# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Daniela Ramos Truzzi

# Comportamento em solução de P(OH)(OEt)<sub>2</sub> e P(OH)<sub>3</sub>

# coordenados a tetraaminas de Ru(II)

São Carlos, 2009

Daniela Ramos Truzzi

# Comportamento em solução de P(OH)(OEt)<sub>2</sub> e P(OH)<sub>3</sub> coordenados a tetraaminas de Ru(II)

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Douglas Wagner Franco

São Carlos, 2009

Aos meus pais, Doralice e Marcos, pelo apoio, compreensão e, sobretudo, pelo amor. À minha irmã Renata pela sincera amizade. E ao Juliano pelas palavras de incentivo e confiança.

# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Douglas Wagner Franco pela oportunidade de realizar este trabalho e, principalmente, pela atenção e ensinamentos a mim transmitidos.

Ao Prof. Dr. Antonio Gilberto Ferreira e Prof. Dr. Eduardo Azevedo pela disponibilidade na realização dos experimentos de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Bender Butoloso pela valiosa ajuda na síntese do ligante tri-tertbutil fosfito.

Aos amigos do Laboratório de Química Inorgânica e Analítica e do Laboratório da Química da Aguardente do IQSC-USP.

Ao Instituto de Química de São Carlos e à Universidade de São Paulo pela oportunidade.

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

O segredo é não correr atrás das borboletas... É cuidar do jardim para que elas venham até você. Mário Quintana Resumo

A estabilidade do ligante dietil fosfito foi analisada por <sup>1</sup>H RMN em solução pH 1,0 e 3,0 a 25°C na presença e na ausência do íon  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$ . A hidrólise do dietil fosfito livre não foi observada em pH 3,0, enquanto na presença do íon  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$ , neste mesmo pH, esta reação foi observada ( $k_{obs}=1,0.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Em solução pH 1,0 a hidrólise ocorre na presença do centro metálico  $(k_{obs}=6,2.10^{-4} \text{ s}^{-1})$  quanto na ausência tanto  $(k_{obs}=1,8.10^{-4} \text{ s}^{-1})$ . O complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}P(OH)_{3}](CI)_{3}$  for sintetizado e caracterizado por técnicas espectroscópicas e espectrofotométricas. O espectro vibracional no estado sólido indicou que a  $v_{NO+}$  ocorre em duas frequências diferentes (1903 e 1867 cm<sup>-1</sup>) devido à presença do ligante P(OH)<sub>3</sub> na forma protonada e desprotonada. O  $E_{NO+/NO0}$  foi determinado por Voltametria Cíclica em -0,52 V vs. ECS (0,5 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH, 25°C). O espectro eletrônico deste complexo apresentou três bandas nas regiões de 241nm (ɛ=1385  $mol^{-1} L cm^{-1}$ ), 319 nm ( $\epsilon$ =773 mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>) e 500 nm ( $\epsilon$ =20 mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>). O valor de pK<sub>a</sub> para o ácido fosforoso no íon complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> foi determinado por meio de Espectroscopia Vibracional em solução ( $pK_a=0.74 \pm 0.05$ ). Como confirmado por Uv-vis, Voltametria Cíclica e Espectroscopia Vibracional, íon 0 trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> sofre reação de aquação, dando origem ao ácido fosforoso livre e ao íon complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> ( $\lambda$ =322 nm -  $\epsilon$ =297 mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup>;  $E_{NO+/NO0}$ =-0,40 vs. ESC;  $v_{NO+}$ = 1849 cm<sup>-1</sup>). Dados de <sup>31</sup>P RMN e Espectroscopia Vibracional sugerem que, anterior à dissociação do ligante P(OH)<sub>3</sub>, ocorre a formação de isômeros em que o ácido fosforoso pode estar coordenado ao centro metálico também pelo átomo de oxigênio. Os dados de experimentos cinéticos indicam que a dissociação do P(OH)<sub>3</sub> é dependente da concentração hidrogeniônica do meio.

#### Abstract

The stability of the ligand diethyl phosphite was analyzed by <sup>1</sup>H NMR in solution at pH 1.0 and 3.0 and 25°C in the presence and in the absence of the ion  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$ . The hydrolysis of the free diethyl phosphite in solution at pH 3.0 was not observed, while in the presence of the ion  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$ , at this same pH, the reaction took place with  $k_{obs}=1.0 \ 10^{-4} \ s^{-1}$ . In solution at pH 1.0 the hydrolysis reaction took place in the presence  $(k_{obs}=6.2 \ 10^{-4} \ s^{-1})$  and in the absence  $(k_{obs}=1.8 \ 10^{-4} \ s^{-1})$  of the metal center. The complex trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> was synthesized and characterized by spectroscopic and spectrophotometric techniques. Vibrational spectra showed a  $v_{NO+}$  in the solid state at two differents frequencies (1903 and 1867  $\text{cm}^{-1}$ ) due to the presence of the ligand P(OH)<sub>3</sub> in the protonated and deprotonated forms. The E<sub>NO+/NO0</sub> was determined by Cyclic Voltammetry at -0.52 V vs. SCE (0.5 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH, 25°C). The electronic spectrum of this complex exhibited three bands at 241nm ( $\epsilon$ =1385 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), 319 nm ( $\epsilon$ =773 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) and 500 nm ( $\epsilon$ =20 mol L<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). The pK<sub>a</sub> value for the phosphorous acid in the complex ion *trans*- $[Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}P(OH)_{3}]^{3+}$  was determined by Vibrational Spectroscopy in solution  $(pK_a=0.74 \pm 0.05)$ . As judged from UV-vis, Cyclic Voltammetry and Vibrational Spectroscopy the ion *trans*- $[Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}P(OH)_{3}]^{3+}$  suffer aquation reaction yelding free complex  $trans - [Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}(H_{2}O)]^{3+}$ phosphorous acid the ion and  $(\lambda = 322 \text{ nm} - \epsilon = 297 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}; \text{ E}_{\text{NO}+/\text{ NO0}} = -0.40 \text{ vs. SCE}; \nu_{\text{NO}+} = 1893 \text{ cm}^{-1}).$ and Vibrational Spectroscopy data suggest that, before the dissociation of the P(OH)<sub>3</sub> ligand, occurs the formation of linkage isomers in which the phosphorous acid can be coordinated to the metal center also by the oxygen atom. The data obtained by kinetics experiments suggest that the P(OH)<sub>3</sub> dissociation is dependent of the hydrogen ionic concentration of the medium.

# Lista de Figuras

Figura 1. Diagrama de orbital molecular do óxido nítrico (NO <sup>0</sup> )16
Figura 2. Ligação entre o ligante nitrosônio e o centro metálico de Ru(II)
Figura 3. Ciclo catalítico para a conversão de nitrito a óxido nítrico por meio de aquo complexos
Figura 4. Esquema do ataque nucleofílico de íons $OH^{-}$ sobre o composto trans-Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OEt) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> 21
Figura 5. Equilíbrio tautomérico do fosfito P(OH)(OR) <sub>2</sub> 22
Figura 6. Espectro na região do infravermelho do sólido I em pastilha de KBr40
Figura 7. Voltamograma cíclico do sólido I, eletrólito pH=1,0, $\mu$ =0,10 mol L <sup>-1</sup>
CF <sub>3</sub> COOH/CF3COONa e $C_{Ru}$ =1,0.10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup>
Figura 8. Espectro de <sup>1</sup> H RMN do ligante dietil fosfito em D <sub>2</sub> O, pH=3,0 (CD <sub>3</sub> COOD),
$C_{P(OH)(OEt)2} = 2,0.10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$ à temperatura de $25^{\circ}C$
Figura 9. Espectro de <sup>1</sup> H RMN do ligante dietil fosfito em $D_2O$ , pH=1,0 (CF <sub>3</sub> COOD),
$C_{P(OH)(OEt)2}$ =2,0.10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> nos tempos de (a) 10 minutos e (b) 180 minutos; à temperatura
de 25°C
Figura 10. Gráfico do ln(A-At) versus tempo, obtido por meio do cálculo da área do sinal do
grupo CH <sub>2</sub> do dietil fosfito livre em solução pH 1,045
Figura 11. Esquema da reação de hidrólise do dietil fosfito via mecanismo de Michaelis
Arbusov

Figura 13. Esquema de reação de hidrólise do dietil fosfito coordenado via mecanismo de Michaelis-Arbusov, com L=H<sub>2</sub>O ou NO<sup>+</sup>......49

Figura 14. Espectro eletrônico do íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(P(OH)_3)]^{3+}$  em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH, temperatura de 25°C (a) C<sub>Ru</sub>= 3,54.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e cubeta de 5,0 cm de caminho ótico, (b) C<sub>Ru</sub>= 3,70.10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> e cubeta de 1,0 cm de caminho ótico......52

Figura 15. Voltamograma cíclico do composto *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(OH)<sub>3</sub>)](Cl)<sub>3</sub> em solução 0,50 molL<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH, v=50 mVs<sup>-1</sup> e C<sub>Ru</sub>= 1,0.10<sup>-3</sup> molL<sup>-1</sup>, temperatura de 25°C...54

Figura 16. Esquema do comportamento eletroquímico do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(OH)<sub>3</sub>)](Cl)<sub>3</sub>......54

Figura 17. Espectro na região do infravermelho do composto *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> em pastilha de KBr......55

Figura 23. Sigmoidal obtida por meio das áreas das bandas de  $NO^+$  (Espectroscopia Vibracional) em diferentes concentrações hidrogeniônicas, pK<sub>a</sub>=0,74±0,05......62

Figura 27. Gráfico de ln(A-A<sub>t</sub>) por tempo (s) para o íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$ em solução pH=3,0,  $\mu$ =0,1 mol L<sup>-1</sup>, a temperatura de 25°C e C<sub>Ru</sub>=3,70.10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>......65

Figura 29. Voltamograma cíclico do composto *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(OH)<sub>3</sub>)](Cl)<sub>3</sub> em solução pH=3,0,  $\mu$ =0,10 molL<sup>-1</sup> após 4 horas, v=50 mVs<sup>-1</sup>, C<sub>Ru</sub>=1,0.10<sup>-3</sup> molL<sup>-1</sup> ......68

Figura 30. Descrição do comportamento eletroquímico do íon complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup>.....69

# Lista de tabelas

Tabela 1- Dados de constante de velocidade de liberação de $NO^0$ , potencial de redução $NO^+/NO^0$ e frequência de estiramento de $NO^+$ para os nitrosilos complexos de rutênio
Tabela 2 - Valores de pk <sub>1</sub> para o dietil fosfito e ácido fosforoso livres e coordenados23
Tabela 3 - Dados de Análise Elementar e Absorção Atômica de rutênio do sólido I42
Tabela 4. Deslocamentos químicos de <sup>31</sup> C RMN para complexos do tipo <i>trans</i> – $[Ru^{II}(L)(NH_3)_4P(OEt)_3]^{n+}$ , L=H <sub>2</sub> O e NO <sup>+</sup> , em D <sub>2</sub> O
Tabela 5 - Dados de Análise Elementar e Absorção Atômica do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH) <sub>3</sub> ](Cl) <sub>3</sub>
Tabela 6 - Bandas de absorção na região do UV-vis e respectivas absortividades molares para o íon complexo <i>trans</i> - $[Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}P(OH)_{3}]^{3+}$
Tabela 7 -Principais frequências de estiramento e as atribuições propostas
Tabela 8. Valores de constante de velocidade e tempo de meia vida para cada deslocamento químico do espectro de ${}^{31}$ P RMN em pH=3,0 e temperatura de 25°C78
Tabela 9. Valores de k <sub>obs</sub> para a formação do ligante ácido fosforoso, a partir do sinal em 0,7 ppm, em diferentes valores de pH

# Lista de abreviaturas

- NO<sup>0</sup> Óxido nítrico
- NO<sup>-</sup> Ânion nitróxido
- NO+ Cátion nitrosônio
- NOS Óxido nítrico sintase
- LD dose letal
- $E_{1/2}\,$  Potencial de meia-onda
- ECS Eletrodo de calomelano saturado
- Epa Potencial de pico anódico
- Epc Potencial de pico catódico
- P(OEt)<sub>3</sub> Trietil fosfito
- $P(OMe)_3$  Trimetil fosfito
- P(OIsp)<sub>3</sub> Tri-isopropil fosfito
- P(O<sup>t</sup>But)<sub>3</sub> Tri-tert-butil fosfito
- P(OH)(OEt)<sub>2</sub> Dietil fosfito
- P(OH)<sub>3</sub> Ácido fosforoso
- k-NO Constante de velocidade de liberação de NO
- $\nu_{NO^+}$  Freqüência de estiramento  $NO^+$
- $\delta$  Deslocamento químico
- $\lambda$  Comprimento de onda
- $\epsilon-Absortividade\ molar$

# Sumário

	I – INTRODUÇÃO	16
$\label{eq:1.2} - Terraminas de rutênio$	1.1 – Óxido nítrico	16
$ \begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	1.2 – Tetraaminas de rutênio	17
II - OBJETIVO	1.3 – Ligantes de fósforo	21
$ \begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	II – OBJETIVO	25
$ \begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	III – METODOLOGIA	26
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	3.1 – Reagentes	
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	3.2 – Sínteses	
3.2.2 - Síntese do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> (HSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]       27         3.2.3 - Síntese do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> Cl(SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](Cl)       28         3.2.4 - Síntese do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O)(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](SO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O)](TFMS) <sub>2</sub> 28         3.2.5 - Síntese do complexo [Ru <sup>II</sup> (H <sub>2</sub> O)(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> 28         3.2.6 - Síntese do Ligante tri-tert-butilfosfito (P(O'But) <sub>3</sub> )       29         3.3 - Síntese dos novos complexos       30         3.3.1 - Tentativa de síntese do complexo       30         trans-[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH)(OEt) <sub>2</sub> ](Cl) <sub>3</sub> 30         3.3.2 - Síntese do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH) <sub>3</sub> ](Cl) <sub>3</sub> 31         3.3.3 - Síntese do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> 32         3.4 - Estabilidade do dietil fosfito (P(OH)(OEt) <sub>2</sub> )       33         3.5 - Caracterização dos novos complexos       34         3.5.1 - Análise Elementar       34         3.5.2 - Determinação de Rutênio por Espectroscopia de Absorção Atômica       35         3.5.4 - Espectroscopia Eletrônica       35         3.5.5 - Voltametria Cíclica       36         3.5.6 - Ressonância Magnética Nuclear       36         3.6 - Determinação do pK <sub>4</sub> do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH) <sub>3</sub> ](Cl) <sub>3</sub> 36         3.7 - Estudo da estabilidade do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH)	3.2.1 – Síntese do complexo [Ru <sup>III</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl](Cl) <sub>2</sub>	27
3.2.3- Síntese do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> (NH3) <sub>4</sub> ](Cl)	3.2.2 - Síntese do complexo <i>trans</i> -[Ru <sup>II</sup> (HSO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ]	27
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	3.2.3- Síntese do complexo <i>trans</i> -[Ru <sup>II</sup> Cl(SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](Cl)	
3.2.5 - Síntese do complexo [ $Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5$ ]( $PF_6$ )2       28         3.2.6 - Síntese do Ligante tri-tert-butilfosfito ( $P(O^{I}But)_3$ )       29         3.3 - Síntese dos novos complexos       30         3.3.1 - Tentativa de síntese do complexo       30 <i>trans</i> -[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4 P(OH)(OEt)_2$ ]( $CI$ )3       30         3.3.2 - Síntese do complexo <i>trans</i> -[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4 P(OH)_3$ ]( $CI$ )3       31         3.3.3 - Síntese do complexo <i>trans</i> -[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4 P(OH)_3$ ]( $CI$ )3       32         3.4 - Estabilidade do dietil fosfito ( $P(OH)(OEt)_2$ )       33         3.5 - Caracterização dos novos complexos       34         3.5.1 - Análise Elementar       34         3.5.2 - Determinação de Rutênio por Espectroscopia de Absorção Atômica       35         3.5.4 - Espectroscopia Eletrônica       35         3.5.5 - Voltametria Cíclica       36         3.5.6 - Ressonância Magnética Nuclear       36         3.6 - Determinação do pK <sub>a</sub> do complexo <i>trans</i> -[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3$ ]( $CI$ )3       36         3.6 - Determinação do pK <sub>a</sub> do complexo <i>trans</i> -[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3$ ]( $CI$ )3       36	3.2.4 - Síntese do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (SO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O)](TFMS) <sub>2</sub>	
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	3.2.5 - Síntese do complexo $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5](PF_6)_2$	
3.3 - Síntese dos novos complexos	3.2.6 - Síntese do Ligante tri-tert-butilfosfito (P(O <sup>t</sup> But) <sub>3</sub> )	29
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	3.3 – Síntese dos novos complexos	
$trans-[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4 P(OH)(OEt)_2](CI)_3 \dots 30$ 3.3.2 - Síntese do complexo trans-[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3](CI)_3 \dots 31 3.3.3 - Síntese do complexo trans-[Ru^{II}(NH_3)_4(P(O^IBut)_3)_2](PF_6)_2 \dots 32 3.4 - Estabilidade do dietil fosfito (P(OH)(OEt)_2)	3.3.1 – Tentativa de síntese do complexo	
3.3.2 - Síntese do complexo <i>trans</i> -[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH) <sub>3</sub> ](Cl) <sub>3</sub>	<i>trans</i> -[ $\operatorname{Ru}^{II}(\operatorname{NO}^+)(\operatorname{NH}_3)_4 \operatorname{P}(\operatorname{OH})(\operatorname{OEt})_2$ ](Cl) <sub>3</sub>	
$\begin{aligned} 3.3.3 &- \text{Síntese do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NH}_3)_4(\text{P(O^{t}But)}_3)_2](\text{PF}_6)_2 \dots 32 \\ 3.4 &- \text{Estabilidade do dietil fosfito } (\text{P(OH)}(\text{OEt})_2) \dots 33 \\ 3.5 &- \text{Caracterização dos novos complexos} \dots 34 \\ 3.5.1 &- \text{Análise Elementar} \dots 34 \\ 3.5.2 &- \text{Determinação de Rutênio por Espectroscopia de Absorção \\ Atômica \dots 34 \\ 3.5.3 &- \text{Espectroscopia Eletrônica} \dots 35 \\ 3.5.4 &- \text{Espectroscopia Eletrônica} \dots 35 \\ 3.5.5 &- \text{Voltametria Cíclica} \dots 35 \\ 3.5.6 &- \text{Ressonância Magnética Nuclear} \dots 36 \\ 3.6 &- \text{Determinação do pK}_a \text{ do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P(OH)}_3](\text{Cl})_3 \dots 36 \\ 3.7 &- \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P(OH)}_3](\text{Cl})_3 \dots 37 \end{aligned}$	3.3.2 - Síntese do complexo <i>trans</i> -[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH) <sub>3</sub> ](Cl) <sub>3</sub>	31
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	3.3.3 - Síntese do complexo <i>trans</i> -[Ru <sup>II</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (P(O <sup>t</sup> But) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	3.4 - Estabilidade do dietil fosfito (P(OH)(OEt) <sub>2</sub> )	
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	3.5 – Caracterização dos novos complexos	
3.5.2 – Determinação de Rutênio por Espectroscopia de Absorção Atômica $34$ $3.5.3$ – Espectroscopia Eletrônica $35$ $3.5.4$ – Espectroscopia Vibracional $35$ $3.5.5$ – Voltametria Cíclica $36$ $3.5.6$ – Ressonância Magnética Nuclear $36$ $3.6$ – Determinação do pKa do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH) <sub>3</sub> ](Cl) <sub>3</sub> $37$ – Estudo da estabilidade do complexo trans-[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH) <sub>3</sub> ](Cl) <sub>3</sub>	3.5.1 – Análise Elementar	
$\begin{aligned} 3.5.3 - \text{Espectroscopia Eletrônica} & \\ 3.5.4 - \text{Espectroscopia Vibracional} & \\ 3.5.5 - \text{Voltametria Cíclica} & \\ 3.5.5 - \text{Voltametria Cíclica} & \\ 3.5.6 - \text{Ressonância Magnética Nuclear} & \\ 3.6 - \text{Determinação do pK}_a \text{ do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 & \\ 3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{II}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH}$	3.5.2 – Determinação de Rutênio por Espectroscopia de Atômica	Absorção 34
3.5.4 - Espectroscopia Vibracional35 3.5.5 - Voltametria Cíclica36 3.5.6 - Ressonância Magnética Nuclear36 $3.6 - \text{Determinação do pK_a do complexo trans-[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3](Cl)_336$ $3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo trans-[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3](Cl)_337$	3.5.3 – Espectroscopia Eletrônica	
$3.5.5 - \text{Voltametria Cíclica} \qquad 36$ $3.5.6 - \text{Ressonância Magnética Nuclear} \qquad 36$ $3.6 - \text{Determinação do pK_a do complexo } trans-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 \qquad 36$ $3.7 - \text{Estudo da estabilidade do complexo } trans-[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_4\text{P}(\text{OH})_3](\text{Cl})_3 \qquad 37$	3.5.4 – Espectroscopia Vibracional	
3.5.6 - Ressonância Magnética Nuclear	3.5.5 – Voltametria Cíclica	
3.6 – Determinação do pK <sub>a</sub> do complexo <i>trans</i> -[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH) <sub>3</sub> ](Cl) <sub>3</sub> 36 3.7 – Estudo da estabilidade do complexo <i>trans</i> -[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH) <sub>3</sub> ](Cl) <sub>3</sub> 37	3.5.6 – Ressonância Magnética Nuclear	
3.7 - Estudo da estabilidade do complexo trans-[RuII(NO+)(NH3)4P(OH)3](Cl)337	$3.6 - \text{Determinação do pK_{\circ} do complexo} trans-[RuII(NO+)(NH2)4P(OH)2](Cl)2$	36
	3.7 - Estudo da estabilidade do complexo trans-[RuII(NO+)(NH2)4P(OH)2](Cl)2	
IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	

4.1 – Caracterização do sólido obtido a partir das tentativas de síntese do complexo $trans$ -[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> P(OH)(OEt) <sub>2</sub> ](Cl) <sub>3</sub>
4.2 – Estabilidade do dietil fosfito (P(OH)(OEt) <sub>2</sub> )
$4.3 - Caracterização do complexo trans-[RuII(NO+)(NH_3)_4P(OH)_3](Cl)_3 \dots 51$
4.3.1 – Espectroscopia Eletrônica
4.3.2 – Voltametria Cíclica
4.3.3 – Espectroscopia Vibracional
4.3.4 – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>31</sup> P em estado sólido
$4.4 - Determinação do pK_a do complexo trans-[RuII(NO+)(NH_3)_4P(OH)_3](Cl)_3 \dots 60$
4.5 - Estudo da estabilidade do complexo trans-[Ru(NO+)(NH3)4P(OH)3](Cl)363
4.5.1 – Espectroscopia eletrônica63
4.5.2 – Voltametria Cíclica
4.5.3 – Espectroscopia Vibracional70
4.5.4 – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>31</sup> P75
V – CONCLUSÕES
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS86
APÊNDICE A - Ligante dietil fosfito (P(OH)(OEt) <sub>2</sub> )90
APÊNDICE B - Ligante tri-tert-butilfosfito (P(O <sup>t</sup> But) <sub>3</sub> )92
APÊNDICE C - Caracterização do produto da síntese do <i>trans</i> -[Ru <sup>II</sup> (NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (P(O <sup>t</sup> But) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> 93

# I – INTRODUÇÃO

## 1.1 – Óxido nítrico

O óxido nítrico (NO<sup>0</sup>) é uma molécula diatômica que apresenta um elétron desemparelhado no orbital molecular  $p\pi^*$  (Figura 1). Entre as principais reações que envolvem o NO<sup>0</sup> estão a perda do elétron desemparelhado do orbital  $p\pi^*$ , originando o cátion nitrosônio (NO<sup>+</sup>), e a adição de um elétron formando o ânion nitróxido (NO<sup>-</sup>)<sup>[1]</sup>.



**Figura 1.** Diagrama de orbital molecular do óxido nítrico (NO<sup>0</sup>).

O óxido nítrico pode ser produzido endogenamente tanto por meio da redução de íons nitrito, ingeridos na dieta alimentar, em meio ácido (estômago)<sup>[2]</sup>, quanto por via enzimática a partir da conversão da L-arginina a L-citrulina catalisada pela enzima NO-sintase (NOS) na presença de oxigênio e NADPH<sup>[3]</sup>. A NOS pode existir em três isoformas principais, duas

delas constitutivas, presente em células neuronais (nNOS) e no endotélio vascular (eNOS) e uma isoforma indutiva (iNOS), expressa em processos inflamatórios e infecciosos, relacionados a mecanismos de defesa<sup>[4]</sup>.

Apesar do tempo de meia vida do  $NO^0$ , em meio fisiológico, ser estimado em torno de 1 segundo, propriedades como pequena dimensão, neutralidade elétrica, solubilidade em água e em tecidos lipídicos e a sua alta constante de difusão (3,5.10<sup>3</sup>µms<sup>-1</sup>)<sup>[1,3]</sup>, conferem ao óxido nítrico a capacidade de difundir-se através da membrana celular e mover-se entre células em um raio de até 25µm durante este intervalo de tempo<sup>[5]</sup>.

Dessa forma, é evidente a participação do óxido nítrico em processos biológicos, como o controle da pressão sanguínea<sup>[6]</sup>, ação protetora no sistema imunológico<sup>[7,8,9]</sup>, neurotransmissão<sup>[10,11,12]</sup> e ação antioxidante<sup>[1,3,13]</sup>, o que torna interessante o estudo de compostos que possam liberar ou captar NO<sup>0</sup> de forma controlada em meio fisiológico.

#### 1.2 - Tetraaminas de rutênio

As aminas de rutênio, *trans*- $[Ru^{II}(NH_3)_4(L_1)(L_2)]^{2+}$ , são modelos interessantes para a modelagem de fármacos, pois apresentam no plano equatorial (eixos x e y) aminas inertes à substituição. Isto faz com que suas reações de troca de ligantes ocorram preferencialmente nas posições axiais (eixo z), possibilitando a modulação das propriedades do centro metálico de acordo com as características dos ligantes nestas posições<sup>[14]</sup>.

Em adição, compostos do tipo *trans*- $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_4(L)]^{2+}$  reagem facilmente com NO<sup>+</sup>, gerado via reação de íons nitrito em meio ácido<sup>[14]</sup>, dando origem aos íons complexos *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(L)]^{3+}$ . A ligação entre o íon nitrosônio e o centro metálico envolve o orbital  $2\sigma_2$  do ligante NO<sup>+</sup> e eg do metal, resultando em uma doação do tipo  $\sigma$  Ru<sup>II</sup>  $\leftarrow$  NO<sup>+</sup>, seguida de uma retrodoação  $\pi$ , Ru<sup>II</sup>  $\rightarrow$  NO<sup>+</sup> (4d $\pi$  $\rightarrow$ 2p $\pi$ \*), Figura 2.



Figura 2. Ligação entre o ligante nitrosônio e o centro metálico de Ru(II).

A liberação do óxido nítrico, nestes complexos, ocorre por meio da redução monoeletrônica do ligante nitrosônio gerando  $NO^0$ , consequentemente populando o orbital  $2p\pi^*$ , enfraquecendo a ligação  $4d\pi \rightarrow 2p\pi^*$  (Ru<sup>II</sup>-NO<sup>0</sup>). Dessa forma, como o NO<sup>0</sup> tem baixa afinidade por Ru(II), este é dissociado, segundo as equações 1 e 2.

$$trans-[Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}L]^{3+} + e^{-} \xrightarrow{rapida} trans-[Ru^{II}(NO^{0})(NH_{3})_{4}L]^{2+}$$
(1)

$$trans-[\operatorname{Ru}^{II}(\operatorname{NO}^{0})(\operatorname{NH}_{3})_{4}\operatorname{L}]^{2^{+}} + \operatorname{H}_{2}\operatorname{O} \xrightarrow{\kappa_{\operatorname{NO}}} trans-[\operatorname{Ru}^{II}(\operatorname{H}_{2}\operatorname{O})(\operatorname{NH}_{3})_{4}\operatorname{L}]^{2^{+}} + \operatorname{NO}^{0}$$
(2)

Os nitrosilos de rutênio do tipo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L]<sup>3+</sup> têm como características a solubilidade em água<sup>[15]</sup>, baixa toxicidade<sup>[16]</sup>, resistência à oxidação do centro metálico pelo oxigênio<sup>[15]</sup> e oferecem a possibilidade de controle da constante de velocidade de liberação de NO<sup>0</sup> (k<sub>-NO</sub>) e do potencial redox do fragmento NO<sup>+</sup> ( $E^0_{NO+/NO0}$ ) em função do ligante L *trans* posicionado ao NO<sup>+</sup>, como pode ser observado na Tabela 1<sup>[17]</sup>.

Complexo	k <sub>-NO</sub> (s <sup>-1</sup> )*	E <sub>(NO+/NO0)</sub> V vs. ECS**	$\nu_{NO^+}$ (cm <sup>-1</sup> )
<i>trans</i> -[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OEt)_3$ ]( $PF_6$ ) <sub>3</sub>	0,980	-0,11	1909
trans-[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(isn)$ ]( $BF_4$ ) <sub>3</sub>	0,043	-0,19	1923
trans-[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(nic)$ ]( $BF_4$ ) <sub>3</sub>	0,025	-0,17	1940
trans-[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (L-hist)](BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,140	-0,35	1921
trans-[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(py)$ ]( $BF_4$ ) <sub>3</sub>	0,060	-0,23	1931
trans-[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(4\text{-pic})](BF_4)_3$	0,070	-0,25	1934
trans-[Ru <sup>II</sup> (NO <sup>+</sup> )(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (imN)](BF <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,160	-0,36	1923
trans-[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(imC)$ ](Cl) <sub>3</sub>	4,000	-0,54	1913
trans-[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(pz)$ ]( $BF_4$ ) <sub>3</sub>	0,070	-0,13	1942
trans-[ $Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(H_2O)$ ](Cl) <sub>3</sub>	0,040	-0,39	1912

**Tabela 1-** Dados de constante de velocidade de liberação de  $NO^{0}$ , potencial de redução  $NO^{+}/NO^{0}$  e frequência de estiramento de  $NO^{+}$  para os nitrosilos complexos de rutênio

\* trans-[ $\operatorname{Ru}^{II}(\operatorname{NO}^+)(\operatorname{NH}_3)_4L$ ]<sup>3+</sup> + e<sup>-</sup>  $\longrightarrow$  trans-[ $\operatorname{Ru}^{II}(\operatorname{NO}^0)(\operatorname{NH}_3)_4L$ ]<sup>2+</sup>

\*\* trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>0</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L]<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  trans-[Ru<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L]<sup>2+</sup> + NO<sup>0</sup>

Outro fator importante é a conversão do nitrito complexo,  $[Ru^{II}NO_2^{-}]^+$ , em nitrosilo complexo,  $[Ru^{II}NO^+]^{3+}$ , a qual acontece de forma quantitativa dependendo do pH do meio<sup>[18]</sup>. Isto permite sugerir a possibilidade de existência de um ciclo catalítico *in vivo* conforme especificado na Figura 3. Íons nitrito estão presentes no plasma em concentrações da ordem de 0,50 mmol L<sup>-1[19]</sup>, o que possibilitaria a formação do nitrito complexo e, consequentemente, a regeneração do nitrosilo complexo de partida.

Dentre os compostos da Tabela 1, destaca-se o complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OEt)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> devido a presença do éster de fósforo trivalente, dotado de elevada influência e efeito *trans*<sup>[14,20,21,22]</sup>. Em decorrência destas propriedades do éster de fósforo, o complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OEt)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> apresenta potencial de redução de  $E_{NO^+/NO^0} = -0,11$  V vs ECS acessível a redutores biológicos e alta constante de velocidade específica (k<sub>-NO</sub> = 0,98 s<sup>-1</sup>, a 25°C, pH = 5,0, Tabela 1), o que caracterizaria o complexo em questão como um eficiente doador de NO<sup>0</sup>.



Figura 3. Ciclo catalítico para a conversão de nitrito a óxido nítrico por meio de aquo complexos.

Em adição, a toxicidade desse complexo (dose letal,  $LD_{50} = 257,5 \ \mu mol \ Kg^{-1}$ ) é consideravelmente menor que, por exemplo, a toxicidade do nitroprussiato de sódio, Na<sub>2</sub>[Fe(NO)(CN)<sub>5</sub>], (LD<sub>50</sub> = 15  $\mu$ mol.Kg<sup>-1</sup>), reconhecido vasodilatador<sup>[9]</sup>.

Entretanto, o íon complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OEt)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> é instável em meio fisiológico ( $C_{H^+} \leq 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>), pois, nesta concentração hidrogeniônica, sofre ataque nucleofílico (Figura 4) dando origem aos íons *trans*-[Ru<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OEt)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> e *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup>. Como estas duas últimas espécies não apresentam as mesmas características do composto original, como potencial de redução acessível a redutores biológicos e alta constante de liberação de NO<sup>0</sup>, ocorre uma evidente redução de sua aplicação como liberador de NO<sup>0</sup>. É de interesse obter complexos com potenciais de redução acessíveis a redutores biológicos, alta constante de liberação específica de  $NO^0$  e estabilidade frente a ataque nucleofílico em meio fisiológico. Moléculas apresentando átomos de fósforo trivalentes como sítio de coordenação apresentam destaque especial, como será apresentado a seguir.



**Figura 4.** Esquema do ataque nucleofílico de íons  $OH^{-}$  sobre o composto *trans*-Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OEt)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>.

#### 1.3 – Ligantes de fósforo

Os ligantes de P(III), como fosfitos e fosfinas, geralmente denominados fosfanos, agem simultaneamente como fortes recebedores  $\pi$  e, de moderado a fortes, doadores  $\sigma$ . Assim, a ligação formada entre o ligante de P(III) e o centro metálico de Ru(II) é forte e robusta<sup>[14]</sup>. Além disso, os ligantes fosfitos (P(OR)<sub>3</sub>) têm capacidade de receber densidade eletrônica dos orbitais 4d $\pi$  do metal, estabilizando o estado de oxidação II do centro metálico, em relação ao estado de oxidação III, o que pode ser observado pelo deslocamento do potencial de redução do par Ru(III)/Ru(II) para valores mais positivos<sup>[14]</sup>. Em adição, ligantes de P(III) labilizam o ligante em posição *trans* devido ao seu acentuado efeito *trans*<sup>[14]</sup>.

A característica bifílica de ligantes  $P(OR)_3 e P(R)_3$  pode ser modulada pelos grupos R explorando-se o caráter doador/receptor destes grupos. Uma série de nitrosilo complexos com ligantes fosfito ( $P(OMe)_3$ ,  $P(OEt)_3$ ,  $P(OIsp)_3$ ) foi estudada observando-se alterações nos potenciais de redução e no estiramento do óxido nítrico trans-posicionado em função do grupo R ligado ao  $P(III)^{[23]}$ . Tais estudos indicaram que a hidrólise do éster  $P(OR)_3$  é função da natureza de R, diminuindo na série  $P(OMe)_3 > P(OEt)_3 > P(OIsp)_3$ . Dessa maneira, estudos com  $R=P(O^tBut)_3$  poderiam vir a contribuir na busca de um nitrosilo de rutênio estável, contendo um fosfano em posição *trans*.

Entre os fosfitos, compostos do tipo  $P(OH)(OR)_2$ , como o dietil fosfito  $(P(OH)(OEt)_2)$ e o ácido fosforoso  $(P(OH)_3)$ , apresentam um comportamento químico peculiar, uma vez que estes ligantes apresentam um equilíbrio tautomérico entre as formas fosfito  $(P(OH)(OR)_2)$  e fosfonato  $(P(O)(H)(OR)_2)$  (Figura 5).



Figura 5. Equilíbrio tautomérico do fosfito P(OH)(OR)<sub>2</sub>.

A forma de fosfonato (geometria tetraédrica) é mais estável que a forma fosfito (geometria piramidal), devido à estabilização ocasionada pela ligação  $2p\pi(O)-3d\pi(P)$ . Experimentos de Ressonância Magnética Nuclear permitiram determinar a maior concentração da forma trivalente do composto dietil fosfito como sendo cerca de 5% da concentração total<sup>[24,25]</sup>. Cálculos a partir da energia livre ( $\Delta G$ ) possibilitaram a determinação das constantes de equilíbrio entre as formas de P(III) e P(V) para o P(OH)(OEt)<sub>2</sub> e P(OH)<sub>3</sub> como sendo, respectivamente, da ordem de 10<sup>7,2</sup> e 10<sup>10,3</sup> a favor do isômero fosfonato<sup>[26]</sup>.

No entanto, é importante salientar que apenas a forma trivalente (P(OH)(OR)<sub>2</sub>) possui um par de elétrons disponível, ou seja, apresenta condições de coordenar-se a centros metálicos, como o Ru(II). Isto ocorre porque a coordenação ao centro metálico estabiliza a forma trivalente por meio da retrodoação  $4d\pi(Ru)-3d\pi(P)^{[24]}$ . A baixa concentração da forma trivalente não constitui um problema, uma vez que, com o consumo desta forma, em decorrência da coordenação ao centro metálico, ocorre um rápido deslocamento no equilíbrio químico fosfito-fosfonato originando o composto de fósforo trivalente.

Composto	$pK_1$
$P(O)(H)(OH)_2^a$	1,5
$P(OH)_3^{a}$	7,4
$P(OH)(OEt)_2^a$	6,1
$[Ru^{II}(NH_3)_4P(OH)_3(H_2O)]^{2+b^*}$	4,7
$[Ru^{III}(NH_3)_4P(OH)_3(H_2O)]^{3+b^*}$	1,0
$[Ru^{II}(NH_3)_4P(OH)(OEt)_2(H_2O)]^{2+b^*}$	3,7
$[Ru^{III}(NH_3)_4P(OH)(OEt)_2(H_2O)]^{3+b^*}$	1,5

Tabela 2 - Valores de pk<sub>1</sub> para o dietil fosfito e ácido fosforoso livres e coordenados

<sup>*a*</sup> Referência 26 <sup>*b*</sup> Referência 24 \* complexos gerados em solução Os ligantes de ácido fosforoso e dietil fosfito, além do tautometismo, apresentam prótons dissociáveis. Quando coordenados a centros de Ru(II) e Ru(III), a acidez destes prótons varia consideravelmente (Tabela 2). Dessa maneira, a coordenação destes ligantes de fósforo em posição *trans* ao NO<sup>+</sup>, forte aceptor  $\pi$ , tende a tornar tais prótons ainda mais ácidos.

Dadas as características dos ligantes ésteres de fósforo, como o elevado efeito e influência *trans*, unidas à química peculiar dos  $P(OH)(OR)_2$ , é de interesse a síntese e o esclarecimento do comportamento de complexos do tipo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)(OR)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>. Isto não apenas para contribuir para o conhecimento desta química de per si, mas também com a finalidade de obter compostos que, apresentando propriedades semelhantes ao *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OEt)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, não sejam susceptíveis à hidrólise do éster coordenado, constituindo-se potenciais doadores de NO<sup>0</sup>.

# II – OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo obter complexos do tipo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L](X)<sub>3</sub> que possuíssem ligantes de P(III) na esfera de coordenação, os quais não fossem susceptíveis ao ataque nucleofílico. Para tal, foram utilizados como ligantes (L) P(OH)(OEt)<sub>2</sub>, P(OH)<sub>3</sub> e P(O<sup>t</sup>But)<sub>3</sub>.

## III – METODOLOGIA

#### 3.1 – Reagentes

Todos os reagentes empregados nas sínteses dos complexos foram de grau analítico. O éter etílico foi tratado com sulfato ferroso amoniacal e sódio metálico e, em seguida, deixado sob refluxo na presença de benzofenona até o aparecimento de coloração azul escura, a qual indica ausência de água. O éter obtido por destilação a partir deste ponto foi armazenado ao abrigo de luz para evitar a formação de peróxidos<sup>[27]</sup>. Os demais solventes, como acetona, metanol e etanol foram tratados segundo procedimento descrito na literatura<sup>[27]</sup>.

O ligante dietil fosfito foi destilado em pressão reduzida e sob fluxo de argônio. A fração destilada entre 90 e 130°C, como descrito na literatura<sup>[28]</sup>, foi recolhida e analisada por Ressonância Magnética Nuclear de carbono e hidrogênio e por Espectrometria Vibracional (APÊNDICE A) visando verificar a ausência de compostos de fósforo oxidados e ácido fosforoso.

Para a síntese do ligante tri-tert-butilfosfito foram tratados: a trietilamina com hidreto de cálcio, seguido de destilação<sup>[27]</sup>; o álcool tert-butílico com cloreto de cálcio, sendo a parte cristalizada filtrada<sup>[27]</sup> e o álcool tert-butílico destilado e, por fim, o tricloreto de fósforo (PCl<sub>3</sub>) foi deixado sob refluxo durante 30 minutos para a retirada de HCl e destilado a baixa pressão.

As manipulações que demandavam atmosfera inerte foram conduzidas em atmosfera de argônio em sistemas fechados, sendo as transferências de soluções realizadas via cânulas de teflon<sup>[29]</sup>. O argônio passou por um sistema de purificação no qual seu fluxo foi conduzido por dois frascos lavadores compostos de solução ácida de cromo(II) e, em seguida, por um frasco contendo ácido sulfúrico concentrado. Este processo tem por objetivo retirar traços de oxigênio e promover a secagem do gás.

#### 3.2 – Sínteses

# 3.2.1 – Síntese do complexo [Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl](Cl)<sub>2</sub><sup>[30]</sup>

2,00g de RuCl<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O foram dissolvidos em 27 mL de água destilada. Em seguida, adicionou-se cuidadosamente 26 mL de monohidrato de hidrazina (NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) sob agitação constante e banho de gelo. A mistura permaneceu reagindo por um período de 6 horas. A seguir, adicionou-se 50 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado sob banho de gelo. A solução foi refluxada por 2 horas, ocorrendo a formação do precipitado amarelo. Após o resfriamento, o sólido foi coletado por filtração, em filtro de porosidade média, e lavado com solução gelada de HCl 1,5 mol L<sup>-1</sup>.

**Recristalização:** O sólido obtido foi adicionado a 200 mL de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e aquecido (50-60°C) até dissolução completa. Procedeu-se, então, filtração a quente da solução em funil de placa porosa. Ao filtrado, de coloração amarelo claro, foi adicionado excesso de HCl concentrado (cerca de 50 mL) sob banho de gelo. O sólido obtido foi filtrado e seco a vácuo e estocado ao abrigo de luz.

# 3.2.2 - Síntese do complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[31]</sup>

Em um balão de fundo redondo de duas bocas, contendo 140 mL de água destilada, borbulhou-se dióxido de enxofre ( $SO_{2(g)}$ ), por uma hora, sob agitação magnética e em banhomaria a temperatura de 75°C. Dissolveu-se 5,32 g de metabisulfito de sódio ( $Na_2S_2O_5$ ), em seguida, foram adicionados 3,70 g de [ $Ru^{III}(NH_3)_5CI$ ] $Cl_2$  mantendo-se o borbulhamento por mais uma hora. A mistura foi, então, colocada em banho de gelo, ainda sob borbulhamento de  $SO_{2(g)}$ . Posteriormente, o sólido foi filtrado, lavado com éter e seco em dessecador a vácuo.

# 3.2.3- Síntese do complexo trans-[Ru<sup>II</sup>Cl(SO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](Cl)<sup>[31]</sup>

Todo o sólido obtido a partir da síntese descrita no item 3.2.2 foi imediatamente dissolvido em cerca de 400 mL de HCl 6,0 mol  $L^{-1}$ . Esta solução foi refluxada por 30 minutos e, depois, filtrada a quente, resfriada e mantida em geladeira por cerca de 12 horas. Os cristais obtidos são coletados por filtração, lavados com HCl 6,0 mol  $L^{-1}$  e éter etílico e seco sob vácuo.

# 3.2.4 - Síntese do complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)](TFMS)<sub>2</sub><sup>[32]</sup>

A 4 mL de solução 0,4 mol  $L^{-1}$  de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) desaerada adicionou-se 100 mg de *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl](Cl). Esta reação foi mantida sob atmosfera de argônio por 20 minutos. Após esse tempo, adicionou-se 4 mL de solução 6,0 mol  $L^{-1}$  de ácido trifluorometanosulfônico (HTFMS) previamente desaerado. O sólido marrom obtido foi filtrado e lavado com etanol desaerado.

# 3.2.5 - Síntese do complexo [Ru<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub><sup>[33]</sup>

O íon aquapentaaminrutênio(II) foi preparado por meio da adição de 100 mg de  $[Ru^{III}(NH_3)_5Cl](Cl)_2$  a 4 mL de ácido trifluoroacético (CF<sub>3</sub>COOH) 0,01 mol L<sup>-1</sup> previamente desaerados. Em seguida, pastilhas de amalgama de zinco foram adicionadas.

A redução dos íons Ru(III) a Ru(II) pode ser observada pela dissolução do complexo de partida, no qual o íon cloreto foi substituído pela água e pela mudança da cor da solução que de amarelo claro passa a amarelo intenso.

Quando se desejou isolar este complexo, 1,0 g de  $NH_4PF_6$  foi adicionado. O precipitado, então, foi filtrado em glove bag, lavado com etanol previamente desaerado e seco

em dessecador a vácuo. Este composto é sensível à oxidação por oxigênio, portanto é sempre utilizado imediatamente após sua preparação.

## 3.2.6 - Síntese do Ligante tri-tert-butilfosfito (P(O<sup>t</sup>But)<sub>3</sub>)<sup>[34]</sup>

A síntese do ligante tri-tert-butilfosfito foi realizada nas dependências do Laboratório de Síntese Orgânica do Prof. Dr. Antônio Carlos Bender Butoloso, no Instituto de Química de São Carlos, seguindo o procedimento descrito a seguir<sup>[34]</sup>.

0,1 mols de álcool tert-butílico (7,40 g) e 0,10 mols de trietilamina (11,10 g) foram adicionados a 40 mL de éter etílico anidro em balão de fundo redondo de 125 mL fechado com septo de borracha e sob atmosfera de argônio seco (grau de pureza 5,0). Em paralelo, 0,034 mols de  $PCl_3$  (4,60 g) foram adicionados a 10 mL de éter etílico anidro em balão de fundo redondo de 25 mL fechado com septo de borracha e sob atmosfera de argônio seco.

A seguir, a solução de  $PCl_3$  e éter etílico foi adicionada vagarosamente ao balão contendo álcool tert-butílico, trietilamina e éter sob agitação constante e banho de gelo. Observou-se a formação de cloridrato de trietilamina, na forma de um precipitado branco.

Após o término da adição, a mistura permaneceu sob agitação e em banho de gelo (2-5°C) por 1 hora. Em seguida, o banho de gelo foi retirado e a mistura permaneceu sob agitação por 12 horas à temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio.

O produto da reação foi filtrado a vácuo em filtro de vidro sinterizado e o excesso de solvente (éter etílico) eliminado por rotoevaporação, obtendo-se um líquido viscoso e incolor. Este foi armazenado sob atmosfera de nitrogênio e a temperatura de 4°C com a finalidade de evitar a hidrólise do tri-tert-butilfosfito a di-tert-butilfosfito<sup>[34]</sup>.

A obtenção do ligante tri-tert-butilfosfito foi confirmada por meio de Ressonância Magnética Nuclear de fósforo (<sup>31</sup>P RMN, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  141,39 ppm<sup>[34]</sup>) e Espectroscopia Vibracional (APÊNDICE B).

#### 3.3 – Síntese dos novos complexos

## 3.3.1 – Tentativa de síntese do complexo

trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> P(OH)(OEt)<sub>2</sub>](Cl)<sub>3</sub>

## 3.3.1.1 -Via de síntese 1 (em solução aquosa)

À solução 0,01 molL<sup>-1</sup> de CF<sub>3</sub>COOH contendo 100 mg do íon  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$ foram adicionados 0,70 mL de dietil fosfito (excesso molar de 15 vezes em relação ao número de mols de rutênio). Deixou-se a solução reagir por uma hora sob constante fluxo de argônio. Em seguida, adicionou-se 2 mL de solução 6,0 mol L<sup>-1</sup> de CF<sub>3</sub>COOH e 200 mg de nitrito de sódio (NaNO<sub>2</sub>). Após 20 minutos, 0,5 mL de HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> foram acrescentados. Esta solução foi rotoevaporada até, aproximadamente, 1 mL.

O complexo foi isolado por adição de 15 mL de acetona obtendo-se um sólido amarelo claro, o qual foi filtrado, seco e armazenado sob vácuo em dessecador ao abrigo da luz.

## 3.3.1.2 -Via de síntese 2 (em acetona)

150 mg do complexo  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5](PF_6)_2$ , recém preparado, foram adicionados a 10 mL de acetona desaerada. Posteriormente, 1 mL de dietil fosfito foi adicionado (excesso molar de 15 vezes em relação ao número de mols de rutênio). Após a reação ser mantida sob atmosfera inerte durante uma hora, a acetona foi evaporada utilizando um sistema de Schlenk até volume próximo a 2 mL. A seguir, o meio foi acidificado com 2 mL de CF<sub>3</sub>COOH 6,0 mol L<sup>-1</sup>, adicionou-se 200 mg de NaNO<sub>2</sub> e, após 15 minutos, acrescentou-se 0,5 mL de HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>. Um sólido amarelo claro foi obtido por adição de 15 mL de acetona, filtrado, seco e estocado em dessecador a vácuo ao abrigo de luz.

O sólido isolado, tanto pela via de síntese 1 quanto pela via de síntese 2, será identificado por de sólido I na sessão de Resultados e Discussão.

# 3.3.2 - Síntese do complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub>

À 4 mL de solução 0,01 mol  $L^{-1}$  de CF<sub>3</sub>COOH, contendo 100 mg do íon complexo  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$ , adicionou-se 280 mg do ligante ácido fosforoso (H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>). Tal massa equivale a um excesso molar de 10 vezes o número de mols de rutênio.

Após 40 minutos de reação, acidificou-se o meio com 0,5 mL de CF<sub>3</sub>COOH 6,0 mol  $L^{-1}$  previamente desaerado e acrescentou-se 200 mg de NaNO<sub>2</sub>. A solução foi deixada reagir por cerca de 20 minutos.

Em seguida, adicionou-se 0,5 mL de HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>. A solução resultante foi rotoevaporada até aproximadamente 1 mL. O complexo foi isolado após adição de 15 mL de acetona, na forma de um sólido amarelo claro, o qual foi filtrado, posteriormente seco e estocado em dessecador a vácuo ao abrigo da luz.

O sólido *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> só foi obtido quando adicionado Cl<sup>-</sup> como contra-íon. Tentativas de síntese com CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> e CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> não conduziram a obtenção do sólido.

Devido à co-precipitação de cloreto de sódio (NaCl) e *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]Cl<sub>3</sub> em meio de acetona, o sólido obtido foi suspenso em 50 mL de metanol e deixado sob agitação por aproximadamente 30 minutos. Em seguida, a suspensão foi filtrada e o complexo de interesse ficou retido no filtro, ao passo que o cloreto de sódio, de solubilidade 1,4 gNaCl/100g metanol, permaneceu no filtrado.

Rendimento: 47%

# 3.3.3 - Síntese do complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(O<sup>t</sup>But)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

A 20 mL de acetona, recém destilada e exaustivamente desaerada, adicionou-se 100 mg de *trans*-[Ru<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>2</sub>)](TFMS)<sub>2</sub>. Após completa dissolução adicionou-se 1 mL do ligante tert-butilfosfito. A solução foi deixada reagir por diferentes períodos de tempo (2, 4, 24 e 48 horas). Em seguida, evaporou-se o solvente com uso de evaporador rotatório e adicionou-se 50 mL de éter gelado. O sólido obtido foi filtrado, lavado com água destilada gelada, éter etílico e seco em dessecador a vácuo.

O produto das sínteses foi analisado por Voltametria Cíclica e demonstrou processos de oxi-redução em potenciais iguais ao complexo de partida (APÊNDICE C), indicando que o ligante tri-tert-butilfosfito não coordenou-se ao centro metálico em nenhuma das tentativas. Este fato provavelmente ocorreu devido ao efeito estérico exercido pelo ligante  $P(O^tBut)_{3,}$  uma vez que o ângulo de cone deste ligante é igual a 172° (o ligante  $P(OEt)_3$  apresenta ângulo de cone igual a 109°).

#### **3.4** - Estabilidade do dietil fosfito (P(OH)(OEt)<sub>2</sub>)

Com a finalidade de observar o comportamento do ligante dietil fosfito em meio aquoso, este foi analisado via Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, em espectrofotômetro BRUKER AC-200, nas seguintes condições:

1) solução pH=1,0 e pH=3,0

2) solução pH=1,0 e pH=3,0 na presença do íon  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$ 

Na condição 1, foram preparadas soluções de  $D_2O$  em pH=1,0 (ácido trifluoroacétido deuterado, CF<sub>3</sub>COOD) e pH=3,0 (ácido acético deuterado, CD<sub>3</sub>COOD). Em seguida, adicionou-se 22 µL de dietil fosfito (2,0.10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>). Imediatamente, iniciaram-se as aquisições de <sup>1</sup>H RMN, com número de scans igual a 40. A cada 10 minutos era adquirido um espectro.

Na condição 2, o preparo da amostra foi procedido da seguinte forma: 4 mL de D<sub>2</sub>O foram acidificados com ácido deuterado (CF<sub>3</sub>COOD e CD<sub>3</sub>COOD), a fim de obter as concentrações hidrogeniônicas desejadas, e desaedados. Adicionou-se a esta solução 25 mg do sal de rutênio [Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub> e algumas pastilhas de amalgama de zinco. Após a redução dos íons Ru(III) a Ru(II) (observada pela dissolução do complexo de partida e pela mudança da cor da solução), foram adicionados 22  $\mu$ L de dietil fosfito (excesso de 2 vezes em relação ao número de mols rutênio). Imediatamente, 700  $\mu$ L desta solução foram transferidos via cânula de teflon para um tubo de RMN fechado com septo para garantir atmosfera inerte durante o tempo de análise (5 horas). As aquisições de <sup>1</sup>H RMN procederam-se da mesma forma descrita na condição 1.

#### 3.5 – Caracterização dos novos complexos

#### 3.5.1 – Análise Elementar

As Análises Elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio foram realizadas no Laboratório de Análise Elementar, Instituto de Química da USP, São Paulo em equipamento da Perkin-Elmer CNH 2400.

# 3.5.2 – Determinação de Rutênio por Espectroscopia de Absorção Atômica

Os teores de rutênio dos complexos foram determinados por meio do método proposto por Rowston e Ottaway, modificado por Clarke<sup>[35]</sup>.

Para tanto, foram preparadas soluções padrão de cloreto de hexaminrutênio(III) na faixa de 5 a 25 ppm . Para mascarar substâncias interferentes e aumentar o sinal da absorção de rutênio, foi utilizada uma solução de sulfato de cobre(II) e cádmio(II) preparada da seguinte forma: 9,81 g de CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O e 16,62 g de CdSO<sub>4</sub>.8/3H<sub>2</sub>O dissolvidos em 100 mL de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>.

As soluções das amostras e dos padrões preparados para a medida de absorção continham 5% de seu volume final de solução de sulfato de cobre e cádmio.

O equipamento empregado nas determinações foi o Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer – Hitachi, modelo Z-8100 e suas condições experimentais foram as seguintes:

Corrente da lâmpada de cátodo ôco de Ru - 12 mA

Largura fenda - 0,2 nm

Comprimento de onda - 349,9 nm

Altura do queimador - 8 mm abaixo do eixo óptico

Fluxo de ar - 1,6 L min<sup>-1</sup>

Fluxo de acetileno - 15 L min<sup>-1</sup>

#### 3.5.3 – Espectroscopia Eletrônica

Os espectros eletrônicos foram obtidos empregando-se um espectrofotômetro Hitachi, modelo U-3501. Foram utilizadas celas de quartzo de caminho óptico de 1,0 cm e 5,0 cm. As análises foram efetuadas com temperatura controlada por banho termostático e em condições de força iônica e concentração hidrogeniônicas pré-estabelecidas. As soluções sempre foram previamente desaeradas e mantidas em atmosfera inerte.

## 3.5.4 – Espectroscopia Vibracional

O estudo de absorção na região do infravermelho foi realizado em espectrofotômetro BOMEM FTIR-102 na região de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> com resolução de  $\pm 4$  cm<sup>-1</sup>.

Os espectros dos compostos em estado sólido foram realizadas tanto em KBr, na proporção de 100 mg KBr para 1mg de complexo, quanto em emulsão de flourolube.

Os espectros do complexo em solução foram realizados em janela de silício, com espaçador de teflon de 0,10 mm e concentração de complexo de  $5.10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>.
#### 3.5.5 – Voltametria Cíclica

Os experimentos de voltametria cíclica foram efetuados em um potenciostato da PAR (Princeton Applied Research), modelo 264A, utilizando célula eletroquímica constituída de um sistema de três eletrodos: um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um contra-eletrodo de platina e um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).

Os voltamogramas foram obtidos a temperatura de  $25^{\circ}$ C controlada por banho termostático, em eletrólito de força iônica e pH controlados (CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>).

#### 3.5.6 – Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de <sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P foram obtidos em espectrofotômetro BRUKER AC-200 (Central de Análises Químicas/IQSC) e BRUKER DRX 400 (Laboratório de RMN do DQ/UFSCar), utilizando-se óxido de deutério (D<sub>2</sub>O) como solvente, tetrametilsilano (TMS) e hexafluorfosfato de amônio (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) como padrões internos de <sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P, respectivamente.

Os espectros de <sup>31</sup>P RMN das amostras em pó foram obtidos em espectrômetro VARIAN Inova 400MHz com rotor de zircônia (IFSC/USP).

# 3.6 – Determinação do pKa do complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub>

O pK<sub>a</sub> do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> foi calculado por meio de espectroscopia vibracional em solução aquosa. Para tanto, foram efetuadas desconvolução das bandas de estiramento  $v_{NO+}$  considerando espectros obtidos na forma de absorbância.

Para a aquisição dos espectros foi utilizado um espectrofotômetro BOMEM FTIR-102 e janelas de janela de silício com espaçador de teflon de 0,05 mm e número de scans igual a 16. As soluções analisadas foram de concentração hidrogeniônica no intervalo de 1,0 mol  $L^{-1}$  a 0,001 mol  $L^{-1}$  e concentração de complexo da ordem de 4,1.10<sup>-2</sup> mol  $L^{-1}$ .

Por se tratar de uma região onde a determinação experimental do pH empregando eletrodo de vidro acarretar erros, optou-se por ajustar a concentração hidrogeniônica com um ácido forte (CF<sub>3</sub>COOH), de forma que a concentração do ácido adicionada dá origem estequimetricamente a íons  $H_3O^+$ . Assim, foi realizada a titulação de uma solução de CF<sub>3</sub>COOH, a partir de uma solução de NaOH previamente titulada com um padrão primário (biftalato de potássio), sendo as demais soluções preparadas por meio de diluição.

Para as desconvoluções espectrais foi utilizado como software o ORIGIN 7.5, de forma que os ajustes de curva não linear, utilizado para a desconvolução, apresentaram fator de correlação ( $R^2$ ) de pelo menos 0,98. A partir das desconvoluções foram obtidas as áreas sob a curva para cada uma das bandas nas diferentes concentrações hidrogeniônicas.

Dessa forma, foi calculada a porcentagem de cada uma das bandas, considerando a área da banda referente ao  $NO^+$  *trans*-posicionado ao ligante de ácido fosforoso protonado,  $P(OH)_3$ , somada a área da banda referente ao  $NO^+$  *trans*-posicionado ao ácido fosforoso desprotonado,  $P(OH)_2(O^-)$ , como área total. Em seguida, foi plotado o gráfico da porcentagem de área para cada banda pela concentração hidrogeniônica.

O cálculo de pK<sub>a</sub> foi realizado por meio da sigmoidal obtida admitindo-se que quando [*trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>]=[*trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>2</sub>(O<sup>-</sup>)]<sup>2+</sup>], então pH=pK<sub>a</sub>.

# 3.7 – Estudo da estabilidade do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub>

O estudo da estabilidade do complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3](Cl)_3$  via espectrometria UV-vis (Hitachi, modelo U-3501) foi efetuado por meio da obtenção de espectros eletrônicos em intervalos de 2,5 minutos. Estas análises foram realizadas em

 $C_{Ru}=3,7.10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$  para soluções previamente desaeradas de pH 1,0 e 3,0 ( $\mu$ = 0,10 mol  $L^{-1}$  CF<sub>3</sub>COONa), e para uma solução de  $C_{H+}=0,50 \text{ mol } L^{-1}$  CF<sub>3</sub>COOH, todas à temperatura constante de 25°C.

O  $v_{NO+}$  foi monitorado em função do tempo para uma solução de pH=3,0 e  $\mu$ =0,10 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COONa, utilizando-se de janelas de silício, espaçador de teflon de 0,05 mm e C<sub>Ru</sub>=4,2.10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>. Os espectros foram adquiridos em espectrofotômetro BOMEM FTIR-102 com número de scans igual a 4.

O comportamento do composto *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3](Cl)_3$  também foi analisado via <sup>31</sup>P RMN (BRUKER DRX 400, Laboratório de RMN do DQ/UFSCar) em soluções pH 1,0, 2,0 e 3,0 utilizando-se hexafluorfosfato de amônio (NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>) como padrão interno. A aquisições foram realizadas em função do tempo com número de scans igual a 512 e temperatura de 25°C.

Nos estudos de cinética do íon complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$  em função da concentração hidrogeniônica realizados via UV-vis e Espectroscopia Vibracional as medidas de aumento ou diminuição da absorvância foram obtidas em comprimento de onda/número de onda previamente selecionados de acordo com a reação estudada.

Nos estudos cinéticos por meio de <sup>31</sup>P RMN foram realizados os cálculos de porcentagem de área para cada sinal, sendo observado o aumento ou diminuição desta porcentagem área para cada sinal em função do tempo. O tratamento do FID (Free Induction Decay), obtido a cada medida, e o cálculo da porcentagem de área para cada sinal foram realizados por meio do software KnowItAll(R) Informatic Sistem 8.0.

Tais medidas cinéticas foram realizadas considerando-se reação de primeira ordem, de forma que as constantes de velocidade,  $k_{obs}$ , foram determinadas a partir dos gráficos de  $ln(A_{\infty}-A_t)$  versus tempo (equação 3) e o tempo de meia vida estimado calculando-se  $ln2/k_{obs}$ .

$$\ln(A_{\infty}-A_t) = k_{obs}.t \tag{3}$$

Onde:

 $A_{\infty}$ = absorvância ou área no final da reação

At= absorvância ou área em cada tempo de reação

 $k_{obs}$ = constante de velocidade

t= tempo (segundos)

Também foram realizados, neste estudo de estabilidade do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub>, voltamogramas cíclicos (PAR, modelo 264A) logo após a mistura e após 4 horas em solução de pH 3,0 e  $\mu$ = 0,1 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> em C<sub>Ru</sub>=1,0.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>.

## **IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO**

4.1 – Caracterização do sólido obtido a partir das tentativas de síntese do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)(OEt)<sub>2</sub>](Cl)<sub>3</sub>

As tentativas de síntese do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)(OEt)<sub>2</sub>](Cl)<sub>3</sub> levaram a um sólido amarelo claro. Este, ao ser analisado por Espectroscopia Vibracional, apresentou frequência de estiramento do  $v_{NO+}$  em região compatível com o reportado na literatura<sup>[14]</sup> para o ligante nitrosônio coordenado ao centro metálico [Ru<sup>II</sup>-NO<sup>+</sup>]<sup>3+</sup> em tetraaminas de rutênio, Figura 6.

A frequência de estiramento relativa à N-H foi observada na região de 3100 cm<sup>-1</sup>, as bandas de deformação N-H, nas regiões de 1320 e 1625 cm<sup>-1</sup>, e os estiramentos relativos à P-O-H, na região de 920 cm<sup>-1</sup> e 1100 cm<sup>-1</sup>. Entretanto, não foram observadas as bandas vibracionais relativas à deformação simétrica e assimétrica  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) nas regiões de 1460 e 1390 cm<sup>-1</sup>.



Figura 6. Espectro na região do infravermelho do sólido I em pastilha de KBr.

Por meio da técnica de Voltametria Cíclica foi possível observar um processo de redução em potencial negativo ( $E_{pc}$ = -0,52V *vs.* ECS), o qual foi tentativamente atribuído à redução do grupo NO<sup>+</sup> a NO<sup>0</sup>, e um processo reversível ( $E_{1/2}$ =0,33V *vs.* ECS) sugestivo do par Ru(III)/Ru(II) (Figura 7).



**Figura 7.** Voltamograma cíclico do sólido I, eletrólito pH=1,0,  $\mu$ =0,10 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH/CF3COONa e C<sub>Ru</sub>=1,0.10<sup>-3</sup>mol L<sup>-1</sup>; (-)1° ciclo e (-) 2° ciclo.

No entanto, os resultados experimentais de Análise Elementar não apresentaram as porcentagens de carbono, nitrogênio, hidrogênio e rutênio correspondentes ao complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)(OEt)<sub>2</sub>](Cl)<sub>3</sub>, (Teórico 1, Tabela 3), sendo que, o que mais chama a atenção é a baixa porcentagem de carbono obtida, a qual sugere que o ligante de fósforo coordenado ao íon metálico não apresenta carbono em sua composição.

			3		
		Experimental (%)	Teórico 1 (%)	Teórico 2 (%)	
_	С	0,58	10,83	0	
	Н	19,43	15,79	18,08	
	Ν	3,99	5,19	3,87	
	Ru	28,09	22,79	26,05	

Tabela 3 - Dados de Análise Elementar e Absorção Atômica de rutênio do sólido I

Teórico 1: porcentagens calculadas para o complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)(OEt)_2](Cl)_3$ Teórico 2: porcentagens calculadas para o complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3](Cl)_3$ .

Por outro lado, os resultados concordam com o complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**P**(**OH**)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> (Teórico 2, Tabela 3), portanto, propõe-se que o complexo sintetizado não contenha o ligante dietil fosfito, mas sim uma forma hidrolisada deste ligante que não apresenta carbono em sua composição, ou seja, o ácido fosforoso.

## 4.2 – Estabilidade do dietil fosfito (P(OH)(OEt)<sub>2</sub>)

O ligante dietil fosfito, após destilação, foi analisado por <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C RMN em clorofórmio deuterado e por Espectroscopia Vibracional do filme líquido, não observando-se presença de impurezas e/ou ausência de carbono (APÊNDICE A). Desta forma, foi realizado um estudo da possível hidrólise deste ligante em meio aquoso (pH 1,0 e 3,0) via <sup>1</sup>H RMN em função do tempo.

A Figura 8 apresenta o espectro de <sup>1</sup>H RMN do ligante dietil fosfito em solução aquosa pH=3,0. O quintupleto centrado em 4,20 ppm e o tripleto centrado em 1,40 ppm referem-se, respectivamente, aos grupos  $CH_2$  e  $CH_3$  do dietil fosfito. O quintupleto é observado, ao invés do quadrupleto, devido ao acoplamento entre os núcleos <sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P. Também é observado um dupleto com sinais em 5,14 e 8,74 ppm, cuja constante de

acomplamento (J) é igual a 720 Hz, resultante do acoplamento entre <sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P. Este acoplamento é característico da forma tautomérica majoritária do ácido fosforoso, ou seja, a forma de fosfonato.



**Figura 8.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN do ligante dietil fosfito em D<sub>2</sub>O, pH=3,0 (CD<sub>3</sub>COOD),  $C_{P(OH)(OEt)2} = 2,0.10^{-4} \text{ mol } L^{-1}$  à temperatura de 25°C (BRUKER AC-200).

O dietil fosfito livre foi analisado em solução pH 3,0 durante o período de 3 horas, sendo que seu espectro manteve-se sem modificações. Portanto, nesta concentração hidrogeniônica a hidrólise do mesmo não é observada. Entretanto, o ligante dietil fosfito em pH 1,0 apresenta comportamento diferente.

A Figura 9 apresenta espectros do ligante dietil fosfito em pH 1,0 a 10 e 180 minutos após mistura. Em adição aos sinais do dietil fosfito, observam-se um quadrupleto em 3,60 ppm e um tripleto em 1,20 ppm, relativos aos grupos  $CH_2$  e  $CH_3$  da molécula de etanol. A atribuição destes sinais foi confirmada por meio da adição de etanol à amostra e observação do aumento da intensidade dos sinais nos deslocamentos químico descritos.



**Figura 9.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN do ligante dietil fosfito em D<sub>2</sub>O, pH=1,0 (CF<sub>3</sub>COOD),  $C_{P(OH)(OEt)2} = 2,0.10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> nos tempos de (a) 10 minutos e (b) 180 minutos; à temperatura de 25 °C (BRUKER AC-200).

O espectro de <sup>1</sup>H RMN após 180 minutos (Figura 9b) também apresenta sinais de baixa intensidade em 4,07 e 1,30 ppm os quais foram tentativamente atribuídos a formação do monoetil fosfito ( $P(OH)_2(OEt)$ ). Sendo assim, o ligante dietil fosfito sofre hidrólise em solução pH 1,0, podendo originar inicialmente o monoetil fosfito e, em seguida, o ácido fosforoso.

É possível observar que a intensidade dos sinais da molécula de etanol aumenta com o decorrer do tempo, conforme mostra a Figura 9. Ao mesmo tempo, os sinais relativos ao

ligante dietil fosfito têm sua intensidade diminuída. Realizando a integração dos sinais do grupo  $CH_2$  do dietil fosfito para cada um dos espectros obtidos, em função do tempo, obtevese a curva da Figura 10. Considerando tratar-se de uma reação de primeira ordem, estimou-se o tempo de meia vida para ligante dietil fosfito, em pH 1,0, como sendo da ordem de 63 minutos ( $k_{obs} = 1,8.10^{-4}s^{-1}$ ) à temperatura de 25°C.



**Figura 10.** Gráfico do  $ln(A-A_t)$  *versus* tempo, obtido por meio do cálculo da área do sinal do grupo  $CH_2$  do dietil fosfito livre em solução pH 1,0.

Dessa forma, verifica-se que a hidrólise do dietil fosfito livre é dependente da concentração hidrogeniônica do meio. Esta reação provavelmente segue o mecanismo proposto por Michaelis-Arbusov para ésteres de fósforo em meio ácido (Figura 11). Neste mecanismo, o éster de fósforo é ativado por um próton ou um haleto de alquila, seguido por

um ataque nucleofílico no carbono do grupo  $CH_2^{[36]}$ . A ativação do fósforo pelo próton explica o fato da reação de hidrólise ser mais favorecida em pH 1,0 do que em pH 3,0.



Figura 11. Esquema da reação de hidrólise do dietil fosfito via mecanismo de Michaelis Arbusov.

Os experimentos do ligante dietil fosfito na presença do íon  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$ , tanto em solução pH 1,0 quanto em pH 3,0, apresentam espectros contendo os picos referentes à

molécula de etanol com áreas crescentes em função do tempo. A Figura 12 ilustra espectros obtidos em pH 1,0.

Em adição aos picos descritos nos espectros do ligante livre, nestes experimentos foram observados dois sinais largos em 2,09 e 2,55 ppm os quais referem-se, respectivamente, às aminas e à molécula de água do íon  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$ . Estes sinais também foram observados por McGarvey et al<sup>[37]</sup> para o íon  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$  em 1,2-propanodiol e apresentam o mesmo perfil. No entanto, em comparação com os obtidos no presente trabalho, há um deslocamento do sinal químico para região de menor frequência de ressonância, provavelmente em função das diferentes constantes dielétricas do meio.



**Figura 12.** Espectro de <sup>1</sup>H RMN do ligante dietil fosfito  $(2,0.10^{-4} \text{ mol } \text{L}^{-1}) \text{ em } \text{D}_2\text{O}, \text{ pH}=1,0$  (CF<sub>3</sub>COOD) na presença do íon complexo [Ru<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> (1,0.10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) nos tempos de (a) 10 minutos e (b) 180 minutos; à temperatura de 25°C (BRUKER AC-200).

A integração dos sinais para cada um dos espectros obtidos, em função do tempo, permitiu estimar o tempo de meia vida para o ligante dietil fosfito na presença do íon  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$  como sendo da ordem de 11 minutos ( $k_{obs} = 1,0.10^{-4}s^{-1}$ ) em solução pH 3,0 e 18 minutos ( $k_{obs} = 6,2.10^{-4}s^{-1}$ ) em solução pH 1,0.

Em função do tempo, observa-se o desaparecimento do sinal da molécula de água coordenada ao Ru(II) indicando a possível substituição desta pelo ligante de fósforo (Figura 12 b). A coordenação pode explicar o fato da hidrólise do ligante dietil fosfito ocorrer cerca de 3,5 vezes mais rápida em solução pH 1,0 na presença do íon  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$  do que em solução pH 1,0 contendo apenas o dietil fosfito. Isto porque a coordenação ao centro metálico ativa o éster de fósforo, provavelmente de forma mais efetiva que o próton, fazendo com que o grupo CH<sub>2</sub> tenha um caráter positivo mais acentuado, em decorrência do efeito eletrônico indutivo em direção ao átomo de fósforo, desencadeando a hidrólise (Figura 13).

O efeito da coordenação de ésteres de fósforo a íons metálicos do tipo  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$  pode ser observado por meio do espectro de <sup>13</sup>C RMN do íon complexo *trans*– $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_4P(OEt)_3]^{2+}$  (Tabela 4)<sup>[38]</sup>. Para este composto, o deslocamento químico do grupo CH<sub>2</sub> ( $\delta$ =61 ppm) está em região de frequência de ressonância consideravelmente maior que o grupo CH<sub>3</sub> ( $\delta$ =16 ppm)<sup>[38]</sup>. Esta diferença de valores de deslocamento químico mostra que o carbono adjacente ao oxigênio do éster de fósforo apresenta menor blindagem eletrônica, tornando-o mais susceptível à hidrólise.

**Tabela 4.** Deslocamentos químicos de <sup>31</sup>C RMN para complexos do tipo  $trans - [Ru^{II}(L)(NH_3)_4P(OEt)_3]^{n+}$ , L=H<sub>2</sub>O e NO<sup>+</sup>, em D<sub>2</sub>O<sup>[38]</sup>

<sup>13</sup> C RMN	H <sub>2</sub> O	$\mathbf{NO}^+$
CH <sub>2</sub> ( <b>\delta</b> , ppm)	61	70
CH <sub>3</sub> ( <b>\delta</b> , ppm)	16	16



**Figura 13.** Esquema de reação de hidrólise do dietil fosfito coordenado via mecanismo de Michaelis-Arbusov, com  $L=H_2O$  ou  $NO^+$ .

Devido à hidrólise sofrida pelo dietil fosfito na presença do centro metálico em meio (pH 1.0 3.0). obtenção do íon aquoso e tentou-se a complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)(OEt)_2]^{3+}$  por meio da reação entre o íon  $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_5]^{2+}$  e o ligante dietil fosfito em acetona (via de síntese 2, descrita no item 3.3.1.2). Entretanto, apesar da provável coordenação do ligante, observada pela mudança de cor da solução, a exposição do íon complexo à solução aquosa, para a formação do nitrosilo complexo, conduziu novamente à formação do íon *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>. Este é mais um indício de que o ligante sofre hidrólise mesmo depois de coordenado ao centro metálico.

49

É importante ressaltar que o ligante NO<sup>+</sup> é um forte ácido  $\pi$ , o qual faz com que o centro de Ru<sup>II</sup> apresente caráter de Ru<sup>III</sup>. Sendo assim, a presença do nitrosônio na esfera de coordenação tende a ativar ainda mais o carbono do grupo CH<sub>2</sub> à hidrólise. Este comportamento é exemplificado na Tabela 4, a qual mostra os deslocamentos químicos de <sup>13</sup>C para os compostos *trans*–[Ru<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OEt)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> e *trans*–[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OEt)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>. Quando o NO<sup>+</sup> está trans-posicionado ao trietil fosfito, o grupo CH<sub>2</sub> apresenta ainda menor blindagem eletrônica, tendo seu deslocamento químico deslocado em 9 ppm para região de maior frequência de ressonância. Em contrapartida, o grupo CH<sub>3</sub> não apresenta modificações nos valores de deslocamento químico. Dessa forma, acredita-se que a reação de hidrólise (Figura 13) seja ainda mais efetiva quando o grupo NO<sup>+</sup> encontra-se na esfera de coordenação.

Tal comportamento foi observado, em estado sólido, em nosso Laboratório<sup>[23]</sup> para o complexo *trans*–[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OEt)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. Neste complexo, o ligante trietil fosfito sofre hidrólise, em estado sólido na presença de umidade, gerando o complexo *trans*–[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)(OEt)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> e etanol livre.

Xi e colaboradores<sup>[39]</sup> observaram a hidrólise do sólido  $[Mo(CO)_5P(OH)(OEt)_2]$  a  $[Mo(CO)_5P(OH)_3]$  por traços de água. Estes autores também estudaram a reação de  $[Mo(CO)_6]$  e dietil fosfito em tetrahidrofurano na presença de 2,3% de água (V/V). Observaram via <sup>31</sup>P RMN a coordenação do dietil fosfito formando o composto  $[Mo(CO)_5P(OH)(OEt)_2]$  seguida da hidrólise do éster originando  $[Mo(CO)_5P(OH)_2(OEt)]$  e, em seguida, a formação do produto final  $[Mo(CO)_5P(OH)_3]$ . Acredita-se que o mesmo ocorra com o complexo de Ru(II), o que justificaria a obtenção do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> por meio das vias de síntese 1 e 2.

Dessa forma, a síntese direta do complexo *trans*– $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)(OEt)_2]^{3+}$  é inviável na presença de água. No momento, tal complexo é obtido somente em estado sólido

Tabala

F

Dadaa

da

como produto da hidrólise do trans–[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OEt)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. Como o complexo obtido a partir do ligante dietil fosfito, tanto para a via de síntese 1 como na 2, é o complexo em que o ligante de P(III) é o ácido fosforoso, a síntese do complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> diretamente a partir do ligante ácido fosforoso foi executada.

# 4.3 – Caracterização do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub>

A síntese utilizando-se diretamente o ácido fosforoso deu origem a um sólido também amarelo claro. Os resultados de Análise Elementar de carbono, nitrogênio, hidrogênio e rutênio para o complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> encontram-se na Tabela 5 e concordam com a porcentagem teórica calculada para este complexo.

				r	<b>Feórico</b> (9	<b>%</b> )	Expe	rimental (%	6) l	Erro	(%)
<i>trans</i> -[R	u <sup>II</sup> (1	NO <sup>+</sup>	$(NH_3)_4$	P(OF	$[I]_{3}(Cl)_{3}$						
I abela	Э	-	Dados	ue	Analise	Elementa	r e	Absorção	Atomica	uo	complexo

Abcomoão

A tâmiaa

de

aammalawa

Análica Elementor

	Teórico (%)	Experimental (%)	Erro (%)	
Н	3,87	3,95	2,06	
Ν	18,08	18,34	1,43	
Ru	26,05	27,08	3,95	

O espectro eletrônico do íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(P(OH)_3)]^{3+}$  está ilustrado na Figura 14. Este espectro de absorção é típico da série de íons complexos *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(L)]^{3+}$  com, por exemplo, L=NH<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-[40]</sup>, nic, L-hist, py, imN<sup>[41]</sup> e P(OEt)<sub>3</sub><sup>[38]</sup>.

Estes íons complexos *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(L)]<sup>3+</sup> geralmente apresentam três bandas de absorção. Uma banda na região de 400-500 nm de baixa intensidade atribuída à transição d-d proibida por spin e à transferência de carga metal-ligante (TCML), ou seja, do rutênio para o nitrosônio (Ru<sup>II</sup> 4d $\pi$   $\rightarrow$  p $\pi$ \* NO<sup>+</sup>). Uma segunda banda de média intensidade, é observada próxima a 316 nm, característica de transições d-d, e uma banda de transferência de carga bastante intensa em 240 nm<sup>[40]</sup>. As absortividades molares calculadas para cada uma destas bandas, nas condições especificadas na Figura 14, são mostradas na Tabela 6.



**Figura 14.** Espectro eletrônico do íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(P(OH)_3)]^{3+}$  em solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH, temperatura de 25°C (a) C<sub>Ru</sub>= 3,54.10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e cubeta de 5,0 cm de caminho ótico, (b) C<sub>Ru</sub>= 3,70.10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> e cubeta de 1,0 cm de caminho ótico.

Comprimento de Onda	Absortividade Molar
( <b>λ</b> , nm)	(ε, mol <sup>-1</sup> L cm <sup>-1</sup> )
~500	<20
319	773
241	1385

**Tabela 6 -** Bandas de absorção na região do UV-vis e respectivas absortividades molares para o íon complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$ 

#### 4.3.2 – Voltametria Cíclica

0 voltamograma cíclico solução contendo complexo para a 0 *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (Figura 15) exibe um pico de potencial catódico (Epc<sub>1</sub>) em -0.52 V referente ao processo redução do ligante NO<sup>+</sup> a NO<sup>0</sup>. Em seguida, o fragmento [Ru<sup>II</sup>NO<sup>0</sup>], gerado pela redução do nitrosil composto, é convertido no aqua complexo correspondente. Assim, são observados um pico de potencial anódico (Epa<sub>2</sub>) em 0,36 V vs. ECS e o correspondente pico de potencial catódico (Epc<sub>2</sub>) em 0,30 V ( $E_{1/2}$ = 0,33 V vs. ECS) *trans*- $[Ru^{III}(H_2O)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}/$ relativos reversível ao par *trans*- $[Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_4P(OH)_3]^{2+}$ .

As reações que explicam o comportamento eletroquímico deste complexo encontramse esquematizadas na Figura 16.



**Figura 15.** Voltamograma cíclico do composto *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(OH)<sub>3</sub>)](Cl)<sub>3</sub> em solução 0,50 molL<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH, v=50 mVs<sup>-1</sup> e C<sub>Ru</sub>= 1,0.10<sup>-3</sup> molL<sup>-1</sup>, temperatura de 25°C; (-)1° ciclo e (-) 2° ciclo.



**Figura 16.** Esquema do comportamento eletroquímico do complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(OH)<sub>3</sub>)](Cl)<sub>3</sub>.

## 4.3.3 – Espectroscopia Vibracional.

O espectro vibracional ilustrado na Figura 17 mostrou-se semelhante aos dos nitrosilos complexos da série *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>L](X)<sub>3</sub>. As principais bandas observadas e suas atribuições são mostradas na Tabela 7.



**Figura 17.** Espectro na região do infravermelho do composto trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> em pastilha de KBr.

Ipais bandas e as autouições propo	JStas
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )*	Atribuições
3160F	$v_{\rm NH}, v_{\rm OH}$
1903m e 1867F	$v_{\rm NO}$
923m	$v_{PO ou POH}$
1103m	$v_{P-O-H}$
1625m	$\delta_{dNH}$
1325m	$\delta_{ m sNH}$
545m	$\delta_{ m Ru-NO}$

Tabela 7 - Principais bandas e as atribuições propo
---

\* Pastilha de KBr; resolução de  $\pm 4$  cm<sup>-1</sup>; Intensidades: F=forte, m=médio e f=fraca.

O espectro vibracional do composto *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3](Cl)_3$  apresenta duas frequências de estiramento relativas ao NO<sup>+</sup> coordenado, tanto em estado sólido (em pastilha de KBr, Figura 17, e em emulsão de fluorolube, Figura 18) quanto em solução aquosa (0,20 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH, Figura 19).

Este fato pode ser atribuído à presença do ligante ácido fosforoso na esfera de coordenação tanto na forma protonada (*trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**P(OH**)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>) quanto na forma desprotonada (*trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**P(O**<sup>-</sup>)(**OH**)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>). A maior intensidade da banda correspondente ao complexo de ácido fosforoso desprotonado provavelmente deve-se ao fato do complexo ser precipitado por adição de acetona, seguido de tratamento com metanol para retirada de NaCl. Tais solventes possivelmente contenham água residual a qual pode ter ocasionado a desprotonação do ligante. Assim, é de se supor que parte do P(OH)<sub>3</sub> esteja na forma desprotonada mesmo no estado sólido.



**Figura 18.** Espectro na região do infravermelho do composto trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> em emulsão de flourolube.

semelhante Comportamento é observado complexo para 0 trans- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(H_2O)](Cl)_3$ devido à coexistência do íon *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)](Cl)<sub>2</sub>. As frequências de estiramento do  $v_{NO+}$  observadas para este caso, em pastilha de KBr, ocorrem em 1912 cm<sup>-1</sup> para o aqua complexo e em 1860 cm<sup>-1</sup> para o hidróxido complexo correspondente<sup>[38]</sup>.

O ácido fosforoso livre apresenta prótons dissociáveis<sup>[25]</sup>. Ao ser coordenado em posição *trans* ao ligante NO<sup>+</sup>, forte receptor  $\pi$ , o ácido fosforoso tende a ter seus valores de pK<sub>a</sub> diminuídos. Assim ocorre também com o complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup>, o qual apresenta pK<sub>a</sub>=13,1<sup>[43]</sup>, enquanto o complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> apresenta pK<sub>a</sub>=3,1<sup>[42]</sup>, valor este bastante próximo do valor de pK<sub>a</sub> do íon *trans*-[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> (pK<sub>a</sub>=4,1)<sup>[43]</sup>.



**Figura 19.** Espectro na região do infravermelho do composto *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> em solução (-) 2,0 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH, (-) 0,20 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH, e (-) 0,001 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH.

O espectro vibracional do nitrosilo complexo de ácido fosforoso em soluções de concentrações hidrogeniônicas diferentes (Figura 19) corrobora com a hipótese da presença do ácido fosforoso, tanto na forma protonada quanto desprotonada na esfera de coordenação. Isto porque, em solução 0,20 molL<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH observam-se duas frequências de estiramento NO<sup>+</sup>, uma de menor intensidade, em 1892 cm<sup>-1</sup>, e outra de maior intensidade, a 1879 cm<sup>-1</sup>. Ao passo que, o espectro vibracional deste composto em soluções 2,0 e 0,001 mol L<sup>-1</sup> de CF<sub>3</sub>COOH apresentam, cada um, apenas uma frequência de estiramento em 1892 e 1879 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas correspondem a frequência de estiramento do grupo NO<sup>+</sup> *trans*-posicionado ao ácido fosforoso protonado e desprotonado.

# 4.3.4 – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>31</sup>P em estado sólido

A análise de <sup>31</sup>P RMN em estado sólido foi realizada para o complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> precipitado por adição de acetona, porém sem o tratamento com metanol para retirada do NaCl e para o complexo tratado com metanol (sem NaCl).

Os dois sólidos apresentaram apenas um sinal de fósforo com deslocamento químico em região referente a P(III) coordenado<sup>[25]</sup>. No entanto, o espectro do complexo com NaCl (Figura 20) apresentou o sinal com deslocamento químico em 71 ppm, ao passo que o complexo sem NaCl (Figura 21) apresentou deslocamento químico em 65 ppm. Sendo assim, o átomo de fósforo do complexo tratado com metanol (sem NaCl) é mais blindado do que o átomo de fósforo do complexo com NaCl. Este comportamento está de acordo com a hipótese de que, devido à presença de água residual, o tratamento com metanol ocasione a desprotonação do ligante, justificando a maior blindagem do núcleo de fósforo. Dessa forma, o sinal de <sup>31</sup>P RMN em 71 ppm corresponde ao complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub>, enquanto o sinal em 65 ppm corresponde ao complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>2</sub>(O<sup>-</sup>)](Cl)<sub>2</sub>. Ainda, é possível observar na Figura 22 um ombro no sinal em 71 ppm o qual indica a presença, em menor proporção, do composto contendo o ligante protonado, fato que concorda com o dados de espectroscopia de infravermelho em estado sólido.



**Figura 20.** Espectro de <sup>31</sup>P RMN em estado sólido do nitrosilo complexo de ácido fosforoso sem tratamento com metanol (com NaCl), VARIAN Inova 400MHz (IFSC/USP), as setas indicam bandas laterais.



**Figura 21.** Espectro de <sup>31</sup>P RMN em estado sólido do nitrosilo complexo de ácido fosforoso tratado com metanol (sem NaCl), VARIAN Inova 400MHz (IFSC/USP), as setas indicam bandas laterais.

# 4.4 – Determinação do pKa do complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub>

O pK<sub>a</sub> para o ligante ácido fosforoso do *trans*- $[Ru^{II}(NH_3)_4P(OH)_3(H_2O)]^{3+}$ , equação 4, foi estimado anteriormente como sendo igual a 1,0 (Tabela 2)<sup>[24]</sup>. Considerando que a coordenação do ligante nitrosônio ao centro metálico aumenta a acidez deste centro, a princípio, espera-se que o pK<sub>a</sub> do íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(P(OH)_3)]^{3+}$  ocorra a valores inferiores a 1,0. Esta analogia baseia-se no observado para outros sistemas tais como os ilustrados nas reações 5 e 6.

$$[Ru^{III}(NH_3)_4P(OH)_3(H_2O)]^{3+} = [Ru^{III}(NH_3)_4P(O^{-})(OH)_2(H_2O)]^{2+} + H^+ \qquad pK_a=1,0$$
(4)

$$[Ru^{III}(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} = [Ru^{III}(NH_3)_5(OH)]^{2+} + H^+ \qquad pK_a=4,1$$
(5)

$$[Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}(H_{2}O)]^{3+} = [Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}(OH)]^{2+} + H^{+} \qquad pK_{a}=3,1$$
(6)

Tendo como base esta estimativa, a dissociação do próton do ligante ácido fosforoso do íon complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> foi investigada por meio Espectroscopia Vibracional em solução.

Os espectros em absorvância obtidos em diferentes concentrações hidrogeniônicas tiveram suas bandas de estiramento de vNO<sup>+</sup> desconvoluídas, como pode ser observado no exemplo ilustrado na Figura 22. Cada banda desconvoluída teve sua área calculada e, dessa forma, foi possível obter o gráfico da porcentagem da área da banda correspondente ao estiramento do grupo NO<sup>+</sup> trans-posicionado ao ácido fosforoso protonado *versus* concentração hidrogeniônica (Figura 23). Este deu origem a uma sigmoidal por meio da qual o valor de pK<sub>a</sub> foi estimado.

A porcentagem de 50% da área da banda correspondente ao ácido fosforoso protonado ocorre em concentração hidrogeniônica igual a 0,18 mol L<sup>-1</sup>, assim, o valor de pK<sub>a</sub> calculado para a equação 7 é igual a 0,74±0,05. Como esperado, a presença do nitrosônio torna o ligante ácido fosforoso do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> ainda mais ácido que no íon complexo *trans*-[Ru<sup>III</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup> (pK<sub>a</sub>=1,0).

$$[Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}P(OH)_{3}]^{3+} = [Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}P(O^{-})(OH)_{2}]^{2+} + H^{+} \qquad pK_{a}=0,74\pm0,05$$
(7)



**Figura 22.** Desconvolução das bandas de NO<sup>+</sup> referentes ao complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/*trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>2</sub>(O<sup>-</sup>)]<sup>2+</sup>, em 0,25 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH.



**Figura 23.** Sigmoidal obtida por meio das áreas das bandas de  $NO^+$  (Espectroscopia Vibracional) em diferentes concentrações hidrogeniônicas, pK<sub>a</sub>=0,74±0,05.

## 4.5 – Estudo da estabilidade do complexo *trans*-[Ru(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub>

#### 4.5.1 – Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos do íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$  em solução 0,50 e 0,10 mol L<sup>-1</sup> de CF<sub>3</sub>COOH apresentaram-se relativamente estáveis em função do tempo. Apenas em solução onde pH 1,0 ocorre um pequeno aumento de intensidade da banda em 319 nm (variação 0,02 de absorvância após 5 horas), como mostrado na Figura 24.



**Figura 24.** Espectro eletrônico do íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$  em solução pH=1,0,  $\mu$ =0,10 mol L<sup>-1</sup>, à temperatura de 25°C e C<sub>Ru</sub>=3,70.10<sup>-4</sup>mol L<sup>-1</sup> durante 5 horas de acompanhamento: (-) 2,5min (-) 1 hora e (-) 5 horas.

Entretanto, os espectros eletrônicos deste complexo em solução pH 3,0 apresentaram modificações consideráveis (Figura 25). Inicialmente, a banda na região de 319 nm sofre um alargamento e observa-se, em função do tempo, a formação de uma banda em 322 nm e seu aumento de intensidade. Após 20 minutos, a intensidade desta banda inicia um decaimento até

atingir um mínimo e tornar-se estável, como se observa no gráfico da curva de absorvância por tempo da Figura 26.



**Figura 25.** Espectros eletrônicos do íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$ em solução pH=3,0,  $\mu$ =0,10 mol L<sup>-1</sup>, à temperatura de 25°C e C<sub>Ru</sub>=3,70.10<sup>-4</sup>molL<sup>-1</sup> obtidos em intervalos de 2,5 minutos (a) espectros de 2,5 a 20 minutos após a mistura (b) espectros obtidos de 20 a 30 minutos após a mistura.

Estas mudanças espectrais em função do tempo podem estar relacionadas à substituição de ligantes na esfera de coordenação do metal. Assim, admitindo-se esta reação como de primeira ordem, foi realizada uma estimativa para a constante de velocidade, k<sub>obs</sub>,

para o decréscimo da banda em 322 nm (Figura 27). O valor obtido foi de  $3,8.10^{-4}$ s<sup>-1</sup>, com tempo de meia vida de 30 minutos.



**Figura 26.** Curva de absorvância em função do tempo para o íon *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>em solução pH=3,0,  $\mu$ =0,10 mol L<sup>-1</sup>, à temperatura de 25°C e C<sub>Ru</sub>=3,70.10<sup>-4</sup>mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 27**. Gráfico de  $ln(A-A_t)$  por tempo (s) para o íon *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>em solução pH=3,0,  $\mu$ =0,1 mol L<sup>-1</sup>, à temperatura de 25°C e C<sub>Ru</sub>=3,70.10<sup>-4</sup>mol L<sup>-1</sup>.

Sabendo-se que as aminas do plano equatorial (eixos x e y) são bastante estáveis com respeito a reações de substituição, nestas condições experimentais, as variações dos espectros eletrônicos sugerem que modificações estejam ocorrendo no eixo z: P(OH)<sub>3</sub>-Ru<sup>II</sup>-NO<sup>+</sup>. Logo, hipóteses possíveis seriam a substituição do nitrosônio e/ou a substituição do ácido fosforoso na esfera de coordenação.

Deste modo, deve-se levar em consideração que os compostos do tipo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OR)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> podem ter seu grupo NO<sup>+</sup> convertido a NO<sub>2</sub>, segundo a equação 8, o qual, em seguida, é dissociado dando origem ao complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OR)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (equação 9)<sup>[18]</sup>.

$$trans-[Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}P(OR)_{3}]^{3+} + 2OH = trans-[Ru^{II}(NO_{2})(NH_{3})_{4}P(OR)_{3}]^{+} + H_{2}O$$
 (8)

$$trans - [Ru^{II}(NO_2)(NH_3)_4 P(OR)_3]^+ + H_2O = trans - [Ru^{II}(H_2O)(NH_3)_4 P(OR)_3]^{2+} + NO_2^{-1}$$
(9)

Esta possibilidade foi analisada por meio de experimento de UV-vis utilizando-se pirazina como ligante auxiliar. Isto porque, a reação entre o complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OR)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> e a pirazina é rápida<sup>[42]</sup>, além de o produto *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OR)<sub>3</sub>pz]<sup>3+</sup> ser estável e apresentar uma banda de transferência de carga característica na região de 400 nm.

Assim, após o acompanhamento do complexo em solução pH 3,0 por UV-vis, durante 4 horas, acrescentou-se excesso de pirazina  $(1,0 \text{ mol } L^{-1})$  à solução. Porém, não observou-se a formação da banda na região de 400 nm referente à substituição da molécula de água pela pirazina, o que sugere que o grupo NO<sup>+</sup> continua coordenado ao Ru(II).

Neste caso, admitindo-se como produto de reação o complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup>, o acentuado efeito trans deslabilizante do ligante nitrosônio confere ao centro de Ru(II) característica de Ru(III) fazendo com que a molécula de H<sub>2</sub>O não seja substituída pela pirazina, mesmo 12 horas após a mistura<sup>[42]</sup>. Isto está coerente com o fato de que somente a concentrações hidrogeniônicas inferiores a  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> esta reação é observada na série de compostos do tipo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(III)](X)<sub>3</sub><sup>[18]</sup>.

O complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(H_2O)]^{3+}$  apresenta em seu espectro eletrônico uma banda em 322nm com  $\varepsilon$ =280 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1[42]</sup>. Quando o espectro eletrônico do complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(P(OH)_3)]^{3+}$  obtido após 4 horas da mistura (solução pH 3,0) foi desconvoluído (Figura 28) obteve-se uma banda centrada em 322 nm, por meio da qual estimou-se a absortividade molar ( $\varepsilon$ ) considerando-se a conversão estequiométrica do nitrosilo inicial obtendo-se o valor de  $\varepsilon$ =297 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

A desconvolução espectral e o experimento com o ligante auxiliar (pirazina) sugerem que esteja ocorrendo a substituição do ligante ácido fosforoso pela molécula de água em função do tempo originando o íon complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(H_2O)]^{3+}$ .



**Figura 28.** Desconvolução do espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> em solução pH=3,0,  $\mu$ =0,10 mol L<sup>-1</sup>, à temperatura de 25°C e C<sub>Ru</sub>=3,70.10<sup>-4</sup>molL<sup>-1</sup> obtido 4 horas após a mistura.

## 4.5.2 – Voltametria Cíclica

A estabilidade do íon complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> em solução também foi analisada por Voltametria Cíclica após 4 horas em solução pH=3,0,  $\mu$ =0,1 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COONa. Nestas condições foi identificado um processo com E<sub>1/2</sub>= -0,40 V *vs*. ECS (Figura 29). Este, no entanto, não coincide com o potencial de redução do NO<sup>+</sup>/NO<sup>0</sup> do íon *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> (E°<sub>NO+/NO0</sub> = -0,52 V *vs*. ECS). Em adição, não se observou o processo reversível do par *trans*-[Ru<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/ *trans*-[Ru<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>O)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> em +0,33 V para o complexo contendo o ácido fosforoso como ligante.



**Figura 29.** Voltamograma cíclico do composto *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(OH)<sub>3</sub>)](Cl)<sub>3</sub> em solução pH=3,0,  $\mu$ =0,10 molL<sup>-1</sup> após 4 horas, v=50 mVs<sup>-1</sup>, C<sub>Ru</sub>=1,0.10<sup>-3</sup> molL<sup>-1</sup> (primeiro ciclo).

O potencial de meia onda em -0,40 V *vs.* ECS foi observado por Bezerra et al<sup>[42]</sup> e atribuído à redução do ligante nitrosônio do íon complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>3+</sup>. Estes autores também observaram que tal processo é pouco reversível ocorrendo a formação da espécie *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, identificada por meio do potencial de pico anódico (Epa<sub>2</sub>) mostrado na Figura 29.

O comportamento voltamétrico do íon complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(H_2O)]^{3+}$ pode ser explicado pelo conjunto de equações da Figura 30.

$$[Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}(H_{2}O)]^{3+}$$

$$Epa_{1} -e^{|} +e Epc_{1}$$

$$[Ru^{II}(NO^{0})(NH_{3})_{4}(H_{2}O)]^{2+}$$

$$|+H_{2}O$$

$$[Ru^{II}(NH_{3})_{4}(H_{2}O)_{2}]^{2+} + NO^{0}$$

$$+e^{|} +e^{|} +e^{|} +e^{|}$$

$$Epa_{2}$$

$$[Ru^{III}(NH_{3})_{4}(H_{2}O)_{2}]^{3+}$$

**Figura 30.** Descrição do comportamento eletroquímico do íon complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(H_2O)]^{3+}$ .

Esperava-se que o íon complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$  apresentasse estabilidade em meio aquoso, uma vez que o ligante de ácido fosforoso não contém carbono, onde deveria, em princípio, ocorrer o ataque nucleofílico. No entanto, a mudança do perfil voltamétrico corrobora com os dados de Uv-vis, sugerindo que ocorre a dissociação do ligante P(OH)\_3 do centro metálico, originando o íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(H_2O)]^{3+}$ .

#### 4.5.3 – Espectroscopia Vibracional

A densidade de carga ao longo da ligação NO é diretamente influenciada pela retrodoação Ru<sup>II</sup> $\rightarrow$ NO que, por sua vez, é dependente do ligante *trans*-posicionado. Sendo assim, a substituição do ligante *trans*-posicionado ao óxido nítrico resulta em um deslocamento da frequência de estiramento do v<sub>NO+</sub>.

O espectro vibracional do complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> em solução pH 3,0, obtido 5 minutos após a mistura, apresentou uma única frequência de estiramento de v<sub>NO+</sub> em 1879 cm<sup>-1</sup>. Enquanto que, após 15 horas da mistura observou-se o aparecimento de duas v<sub>NO+</sub>, uma em 1893 cm<sup>-1</sup> e outra em 1849 cm<sup>-1</sup> (Figura 31). A banda em 1879 cm<sup>-1</sup> refere-se ao estiramento v<sub>NO+</sub> no íon trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(**P(O<sup>-</sup>)(OH)**<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>, enquanto as bandas em 1893 cm<sup>-1</sup> e 1849 cm<sup>-1</sup> corresponderiam aos estiramento v<sub>NO+</sub> nos íons trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(**H**<sub>2</sub>**O**)]<sup>3+</sup> e trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(**OH**)]<sup>2+</sup>, respectivamente<sup>[42]</sup>.



**Figura 31.** Espectros vibracionais do íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$  em solução pH=3,0,  $\mu$ =0,10 molL<sup>-1</sup>, C<sub>Ru</sub>=5.10<sup>-2</sup> molL<sup>-1</sup> e espaçador 0,10 mm; (-) 5 minutos e (-)15 horas após mistura.

Como descrito anteriormente, o complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(H_2O)]^{3+}$  apresenta pK<sub>a</sub>=3,1. Assim, utilizando-se a equação 10, em solução pH 3,0 a razão entre a concentração de *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(OH)]^{2+}$  e de *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(H_2O)]^{3+}$  seria de 1,3. O cálculo da razão entre a área sob a banda em 1849 cm<sup>-1</sup> e aquela em 1893 cm<sup>-1</sup> conduz a valor semelhante (1,3).

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]} \tag{10}$$

A variação do espectro vibracional do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub> também foi acompanhado com intervalos de tempo menores ( $\Delta t$ =10 minutos) com o intuito de obter o comportamento cinético da reação.

Inicialmente observou-se um deslocamento progressivo da banda em 1879 cm<sup>-1</sup> para comprimentos de onda menores até estabilizar-se em 1874 cm<sup>-1</sup> (Figura 32). Em seguida, a intensidade desta banda em 1874 cm<sup>-1</sup> começa a decair ao passo que uma banda em 1849 cm<sup>-1</sup> começa a se formar (Figura 33).

A banda em 1849 cm<sup>-1</sup>, como citado anteriormente, corresponde ao íon *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)]<sup>2+</sup>. A constante de velocidade, k<sub>obs</sub>, para a formação deste íon, a partir da equação 11, pode ser estimada em 2,0.10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> e  $t_{1/2}$  igual a 58 minutos, em solução pH 3,0, considerando reação de primeira ordem, por meio do gráfico ilustrado na Figura 34.

$$trans - [Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}P(OH)_{3}]^{3+} + H_{2}O = trans - [Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}(H_{2}O)]^{3+} + P(O)(H)(OH)_{2}$$
(11)


**Figura 32.** Espectros vibracionais do íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$  em solução pH=3,0,  $\mu$ =0,10 mol L<sup>-1</sup>, C<sub>Ru</sub>=5.10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> e espaçador 0,05 mm obtidos a partir da mistura até 62 minutos,  $\Delta t$ =10 minutos.



**Figura 33.** Espectros vibracionais do íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$  em solução pH=3,0,  $\mu$ =0,10 mol L<sup>-1</sup>, C<sub>Ru</sub>=5.10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> e espaçador 0,05 mm obtidos de 72-172 minutos após a mistura,  $\Delta t$ =10 minutos.



**Figura 34.** Gráfico de  $ln(A-A_t)$  *versus* tempo para a formação do íon complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4(OH)]^{2+}$  em solução pH=3,0, verificada por meio da frequência de estiramento do grupo NO<sup>+</sup> em 1849 cm<sup>-1</sup>.

É importante salientar que a formação da banda do aquo-nitrosilo de rutênio não foi observada, no intervalo de tempo desta cinética, devido à sobreposição de bandas. Admitindose que a constante de consumo do complexo contendo ácido fosforoso coordenado é igual à soma das constantes de formação das bandas geradas pelos íons complexos *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> e *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)]<sup>2+</sup>. Como a medida foi realizada em pH 3,0 e como o pK<sub>a</sub> do íon *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> é 3,1, a constante de consumo da espécie contendo o ligante ácido fosforoso coordenado é estimadamente  $3,6.10^{-4}$  s<sup>-1</sup>.

O deslocamento da banda em 1879 cm<sup>-1</sup> para 1874 cm<sup>-1</sup> indica a formação de composto(s) intermediário(s) à formação do produto final. Provavelmente este(s) composto(s) ainda apresente(m) o ácido fosforoso como ligante, porém em uma conformação tal que torne a retrodoação  $M \rightarrow NO^+$  mais favorecida, uma vez que o deslocamento da frequência de

estiramento ocorre no sentido do menor comprimento de onda. O perfil de variação de absorvância que corresponde à formação e decomposição deste(s) composto(s) em função do tempo pode ser observado na Figura 35.

A constante de velocidade de decomposição deste(s) intermediário(s) foi determinada por meio do coeficiente angular da Figura 36, sendo seu valor igual a  $3,8.10^{-4}$  s<sup>-1</sup>. Este valor é próximo do valor estimado anteriormente por meio da formação do aqua/hidroxi nitrosilo de rutênio ( $3,60.10^{-4}$  s<sup>-1</sup>), o que indica que, em sua maioria, é(são) este(s) intermediário(s) que dá origem aos produtos finais da reação do íon *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> em solução pH 3,0.

Em adição, deve-se observar que a constante velocidade de decomposição do estiramento em 1874 cm<sup>-1</sup> ( $k_{obs}$ =3,8.10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>) também é igual a estimada para o decréscimo da banda em 322 nm no estudo cinético via UV-vis ( $k_{obs}$ =3,8.10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>).



**Figura 35.** Curva de absorção em função do tempo para a frequência de estiramento do grupo  $NO^+$  em 1874 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 36.** Gráfico de ln(A-A<sub>t</sub>) *versus* tempo para a decomposição do(s) íon(s) complexo(s) intermediário(s) em solução pH=3,0, verificada por meio da frequência de estiramento do grupo NO<sup>+</sup> em 1874 cm<sup>-1</sup>.

## 4.5.4 – Ressonância Magnética Nuclear de <sup>31</sup>P

O espectro de <sup>31</sup>P RMN do íon complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(OH)<sub>3</sub>)]<sup>3+</sup> em solução 0,50 mol L<sup>-1</sup> CF<sub>3</sub>COOH, no tempo de 10 minutos após a mistura (Figura 37), apresentou dois singletos, em 66 e 60 ppm. Estes sinais encontram-se em região relativa à P(III) coordenado<sup>[25]</sup> e referem-se ao núcleo de fósforo do ligante de ácido fosforoso protonado (66 ppm) e desprotonado (60 ppm) do nitrosilo complexo de rutênio.



**Figura 37.** <sup>31</sup>P RMN do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>](Cl)<sub>3</sub>, C<sub>Ru</sub>=2,0.10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, em solução 0,50 mol L<sup>-1</sup> de CF<sub>3</sub>COOH, 10 minutos após a dissolução, NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> como padrão interno ( $\delta$ =-144ppm), temperatura de 25°C, BRUKER DRX 400.

Entretanto, o espectro de <sup>31</sup>P RMN em pH 3,0, 10 minutos após a mistura, apresentou um total de cinco sinais, os quais encontram-se nos deslocamentos químicos de 68, 60, 48, 42 e 0,7 ppm (Figura 38).

O sinal em 0,7 ppm é atribuído a espécies de  $P(V)^{[25]}$ , ou seja, corresponde à forma tautomérica majoritária do ácido fosforoso. Este sinal apresenta aumento de área em função do tempo, o que confirma a dissociação do ligante ácido fosforoso da esfera de coordenação do Ru(II), e, consequentemente, indica a formação do íon complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> e seu hidroxi-complexo correspondente.



**Figura 38.** <sup>31</sup>P RMN do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(OH)<sub>3</sub>)](Cl)<sub>3</sub>, C<sub>Ru</sub>=2,0.10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, em solução pH 3,0 CF<sub>3</sub>COOH, 10 minutos após a dissolução , NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> como padrão ( $\delta$ =-144ppm), temperatura de 25°C, BRUKER DRX 400.

Os sinais em 68 e 60 ppm referem-se aos núcleos de fósforo do ligante de ácido fosforoso coordenados pelo átomo de fósforo ao Ru(II) nas formas protonada e desprotonada, respectivamente. O sinal de maior freqüência de ressonância (68 ppm) no experimento em solução pH 3,0 apresenta um deslocamento em relação ao observado em solução  $0,50 \text{ mol } \text{L}^{-1}$  de CF<sub>3</sub>COOH (66 ppm), o qual provavelmente dá-se devido à alteração da região química.

77

Em adição, o espectro em pH 3,0 apresenta também dois sinais em região de menor frequência de ressonância (48 e 42 ppm). Procurando melhor entender este perfil espectral, foi realizado o acompanhamento cinético via <sup>31</sup>P RMN, sendo possível estimar a constante de velocidade (k<sub>obs</sub>) para cada sinal, a fim de obter informações que possam ajudar a elucidar este comportamento.

De acordo com o experimento cinético, os sinais em 68, 60 e 42 ppm diminuem em função do tempo com constantes de velocidade diferentes apresentadas na Tabela 8. Entretanto, o sinal em 48 ppm exibe um comportamento diferenciado, pois sua intensidade aumenta gradativamente durante a primeira hora de experimento e, então, decai (Figura 39).

A Figura 40 mostra o espectro obtido 3 horas após a mistura. Neste, observa-se apenas os sinais que apresentam menor constante de velocidade de decomposição/formação, ou seja, os sinais em 60, 48 e 0,7 ppm.

**Tabela 8.** Valores de constante de velocidade e tempo de meia vida para cada deslocamento químico do espectro de <sup>31</sup>P RMN em pH=3,0 e temperatura de  $25^{\circ}$ C

δ, ppm		$\mathbf{k}_{obs}$ (s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}(min)$
68,0	Decomposição	$1,1.10^{-3}$	10,50
60,0	Decomposição	3,1.10 <sup>-4</sup>	37,75
48,0	Formação	1,2.10-3	9,96
48,0	Decomposição	2,0.10 <sup>-4</sup>	57,19
42,0	Decomposição	7,0.10 <sup>-4</sup>	16,62
0,7	Formação	2,1.10 <sup>-4</sup>	55,54

Os valores numéricos das constantes de velocidade de decomposição do sinal  $\delta$ =48,0 ppm ( $k_{obs}$ =2,0.10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>) e de formação do sinal  $\delta$ =0,7 ppm ( $k_{obs}$ =2,1.10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>) são bastante próximos, o que indica que podem estar relacionados um ao outro. Uma possibilidade é que o

composto que gera o sinal em 48,0 ppm seja aquele que tem seu ligante de fósforo dissociado em função do tempo, dando origem à espécie de P(V) e ao aquo/hidroxi nitrosil.



**Figura 39.** Curva de área em função do tempo para o sinal em 48 ppm em solução pH=3,0 à temperatura de 25°C.



**Figura 40.** <sup>31</sup>P RMN do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(OH)<sub>3</sub>)](Cl)<sub>3</sub>, C<sub>Ru</sub>=2,0.10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>, em solução pH 3,0 CF<sub>3</sub>COOH, 3 horas após a dissolução, NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> como padrão interno ( $\delta$ =-144ppm), temperatura de 25°C, BRUKER DRX 400.

O experimento cinético utilizando Expectroscopia Vibracional também demonstrou aumento de absorvância seguido de decréscimo de absorvância para a frequência de estiramento de  $v_{NO+}$  em 1874 cm<sup>-1</sup>, sendo que a constante de velocidade para a decomposição deste composto intermediário ( $k_{obs}=3,8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) e a soma das constantes de velocidade de formação do aquo e hidroxi nitrosilo complexos de rutênio ( $k_{obs}=3,6.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) também apresentaram valores próximos. Dessa forma, possivelmente o estiramento do grupo NO<sup>+</sup> em 1874 cm<sup>-1</sup> e o deslocamento químico em 48,0 ppm correspondem à mesma espécie formada intermediariamente, a partir da qual o ligante de fósforo dissocia-se.

Considerando esta possibilidade, a Figura 41 apresenta um esquema de possíveis reações para a dissociação do ligante de ácido fosforoso do íon complexo trans-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>.

Acredita-se que, quando em solução, o nitrosilo complexo de ácido fosforoso coordenado pelo átomo de fósforo estabeleça um rápido equilíbrio entre sua forma protonada (Figura 41 a) e desprotonada (Figura 41 b). Em seguida, propõe-se que o nitrosilo complexo do ligante ácido fosforoso desprotonado dê origem, inicialmente, a um composto em que ambos os átomos, fósforo e oxigênio, estejam ligados ao centro metálico (Figura 41 c). Este composto teria deslocamento químico em menor frequência de ressonância ( $\delta$ =42,0 ppm), uma vez que, neste complexo, a ligação  $\sigma$  Ru<sup>II</sup>-P(OH)<sub>3</sub> apresenta-se enfraquecida e a ligação Ru<sup>II</sup>-OP(OH)<sub>2</sub> está se formando. Isto implicaria em que o par de elétrons do átomo de fósforo esteja efetivamente mais disponível para realizar a blindagem eletrônica sobre o mesmo, além de, nesta configuração, o átomo de fósforo ainda em alguma extensão receber elétrons 4d $\pi$  por meio de retrodoação do centro metálico.



**Figura 41.** Esquema de reação para a dissociação do ligante de ácido fosforoso do íon complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$ .

A partir do composto em que ambos os átomos, fósforo e oxigênio, estão ligados ao centro metálico, ocorreria a formação da espécie em que o ácido fosforoso coordena-se ao centro metálico pelo átomo de oxigênio (Figura 41 d,  $\delta$ =48,0 ppm) . Nestas condições, o átomo de fósforo passa a sofrer mais pronunciadamente o efeito  $\sigma$  indutivo do centro metálico, reduzindo sua densidade eletrônica, além de não receber densidade eletrônica por retrodoação. Isto justificaria o deslocamento químico em região de maior frequência de ressonância que o composto coordenado pelos átomos de fósforo e oxigênio.

Deve-se considerar também que o átomo de oxigênio não apresenta orbitais p vazios o que impossibilita a retrodoação  $Ru^{II} \rightarrow OP(OH)_2$  e torna a retrodoação  $Ru^{II} \rightarrow NO^+$  mais efetiva, fazendo com que o estiramento do grupo  $NO^+$  ocorra em menor número de onda que no nitrosilo complexo de ácido fosforoso coordenado diretamente pelo átomo de fósforo. Isto porque a doação  $\sigma Ru^{II} \leftarrow P(OH)_3$  faz com que o núcleo de fósforo seja menos blindado eletronicamente do que o núcleo de fósforo do ligante de ácido fosforoso coordenado pelo átomo de oxigênio ( $Ru^{II} \leftarrow OP(OH)_2$ ). Sendo assim, a coordenação do ácido fosforoso pelo átomo de oxigênio estaria em concordância com o sinal de <sup>31</sup>P RMN em região de menor frequência de ressonância ( $\delta$ =48,0 ppm) e com a frequência de estiramento de  $NO^+$  em maior número de onda ( $v_{NO+}$ =1874 cm<sup>-1</sup>).

Em consequência do consumo da forma desprotonada do nitrosilo complexo coordenado diretamente pelo átomo de fósforo ocorre um deslocamento do equilíbrio hidrogeniônico no sentido de sua formação. A etapa lenta da reação seria a dissociação do ácido fosforoso coordenado pelo oxigênio.

A estabilidade do íon complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3]^{3+}$  foi acompanhada via <sup>31</sup>P RMN em soluções de diferentes concentrações hidrogeniônicas Os resultados tornaram possível a estimativa da constante de velocidade de formação ( $k_{obs}$ ) do ligante ácido fosforoso a partir do pico em 0,7 ppm (Tabela 9). Os valores de  $k_{obs}$  nos diferentes valores de pH indicam que a dissociação do ligante ácido fosforoso é dependente da concentração de íons hidrônio, de forma que, a medida em que a concentração hidrogeniônica do meio aumenta a dissociação do ligante de ácido fosforoso do centro metálico torna-se mais lenta.

**Tabela 9.** Valores de  $k_{obs}$  para a formação do ligante ácido fosforoso, a partir do sinal em 0,7 ppm, em diferentes valores de pH

pН	$\mathbf{k}_{obs} (s^{-1})$
0,6	3,9.10 <sup>-7</sup>
1,0	1,0.10 <sup>-6</sup>
2,0	3,2.10 <sup>-5</sup>
3,0	$2,1.10^{-4}$

## V – CONCLUSÕES

Os experimentos de <sup>1</sup>H RMN demonstraram que o dietil fosfito sofre hidrólise em solução pH 1,0 com constante de velocidade na ordem de ( $k_{obs}=1,8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). Em pH 3,0 esta hidrólise não é observada por período de 3 horas, indicando que esta reação é dependente da concentração hidrogeniônica do meio. Na presença do centro de Ru(II) a hidrólise é observada tanto em solução de pH 1,0 ( $k_{obs}=6,2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) quanto em solução de pH 3,0 ( $k_{obs}=1,0.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ). A presença do centro metálico acelera a reação de hidrólise em pH 1,0 tornado-a aproximadamente 3,5 vezes mais rápida.

As tentativas de síntese do íon complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)(OEt)_2]^{3+}$  tanto em meio aquoso, quanto em acetona conduziram a um sólido contendo ácido fosforoso como ligante: *trans*- $[Ru^{II}(NO^+)(NH_3)_4P(OH)_3](Cl)_3$ . Dessa forma, o nitrosilo complexo de ácido fosforoso foi sintetizado diretamente a partir do ácido fosforoso e analisado por diversas técnicas que permitiram a confirmação de sua composição.

O estudo da estabilidade do íon complexo *trans*- $[Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}P(OH)_{3}]^{3+}$  foi efetuado por meio de espectroscopia UV-vis e Voltametria Cíclica e demonstraram que o mesmo não é estável em solução, ocorrendo, em função do tempo, a formação do íon *trans*- $[Ru^{II}(NO^{+})(NH_{3})_{4}(H_{2}O)]^{3+}$  ( $\lambda$ =322,  $\epsilon$ =297 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>; E<sub>NO+/NO0</sub>=-0,40 *vs*. SCE).

Experimentos envolvendo <sup>31</sup>P RMN confirmaram a dissociação do ligante ácido fosforoso, verificado pelo aumento da área do sinal em 0,7 ppm em função do tempo. A aquação do íon complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NO<sup>+</sup>)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> se realiza com constantes de velocidade dependentes da concentração hidrogeniônica do meio. Em adição, os espectros de <sup>31</sup>P RMN apresentaram sinais em menor frequência de ressonância que foram tentativamente atribuídos a nitrosilos compostos de ácido fosforoso coordenados pelo átomo de oxigênio. Esta hipótese está de acordo com os resultados de espectroscopia vibracional que indicam a

formação de um composto que com  $\nu_{NO^+}$  em 1874  $\text{cm}^{\text{-1}}$  antes da formação do aquo/ hidroxi complexo.

## VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. IGNARRO, L.J. **Nitric oxide:** biology and pathobiology. San Diego: Academic Press, 2000. p. 38-65.

02. WEITZBERG, E.; LUNDBERG, J. O. N. Nonenzymatic nitric oxide production in humans. **Nitric Oxide:** Biology and Chemistry, v. 2, n. 1, p. 1-7, 1998.

03. MCCLEVERTY, J.A. Chemistry of nitric oxide relevant to biology. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 2, p. 403-418, 2004.

04. SCHWENTKER, A.; VODOVOTZ, Y.; WELLER, R.; BILLIAR, T. R. Nitric oxide and wound repair: role of cytokines? **Nitric Oxide:** Biology and Chemistry, v. 7, p. 1–10, 2002.

05. PACHER, P.; BECKMAN, J. S.; LIAUDET, L. Nitric Oxide and Peroxynitrite in Health and Disease. **Pysiological Review**, v. 87, p. 315-424, 2007.

06. IGNARRO, L.J. Endothelium -derived nitric oxide – actions and properties. **FASEB** Journal, v. 3, p. 31-36, 1989.

07. HIBBS JUNIOR, J. B.; TAINTOR, R.R.; VAVRIN, A.; RACHLIN, E.M. Nitric Oxide: A cytotoxic activated macrophages effector molecule. **Biochemical Biophysical Research Communication**, v. 157, p. 87-94, 1988.

08. MARLETTA, M.A.; YOON, P.S.; IYENGAR, R.; LEAF, C.D.; WISHONOK, J.S. Macrophage oxidation of L-arginine to nitrite and nitrate: Nitric Oxide is an intermediate. **Biochemistry**, v. 27, p. 8706-8711, 1988.

09. SILVA, J. J. NO.; OSAKABE, A. L.; PAVANELLI, W. R.; SILVA, J. S.; FRANCO, D. W. In vitro and in vivo antiproliferative and trypanocidal activities of ruthenium NO donors. **British Journal of Pharmacology**, v. 152, p. 112-121, 2007

10. BREDT, D.S.; HWANG, P.M.; SNYDER, S.H. Localization of nitric oxide synthase indicating a neural role for nitric oxide. **Nature**, v. 347, p. 768-770, 1990.

11. GARTHWAITE, J. Glutamate, nitric oxide and cell-cell signaling in the nervous system. **Trends in Neuroscience**, v. 14, p. 60-67, 1991.

12. GARTHWAITE, J. Neural nitric-oxide signaling. **Trends in Neuroscience**, v. 18, p. 51-52, 1995.

13. WINK, D.A.; MITCHELL, J.B. Nitric Oxide in Cancer Biology and Treatment. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 34, n. 8, p. 951-954, 2003.

14. TOLEDO JUNIOR, J. C.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Mutual effects in the chemical properties of the ruthenium metal center na ancillary ligans upon coodination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, p. 419-431, 2004.

15. BARROS, B. F.; TOLEDO JUNIOR, J.C.; FRANCO, D.W.; TFOUNI, E.; KRIEGER, M.H. A new inorganic vasodilator, *trans*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(POEt)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>: hypotensive effect of endothelium-dependent and -independent vasodilators in different hypertensive animals models. **Nitric Oxide:** Biology and Chemistry, v. 7, p. 50-56, 2002.

16. TORSONI, A. S.; BARROS, B. F.; TOLEDO, J. C.; HAUN, M.; KRIEGER, M. H.; TFOUNI, E.; FRANCO, D. W. Hypotensive properties and acute toxicity of *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(POEt)<sub>3</sub>(NO)](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, a new nitric oxide donor. **Nitric Oxide:** Biology and Chemistry, v. 6, p. 247-254, 2002.

17. TFOUNI, E.; KRIEGER, M.; MCGARVEY, B.R.; FRANCO, D.W. Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 236, p. 57-69, 2003.

18. OSTI, R. Z.; FRANCO, D. W. Aspects of nitrite association with trans- $[Ru(NH_3)_4P(OEt)_3H_2O)]^{2+}$ . **Polyhedon**, v. 26, p. 4746-4750, 2007.

19. HIMENO, M.; ISHIBASHI, T.; NAKANO, S.; FURUYA, K.; YOSHIDA, J.; KIGASHI, T. Implication of steady state concentrations of nitrite and nitrate metabolites of nitric oxide in plasma and whole blood in healthy human subjects. **Pharmacologic Physiology**, v. 31, p. 591–596, 2004.

20. FRANCO, D. W. Ruthenium ammine complexes of group VB dono ligands. **Coordinations Chemisty Reviews**, v. 119, p. 199-225, 1992.

21. LIMA-NETO, B. S.; NASCIMENTO FILHO, J. C.; FRANCO, D. W. Trans effect and tans influence in ruthenium (II) tetraammines: imidazole as a probe ligand. **Polyhedron**, v. 15, p. 1965-1970, 1996.

22. NASCIMENTO FILHO, J. C.; LIMA, J. B.; LIMA-NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Trans-effect and trans-influence series fo phosphanes in octahedral environment: a guide fo design oh a new catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 90, p. 257-266, 1994.

23. METZKER, G.; TOLEDO JUNIOR, J. C.; LIMA, F. C. A.; MAGALHÃES, A.; CARDOSO, D. R.; FRANCO, D. W. Nitric oxide as an activation agent of nucleophilic attack in *trans*-[Ru(NO)(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>{ $P(OC_2H_5)_3$ }](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. **Journal of Brazilian Chemical Society**, outubro de 2009. No prelo.

24. SERNAGLIA, R. L.; FRANCO, D. W. The ruthenium (II) center and the phosphite-phosphonate tautomeric equilibrium. **Inorganic Chemistry.** v. 145, p. 111-115, 1988.

25. KIRBY, A. J.; WARRREN, S. G. **The organic chemistry of phosphorus**. Elselvier Publishing Company, 1967, 403 p.

26. GUTHRIE, J. P. Tautomerization equilibria for phosphorous acid and its ethyl esters, free energies of formation of phosphorous and phosphonic acids and their ethyl esters, and pK, values for ionization of the B-H bond in phosphonic acid and phosphonic esters. Canadian Journal of Chemistry, v. 57, p. 236-239, 1979.

27. PERRIN, D. D.; ALMARGE, W, L.; PERRIN, D. P. **Purification of Laboratory Chemicals**. New York: Pergamon Press, 1983. 662 p.

28. BAILAR JUNIOR, J. C. **Inorganic syntheses.** New York: McGraw W-Hill Book Company, v. 4, 1953. p. 58-60.

29. SHRIVER, D. F. **The manipulation of air-sensitive compounds.** New York: MacGraw-Hill Co., 1969. 299 p.

30. ALLEN, A. D.; BOBMTEY, F.; HARRIS, R. D., REINSTAU, U. P.; SENAFF, C. V. Pentaamine nitrogen ruthenium(II) salts and other amines of ruthenium. **Inorganic Synthesis**, v. 12, p. 2-4, 1972.

31. VOGT, L. H.; KATZ, J. L.; WIBERLEY, S. E.The crystal and molecular structure of ruthenium-sulfur dioxide coordination compounds chlorotetraammine(sulfur dioxide)ruthenium(II) chloride. **Inorganic Chemistry**, v. 4, p. 1157-1163, 1965.

32. CLARKE, M. J. Electrochemistry, Synthesis, and Spectra of Pentaammineruthenium(III) Complexes of Cytidine, Adenosine, and Related Ligands **Journal of the American Chemistry Society**, v. 100, p. 5068-5074, 1978.

33. STANKO, J. A.; STARINSHAK, T. W. Carbonylpentaammineruthenium(II) Chloride. Synthesis and Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 8, p. 2156-2159, 1969.

34. MANNING, H. C.; BAI, M.; ANDERSON, B. M.; LISIAK, R.; SAMUELSON, L. E.; BORNHOP, D. J. Expeditious synthesis of 'P'-protected macrocycles en route to lanthanide chelate metal complexes. **Tetrahedron Letters**, v. 46, p. 4707-4710, 2005.

35. CLARKE, M. J. Electrochemistry, synthesis, and spectra of pentaammineruthenium(III) complexes of cytidine, adenosine, and related ligands. Journal of the American Chemical Society, v. 16, p. 5068-5075, 1978.

36. BRILL, T. E.; LANDON, S. J. Arbuzov-like dealkyiation reactions of transition-metal-phosphite complexes. **Chemical Reviews**, v. 84, n. 6, p. 577-585, 1984.

37. MCGARVEY, B. R.; BATISTA, N. C.; BEZERRA, C. W. B.; SCHULTZ, M. S.; FRANCO, D. W. <sup>1</sup>H NMR and EPR studies of [M(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)](TFMS)<sub>3</sub> (M=Ru, Os). Theory of the paramagnetic shift for strong field d5 complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 37, p. 2865-2872, 1998.

38. 42. LOPES, L. G. F.; CASTELLANO, E. E.; FERREIRA, A. G.; DAVANZO, C. U.; CLARKE, M. J.; FRANCO, D. W. Reactivity of *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>P(OEt)<sub>3</sub>NO)]X<sub>3</sub> (X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) modulation of the release of NO by the *trans*-effect. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, p. 2883–2890, 2005.

39. XI, C.; LIU, Y.; LAI, C.; ZHOU, L. Synthesis of molybdenum complex with novel  $P(OH)_3$  ligand based on the one-pot reaction of  $Mo(CO)_6$  with  $HP(O)(OEt)_2$  and water. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, p. 1202–1204, 2004.

40. SCHREINER, A. F.; LIN, S. W.; HAUSER, P. J.; HOPCUS, E. A.; HAMM, D. J.; GUNTER, J. D. Chemistry and optical properties of 4d and 5d transition metals. III. Chemistry and electronic structures of ruthenium acidonitrosylammines,  $[Ru(NH_3)_4(NO)(L)]^{q+1}$ . **Inorganic Chemistry**, v. 11, p. 880-888, 1972.

41. BORGES, S. S. S.; DAVANZO, C. U.; CASTELLANO, E. E.; SCHPECTOR, J. Z.; SILVA, S. C.; FRANCO, D. W. Ruthenium nitrosyl complexes with N-heterocyclic ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 37, p. 2670-2677, 1998.

42. BEZERRA, C. W. B.; SILVA, S. C.; GAMBARDELLA, M. T. P.; SANTOS, R. H. A., PLICAS, M. A.; TFOUNI, E.; FRANCO, D. W. Water  $\pi$ -donation in *trans*-tetraammineruthenium(II): Effect on coordinated-water properties induced by a trans NO ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 38, p. 5660-5667, 1999.

43. KUEHN, C. G.; TAUBE, H. Ammineruthenium complexes of hydrogen sulfide and related sulfur ligands. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 98, n. 3, p. 689-702, 1975.



**Figura A1.** <sup>1</sup>H RMN do ligante dietil fosfito (P(OH)(OEt)<sub>2</sub>) em CDCl<sub>3</sub>.

**APÊNDICE A - Ligante dietil fosfito** (P(OH)(OEt)<sub>2</sub>)



**Figura A2.** <sup>13</sup>C RMN do ligante dietil fosfito (P(OH)(OEt)<sub>2</sub>) em CDCl<sub>3</sub>.



**Figura A3.** Espectro vibracional do filme líquido do ligante dietil fosfito (P(OH)(OEt)<sub>2</sub>) em janela de silício.



**APÊNDICE B - Ligante tri-tert-butilfosfito (P(OtBut)3)** 

**Figura B1.** <sup>31</sup>P RMN do ligante tri-ter-butilfosfito (P(O<sup>t</sup>But)<sub>3</sub>) em CDCl<sub>3</sub>.



**Figura B2.** Espectro vibracional do filme líquido do ligante tri-ter-butilfosfito  $(P(O^tBut)_3)$  em janela de silício.

## APÊNDICE C - Caracterização do produto da síntese do trans-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(O<sup>t</sup>But)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>



**Figura C1.** Voltamograma cíclico em pH=2,0,  $\mu$  =0,1 molL<sup>-1</sup> e v=50 mV/s (a) composto *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(SO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)](TFMS)<sub>2</sub> (b) do produto de síntese do complexo *trans*-[Ru<sup>II</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(P(O<sup>t</sup>But)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> após 48 horas de reação.