Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Complexos de óxido nítrico com *trans*-
tetraamino(*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno)rutênio e
espécies correlatas”**

Fábio Willian Watanabe

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

2007

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**“Complexos de óxido nítrico com *trans*-
tetraamino(*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno)rutênio e
espécies correlatas”**

Fábio Willian Watanabe

Prof. Dr. Elia Tfouni

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

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Watanabe, Fábio Willian

Complexos de óxido nítrico com *trans*-tetraamino(*trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno) e espécies correlatas.

Ribeirão Preto, 2007.

134 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP.

Orientador: Tfouni, Elia

1. Rutênio. 2. *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno. 3. Óxido nítrico. 4. Nitrosilo.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Elia Tfouni pela orientação com sabedoria, dedicação e companheirismo, pelas discussões e pelo respeito para com os seus alunos;

Aos meus pais, Dora e Masao, pelo estímulo, pela ajuda constante, concreta e infatigável, e ao meu irmão Marcos, por indicar os caminhos certos a seguir;

À minha namorada Graciana pelo apoio, carinho, incentivo, enfim, por ser como ela é;

Aos meus familiares Ana, Plínio, Cleonice, Veridiana, Alfeu e Elis pelo convívio afetuoso;

Aos meus sobrinhos Arthur e Marina pela alegria transmitida;

Aos amigos de laboratório Aline, Anderson, Bruno, Fábio Doro, Ivy, Leonardo, Robson e Zanatto pelas discussões, cafezinhos e risadas durante esse tempo;

Às professoras Sofia Nikolaou e Zenis Novais da Rocha pelas dicas nas sínteses e ajuda nas interpretações dos dados;

Aos “bazophianos” (Alex, Ângelo, Diego, Girardi, Leão e Paulinho) por tornarem nossa república um lar;

Aos meus queridíssimos amigos Ádamo, André, Jefferson, João Paulo, Ueliton, Evaldo, Sandrinha, Márcio e Ida pelos incentivos e conversas animadas;

Ao pessoal da secretaria, sempre dispostos a ajudar;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de mestrado e auxílios concedidos.

ÍNDICE

RESUMO	viii
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1. 1. Óxido nítrico e características químicas	1
1. 2. Óxido nítrico e sua importância biológica	2
1. 3. Nitrosilos complexos de rutênio	3
1. 4. Complexos binucleares de rutênio	5
1. 5. O ligante <i>trans</i> -1,2-bis(4-piridil)etileno.....	6
1. 6. Aminas de rutênio	7
1. 7. Fotoquímica	8
2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS	10
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	12
3. 1. Procedência dos solventes e reagentes.....	12
3. 2. Solução de perclorato de mercúrio(II)	13
3. 3. Amálgama de zinco.....	13
3. 4. Solução de perclorato de cromo(III)	13
3. 5. Linha de argônio	14
3. 6. Síntese dos Compostos	15
3. 6. 1. Síntese do $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	16
3. 6. 2. Síntese do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$	16
3. 6. 3. Síntese do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$	17
3. 6. 4. Síntese do <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$	17
3. 6. 5. Síntese do <i>trans</i> - $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$	18
3. 6. 6. Síntese do <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	18
3. 6. 7. Síntese do <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	19
3. 6. 8. Síntese do <i>trans</i> - $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ e do <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})](\text{PF}_6)_3$	19
3. 6. 9. Síntese do <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$	20
3. 6. 10. Síntese do <i>trans</i> - $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$	20
3. 6. 11. Síntese do <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	21
3. 6. 12. Síntese do $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$	21
3. 6. 13. Síntese do $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22
3. 7. Equipamentos e métodos utilizados	23
3. 7. 1. Análise elementar	23
3. 7. 2. Espectros eletrônicos nas regiões do visível e ultravioleta.....	23
3. 7. 3. Espectros na região do infravermelho	23
3. 7. 4. Ressonância magnética nuclear	23
3. 7. 5. Medidas eletroquímicas.....	24
3. 7. 6. Medidas de pH.....	24
3. 7. 7. Fotoquímica.....	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4. 1. Sínteses	30
4. 2. Análise elementar	33
4. 3. Espectroscopia na região do infravermelho	33
4. 4. Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível	46
4. 5. Determinação dos pK_a s dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$, <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{3+}$, <i>trans</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{4+}$ e <i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$	65
4. 6. Ressonância magnética nuclear	83

4. 7. Voltametria Cíclica	90
4. 8. Experimentos fotoquímicos	110
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	124
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Aparelhagem utilizada na lavagem do argônio.....	14
Figura 2. Aparelhagem utilizada na síntese do $[trans-Ru(4-acpy)(NH_3)_4(\mu-t-bpe)trans-Ru(NO)(NH_3)_4]Cl_5 \cdot 2H_2O$	22
Figura 3. Aparelhagem de fotólise.	25
Figura 4. Espectro de absorção na região do infravermelho do <i>t-bpe</i>	38
Figura 5. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[Ru(NH_3)_5(t-bpe)](PF_6)_2$ em pastilha de KBr.	39
Figura 6. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[Ru(NH_3)_5(t-bpe)](PF_6)_3$ em pastilha de KBr.	39
Figura 7. Espectro de absorção na região do infravermelho do <i>trans</i> - $[Ru(SO_4)(NH_3)_4(t-bpe)]Cl \cdot nH_2O$ em pastilha de KBr.....	40
Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho do <i>trans</i> - $[Ru(SO_4)(4-acpy)(NH_3)_4]Cl \cdot nH_2O$ em pastilha de KBr.....	40
Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho do <i>trans</i> - $[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)](PF_6)_3$ em pastilha de KBr.	41
Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho do <i>trans</i> - $[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t-bpe)](PF_6)_3$ em pastilha de KBr.	41
Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do <i>trans</i> - $[Ru(4-acpy)(NH_3)_4(H_2O)](PF_6)_2$ em pastilha de KBr.....	42
Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho do <i>trans</i> - $[Ru(4-acpy)(NH_3)_4(t-bpe)](PF_6)_2$ em pastilha de KBr.	42
Figura 13. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[trans-Ru(4-acpy)(NH_3)_4(\mu-t-bpe)trans-Ru(SO_4)(NH_3)_4](PF_6)_5 \cdot nH_2O$ em pastilha de KBr.....	43
Figura 14. Espectro de absorção na região do infravermelho do <i>trans</i> - $[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)](PF_6)_3 \cdot H_2O$ em pastilha de KBr.....	43
Figura 15. Espectro de absorção na região do infravermelho do <i>trans</i> - $[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)](PF_6)_3 \cdot H_2O$ em água.	44
Figura 16. Espectro de absorção na região do infravermelho do íon complexo <i>trans</i> - $[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpeH)]^{4+}$ em solução CF_3COOH/CF_3COONa pH 1,2.	44
Figura 17. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[trans-Ru(4-acpy)(NH_3)_4(\mu-t-bpe)trans-Ru(NO)(NH_3)_4]Cl_5 \cdot 2H_2O$ em pastilha de KBr.....	45
Figura 18. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[trans-Ru(4-acpy)(NH_3)_4(\mu-t-bpe)trans-Ru(NO)(NH_3)_4]Cl_5 \cdot 2H_2O$ em água.	45
Figura 19. Espectro na região do Uv-visível do ligante <i>t-bpe</i> em acetonitrila.	49
Figura 20. Espectro na região do UV-visível do ligante 4-acpy em acetonitrila.....	50
Figura 21. Espectro na região do Uv-visível do $[Ru(NH_3)_5(t-bpe)](PF_6)_2$ na concentração de $3,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em água.....	51
Figura 22. Espectro na região do UV-visível do $[Ru(NH_3)_5(t-bpe)](PF_6)_2$ na concentração de $3,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de CF_3COOH/CF_3COONa , pH 1,2.....	52
Figura 23. Espectro na região do UV-visível do <i>trans</i> - $[Ru(NH_3)_5(t-bpe)](PF_6)_3$ na concentração de $9,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de CF_3COOH/CF_3COONa , pH 1,2.....	53
Figura 24. Espectro na região do UV-visível do <i>trans</i> - $[Ru(SO_4)(NH_3)_4(t-bpe)]Cl \cdot nH_2O$ em água..	54
Figura 25. Espectro na região do UV-visível do <i>trans</i> - $[Ru(SO_4)(4-acpy)(NH_3)_4]Cl \cdot nH_2O$ em água.	54
Figura 26. Espectro na região do UV-visível do íon complexo <i>trans</i> - $[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t-bpe)]^{2+}$ em pH 7,0.	56
Figura 27. Espectro na região do UV-visível do <i>trans</i> - $[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)](PF_6)_3$ em solução de CF_3COOH/CF_3COONa , pH 1,2.....	57
Figura 28. Espectro na região do UV-visível do <i>trans</i> - $[Ru(4-acpy)(NH_3)_4(H_2O)](PF_6)_2$ em água. ..	57

Figura 29. Espectro na região do UV-visível do <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₃ na concentração de 4,46.10 ⁻⁵ em solução de CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, pH 1,2.....	58
Figura 30. Espectro na região do UV-visível do <i>trans</i> -[Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₂ em água..	61
Figura 31. Espectro na região do UV-visível do [trans-Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ- <i>t</i> -bpe)trans-Ru(SO ₄)(NH ₃) ₄](PF ₆) ₅ •nH ₂ O em água.....	62
Figura 32. Espectro na região do UV-visível da solução aquosa do <i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₃ •H ₂ O. (A) 2,34.10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ cm ⁻¹ ; (B) 7,01.10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ cm ⁻¹	63
Figura 33. Espectro na região do UV-visível do [trans-Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ- <i>t</i> -bpe)(trans-Ru(NO)(NH ₃) ₄)Cl ₅ •2H ₂ O na concentração de 2,77.10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em água.	65
Figura 34. Espectros do complexo [Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₂ em diferentes pHs.....	69
Figura 35. Gráfico de log A ₅₇₄ /A ₅₁₄ vs pH do complexo [Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpe)] ²⁺ para determinação do pK _a	69
Figura 36. Gráfico de pH vs volume de solução de NaOH 0,096 mol L ⁻¹ obtido na titulação potenciométrica do <i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpeH)] ⁴⁺	70
Figura 37. Gráfico da segunda derivada, utilizada para obter o volume de NaOH 0,096 mol L ⁻¹ gasto na titulação do <i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpeH)] ⁴⁺	71
Figura 38. Espectros do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₂ em diferentes pHs.....	73
Figura 39. Gráfico de log A ₅₃₅ /A ₅₇₂ vs pH do complexo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpeH)] ³⁺ para determinação do pK _a	74
Figura 40. Gráfico de pH vs volume de solução de NaOH 0,15 mol L ⁻¹ obtido na titulação potenciométrica do <i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpeH)] ⁴⁺	76
Figura 41. Gráfico da segunda derivada, utilizada para obter o volume de NaOH 0,15 mol L ⁻¹ gasto na titulação do <i>trans</i> -[Ru ^{III} (NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpeH)] ⁴⁺	76
Figura 42. Gráfico de pH vs volume de solução de CF ₃ COOH 0,50 mol L ⁻¹ obtido na titulação potenciométrica do <i>trans</i> -[Ru ^{III} (OH)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpeH)] ²⁺	78
Figura 43. Gráfico da derivada, utilizada para obter o volume de CF ₃ COOH 0,50 mol L ⁻¹ gasto na titulação do <i>trans</i> -[Ru ^{III} (OH)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpeH)] ²⁺	78
Figura 44. Gráfico de pH vs volume de solução de NaOH 0,01 mol L ⁻¹ obtido na titulação potenciométrica do <i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpeH)] ⁴⁺	80
Figura 45. Gráfico da segunda derivada, utilizada para obter o volume de NaOH 0,01 mol L ⁻¹ gasto na titulação do <i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpeH)] ⁴⁺	80
Figura 46. Espectro de ¹ H RMN do ligante <i>trans</i> -1,2-(4-piridil)etileno obtido em solução de acetonitrila-d ₃	84
Figura 47. Espectro de ¹ H RMN do ligante 4-acetilpiridina obtido em acetonitrila-d ₃	85
Figura 48. Espectro de ¹ H RMN do composto [Ru(NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₂ em D ₂ O.	86
Figura 49. Espectro de ¹ H RMN do composto [Ru(NO)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₃ em D ₂ O.	87
Figura 50. Espectro de ¹ H RMN do composto [trans-Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ- <i>t</i> -bpe)(trans-Ru(NO)(NH ₃) ₄)Cl ₅ •2H ₂ O obtido em D ₂ O.	88
Figura 51. Estrutura proposta para o [trans-Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ- <i>t</i> -bpe)(trans-Ru(NO)(NH ₃) ₄)] ⁵⁺	89
Figura 52. Espectro de ¹ H RMN do composto [trans-Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ- <i>t</i> -bpe)(trans-Ru(NO)(NH ₃) ₄)Cl ₅ •2H ₂ O obtido em D ₂ O expandido na região entre δ 7,25 e δ 8,75.	90
Figura 53. Voltamograma cíclico do [Ru(NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₂ (1.10 ⁻³ mol L ⁻¹), eletrólito de suporte solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, pH 1,2, velocidade de 100 mV s ⁻¹	91
Figura 54. Voltamograma cíclico do [Ru(NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpeH)](PF ₆) ₂ (1.10 ⁻³ mol L ⁻¹), eletrólito de suporte solução CF ₃ COOH/ CF ₃ COONa, pH 1,2, diferentes velocidades.....	93
Figura 55. Voltamograma cíclico do [Ru(NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₂ (1.10 ⁻³ mol L ⁻¹), eletrólito de suporte solução tampão H ₃ PO ₄ /NaH ₂ PO ₄ , pH 7,0, diferentes velocidades.....	95
Figura 56. Voltamograma cíclico do <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpe)] ²⁺ (1.10 ⁻³ mol L ⁻¹), em pH 1,0 (HCl), usando-se como eletrólito de suporte KCl, velocidade de 100 mV s ⁻¹	96
Figura 57. Voltamograma cíclico do <i>trans</i> -[Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (H ₂ O)] ²⁺ (1.10 ⁻³ mol L ⁻¹), em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2, velocidade de 100 mV s ⁻¹	98

Figura 58. Voltamograma cíclico do $trans-[Ru(4-acpy)(NH_3)_4(t-bpe)]^{2+}$ (1.10^{-3} mol L ⁻¹), em solução de CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2, diferentes velocidades	99
Figura 59. Voltamograma cíclico do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ (1.10^{-3} mol L ⁻¹), em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2, velocidade de 100 mV s ⁻¹	101
Figura 60. Voltamograma cíclico do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ (1.10^{-3} mol L ⁻¹) em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2, diferentes velocidades	102
Figura 61. Voltamograma cíclico do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ (1.10^{-3} mol L ⁻¹) em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2, depois de realizada a eletrólise em -320 mV vs Ag/AgCl ..	102
Figura 62. Voltamograma cíclico do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ a 1.10^{-3} mol L ⁻¹ , em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2, velocidade de 100 mV s ⁻¹ (1º e 10º ciclo)	103
Figura 63. Voltamograma de pulso diferencial do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ a 1.10^{-3} mol L ⁻¹ , em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, pH 1,2, usando-se como eletrólito de suporte KCl, velocidade de 100 mV s ⁻¹ . (1º e 10º ciclo)	104
Figura 64. Voltamograma cíclico do $[trans-Ru(4-acpy)(NH_3)_4(t-bpe)trans-Ru(NO)(NH_3)_4]Cl_5 \cdot 2H_2O$ (1.10^{-3} mol L ⁻¹), em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,22, velocidade de 100 mV s ⁻¹	106
Figura 65. Voltamograma cíclico do $[trans-Ru(4-acpy)(NH_3)_4(t-bpe)trans-Ru(NO)(NH_3)_4]Cl_5 \cdot 2H_2O$ (1.10^{-3} mol L ⁻¹), em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2, diferentes velocidades	106
Figura 66. Voltamograma cíclico do $[trans-Ru(4-acpy)(NH_3)_4(t-bpe)trans-Ru(NO)(NH_3)_4]Cl_5 \cdot 2H_2O$ (1.10^{-3} mol L ⁻¹), em tampão CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2, velocidade de 100 mV s ⁻¹ (1º e 2º ciclos).	107
Figura 67. Voltamograma de pulso diferencial do $[trans-Ru(4-acpy)(NH_3)_4(t-bpe)trans-Ru(NO)(NH_3)_4]Cl_5 \cdot 2H_2O$ (1.10^{-3} mol L ⁻¹), em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa, pH 1,2.	108
Figura 68. Gráfico de vNO vs potencial de redução, $E_c\{RuNO\}^{3+/2+}$, de alguns nitrosilo complexos do tipo $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(L)]^{n+}$	110
Figura 69. Alteração espectroscópica do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpeH)]^{4+}$ durante a irradiação em 313 nm em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2.	111
Figura 70. Alteração espectroscópica da banda vNO na região do infravermelho do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ durante a irradiação em 313 nm em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2.	112
Figura 71. Alteração espectroscópica do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ durante a irradiação em 313 nm em pH 7,00 acertados com solução de NaOH 0,01 mol L ⁻¹	113
Figura 72. Alteração espectroscópica da banda vNO na região do infravermelho do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ durante a irradiação em 313 nm em pH 7,00 acertado com solução NaOH	113
Figura 73. Alteração espectroscópica do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ durante a irradiação em 366 nm em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2.	115
Figura 74. Alteração espectroscópica da banda vNO na região do infravermelho do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ durante a irradiação em 366 nm em solução CF ₃ COOH/CF ₃ COONa pH 1,2.	115
Figura 75. Alteração espectroscópica do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ durante a irradiação em 366 nm em pH 7,0 acertados com solução de NaOH 0,01 mol L ⁻¹	116
Figura 76. Alteração espectroscópica da banda vNO na região do infravermelho do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ durante a irradiação em 366 nm em pH 7,0 acertado com solução NaOH 0,01 mol L ⁻¹	116
Figura 77. Diagrama de energia simplificado proposto para o $fac-[Re(CO)_3(NN)(L)]^+$ ⁹²	117
Figura 78. Espectros de absorção na região do infravermelho do $[trans-Ru(4-acpy)(NH_3)_4(\mu-t-bpe)(trans-Ru(NO)(NH_3)_4)Cl_5 \cdot 2H_2O]$ em solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ (em janela de fluoreto de cálcio) na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ do composto irradiado sob luz de mercúrio.	122
Figura 79. Espectros de absorção na região do infravermelho do $[trans-Ru(4-acpy)(NH_3)_4(\mu-t-bpe)(trans-Ru(NO)(NH_3)_4)Cl_5 \cdot 2H_2O]$ em solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ (em janela de fluoreto de	

cálcio) na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ do composto irradiado sob luz de mercúrio com filtro de 254 nm.	122
Figura 80. Espectros de absorção na região do infravermelho do [<i>trans</i> -Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ- <i>t</i> -bpe)(<i>trans</i> -Ru(NO)(NH ₃) ₄]Cl ₅ •2H ₂ O (em janela de fluoreto de cálcio) na concentração de 0,1 mol L ⁻¹ do composto em água, irradiado sob luz de xenônio com filtro de 519 nm.	123
Figura 81. Estrutura proposta para o [<i>trans</i> -Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ- <i>t</i> -bpe) <i>trans</i> -Ru(NO)(NH ₃) ₄]Cl ₅ •2H ₂ O	124

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Comparação do comprimento de ligação N-O e frequência de estiramento no IR para NO ⁺ , NO e NO ⁻	2
Tabela 2. Reagentes e solventes utilizados nas sínteses.....	12
Tabela 3. Frequências vibracionais e atribuições sugeridas para os compostos <i>trans</i> -1,2-bis-(4-piridil)etileno (1) [Ru(NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₂ (2), [Ru(NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₃ (3), <i>trans</i> -[Ru(SO ₄)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)]Cl•nH ₂ O (4), <i>trans</i> -[Ru(SO ₄)(4-acpy)(NH ₃) ₄]Cl•nH ₂ O (5), <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpeH)](PF ₆) ₃ (6), <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₃ (7), <i>trans</i> -[Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (H ₂ O)](PF ₆) ₂ (8), <i>trans</i> -[Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₂ (9), <i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₃ •H ₂ O (10) , [<i>trans</i> -Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ - <i>t</i> -bpe) <i>trans</i> -Ru(SO ₄)(NH ₃) ₄](PF ₆) ₅ •nH ₂ O (11) e [<i>trans</i> -Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ - <i>t</i> -bpe) <i>trans</i> -Ru(NO)(NH ₃) ₄]Cl ₅ •2H ₂ O (12).....	34
Tabela 4. Dados de estiramento da ligação NO de alguns nitrosilo complexos.....	38
Tabela 5. Dados de espectros eletrônicos de absorção de ligantes, compostos sintetizados neste trabalho e outros.	47
Tabela 6. Volumes e concentrações de HCl e NaOH utilizados nas amostras para volume final de 50,0 mL e concentração de 1,76.10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ do [Ru(NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₂	68
Tabela 7. Volumes e concentrações de HCl e NaOH utilizados nas amostras para volume final de 50,0 mL e concentração de 3,30.10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ de <i>trans</i> -[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₂	73
Tabela 8. Valores de pK _a dos complexos sintetizados, de alguns ligantes e de compostos já sintetizados	81
Tabela 9. Valores de E _{1/2} ' para o par Ru(II)-Ru(III) em íons [Ru(NH ₃) ₅ (L)] ^{3+/2+}	93
Tabela 10. Valores de E _{1/2} ' para o par Ru(II)-Ru(III) em íons <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (H ₂ O)(L)] ^{3+/2+}	97
Tabela 11. Valores de E _{1/2} ' para o par Ru(II)/Ru(III) em complexos do tipo <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (L)(L')] ^{2+/3+}	99
Tabela 12. Valores de E _c para o par {RuNO} ^{2+/3+} em íons <i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (L)] ³⁺	103
Tabela 13. Dados de estiramento da ligação NO e de potencial de redução E{RuNO} ^{3+/2+} de alguns nitrosilo complexos.	109
Tabela 14. Rendimentos quânticos para fotólises de <i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (L)] ³⁺ em solução aquosa ¹¹	119

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas as sínteses dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})](\text{PF}_6)_3$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{SO}_4)(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(4\text{-acpy})](\text{PF}_6)_2$, $\text{trans-}[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Os compostos foram analisados e caracterizados por espectroscopia na região do UV-visível e do infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, análise elementar e técnicas eletroquímicas.

O espectro de absorção na região do infravermelho mostrou para o composto $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ uma banda em 1935 cm^{-1} e para o $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uma banda em 1925 cm^{-1} . Estas bandas foram atribuídas à frequência de estiramento νNO indicando a coordenação deste ao centro metálico e que este possui um caráter de nitrosênio.

Os espectros eletrônicos dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})](\text{PF}_6)_3$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(4\text{-acpy})](\text{PF}_6)_2$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ apresentaram, na região do visível, bandas de transição de transferência de carga metal-ligante (TCML) e, na região do ultravioleta, bandas de transição interna do ligante (IL). Os compostos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{SO}_4)(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$ e $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ apresentaram, na região de 300 a 400 nm, bandas de transição de transferência de carga ligante-metal (TCLM) e, abaixo de 300 nm, bandas de transição interna do ligante (IL). Os espectros dos complexos $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentaram bandas na região de 320 nm com absorvidades molares de, aproximadamente, $2,8\cdot 10^4\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, atribuídas a uma mistura de transições, sendo elas: campo ligante (CL), transferência de carga ligante-ligante (TCLL), interna do ligante (IL) e transferência de carga metal-ligante (TCML).

Os valores de pK_a s referentes à desprotonação do *t*-bpe nos compostos $[Ru^{II}(NH_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ (pK_a 5,1), $[Ru^{III}(NH_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$ (pK_a 3,6), *trans*- $[Ru^{II}(NH_3)_5(H_2O)(t\text{-bpeH})]^{3+}$ (pK_a 4,5), *trans*- $[Ru^{III}(NH_3)_4(H_2O)(t\text{-bpeH})]^{4+}$ (pK_a 2,8) e *trans*- $[Ru(NO)(NH_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$ (pK_a 2,3) foram determinados e pode-se perceber a influência do estado de oxidação do rutênio no pK_a destes compostos. Nos complexos $[Ru^{III}(NH_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$ e *trans*- $[Ru^{III}(NH_3)_5(H_2O)(t\text{-bpeH})]^{4+}$, que apresentam o rutênio no estado de oxidação (III), os pK_a s determinados foram menores do que os dos complexos com o rutênio no estado de oxidação (II) ($[Ru^{II}(NH_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ e *trans*- $[Ru^{II}(NH_3)_5(H_2O)(t\text{-bpeH})]^{3+}$). Já no complexo *trans*- $[Ru(NO)(NH_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$ o pK_a foi menor do que todos eles, indicando que o rutênio neste complexo se assemelha a um Ru(III).

O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do composto $[Ru(NH_3)_5(t\text{-bpe})](PF_6)_2$ apresentou 3 sinais, de δ 8,6 a δ 7,6 ppm, com integração de 4:4:2, referente aos hidrogênios aromáticos e etilênicos do ligante *t*-bpe. Para o *trans*- $[Ru(NO)(NH_3)_4(t\text{-bpe})](PF_6)_3 \cdot H_2O$ 5 sinais na região de δ 8,7 e δ 7,6 ppm são observados devido à influência do NO, sendo que um deles é um duplo dubleto referente aos hidrogênios etilênicos. O espectro do $[trans\text{-}Ru(4\text{-acpy})(NH_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})trans\text{-}Ru(NO)(NH_3)_4]Cl_5 \cdot 2H_2O$, apresentou 6 sinais na região de δ 8,8 e δ 7,2 ppm, com integração de 2:2:4:2:2:2 referentes aos hidrogênios aromáticos e etilênicos do *t*-bpe e aromáticos do 4-acpy.

Apenas processos de oxidação/redução $Ru^{2+/3+}$ foram verificados nos voltamogramas cíclicos dos complexos $[Ru(NH_3)_5(t\text{-bpe})](PF_6)_2$ ($E_{1/2}' = +116$ mV vs Ag/AgCl), *trans*- $[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t\text{-bpeH})](PF_6)_3$ ($E_{1/2}' = +165$ mV vs Ag/AgCl), *trans*- $[Ru(4\text{-acpy})(NH_3)_4(H_2O)](PF_6)_2$ ($E_{1/2}' = +247$ mV vs Ag/AgCl) e *trans*- $[Ru(4\text{-acpy})(NH_3)_4(t\text{-bpe})](PF_6)_2$ ($E_{1/2}' = +405$ mV vs Ag/AgCl). Nos *trans*- $[Ru(NO)(NH_3)_4(t\text{-bpe})](PF_6)_3 \cdot H_2O$ e $[trans\text{-}Ru(4\text{-acpy})(NH_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})trans\text{-}Ru(NO)(NH_3)_4]Cl_5 \cdot 2H_2O$ foram observados processos $\{RuNO\}^{3+}/\{RuNO\}^{2+}$ ($E_c = -170$ mV vs Ag/AgCl e $E_c = -188$ mV vs Ag/AgCl, respectivamente) além de picos catódicos que indicam processos $\{RuNO\}^{2+}/\{RuNO\}^+$ ($E_c = -640$ mV vs Ag/AgCl e $E_c = -650$ mV vs Ag/AgCl, respectivamente).

O composto *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O foi irradiado em 313 e em 366 nm em pHs 1,2 e 7,0. Estas irradiações foram acompanhadas por espectroscopia de absorção na região do Uv-visível e o aumento da banda em 374 nm indicou a formação do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)]³⁺. Além disso, a liberação de NO foi acompanhada por espectroscopia na região do infravermelho, ocorrendo a diminuição da banda de estiramento νNO do complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O, confirmando a saída de NO. Os rendimentos quânticos para a saída de NO do complexo para irradiações em 313 nm em pH 1,2 e 7,0 (0,10 ± 0,01 e 0,12 ± 0,01, respectivamente) e em 366 nm em pH 1,2 e 7,0 (0,04 ± 0,01 e 0,04 ± 0,01, respectivamente) estão próximos aos de outros *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(L)]³⁺ em que L é um derivado piridínico. Testes fotoquímicos preliminares foram realizados com o complexo [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)]*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O mostrando-se bastante promissores, visto que além da liberação de NO quando a irradiação é feita com luz ultravioleta, ela também ocorre com luz visível.

Os dados obtidos mostraram uma fraca comunicação eletrônica entre as extremidades do *t*-bpe e que a liberação de NO com irradiação com luz visível no [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)]*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O é fruto desta fraca comunicação que faz com que o complexo binuclear absorva no visível. Isto torna essa classe de complexos bastante promissora para o desenvolvimento de doadores de NO para aplicações biológicas, como terapia fotodinâmica.

ABSTRACT

In this work, the synthesis of the complexes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})](\text{PF}_6)_3$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(4\text{-acpy})](\text{PF}_6)_2$, *trans*- $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are reported. The compounds were analyzed and characterized by UV-visible and IR spectroscopy, NMR, elemental analysis and electrochemical techniques.

The infrared spectra of *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ showed an absorption band at 1935 cm^{-1} and that of $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a band at 1925 cm^{-1} . These bands were assigned to the stretching frequency of NO indicating its coordination to the metallic center, and a nitrosonium character.

In the electronic spectra of the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})](\text{PF}_6)_3$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(4\text{-acpy})](\text{PF}_6)_2$ and *trans*- $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ a metal-ligand charge transfer (MLCT) transition, in the visible region, and IL transitions in the ultraviolet region, appear. The spectra of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$ and $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ displayed a ligand-metal charge transfer (LMCT) transition in the region from 300 to 400 nm and, IL transitions below 300 nm. The spectra of the compounds *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ showed absorption bands in the 320 nm region with molar absorptivity around $2.8\cdot 10^4\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, assigned to several transitions such as ligand field (LF), ligand-ligand charge transfer (LLCT), IL and metal-ligand charge transfer.

The pK_a values for the desprotonation of $t\text{-bpeH}^+$ in $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ (pK_a 5,1), $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$ (pK_a 3,6), *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{3+}$ (pK_a 4,5), *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{4+}$ (pK_a 2,8) and *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$ (pK_a 2,3)

were determined. For the ruthenium(III) complexes, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$ and $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{4+}$, the pK_a values were smaller than in the ruthenium(II) complexes, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ and $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{3+}$. The pK_a for $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$ was the smallest one indicating a Ru(III) character for ruthenium.

The ^1H NMR spectrum of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ showed 3 signals from $\delta 8,6$ to $\delta 7,6$ ppm, with 4:4:2 integration, assigned to aromatic and ethylenic protons of the *t*-bpe ligand. For $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ there are 5 signals with chemical shifts from $\delta 8,7$ to $\delta 7,6$ ppm due to the NO influence. One of them is a doubled doublet assigned to ethylenic protons. The spectrum of $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, has 6 signal located from $\delta 8,8$ to $\delta 7,2$ ppm, with 2:2:4:2:2:2 integration. These are assigned to aromatic and ethylenic protons of the *t*-bpe and aromatic of the 4-acpy.

Only $\text{Ru}^{2+/3+}$ processes were observed in the cyclic voltammograms of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ ($E_{1/2}' = +116$ mV vs Ag/AgCl), $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})](\text{PF}_6)_3$ ($E_{1/2}' = +165$ mV vs Ag/AgCl), $\text{trans-}[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ ($E_{1/2}' = +247$ mV vs Ag/AgCl) and $\text{trans-}[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ ($E_{1/2}' = +405$ mV vs Ag/AgCl). The cyclic voltammograms $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ displayed $\{\text{RuNO}\}^{3+}/\{\text{RuNO}\}^{2+}$ processes ($E_c = -170$ mV vs Ag/AgCl and $E_c = -188$ mV vs Ag/AgCl, respectively) and cathodic peaks indicating $\{\text{RuNO}\}^{2+}/\{\text{RuNO}\}^+$ processes ($E_c = -640$ mV vs Ag/AgCl and $E_c = -650$ mV vs Ag/AgCl, respectively).

The compound $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was irradiated at 313 and 366 nm, at pHs 1,2 and 7,0. Uv-vis and infrared spectrophotometries were used to analyze the product of the photochemical reaction. The decrease of the absorption band, νNO , indicated the NO released. The quantum yields were determined for irradiations in 313 nm at pH 1,2 and 7,0 ($0,10 \pm 0,01$ and $0,12 \pm 0,01$, respectively) and irradiations in 366nm at pH 1,2 and 7,0 ($0,04 \pm 0,01$ e $0,04 \pm 0,01$, respectively) and are in agreement with those of other $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{3+}$ (L = py-X) complexes. Very promising preliminary photochemical results showed that irradiation of $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with ultraviolet or visible light result in NO release.

The data set showed a weak electronic communication between the extremities of *t*-bpe and that the NO release from $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with visible light is a result of that weak communication which causes visible light absorption by the binuclear complex. Thus, this class of complexes is very promising for the development of NO donors directed for biological applications, such as photochemical therapy.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, sabe-se que o óxido nítrico (também conhecido como monóxido de nitrogênio, NO) está envolvido em muitos processos fisiológicos e patofisiológicos, servindo, entre outras coisas, como biorregulador da pressão sanguínea, como neurotransmissor e como agente do mecanismo de defesa contra microorganismos e tumores ¹⁻⁶. Esta descoberta estimulou o interesse na química e na bioquímica do NO e derivados, na busca de doadores e aceptadores de óxido nítrico como por exemplo, os complexos metálicos ⁷⁻³¹. As estratégias para a liberação do NO buscam compostos estáveis, mas que possam liberar NO sob determinadas condições químicas ou fotoquímicas, em solução ^{9;11-26;29-31} ou em materiais ^{8;10;27;28;32;33}.

1. 1. Óxido nítrico e características químicas

O óxido nítrico participa ativamente em diversos processos biológicos de nosso corpo. Sua importância é fruto das propriedades químicas únicas desta molécula, as quais serão consideradas a seguir ^{1;7}.

O NO está entre as moléculas mais simples e sua estrutura e reações químicas, têm sido, por muitos anos, objetos de estudos dos químicos. Trata-se de um gás incolor à temperatura ambiente e pouco solúvel em água. Possui configuração eletrônica $(\sigma_{2s})^2; (\sigma_{2s}^*)^2; (\sigma_{2p})^2; (\pi_{2p})^4; (\pi_{2p}^*)^1$, sendo, portanto uma espécie paramagnética ⁷.

Por possuir um elétron desemparelhado, o NO é formalmente uma espécie radical livre. A natureza radicalar do NO é evidenciada pela sua habilidade para reagir com outras espécies com elétrons desemparelhados tais como O₂, superóxidos (O₂⁻) e outras espécies radicalares ^{1;7;34;35}.

As reações mais simples envolvendo NO são aquelas em que ocorre a remoção de um elétron do orbital π^* (oxidação) ou a adição de um elétron neste mesmo orbital (redução).

O potencial de ionização do NO é 9,26 eV, e a oxidação do NO para NO⁺ (cátion nitrosônio) é facilmente realizada por uma variedade de métodos. Esses métodos incluem fotoionização, oxidação eletroquímica ou reações com aceptadores de elétrons durante a

formação de complexos de transferência de carga. Como esperado, a remoção do elétron desemparelhado no orbital π^* antiligante resulta no fortalecimento da ligação N-O (Tabela 1) ⁷.

Tabela 1. Comparação do comprimento de ligação N-O e frequência de estiramento no IR para NO^+ , NO e NO^- .

	NO^+	NO	NO^-
Distância (Å) N-O	1,06	1,15	1,26
ν_{NO} (cm^{-1})	2377	1875	1470

O NO tem baixa afinidade eletrônica (0,024 eV). A aceitação de um elétron gera o ânion NO^- (também conhecido com ânion nítróxido), e a adição deste elétron no orbital π^* antiligante enfraquece a ligação N-O ⁷.

1. 2. Óxido nítrico e sua importância biológica

A preocupação inicial com a biologia do NO foi largamente focalizada nas reações das espécies contendo óxido nítrico como constituinte da poluição do ar e no conhecimento da toxicidade do NO. No entanto, descobriu-se que o óxido nítrico está envolvido em muitos processos fisiológicos e patológicos demonstrando participar de uma surpreendente variedade de processos biológicos em diversos tecidos que incluem, entre outros, a regulação da pressão sanguínea, prevenção de agregação de plaquetas e leucócitos e proliferação de células do músculo liso, morte de patógenos e células tumorais, neurotransmissão e processos inflamatórios ^{1-5;36-38}.

Elevadas concentrações de NO em algumas partes do organismo promovem a destruição acentuada de células, propiciando assim o surgimento da esclerose múltipla e do câncer ^{1;39-43}. Do mesmo modo, quando em situações de choque séptico, ocorre um indesejável efeito vasodilatador nas paredes dos vasos, permitindo a passagem de fluidos vitais para os tecidos, conduzindo ao inchaço e à queda de pressão sanguínea, ocasionando sérios riscos à vida ^{1;39-43}. Se, nestas circunstâncias, elevadas concentrações de óxido nítrico são indesejáveis, o mesmo não ocorre, por exemplo, em caso de enfarte ou hipertensão,

onde é necessário um aumento imediato da concentração de NO para promover a vasodilatação^{1;39-43}.

Desta forma a compreensão do mecanismo pelo qual o NO atua no organismo tem implicação direta na prevenção e no tratamento de diversas enfermidades (câncer, doenças cardiovasculares, diabetes, artrites e impotência) e isto tem aumentado o estudo dos complexos de metais de transição que podem atuar como aceitadores e/ou liberadores de NO para aplicações médicas^{7-9;14-26;30;44-50}.

Neste contexto, nitrosilos complexos de rutênio mostraram-se bastante atrativos, pois o rutênio forma mais nitrosilos complexos que qualquer outro elemento, e as características mais marcantes destes compostos são a estereoquímica pseudo-octaédrica, a estabilidade da ligação Ru-NO e a ocorrência de processos redox no grupo em questão^{9;14;18-22;25;26;46;50-53}.

1. 3. Nitrosilos complexos de rutênio

Muitos complexos de rutênio têm sido aplicados em uso clínico, particularmente no tratamento de câncer^{14;54-60}. Nos estados de oxidação (II) e (III), o rutênio forma complexos hexacoordenados (pseudo-octaédricos), muitos deles com potenciais redox acessíveis às condições biológicas e que podem ser modificados trocando os ligantes.

Vários complexos foram sintetizados, caracterizados e suas propriedades, químicas e fotoquímicas determinadas e relatadas. Dentro dos diversos nitrosilo complexos, destacam-se complexos de rutênio do tipo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄L]³⁺ (L = imN, imC, Him, L-hist, nic, 4-pic, py, P(OC₂H₅)₃, 4-acpy, pz, 4-Clpy)^{9;11;61;62}, *trans*-[RuCl(NO)L₄]²⁺ (L = py, 4-acpy, isn e 3-acpy)^{63;64}, complexos com ligantes azamacrocíclicos como *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺^{19;21;46}, *cis*-[Ru(NO)Cl(cyclen)]³⁺^{19;65} e bases de Schiff^{10;20;31;66}. Além desses ligantes, as posições equatoriais da unidade L-Ru-NO, podem ser ocupadas por ligantes como anéis porfirínicos⁶⁷⁻⁷¹ e ligantes polidentados como poliaminocarboxilatos^{16;48;49;72}, entre outros, indicando a riqueza de possibilidades dos nitrosilos de rutênio. Estes complexos podem atuar como doadores de NO após uma redução química ou eletroquímica. Na série de complexos *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(L)]³⁺ e

trans-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺, esse comportamento pode ser descrito pelas equações abaixo⁹:

onde k_{NO} varia de $5,1 \text{ s}^{-1}$ a $6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, dependendo do complexo ⁹.

A velocidade de liberação do NO varia significativamente com a mudança dos ligantes na esfera de coordenação. Essa flexibilidade leva à possibilidade de controle das propriedades do NO coordenado. Comparando-se as velocidade de saída do NO no complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(imC)]³⁺ ($k_{\text{NO}} = 5,1 \text{ s}^{-1}$) ⁹ e no complexo *trans*-[Ru(NO)Cl(cyclam)]²⁺ ($k_{\text{NO}} = 6,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) ⁹ nota-se uma diferença de aproximadamente quatro ordens de grandeza na constante de velocidade. Nos complexos do tipo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄L]³⁺, a mudança do ligante L em trans ao NO pode modificar a velocidade de saída do óxido nítrico ^{9;11}. Para exemplificar, a constante de velocidade de dissociação do NO nestes aminocomplexos de rutênio pode variar de $0,02 \text{ s}^{-1}$ (*trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(4-pic)]²⁺) a $5,1 \text{ s}^{-1}$ (*trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(imC)]²⁺). Estes resultados mostram a possibilidade de controle da liberação do NO em uma ampla faixa.

Resultados obtidos sobre a reatividade de tetraaminas de rutênio com ligante nitrosilo indicam uma reação de foto-redox (oxidação do centro metálico e redução do ligante nitrosilo) seguida pela aquiação do rutênio ^{9;11}, como ilustrado nas equações abaixo:

Essa reação resulta de irradiação com fontes de energia correspondentes às bandas de absorção localizadas ao redor de 330 nm.

A busca de novos compostos contendo NO conduziu à descoberta de diversas classes de complexos de rutênio com atividade biológica promissora. Dentre estes, o *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄P(OEt)₃]³⁺ e *trans*-[Ru(NO)(Cl)(cyclam)]²⁺ foram submetidos a testes biológicos e se mostraram com baixa toxicidade. A administração endovenosa destes complexos em ratos hipertensos resultou no decréscimo da pressão arterial, de forma semelhante ao do nitroprussiato de sódio, um vasodilatador utilizado no controle da pressão sanguínea em tratamentos pós-operatórios e no controle da hipertensão severa (situações de emergência). Entretanto, devido às diferentes velocidades de liberação do NO, o efeito do complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄P(OEt)₃]³⁺ é de somente alguns segundos ($k_{\text{NO}} = 0,97 \text{ s}^{-1}$), enquanto o efeito do complexo com cyclam perdura por, aproximadamente, 15 minutos ($k_{\text{NO}} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$)⁹.

A maioria dos complexos de rutênio não possui absorção no visível. Em termos de aplicação como em irradiações tópicas⁷³, é necessária irradiação na região de 800-1100 nm pois este comprimento de onda é mais penetrante na pele⁷⁴. Deste modo, é necessária a utilização de alguns artifícios para que compostos contendo NO absorvam em regiões de maiores comprimentos de onda. Um exemplo disto é o complexo binuclear [Ru(NH₃)₅(pz)Ru(NO)(bpy)₂]⁵⁺ que apresenta uma banda de absorção em 560 nm¹³ e o [(Me₂bpb)Ru(NO)(Resf)] (Resf = resorufin, um corante tricíclico) que possui uma banda de absorção na região do visível, $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$, devido ao Resf apresentar, quando descoordenado, uma banda de absorção na região do visível ($\lambda = 600 \text{ nm}$) cuja absortividade molar é intensa ($\epsilon = 10,5 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹².

1. 4. Complexos binucleares de rutênio

Os compostos de valência mista são aqueles que contém íons em mais de um estado de oxidação formal em uma mesma unidade molecular. Existem muitos exemplos de compostos de valência mista na bioquímica (p. ex. metaloenzimas contendo múltiplos sítios de transferência eletrônica e clusters de ferro-enxofre), na química mineral (p. ex. magnetita), ou envolvendo sólidos moleculares (p. ex. cerâmicas condutoras)⁷⁵.

Somente no início dos anos 70 do século passado é que foram relatados os primeiros complexos binucleares de valência mista planejados e preparados em laboratório, bem

como estudados por meio de técnicas modernas de espectroscopia e eletroquímica. Esse é o caso do dímero μ -pirazina-bis{pentaaminorutênio}(5+), $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, que ficou conhecido como íon de Creutz-Taube ^{76;77} e de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ que possuem estados de oxidação (4+) e (6+).

Desde então, químicos têm demonstrado grande interesse na exploração de moléculas em que dois ou mais centros metálicos conectados por meio de um ligante-ponte (que normalmente é um orgânico heterocíclico, mas pode variar desde entidades mono- ou diatômicas até ligantes polifuncionais) apresentem alguma comunicação eletrônica metal-metal do tipo doador-aceitador ⁷⁸⁻⁸².

Complexos de rutênio de valência mista freqüentemente apresentam em seus espectros bandas relativamente intensas na região do visível e do infravermelho próximo. Essas bandas são descritas como bandas de transferência de carga de intervalência (TCI) na qual ocorrem pela transferência eletrônica fotoinduzida entre os centros metálicos. Por exemplo, uma banda intensa em, aproximadamente, 1570 nm do íon de valência mista $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ foi atribuída à absorção TCI da reação de transferência eletrônica ^{76;78;81;83}.

Diante desta propriedade, uma vertente que vem sendo explorada é a obtenção de compostos binucleares contendo NO. Um exemplo de composto deste tipo é o $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})_2]^{5+}$ que foi irradiado com luz no comprimento de onda de 572 nm e liberou NO devido a processos envolvendo transferência eletrônica fotoinduzida ¹³. Sendo assim, espera-se que um composto do tipo $[\textit{trans}-(\text{L})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{N-N})\textit{trans}-\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]^{5+}$, em que L é um ligante piridínico e N-N é um ligante em ponte, possa liberar NO devido ao mesmo efeito (transferência eletrônica) ou por transferência de energia.

1. 5. O ligante *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno

É conhecido na literatura que ligantes *trans*-1,2-bis(n-piridil)etileno (n = 2,3,4) sofrem uma série de processos fotofísicos e fotoquímicos, análogos àqueles sofridos pelo estilbeno ⁸⁴⁻⁸⁷. Três processos ocorrem na irradiação direta de isômeros *trans* de azastilbenos: fluorescência que demonstra somente um fraco efeito do solvente,

isomerização *trans* – *cis* e reação de fotorredução que ocorre com eficiência significativa apenas para o *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno e somente em solventes tendo um átomo de hidrogênio doador. Azastilbenos mostram um aumento eficiente na isomerização com o aumento da polaridade do solvente, mas, no entanto, o aumento é muito maior para o *t*-bpe^{88;89}. A irradiação em 313 nm de uma solução metanólica desaerada do *t*-bpe provoca mudanças espectrais com pontos isobésticos bem definidos em 218, 230, 259 e 321 nm. O *t*-bpe protonado muda a banda de absorção para menores energias o que permite irradiação em 313 e 334 nm, resultando em um comportamento similar ao *t*-bpe não protonado. O processo de isomerização foi confirmado pela identificação do *cis*-bpe usando a técnica de ressonância magnética nuclear de ¹H⁹⁰.

O estudo fotoquímico de complexos contendo *t*-bpe tem sido realizado⁹⁰⁻⁹² e um exemplo disto é o *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*t*-bpe)]⁺. Os valores médios dos rendimentos quânticos encontrados para a reação de isomerização do compostos mostram uma sensibilização muito eficiente. O produto *fac*-[Re(CO)₃(phen)(*cis*-bpe)]⁺ foi caracterizado por RMN ¹H e apresentou um distinto caráter luminescente^{90;92}.

1. 6. Aminas de rutênio

Os estudos das aminas de rutênio foram intensificados na década de 60, após os trabalhos de Taube e Endicott^{93;94}, que tornaram mais acessíveis as técnicas de preparação e manipulação destes compostos. Em 1965, enquanto exploravam novas rotas sintéticas para aminas de rutênio(II) e (III), Allen e Senoff⁹⁵ isolaram o primeiro complexo estável com nitrogênio molecular coordenado, o [Ru(NH₃)₅N₂]²⁺. A estabilidade da ligação metal-N₂ é o resultado de uma “retro-doação” do rutênio(II) para o nitrogênio.

Taube e colaboradores^{96;97}, e Ford⁵³ foram os primeiros a postular interações de “retro-doação” em complexos de pentaaminorutênio(II) com ligantes insaturados do tipo [Ru(NH₃)₅(py-R)]²⁺ e [Ru(NH₃)₅(NC-X)]²⁺.

Dentre os ligantes insaturados que aparecem em complexos de rutênio(II) merecem destaque os ligantes aromáticos heterocíclicos nitrogenados do tipo piridina, que têm orbitais π^* de baixa energia e simetria adequada para formação de “retro-doação”⁹⁷.

As pentaaminas de rutênio(II) com ligantes aromáticos heterocíclicos nitrogenados como piridina⁹⁷⁻⁹⁹, apresentam em seus espectros eletrônicos bandas de absorção no visível e no ultravioleta. A banda de alta energia (no ultravioleta) é atribuída^{97;99} às transições eletrônicas interna do ligante (IL), que são bastante semelhantes às transições eletrônicas π - π^* dos ligantes não complexados. A banda intensa ($\epsilon = 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) observada na região do visível é atribuída⁹⁷ às transições eletrônicas entre os orbitais moleculares centrados, principalmente no metal e os orbitais moleculares centrados principalmente no ligante. Deste modo, esta é atribuída a uma transferência de carga do metal para o ligante (TCML) que se desloca dependendo do substituinte coordenado ao rutênio. Um exemplo clássico deste deslocamento ocorre no composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$. A simples protonação da pirazina faz com que a banda em 472 nm ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$ sem protonação) se desloque para 529 nm com a protonação, devido à modificação na “retro-doação”⁹⁷.

Há ainda um terceiro tipo de transição eletrônica possível que é a campo ligante (CL), oriunda do desdobramento das energias dos cinco orbitais d no campo octaédrico. Nos espectros de absorção de complexos de rutênio(II) com ligantes piridínicos não se observam as bandas CL. Por apresentar baixa absorvidade molar, quando comparada com a da banda TCML, elas podem estar encobertas, pois se situam ao redor de 430 a 450 nm segundo estudos de fotoquímica de Ru(II) com ligantes piridínicos⁹⁸⁻¹⁰¹.

Dentre estas pentaaminas contendo ligantes piridínicos, uma interessante é a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})]^{2+}$. Sintetizada primeiramente por Lavallo e Fleischer¹⁰², apresenta banda de transição de transferência de carga do metal para o ligante (TCML) que, assim como a do complexo com pirazina ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{2+}$) se desloca para o vermelho com a protonação do nitrogênio livre¹⁰². Este deslocamento é de grande importância, pois se pode perceber a existência de interação entre as extremidades do ligante, podendo influenciar na liberação de NO em compostos binucleares que contém o *t*-bpe em ponte.

1. 7. Fotoquímica

Complexos de rutênio podem apresentar diversos estados excitados: a) TCTS, transferência de carga para o solvente; b) IL, estado excitado primordialmente do ligante; c) TCLM, transferência de carga do ligante para o metal; d) TCML, transferência de carga do

metal para o ligante; e) CL, campo ligante. Estes estados excitados podem ser encarados como isômeros do estado fundamental. Logo, a incidência de radiação de energia correspondente a cada uma destas transições pode conduzir a diferentes reações e propriedades ⁹⁹.

Aminas de rutênio(II) com ligantes insaturados possuem, como seus estados excitados de menor energia, os estados TCML e CL. Os complexos que possuem TCML como estado excitado de menor energia são relativamente não-reativos e, os que possuem CL como estado excitado de menor energia são reativos na fotossustituição do ligante ou da amônia ^{99;103}. Nos complexos reativos, o estado excitado ¹TCML* leva a uma conversão interna e um cruzamento intersistema para o estado ³CL* cuja desativação conduz a uma fotossustituição ou ao complexo inicial. Complexos de rutênio(II) com ligantes saturados irradiados com alta energia, levaram a reações de fotooxidação e fotossustituição. O mesmo foi observado em complexos com ligantes insaturados como a piridina. No entanto, o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{2+}$ mostrou somente fotooxidação quando irradiado em comprimentos de onda distantes. O comportamento fotorredox dos complexos é resultado de de uma excitação junto ao estado de transferência de carga para o solvente ⁹⁹.

Enquanto as aminas de Ru(II) com ligantes piridínicos apresentam bandas de TCML relativamente intensas na região do visível, as aminas de rutênio com ligante nitrosilo mostram espectros de absorção Uv-vis diferentes, com apenas absorções fracas na faixa do visível e bandas intensas em altas energias ^{9;11;99}. Esta diferença reflete a natureza diferente dos estados excitados de energia mais baixa nos dois tipos de complexo e implica em possíveis processos fotoquímicos diferentes.

Estudos envolvendo nitrosilos complexos de rutênio de tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{L}]^{3+}$ (L = imN, L-hist, nic, pic, py, H₂O) ¹⁰⁴, *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})_2\text{L}]^{n+}$ (L = Cl-, py, 4-pic, 4-acpy) ^{13;105}, *trans*- $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})\text{L}]^{2+}$ (L = Cl-, OH-, H₂O) ^{31;106}, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{14aneN}_4)]^{2+}$ ¹⁰⁷, mostram que tais complexos, quando sujeitos a redução química ou irradiados na região de 300 – 380 nm, liberam óxido nítrico. Em compostos do tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{L}]^{3+}$ a irradiação com luz na faixa de 310 – 370 nm leva à formação de *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{L}]^{3+}$ e liberação de NO ^{9;11}, o que se trata de uma reação fotorredox, que não deve ser oriunda do estado de campo ligante (CL) ⁹ mas sim de um estado excitado ³TCML ⁹.

2. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

Resumidamente, os aminocomplexos de rutênio contendo o ligante nitrosil do tipo $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(L)]^{n+}$ podem liberar NO química

e fotoquimicamente

Estes nitrosilos complexos possuem potencial de redução NO^+/NO^0 acessível a redutores biológicos e apresentam baixa toxicidade quando comparado ao nitroprussiato de sódio (um clássico nitrovasodilatador). Além disso, pode-se modular a reatividade deste tipo de compostos a partir de uma escolha minuciosa do ligante na posição trans ao NO.

Devido a estes atributos, o presente trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização dos complexos $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ e $[trans-Ru(4-acpy)(NH_3)_4(\mu-t-bpe)trans-Ru(NO)(NH_3)_4]^{5+}$. O ligante *t-bpe* foi escolhido, pois é um ligante *exo*-bidentado que pode se ligar a dois sítios metálicos, formando complexos binucleares e até mesmo poliméricos. Além disso, este ligante possui ligações conjugadas que podem permitir a transferência de energia e, até mesmo, a eletrônica entre os sítios. Já o ligante 4-acetilpiridina (4-acpy) foi escolhido, pois os compostos $[Ru(4-acpy)(NH_3)_5]^{2+}$ e $trans-[Ru(4-acpy)(NH_3)_4(L)]^{2+}$ apresentam uma banda de transição TCML na faixa de 450 – 550 nm que poderá ser encontrada, também, no composto binuclear. A existência de banda nesta região torna possível a irradiação deste complexo em maiores comprimentos de onda e, por transferência eletrônica ou de energia, liberar NO, possibilitando, assim, que este composto seja empregado em terapia fotodinâmica.

Além disso, o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})]^{2+}$ teve seus estudos eletroquímicos e espectroscópicos complementados e os inéditos $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^+$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})]^{2+}$ vieram complementar os dados dos complexos do tipo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^+$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]^{2+}$.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3. 1. Procedência dos solventes e reagentes

Em todas as sínteses foram utilizados reagentes e solventes p.a. que estão listados na tabela 2.

Tabela 2. Reagentes e solventes utilizados nas sínteses.

Reagente ou solvente	Procedência
4-acetilpiridina	Acros
Acetona	Synth
Acetonitrila deuterada	Acros
Ácido clorídrico	Synth
Ácido hexafluorofosfórico	Aldrich
Ácido nítrico	Cinética
Ácido perclórico	Aldrich
Água deuterada	Acros
Água oxigenada	Chemco
Argônio	Air Liquide
Bicarbonato de sódio	Merck
Bissulfito de sódio	Merck
Cloreto de potássio	J. T. Baker
Dicromato de potássio	Synth
Dióxido de enxofre	White Martins
Etanol	Synth
Hexafluorofosfato de amônio	Aldrich
Hidrazina	Aldrich
Metanol	Synth
Nitrito de sódio	Acros
Óxido de mercúrio	Mallinckrodt
$\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (40 - 43% de Ru)	Strem Chemicals
<i>trans</i> -1,2-bis(4-piridil)etileno	Aldrich
Zinco	Aldrich

3. 2. Solução de perclorato de mercúrio(II)

Óxido de mercúrio(II) (41,3 g (0,191 mol)), foi dissolvido em 200 mL de ácido perclórico 60% e diluído com água destilada até 400 mL, resultando em uma solução com aproximadamente $0,477 \text{ mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} .

3. 3. Amálgama de zinco

O amálgama de zinco foi utilizado na forma granulada com o objetivo de facilitar o borbulhamento de argônio na solução contendo o íon a ser reduzido, Ru(III) , bem como facilitar a circulação do líquido. A sua preparação é feita pela lavagem do zinco metálico granulado com ácido nítrico concentrado e em seguida com água. Adicionam-se, então, algumas gotas de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e, posteriormente, uma solução de perclorato de mercúrio(II), preparada de acordo com o item a seguir. Após alguns minutos, separa-se a solução do amálgama e este é lavado com água destilada e secado ao ar.

3. 4. Solução de perclorato de crômio(III)

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%. Terminada a reação, 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(III). O crômio(III) desta solução foi reduzido com amálgama de zinco, em atmosfera de argônio, obtendo-se uma solução de perclorato de crômio(II), a qual foi usada na linha de argônio.

3. 5. Linha de argônio

Argônio foi utilizado para que a execução das experiências com compostos de rutênio(II) procedesse na ausência de oxigênio. O argônio foi canalizado (figura 1), passando por um frasco lavador contendo solução de crômio(II), $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ (A), em HClO_4 1 mol L^{-1} . A solução do íon hexaaquocrômio(II), de cor azul celeste, pode ser obtida por redução da correspondente solução do hexaaquocrômio(III) de cor azul escura. 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, e cuja reação está representada abaixo:

O frasco (B) contém água destilada e é utilizado para evitar que gotículas da solução de crômio cheguem até a reação.

Figura 1. Aparelhagem utilizada na lavagem do argônio.

3. 6. Síntese dos Compostos

Os compostos foram obtidos seguindo-se a rota sintética esquematizada abaixo (esquema 1).

Esquema 1. Rota sintética utilizada na obtenção dos complexos.

3. 6 1. Síntese do $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Este composto foi sintetizado de acordo com um método descrito na literatura¹⁰⁸, com algumas modificações.

Foram dissolvidos 5,00 g ($1,98 \cdot 10^{-2}$ a $2,13 \cdot 10^{-2}$ mols de rutênio) de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (40 a 43% de Ru) em 67,0 mL de água. Adicionou-se lentamente, sob agitação magnética constante, 47,0 mL de hidrato de hidrazina 98%. A solução foi mantida sob agitação por 4 horas e depois resfriada em banho de gelo. Em seguida, adicionou-se, cuidadosamente, 125 mL de ácido clorídrico concentrado. A mistura de cor vermelha intensa foi refluxada por 2 horas, com posterior formação de um precipitado amarelo. Após resfriamento em banho de gelo, a solução foi filtrada e o precipitado foi lavado com ácido clorídrico $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ para a remoção do cloreto de amônio formado.

A recristalização foi feita em aproximadamente 300 mL de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a quente e o complexo foi precipitado com adição de ácido clorídrico concentrado (100 mL). A mistura foi colocada em banho de gelo e, depois de resfriada, o sólido foi coletado por filtração, lavado com éter e secado em dessecador a vácuo. Rendimento: 79 a 85%; massa obtida 4,94 g ($1,69 \cdot 10^{-2}$ mols).

3. 6. 2. Síntese do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$

A síntese deste complexo foi feita de modo diferente da encontrada na literatura¹⁰², seguindo um método descrito mas com algumas modificações.

Sob fluxo contínuo de argônio foram suspensos 0,100 g (0,342 mmol) de $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ em 4 mL de água previamente desaerada. A esta suspensão foi adicionado amálgama de zinco, ocorrendo a formação de uma solução. Após 15 minutos, adicionou-se lentamente esta solução, com o auxílio de um tubo flexível de plástico (mangueira), a uma outra solução contendo 0,150 g (0,823 mmol) de *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (*t*-bpe) solubilizados em 5 mL de metanol, sob agitação constante. A reação foi mantida sob agitação por mais 30 minutos e a solução resultante filtrada e coletada em solução saturada de NH_4PF_6 (1 g/1 mL) havendo a formação de um precipitado roxo que foi lavado com poucas gotas de água gelada. Rendimento: 70%. Massa obtida: 0,158 g (0,240 mmol).

Análise elementar: elemento: % calculada(% encontrada): C: 21,9(21,7); H: 3,83(3,80); N: 14,9(14,5).

3. 6. 3. Síntese do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$

Esta síntese foi feita utilizando um método descrito na literatura¹⁰⁹, com algumas modificações.

Em um béquer de 20 mL, 0,100 g (0,152 mmol) de *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ foram solubilizados em 2 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de ácido hexafluorofosfórico. A esta solução, adicionou-se 2 mL de água oxigenada e deixou-se a mistura reacional sob agitação por 2 horas. Após este período o composto foi precipitado com etanol, lavado e secado sob vácuo. O sólido obtido foi solubilizado em um volume mínimo de água, precipitado com etanol, filtrado e secado sob vácuo. Rendimento: 42%. Massa obtida: 0,0513 g (0,0635 mmol). Análise elementar: elemento: % calculada(% encontrada): C: 17,9(17,0); H: 3,14(3,02); N: 12,2(11,5).

3. 6. 4. Síntese do *trans*- $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$

Esta síntese foi feita utilizando um método descrito na literatura¹¹⁰, com algumas modificações.

Foram dissolvidos 2,00 g (6,84 mmol) de $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ em 75,0 mL de água a uma temperatura entre 78 e 85 °C. Adicionou-se 2,84 g (27,4 mmol) de bissulfito de sódio (NaHSO_3) na solução formada. A temperatura foi mantida em 75 °C (com auxílio de um banho de silicone) e borbulhou-se dióxido de enxofre na solução. Depois de alguns minutos houve a formação de um sólido creme. A reação continuou por uma hora e, em seguida, a mistura foi colocada em banho de gelo, sempre com borbulhamento de dióxido de enxofre. Os cristais foram coletados por filtração, lavados com metanol e secados sob vácuo. Rendimento: 76%; massa obtida: 1,70 g (5,13 mmol).

3. 6. 5. Síntese do *trans*-[RuCl(NH₃)₄(SO₂)]Cl

Esta síntese foi feita utilizando um método descrito na literatura¹¹⁰, com algumas modificações.

Cerca de 0,600 g (1,81 mmol) do composto *trans*-[Ru(HSO₃)₂(NH₃)₄] foram dissolvidos em 64 mL de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹. A solução resultante foi deixada em refluxo durante 15 minutos, com posterior resfriamento usando banho de gelo, formando-se um precipitado marrom. Este precipitado foi coletado por filtração, lavado com ácido clorídrico 6 mol L⁻¹, metanol e secado sob vácuo. Rendimento: 56%; massa obtida: 0,560 g (1,84 mmol).

3. 6. 6. Síntese do *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl·nH₂O

Este composto foi sintetizado de acordo com um método descrito na literatura para outros ligantes piridínicos^{111;112}, com algumas modificações.

Inicialmente, 0,100 g (0,329 mmol) de *trans*-[RuCl(NH₃)₄(SO₂)]Cl foram suspensos em 3 mL de água previamente desaerada. Adicionou-se a esta suspensão, sob fluxo contínuo de argônio, 0,050 g (0,66 mmol) de bicarbonato de sódio formando-se, assim, uma solução. Esta solução foi adicionada lentamente, com o auxílio de um tubo flexível de plástico (mangueira), em 0,175 g (0,960 mmol) de *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (*t*-bpe) solubilizados em 5 mL de metanol, sob agitação constante. Após 30 minutos de reação, adicionou-se, ainda, 1 mL de HCl 6 mol L⁻¹, formando, desta forma, um sólido amarelo que foi mantido em geladeira. Depois de resfriado, o sólido foi filtrado, solubilizado em 3 mL de ácido clorídrico 0,1 mol L⁻¹ e então, algumas gotas de H₂O₂ foram adicionadas, até que a mistura se tornasse levemente mais clara. A seguir, adicionou-se acetona até ocorrer a precipitação de um sólido amarelo. Após resfriamento, o sólido foi coletado por filtração e lavado com acetona e secado sob vácuo. Rendimento: ≈ 77%; massa obtida: 0,122 g (≈ 0,253 mmol).

3. 6. 7. Síntese do *trans*-[Ru(SO₄)(4-acpy)(NH₃)₄]Cl•nH₂O

Este composto foi sintetizado de acordo com um método descrito na literatura para outros ligantes piridínicos^{111;112}, com algumas modificações.

Sob atmosfera de argônio, 0,100 g (0,329 mmol) de *trans*-[RuCl(NH₃)₄(SO₂)]Cl foram suspensos em 3 mL de água previamente desaerada. A esta suspensão 0,055 g (0,66 mmol) de bicarbonato de sódio foram adicionados, formando uma solução. Em seguida, adicionou-se o ligante 4-acpy em excesso (0,82 mL (7,4 mmol)) e deixou-se a solução reagir por 20 minutos. Esta solução foi filtrada e, ao filtrado, adicionou-se 2 mL de HCl concentrado, manteve-se esta solução na geladeira para que um sólido fosse formado. Depois de filtrado, o sólido foi acidificado (cerca de 5 gotas) com ácido clorídrico 1,5 mol L⁻¹ e algumas gotas de H₂O₂ foram adicionadas até que a mistura se tornasse amarelo-clara. A esta solução adicionou-se acetona, havendo a precipitação de um sólido amarelo. Este sólido foi coletado por filtração, lavado com acetona e secado a vácuo. Rendimento: ≈ 70%; massa obtida: 0,180 g (≈ 0,470 mmol).

3. 6. 8. Síntese do *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(H₂O)](PF₆)₂ e do *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)](PF₆)₃

As sínteses destes compostos foram feitas segundo método para complexos desse tipo descrito na literatura¹¹³, com algumas modificações.

Em um frasco borbulhador, contendo 2 mL de solução previamente desaerada de solução CF₃COOH/CF₃COONa pH 2,1, foram dissolvidos 0,100 g de *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(L)]Cl•nH₂O (L = 4-acpy ou *t*-bpe). Adicionou-se amálgama de zinco e deixou-se reagir por 30 minutos. Posteriormente, a solução resultante foi filtrada sobre 1 mL de uma solução saturada de NH₄PF₆ (1 g/1 mL), previamente desaerada, e levada à geladeira para precipitar. O precipitado foi coletado por filtração a vácuo e lavado com etanol. Rendimento: ≈ 65% (massa obtida: 0,0920 g (0,154 mmol)) para o *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(4-acpy)](PF₆)₂ e ≈ 49% (massa obtida: 0,0820 g (0,102 mmol)) para o *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)](PF₆)₃.

3. 6. 9. Síntese do *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)](PF₆)₃

Foram solubilizados em um béquer de 30 mL, 0,100 g (0,124 mmol) de *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)](PF₆)₃ em 20 mL de solução HPF₆ 0,1 mol L⁻¹. Aplicou-se a esta solução um potencial de +300 mV (utilizando-se para isso uma rede de platina como eletrodo de trabalho) até se verificar que todo o rutênio(II) havia se oxidado a rutênio(III) (foi necessário acompanhar a reação com espectros de absorção na região do Uv-visível, observando-se o desaparecimento da banda em 572 nm). Após este processo, filtrou-se a solução e evaporou-se o solvente até quase *secura*. A esta solução adicionou-se acetona e um sólido foi formado. Este foi filtrado, lavado com acetona e seco sob vácuo. O sólido obtido foi recrystalizado, solubilizando-se o composto em um mínimo possível de água e precipitando-se com acetona. Rendimento: 45%. Massa obtida: 0,046 g (0,057 mmol). Análise elementar: elemento: % calculada(% encontrada): C: 17,9(17,3); H: 3,01(2,94); N: 10,5(11,2).

3. 6. 10. Síntese do *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₂

Este composto foi sintetizado de acordo com um método descrito na literatura¹⁰¹ para outros ligantes, com algumas modificações.

Em um frasco borbulhador, foram dissolvidos 0,0500 g de *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl•nH₂O em 3 mL de solução de HPF₆ 0,1 mol L⁻¹. Esta solução ficou sob atmosfera inerte (fluxo de argônio contínuo) por 20 minutos com amálgama de zinco, onde o Ru(III) foi reduzido a Ru(II), gerando o íon *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)]²⁺. Esta solução foi filtrada e ao filtrado adicionou-se o ligante 4-acpy (0,56 mL (5,0 mmol)) cuja solução permaneceu sob agitação constante por 2 horas. A solução foi filtrada em solução saturada de NH₄PF₆ formando um precipitado que foi filtrado, lavado com algumas gotas de etanol gelado e secado sob vácuo. O composto foi recrystalizado num mínimo possível de água desaerada a 40 °C, deixado em geladeira para cristalizar, filtrado, lavado com gotas de etanol gelado e secado a vácuo. O rendimento é de 62%, sendo a massa obtida de 0,0476 g (0,0624 mmol).

3. 6. 11. Síntese do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O

Este composto foi sintetizado de acordo com um método descrito na literatura para outros ligantes ^{114;115}, com algumas modificações.

Em um frasco borbulhador, foram dissolvidos 0,0500 g de *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl•nH₂O em 3 mL de solução de HPF₆ 0,1 mol L⁻¹. Esta solução ficou sob atmosfera inerte (fluxo de argônio contínuo) por 15 minutos com amálgama de zinco, onde o Ru(III) foi reduzido a Ru(II), gerando o íon *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]³⁺. Esta solução foi transferida, lentamente, com o auxílio de um tubo flexível de plástico, para um balão contendo 0,0714 g (1,03 mmol) de NaNO₂ solubilizados em 1 mL de água, que foi mantido sob agitação por uma hora resultando na formação de um sólido amarelo. A mistura resultante foi levada à geladeira por duas horas, e o sólido resultante foi coletado por filtração, lavado com água gelada, metanol e secado sob vácuo. O composto foi recristalizado utilizando-se água para solubilizá-lo e etanol para precipitá-lo. O rendimento é de 49%, sendo a massa obtida de 0,0418 g (0,0512 mmol). Análise elementar: elemento: % calculada(% encontrada): C: 17,3(17,4); H: 2,87(2,48); N: 11,8(11,7).

3. 6. 12. Síntese do [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)*trans*-Ru(SO₄)(NH₃)₄](PF₆)₅•nH₂O

Foram solubilizados, em um frasco borbulhador contendo 2 mL de água desaerada, 0,0381 g (0,0637 mmol) de *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(H₂O)](PF₆)₂. Esta solução foi transferida, com o auxílio de um tubo flexível de plástico, a um balão contendo 0,0615 g (0,0127 mmol) de *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl•nH₂O, solubilizados em 2 mL de água desaerada, e deixou-se sob constante agitação por 24 horas. A solução resultante foi filtrada sobre uma solução saturada de NH₄PF₆ (1g/1mL) formando um precipitado que foi mantido por 2 horas na geladeira. Depois deste período o precipitado foi filtrado, lavado com acetona e secado sob vácuo. Rendimento: ≈ 47,6%; massa obtida: 0,0355 g (≈ 0,0303 mmol).

3. 6. 13. Síntese do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A figura 2 apresenta a aparelhagem utilizada para a síntese do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sob fluxo contínuo de argônio, foram adicionados 0,100 g de $trans\text{-[Ru(SO}_4\text{)}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ em um balão de três bocas de 10 mL (A), contendo 3 mL de água desaerada e amálgama de zinco, deixando-se reagir por 3 horas até que todo o composto fosse reduzido, formando o aquocomplexo $trans\text{-[Ru(NH}_3\text{)}_4(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-}t\text{-bpe)]}^{2+}$ com coloração vinho. Transferiu-se então, a solução, através de um tudo flexível de plástico, devido à diferença de pressão, a uma ampola (B) com capacidade para 15 mL, já contendo 0,0967 g (0,116 mmol) de $trans\text{-[Ru(NO)(NH}_3\text{)}_4(\mu\text{-}t\text{-bpe)](PF}_6\text{)}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ suspensos em 7 mL de água desaerada. Sob atmosfera de argônio, a ampola foi lacrada e deixada sob agitação por 7 dias. Passado este período, a mistura de coloração roxa foi filtrada e a solução teve seus compostos separados em coluna de sephadex CM C-25, utilizando-se como eluente soluções de ácido clorídrico 0,01, 0,02 e 0,03 mol L⁻¹. Três frações foram coletadas, sendo que a terceira fração é o composto título. Rendimento 55%; massa obtida: 0,0560 g (0,064 mmol). Análise elementar: elemento: % calculada(% encontrada): C: 25,8,3(26,1); H: 5,13(5,21); N: 19,0(18,5).

Figura 2. Aparelhagem utilizada na síntese do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3. 7. Equipamentos e métodos utilizados

3. 7. 1. Análise elementar

As análises elementares foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, utilizando-se o equipamento Elemental Analyzer CE Instruments, modelo EA 1110.

3. 7. 2. Espectros eletrônicos nas regiões do visível e ultravioleta

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível foram obtidos em espectrofotômetro HP8452 A da Hewlett Packard. Foram empregadas células de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm. Os espectros foram feitos em solução aquosa dos compostos.

3. 7. 3. Espectros na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR) Bomem modelo MB-102. As amostras foram preparadas utilizando-se KBr para a preparação de pastilhas, e janela de fluoreto de cálcio quando os espectros foram obtidos em solução aquosa.

3. 7. 4. Ressonância magnética nuclear

Os espectros de RMN em solução foram realizados no aparelho de Ressonância Magnética Nuclear da Bruker, modelo WH400, na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Os solventes utilizados foram CD_3CN (d_3 -acetonitrila) e D_2O (água deuterada).

3. 7. 5. Medidas eletroquímicas

As análises de voltametria cíclica foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato modelo 273A da EG&G Princeton Applied Research (PAR). Utilizou-se para isso uma célula eletrolítica com três eletrodos: carbono-vítreo como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl (em KCl 3,0 mol L⁻¹) como referência e fio de platina como eletrodo auxiliar. Os valores de $E_{1/2}$ não são os valores de potencial de meia onda, mas se referem à média aritmética de E_{pa} e E_{pc} .

3. 7. 6. Medidas de pH

As medidas de pH foram obtidas utilizando-se o pHmetro Digital Analion PM600, com eletrodo combinado de membrana de vidro.

3. 7. 7. Fotoquímica

Aparelhagem utilizada na fotólise

A figura 3 a seguir mostra o equipamento que foi utilizado para a fotólise. 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 óptico. 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.

Figura 3. Aparelhagem de fotólise.

Procedimento para a actinometria com ferrioxalato de potássio

Foram preparadas as seguintes soluções:

- solução de ferrioxalato de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) $6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$: preparada pela diluição de 0,147 g (0,299 mmol) do sal em 5,0 mL de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e diluído a um volume final de 50,0 mL;
- solução de acetato de sódio, preparada pela mistura de 60 mL de acetato de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 36 mL de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e diluído a um volume final de 100 mL (pH 1,0);
- solução de 1,10-fenantrolina 0,10 %.

Para realizar a actinometria, somente luz vermelha foi mantida acesa no local da medida. Foram transferidos, respectivamente, 2,0 mL e 3,0 mL (V_1) de solução de ferrioxalato para um balão volumétrico de 5,0 mL (solução controle) e para uma cubeta de quartzo.

A solução na cubeta foi irradiada durante um determinado tempo (5 s), no comprimento de onda que foram irradiadas as amostras. Desta solução irradiada foram transferidos 2,0 mL (V_2) para um balão volumétrico de 5,0 mL (V_3). A este balão, assim como ao balão da solução controle, foram adicionados 1,0 mL da solução de acetato e 0,4 mL da solução de fenantrolina. Os volumes foram completados com água. As soluções foram agitadas e deixadas no escuro por 1 hora. Foram irradiados ainda, 3,0 mL (V_1) de solução de ferrioxalato por 10, 15 e 25 segundos, seguindo-se após a irradiação, o mesmo procedimento usado para 30 segundos.

Mediram-se as absorbâncias da solução controle e das soluções preparadas com o ferrioxalato irradiado (5 s, 10 s, 15 s e 25 s) no comprimento de onda da irradiação e em 510 nm.

Cálculo de I_s utilizando ferrioxalato de potássio

O ferrioxalato de potássio quando irradiado, principalmente na faixa de 253 – 577 nm, sofre a seguinte reação ¹¹⁶:

O produto $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ não absorve a luz incidente e os íons Fe^{2+} formam um complexo vermelho com a 1,10-fenantrolina. A formação pode ser acompanhada por espectrofotometria na região do Uv-visível, pois esse complexo tem coeficiente de absortividade molar (ϵ) de $1,11 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 510 nm. Dessa forma, a intensidade de luz incidente é calculada pela seguinte equação matemática:

$$I_s \times t = \frac{n_{\text{Fe}}}{\Phi_{\text{Fe}} \times (1 - 10^{-A})}$$

Φ_{Fe} = rendimento quântico de formação de Fe^{2+} ;

t = tempo de irradiação;

A = absorbância da solução controle no comprimento de onda de excitação;

n_{Fe} = número de íons Fe^{2+} formado na solução na solução actinômetro.

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

$$n_{\text{Fe}} = \frac{6,02 \times 10^{23} \times A_{510} \times V_1 \times V_3}{V_2 \times l \times \epsilon}$$

A_{510} = absorbância em 510 nm da solução irradiada;

V_1 = volume da solução A irradiada (0,003 L);

V_2 = volume da alíquota tomada para análise (0,002 L);

V_3 = volume final para o qual a alíquota V_2 foi diluída (0,005 L);

l = caminho ótico.

ϵ = valor do coeficiente de absorvidade molar do complexo de Fe^{2+} com 1.10-fenantrolina em 510 nm ($1,11 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Os valores de $(I_s \times t)$ calculados foram colocados em um gráfico em função do tempo de irradiação (t). A inclinação da reta obtida foi o valor de I_s utilizado para calcular os rendimentos quânticos.

Procedimento para fotólise

Foram preparados 25 mL de uma solução $\sim 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em solução aquosa de $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ (pH 1,2) e em solução de NaOH (ajustado para pH 7,0), 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 tempos, 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 igual ao usado nos experimentos fotoquímicos.

Cálculo do rendimento quântico para NO.

Com o valor da intensidade da luz incidente (I_s) calculada por actinometria, calculou-se pela equação matemática apresentada a seguir, o rendimento quântico Φ_t para cada irradiação. O valor extrapolado para tempo zero por regressão linear foi admitido como sendo o do rendimento quântico de liberação de NO (Φ_{NO}). Isso foi feito com o intuito de minimizar o efeito de fotólises secundárias. Ou seja, a partir de um determinado tempo de irradiação pode ocorrer fotodegradação dos produtos, e o rendimento quântico calculado passa a não corresponder à reação de interesse.

$$\Phi_t = \frac{n_L}{I_s \times t \times (1 - 10^{-A})}$$

n_L = quantidade de matéria de NO liberados pela reação fotoquímica, determinado através da alteração da banda de absorção do complexo. É possível calcular esta quantidade, devido às diferenças encontradas nos espectros eletrônicos do reagente (*trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O) e do fotoproduto (*trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)]³⁺);

I_s = intensidade da luz incidente;

t = tempo de fotólise;

$1 - 10^{-A}$ = quantidade de luz absorvida pela amostra, onde A é o valor da absorbância da amostra no comprimento de onda da irradiação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. 1. Sínteses

As sínteses dos compostos precursores, tais como $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$, foram realizadas mais de uma vez com o objetivo de se obter quantidades suficientes para as sínteses dos outros compostos, que dependem destes como materiais de partida. Estes procedimentos são continuamente repetidos, pois por experiência do grupo, é inconveniente aumentar as quantidades de reagentes para se obter maiores quantidades de produtos, uma vez que em alguns casos o aumento da escala não resultou em uma boa síntese. Desta forma, as sínteses foram realizadas em pequena escala, pois se ocorrer algum imprevisto durante as mesmas, reagentes não serão desperdiçados.

As sínteses dos compostos foram feitas a partir do $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com hidrato de hidrazina para a formação de $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Este composto foi reduzido com amálgama de zinco (Ru(III) a Ru(II)) formando a espécie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ que foi adicionada a uma solução metanólica de *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (*t*-bpe), originando o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{t-bpe})]^{2+}$, o qual foi isolado com o ânion hexafluorofosfato (PF_6^-) formando o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{t-bpe})](\text{PF}_6)_2$. Este composto foi obtido primeiramente por Lavalley e Fleischer¹⁰² e, neste trabalho, foi sintetizado com a finalidade de servir de base para o estudo de outros compostos, além de se complementar o estudo de suas propriedades. Outra reação que envolve o $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ é a formação do *trans*- $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$. A reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ com bissulfito de sódio e dióxido de enxofre promove a liberação do cloreto e a coordenação de HSO_3^- , que é *trans*-labilizante, o que torna possível a saída de uma amônia em *trans* e a entrada de um segundo grupo HSO_3^- , formando o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$. Um dos HSO_3^- coordenado do *trans*- $[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$ é eliminado por refluxo com HCl 6 mol L^{-1} , com a entrada de um cloreto, enquanto o outro é convertido a SO_2 , formando o *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$. O rutênio permanece na forma de Ru(II). Em seguida, é adicionado o ligante desejado (*t*-bpe ou 4-acpy) formando o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)(\text{L})]\text{Cl}_2$ que é isolado com adição

de HCl. Posteriormente ele é oxidado com água oxigenada formando o composto $\text{trans-[Ru(SO}_4\text{)(NH}_3\text{)}_4\text{(L)]Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, que é precipitado com acetona.

Numa etapa seguinte, foram sintetizados os aquocomplexos do tipo $\text{trans-[Ru(NH}_3\text{)}_4\text{(H}_2\text{O)(L)]}^{2+}$. Estes foram obtidos dissolvendo os compostos $\text{trans-[Ru(SO}_4\text{)(NH}_3\text{)}_4\text{(L)]Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ em solução ácida e adicionando amálgama de zinco. O $\text{trans-[Ru(NH}_3\text{)}_4\text{(H}_2\text{O)(}t\text{-bpe)]}^{2+}$ reagiu com NaNO_2 para originar o $\text{trans-[Ru(NO)(NH}_3\text{)}_4\text{(}t\text{-bpe)](PF}_6\text{)}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

A síntese do complexo $[\text{trans-Ru(4-acpy)(NH}_3\text{)}_4\text{(}\mu\text{-}t\text{-bpe)trans-Ru(SO}_4\text{)(NH}_3\text{)}_4\text{](PF}_6\text{)}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi realizada através da seguinte reação:

O $[\text{trans-Ru(4-acpy)(NH}_3\text{)}_4\text{(}\mu\text{-}t\text{-bpe)trans-Ru(SO}_4\text{)(NH}_3\text{)}_4\text{](PF}_6\text{)}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ é um composto que possui uma coloração arroxeada e apresenta em seu espectro eletrônico uma banda na região do visível. Se os dois rutênios fossem Ru(III) esta banda não seria observada (vide espectro adiante). Se ambos fossem Ru(II) o sulfato seria lábil, mas o espectro de absorção na região do infravermelho indica a presença de SO_4^{2-} (vide adiante). Assim, neste complexo, o rutênio ligado ao sulfato deve ter caráter Ru(III) enquanto o rutênio ligado à 4-acpy caráter Ru(II). Isto é consistente com a banda no visível do complexo em 556nm (vide adiante). O $[\text{trans-Ru(4-acpy)(NH}_3\text{)}_4\text{(}\mu\text{-}t\text{-bpe)trans-Ru(SO}_4\text{)(NH}_3\text{)}_4\text{](PF}_6\text{)}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi solubilizado em água desacidada e à solução roxa resultante adicionou-se amálgama de zinco para que o Ru(III) se reduzisse a Ru(II). O complexo obtido nesta redução deve ser o $[\text{trans-Ru(4-acpy)(NH}_3\text{)}_4\text{(}\mu\text{-}t\text{-bpe)trans-Ru(NH}_3\text{)}_4\text{(H}_2\text{O)]}^{4+}$ de coloração vinho que foi filtrado e adicionado a uma solução de NaNO_2 em meio ácido. Após alguns minutos de reação, observou-se a formação de um precipitado amarelo que foi isolado por filtração. Deste sólido amarelo obtido foi feito o espectro de absorção na região do Uv-visível e nenhuma banda de absorção na região de 400 a 600 nm foi observada. A ausência desta banda indica que o complexo binuclear $[\text{trans-Ru(4-acpy)(NH}_3\text{)}_4\text{(}\mu\text{-}t\text{-bpe)trans-$

$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4^{5+}$ não foi obtido, pois assim como o $[\text{trans-Ru}(\text{4-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-t-bpe})\text{trans-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ deveria ter uma coloração arroxeada e apresentar uma banda na região do visível devido ao grupo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{4-acpy})(\text{NH}_3)_4(\text{t-bpe})]^{2+}$ que absorve nesta região.

Em virtude do resultado insatisfatório acima descrito, uma nova rota sintética para o $[\text{trans-Ru}(\text{4-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-t-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ foi testada:

Durante o desenvolvimento do método de síntese, foram testadas proporções de 2:1, 1:1, 1:2 e 1:3 entre $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{t-bpe})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{4-acpy})(\text{NH}_3)_4]^+$, respectivamente, sendo que a melhor proporção obtida foi a de 2:1, a qual formou uma menor quantidade de compostos secundários. Todas alíquotas coletadas foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do UV-visível e infravermelho. Com estas duas técnicas podemos verificar se o composto pode ser o esperado, pois deve apresentar, possivelmente, em seu espectro eletrônico, bandas na região do visível e em seu espectro na região do infravermelho, banda de estiramento do νNO . A mistura reacional foi mantida por 7 dias em uma ampola sob agitação, e verificou-se que esta não deve ser aquecida ou sonicada, pois ocorre a formação de muitos produtos secundários, dificultando a separação do produto na coluna cromatográfica. Com relação à coluna cromatográfica, três tipos foram testados, sendo que a melhor delas foi a sephadex CM C-25. Esta resina possibilitou eluir os compostos com ácido clorídrico em menor concentração (0,01, 0,02 e 0,03 mol L⁻¹), enquanto a sephadex SP C-25 (utilizada anteriormente) elui com ácido nas

concentrações 0,3, 0,5, e 0,8 mol L⁻¹, ficando boa parte do complexo retido na coluna. A sephadex CM C-25 não conseguiu separar os compostos, ficando estes retidos na coluna.

4. 2. Análise elementar

Os resultados de análise elementar para carbono, nitrogênio e hidrogênio dos complexos [Ru(NH₃)₅(*t*-bpe)](PF₆)₂, [Ru(NH₃)₅(*t*-bpe)](PF₆)₃, *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)](PF₆)₃, *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O, e [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)]*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O estão apresentados na parte experimental e foram satisfatórios.

4. 3. Espectroscopia na região do infravermelho

Os compostos [Ru(NH₃)₅(*t*-bpe)](PF₆)₂, [Ru(NH₃)₅(*t*-bpe)](PF₆)₃, *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl•nH₂O, *trans*-[Ru(SO₄)(4-acpy)(NH₃)₄]Cl•nH₂O, *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)](PF₆)₃, *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)](PF₆)₃, *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(H₂O)](PF₆)₂, *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₂, *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O, [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)]*trans*-Ru(SO₄)(NH₃)₄]Cl₅•nH₂O e [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)]*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Os espectros foram registrados em pastilhas de KBr e suas bandas foram atribuídas. As principais bandas e suas atribuições estão apresentadas na tabela 3.

Tabela 3. Frequências vibracionais e atribuições sugeridas para os compostos *trans*-1,2-bis-(4-piridil)etileno (**1**) [Ru(NH₃)₅(*t*-bpe)](PF₆)₂ (**2**), [Ru(NH₃)₅(*t*-bpe)](PF₆)₃ (**3**), *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl•nH₂O (**4**), *trans*-[Ru(SO₄)(4-acpy)(NH₃)₄]Cl•nH₂O (**5**), *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)](PF₆)₃ (**6**), *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)](PF₆)₃ (**7**), *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(H₂O)](PF₆)₂ (**8**), *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₂ (**9**), *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O (**10**) , [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)*trans*-Ru(SO₄)(NH₃)₄](PF₆)₅•nH₂O (**11**) e [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O (**12**).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Atribuição
-----	-----	-----	3400F	3420F	3400m	3450m	3350m	-----	3500F	34500F	3450F	v(OH) ^{117;118}
-----	3169F	3227m	3239F	3236F	3149F	3200m	3194m	3203F	3184F	3157F	3245F	v(NH) ^{117;118}
3023f	3030f	3050	-----	3038m	3030f	3030m	3019m	3050m	-----	3025m	-----	v(CH) _{ar} ^{119;120}
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	1935F	-----	1925F	v(NO) ¹¹⁸
-----	-----	-----	-----	-----	1696m	-----	1688m	1688m	-----	1692m	1672m	v(CO) ¹¹⁷
-----	1625F	1637F	1633F	1613m	1638F	1633m	1622m	1630F	1619F	1635F	1615F	δ(NH) ¹¹⁷
1597F	1525F	1590F	1612F	1547m	1616F	1605m	1588m	1597F	1597F	1603F	1580F	v(CC) _{ar} ^{119;120}
1415m	1422f	1432f	1434f	1420m	1431m	1429m	1423m	1415m	1437f	1415mF	1440f	v(CN) _{ar} ^{119;120}
-----	-----	-----	1151F e 1031F	1159F e 1035F	-----	-----	-----	-----	-----	1177F e 1030F	-----	v(SO ₄ ²⁻) ¹¹⁸
985F	970f	976f	983f	-----	985f	983f	-----	975m	980f	980f	967f	δ(CH) _{alc.trans-} ^{119;120}
-----	829F	834F	-----	835F	833F	834F	835F	828F	837F	826F	-----	v(PF ₆ ⁻) ¹¹⁸
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	618m	622f	-----	v(RuN) ¹¹⁸
553F	555m	556F	550m	588F	561F	561F	563F	561F	559m	564F	555m	Deformação do anel fora do plano ^{119;120}
	-----		-----	-----	-----	-----	-----	-----	483f	-----	471f	δ(RuNO) ¹¹⁸

F: forte; m: média; f: fraca; alc.*trans*-: alceno *trans*- substituído

Os espectros na região do infravermelho dos compostos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ (figura 5), $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$ (figura 6), *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (figura 7), *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})](\text{PF}_6)_3$ (figura 9), *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$ (figura 10) e *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (figura 14) apresentam bandas de absorção correspondente ao *t*-bpe (figura 4), porém deslocadas e/ou modificadas quando comparadas com o espectro do ligante livre, indicando a presença do *t*-bpe nos complexos sintetizados. Os espectros na região do infravermelho dos compostos *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (figura 8) e *trans*- $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$ (figura 11) apresentam bandas referentes ao estiramento νCO , da carbonila, e νCC , do anel aromático, do ligante 4-acetilpiridina. Nos espectros dos compostos *trans*- $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ (figura 12), $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (figura 13) e $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 17) foi possível observar bandas referentes aos dois ligantes (*t*-bpe e 4-acpy), indicando a coordenação de ambos ao centro metálico. Na região de 3300 a 3100 cm^{-1} são observadas bandas relativas ao estiramento νNH da amônia em todos os complexos e, na região de 830 cm^{-1} , bandas referentes ao íon PF_6^- nos compostos em que este é o contra-íon.

No espectro do *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (figura 7), do *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (figura 8) e do $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (figura 13) observam-se bandas na região de 1151 – 1031 cm^{-1} , 1159 – 1035 cm^{-1} e 1177 – 1030 cm^{-1} , respectivamente, correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{SO}_4^{2-})$. Bandas nesta região indicam a existência de simetria C_{3v} no íon sulfato, o que confirma a coordenação monodentada deste nos complexos¹¹⁸. Também são observadas frequências vibracionais do grupo SO_4^{2-} no *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (figura 7) em 650 e 480 cm^{-1} , no *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (figura 8) em 648 e 473 cm^{-1} e no $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (figura 13) em 623 e 463 cm^{-1} .

A existência de água nos compostos *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ *trans*- $[\text{Ru}(\text{SO}_4)(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})](\text{PF}_6)_3$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$, *trans*- $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(\text{PF}_6)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pode ser constatada pela banda larga na região de 3300 cm^{-1} .

A frequência de estiramento do NO livre é 1875 cm^{-1} . Quando coordenado a um metal, esta frequência aumenta ou diminui dependendo da natureza dos coligantes, de sua natureza eletrônica e estrutural, e da carga do complexo ⁷. Em geral, a frequência de estiramento νNO ocorre na região de 1950 a 1450 cm^{-1} para os complexos contendo a ligação MNO (M = metal) linear, de 1720 a 1400 cm^{-1} para os complexos que possuem MNO angular e de 1650 a 1300 cm^{-1} para os que possuem NO em ponte. Nas regiões de sobreposição não é possível distinguir sobre o ângulo da ligação MNO ¹⁷.

Em termos de ligação de valência, tanto o nitrogênio quanto o oxigênio possuem hibridização *sp* no nitrosônio, NO^+ , e sua linearidade pode ser representada pelas seguintes forma ressonantes ⁷:

Devido a isto, complexos de rutênio que possuem o estiramento νNO na região de 1950 a 1720 cm^{-1} têm sido descritos como $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)$ ^{7;9;19;51;61}. Além disso, esta notação é fortalecida devido à ausência de sinal de EPR e a nucleofilicidade do NO nos complexos de rutênio. Contudo, Enemark e Felthan ¹²¹ relataram que estes compostos seriam melhor representados por $\{\text{RuNO}\}^6$, em que 6 é o número de elétrons envolvidos nos orbitais moleculares da ligação entre o rutênio e o NO, uma vez que há uma distribuição eletrônica mais ou menos igual neste grupo. Ao se analisar os valores dos pK_a s das água coordenadas dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (pK_a 13,1 ¹²²), $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (pK_a 4,1 ¹²²) e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (pK_a 3,1 ¹⁰⁴) percebe-se uma proximidade entre os valores de pK_a s do $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (Ru no estado de oxidação (III)) e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ o que indica forte caráter de Ru(III) no complexo contendo NO. Assim, neste trabalho se utilizará apenas as cargas dos complexos contendo NO.

Isto proposto, as aminas de rutênio contendo o ligante nitrosil do tipo *trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{3+} (tabela 4), frequentemente apresentam em seus espectros de absorção na região do infravermelho uma banda na região entre 1871 e 1942 cm^{-1} ^{9;19} atribuída ao*

estiramento νNO . Sendo assim, a banda em 1935 cm^{-1} observada no espectro de infravermelho do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O (figura 14) em pastilha de KBr e em 1925 cm^{-1} no espectro do [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ -*t*-bpe)*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O (figura 17) também obtida em KBr, indicam o estiramento νNO nos compostos. Foram obtidos espectros de absorção na região do infravermelho em água para os compostos *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O (figura 15), (νNO em 1930 cm^{-1}) e [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ -*t*-bpe)*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O (figura 18) (νNO em 1927 cm^{-1}), pois espectros feitos com pastilhas de KBr podem apresentar duas bandas, ou uma banda e um ombro, na região de estiramento do NO devido ao efeito do estado sólido. Nos espectros dos *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O (figura 15) e [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ -*t*-bpe)*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O (figura 18) não foram observados desdobramentos. O íon complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpeH)]⁴⁺ teve seu espectro de absorção na região do infravermelho obtido em solução CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2 (figura 16) e apresentou a banda de νNO em 1930 cm^{-1} , mesma energia do espectro obtido em água do complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)]³⁺ ($\nu\text{NO} = 1930\text{ cm}^{-1}$).

Tabela 4. Dados de estiramento da ligação NO de alguns nitrosilo complexos.

Compostos	$\nu(\text{NO}) \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (pz)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1942 ^a
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (nic)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1940 ^a
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₃ •H ₂ O	1935 ^a
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₃ •H ₂ O	1930 ^b
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (4-pic)](BF ₄) ₃ ¹²³	1934 ^a
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (py)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1931 ^a
[<i>trans</i> -Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ - <i>t</i> -bpe) <i>trans</i> -Ru(NO)(NH ₃) ₄]Cl ₅ •H ₂ O	1925 ^a
[<i>trans</i> -Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ - <i>t</i> -bpe) <i>trans</i> -Ru(NO)(NH ₃) ₄]Cl ₅ •H ₂ O	1927 ^b
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (isn)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1923 ^a
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (H ₂ O)](BF ₄) ₃ ¹²⁴	1912 ^a
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (L-hist)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1921 ^a
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (imC)]Cl ₃ ¹²⁵	1913 ^a
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (imN)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1923 ^a
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (4-Clpy)](BF ₄) ₃ ^a	1928 ^a

^a espectro obtido em pastilha de KBr; ^b espectro obtido em água.

Figura 4. Espectro de absorção na região do infravermelho do *t*-bpe.

Figura 5. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ em pastilha de KBr.

Figura 6. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$ em pastilha de KBr.

Figura 7. Espectro de absorção na região do infravermelho do *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl·*n*H₂O em pastilha de KBr.

Figura 8. Espectro de absorção na região do infravermelho do *trans*-[Ru(SO₄)(4-acpy)(NH₃)₄]Cl·*n*H₂O em pastilha de KBr.

Figura 9. Espectro de absorção na região do infravermelho do *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)](PF₆)₃ em pastilha de KBr.

Figura 10. Espectro de absorção na região do infravermelho do *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)](PF₆)₃ em pastilha de KBr.

Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho do *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(H₂O)](PF₆)₂ em pastilha de KBr.

Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho do *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₂ em pastilha de KBr.

Figura 13. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em pastilha de KBr.

Figura 14. Espectro de absorção na região do infravermelho do $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em pastilha de KBr.

Figura 15. Espectro de absorção na região do infravermelho do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O em água.

Figura 16. Espectro de absorção na região do infravermelho do íon complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpeH)]⁴⁺ em solução CF₃COOH/ CF₃COONa pH 1,2.

Figura 17. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em pastilha de KBr.

Figura 18. Espectro de absorção na região do infravermelho do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água.

4. 4. Espectroscopia na região do ultravioleta e do visível

A tabela 5 apresenta os dados dos espectros de absorção eletrônica de compostos sintetizados neste trabalho e de outros para comparação.

Aminas de rutênio, de modo geral, podem apresentar diversos estados excitados ^{9;11;19;76;99;126;127}. Entre eles temos:

- transferência de carga para o solvente (TCTS);
- estado excitado primordialmente interno do ligante (IL);
- transferência de carga do metal para o ligante (TCML);
- transferência de carga do ligante para o metal (TCLM);
- campo ligante (CL);
- transferência de carga de intervalência (TCI).

Os estados excitados de TCML em aminas de rutênio(II) dependem da natureza do ligante, que precisam ter orbitais vazios de energias e simetrias apropriadas, disponíveis para combinar com os orbitais $d\pi$ do rutênio(II). Os complexos de Ru(II) do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ (onde L são ligantes piridínicos) apresentam uma banda intensa de TCML na região do visível ⁹⁹ que é observada nos espectros dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})]^{2+}$, *trans*- $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ e *trans*- $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{2+}$ sintetizados.

Complexos de rutênio(III) do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{L})(\text{L}')(\text{mac})]^{n+}$ apresentam bandas abaixo de 400 nm ⁹⁹. As bandas entre 400 e 300 nm são atribuídas à transição de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) e sua origem é dependente da natureza do ligante ^{19;99;127}.

Os complexos com anéis piridínicos, tanto de Ru(II) quanto de Ru(III) apresentam, também, bandas na região de 300 nm de transição interna do ligante (IL) ($\pi\text{-}\pi^*$) ^{19;61;62;99;127;128}.

Tabela 5. Dados de espectros eletrônicos de absorção de ligantes, compostos sintetizados neste trabalho e outros.

Composto	λ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	Atribuição
<i>t</i> -bpe ^{90 a}	223	10.10 ³	----
	288	26.10 ³	----
	298	26.10 ³	----
4-acpy ^a	222	-----	----
	277	-----	----
[Ru(NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpe)] ²⁺ 102 b	283	30.10 ³	IL
	508	12.10 ³	TCML
[Ru(NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpe)] ²⁺ b	222	11.10 ³	IL
	290	30.10 ³	IL
	518	12.10 ³	TCML
[Ru(NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpeH)] ³⁺ c	223	11. 10 ³	IL
	314	30.10 ³	IL
	574	12.10 ³	TCML
[Ru(NH ₃) ₅ (<i>t</i> -bpeH)] ⁴⁺ c	222	3,8.10 ³	IL
	302	10.10 ³	vide texto
	320	11.10 ³	vide texto
[Ru(NH ₃) ₅ (py)] ²⁺ 97 b	244	7,8.10 ³	IL
	407	4,6.10 ³	TCLM
[Ru(NH ₃) ₅ (4-acpy)] ²⁺ 100 b	223	5,6.10 ³	IL
	271	3,4.10 ³	IL
	523	9,3.10 ³	TCLM
[Ru(NH ₃) ₅ (pz)] ²⁺ b	253	6,0.10 ³	IL
	472	11.10 ³	TCLM
[Ru(NH ₃) ₅ (pzH)] ³⁺	272	6,5.10 ³	IL
	529	12.10 ³	TCLM
<i>trans</i> -[Ru(SO ₄)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)] ⁺ b, f	294	-----	IL
	358	-----	TCLM
<i>trans</i> -[Ru(SO ₄)(4-acpy)(NH ₃) ₄] ⁺ b, f	278	-----	IL
	329	-----	TCLM

continuação tabela 5

Composto	λ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	Atribuição
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpe)] ²⁺ c, f	298	-----	IL
	535	-----	TCML
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpeH)] ³⁺ c, f	310	-----	IL
	572	-----	TCML
<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (H ₂ O)(<i>t</i> -bpeH)] ⁴⁺ c	225	7,2.10 ³	IL
	265	5,9.10 ³	TCLM
	296	11.10 ³	IL
	340	12.10 ³	TCLM
<i>trans</i> -[Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (H ₂ O)] ²⁺ b, f	225	-----	IL
	269	-----	IL
	517	-----	TCML
<i>trans</i> -[Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (H ₂ O)] ²⁺ 129 b	275	2,9.10 ³	IL
	520	8,7.10 ³	TCML
<i>trans</i> -[Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)] ²⁺ b, f	288	-----	IL
	538	-----	TCML-1
[<i>trans</i> -Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ - <i>t</i> -bpe) <i>trans</i> -Ru(SO ₄)(NH ₃) ₄] ⁵⁺ b, f	302	-----	IL
	355	-----	TCLM
	556	-----	TCML-1
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)] ³⁺ b	322	28.10 ³	vide texto
	444	1,0.10 ²	vide texto
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ py] ³⁺ 9 d	237	5,2.10 ²	vide texto
	267	2,3.10 ³	vide texto
	324	1,6.10 ²	vide texto
	474	2,3.10 ¹	vide texto
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ nic] ³⁺ 9 e	242	3,5.10 ³	vide texto
	272	2,5.10 ³	vide texto
	320	1,6.10 ²	vide texto
	485	2,3.10 ¹	vide texto
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (4-acpy)] ³⁺ 9 d	238	1,9.10 ⁴	vide texto
	286	3,7.10 ³	vide texto
	330	3,4.10 ²	vide texto
	464	4,0.10 ¹	vide texto

continuação tabela 5

Composto	λ (nm)	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	Atribuição
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (4-acpy)] ³⁺ ^g ^d	238	1,9.10 ⁴	vide texto
	286	3,7.10 ³	vide texto
	330	3,4.10 ²	vide texto
	464	4,0.10 ¹	vide texto
[<i>trans</i> -Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ - <i>t</i> -bpe)(<i>trans</i> -Ru(NO)(NH ₃) ₄)] ⁵⁺ ^b	320	28.10 ³	vide texto
	570	9,3.10 ³	TCML

^a em acetonitrila; ^b em água; ^c em solução de CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2; ^d em solução de CF₃COOH 0,1 mol L⁻¹; ^e em solução de CF₃COOH pH 5,4, ^f composto que não foi feita a análise elemental, portanto, não caracterizado totalmente.

As figuras 19 e 20 apresentam os espectros eletrônicos dos ligantes *t*-bpe e 4-acpy livres, respectivamente.

Figura 19. Espectro na região do Uv-visível do ligante *t*-bpe em acetonitrila.

Figura 20. Espectro na região do UV-visível do ligante 4-acpy em acetonitrila.

O espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$, figura 21, apresenta bandas em 518, 290 e 220 nm. A banda na região do visível é atribuída à transferência de carga metal-ligante, que é encontrada em compostos análogos de pentaaminrutênio(II)^{97;99;102}, e as bandas na região do ultravioleta a transições internas do ligante, uma vez que apresentam-se na mesma região das bandas do ligante *t*-bpe livre (figura 19). Os valores de absorvidade molar para o composto obtido foram comparados com os da literatura¹⁰² e os resultados foram satisfatórios. Não foi possível observar bandas de transição campo ligante (CL) no espectro, pois possivelmente estão encobertas pelas bandas de maior intensidade, uma vez que bandas de transição CL apresentam baixa absorvidade molar quando comparadas com as absorvidades das bandas de transição TCML.

Figura 21. Espectro na região do Uv-visível do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ na concentração de $3,71 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em água.

O espectro eletrônico do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ (figura 22) foi feito em pH 1,2, estando, portanto, o íon complexo $([\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+})$ protonado nestas condições. O espectro do composto apresenta bandas de transferência de carga metal-ligante e de transição interna do ligante, deslocadas para regiões de menor energia quando comparadas com as do complexo na sua forma desprotonada $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})]^{2+}$. As bandas de transição interna do ligante encontram-se em 314 nm e em 222 nm. A banda de transferência de carga metal-ligante em 574 nm está deslocada para regiões de menor energia em comparação com o não protonado. Este deslocamento é semelhante ao observado, por exemplo, no $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{3+}$ e ocorre, pois quando o ligante está protonado, a energia de seu orbital π^* diminui e, conseqüentemente, a transição do orbital d do metal para o orbital π^* do ligante se torna menor, portanto menos energética⁹⁹. O deslocamento da banda TCML para o vermelho permite a determinação do pK_a deste complexo por via espectrofotométrica (ver mais adiante). No espectro eletrônico do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ também não foram observadas bandas de transição campo ligante (CL) as quais devem estar encobertas.

Figura 22. Espectro na região do UV-visível do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ na concentração de $3,65 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$, pH 1,2.

A figura 23 apresenta o espectro de absorção na região do ultravioleta e do visível do complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$ em solução de $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$, pH 1,2, ou seja, protonado, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$. Podem ser observadas duas bandas de maior intensidade no espectro eletrônico do composto, uma banda em 301 nm ($\epsilon = 1,0 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e outra em 320 nm ($\epsilon = 1,1 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Devido à proximidade destas bandas, uma atribuição efetiva é dificultada, mas pode-se afirmar que uma delas é de uma transição de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) e a outra de uma transição interna do ligante (IL). A banda em 224 nm ($\epsilon = 4,3 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é atribuída a uma transição interna do ligante (IL), pois o espectro do ligante livre apresenta uma banda na mesma região. Ocorre a TCLM nos complexos de rutênio(III) pois o anel piridínico pode atuar como um doador π nos complexos de baixo spin de Ru(III), levando a uma transição $\text{Ru} \leftarrow \pi_{\text{L}}$ ¹³⁰⁻¹³². As bandas de transição CL são provavelmente de energia alta e devem estar encobertas.

Figura 23. Espectro na região do UV-visível do *trans*-[Ru(NH₃)₅(*t*-bpe)](PF₆)₃ na concentração de $9,44 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de CF₃COOH/CF₃COONa, pH 1,2.

Os compostos *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl•nH₂O e *trans*-[Ru(SO₄)(4-acpy)(NH₃)₄]Cl•nH₂O foram sintetizados com a finalidade de utilizá-los como precursores nas sínteses do composto *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O e de espécies binucleares. As figuras 24 e 25 apresentam os espectros na região do ultravioleta e do visível dos compostos *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl•nH₂O e *trans*-[Ru(SO₄)(4-acpy)(NH₃)₄]Cl•nH₂O, respectivamente.

Figura 24. Espectro na região do UV-visível do *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl·*n*H₂O em água.

Figura 25. Espectro na região do UV-visível do *trans*-[Ru(SO₄)(4-acpy)(NH₃)₄)]Cl·*n*H₂O em água.

Complexos do tipo *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(L)]⁺ (L = ligantes piridínicos substituídos) apresentam duas absorções principais na região do UV-Vis. Uma delas é associada à transição interna do ligante L, π - π^* , e a outra atribuída à transferência de carga

do ligante sulfato para o metal (LMCT), $\text{SO}_4^{2-}(n\pi) \rightarrow \text{Ru}(d\pi)$ ^{133;134}. Observa-se no espectro do composto *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl•nH₂O a existência de uma banda em 358 nm e outra em 294 nm. Por analogia com outros complexos do tipo *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(L)]⁺ (L = isn, nia, py, pz) ¹³⁴, a banda em 358 nm é atribuída à transição de carga ligante-metal (TCLM), $\text{SO}_4^{2-}(n\pi) \rightarrow \text{Ru}(d\pi)$, e a banda em 294 nm à transição $\pi\text{-}\pi^*$ do ligante *t*-bpe livre, uma vez que este ligante livre apresenta uma banda de energia semelhante (figura 19). No espectro de absorção do composto *trans*-[Ru(SO₄)(4-acpy)(NH₃)₄]Cl•nH₂O são observadas bandas em 329 nm, associada à transição de carga ligante-metal (TCLM), $\text{SO}_4^{2-}(n\pi) \rightarrow \text{Ru}(d\pi)$, e em 278 nm, atribuída à transição $\pi\text{-}\pi^*$ como observada no espectro do ligante 4-acpy livre (figura 20).

Comparando-se os espectros dos compostos *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl•nH₂O (figura 24) e [Ru(NH₃)₅(*t*-bpe)](PF₆)₂ (figura 21), pode-se observar no espectro do *trans*-[Ru(SO₄)(NH₃)₄(*t*-bpe)]Cl•nH₂O o desaparecimento da banda de TCML e o aparecimento de uma banda em 358 nm, a qual pode ser atribuída a uma transição de TCLM.

As bandas de transição CL devem estar encobertas pelas bandas de maior intensidade dos complexos.

A troca de uma amônia por água deve afetar pouco o espectro eletrônico. Assim como para os complexos pentaamínicos de rutênio(II), os espectros eletrônicos dos aquocomplexos de rutênio(II) com ligantes piridínicos, geralmente apresentam bandas de absorção na região do ultravioleta, dependendo da natureza do ligante trans, referentes a transições internas do ligante e uma banda na região do visível, característica de uma transferência de carga do metal para o ligante (TCML), que apresenta valores de absorvidade molar da ordem de $10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Como esperado, no espectro do íon complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)]²⁺, figura 26, em pH 7,0 acertado com solução de NaOH, portanto, desprotonado, observou-se uma banda na região do ultravioleta (298 nm) característica de transição interna do ligante, uma vez que o espectro do ligante livre apresenta uma banda de absorção com energia semelhante, e uma banda na região do visível (535 nm), a qual pode ser atribuída a uma transferência de carga do metal para o ligante *t*-bpe. O espectro do aquocomplexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)](PF₆)₃, figura 27, em solução de CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2, ou seja, o íon complexo protonado, *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]³⁺, apresentou um

deslocamento das bandas para regiões de menor energia. A banda de transição IL em 298 nm do íon complexo desprotonado, $trans-[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t-bpe)]^{2+}$, deslocou-se para 310 nm quando protonado, $trans-[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{3+}$, e a banda de transição TCML em 535 nm no desprotonado deslocou-se para 572 nm no protonado, assim como ocorreu no íon complexo, $[Ru(NH_3)_5(t-bpe)]^{2+}$. O espectro do $trans-[Ru(4-acpy)(NH_3)_4(H_2O)](PF_6)_2$ (figura 28) em água apresentou também duas bandas na região do ultravioleta (225 e 267 nm) referentes a transição interna do ligante, e outra banda em 517 nm, correspondente a uma transferência de carga do metal para o ligante. Não foram observadas as bandas de transição CL nos espectros dos aquocomplexos de rutênio(II), pois as bandas de transições TCML e IL são intensas e devem estar encobrindo as de CL.

Figura 26. Espectro na região do UV-visível do íon complexo $trans-[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t-bpe)]^{2+}$ em pH 7,0.

Figura 27. Espectro na região do UV-visível do *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)](PF₆)₃ em solução de CF₃COOH/CF₃COONa, pH 1,2.

Figura 28. Espectro na região do UV-visível do *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(H₂O)](PF₆)₂ em água.

A figura 29 apresenta o espectro de absorção na região do ultravioleta e do visível do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)](PF₆)₃ em solução de CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2, portanto, o íon complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]⁴⁺ está protonado.

Observam-se no espectro do composto bandas em 225 ($\epsilon = 7,2 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 265 ($\epsilon = 5,9 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 296 ($\epsilon = 11 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e 340 nm ($\epsilon = 12 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). As bandas em 225 e 296 nm são atribuídas a transições internas do ligante, uma vez que o espectro do ligante livre apresenta bandas de energia semelhante. As bandas em 265 e 340 nm são atribuídas às transições de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), sendo que a banda localizada em 265 nm é de transição de carga do oxigênio para o metal. Pode-se afirmar esta atribuição, por analogia ao composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ que apresenta esta banda de transição (TCLM) em 268 nm¹³⁵, muito próxima à encontrada no complexo em questão. As bandas de transição CL não são observadas no espectro do composto, pois deve estar encoberta pelas demais bandas.

Figura 29. Espectro na região do UV-visível do *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$ na concentração de $4,46 \cdot 10^{-5}$ em solução de $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$, pH 1,2.

O espectro do composto *trans*- $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ em água (figura 30) apresentou bandas de absorção em 538 nm, 288 e em 202 nm. Nos complexos do tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{L}')]^{2+}$ com ligantes piridínicos diferentes ($\text{L} \neq \text{L}'$), o espectro das bandas na região do ultravioleta parece ser o da superposição dos espectros dos ligantes livres, deslocados para energias mais altas⁹⁹. Sendo assim, a banda na região do ultravioleta do composto *trans*- $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ foi atribuída a transições

internas dos ligantes (IL) e que corresponderiam nos ligantes livres a transições do tipo $\pi-\pi^*$. Esta atribuição indica que os orbitais envolvidos na transição nos complexos são semelhantes aos orbitais envolvidos na transição $\pi-\pi^*$ nos ligantes livres. O espectro eletrônico de *trans*-tetraaminas de rutênio(II), $trans-[Ru(NH_3)_4(L)(L')]^{2+}$ (L ou L' = py, 4-pic, pz, isn, 4-acpy), são dominados, na região do visível, por uma banda de absorção intensa atribuída a uma transição TCML ($\epsilon > 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^{99-101;136}. Além da banda TCML-1, os complexos $trans-[Ru(NH_3)_4(L)(L')]^{2+}$ apresentam uma banda menos intensa, atribuída como TCML-2⁹⁹⁻¹⁰¹. Esta banda, de energia mais alta (que varia com o ligante) e intensidade menor que a banda TCML-1, ocorre muito fracamente nos espectros dos compostos em que L = L' e é intensificada nos casos em que L $\neq$ L'⁹⁹⁻¹⁰¹. Já as *cis*-tetraaminas de rutênio(II) com ligantes piridínicos, invariavelmente apresentam duas bandas TCML e de intensidades comparáveis quer L = L', quer L $\neq$ L', situação que não ocorre nos correspondentes *trans*^{99;137;138}. Para explicar o aparecimento de duas bandas em $cis-[Ru(NH_3)_4(L)_2]^{2+}$ e de apenas uma banda em $trans-[Ru(NH_3)_4(L)_2]^{2+}$ Zwickel e Creutz¹³⁶ propuseram um modelo em que se empregava um orbital molecular t_{2g} do metal e um orbital π^* de cada ligante. Supuseram, por falta de maiores evidências estruturais, que os anéis piridínicos em *trans* seriam coplanares. Deste modo, o modelo previa a primeira banda (TCML-1) e, também, a segunda banda, porém esta seria proibida por paridade em complexos bis homossustituídos, o que explicaria a sua não observação. Reexaminando o espectro do $trans-[Ru(NH_3)_4(pz)_2]^{2+}$, Tfouni e Ford¹⁰¹ observaram a presença desta segunda banda em aproximadamente 375 nm, próxima à posição (399 nm) prevista pelo modelo de Zwickel e Creutz. Observaram também para os compostos $trans-[Ru(NH_3)_4(L)(L')]^{2+}$ até então sintetizados, que a banda de TCML-2 se realçava, o que indicaria um relaxamento da proibição. Sendo assim, adequaram o modelo de Zwickel e Creutz a estas novas observações. O novo modelo usa um orbital $d\pi$ do metal, um orbital π^* do ligante L e um orbital π^* do ligante L', formando três orbitais moleculares deslocalizados. No caso em que L $\neq$ L', a TCML-1 pode ser encarada como uma transição referente a uma transferência de carga principalmente para o ligante L', enquanto a TCML-2 seria uma transferência de carga principalmente para o ligante L. Sendo assim, o modelo, embora qualitativo, pode ser utilizado para indicar as posições relativas das bandas TCML-1 e TCML-2.

Para melhor entender este modelo utilizar-se-á como exemplo as pentaaminas de rutênio(II). Nas pentaaminas de rutênio(II), $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{2+}$, a posição das bandas TCML varia com o ligante. Assim, exemplificando com o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-pic})]^{2+}$, temos um substituinte metil, doador de densidade eletrônica para o anel piridínico e no caso do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-acpy})]^{2+}$, temos um grupo acetil receptor de densidade eletrônica. Deste modo, a banda de TCML para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-pic})]^{2+}$ aparece em 397 nm, enquanto que com o substituinte acetil, a energia da banda diminui, aparecendo no $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-acpy})]^{2+}$ em 523 nm. Passando para o *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})(4\text{-pic})]^{2+}$, a banda de TCML-1 aparece em 513 nm, enquanto a de TCML-2 em 358 nm¹⁰⁰. Neste caso, pode-se considerar que a banda TCML-1 é uma transferência de carga de um orbital com caráter t_{2g} do Ru(II) para um orbital com caráter π^* da 4-acetilpiridina, enquanto a TCML-2 é uma transferência de carga do orbital com caráter t_{2g} do Ru(II) para um orbital com caráter π^* da 4-picolina. Embora as posições das bandas de TCML-1 e TCML-2 no *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})(4\text{-pic})]^{2+}$ sejam próximas às das bandas TCML nos compostos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-acpy})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-pic})]^{2+}$, elas não são exatamente iguais, pois além de maior desdobramento energético, deve-se considerar a influência trans de um ligante sobre o outro. Deste modo, parece ser evidente que quando $\text{L} = \text{L}'$, a TCML é fraca ou inexistente, o que deve, então, vir de uma proibição. Nos compostos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})_2]^{2+}$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{py})_2]^{2+}$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-pic})(\text{py})]^{2+}$ esta banda não é observada. Uma possível explicação para estes casos seria que as bandas de TCML-2 muito fracas estariam encobertas^{99;100}. Nos complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})(\text{isn})]^{2+}$ e *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})(\text{pz})]^{2+}$ a banda de TCML-2 é extremamente fraca e sua própria existência discutível.^{100;101}. Desta forma, com base nesta discussão, no espectro do composto *trans*- $[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ observa-se apenas uma banda em 538 nm. Esta banda trata-se de uma banda de transição de carga, TCML-1, pois possui alta intensidade e energia relativamente menor do que para uma TCML-2 que pode estar encoberta pelas bandas TCML-1 ou IL. As bandas de transição CL devem estar encobertas pelas bandas de TCML e IL do complexo.

Figura 30. Espectro na região do UV-visível do *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₂ em água.

A figura 31 apresenta o espectro do [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)*trans*-Ru(SO₄)(NH₃)₄](PF₆)₅•nH₂O em água. Este composto apresenta bandas em 556, 302, 240 e 218 nm. A banda em 556 nm é relativamente intensa e pode ser atribuída a uma transição de carga. Como visto anteriormente, o *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)]²⁺ possui em seu espectro eletrônico uma banda de transição TCML em 538 nm. Como o *t*-bpe não parece ser um ligante que comunica os centros metálicos, a banda na região visível do composto [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)*trans*-Ru(SO₄)(NH₃)₄](PF₆)₅•nH₂O é proveniente do grupo *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₂ e é atribuída a uma TCML. Conseqüentemente, a banda em 355 nm pode ser associada a uma TCLM devido a presença do grupo [(*t*-bpe)Ru(SO₄)(NH₃)₄] (como discutida anteriormente) e as bandas em 302, 240 e 218 nm são atribuídas às transições interna do ligante, com contribuições dos ligantes 4-acpy e *t*-bpe. As bandas de transição CL não foram observadas, pois devem estar encobertas pelas bandas TCML, TCLM ou IL.

Figura 31. Espectro na região do UV-visível do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em água.

As aminas de rutênio, $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{3+}$, com o ligante nitrosilo apresentam espectros de UV-vis completamente distintos dos observados para complexos de rutênio com ligantes insaturados ^{9;99}. A presença do ligante nitrosilo, em complexos $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ e $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{3+}$ ($\text{L} = \text{py}, \text{pz}, 4\text{-acpy}, 4\text{-pic}$), deixa quase imperceptível a banda de absorção na região do visível ⁹. O espectro destes nitrosilos exibe uma absorção na região de 400 a 500 nm, com baixa absortividade ($\epsilon < 1,0 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), e outra absorção de maior intensidade ($\epsilon > 1,0 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), na região de 300 a 350 nm, além de outras bandas na região do UV ^{9;11}. Assim como outros nitrosilocomplexos contendo ligantes piridínicos (tabela 5), o espectro de absorção do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$ apresenta bandas nestas regiões. A figura 32 apresenta o espectro de UV-vis do complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$ em água na concentração de $2,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (**A**) onde é observada uma banda em 322 nm com absortividade molar igual a $2,8 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. No detalhe da figura pode-se verificar a banda existente entre 400 e 500 nm com absortividade molar de $1,0 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ na concentração de $7,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (**B**).

Figura 32. Espectro na região do UV-visível da solução aquosa do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O. (A) $2,34 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; (B) $7,01 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

As primeiras atribuições para aminas de rutênio contendo o ligante nitrosilo foram feitas por Schreiner ¹³⁹. Em 1999, um cálculo teórico ¹⁰⁴ do espectro do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]³⁺ foi feito usando ZINDO/S. Em 2000, cálculos ZINDO/S e TD-DFT ¹⁴⁰, foram feitos para complexos com L = NH₃, OH⁻, Cl⁻, H₂O, py e pz. Este último método forneceu resultados similares, porém, em geral, mais próximos dos dados experimentais do que os obtidos com ZINDO/S. Além disso, os dois métodos apresentaram uma inversão na energia de alguns orbitais de energia muito próximas. Os cálculos também mostraram que o número de transições nas duas regiões mencionadas acima e a quantidade de contribuições dos orbitais π e π^* do ligante são dependentes de L. As transições esperadas, de acordo com os cálculos TD-DFT, são transições campo ligante (d-d), transferência de carga ligante-ligante (TCLL), interna do ligante (IL), transferência de carga metal-ligante [TCML (Ru $d\pi \rightarrow \text{NO}^+$)] e transferência de carga metal ligante [TCML (Ru $\rightarrow \text{L}$)] ¹⁴⁰. O método TD-DFT confirmou as atribuições anteriores para os complexos *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(L)]ⁿ⁺, das bandas de maior energia (290 - 350 nm) como correspondentes a uma transição d-d, mas mostraram ter também uma contribuição de uma transição TCML. Para a banda de menor energia (400 - 500 nm) a atribuição de uma

transição singlete-triplete, feita por Schreiner, foi considerada improvável pelos autores ¹⁴⁰. Essa banda deve ser referente a uma mistura de transições aonde podem ser incluídas uma transferência de carga do metal para o ligante [TCML (Ru $d_{\pi} \rightarrow NO^+$)] e uma transição d-d ¹⁴⁰. No espectro do complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)]³⁺ (figura 32) observa-se uma banda em 322 nm com alta absortividade molar, $\epsilon = 2,8 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuída a transição interna do ligante (IL) onde devem estar encobertas as bandas de transição d-d (CL) e de transição de carga metal-ligante (TCML) (Ru $d_{\pi} \rightarrow NO$). Observa-se ainda, uma banda na região entre 400 e 500 nm, com absortividade molar igual a $1,0 \cdot 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuída, também, a uma mistura de transições, sendo elas uma transição de carga do metal para o ligante (TCML) (Ru $d_{\pi} \rightarrow NO$) e uma transição d-d.

No espectro de absorção na região do ultravioleta do composto [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ -*t*-bpe)(*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄)Cl₅•2H₂O] (figura 33) pode-se verificar a existência da banda em 320 nm, atribuída à transição interna do ligante (IL), onde devem estar encobertas as bandas de transição de carga metal-ligante (Ru $d_{\pi} \rightarrow NO$) e de CL. Assim como no complexo *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)]²⁺, o espectro de absorção do composto não apresentou a banda TCML-2, pois assim como no *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₂ ela pode estar encoberta. Não se observou no espectro do composto uma banda na região de 400 a 500 nm (referente a uma mistura de transições onde podem ser incluídas uma transferência de carga do metal para o ligante [TCML (Ru $d_{\pi} \rightarrow NO^+$)] e uma transição d-d), pois a banda de transição TCML-1 deve estar encobrindo-a, uma vez que esta banda (TCML-1) é intensa e cobre a região de 400 a 750 nm. Esta banda é resultado da absorção eletrônica do grupo *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)]²⁺, que compõe uma das extremidades do complexo e, possui grande importância, pois pode-se irradiar luz em comprimentos de onda maiores e, por transferência de elétrons ou de energia, liberar o NO do grupo da outra extremidade do complexo. Um exemplo de composto binuclear que libera NO, por um mecanismo de transferência eletrônica, quando irradiado na região do visível é o [Ru(NH₃)₅(pz)Ru(NO)(bpy)₂]⁵⁺. Sendo assim, o binuclear, [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ -*t*-bpe)(*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄)Cl₅•2H₂O], poderá liberar NO por transferência de energia ou carga esta liberação poderá ser controlada trocando-se o ligante 4-acpy por outros ligantes, uma vez que o complexo é linear e as *trans*-

$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{3+}$ possuem uma constante de velocidade K_{NO} dependente do ligante em trans.

Figura 33. Espectro na região do UV-visível do $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ na concentração de $2,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em água.

4. 5. Determinação dos pK_a s dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$, $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{3+}$, $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{4+}$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$

Uma vez que os trabalhos de fotoquímica serão realizados em solução, é necessário reconhecer a espécie a ser formada. Um exemplo disto é a irradiação do composto $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$ (ou sua forma protonada, dependendo do pH) que deve ter como produto da fotólise o $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})]^{3+}$. Este composto pode existir, dependendo do pH, na forma das espécies: $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{4+}$ ou $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{2+}$. Então, sabendo-se o pH em que serão realizadas as fotólises, conhecer-se-á as espécies formadas.

Por apresentar dois nitrogênios livres, o ligante $t\text{-bpe}$ apresenta dois sítios de coordenação. No caso dos complexos mononucleares, o nitrogênio do $t\text{-bpe}$ não envolvido

na coordenação pode ser protonado. Nos aquocomplexos a água coordenada pode ser desprotonada formando um hidroxocomplexo. Assim, os complexos $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$, $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{3+}$, $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{4+}$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$ tiveram seus pK_{a} s determinados de acordo com as seguintes equações:

Os pK_{a} s dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ e $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{3+}$ foram determinados espectrofotometricamente, uma vez que estes complexos apresentam espectros de absorção distintos na circunstância em que o *t*-bpe está ou não protonado. Já para os complexos $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$, $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{4+}$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$ os pK_{a} s foram determinados por titulação potenciométrica pois os espectros não apresentam uma diferença significativa em diferentes pHs.

pK_a do [Ru^{II}(NH₃)₅(*t*-bpeH)]³⁺

A determinação do pK_a do complexo [Ru^{II}(NH₃)₅(*t*-bpeH)]³⁺, proveniente da desprotonação do *t*-bpe (equação 13) foi primeiramente realizada por Lavallee e Fleischer¹⁰² e foi refeita para servir de controle para as demais determinações. Se o valor do pK_a encontrado for igual ao do obtido por Lavalle, o método aqui empregado é válido, podendo ser usado na determinação do pK_a de outro complexo, como foi feito na determinação do pK_a do *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]³⁺.

Na determinação do pK_a do [Ru^{II}(NH₃)₅(*t*-bpeH)]³⁺, foram preparadas 16 amostras contendo a mesma concentração do complexo de rutênio(II) (1,76.10⁻⁵ mol L⁻¹). Isto foi feito a partir de amostras de uma solução estoque aquosa do composto [Ru^{II}(NH₃)₅(*t*-bpe)]²⁺ na concentração de 3,52.10⁻⁵ mol L⁻¹, da qual alíquotas de 25,0 mL foram transferidas para balões volumétricos de 50,0 mL. A cada balão foram adicionados diferentes volumes de soluções de HCl ou de NaOH, calculados para ter a variação desejada nos valores de pH, NaCl, para manter a força iônica constante, e água para completar o volume do balão. Todas as medidas foram feitas cuidadosamente, mas de maneira rápida, uma vez que a solução descora ao passar do tempo.

Estão expostos na tabela 6 os volumes e as concentrações das soluções de HCl e NaOH utilizados para acertar o pH, bem como a força iônica final da solução das amostras ajustada com NaCl.

Tabela 6. Volumes e concentrações de HCl e NaOH utilizados nas amostras para volume final de 50,0 mL e concentração de $1,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$

Amostra	Volume (mL); concentração (mol L^{-1})	pH	Força iônica
1	4,0; HCl: 0,01	2,55	1 mol L^{-1}
2	1,6; HCl; 0,01	3,03	1 mol L^{-1}
3	8,0; HCl: 0,001	3,62	1 mol L^{-1}
4	5,0; HCl: 0,001	4,57	1 mol L^{-1}
5	3,7; HCl: 0,001	4,78	1 mol L^{-1}
6	2,0; HCl: 0,001	5,26	1 mol L^{-1}
7	10,0; HCl: 0,0001	5,37	1 mol L^{-1}
8	5,0; HCl: 0,0001	5,60	1 mol L^{-1}
9	0,8; NaOH: 0,001	5,96	1 mol L^{-1}
10	2,0; NaOH: 0,001	6,11	1 mol L^{-1}
11	3,0; NaOH: 0,001	6,33	1 mol L^{-1}
12	4,0; NaOH: 0,001	6,80	1 mol L^{-1}
13	6,0; NaOH: 0,001	7,27	1 mol L^{-1}
14	8,0; NaOH: 0,001	7,86	1 mol L^{-1}
15	10,0; NaOH: 0,001	8,31	1 mol L^{-1}
16	12,0; NaOH: 0,001	8,92	1 mol L^{-1}

A figura 34 apresenta os espectros dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})]^{2+}$ ($\lambda_{\text{máx.}} = 514 \text{ nm}$) e de sua forma protonada, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH}^+)]^{3+}$ ($\lambda_{\text{máx.}} = 574 \text{ nm}$), nos diferentes pHs.

Figura 34. Espectros do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ em diferentes pHs.

Para a determinação do pK_a do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$, foi utilizado o método gráfico ⁹⁷, lançando $\log A_{574}/A_{514}$ em função do pH, figura 35, sendo A_{574} e A_{514} , as absorbâncias nos comprimentos de onda na forma protonada e não protonada, respectivamente. O valor de pK_a obtido para o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ foi de 5,1 que é bem próximo ao encontrado na literatura ($5,0 \pm 0,1$) ¹⁰².

Figura 35. Gráfico de $\log A_{574}/A_{514}$ vs pH do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})]^{2+}$ para determinação do pK_a .

pK_a do $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$

O complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$ sofre desprotonação do *t*-bpe de acordo com a equação 14.

O pK_a do $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$ foi determinado por titulação potenciométrica. Para isto, foram preparados 10 mL de solução do composto na concentração de $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em ácido trifluoroacético $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ (para que o *t*-bpe ficasse protonado), com força iônica igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com KCl. Titulou-se esta solução com uma solução de NaOH $0,096 \text{ mol L}^{-1}$ com força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ também ajustada com KCl, evitando assim a variação desta.

Durante a titulação, anotou-se o pH da solução titulada a cada 0,05 mL de solução de NaOH $0,096 \text{ mol L}^{-1}$ adicionada. Com estes valores, pôde-se construir o gráfico de pH vs volume de solução de NaOH que está apresentado na figura 36. O primeiro ponto de equivalência é do ácido CF_3COOH , utilizado na titulação, e o segundo do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$. O volume de base utilizada na titulação foi de 6,7 mL, obtida pelo método da segunda derivada, figura 37. Conhecendo-se o volume gasto de solução de NaOH foi possível encontrar o pK_{a3} do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$ sendo de 3,6, que é obtido pela metade do volume de base gasto na titulação.

Figura 36. Gráfico de pH vs volume de solução de NaOH $0,096 \text{ mol L}^{-1}$ obtido na titulação potenciométrica do *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$.

Figura 37. Gráfico da segunda derivada, utilizada para obter o volume de NaOH 0,096 mol L⁻¹ gasto na titulação do *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₅(*t*-bpeH)]⁴⁺.

pK_a do *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]³⁺

O aquocomplexo *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]³⁺ pode possuir as seguintes constantes de equilíbrio:

Para encontrar a constante de equilíbrio envolvida no processo de desprotonação do ligante *t*-bpe, algumas analogias foram feitas, levando em conta que o *t*-bpe é semelhante às

piridinas. Como visto anteriormente, o pK_a do $[Ru^{II}(NH_3)_5(t-bpeH)]^{3+}$ é 5,1. Isto mostra que a desprotonação do *t*-bpe nos complexos de rutênio(II) fica, possivelmente, próxima a esta região, como pode ser o caso do $trans-[Ru^{II}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{3+}$ na equação (15). Os pK_a s de aquocomplexos de rutênio(II) são altos como, por exemplo, o do $[Ru^{II}(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ de $13,1 \pm 0,1$ e do $trans-[Ru^{II}(NH_3)_4(H_2O)(isn)]^{2+}$ de $11,7 \pm 0,1$ ¹²², mostrando que, provavelmente, o pK_{a2} da equação (19) também é alto. Sendo assim, não poderá existir a espécie $trans-[Ru^{II}(OH)(NH_3)_4(t-bpeH)]^{2+}$, ou seja, uma espécie com o *t*-bpe protonado juntamente com OH^- coordenado. Isto elimina a equação (20) e conseqüentemente a (21). Neste trabalho, será determinado somente o pK_a de desprotonação do *t*-bpe no complexo $trans-[Ru^{II}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{3+}$, pois não se pretende trabalhar em pHs muito altos.

Para a determinação do pK_a do $trans-[Ru^{II}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{3+}$, 11 amostras de composto $trans-[Ru^{II}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpe)](PF_6)_2$ foram preparadas com concentração de $3,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, a partir de uma solução estoque de $6,60 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, da qual alíquotas de 25,0 mL foram transferidas para balões volumétricos de 50,0 mL. Foram adicionados diferentes volumes de soluções de HCl ou NaOH para se obter uma variação de pH e, a força iônica final de 1 mol L^{-1} foi ajustada com KNO_3 . O volume do balão foi completado com água.

A tabela 7 apresenta o pH das amostras de $trans-[Ru^{II}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpe)]^{2+}$ na concentração de $3,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, acertados com soluções de HCl ou NaOH, e a força iônica das soluções.

Tabela 7. Volumes e concentrações de HCl e NaOH utilizados nas amostras para volume final de 50,0 mL e concentração de $3,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)](PF₆)₂

Amostra	Volume (mL); concentração (mol L ⁻¹)	pH	Força iônica
1	5,0; HCl: 1	0,84	1 mol L ⁻¹
2	1,3; HCl: 0,5	1,40	1 mol L ⁻¹
3	2,0; HCl: 0,1	2,11	1 mol L ⁻¹
4	5,0; HCl: 0,01	2,59	1 mol L ⁻¹
5	3,0; HCl: 0,01	2,95	1 mol L ⁻¹
6	1,0; HCl: 0,01	3,43	1 mol L ⁻¹
7	2,8; HCl: 0,001	4,00	1 mol L ⁻¹
8	3,2; HCl: 0,0001	5,12	1 mol L ⁻¹
9	0,9; HCl: 0,0001	6,03	1 mol L ⁻¹
10	1,0; NaOH: 0,001	7,21	1 mol L ⁻¹
11	7,5; NaOH: 0,001	8,31	1 mol L ⁻¹

A figura 38 apresenta os espectros do complexo *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)]²⁺ em diferentes pHs.

Figura 38. Espectros do complexo *trans*-[Ru^{II}(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)](PF₆)₂ em diferentes pHs.

Na determinação do pK_a do complexo $trans-[Ru^{II}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{3+}$, também utilizou-se o método gráfico ⁹⁷, lançando $\log A_{572}/A_{535}$ em função do pH, figura 39, sendo A_{572} e A_{510} , as absorvâncias nos comprimentos de onda na forma protonada e não protonada, respectivamente. O valor de pK_a obtido para o composto $[Ru^{II}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{3+}$ foi de 4,5.

Figura 39. Gráfico de $\log A_{535}/A_{572}$ vs pH do complexo $trans-[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{3+}$ para determinação do pK_a .

pK_a s do $trans-[Ru^{III}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{4+}$

Assim como visto anteriormente para o aquocomplexo $trans-[Ru^{II}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{3+}$ contendo o rutênio no estado de oxidação (II), o $trans-[Ru^{III}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{4+}$ (rutênio(III)) também pode possuir as seguintes constantes de equilíbrio:

Devido aos pK_a s de formação de hidroxocomplexos de rutênio(III) do tipo *trans*- $[Ru^{III}(NH_3)_4(H_2O)(L)]^{3+}$ ($L = NH_3, H_2O, 4\text{-pic}$) serem na região de 4 a 5^{104;122} foram realizadas duas titulações. A primeira iniciando-se com o *t-bpe* protonado, ou seja, na forma *trans*- $[Ru^{III}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{4+}$, e a segunda com o complexo desprotonado e na forma de hidroxio, *trans*- $[Ru^{III}(OH)(NH_3)_4(t-bpe)]^{2+}$.

Na primeira titulação, foram preparados 10 mL de solução do composto na concentração de $1,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em ácido trifluoroacético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (para que o *t-bpe* ficasse protonado), com força iônica igual a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ajustada com KNO_3 . Titulou-se esta solução com uma solução de NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ com força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ também ajustada com KNO_3 , evitando assim a variação desta.

No decorrer da titulação, anotou-se o pH da solução titulada a cada 0,05 mL de solução de NaOH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ adicionada. Com estes valores, pôde-se construir o gráfico de pH vs volume de solução de NaOH que está apresentado na figura 40. O primeiro ponto de equivalência é do ácido CF_3COOH , utilizado na titulação, e o segundo do complexo *trans*- $[Ru^{III}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{4+}$. O volume de base utilizada na titulação foi de 9,06 mL, obtida pelo método da segunda derivada, figura 41. Conhecendo-se o volume gasto de solução de NaOH foi possível encontrar o pK_a do complexo sendo de 2,8, que é obtido pela metade do volume de base gasto na titulação.

Figura 40. Gráfico de pH vs volume de solução de NaOH 0,15 mol L⁻¹ obtido na titulação potenciométrica do *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]⁴⁺.

Figura 41. Gráfico da segunda derivada, utilizada para obter o volume de NaOH 0,15 mol L⁻¹ gasto na titulação do *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]⁴⁺.

Na segunda titulação, preparou-se 10 mL de solução de *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)](PF₆)₃ na concentração de 1,63.10⁻³ mol L⁻¹ utilizando-se como solvente NaOH 0,05

mol L⁻¹. Ajustou-se a força iônica em 0,1 mol L⁻¹ com KNO₃ e o pH desta solução foi de 12,9. Neste pH a espécie predominante é *trans*-[Ru^{III}(OH)(NH₃)₄(*t*-bpe)]²⁺. Titulou-se esta solução com CF₃COOH 0,30 mol L⁻¹ com força iônica igual a 0,1 mol L⁻¹ ajustada também com KNO₃. Durante a titulação, anotou-se o pH da solução titulada a cada 0,05 mL de solução de CF₃COOH 0,50 mol L⁻¹ adicionada. Com estes valores, pôde-se construir o gráfico de pH vs volume de solução de CF₃COOH (figura 42). O primeiro ponto de equivalência é da base utilizado no preparo da solução, e o segundo do complexo *trans*-[Ru^{III}(OH)(NH₃)₄(*t*-bpe)]²⁺. O volume de base utilizado na titulação foi de 2,44 mL, obtida pela segunda derivada, figura 43. Conhecendo-se o volume gasto de solução de CF₃COOH foi possível encontrar o pK_b do complexo *trans*-[Ru^{III}(OH)(NH₃)₄(*t*-bpe)]²⁺ sendo de 9,22, que é obtido pela metade do volume de ácido gasto na titulação. Como pK_a + pK_b = 14,00, o valor de pK_a da reação é 4,8.

Como relatado anteriormente, o valor de pK_a de formação de aquocomplexos para vários compostos do tipo *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(H₂O)(L)]³⁺ está entre 4 e 5, como é o caso, por exemplo, do *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₅(H₂O)]³⁺ que é 4,1 e do *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(H₂O)(4-pic)]³⁺ que é 4,5¹⁰⁴. Sendo assim, o pK_{a2} encontrado na segunda titulação é do equilíbrio apresentado na equação (17).

Como o *t*-bpe no composto *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]⁴⁺, provavelmente, desprotona primeiro conforme indica a equação (16), a equação (22) é eliminada e, conseqüentemente a equação (23).

Pelo acima exposto, muito provavelmente os pK_{as} 2,8 e 4,8 se referem às equações (16) e (17), respectivamente.

Figura 42. Gráfico de pH vs volume de solução de CF_3COOH $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ obtido na titulação potenciométrica do $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{2+}$.

Figura 43. Gráfico da derivada, utilizada para obter o volume de CF_3COOH $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ gasto na titulação do $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{2+}$.

pK_a do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(t-bpeH)]⁴⁺

O complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(t-bpeH)]⁴⁺ teve seu pK_a determinado, pois também sofre desprotonação do *t*-bpe coordenado de acordo com a equação 18.

Para que o complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(t-bpe)](PF₆)₃ ficasse na forma protonada, ou seja, *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(t-bpeH)]⁴⁺, foi necessário solubilizá-lo em um mínimo possível de solução de HPF₆ 0,5 mol L⁻¹ a 40 °C. A solução foi deixada resfriar à temperatura ambiente e colocada em banho de gelo onde permaneceu por 2 horas, formando um precipitado. Este precipitado foi filtrado, lavado com solução de HPF₆ 0,5 mol L⁻¹ para evitar a desprotonação do *t*-bpe e secado sob vácuo. O mesmo procedimento não foi utilizado para protonar o [Ru^{III}(NH₃)₅(t-bpe)]³⁺ e o *trans*-[Ru^{III}(NH₃)₄(H₂O)(t-bpe)]³⁺, pois quando solubilizado em HPF₆ 0,5 mol L⁻¹ a 40 °C não precipitavam em banho de gelo.

Na titulação potenciométrica do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(t-bpeH)]⁴⁺, 10 mL de solução do composto na concentração de 1,15.10⁻³ mol L⁻¹ em água, foram titulados com NaOH ~0,01 mol L⁻¹, medindo-se o pH da solução a cada adição de 0,050 mL da solução de base. O gráfico pH vs volume de solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹ está apresentado na figura 44, sendo que o ponto de equivalência é o ponto de desprotonação do complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(t-bpeH)]⁴⁺. O volume de base utilizada na titulação foi de 3,3 mL, obtida pelo método da segunda derivada, figura 45. Conhecendo-se o volume gasto de solução de NaOH foi possível encontrar o pK_a do complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(t-bpeH)]⁴⁺ sendo de 2,3 ± 0,1. Este valor é obtido pela metade do volume gasto de solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹ da segunda curva de titulação, ou seja, o volume gasto para desprotonar o *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(t-bpeH)]⁴⁺.

Figura 44. Gráfico de pH vs volume de solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹ obtido na titulação potenciométrica do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpeH)]⁴⁺.

Figura 45. Gráfico da segunda derivada, utilizada para obter o volume de NaOH 0,01 mol L⁻¹ gasto na titulação do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpeH)]⁴⁺.

Os valores encontrados de pK_a para o *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno (*t*-bpe) coordenado nos complexos [Ru^{II}(NH₃)₅(*t*-bpeH)]³⁺, [Ru^{III}(NH₃)₅(*t*-bpeH)]⁴⁺, *trans*-

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{3+}$, $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{4+}$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$, bem como do $t\text{-bpeH}^+$ e de outros complexos, estão listados na tabela 8.

Tabela 8. Valores de pK_a dos complexos sintetizados, de alguns ligantes e de compostos já sintetizados

Ligante ou complexo	pK_a
$(t\text{-bpeH}_2)^{2+}$ ^{102, a}	$4,4 \pm 0,1$
$(t\text{-bpeH})^+$ ^{102, a}	$5,9 \pm 0,1$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ ^{102, a}	$5,0 \pm 0,1$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$	5,1
$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$	3,6
$\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{3+}$	4,5
$\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{4+}$	2,8
$\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$	2,3
Pirazina (pzH_2) ^{2+ 102, a}	$-5,8 \pm 0,1$
Pirazina (pzH) ^{102, a}	$0,6 \pm 0,2$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{3+}$ ^{102, a}	$2,6 \pm 0,1$
4,4'-bipiridina ($4,4'\text{-bipyH}_2$) ^{2+ 102, a}	$3,2 \pm 0,1$
4,4'-bipiridina ($4,4'\text{-bipyH}$) ^{102, a}	$4,9 \pm 0,1$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(4,4'\text{-bipyH})]^{3+}$ ^{102, a}	$4,4 \pm 0,1$
$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ ^{122, b}	$13,1 \pm 0,1$
$\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{isn})]^{2+}$ ^{122, b}	$11,7 \pm 0,1$
$\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})]^{3+}$	4,8
$\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(4\text{-pic})]^{3+}$ ^{104, b}	4,5
$[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ^{122, b}	4,1
$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ ^{141, b}	3,1

^a desprotonação do ligante; ^b desprotonação da água.

A variação na basicidade dos ligantes após a complexação reflete detalhes da densidade eletrônica no complexo. Isto é bem ilustrado por pentaaminas de rutênio(II) com ligantes N-heterocíclicos, como por exemplo pirazina ^{53;97;100;101}. O aumento da basicidade

deste ligante após a complexação é explicado pela retrodoação π do íon Ru(II) para a pirazina coordenada ^{100;101}.

Observa-se, no entanto, que o aumento da basicidade da pirazina nos complexos pentaaminorutênio(II) não é encontrada para os ligantes 4,4'-bipy e *t*-bpe coordenados. Os valores de pK_a para os complexos de 4,4'-bipy e *t*-bpe ficam abaixo dos valores de pK_a dos ligantes livres monoprotonados, indicando a ocorrência de uma polarização da densidade eletrônica pelo íon Ru(II) ¹⁰². A diferença na habilidade de complexos de 4,4'-bipiridina e *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno para deslocalizar a carga positiva, formada quando o ligante está protonado, em relação ao ligante livre é bem menor do que a diferença entre o complexo de pirazina e o ligante livre (pz). Os grupos piridina (em 4,4'-bipiridina) e vinilpiridina (em *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno) são, ambos, muito bons para deslocalização de carga, enquanto a pirazina é um agente deslocalizador muito fraco para a carga positiva ¹⁰².

A variação do estado de oxidação do rutênio nos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{3+}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{4+}$ reflete-se na variação do valor de pK_a dos compostos. O valor de pK_a do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{3+}$ é 2,5, enquanto o do $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{4+}$ é -0,8 ⁵³. O pK_a do complexo de rutênio(II) é maior devido a uma significativa “retro-doação” e por apresentar menor carga que rutênio(III). Esta variação no valor do pK_a também é observada entre os complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{t-bpeH})]^{3+}$ (pK_a 5,1) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{t-bpeH})]^{4+}$ (pK_a 3,6) e entre os aquocomplexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{t-bpeH})]^{3+}$ (pK_a 4,5) e *trans*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{t-bpeH})]^{4+}$ (pK_a 2,8), cujos complexos contendo o rutênio no estado de oxidação (III) possuem pK_a s menores do que os com estado de oxidação(II).

Um exemplo do efeito trans é a variação do pK_a da pirazina coordenada nos complexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{pzH})]^{3+}$ (L = NH₃, py, pz, pzH⁺) ⁹⁹⁻¹⁰¹. Nestes complexos, a acidez da pirazina coordenada aumenta com o aumento da acidez do ligante L em *trans* (*trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{pzH})(\text{pzH})]^{4+}$ > *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{pz})(\text{pzH})]^{4+}$ > *trans*-

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{pz})(\text{pzH})]^{4+} > \text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{py})(\text{pzH})]^{4+} > \text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{4+}$. Isto acontece devido ao aumento da capacidade π -aceitadora e diminuição da σ -doadora que ocorre com a diminuição da basicidade dos ligantes. Examinando os pK_a s dos complexos $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})]^{2+}$ (7,7), $\text{trans}-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{isn})]^{2+}$ (11,7) e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ (13,1), observa-se que o pK_a do complexo com o ligante CO é menor, sendo consistente com o relatado anteriormente, pois este ligante possui uma alta capacidade π -aceitadora e fraca σ -doadora comparada com a amônia e a isonicotinamida ¹⁰⁴.

A substituição de uma amônia em trans no complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ por um ligante NO^+ resulta em uma diminuição drástica do pK_a de 10 ordens de magnitude (13,1 para NH_3 e 3,1 para NO^+). Isto ocorre pois o nitrosil é considerado um fraco σ -doador e forte π -aceitador ¹⁰⁴. O complexo $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{pz})]^{3+}$ é um outro exemplo onde a forte influência do ligante NO se faz sentir sobre a acidez do ligante *trans* posicionado. Enquanto o pK_a do composto $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH}^+)]^{3+}$ é 2,6, nenhuma protonação foi verificada no complexo $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{pz})]^{3+}$ em HCl 2 mol L^{-1} ⁹. Esta diferença entre os valores de pK_a deve-se ao caráter de Ru(III) nos complexos em que o nitrosilo está presente. Comparando-se os pK_a s dos compostos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ (pK_a 5,1), $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$ (pK_a 3,6) e $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$ (pK_a 2,3) verifica-se que o complexo contendo NO possui seu pK_a mais próximo ao do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$ que possui o rutênio em seu estado de oxidação (III), reforçando ainda mais a presença de um caráter de Ru(III) nos nitrosilo complexos.

4. 6. Ressonância magnética nuclear

A figura 46 apresenta o espectro de ^1H RMN do ligante *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno em acetonitrila- d_3 . São observados no espectro dois duplos dubletos, sendo um em δ 8,61 e outro em δ 7,52. O duplo dubleto em δ 8,61 é atribuído aos hidrogênios mais próximos ao nitrogênio, uma vez que estes estão mais desprotegidos do que os outros. O outro duplo dubleto centralizado em δ 7,52 é associado aos hidrogênios mais distantes do nitrogênio (mais protegidos). Estes duplos dubletos apresentam constantes de acoplamento

de 1,80 Hz e 4,39 Hz que indicam acoplamento para e orto para sistemas conjugados com nitrogênio como heteroátomo. Um singlete em δ 7,42 também é observado, sendo este atribuído aos hidrogênios dos carbonos etilênicos, uma vez que são equivalentes.

Figura 46. Espectro de ^1H RMN do ligante *trans*-1,2-(4-piridil)etileno obtido em solução de acetonitrila- d_3 .

São observados no espectro de ^1H RMN do ligante 4-acetilpiridina em acetonitrila- d_3 (figura 47) dois duplos dubletos e um singlete com integração de 2:2:3. O duplo dublete em δ 8,76 é atribuído aos hidrogênios mais desprotegidos que estão próximos ao nitrogênio. O outro duplo dublete (δ 7,73) é correspondente aos outros dois hidrogênios que estão mais distantes do nitrogênio. Ambos duplos dubletos apresentam constantes de acoplamento iguais a 1,61 Hz e 4,40 Hz que correspondem a acoplamentos para e orto de sistemas conjugados com heteroátomo. O singlete em δ 2,59 é atribuído aos hidrogênios do grupo metila da 4-acetilpiridina.

Figura 47. Espectro de ^1H RMN do ligante 4-acetilpiridina obtido em acetonitrila- d_3 .

A figura 48 apresenta o espectro de ^1H RMN do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$. Observou-se no espectro do composto em D_2O dois dubletos, δ 8,55 (refentes aos hidrogênios mais desprotegidos) e δ 8,03 (atribuídos aos hidrogênios menos desprotegidos), e um singleto em δ 7,66 ¹⁴² que integram-se na proporção de 2:2:1. As constantes de acoplamento encontradas para os dubletos são 6,41 Hz, que indicam o acoplamento orto.

Figura 48. Espectro de ^1H RMN do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ em D_2O .

O espectro de ^1H RMN do compostos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em D_2O (figura 49) apresenta quatro dubletos e um duplo dubleto. O dubleto em δ 8,64, com constante de acoplamento igual a 6,01 Hz, é atribuído aos hidrogênios mais próximos do nitrogênio que faz ligação com o rutênio. O dubleto em δ 8,44, com constante de acoplamento igual a 6,39 Hz, refere-se aos hidrogênios mais próximos do nitrogênio sem a coordenação do rutênio. O dubleto em δ 8,03, com constante de acoplamento igual a 6,01 Hz, corresponde aos dois hidrogênios do anel mais distante do nitrogênio que se coordena ao rutênio uma vez que, pela constante de acoplamento pode-se concluir que se acoplam entre si. O outro dubleto em δ 7,96, com constante de acoplamento igual a 6,39 Hz é atribuído aos demais hidrogênios do anel, ou seja, aos hidrogênios mais distantes do nitrogênio sem coordenação. O duplo dubleto em δ 7,69 refere-se aos hidrogênios da dupla ligação, com constantes de acoplamento igual a 16,4 Hz que indica a estrutura *trans* do ligante *t-bpe* ⁹⁰.

Figura 49. Espectro de ^1H RMN do composto $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$ em D_2O .

O espectro de ressonância magnética nuclear do composto $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ em água deuterada está apresentado na figura 50 e pode-se verificar que o espectro não apresentou uma boa linha de base e definição pois o composto é pouco solúvel em água e insolúvel nos demais solventes (etanol, metanol, acetonitrila, acetona, clorofórmio e diclorometano). Pode-se observar nesta figura um conjunto de picos na região entre δ 7,25 e δ 8,75, indicativos dos hidrogênios aromáticos e etilênicos encontrados nos ligantes do complexo. Um sinal em δ 2,54 é atribuído, provavelmente, aos hidrogênios metilênicos do ligante 4-acetilpiridina. Em δ 4,70 pode-se observar um grande sinal atribuído à água existente no solvente deuterado.

Figura 50. Espectro de ^1H RMN do composto $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido em D_2O .

A figura 51 apresenta a estrutura proposta do $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)]^{5+}$ para melhor compreensão das atribuições dos sinais de ressonância magnética nuclear de ^1H .

Observam-se, na região entre δ 7,25 e δ 8,75 (figura 52), seis dubletos com integração de 2:2:4:2:2:2, totalizando 14 hidrogênios. O ligante *t*-bpe possui 10 hidrogênios, sendo que 5 destes são equivalentes. Sendo assim, é esperado que o espectro do complexo apresente 5 sinais referentes aos hidrogênios do ligante. Já o ligante 4-acetilpiridina tem 7 hidrogênios, sendo que destes, apenas 4 são aromáticos e 2 equivalentes. Na região de deslocamento químico de hidrogênios aromáticos é esperado que o espectro apresente 2 sinais para tal ligante. Portanto, são esperados 7 sinais para os hidrogênios dos ligantes na região entre δ 7,25 e δ 8,75, mas pode-se observar apenas 6 sinais. Fazendo-se a integração dos sinais, verificou-se que um deles (δ 8,33) apresenta o dobro de hidrogênio que os demais. Sendo assim, pode-se supor que este sinal representa, na verdade, 4 hidrogênios que possuem deslocamento químico iguais. Em uma tentativa, pode-se fazer as seguintes atribuições: o duplete em δ 8,67 corresponde (integração 2) aos

hidrogênios **a** e **a'** que estão mais desprotegidos que os outros, uma vez que está próximo do rutênio ligado ao nitrosilo. O duplete em δ 8,43 refere-se aos hidrogênios **b** e **b'** que estão mais desprotegidos que os demais (exceto os hidrogênios **a** e **a'**) uma vez que estão ligados a um nitrogênio ligado diretamente a um rutênio e se localizam em um anel ligado a uma carbonila. O sinal em δ 8,33 que se integra para 4 pode ser uma sobreposição dos sinais dos hidrogênios **c** e **c'** com **d** e **d'**. Esta sobreposição pode ocorrer, pois os hidrogênios **c** e **c'** estão próximos a um nitrogênio e os **d** e **d'** não estão próximos, mas em compensação estão próximos a um grupo carbonila que desprotege estes nitrogênios, deixando-os com deslocamento químico equivalentes aos **c** e **c'**. Já o sinal em δ 8,12 é atribuído aos hidrogênios **e** e **e'** que estão mais desprotegidos que os **f** e **f'** (δ 8,03), pois estão mais próximos do rutênio com NO coordenado. Por fim, quarteto deformado em δ 7,35 indica os hidrogênios ligados ao carbono do grupo metilênico.

Figura 51. Estrutura proposta para o $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)]^{5+}$

Figura 52. Espectro de ^1H RMN do composto $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido em D_2O expandido na região entre δ 7,25 e δ 8.75.

4. 7. Voltametria Cíclica

Nas medidas de voltametria cíclica empregou-se uma célula com 3 eletrodos sendo estes de de trabalho, de referência e auxiliar.

A figura 53 apresenta o ciclo voltamograma do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$. As medidas eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando-se como solvente solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 1,2. Neste pH o complexo se encontra protonado na forma de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$. Iniciou-se a varredura em -200 mV vs Ag/AgCl e, varrendo-se no sentido de potenciais positivos (até +400 mV vs Ag/AgCl), observou-se a presença de um pico anódico (**1a**) em +151 mV vs Ag/AgCl, que foi atribuído ao processo

Invertendo-se o sentido da varredura, indo para potenciais negativos (-500mV vs Ag/AgCl), observou-se um pico (**1c**) em +81 mV vs Ag/AgCl, o qual foi atribuído ao processo

Iniciando-se em +400 mV vs Ag/AgCl e indo até -200 mV vs Ag/AgCl, onde a varredura é invertida até +400 mV vs Ag/AgCl, obtém-se o mesmo voltamograma cíclico.

Figura 53. Voltamograma cíclico do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ ($1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), eletrólito de suporte solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$, pH 1,2, velocidade de 100 mV s^{-1} .

Para compostos do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{n+}$ ($\text{L} = \text{py-X}$), no intervalo de potencial estudado, espera-se que na voltametria cíclica apareça um par de picos reversível^{143;144} referente às reações:

O valor de ΔE calculado para o composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ foi de + 70 mV e está próximo de +59 mV. Foram realizadas ainda, varreduras em diferentes velocidades, figura 54, e observou-se que o valor de ΔE é independente da velocidade e que a relação I_{pc}/I_{pa} é 1, concordando com um processo reversível ¹⁴⁵. O valor de $E_{1/2}'$ vs Ag/AgCl para o processo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+/4+}$ é de +116 mV vs Ag/AgCl. Comparando este valor com o $E_{1/2}'$ dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ observa-se que o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{2+}$ possui maior valor de $E_{1/2}'$ que destes dois compostos (tabela 9). Considerando a troca de uma amônia no $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ou da água no $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ por um ligante insaturado L como as piridinas, observa-se nas $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{2+}$ (L = py-X) um aumento no valor de $E_{1/2}'$, tabela 9. Isto foi atribuído à habilidade π -aceitadora do ligante L. Os valores de $E_{1/2}'$ de $\text{Ru}^{2+/3+}$ nos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{3+/2+}$ são sensíveis à “retro-doação” do metal para o ligante, pois os elétrons nos orbitais π do metal estão envolvidos diretamente em uma reação redox. A “retro-doação” tende a estabilizar os orbitais π do metal e reduzir as repulsões inter-eletrônicas no íon metálico. Então, quanto mais forte a “retro-doação”, o estado de oxidação mais baixo, Ru(II), é estabilizado, relativamente, para Ru(III) ^{143;144}. Observando-se os dados da tabela 9, pode-se verificar que o valor de $E_{1/2}'$ do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+/2+}$ está entre os valores de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{3+/2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})]^{3+/2+}$, indicando que o $t\text{-bpeH}^+$ possui caráter σ -doador e π -aceitador intermediário entre py e isn.

Tabela 9. Valores de $E_{1/2}'$ para o par Ru(II)-Ru(III) em íons $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{3+/2+}$.

Ligante	$E_{1/2}'$ (mV) vs Ag/AgCl
NH_3 ^{144, a}	-171
H_2O ^{144, b}	-156
py ^{144, b}	+83
<i>t</i> -bpe ^c	+95
<i>t</i> -bpeH ⁺ ^d	+116
isn ^{143, b}	+153
4-acpy ^{144, b}	+170
Pz ^e	+270
pzH ⁺ ^{144, f}	+463

^a solução aquosa NaBF_4 0,1mol L⁻¹; ^b solução CF_3COOH 0,1mol L⁻¹ / CF_3COONa 0,1mol L⁻¹; ^c solução $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, pH 7,0; ^d $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 1,2; ^e solução aquosa NaCl 1 mol L⁻¹; ^f calculado a partir do pK_a para ficar protonado.

Figura 54. Voltamograma cíclico do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})](\text{PF}_6)_2$ ($1 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹), eletrólito de suporte solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$, pH 1,2, diferentes velocidades.

A voltametria cíclica do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})]^{2+}$ foi realizada em pH 7,0, onde o íon complexo está desprotonado, figura 55. Utilizou-se como solvente solução tampão

H₃PO₄/NaH₂PO₄. Iniciou-se a varredura em -300 mV *vs* Ag/AgCl e varreu-se até +500 mV *vs* Ag/AgCl. Observou-se a presença de um pico anódico (**1a**) em +126 mV *vs* Ag/AgCl. Esse processo foi atribuído à reação:

Inverteu-se a varredura e observou-se a presença de um pico catódico (**1c**) em +64 mV *vs* Ag/AgCl atribuído ao processo:

O valor de ΔE foi de +62 mV e está próximo de +59 mV. A relação I_{pc}/I_{pa} calculada foi 1, indicando um processo reversível ¹⁴⁵. O valor de $E_{1/2}'$ encontrado foi de +95 mV *vs* Ag/AgCl ficando, assim como o composto protonado, entre os valores de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{3+/2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})]^{3+/2+}$. Comparando-se o $E_{1/2}'$ do composto desprotonado, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})]^{3+/2+}$ (+95 mV) com o do protonado, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+/3+}$ (+121 mV), observa-se apenas uma pequena variação de +16 mV *vs* Ag/AgCl, indicando uma pequena influência da protonação do nitrogênio no *t*-bpe sobre o potencial. Pode-se confirmar que é uma pequena influência, pois ao se comparar os valores dos $E_{1/2}'$ dos compostos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+/2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{3+/4+}$ observa-se uma variação de +193 mV *vs* Ag/AgCl entre os compostos de pirazina protonado e desprotonado, devido à pirazina possuir uma comunicação eletrônica efetiva. Isto está de acordo com a variação do pK_a do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ (pK_a 5,0) e o do *t*-bpeH⁺ (pK_a 5,9 $\pm$ 0,1) que é pequena, indicando uma fraca comunicação entre os nitrogênios, enquanto que a variação do pK_a do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{3+}$ (pK_a 2,6 $\pm$ 0,1) e do pzH⁺ (pK_a 0,6 $\pm$ 0,2) é grande e indica uma efetiva comunicação eletrônica.

Figura 55. Voltamograma cíclico do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$ ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), eletrólito de suporte solução tampão $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, pH 7,0, diferentes velocidades.

O complexo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})]^{3+}$ apresentou, em pH 1, o voltamograma mostrado na figura 56. Neste estudo de voltametria cíclica, iniciou-se a varredura em -300 mV a uma velocidade de 100 mV s^{-1} em solução de HCl, pH 1 e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Seguiu-se a varredura no sentido de potenciais mais positivos até +500 mV e foi observada a presença de um pico anódico em +195 mV *vs* Ag/AgCl referente ao par Ru(II)-Ru(III). Após a inversão de potencial, varreu-se no sentido de potenciais mais negativos até -400 mV e observou-se a presença de um pico catódico em +134 mV *vs* Ag/AgCl (Ru(III)-Ru(II)). O ΔE é +61 mV *vs* Ag/AgCl, bem próximo a +59 mV *vs* Ag/AgCl e o valor de I_{pc}/I_{pa} é 1¹⁴⁵, o que indica ser um processo reversível. O valor de $E_{1/2}'$ para o par Ru(III)-Ru(II) é de +165 mV *vs* Ag/AgCl. Complexos do tipo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{L})]^{2+}$ apresentam dependência dos potenciais redox em função do pH (tabela 10). Isto acontece porque a água coordenada nestes aquocomplexos (sem NO ou CO) apresenta um pK_a em torno de 9 a 12 nos complexos de Ru(II)^{104;122} e ao redor de 4 para os complexos de Ru(III)^{104;141} (tabela 8). Portanto, dependendo do pH em que for realizada a voltametria cíclica, poderão ocorrer as seguintes reações:

Em pH 1,0 não ocorrem as reações das equações (34) e (35), pois o complexo formado na equação (32) $trans-[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{4+}$ não sofre a desprotonação da água em pH 1,0 devido seu pK_a ser de 4,8.

Assim, o valor de +165 mV vs Ag/AgCl para o complexo $trans-[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{3+}$ está entre os valores de $E_{1/2}$ de outros compostos do tipo $trans-[Ru(NH_3)_4(H_2O)(L)]^{2+}$ com ligantes insaturados (tabela 10) e especificamente entre os valores de py e isn assim como ocorre com o complexo $[Ru(NH_3)_5(t-bpe)](PF_6)_2$ em relação aos $[Ru(NH_3)_5(py)]^{2+}$ e $[Ru(NH_3)_5(isn)]^{2+}$.

Figura 56. Voltamograma cíclico do $trans-[Ru(NH_3)_4(H_2O)(t-bpe)]^{2+}$ (1.10^{-3} mol L⁻¹), em pH 1,0 (HCl), usando-se como eletrólito de suporte KCl, velocidade de 100 mV s⁻¹.

Tabela 10. Valores de $E_{1/2}'$ para o par Ru(II)-Ru(III) em íons *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(L)]^{3+/2+}

Ligante	$E_{1/2}'$ (mV) <i>vs</i> Ag/AgCl	pH
Cl ⁻ ^{109, a}	-172	2
NH ₃ ^{144, b}	-152	1
H ₂ O ^{109, c}	-142	~7
py ^{109, d}	+108	~3
py ^{129, e}	-150	9,0
<i>t</i> -bpeH ⁺ este trabalho	+165	1,0
isn ^{109, d}	+220	~3,0
4-acpy este trabalho	+247	1,2
4-acpy ^{129, f}	+239	1,0
4-acpy ^{129, e}	-50	9,0
acn ^{109, d}	+268	~3,0

^a solução CH₃SO₃Na, 0,3 mol L⁻¹; ^b solução CF₃COOH 0,1mol L⁻¹/CF₃COONa 0,1mol L⁻¹; ^c solução NaBF₄ 0,1 mol L⁻¹; ^d 0,2 mol L⁻¹ de NaCl em solução de HCl 0,001 mol L⁻¹; ^e solução tampão fosfato; ^f solução CF₃COOH.

Foi feita a voltametria cíclica do composto *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(H₂O)](PF₆)₂ em solução CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2. O voltamograma mostrado na figura 57 foi feito a uma velocidade de 100 mV s⁻¹ e apresenta um pico catódico em +212 mV *vs* Ag/AgCl e um pico anódico em +281 mV *vs* Ag/AgCl. Assim como no composto anteriormente discutido, o *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(H₂O)](PF₆)₂ apresenta um pico anódico atribuído à oxidação do Ru(II) a Ru(III) e um catódico correspondente ao processo Ru(III)-Ru(II). O valor de I_{pc}/I_{pa} é 1 e o valor de ΔE é de +69 mV *vs* Ag/AgCl, que indicam a presença de um processo reversível ¹⁴⁵. Para o processo Ru(II)/Ru(III) o valor de $E_{1/2}'$ é de +247 mV *vs* Ag/AgCl. Este valor está bem próximo ao valor encontrado para este complexo em trabalho anterior (+239 mV *vs* Ag/AgCl, pH 1,0) (tabela 10).

Figura 57. Voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(H₂O)]²⁺ (1.10^{-3} mol L⁻¹), em solução CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2, velocidade de 100 mV s⁻¹

A figura 58 apresenta o voltamograma do composto *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₂ em solução CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2, na concentração de 1.10^{-3} mol L⁻¹, portanto, com *t*-bpe protonado. As medidas foram realizadas em diferentes velocidades e tiveram início a 0 mV, varrendo-se no sentido de potenciais positivos até +700 mV, onde foi invertida a varredura e chegou-se, novamente, em 0 mV. O pico anódico, em +430 mV *vs* Ag/AgCl, é relacionado ao processo Ru(II)-Ru(III) e o pico catódico, em +360 mV *vs* Ag/AgCl, correspondente ao processo Ru(III)-Ru(II). O valor de I_{pc}/I_{pa} para o processo é 1 e o valor de ΔE é +70 mV, compatíveis com processos reversíveis¹⁴⁵. O $E_{1/2}'$ do composto é +395 mV *vs* Ag/AgCl e está de acordo com o valor de $E_{1/2}'$ de outros compostos como mostra a tabela 11, sendo pouco maior do que o $E_{1/2}'$ dos compostos *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(isn)]²⁺ e *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(py)]²⁺ ao contrário do que ocorre com o potencial de redução do [Ru(NH₃)₅(*t*-bpe)]²⁺ que fica entre os valores de [Ru(NH₃)₅(isn)]²⁺ e de [Ru(NH₃)₅(py)]²⁺ e com o do *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]³⁺ que também está entre os valores de *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(isn)]²⁺ e *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(py)]²⁺.

Figura 58. Voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)]²⁺ (1.10⁻³ mol L⁻¹), em solução de CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2, diferentes velocidades

Tabela 11. Valores de E_{1/2}' para o par Ru(II)/Ru(III) em complexos do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(L')]^{2+/3+}

L	L'	E _{1/2} ' mV vs Ag/AgCl
4-acpy	py	329 ^{100, a}
4-acpy	isn	387 ^{100, a}
4-acpy	<i>t</i> -bpe	395 ^{este trabalho, b}
4-acpy	pz	517 ^{100, a}
pz	isn	477 ^{100, a}
pz	py	427 ^{100, a}
pz	pz	642 ^{100, c}

^a solução CF₃COOH 0,1mol L⁻¹/CF₃COONa 0,1mol L⁻¹; ^b solução CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2; ^c solução aquosa NaCl 1 mol L⁻¹.

A figura 59 mostra o voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpeH)]⁴⁺ em solução CF₃COOH/CF₃COONa (0,1 mol/L), com pH 1,2. Iniciou-se a varredura em +550 mV e seguiu-se até -850 mV. Dois picos de redução ocorrem nesta região. Os picos **1c** (-170 mV vs Ag/AgCl) e **2c** (-640 mV vs Ag/AgCl) (figura 59) foram atribuídos ao

processo de redução $\{\text{RuNO}\}^{3+/2+}$ e $\{\text{RuNO}\}^{2+/+}$, respectivamente. Invertendo-se o potencial no sentido de potenciais positivos, observam-se os picos **1a** (-85 mV vs Ag/AgCl) (referente ao processo $\{\text{RuNO}\}^{2+/3+}$) e **3a** (+210 mV vs Ag/AgCl) (referente ao processo de oxidação do aquocomplexo formado). Para a investigação do processo $\{\text{RuNO}\}^{3+/2+}$, foi realizada a voltametria iniciando-se a varredura em +500 mV e varrendo-se até -350 mV (figura 60). Inverteu-se, então o potencial até +500 mV e não foi observado o pico **3a** o que sugere que **3a** depende de **2c**. Para melhor verificar a dependência do pico **3a** ao processo $\{\text{RuNO}\}^{2+/3+}$ foi feita a eletrólise do composto em -320 mV vs Ag/AgCl. Para isso utilizou-se o eletrodo de carbono vítreo e sem agitação foi feita a eletrólise (30 minutos) seguida da voltametria cíclica (figura 61). Pode-se observar no voltamograma cíclico do experimento, que há a formação do pico anódico **3a** e do pico catódico **3c** indicando que o processo de formação do aquocomplexo depende, também, da espécie formada no processo que ocorre em -170 mV vs Ag/AgCl. A figura 62 apresenta o 1º e o 10º ciclos da voltametria do *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$. No 1º ciclo não é observado o pico catódico **3c** (+140 mV). Já no 10º ciclo é possível observar este pico referente ao processo Ru(III)-Ru(II) do composto formado da reação acoplada, que é dependente tanto do processo que ocorre em -640 mV vs Ag/AgCl quanto do que ocorre em -170 mV vs Ag/AgCl. Assim, a análise das figuras 59, 61 e 62 indica que o processo de aquação do NO é dependente de **1c** e **2c** e que, provavelmente, no caso de **1c**, a saída é lenta. O valor do potencial catódico (E_c) para a redução $\{\text{RuNO}\}^{3+/2+}$ é de -170 mV vs Ag/AgCl. Este valor está próximo aos valores de E_c $\{\text{RuNO}\}^{3+/2+}$ encontrados para os complexos do tipo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{3+}$ como é observado na tabela 12. O $E_{1/2}'$ para os picos **3a** e **3c** é +175 mV vs Ag/AgCl. Este valor está próximo ao valor do $E_{1/2}'$ do aquocomplexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})]^{2+}$ (+165 mV vs Ag/AgCl). Com base neste dado, levando-se em consideração que os experimentos foram feitos em diferentes eletrólitos de suporte e baseando-se em outros trabalhos⁹, pode-se inferir que um possível mecanismo para o *trans*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$ ($E_{1/2}' = +165$ mV vs Ag/AgCl) seja o apresentado no esquema 2 abaixo:

Esquema 2. Reações do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpeH)]^{4+}$ durante o processo eletroquímico

Figura 59. Voltamograma cíclico do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ ($1 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹), em solução CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2, velocidade de 100 mV s⁻¹

Figura 60. Voltamograma cíclico do $trans\text{-}[Ru(NO)(NH_3)_4(t\text{-}bpe)]^{3+}$ ($1 \cdot 10^{-3}$ mol L $^{-1}$) em solução CF $_3$ COOH/CF $_3$ COONa pH 1,2, diferentes velocidades.

Figura 61. Voltamograma cíclico do $trans\text{-}[Ru(NO)(NH_3)_4(t\text{-}bpe)]^{3+}$ ($1 \cdot 10^{-3}$ mol L $^{-1}$) em solução CF $_3$ COOH/CF $_3$ COONa pH 1,2, depois de realizada a eletrólise em -320 mV vs Ag/AgCl

Figura 62. Voltamograma cíclico do $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$ a $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 1,2, velocidade de 100 mV s^{-1} (1º e 10º ciclo)

Tabela 12. Valores de E_c para o par $\{\text{RuNO}\}^{2+/3+}$ em íons $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{3+}$

Ligante	$E_{1/2}$ para o par $\text{NO}^{0/+}$ (mV vs Ag/AgCl)
pz ^{9, a}	-110
nic ^{9, a}	-150
isn ^{9, a}	-170
$t\text{-bpeH}^+$ ^b	-170
py ^{9, a}	-210

^a solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 4; ^b solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 1,2

Para verificar a existência do pico de oxidação do par $\{\text{RuNO}\}^{+/2+}$, foi realizada a voltametria de pulso diferencial para o composto $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (figura 63). As medidas foram realizadas em solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ (0,1 mol/L), com pH 1,2. Iniciando-se a varredura em +500 mV e varrendo-se até -800 mV, pode-se observar os mesmos picos encontrados nos voltamogramas anteriores, ou seja, o **1c** é referente ao processo $\{\text{RuNO}\}^{3+/2+}$ e o **2c** ao processo $\{\text{RuNO}\}^{2+/+}$. Quando se inicia a varredura em -800 mV e varre-se até 500 mV, pode-se observar a presença de um pico que não era notado em -600 mV vs Ag/AgCl. Por se tratar de uma técnica mais sensível, a

voltametria de pulso diferencial consegue captar o pico de oxidação **2a** referente ao processo $\{\text{RuNO}\}^{+/2+}$. Os picos **1a** e **3a** também foram observados na voltametria cíclica do composto, sendo o **1a** a oxidação $\{\text{RuNO}\}^{2+/3+}$ e o **3a** a oxidação do Ru(II) a Ru(III) formado a partir da reação química que é dependente do pico em -690 mV vs Ag/AgCl.

Figura 63. Voltamograma de pulso diferencial do $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$ a 1.10^{-3} mol L^{-1} , em solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$, pH 1,2, usando-se como eletrólito de suporte KCl, velocidade de 100 mV s^{-1} . (1º e 10º ciclo).

O voltamograma cíclico do composto $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 64) foi feito a 100 mV s^{-1} em solução ácido trifluoroacético/trifluoroacetato pH 1,2, na concentração de 1.10^{-3} mol L^{-1} do composto. Iniciou-se a varredura em 0 mV e varreu-se até +1000mV. Neste potencial, a varredura foi invertida e varreu-se até -1000 mV onde foi novamente invertida varrendo-se até 0 mV. Cinco picos são observados no voltamograma do composto sendo 3 catódicos **1c** (-188 mV vs Ag/AgCl), **2c** (-650 mV vs Ag/AgCl) e **4c** (-364 mV vs Ag/AgCl) e 2 anódicos **1a** (+108 mV vs Ag/AgCl) e **4a** (+430 mV vs Ag/AgCl). O par de picos **4a** (+430 mV vs Ag/AgCl) e **4c** (-364 mV vs Ag/AgCl) corresponde ao processo de oxidação/redução, Ru(II)-Ru(III), do grupo $[(t\text{-bpe})\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(4\text{-acpy})]$, possuindo um $E_{1/2}'$ igual a +397 mV vs Ag/AgCl.

Para melhor verificar o processo, foi realizada a voltametria na região de 0 mV a +700 mV em diferentes velocidades (figura 65). O valor de I_{pc}/I_{pa} foi 1, independente da velocidade, e ΔE igual a +66 mV *vs* Ag/AgCl podendo então, considerar este processo reversível¹⁴⁵. O valor de $E_{1/2}'$ igual a +397 mV *vs* Ag/AgCl é praticamente igual ao do mononuclear *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₂ (+395 mV *vs* Ag/AgCl) no mesmo pH. O pico **1a** (-108 mV *vs* Ag/AgCl) é atribuído ao processo oxidativo {RuNO}^{2+/3+} e o **1c** (-188 mV *vs* Ag/AgCl) é atribuído ao processo redutivo {RuNO}^{3+/2+} e são próximos aos valores encontrados no composto mononuclear *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)]³⁺ em que o pico do processo oxidativo {RuNO}^{2+/3+} está em -85 mV *vs* Ag/AgCl e o pico redutivo {RuNO}^{3+/2+} está em -170 mV *vs* Ag/AgCl. O pico **2c** (-650 mV *vs* Ag/AgCl) é referente ao processo de redução {RuNO}^{2+/+}, como também ocorre no mononuclear *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O (-640 mV *vs* Ag/AgCl). Assim como o composto mononuclear, o binuclear sofre aquação do NO e forma o [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)*trans*-Ru(NH₃)₄(H₂O)]⁵⁺. Isto pode ser observado quando é feita a voltametria cíclica em vários ciclos (figura 66). No primeiro ciclo não é possível observar a formação da espécie aquo, mas já no segundo ciclo um pico anódico (**3a**) em +184 mV é notado, sendo que este é o pico de oxidação do Ru(II) a Ru(III) da espécie formada. O pico catódico (**3c**) conseqüentemente também é observado em +113 mV *vs* Ag/AgCl. O $E_{1/2}'$ portanto é igual a +149 mV *vs* Ag/AgCl, próximo ao valor do encontrado para o aquocomplexo mononuclear *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]³⁺ ($E_{1/2}'$ = +165 mV *vs* Ag/AgCl).

Figura 64. Voltamograma cíclico do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), em solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 1,22, velocidade de 100 mV s^{-1} .

Figura 65. Voltamograma cíclico do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), em solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 1,2, diferentes velocidades

Figura 66. Voltamograma cíclico do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), em tampão $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 1,2, velocidade de 100 mV s^{-1} (1º e 2º ciclos).

Assim como para o composto $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})](\text{PF}_6)_3$, foi realizada a voltametria de pulso diferencial para o composto $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (figura 67). As medidas foram realizadas em solução tampão $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ (0,1 mol/L), com pH 1,2. Varrendo-se no intervalo de -800 a +800 mV pode-se observar os mesmos picos encontrados nos voltamogramas anteriores, ou seja, o **4c**, referente ao processo redutivo $\text{Ru(III)}\text{-Ru(II)}$, o **1c** ao processo $\{\text{RuNO}\}^{3+/2+}$ e o **2c** ao processo $\{\text{RuNO}\}^{2+/+}$. Ao se iniciar a varredura anódica em -800 mV pode-se observar a presença de um pico (**2a**) que, também não era notado em, aproximadamente, -650 mV. Este pico refere-se ao processo de oxidação $\{\text{RuNO}\}^{+/2+}$. O pico **1a** atribui-se a oxidação do $\{\text{RuNO}\}^{2+/3+}$, o **3a** a oxidação do Ru(II) a Ru(III) do aquocomplexo formado e o **4a** à oxidação do rutênio do grupo $[t\text{-bpe-Ru}(\text{NH}_3)_4\text{-4-acpy}]$. O esquema 3 apresenta as equações das reações que ocorrem durante o processo eletroquímico do composto $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

L = *trans*-(4-acpy)(NH₃)₄

Esquema 3. Reações do $[trans\text{-}Ru(4\text{-acpy})(NH_3)_4(t\text{-}bpe)trans\text{-}Ru(NO)(NH_3)_4]^{5+}$ durante o processo eletroquímico.

Figura 67. Voltamograma de pulso diferencial do $[trans\text{-}Ru(4\text{-acpy})(NH_3)_4(t\text{-}bpe)trans\text{-}Ru(NO)(NH_3)_4]Cl_5 \cdot 2H_2O$ ($1 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹), em solução CF₃COOH/CF₃COONa, pH 1,2.

Vários estudos têm sido realizados sobre a influência do ligante em *trans* ao nitrosilo, usando como base a frequência de estiramento ν_{NO} . Uma interpretação do efeito é que o ν_{NO} diminui com a diminuição da habilidade π -aceitadora do ligante *trans* ao NO.

De acordo com alguns valores de ν_{NO} mostrado na tabela 13, a ordem de aumento na habilidade π -doadora é: pirazina < nicotinamida < isonicotinamida < piridina < imidazol ~ L-histidina < H_2O ~ NH_3 ^{9;61}.

Tfouni *et al* ⁹ traçaram um gráfico, figura 68, de ν_{NO} vs potencial de redução $E\{\text{RuNO}\}^{3+/2+}$ para uma série de complexos contendo o ligante nitrosilo. Neste gráfico, pode-se verificar que o ligante *t*-bpe se enquadra na correlação apesar das diferenças nas condições experimentais. Sendo assim, este ligante deve ter um efeito trans ao NO muito parecido com o dos ligantes py e isn, ou seja, deve possuir uma habilidade σ -doadora e π -aceitadora muito semelhante à destes ligantes.

Tabela 13. Dados de estiramento da ligação NO e de potencial de redução $E\{\text{RuNO}\}^{3+/2+}$ de alguns nitrosilo complexos.

Compostos	$\nu(\text{NO})$ (cm^{-1})	$E_c \{\text{RuNO}\}^{3+/2+}$ mV vs Ag/AgCl
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (pz)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1942 ^a	-110 ^c
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (nic)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1940 ^a	-150 ^c
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (<i>t</i> -bpe)](PF ₆) ₃ •H ₂ O	1935 ^a	-170 ^d
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (4-pic)](BF ₄) ₃ ¹²³	1934 ^a	-230 ^d
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (py)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1931 ^a	-210 ^c
[<i>trans</i> -Ru(4-acpy)(NH ₃) ₄ (μ - <i>t</i> -bpe) <i>trans</i> -Ru(NO)(NH ₃) ₄]Cl ₅ •2H ₂ O	1925 ^a	-188 ^d
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (isn)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1933 ^a	-170 ^c
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (H ₂ O)](BF ₄) ₃ ¹²⁴	1912 ^a	-370 ^c
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (L-hist)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1921 ^a	-330 ^c
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (imC)]Cl ₃ ¹²⁵	1913 ^a	-520 ^e
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (imN)](BF ₄) ₃ ⁶¹	1923 ^a	-338 ^c
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (4-Clpy)](BF ₄) ₃ ^a	1928 ^a	-220 ^e

^a espectro obtido em pastilha de KBr; ^b espectro obtido em água; ^c em solução CF₃COOH/CF₃COONa pH 4,0; ^d em solução CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2; ^e solução CF₃COONa pH 5,0.

Figura 68. Gráfico de νNO vs potencial de redução, $E_c\{\text{RuNO}\}^{3+/2+}$, de alguns nitrosilo complexos do tipo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{n+}$.

4. 8. Experimentos fotoquímicos

Devido a problemas com a fonte geradora de nossa bancada de fotoquímica, os trabalhos não puderam ser completados em tempo hábil

As fotólises do $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram realizadas em pH 1,2 (solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 1,2) e pH 7,0 (acertado com NaOH) em dois comprimentos de onda de irradiação (λ_{irr}): 313 nm e 366 nm. Estes pHs foram escolhidos, pois o composto $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em pH 1,2 apresenta o $t\text{-bpe}$ protonado e em pH 7,0 este não se apresenta protonado. As variações espectrais na região do Uv-visível e do infravermelho ocorridas durante as fotólises estão apresentados nas figuras de 69 a 76. Foram realizados testes preliminares com o composto $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e acompanhados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (figuras 78 a 80).

Irradiação em 313 nm

Uma solução de concentração $3,16 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$ em ácido trifluoroacético/acetato pH 1,2 foi colocada em cela de quartzo com caminho óptico de 1 cm e irradiada em 313 nm a 25 °C. Foram registrados os espectros de absorção na região do Uv-visível no decorrer do tempo da irradiação e estes espectros estão apresentados na figura 69. Para averiguar se a mudança dos espectros eram devidos à irradiação com luz, uma alíquota da mesma solução foi colocada em cela de quartzo com caminho óptico de 1 cm e não foi irradiada (branco). Os seus espectros não apresentaram mudança, indicando que o produto formado é resultante da irradiação do compostos. As alterações espectroscópicas são semelhantes às observadas para outros $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{3+}$ ($\text{L} = \text{py-X}$)⁹.

Figura 69. Alteração espectroscópica do $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$ durante a irradiação em 313 nm em solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 1,2.

Os aminocomplexos de rutênio contendo o ligante NO do tipo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{3+}$ ($\text{L} = \text{py}$, 4-pic, pz, 4-acpy, L-hist, imN, nic, isn, $\text{P}(\text{OEt})_3$) quando irradiados na região da banda que envolve a TCML, sofrem aquação segundo a equação:

pode-se dizer que ocorre a aquação formado o $trans-[Ru^{III}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{4+}$ pois não há o aparecimento de banda de TCML de $trans-[Ru^{II}(NH_3)_4(H_2O)(t-bpeH)]^{3+}$.

Para verificar a saída de NO do complexo $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpeH)]^{4+}$ quando irradiado em 313 nm, foi preparada uma solução de concentração $\sim 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução de CF_3COOH/CF_3COONa pH 1,2. Cerca de 1 mL desta solução foi colocada em janela de fluoreto de cálcio e submetida a irradiação de luz de comprimento de onda de 313 nm. Os espectros foram sendo obtidos no decorrer do tempo da reação fotoquímica (figura 70) e pode-se perceber a diminuição da banda referente ao νNO , indicando a saída do NO coordenado ao rutênio.

Figura 70. Alteração espectroscópica da banda νNO na região do infravermelho do $trans-[Ru(NO)(NH_3)_4(t-bpe)]^{3+}$ durante a irradiação em 313 nm em solução CF_3COOH/CF_3COONa pH 1,2.

Baseando-se nos estudos já realizados com aminas de rutênio contendo o ligante NO e nas alterações dos espectros de absorção na região do Uv-visível (diminuição da banda em 322 nm e aumento da banda em 374 nm indicando a formação de outra espécie) e do infravermelho (diminuição da banda de νNO), pode-se supor a seguinte reação fotoquímica:

que também é observada quando o ligante em posição trans ao NO é L = py, 4-pic, pz, 4-acpy, L-hist, imN, nic, isn, P(OEt)₃^{9;11}.

O mesmo procedimento foi realizado para o complexo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)]³⁺ em pH 7,00. Os espectros de absorção na região do Uv-visível e do infravermelho estão apresentam-se nas figuras 71 e 72, respectivamente, e foram coletados com o decorrer da irradiação em 313 nm.

Figura 71. Alteração espectroscópica do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)]³⁺ durante a irradiação em 313 nm em pH 7,00 acertados com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹.

Figura 72. Alteração espectroscópica da banda νNO na região do infravermelho do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)]³⁺ durante a irradiação em 313 nm em pH 7,00 acertado com solução NaOH.

Como anteriormente, ocorre a liberação de NO, mas neste caso, devido ao pH em que é realizada a fotólise, o produto da fotorreação é o *trans*-[Ru(OH)(NH₃)₄(*t*-bpe)]²⁺ segundo as reações:

Irradiação em 366 nm

As irradiações em 366 nm foram realizadas, também, em pHs 1,22 e 7,00. Os métodos foram os mesmos utilizados na irradiação em 313 nm. As figuras 73 e 74 apresentam, respectivamente, as alterações dos espectros de absorção na região do Uv-visível e do infravermelho do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpeH)]⁴⁺ em pH 1,2. Os produtos da fotólise neste comprimento de onda são os mesmos que os obtidos em 313 nm.

As alterações espectrais na região do Uv-visível e do infravermelho do *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)]³⁺ em pH 7,00 estão apresentados nas figuras 75 e 76, respectivamente. O produto obtido na fotólise deve também, ser o mesmo que o obtido na irradiação em 313 nm em pH 7,00, ou seja, o hidroxio complexo.

Figura 73. Alteração espectroscópica do $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$ durante a irradiação em 366 nm em solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 1,2.

Figura 74. Alteração espectroscópica da banda νNO na região do infravermelho do $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$ durante a irradiação em 366 nm em solução $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CF}_3\text{COONa}$ pH 1,2.

Figura 75. Alteração espectroscópica do $\text{trans-[Ru(NO)(NH}_3)_4(t\text{-bpe)]}^{3+}$ durante a irradiação em 366 nm em pH 7,0 acertados com solução de NaOH 0,01 mol L^{-1} .

Figura 76. Alteração espectroscópica da banda νNO na região do infravermelho do $\text{trans-[Ru(NO)(NH}_3)_4(t\text{-bpe)]}^{3+}$ durante a irradiação em 366 nm em pH 7,0 acertado com solução NaOH 0,01 mol L^{-1} .

A irradiação do $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$ promove a liberação do NO e com isso a diminuição da banda em 322 nm e o aumento da banda em 374 nm, a qual foi monitorada para o cálculo do rendimento quântico

Como mencionado anteriormente, o ligante $trans\text{-}1,2\text{-bis}(4\text{-piridil})\text{etileno}$ pode reagir fotoquimicamente e isomerizar-se⁸⁴⁻⁸⁷. Este processo de isomerização fotoquímica ocorre devido a uma transferência de energia “não-vertical” e um intermediário tripleto distorcido, 3p . A geometria distorcida existe na ligação C=C em $^3p^*$ ^{91;92}.

O tripleto é acessível por transferência de energia inter e intramolecular, pelo efeito do átomo pesado e pela coordenação dos átomos metálicos nos complexos⁹¹. No $fac\text{-}[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO}_3)(\text{py-CH}_2\text{-NH-C(O)-(trans-estilbeno))}]^+$ e em uma série de complexos relatados, a transição de transferência de carga metal-ligante $\text{Re}^I \rightarrow \text{bpy}$ quando excitada, resulta em transferência de energia para um estado $^3\pi\pi^*$ (transóide, $^3t^*$) que está em competição com o decaimento do estado excitado TCML. A transferência de energia $\text{TCML} \rightarrow ^3t^*$ é seguida pela conversão reversível para o tripleto perpendicular $^3p^*$, e seu decaimento resulta em isomerização trans-cis do ligante⁹¹. Para esclarecer melhor este sistema, a figura 77 apresenta o diagrama simplificado de energia proposto para o $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO}_3)(\text{NN})(t\text{-bpe})]^+$ onde NN é um ligante polipiridínico⁹².

Figura 77. Diagrama de energia simplificado proposto para o $fac\text{-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{NN})(\text{L})]^+$ ⁹².

Nenhuma reação foi observada no complexo bimetalico [(phen)(Re(CO)₃(*t*-bpe)Os(trpy)(bpy)]²⁺ ¹⁴⁶. A ausência de isomerização é atribuída à presença de um estado TCML baixo do ósmio que suprime a reação. Pela mesma razão a isomerização do ligante é inibida no [(phen)Re(CO)₃(*t*-bpe)Fe(CN)₅]²⁻ devido à baixa TCML_{Fe→*t*-bpe} ⁹².

Os complexos contendo Ru-*t*-bpe, apresentam o estado excitado TCML baixo, que suprime a reação química, ou seja, a energia de seu estado TCML não é adequada para promover a isomerização trans-cis em Ru-*t*-bpe ¹⁴⁶.

Rendimento quântico

O composto *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O em solução CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2, ou seja, o íon *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpeH)]⁴⁺, apresenta absorvidade molar em 374 nm de 1,04.10³ mol L⁻¹ cm⁻¹ e o *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]⁴⁺ em solução CF₃COOH/CF₃COONa pH 1,2 apresenta absorvidade molar em 374 nm de 6,5.10³ mol L⁻¹ cm⁻¹. Em pH 7,0, o *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O apresentou em 374 nm absorvidade molar 2,13.10³ mol L⁻¹ cm⁻¹, enquanto o o *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpe)](PF₆)₃ de 5,95.10³ mol L⁻¹ cm⁻¹. Estas diferenças de absorvidades foram utilizadas para calcular os rendimentos quânticos realizados em ambos pHs.

Devido ao aparecimento do ombro em 374 nm, referente ao *trans*-[Ru(NH₃)₄(H₂O)(*t*-bpeH)]⁴⁺ e ao *trans*-[Ru(NH₃)₄(OH)(*t*-bpe)]²⁺ foi possível calcular o rendimento quântico nos pHs e nos comprimentos de onda irradiados. A tabela 14 apresenta o rendimento quântico da fotorreação de liberação de NO e concomitante formação de Ru(III), determinado por mudanças no espectro de soluções aquosas de compostos do tipo *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(L)]³⁺ (L = py-X), quando irradiados com luz de 300 a 370 nm.

Tabela 14. Rendimentos quânticos para fotólises de *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(L)]³⁺ em solução aquosa¹¹.

L	λ_{irr} (nm)	pH	$\Phi_{\text{Ru(III)}}$
<i>t</i> -bpeH ⁺	313	1,2	0,10 ± 0,01
	366	1,2	0,04 ± 0,01
<i>t</i> -bpe	313	7,0	0,12 ± 0,01
	366	7,0	0,04 ± 0,01
4-pic	310	2,0	0,06 ± 0,01
	330	2,0	0,08 ± 0,01
	330	6,0	0,40 ± 0,01
	370	2,0	0,04 ± 0,01
imN	313	2,13	0,042 ± 0,002
	313	4,32	0,079 ± 0,003
	330	2,13	0,042 ± 0,002
	370	2,13	0,017 ± 0,003
Py	310	3,0	0,017 ± 0,01
	330	3,0	0,11 ± 0,01
	330	6,4	0,18 ± 0,01
	370	4,5	0,07 ± 0,02
Pz	313	2,13	0,13 ± 0,03
	313	4,32	0,23 ± 0,03
	370	4,5	0,07 ± 0,02
Isn	310	3,0	0,04 ± 0,01
	330	3,0	0,05 ± 0,01
	330	4,95	0,07 ± 0,01
	370	3,0	<0,01
P(OEt) ₃	310	2,0	0,30 ± 0,05

Pode-se afirmar, pelos valores observados na tabela 14, que o ligante posicionado em *trans* ao NO é responsável pela variação do rendimento quântico da reação. Pequenos valores de rendimentos quânticos são encontrados para complexos que possuem L como

um forte σ -doador como, por exemplo, imN, enquanto maiores $\Phi_{\text{Ru(III)}}$ são encontrados quando L é um forte π -aceitador como P(OEt)₃. Maiores rendimentos quânticos também são encontrados em pHs maiores devido, os quais foram atribuídos a formação de hidroxocomplexo^{9;11} conforme as reações:

Os rendimentos quânticos encontrados para $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{3+}$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpeH})]^{4+}$, tanto em 313 nm quanto em 366 nm, são semelhantes aos de outros compostos do tipo $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{py-X})]^{3+}$ ^{9;11}. Os rendimentos quânticos em 313 nm em pH 1,2 e 7,0 foram de $0,10 \pm 0,01$ e $7,0$ de $0,12 \pm 0,01$, respectivamente. Como mencionado anteriormente, é de se esperar que o rendimento quântico em pH mais básico seja maior do que o rendimento quântico em pH ácido. Mas isto não pode ser levado em consideração para o $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, pois este composto apresenta, dependendo do pH, duas formas: em pH 7,0 o $t\text{-bpe}$ está desprotonado e em pH 1,2 o $t\text{-bpe}$ está protonado. Como em última análise, são compostos cujos ligantes são diferentes, embora bastante semelhantes, uma comparação entre esses rendimentos quânticos em diferentes pHs não é muito válida. Note-se que os rendimentos quânticos em 366 nm em pH 1,2 e em pH 7,0 são iguais.

$[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$

Devido à ocorrência de problemas com a fonte geradora de alta voltagem de nossa bancada de fotoquímica, o composto $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ foi irradiado com luz de mercúrio sem filtro (que engloba vários comprimentos de onda) e em 254 nm (único filtro existente em nosso laboratório que se encaixa no local do filtro óptico desta luz). O comprimento de onda de 519 nm foi escolhido, pois é o filtro com maior comprimento de onda de nosso laboratório e está na

região do visível, sendo útil para irradiar o composto $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ que apresenta uma banda intensa em 570 nm que se estende até 470 nm como se pode ver em seu espectro de absorção na região do Uv-visível apresentado na figura 32. As fotólises foram acompanhadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e os espectros estão mostrados nas figuras 78 (luz de mercúrio sem filtro), 79 (254 nm) e 80 (519 nm). Em todas as fotólises observou-se a diminuição do pico referente ao estiramento νNO indicando a liberação do NO coordenado. Pode-se assim supor que o produto da reação fotoquímica deve ser $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(trans\text{-Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4)]^{5+}$. Um dado muito promissor é a diminuição da banda de νNO no composto binuclear que foi irradiado na região do visível. Esta liberação de NO deve ser provocada por uma transferência eletrônica ou de energia, uma vez que o responsável por esta banda na região do visível é o grupo $trans\text{-}[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]^{2+}$. Este teste nos entusiasmou bastante, pois o objetivo da síntese do composto binuclear é conseguir a liberação de NO em maiores comprimentos de onda, com importância em terapia fotodinâmica. Como anteriormente mencionado, os compostos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})_2]^{5+}$ e $[(\text{Me}_2\text{bpb})\text{Ru}(\text{NO})(\text{Resf})]$ quando irradiados na região do visível, também, liberam NO. Mas o que muito nos motiva no complexo do tipo $[trans\text{-Ru}(\text{L}')(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-L}'')(trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ é que, como mencionado anteriormente, a constante de velocidade de liberação de óxido nítrico depende do ligante em trans ao NO. Sendo assim, pode-se variar o ligante L' e obter bandas de absorção em diferentes comprimentos de onda ou trocar L'' por um ligante com uma comunicação eletrônica efetiva, como por exemplo a pirazina, ou um ligante sem comunicação eletrônica como o 1,2-bis(4-piridil)etano. Além disso, as $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{L})]^{3+}$ apresentaram baixa toxicidade, estimulando ainda mais a busca por compostos binucleares deste tipo.

Figura 78. Espectros de absorção na região do infravermelho do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (em janela de fluoreto de cálcio) na concentração de 0,1 mol L⁻¹ do composto irradiado sob luz de mercúrio.

Figura 79. Espectros de absorção na região do infravermelho do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (em janela de fluoreto de cálcio) na concentração de 0,1 mol L⁻¹ do composto irradiado sob luz de mercúrio com filtro de 254 nm.

Figura 80. Espectros de absorção na região do infravermelho do $[trans\text{-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})(trans\text{-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)\text{Cl}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ (em janela de fluoreto de cálcio) na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do composto em água, irradiado sob luz de xenônio com filtro de 519 nm.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram sintetizados neste trabalho os compostos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{SO}_4)(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpeH})](\text{PF}_6)_3$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3$, $\text{trans-}[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{PF}_6)_2$, $\text{trans-}[\text{Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_2$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(t\text{-bpe})](\text{PF}_6)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_4](\text{PF}_6)_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e seus precursores $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$, $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{HSO}_3)_2(\text{NH}_3)_4]$ e $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_2)]\text{Cl}$. Os compostos contendo o ligante 4-acetilpiridina foram preparados com o intuito de formar a espécie binuclear $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cuja estrutura proposta se apresenta na figura 81.

Figura 81. Estrutura proposta para o $[\text{trans-Ru}(4\text{-acpy})(\text{NH}_3)_4(\mu\text{-}t\text{-bpe})\text{trans-Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_5\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Através dos dados obtidos, pode-se verificar a fraca comunicação entre os nitrogênios no ligante *trans*-1,2-bis(4-piridil)etileno. Um exemplo disto são os valores dos pK_a s de desprotonação do *t*-bpe nos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{3+}$ (pK_a 5,1) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpeH})]^{4+}$ (pK_a 3,6). A variação entre estes pK_a s é de 1,5, enquanto a variação entre os pK_a s dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{3+}$ (pK_a 2,5) e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})]^{4+}$ (pK_a -0,8) é de 3,3. Esta variação de 3,3 unidades de pK_a nos complexos contendo a pirazina deve-se a efetiva comunicação entre o rutênio e o nitrogênio da outra extremidade nestes compostos, enquanto a variação de 1,5 indica uma menor comunicação.

A fraca comunicação eletrônica no *t*-bpe é confirmada pelos potenciais redox ($E_{1/2}'$) encontrados para os complexos. O valor de $E_{1/2}'$ encontrado para o processo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})]^{2+} \rightarrow [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(t\text{-bpe})]^{3+} + e^-$

bpe)]^{2+/3+}, em que o *t*-bpe encontra-se desprotonado, foi de +95 mV vs Ag/AgCl e o encontrado para o composto protonado, [Ru(NH₃)₅(*t*-bpeH)]^{3+/4+}, foi de +116 mV vs Ag/AgCl. Esta variação de +21 mV vs Ag/AgCl é considerada pequena quando comparada com a dos compostos [Ru(NH₃)₅(pz)]^{2+/3+} e [Ru(NH₃)₅(pzH)]^{3+/4+}, que é de +193 mV vs Ag/AgCl e que possuem a pirazina (bom comunicador eletrônico). Esta fraca comunicação é verificada também no complexo binuclear, pois o voltamograma cíclico do [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O é quase uma sobreposição dos voltamogramas dos complexos *trans*-[Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₂ e *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O individuais.

O composto *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O foi irradiado em 313 e em 366 nm em pHs 1,2 e 7,0 e observou-se a saída de NO através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Uma vez que este composto libera NO, esta característica pode ser transferida para o composto binuclear [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O que possui uma banda de absorção em 570 nm. Assim, este complexo poderá, por transferência eletrônica ou de energia, liberar NO. Um fato motivante é que testes fotoquímicos foram realizados com o [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(*t*-bpe)*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O e pode-se perceber a diminuição da banda de estiramento νNO nos espectros de absorção na região do infravermelho, o que leva a crer que o NO liberado depende da transferência eletrônica ou de energia induzida pelo ligante *t*-bpe em ponte

Como trabalhos futuros, pretende-se realizar os estudos eletroquímicos dos *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(*t*-bpe)](PF₆)₃•H₂O e [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O em pH biológico e determinar as suas constantes de velocidade de saída do NO. Determinar o rendimento quântico do [*trans*-Ru(4-acpy)(NH₃)₄(μ-*t*-bpe)*trans*-Ru(NO)(NH₃)₄]Cl₅•2H₂O. Sintetizar outros compostos binucleares contendo como ligantes a pirazina, a 4,4'-bipiridina e a 1,2-bis(4-piridil)etano (este não contém comunicação entre as extremidades, pois suas ligações não são conjugadas) e realizar testes biológicos de citotoxicidade e fototoxicidade, além do mecanismo de morte celular.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Ignarro, L. J. *Nitric Oxide: Biology and Pathobiology*; Academic Press: San Diego, 2000.
- (2) Thippeswamy, T.; McKay, J. S.; Quinn, J. P.; Morris, R. *Histology and Histopathology* **2006**, *21*, 445-458.
- (3) Bernstein, H. G.; Bogerts, B.; Keilhoff, G. *Schizophrenia Research* **2005**, *78*, 69-86.
- (4) Karpuzoglu, E.; Ahmed, S. A. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry* **2006**, *15*, 177-186.
- (5) Marin, E.; Sessa, W. C. *Current Opinion in Nephrology and Hypertension* **2007**, *16*, 105-110.
- (6) Pacher, P.; Beckman, J. S.; Liaudet, L. *Physiological Reviews* **2007**, *87*, 315-424.
- (7) Richter-Addo, G. B.; Legzdins, P. *Metal Nitrosyls*; Oxford University Press: New York, 1992.
- (8) Ferreira, K. Q.; Schneider, J. F.; Nascente, P. A. P.; Rodrigues, U. P.; Tfouni, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *300*, 543-552.
- (9) Tfouni, E.; Krieger, M.; McGarvey, B. R.; Franco, D. W. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *236*, 57-69.
- (10) Bordini, J.; Ford, P. C.; Tfouni, E. *Chemical Communications* **2005**, 4169-4171.
- (11) Carlos, R. M.; Ferro, A. A.; Silva, H. A. S.; Gomes, M. G.; Borges, S. S. S.; Ford, P. C.; Tfouni, E.; Franco, D. W. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, *357*, 1381-1388.
- (12) Rose, M. J.; Olmstead, M. M.; Mascharak, P. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 5342.
- (13) Sauaia, M. G.; de Lima, R. G.; Tedesco, A. C.; da Silva, R. S. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 14718-14719.
- (14) Clarke, M. J. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *232*, 69-93.
- (15) Ford, P. C.; Bourassa, J.; Miranda, K.; Lee, B.; Lorkovic, I.; Boggs, S.; Kudo, S.; Laverman, L. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *171*, 185-202.
- (16) Fricker, S. P.; Slade, E.; Powell, N. A.; Vaughan, O. J.; Henderson, G. R.; Murrer, B. A.; Megson, I. L.; Bisland, S. K.; Flitney, F. W. *British Journal of Pharmacology* **1997**, *122*, 1441-1449.

- (17) McCleverty, J. A. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 403-418.
- (18) Bonaventura, D.; Oliveira, F. S.; da Silva, R. S.; Bendhack, L. M. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology* **2005**, *32*, 478-481.
- (19) Tfouni, E.; Ferreira, K. Q.; Doro, F. G.; da Silva, R. S.; da Rocha, Z. N. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 405-418.
- (20) Rose, M. J.; Patra, A. K.; Alcid, E. A.; Olmstead, M. M.; Mascharak, P. K. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 2328-2338.
- (21) Oliveira, F. D.; Ferreira, K. Q.; Bonaventura, D.; Bendhack, L. M.; Tedesco, A. C.; Machado, S. D.; Tfouni, E.; da Silva, R. S. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2007**, *101*, 313-320.
- (22) Ford, P. C.; Weckslar, S. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1382-1395.
- (23) Lopes, L. G. F.; Castellano, E. E.; Ferreira, A. G.; Davanzo, C. U.; Clarke, M. J.; Franco, D. W. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 2883-2890.
- (24) Videla, M.; Jacinto, J. S.; Baggio, R.; Garland, M. T.; Singh, P.; Kaim, W.; Slep, L. D.; Olabe, J. A. *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 8608-8617.
- (25) Wang, P. G.; Xian, M.; Tang, X. P.; Wu, X. J.; Wen, Z.; Cai, T. W.; Janczuk, A. J. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 1091-1134.
- (26) Macyk, W.; Franke, A. A.; Stochel, G. Y. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 2437-2457.
- (27) Doro, F. G.; Rodrigues, U. P.; Tfouni, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *307*, 405-417.
- (28) Mitchell-Koch, J. T.; Reed, T. M.; Borovik, A. S. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 2806-2809.
- (29) de Lima, R. G.; Sauaia, M. G.; Bonaventura, D.; Tedesco, A. C.; Bendhack, L. M.; da Silva, R. *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 2543-2549.
- (30) Ford, P. C.; Lorkovic, I. M. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 993-1017.
- (31) Bordini, J.; Hughes, D. L.; Neto, J. D. D.; da Cunha, C. J. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 5410-5416.
- (32) Hetrick, E. M.; Schoenfish, M. H. *Chemical Society Reviews* **2006**, *35*, 780-789.
- (33) Reynolds, M. M.; Hrabie, J. A.; Oh, B. K.; Politis, J. K.; Citro, M. L.; Keefer, L. K.; Meyerhoff, M. E. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 987-994.
- (34) Koppenol, W. H. *Free Radical Biology and Medicine* **1998**, *25*, 385-391.

- (35) Nauser, T.; Koppenol, W. H. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106*, 4084-4086.
- (36) Gamboa, A.; Shibao, C.; Diedrich, A.; Choi, L.; Pohar, B.; Jordan, J.; Paranjape, S.; Farley, G.; Biaggioni, I. *Hypertension* **2007**, *49*, 170-177.
- (37) Okamura, T.; Toda, N.; Ayajiki, K. *Acta Pharmacologica Sinica* **2006**, *27*, 23.
- (38) Toda, N.; Ayajiki, K.; Okamura, T. *Pharmacological Reviews* **2007**, *59*, 54-87.
- (39) Feelisch, M.; Stamler, J. S. *Methods in Nitric Oxide Research*; John Wiley & Sons: New York, 1996.
- (40) Wink, D. A.; Mitchell, J. B. *Free Radical Biology and Medicine* **1998**, *25*, 434-456.
- (41) Ridnour, L. A.; Thomas, D. D.; Donzelli, S.; Espey, M. G.; Roberts, D. D.; Wink, D. A.; Isenberg, J. S. *Antioxidants & Redox Signaling* **2006**, *8*, 1329-1337.
- (42) Hirst, D.; Robson, T. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* **2007**, *59*, 3-13.
- (43) Lancaster, J. R.; Xie, K. P. *Cancer Research* **2006**, *66*, 6459-6462.
- (44) Cameron, B. R.; Darkes, M. C.; Baird, I. R.; Skerlj, R. T.; Santucci, Z. L.; Fricker, S. P. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 4102-4108.
- (45) Torsoni, A. S.; de Barros, B. F.; Toledo, J. C.; Haun, M.; Krieger, M. H.; Tfouni, E.; Franco, D. W. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry* **2002**, *6*, 247-254.
- (46) 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. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 2294-2300.
- (47) Deleo, M. A.; Ford, P. C. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *208*, 47-59.
- (48) Wanat, A.; Schnepf, T.; Karocki, A.; Stochel, G.; van Eldik, R. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2002**, 941-950.
- (49) Chen, Y.; Shepherd, R. E. *Inorganica Chimica Acta* **2003**, *343*, 281-287.
- (50) Zampieri, R. C. L.; Von Poelhsitz, G.; Batista, A. A.; Nascimento, O. R.; Ellena, J.; Castellano, E. E. *Journal of Inorganic Biochemistry* **2002**, *92*, 82-88.
- (51) Bottomley, F. *Coordination Chemistry Reviews* **1978**, *26*, 7-32.
- (52) Andreasen, L. V.; Lorkovic, I. M.; Richter-Addo, G. B.; Ford, P. C. *Nitric Oxide-Biology and Chemistry* **2002**, *6*, 228-235.
- (53) Ford, P. C. *Coordination Chemistry Reviews* **1970**, *5*, 75-99.

- (54) Kostova, I. *Current Medicinal Chemistry* **2006**, *13*, 1085-1107.
- (55) Zhang, C. X.; Lippard, S. J. *Current Opinion in Chemical Biology* **2003**, *7*, 481-489.
- (56) Rademaker-Lakhai, J. M.; van den Bongard, D.; Pluim, D.; Beijnen, J. H.; Schellens, J. H. M. *Clinical Cancer Research* **2004**, *10*, 3717-3727.
- (57) Garzon, F. T.; Berger, M. R.; Keppler, B. K.; Schmahl, D. *Cancer Chemotherapy and Pharmacology* **1987**, *19*, 347-349.
- (58) Sava, G.; Capozzi, I.; Bergamo, A.; Gagliardi, R.; Cocchietto, M.; Masiero, L.; Onisto, M.; Alessio, E.; Mestroni, G.; Garbisa, S. *International Journal of Cancer* **1996**, *68*, 60-66.
- (59) Serli, B.; Zangrando, E.; Gianferrara, T.; Scolaro, C.; Dyson, P. J.; Bergamo, A.; Alessio, E. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, 3423-3434.
- (60) Dyson, P. J.; Sava, G. *Dalton Transactions* **2006**, 1929-1933.
- (61) Borges, S. S. S.; Davanzo, C. U.; Castellano, E. E.; Schpector, J.; Silva, S. C.; Franco, D. W. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 2670-2677.
- (62) Gomes, M. G.; Davanzo, C. U.; Silva, S. C.; Lopes, L. G. F.; Santos, P. S.; Franco, D. W. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1998**, 601-607.
- (63) Coe, B. J.; Meyer, T. J.; White, P. S. *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 593-602.
- (64) Oliveira, F. S. *Síntese, caracterização e propriedades químicas de aminas de rutênio com nitrosilo e o ligante cloreto; Dissertação de Mestrado, FFCLRP - USP: Ribeirão Preto, 2001.*
- (65) Ferreira, K. Q.; Santos, F. G.; da Rocha, Z. N.; Guaratini, T.; da Silva, R. S.; Tfouni, E. *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, *7*, 204-208.
- (66) Works, C. F.; Bar, G. D.; Ford, P. G. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2000**, *219*, U879.
- (67) Carter, S. M.; Lee, J.; Hixson, C. A.; Powell, D. R.; Wheeler, R. A.; Shaw, M. J.; Richter-Addo, G. B. *Dalton Transactions* **2006**, 1338-1346.
- (68) Richter-Addo, G. B.; Wheeler, R. A.; Hixson, C. A.; Chen, L.; Khan, M. A.; Ellison, M. K.; Schulz, C. E.; Scheidt, W. R. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6314-6326.
- (69) Hoshino, M.; Laverman, L.; Ford, P. C. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *187*, 75-102.

- (70) Kadish, K. M.; Adamian, V. A.; VanCaemelbecke, E.; Tan, Z.; Tagliatesta, P.; Bianco, P.; Boschi, T.; Yi, G. B.; Khan, M. A.; RichterAddo, G. B. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 1343-1348.
- (71) Xu, N.; Lee, J.; Powell, D. R.; Richter-Addo, G. B. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 2855-2860.
- (72) Cameron, B. R.; Darkes, M. C.; Baird, I. R.; Skerlj, R. T.; Santucci, Z. L.; Fricker, S. P. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 4102-4108.
- (73) Weller, R. *Clinical Science* **2003**, *105*, 533-535.
- (74) Masters, B. R.; So, P. T. C.; Gratton, E. *Biophysical Journal* **1997**, *72*, 2405-2412.
- (75) Brown, D. B. *Mixed-Valence Compounds: Theory and Applications in Chemistry, Physics, Geology, and Biology*; Reidel: Dordrecht, 1980.
- (76) Creutz, C.; Taube, H. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 1086-1094.
- (77) Creutz, C.; Taube, H. *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*, 3988-3989.
- (78) Kaim, W.; Sarkar, B. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 584-594.
- (79) Silva, W. C.; Lima, J. B.; Moreira, I. S.; Neto, A. M.; Gandra, F. C. G.; Ferreira, A. G.; McGarvey, B. R.; Franco, D. W. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 6898-6906.
- (80) Moreira, I. D.; Franco, D. W. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1992**, 450-453.
- (81) Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *177*, 61-79.
- (82) Rocha, R. C.; Toma, H. E. *Quimica Nova* **2002**, *25*, 624-638.
- (83) Callahan, R. W.; Brown, G. M.; Meyer, T. J. *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 1443-1453.
- (84) Whitten, D. G.; McCall, M. T. *Journal of the American Chemical Society* **1969**, *91*, 5097-5103.
- (85) Whitten, D. G.; Lee, Y. J. *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 415-416.
- (86) Whitten, D. G.; Wildes, P. D.; Derosier, C. A. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 7811-7823.

- (87) Gutierrez, A. R.; Whitten, D. G. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 6233-6237.
- (88) Lee, Y. J.; Whitten, D. G.; Pedersen, L. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, 93, 6330-6332.
- (89) Gorner, H.; Elisei, F.; Mazzucato, U. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, 4000-4005.
- (90) Itokazu, M. K.; Polo, A. S.; de Faria, D. L. A.; Bignozzi, C. A.; Iha, N. Y. M. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 313, 149-155.
- (91) Dattelbaum, D. M.; Itokazu, M. K.; Iha, N. Y. M.; Meyer, T. J. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107, 4092-4095.
- (92) Polo, A. S.; Itokazu, M. K.; Frin, K. M.; Patrocinio, A. O. D.; Iha, N. Y. M. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, 250, 1669-1680.
- (93) Endicott, J. F.; Taube, H. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, 84, 4984-4985.
- (94) Endicott, J. F.; Taube, H. *Inorganic Chemistry* **1965**, 4, 437-445.
- (95) Allen, A. D.; Senoff, C. V. *Chemical Communications* **1965**, 621-622.
- (96) Ford, P. C.; Kuempel, J. R.; Taube, H. *Inorganic Chemistry* **1968**, 7, 1976-1983.
- (97) Ford, P. C.; Rudd, D. F. P.; Gaunder, R.; Taube, H. *Journal of the American Chemical Society* **1968**, 90, 1187-1194.
- (98) Malouf, G.; Ford, P. C. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99, 7213-7220.
- (99) Tfouni, E. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, 196, 281-305.
- (100) Bento, M. L.; Tfouni, E. *Inorganic Chemistry* **1988**, 27, 3410-3413.
- (101) Tfouni, E.; Ford, P. C. *Inorganic Chemistry* **1980**, 19, 72-76.
- (102) Lavalley, D. K.; Fleischer, E. B. *Journal of the American Chemical Society* **1972**, 94, 2583-2601.
- (103) Carlos, R. M.; Neumann, M. G.; Tfouni, E. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 2229-2234.
- (104) 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. *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 5660-5667.

- (105) Togniolo, V.; da Silva, R. S.; Tedesco, A. C. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 316, 7-12.
- (106) Works, C. F.; Jocher, C. J.; Bart, G. D.; Bu, X. H.; Ford, P. C. *Inorganic Chemistry* **2002**, 41, 3728-3739.
- (107) Oliveira, F. D.; Togniolo, V.; Pupo, T. T.; Tedesco, A. C.; da Silva, R. S. *Inorganic Chemistry Communications* **2004**, 7, 160-164.
- (108) Allen, A. D.; Senoff, C. V. *Canadian Journal of Chemistry* **1967**, 45, 1337-1341.
- (109) Marchant, J. A.; Matsubara, T.; Ford, P. C. *Inorganic Chemistry* **1977**, 16, 2160-2165.
- (110) Vogt, L. H.; Katz, J. L.; Wiberley, S. E. *Inorganic Chemistry* **1965**, 4, 1157-1163.
- (111) Brown, G. M.; Sutton, J. E.; Taube, H. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, 2767-2774.
- (112) Isied, S. S.; Taube, H. *Journal of the American Chemical Society* **1973**, 95, 8198-8200.
- (113) Isied, S. S.; Taube, H. *Inorganic Chemistry* **1976**, 15, 3070-3075.
- (114) Gomes, M. G. "Síntese, Espectroscopia, Eletroquímica e Reatividade de Compostos *cis*- e *trans*- Tetraaminnitrosilrutênio (II)".; *Tese de Doutorado*.; IQSC - USP: São Carlos, 1995.
- (115) Borges, S. S. S. "Síntese, Caracterização e Reatividade de Nitrosilo Complexos de Tetraaminrutênio (II) com Ligantes de Interesse Biológico".; *Tese de Doutorado*; IQSC - USP: São Carlos, 1995.
- (116) Rabek, J. F. *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*; John Wiley and Sons : New York, 1982.
- (117) Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; Editora Guanabara Koogan S.A.: Rio de Janeiro, 1994.
- (118) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1997.
- (119) Barandika, M. G.; Hernandez-Pino, M. L.; Urtiaga, M. K.; Cortes, R.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **2000**, 9, 1469-1473.
- (120) Hong, C. S.; Son, S. K.; Lee, Y. S.; Jun, M. J.; Do, Y. K. *Inorganic Chemistry* **1999**, 38, 5602-5610.
- (121) Enemark, J. H.; Feltham, R. D. *Coordination Chemistry Reviews* **1974**, 13, 339-406.

- (122) Kuehn, C. G.; Taube, H. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 689-702.
- (123) Toledo, J. C.; Silva, H. A. S.; Scarpellini, M.; Mori, V.; Camargo, A. J.; Bertotti, M.; Franco, D. W. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2004**, 1879-1885.
- (124) McGarvey, B. R.; Ferro, A. A.; Tfouni, E.; Bezerra, C. W. B.; Bagatin, I.; Franco, D. W. *Inorganic Chemistry* **2000**, 39, 3577-3581.
- (125) Lopes, L. G. F.; Wieraszko, A.; El Sherif, Y.; Clarke, M. J. *Inorganica Chimica Acta* **2001**, 312, 15-22.
- (126) Sykora, J.; Sima, J. *Coordination Chemistry Reviews* **1990**, 107, 1-212.
- (127) Chou, M. H.; Szalda, D. J.; Creutz, C.; Sutin, N. *Inorganic Chemistry* **1994**, 33, 1674-1684.
- (128) da Rocha, Z. N.; Ferreira, K. Q.; Silva, M.; de Oliveira, E. C.; Chiericato, G.; Tfouni, E. *Inorganic Chemistry* **2001**, 40, 5385-5392.
- (129) Ferro, A. A. "Síntese, Caracterização e Reatividade Química e Fotoquímica de Aminas de Rutênio (*trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(L)](BF₄)₃ (L = pz, 4-acpy, imN, ou L-hist) e *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂ (cyclam = 1,4,8,11 - tetraazaciclotetradecano))." *Tese de Doutorado*; FFCLRP - USP: Ribeirão Preto, 2000.
- (130) Kroghjerspersen, K.; Westbrook, J. D.; Potenza, J. A.; Schugar, H. J. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 7025-7031.
- (131) Clarke, M. J. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 100, 5068-5075.
- (132) Johnson, C. R.; Henderson, W. W.; Shepherd, R. E. *Inorganic Chemistry* **1984**, 23, 2754-2763.
- (133) Sutton, J. E.; Krentzien, H.; Taube, H. *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 2842-2846.
- (134) Silva, H. A. S.; Carlos, R. M.; Camargo, A. J.; Picchi, C. M. C.; Santos, R. H. D.; McGarvey, B. R.; Franco, D. W. *Inorganica Chimica Acta* **2004**, 357, 3147-3154.
- (135) Fairlie, D. P.; Taube, H. *Inorganic Chemistry* **1985**, 24, 3199-3206.
- (136) Zwickel, A. M.; Creutz, C. *Inorganic Chemistry* **1971**, 10, 2395-2399.
- (137) Pavanin, L. A.; Giesbrecht, E.; Tfouni, E. *Inorganic Chemistry* **1985**, 24, 4444-4446.
- (138) Pavanin, L. A.; Darocha, Z. N.; Giesbrecht, E.; Tfouni, E. *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 2185-2190.

- (139) Schreine, A. F.; Gunter, J. D.; Hamm, D. J.; Lin, S. W.; Hauser, P. J.; Hopcus, E. A. *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 880-888.
- (140) Gorelsky, S. I.; da Silva, S. C.; Lever, A. B. P.; Franco, D. W. *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *300*, 698-708.
- (141) Taube, H. *Pure and Applied Chemistry* **1979**, *51*, 901-912.
- (142) Ranjbar, Z. R.; Morsali, A. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, *360*, 2056-2062.
- (143) Matsubara, T.; Ford, P. C. *Inorganic Chemistry* **1976**, *15*, 1107-1111.
- (144) Lim, H. S.; BarClay, D. J.; Anson, F. C. *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 1460-1465.
- (145) Nicholson, R. S.; Shain, I. *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 706-723.
- (146) Argazzi, R.; Bertolasi, E.; Chiorboli, C.; Bignozzi, C. A.; Itokazu, M. K.; Iha, N. Y. M. *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 6885-6891.