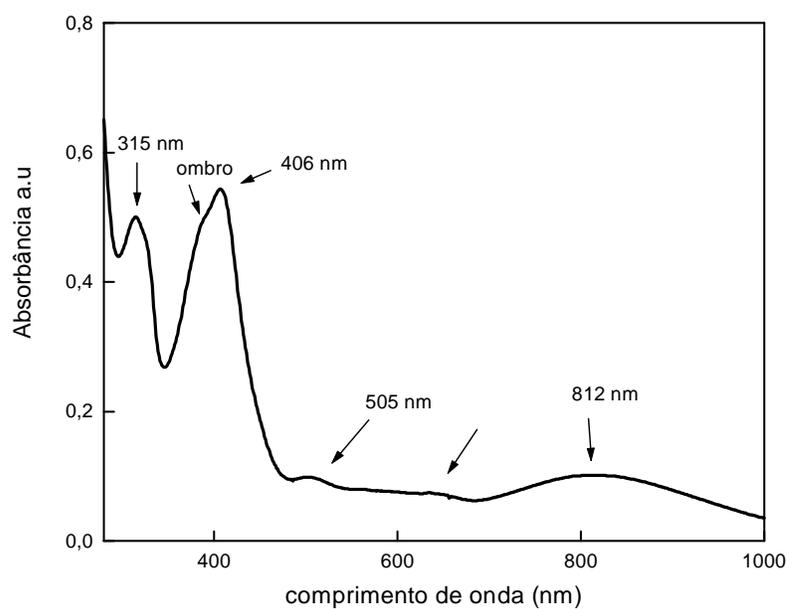


Figura 38. Espectro de absorção na região uv-visível do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante 3-hidroxi-flavona em CH₂Cl₂.

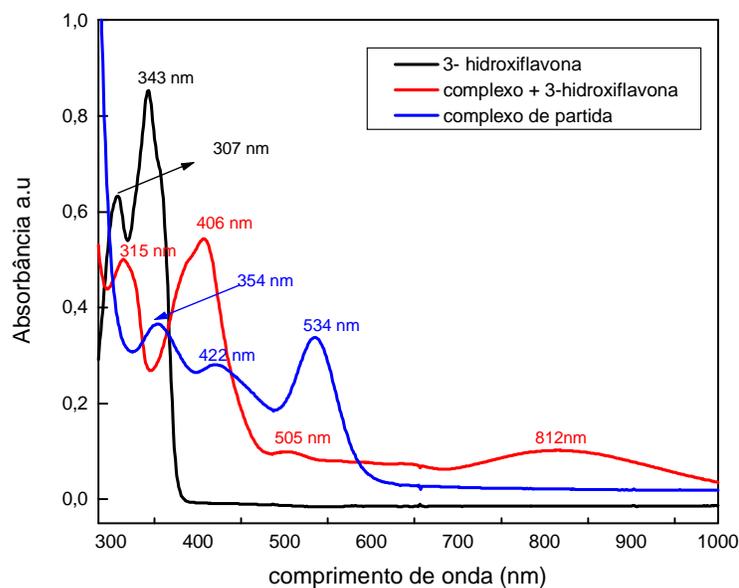


Figura 39. Espectro de absorção na região do uv-visível (-) do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (-) do ligante 3-hidroxi-flavona (-) e do produto da reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com a 3-hidroxi-flavona em CH₂Cl₂.

O voltamograma cíclico do produto obtido da reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante 3-hidroxi-flavona está ilustrado na Figura 40. Observa-se a presença de um pico de oxidação no potencial de +1,18 V (pico a₁), flavonoides que apresentam o grupo 3-OH substituído apresentam menores potenciais de oxidação, comparando com o ligante livre que apresentou potencial de oxidação em + 1,23 V, isto sugeri uma provável complexação.

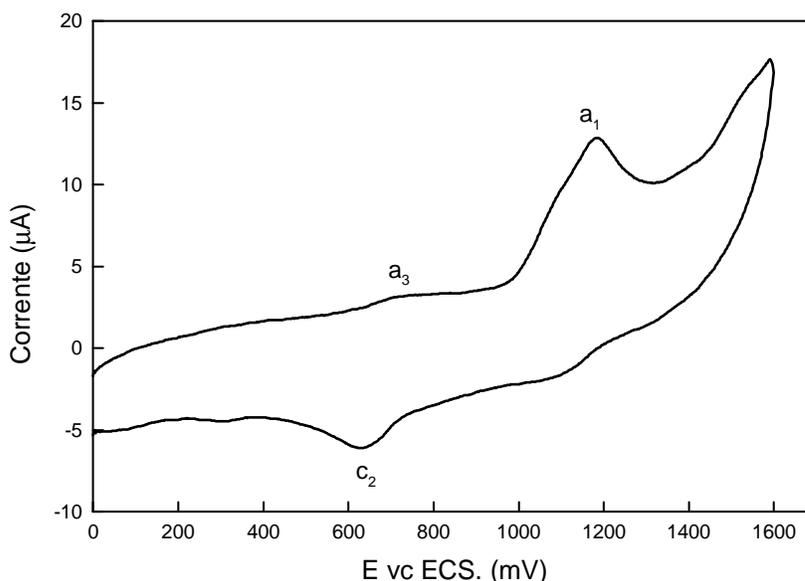


Figura 40. Voltamograma cíclico do composto formado pela reação do complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)] com a 3-hidroxi flavona (0,1 mmol.L⁻¹) em CH₂Cl₂ + 0,10 mol.L⁻¹ PTBA a 100 mV .s⁻¹, eletrodo de carbono vítreo.

No espectro de absorção na região do infravermelho do complexo (Figura 41) a banda de estiramento $\nu_{(C-O)}$ do complexo encontra-se deslocada quando comparada com o espectro da 3-hidroxi flavona livre, de 1214 cm⁻¹ esta banda se desloca para 1208 cm⁻¹, indicando que o metal pode estar coordenado pelo oxigênio do grupo C = O.

Observa-se a presença das bandas em 3050 cm⁻¹ e 2918 cm⁻¹ referentes aos estiramentos da ligação carbono-hidrogênio $\nu_{(C-H)}$ aromático e alifático, respectivamente; e as bandas do estiramento da ligação fósforo-carbono $\nu_{(P-C)}$ em 1482 cm⁻¹, 1192 cm⁻¹, 1086 cm⁻¹ e 516 cm⁻¹ [11, 12]. Também foram observadas as bandas $\nu_{(O-H)} = 3434$ cm⁻¹ e $\gamma_{(O-H)} = 1353$ cm⁻¹, e a banda de deformação da ligação carbono – oxigênio $\gamma_{(C-O)} = 1614$ cm⁻¹.

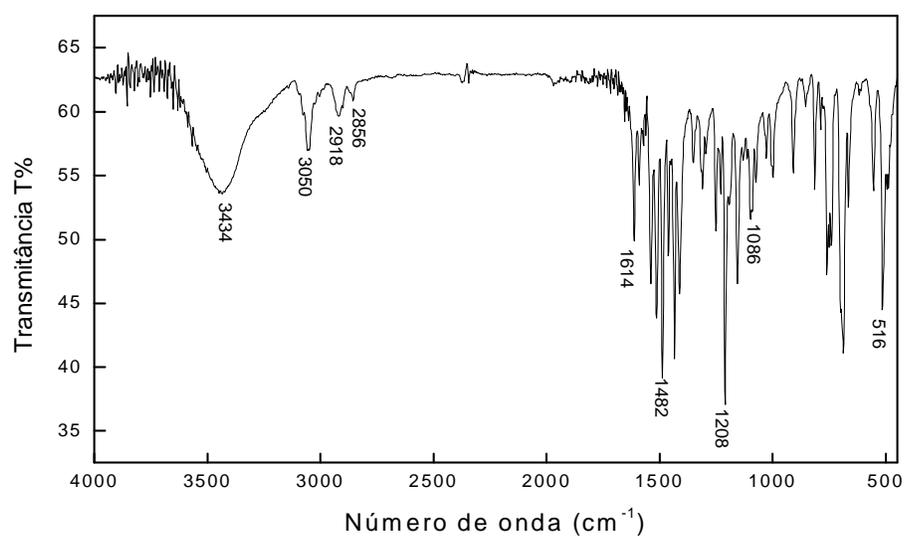
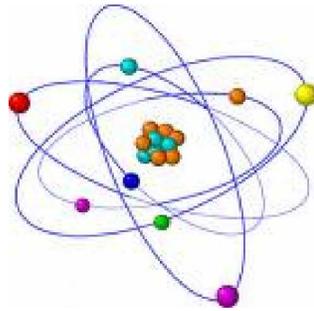


Figura 41. Espectro de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 cm^{-1} a 450 cm^{-1} , complexo com o ligante 3-hidroxi-flavona, em pastilhas de KBr.

Tabela 10. Principais bandas observadas no espectro na região do infravermelho do composto formado pela reação do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ com a 3-hidroxi-flavona.

Freqüência Vibracional (cm^{-1})	Atribuição
3434	$\nu(\text{O-H})$
3050, 2918	$\nu(\text{C-H})$
1614	$\gamma(\text{C-O})$
1353	$\gamma(\text{O-H})$
1208	$\nu(\text{C-O})$
1482, 1086, 516	$\nu(\text{P-C})$



V-CONCLUSÃO

5- CONSIDERAÇÕES FINAIS

A rota sintética desenvolvida para as sínteses dos complexos neste trabalho utilizou como precursor o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)], que tem se mostrado um eficiente reagente de partida para a síntese inorgânica. Os ligantes utilizados para a realização das sínteses foram: 1,2-dihidroxibenzeno, 3,5-ditercbutilcatecol e 3-hidroxiflavona.

As sínteses foram baseadas em artigos da literatura com algumas modificações. Foram várias as tentativas para obter os complexos finais, realizando-se mudanças de temperatura, reações na ausência de oxigênio, mudança de solventes, etc.

Os espectros na região do uv-visível dos complexos formados com os ligantes catecol e 3,5-di-terc-butilcatecol são muito similares com bandas na região de 710 a 820 nm. O espectro obtido da reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] com o 3-hidroxiflavona indica que a estrutura do complexo formado pode ser influenciada por inúmeros fatores relacionados com a estrutura do flavonóide, devido aos deslocamentos das bandas do composto formado serem próximas ao do ligante livre.

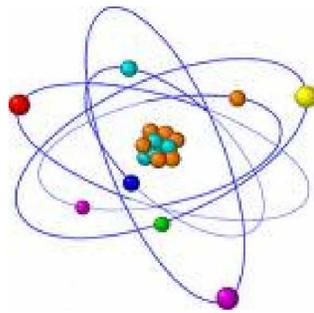
Os espectros de absorção na região do infravermelho mostraram bandas de absorção características dos ligantes fenólicos e do flavonóide, e dos compostos formados observamos a presença de deslocamentos de bandas que sugerem a coordenação do ligante ao complexo metálico.

Embora haja vários estudos a respeito do comportamento eletroquímico dos fenóis, ainda é difícil a comparação dos dados obtidos com o da literatura devido a

grande variedade de solventes, eletrodos e condições de pH empregados ^[33]. Muitos dos compostos fenólicos sofrem reações de dimerização.

Neste trabalho os voltamogramas cíclicos dos correspondentes ligantes foram obtidos nas mesmas condições dos voltamogramas dos produtos. Os complexos formados apresentaram um comportamento redox com várias etapas; isto pode ser resultado da combinação dos estados de oxidação do metal e do ligante.

As análises elementares dos compostos formados foram satisfatórias com os valores calculados para a fórmula molecular: $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L})]$ (L= catecol e 3,5-di-terc-butilcatecol), considerando que a coordenação tenha ocorrido nas posições ocupadas pelo cloro e pela água no complexo inicial.



VI - REFERÊNCIAS

6 – REFERÊNCIAS

- 1) E. A. Seddon, K. R. Seddon. *The Chemistry of Ruthenium*. New York, Elsevier Publishing Company (1984).
- 2) E. C. Constable, *Metal and Ligand Reactivity: An Introduction to the Organic Chemistry of Metal Complexes*. Weinheim, VCH (1996).
- 3) T. J. Meyer, M. H. V. Huynh, *Inorganic Chemistry*, 42 (2003) 8140 – 8160.
- 4) E. M. Sussuchi, A. A. Lima, W. F. De Giovanni, *Polyhedron*, 25 (2006) 1457 – 1463.
- 5) R. Mason, D. W. Meek, *Angewandte Chemie International Edition*, 17 (1978) 183.
- 6) H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Chemical Reviews*, 94 (1994) 1239 – 1272.
- 7) F. A. Cotton, B. Hong, *Progress in Inorganic Chemistry*, 40 (1992) 179.
- 8) C. R. Malacrida, S. da Motta, *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, 25 (2005) 659 – 664.
- 9) J. McMurry, *Química Orgânica*, 4ª edição, LTC, Rio de Janeiro, (1997).
- 10) D. Nematollahi, M. Alimoradi, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 2620 – 2624.
- 11) F. N. Rein, R. C. Rocha, H. E. Toma, *Química Nova*, 27 (2004) 106 – 122.
- 12) T. Wada, M. Yamanaka, T. Fujihara, Y. Miyazato, K. Tanaka, *Inorganic Chemistry*, 45 (2006) 8887 – 8894.
- 13) F. N. Rein, R. C. Rocha, H. E. Toma, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 436-441.
- 14) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Progress in Inorganic Chemistry*, 41 (1994) 331.
- 15) A. B. P. Lever, S. I. Gorelsky, *Coordination Chemistry Reviews*, 208 (2000) 153.

- 16) C. G. Pierpont, *Coordination Chemistry Reviews*, 217-216 (2001) 99 – 125.
- 17) M. T. Fernandez , M. L. Mira, M. H. Florêncio, K. R. Jennings, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 92 (2002) 105–111.
- 18) R. F. Souza, W. F. De Giovani, *Spectrochimica Acta A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 61 (2005) 1985 – 1990.
- 19) D. K. Gosser JR, *Cyclic Voltammetry – Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VHC Publishers, New York, (1993).
- 20) A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, (1990).
- 21) P. S. Halman, T. A. Stephenson, G. Wilkenson, *Inorganic Synthesis*, 12 (1970) 237.
- 22) M. Bressan, P. Rigo, *Inorganic Chemistry* ,14 (1975) 2286.
- 23) L. R. Dinelli, A. A. Batista, K. Wohnrath, M. P. Araújo, S. L. Queiroz, M. R. Bonfadini, G. Oliva, O. R. Nascimento, P. Cyr, K. S. Mac.farlane, B. R. James, *Inorganic Chemistry*, 38 (1999) 5341 – 5345.
- 24) A. L. R. Silva, M. O. Santiago, I. C. N. Diogenes, S. O. Pinheiro, E. E. Castellano, J. Ellena, A. A. Batista, F. B. Nascimento, I. S. Moreira, *Inorganic Chemistry Communications*, 8 (2005) 1154 – 1158.
- 25) K. Kobayashi, H. Ohtsu, T. Wada, T. Kato, K. Tanaka, *Journal American Chemical Society*, 125, (2003) 6729 – 6739.
- 26) D. D. Perin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3th, Press, New York: Pergamon Press (1998).
- 27) R. M. Silvertein, G. C. Blasser, T. C. Morrill, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Editora Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro (1994)

-
- 28) D. Nematollahi, M. Herasi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 577 (2005) 197 – 203.
- 29) D. Nematollahi, H. Shayani-Jam, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 6384 – 6388.
- 30) A. B. P. Lever, H. Masui, R. A. Metcalfe, D. J. Stufkens, E. S. Dodsworth, P. R. Auburn, *Coordination Chemistry Reviews*, 125 (1993) 317 – 332.
- 31) P. F. H. Schwab, S. Diegoli, M. Biacardo, C. A. Bignozzi, *Inorganic Chemistry Communication*, 42 (2003) 6613 – 6615.
- 32) T. Wada, T. Fujihara, M. Tomori, D. Ooyama, K. Tanaka *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 77 (2004) 741 – 749.
- 33) F. N. Rein, R. C. Rocha, H. E. Toma, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 494 (2000) 21-29.

