

**ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS LIGAÇÕES RU-S E RU-N EM COMPLEXOS  
DE RUTÊNIO**

**MÁRCIO BOER RIBEIRO**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências "Física Aplicada"

Orientador: Dr. Javier Alcides Ellena

OK USP/IFSC/SBI



São Carlos – São Paulo  
2002

**Ribeiro, Márcio Boer**

**“Análise estatística das ligações Ru-S e Ru-N em complexos de rutênio”/ Márcio Boer Ribeiro – São Carlos, 2002**

**Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2002 – páginas: 185**

**Área: Física Aplicada**

**Dr. Javier Alcides Ellena**

**1. Rutênio, Análise Estatística, Ligação Química**

**I. Título**

**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE MÁRCIO BOER RIBEIRO, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-  
GRADUAÇÃO EM FÍSICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FÍSICA APLICADA,  
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 27/06/2002.**

## **COMISSÃO JULGADORA:**

  
-----  
Prof. Dr. JAVIER ALCIDES ELLENA(Orientador) – IFSC/USP

  
-----  
Dr. ANTONIO CARLOS DORIGUETTO – IFSC/USP

  
-----  
Profa. Dra. MARIA TERESA DO PRADO GAMBARDELLA – IQSC/USP

*Em primeiro lugar a Deus ...*

*Para minha família e para a Camila, obrigado pela compreensão, confiança e carinho...*

## **Agradecimentos**

- Ao meu orientador Prof. Dr. Javier Ellena pela força e dedicação, sem as quais seria muito difícil terminar esse trabalho.
- Ao Prof. Dr. Castellano pelo ensino de Cristalografia;
- Ao Prof. Dr Alzir Batista da Universidade Federal de São Carlos;
- Ao pessoal da sala, o Sauli, Bumbum e Zé Ricardo pelas discussões cristalográficas e a famosa “conversa fiada” nos “inúmeros” momentos de descontração;
- E para todo o pessoal da cristalografia (prefiro ser bem geral a esquecer de alguém...)

## Resumo

O objetivo do presente trabalho é analisar as ligações Ru-S e Ru-N em um conjunto de complexos de rutênio que contêm espécies orgânicas, para estimar a influência dos ligantes nos comprimentos  $d\pi$ -S e  $d\pi$ -N do rutênio. Esta informação é importante para entender as propriedades enzimáticas apresentadas por muitos desses complexos de rutênio que contêm esse tipo de ligação. Inicia-se resolvendo as estruturas cristalinas relevantes por difração de raios X em monocristal, fazendo depois uma comparação estatística dos parâmetros geométricos das ligações destas estruturas com aqueles obtidos a partir de um grande número de estruturas conhecidas. Essa tarefa foi realizada usando-se a *Cambridge Structural Database* (CSD), que oferece uma série de programas implementados que permite procurar, organizar e analisar todas as informações disponíveis sobre as estruturas depositadas na base de dados. Em particular, estudou-se o comportamento Ru-S e Ru-N quando havia mudança do ligante que se encontrava em posição *trans*, e também a mudança dessas duas ligações quando se mudava o ligante formado pelo S e N coordenados ao Ru.

Considerando que a cristalografia de raios X é a parte importante de nossa educação científica, foi dada uma pequena descrição de seus fundamentos, enfatizando os algoritmos e programas mais usados no presente trabalho. Subseqüentemente, foram consideradas as aplicações químicas e síntese dos compostos cujas estruturas foram determinadas, que são:

- 1)  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})(\text{im})_2$ ;
- 2)  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ ;
- 3) *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_3] \cdot [\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$  e
- 4)  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-byp})^+].(\text{PF}_6)^-$ .

A partir destas determinações estruturais foram analisadas as vizinhanças dos sítios metálicos nos quatro compostos, assim como as diferenças nas conformações moleculares dos mesmos. Estes estudos permitiram identificar, por exemplo, a presença de uma ligação de hidrogênio N...H-Car no complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ . A presença desta ligação concorda com a análise do espectro de EPR da amostra. A comparação da coordenação do sítio metálico com os dados provenientes das análises estatísticas mostrou que, mesmo sendo fraca, essa interação poderia estar exercendo uma considerável influência na ligação do Ru com a bipyridina.

A análise da estrutura cristalina do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_3]$ .  $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$  mostrou as diferenças nas coordenações dos íons Ru(II) e Ru(III). Usando um grande número de estruturas da base de dados CSD, foi possível verificar que o efeito de retroação é mais forte para estados de oxidação mais baixos, confirmando a primazia desse efeito nos complexos de Ru(II) assim como previsto na literatura.

No estudo da influência do átomo em posição *trans* ao S, foi confirmado, através das análises estatísticas, que o oxigênio comportou-se como o melhor acceptor de elétrons quando comparado com o nitrogênio e o cloro, fazendo com que ligação Ru-S com O em posição *trans* fosse fortalecida, apresentando o menor valor médio. Posteriormente, foi analisada a influência dos grupos formados pelo enxofre na ligação Ru-S quando esses ligantes eram mudados. Os mesmos estudos foram feitos para os complexos de Ru-N.

Por fim, este trabalho mostrou algumas aplicações importantes da base de dados CSD, neste primeiro momento confirmando resultados já conhecidos na literatura e mostrando que a mesma pode desempenhar um papel importante no estudo estrutural de complexos moleculares, podendo ser usada como uma poderosa ferramenta na identificação

de novos resultados no que diz respeito tanto a interações intra e inter moleculares como a conformações moleculares.



## Abstract

The endeavor of the present investigation is to analyze Ru-S and Ru-N bonds in a few novel ruthenium complexes with organic species, to assess the influence of the ligands in the strength of the  $d\pi$ -S and  $d\pi$ -N ruthenium bonding. This information is important to understand the enzymatic abilities displayed by many ruthenium complexes having this type of bonds. We started by solving the relevant crystal structures by single-crystal X-ray diffraction, performing then a statistical comparison of the geometrical features of the bonds with those of a large number of known structures. This task was carried out by using the *Cambridge Structure Database* (CSD), which provides a series of programmed algorithms to search, organize and analyze all available information on the structures deposited in the database. In particular the behavior of the Ru-S and Ru-N bonds was assessed when the *trans* ligand to the bonds and/or the species to which S or N belonged were modified.

Since we have recourse to X-ray crystallography as an important part of our scientific education, we give a short description of its basic features, emphasizing the algorithms and programs we mostly used in the present work. We give afterwards an account of the chemical applications, synthesis and crystal structure analyses of the compounds: 1)  $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2$ ; 2)  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ ; 3) *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_3] \cdot [\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$  and 4)  $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+(\text{PF}_6)^-$ .

Analyses of the molecular structures allows one to establish the differences in the coordination of the metal centers in the four complexes. These studies lead us to identify, for example, the presence of an N...H-Car intermolecular hydrogen bond in the complex  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ . The presence of this intermolecular interaction is consistent with the the EPR spectra of the sample. Comparison of the coordination of the Ru ion in this complex with the one obtained by statistic analysis shows that, in spite of being rather weak, this intermolecular interaction seems to have an important influence over the Ru-bipyridine bond.

The analysis of the crystal structure of the complex *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_3] \cdot [\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$  shows the differences in the coordination environment of the Ru(II) and Ru(III) ions. The use of a large number of known structures from the CSD

data base, enabled us to verify that the back-donation effect is stronger for Ru ions with low oxidation states, as is established in the literature.

The statistical analyses of the influence of the atom in *trans* position to the sulfur in complexes containing Ru-S bonds, confirm that the oxygen atom behaves as the best electron acceptor when compared with nitrogen and chlorine. This property renders a shorter Ru-S bond length when an oxygen atom is in *trans* position. The effect of changing the species to which the sulfur belongs over the Ru-S bond length, was also analyzed. The same studies were carried out on the complexes containing Ru-N bond.

Finally, this work showed the potential of some important applications of the CSD database. It was also shown that this database could play an important role in the structural study of molecular complexes, being a powerful tool in the study of the molecular conformations and the identification and characterization of the intermolecular interactions.

## Sumário

### Capítulo 1

<b>Introdução</b>	<b>1</b>
-------------------	----------

### Capítulo 2: Conceitos básicos de Cristalografia

<b>1. Introdução</b>	<b>8</b>
<b>2. Difração de raios X</b>	<b>9</b>
2.1 Lei de Bragg	9
<b>3. Espalhamento de raios X</b>	<b>10</b>
3.1 Espalhamento por um elétron livre	10
3.2 Espalhamento por uma distribuição arbitrária de cargas	11
3.3 Espalhamento por um átomo	12
3.4 Espalhamento por um grupo de átomos	13
3.5 Difração por um grupo de átomos ou moléculas num arranjo regular tridimensional	15
3.6 Fator de estrutura	17
<b>4. Dispersão</b>	<b>19</b>
<b>5. Vibração térmica</b>	<b>19</b>
<b>6. O problema das fases</b>	<b>21</b>
6.2 Método de Patterson	22
<b>6.3 Métodos diretos</b>	<b>27</b>
<b>7. Referências</b>	<b>30</b>

## Capítulo 3: Base de dados em Cristalografia

<b>1. Introdução</b>	<b>32</b>
<b>2. Bases de dados cristalográficas: uma visão geral</b>	<b>34</b>
<b>3. <i>Cambridge Structural Database</i></b>	<b>35</b>
3.1 Os programas da base de dados	36
3.2 Análise dos parâmetros geométricos moleculares usando a <i>CSD</i>	43
3.3 Usos mais freqüentes da base de dados <i>CSD</i>	44
<b>4. Estatística básica</b>	<b>44</b>
4.1 Distribuições de frequências	46
4.2 Medidas de tendência central	48
4.3 Desvio padrão e outras medidas de dispersão	50
<b>5. Referências</b>	<b>51</b>

## Capítulo 4: Importâncias dos complexos de Rutênio

<b>1. Introdução</b>	<b>52</b>
<b>2. Atividade biológica dos complexos coordenação</b>	<b>54</b>
<b>3. Complexos de rutênio em sistemas biológicos</b>	<b>56</b>
<b>4. Atividade anti-tumoral dos complexos de Ru-sulfóxidos</b>	<b>58</b>
4.1 Descoberta da ação seletiva anti-metástica dos complexos de Ru-sulfóxidos	60
4.2 O composto de Ru mais estudado: Na{ <i>trans</i> -[RuCl <sub>4</sub> (DMSO)(Im)]}	61
<b>5. Mecanismos de reação de complexos contendo a unidade Ru-NO diante de Tióis</b>	<b>62</b>

<b>6. Atividade catalítica de complexos de rutênio com ligantes hemi-lábeis</b>	<b>63</b>
<b>7. Síntese dos complexos</b>	<b>64</b>
7.1 Síntese do complexo <i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (DMS) <sub>3</sub> ].[RuCl <sub>3</sub> (DMS) <sub>2</sub> (DMSO)]	65
7.2 Síntese do complexo [RuCl(η <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(2,2'-bipy)] <sup>+</sup> PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	66
7.3 Síntese do complexo RuCl <sub>3</sub> (dppb)byp	66
7.4 Síntese do complexo [RuCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> (im) <sub>2</sub> ]	67
<b>8. Referências</b>	<b>67</b>
<b>Capítulo 5: Determinação estrutural dos complexos de Rutênio</b>	
<b>1. Introdução</b>	<b>70</b>
<b>2. Dados experimentais</b>	<b>72</b>
2.1 Complexo <i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (DMS) <sub>3</sub> ].[RuCl <sub>3</sub> (DMS) <sub>2</sub> (DMSO)]	73
2.2 Complexo RuCl <sub>3</sub> (dppb)byp	75
2.3 Complexo RuCl <sub>3</sub> (dppb)byp	77
2.4 Complexo [RuCl(η <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(2,2'-bipy)]PF <sub>6</sub>	78
<b>3. Análise das estruturas cristalinas</b>	<b>80</b>
3.1 Análise da estrutura do complexo [RuCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> (im) <sub>2</sub> ]	80
3.2 Análise da estrutura do complexo RuCl <sub>3</sub> (dppb)byp	84
3.3 Análise da estrutura do complexo <i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (DMS) <sub>3</sub> ].[RuCl <sub>3</sub> (DMS) <sub>2</sub> (DMSO)]	90
3.4 Análise da estrutura do complexo [RuCl(η <sub>6</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )(2,2'-bipy)]PF <sub>6</sub>	94
<b>4. Referências</b>	<b>97</b>

## **Capítulo 6: Análise estatística das ligações Ru-S e Ru-N**

<b>1. Introdução</b>	<b>98</b>
<b>2. Metodologia</b>	<b>99</b>
2.1 Criando uma sub-base de dados	99
2.2 Estratégias usadas nas análises estatísticas	100
<b>3. Análise estatística das ligações Ru-S</b>	<b>101</b>
3.1 A ligação química Ru-S	101
3.2 Influência do grupo em posição <i>trans</i>	105
3.3 Influência do grupo ao qual pertence o enxofre	112
3.4 Comparação com os dados experimentais	116
3.5 As ligações Ru-S em complexos de Ru(II) e Ru(III): retrodoação	124
<b>4. A ligação química Ru-N</b>	<b>125</b>
4.1 A ligação química Ru-N	125
4.2 Influência do grupo em posição <i>trans</i>	130
4.3 Comparação com os dados experimentais	133
<b>Conclusões</b>	<b>137</b>
<b>Anexo A - Correção por absorção Multiscan</b>	<b>140</b>
<b>Anexo B – Tabelas Cristalográficas das Estruturas</b>	<b>144</b>

## Lista de Figuras

### Capítulo 2

<b>Figura 1:</b> Geometria relacionada a Lei de Bragg.	10
<b>Figura 2:</b> Espalhamento devido a uma distribuição arbitrária de carga	12
<b>Figura 3:</b> Fator de estrutura $F(\vec{H})$	18
<b>Figura 4:</b> Síntese do Mapa de Patterson de uma estrutura conhecida.	24
<b>Figura 5:</b> O fator de estrutura $F(\vec{H})$ e suas componentes devido a átomos leves e pesados	26

### Capítulo 3

<b>Figura 1:</b> Número de estruturas publicadas a partir de 1970 até o final da década de 90.	33
<b>Figura 2:</b> Esquema geral dos programas que compõem a base de dados CSD.	36
<b>Figura 3:</b> Janela do ConQuest que permite ao usuário desenhar a estrutura ou fragmento da mesma a ser procurada na base de dados	38
<b>Figura 4:</b> A ilustração mostra a interface do programa ConQuest, apresentando o menu do lado esquerdo com as caixas de diálogo usadas para criar as entradas para a procura.	39
<b>Figura 5:</b> Interface da janela <i>Draw</i> para procura na CSD.	40
<b>Figura 6:</b> Apresentação do resultado de pesquisa pelo ConQuest.	40
<b>Figura 7:</b> Informações obtidas a partir da CSD	41
<b>Figura 8:</b> Histograma polar obtido com o programa Vista.	42
<b>Figura 9:</b> Duas unidades assimétricas obtidas pela pesquisa na CSD, visualizadas no Mercury.	43
<b>Figura 10:</b> Janela que define quais parâmetros geométricos da estrutura serão mostrados na saída da pesquisa.	44
<b>Figura 11:</b> Exemplo de um histograma com o polígono de frequências.	48

## Capítulo 4

**Figura 1:** Caminhos para a formação do complexo NAMI. 62

## Capítulo 5

**Figura 1:** Desenho tipo *ORTEP* do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$ . 81

**Figura 2:** Planos na estrutura do composto  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$ . 83

**Figura 3:** Empacotamento cristalino do composto  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$ . 83

**Figura 4:** Desenho tipo *ORTEP* do complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ . 85

**Figura 5:** Vista dos planos no composto  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ . 88

**Figura 6:** Empacotamento cristalino do composto  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ . 89

**Figura 7:** Desenho tipo *ORTEP* do complexo *mer*- $\text{RuCl}_3(\text{DMS})_3$ . $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$  90

**Figura 8:** Vista dos planos no composto  $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$ . 93

**Figura 9:** Empacotamento cristalino do composto  $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$ . $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_3]$  e a cela unitária. 94

**Figura 10:** Desenho tipo *ORTEP* do complexo  $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+ \text{PF}_6^-$  95

**Figura 11:** Empacotamento cristalino do composto  $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+ \text{PF}_6^-$  96

## Capítulo 6

**Figura 1:** Interface do programa *ConQuest* exibindo seu recurso *Draw* 99

**Figura 2:** Desenho tipo *POV-Ray* do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$  116

**Figura 3:** Desenho tipo *POV-Ray* do complexo *mer*- $\text{RuCl}_3(\text{DMS})_3$ . $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$  121

**Figura 4:** Desenho tipo *POV-Ray* do complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$  133

**Figura 5:** Desenho tipo *POV-Ray* do complexo  $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+ \text{PF}_6^-$  135



## Lista de tabelas

### Capítulo 5

<b>Tabela 1:</b> Dados cristalográficos e parâmetros finais do refinamento do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$ .	74
<b>Tabela 2:</b> Dados cristalográficos e parâmetros finais do refinamento da estrutura do complexo $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ .	76
<b>Tabela 3:</b> Dados cristalográficos e informações sobre o refinamento do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_3] \cdot [\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$ .	78
<b>Tabela 4:</b> Dados cristalográficos e informações sobre o refinamento do complexo $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+ \cdot \text{PF}_6^-$ .	80
<b>Tabela 5:</b> Comprimentos de ligação (Å) selecionados do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$ .	81
<b>Tabela 6:</b> Ângulos de ligação (°) selecionados do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$ .	82
<b>Tabela 7:</b> Comprimentos de ligação (Å) selecionados do complexo $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ .	85
<b>Tabela 8:</b> Ângulos selecionados (°) do complexo $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ .	87
<b>Tabela 9:</b> Comprimentos de ligação (Å) da estrutura do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_3] \cdot [\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$ .	91
<b>Tabela 10:</b> Ângulos selecionados (°) do complexo $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ .	92
<b>Tabela 11:</b> Comprimentos de ligação da estrutura do complexo $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+ \cdot \text{PF}_6^-$	93
<b>Tabela 12:</b> Ângulos selecionados do complexo $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+ \cdot \text{PF}_6^-$	94

## Capítulo 6

<b>Tabela 1:</b> Principais grupos contendo um nitrogênio em posição <i>trans</i> ao S para o primeiro pico do Histograma 5. O intervalo que contém o pico corresponde a 2,28-2,32Å.	108
<b>Tabela 2:</b> Principais grupos contendo um nitrogênio em posição <i>trans</i> ao S para o segundo pico do Histograma 5. O intervalo que contém o pico corresponde a 2,35-2,40Å.	108
<b>Tabela 3:</b> Principais grupos contendo um S em posição <i>trans</i> ao S presentes no primeiro pico do Histograma 7 (2,33-2,35Å).	111
<b>Tabela 4:</b> Principais grupos contendo um S em posição <i>trans</i> ao S presentes no segundo pico do Histograma 7 ((2,37-2,42Å).	111
<b>Tabela 5:</b> Comprimento da ligação Ru-S em função da mudança do átomo em posição <i>trans</i> a S	112
<b>Tabela 6:</b> Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,49-2,46Å	112
<b>Tabela 7:</b> Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,44-2,43Å	113
<b>Tabela 8:</b> Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,42-2,38Å	114
<b>Tabela 9:</b> Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,38-2,35Å	114
<b>Tabela 10:</b> Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,35-2,20Å	115
<b>Tabela 11:</b> Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,20-2,16Å	116
<b>Tabela 12:</b> Ligantes presentes no primeiro pico no intervalo 1,70-1,80Å e seus respectivos comprimentos médios de ligação Ru-N.	127
<b>Tabela 13:</b> Ligantes formados pelo N (coordenado ao Ru) e os respectivos comprimentos médios da ligação Ru-N, para o segundo pico no intervalo 2,0-2,15Å	127

## *Capítulo 1*

### **Introdução**

A química dos compostos de Ru(II) contendo dimetilsulfóxido têm sido extensivamente estudada nos últimos anos[1-4] e vários de seus derivados tem sido estruturalmente caracterizados[5-8]. Em particular o *cis*-RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub> é bem conhecido e, devido a sua versatilidade, tem sido usado como reagente de partida para a síntese de diferentes compostos de rutênio(II)[9]. Recentemente foi mencionado na literatura um detalhado estudo dos complexos *cis* e *trans*-RuX<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>, onde X = Cl e Br, descrevendo a síntese e as estruturas cristalinas de novos isômeros e a relativa estabilidade destes compostos em solventes próticos e apróticos[10]. O principal interesse no estudo destes complexos se origina em suas atividades antitumorais e, em particular, em suas atividades antimetásticas contra tumores murínicos[11-13]. Foi já provado que o DNA é um dos alvos celulares do *trans*-RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub> em experimentos “in vivo”[13-14]. Devido à alta estabilidade destes complexos no estado de oxidação +2 eles têm se mostrado também bons modelos para o estudo “in vitro” sobre interações de complexos octaédricos com DNA e moléculas similares[15].

Os complexos de coordenação de Ru tem sido responsáveis, desde as duas últimas décadas, por importantes resultados no campo biológico, não restringindo somente ao campo do tratamento de tumores. Trabalhos têm sido realizados na síntese de compostos de Ru(II) e Ru(III) com propriedades anti-tumorais[16]. Nesse conjunto de complexos, a grande maioria deles tem o dimetilsulfóxido ( $\text{Me}_2\text{SO}$  ou DMSO) coordenado ao Ru. O DMSO é um ligante que pode coordenar-se ao metal pesado tanto pelo enxofre quanto pelo oxigênio. Os primeiros compostos que foram testados em sua atividade anti-tumoral, foram aqueles formados pela estrutura simples de Ru(II), *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ [17]. A espécie *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  apresentou efetividade em câncer de mama, pulmão e melanoma (tipo grave de câncer de pele). O uso de *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  nesses tipos de tumores diminuiu bastante a toxicidade do tratamento, apresentando significativa diminuição da toxicidade no sangue e nos tecidos normais[18].

O interesse nos complexos fosfínicos de Ru(II) contendo NO se origina nas evidências expressivas que mostram que o grupo NO está envolvido na vasodilatação, no controle da pressão sanguínea e na sua atuação como um mensageiro secundário no sistema nervoso periférico, no sistema imunológico e no cérebro nos processos de memória e aprendizagem[19]. Como parte da extensiva pesquisa bioquímica do NO, demonstrou-se que S-nitrosotióis (espécies aduto tiol-NO, R-SNO) estão presentes naturalmente no plasma e em outros fluidos corporais humanos na forma de S-nitrosoglutationa (GSNO) e nitrosotióis de proteínas sulfuradas[20]. Este fato levou ao aumento do interesse pelos nitrosotióis principalmente no âmbito de sua participação fisiológica e estudos de formação e reatividade[19].

A técnica experimental mais adequada para o estudo da relação entre estrutura cristalina e as propriedades biológicas ou farmacológicas neste tipo de complexos é a difração de raios X em monocristal, que ao mesmo tempo, permite obter informações muito importantes no estudo das interações intermoleculares.

As bases de dados ocupam importância de destaque no desenvolvimento de pesquisas na atualidade. No caso da cristalografia, a base de dados *Cambridge Structural Database (CSD)* contém, além das informações cristalográficas e bibliográficas, os resultados numéricos de análises de difração de raios X e nêutrons de compostos orgânicos, organometálicos e complexos metálicos. A mencionada base de dados conta com mais de 250.000 estruturas publicadas em mais de 800 revistas internacionais. Assim, a combinação do estudo por difração de raios X em monocristal com as pesquisas nesta base de dados pode ser uma ferramenta muito poderosa para o estudo de complexos de ligantes orgânicos com íons metálicos.

O trabalho que tem a finalidade estudar tanto as ligações Ru-S como Ru-N como um primeiro passo no intento de entender as características estruturais que levam estes complexos a terem atividades biológicas ou farmacológicas. Assim, foram estudados por difração de raios X quatro complexos de Ru contendo átomos de enxofre e de nitrogênio, o que permitiu estudar tanto os entornos dos sítios metálicos como as conformações adotadas pelos diferentes substituintes nestes complexos.

Usando a base de dados, foi feita uma análise estatística das interações entre o Ru e ligantes contendo S e N, com o objetivo de encontrar padrões característicos que possam ser úteis no desenho de novos agentes terapêuticos com potenciais aplicações farmacológicas. Os interesses do presente trabalho são os compostos de Ru,

especialmente aqueles em que contêm a ligação Ru-S e Ru-N, que foi o ponto de partida para a análise estatística realizada. A avaliação dos comprimentos dessas ligações permite estudar como o metal pesado Ru interage com grupos orgânicos ligados ao S e ao N. Além desta análise, também foi feita, uma comparação entre os compostos inéditos resolvidos com os resultados obtidos da base de dados.

No Capítulo 2 se descrevem muito brevemente alguns conceitos básicos de cristalografia e dos métodos de resolução de estruturas. Entanto que o Capítulo 3 dá uma visão panorâmica das bases de dados em cristalografia, em especial sobre a base de dados de compostos orgânicos e organometálicos, a *Cambridge Structural Database (CSD)*, descrevendo os principais programas e ferramentas que a compõem e que foram utilizadas posteriormente para o desenvolvimento de nossas análises. Neste capítulo são descritos, também, os diferentes mecanismos de busca e as diferentes formas de extrair e analisar estatisticamente as informações estruturais.

O Capítulo 4 mostra as diferentes linhas de pesquisa nas quais os complexos de Ru com ligantes orgânicos estão envolvidos. Dentre elas uma das mais importantes é a linha que estuda a atividade farmacológica dos complexos de Ru, principalmente como agentes terapêuticos no combate a vários tipos de câncer. Neste capítulo é feito, também, um pequeno histórico que mostra o desenvolvimento e o uso de complexos de Ru coordenados a grupos orgânicos que tenham enxofre e nitrogênio, bem como a evolução dos resultados do uso farmacológico desses complexos. Posteriormente se descreve a síntese dos complexos estudados, a qual foi realizada no Laboratório de Química Inorgânica, sob responsabilidade do Prof. Dr. Alzir Batista, da Universidade Federal de São Carlos.

O Capítulo 5 detalha os estudos cristalográficos de quatro complexos de Ru:

1.  $RuCl_2(DMSO)_2(im)_2]$
2.  $mer-[RuCl_3(DMS)_3].[RuCl_3(DMS)_2(DMSO)]$
3.  $RuCl_3(dppb)byp$
4.  $[RuCl(\eta_6-C_6H_6)(2,2'-bipy)]^+ PF_6^-$

Nesse capítulo já iniciamos com o uso das ferramentas estatísticas da base de dados *CSD* na avaliação dos comprimentos médios das ligações químicas Ru-S e Ru-N, que comparamos com os dados que foram obtidos das análises estruturais.

O Capítulo 6 descreve as análises estatísticas das ligações Ru-S e Ru-N feitas sobre todas as estruturas disponíveis na base de dados. Nesse capítulo se analisa as diferenças nos comprimento médio de ligação Ru-S e Ru-N quando o íon metálico é Ru(II) e Ru(III). Posteriormente é analisada a influência tanto do átomo em posição *trans* ao S e ao N, como do grupo ao qual o enxofre e o nitrogênio pertencem. Por fim, comparamos as informações das análises estatísticas com os dados obtidos das análises estruturais.

## Referências

- [1] Fotheringham, J.D.; Heath, G.A.; Lindsay, A.J. & Stephenson, T.A. *J. Chem. Res.*, Miniprint, p. 801, 1986.
- [2] Riley, D.P. *Inorg. Chem.* v. 22, p. 1965, 1983.
- [3] Riley, D.P. & Shumate R.E. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 106, p. 3179, 1984.
- [4] Riley, D.P. & Oliver, J.D. *Inorg. Chem.* v. 25, p. 1814, 1986.
- [5] Mercer, A. & Trotter, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* p.2480, 1975.
- [6] Oliver, J.D. & Riley, D.P. *Inorg. Chem.* v. 23, p.156, 1984.

- [7] Attia, W.M. & Calligaris, M. *Acta Cryst.C*, v. 43, p. 1426, 1987.
- [8] (a) Marks, D.N.; Siegl, W.O. & Gaugé, R.G. *Inorg. Chem.* v. 21, p. 3140, 1982. (b) Ritchie, G.L.D.; Cooper, M.K.; Calvert, R.L.; Dennis, G.R.; Phillips, L. & Vrbancich, J. *J. Am. Chem. Soc.* v. 22, p. 1965, 1983. (c) Ravindar, V.; Lindaiah, P. & Veera Reddy, K. *Inorg. Chim. Acta* v. 87, p. 35, 1984.
- [9] Alessio, E.; Mestroni, G.; Nardin, G.; Attia, W.M.; Calligaris, M.; Sava, G. & Zorzet, S. *Inorg. Chem.* v. 27, p. 4099, 1988.
- [10] Sava, G.; Zorzet, S.; Giraldo, T.; Mestroni, G. & Zassinovich, G. *Eur. J. Cancer Clin. Oncol.* v. 20, p. 841, 1984.
- [11] Alessio, E.; Attia, W.M.; Calligaris, M.; Cauci, S.; Dolzani, L.; Mestroni, G.; Monti-Bragadin, C.; Nardin, G.; Quadrifoglio, F.; Sava, G.; Tamaro, M. & Zorzet, S., em *Platinum and Other Metal Coordination Compounds in Cancer Chemotherapy*; Ed. Martinus Nijhoff, Boston, MA, p. 617, 1988.
- [12] Mestroni, G.; Alessio, E.; Calligaris, M.; Attia, W.M.; Quadrifoglio, F.; Cauci, S.; Sava, G.; Zorzet, S.; Pacor, S.; Monti-Bragadin, C.; Tamaro, M. & Dolzani, L., em *Progress in Clinical Biochemistry and Medicine*. Editado por Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg; vol. 10, p. 71, 1989.
- [13] Cauci, S. *PhD. Dissertation, University of Udine, Udine, Italy, 1990.*
- [14] Alessio, E.; Xu, Y.; Cauci, S.; Mestroni, G.; Quadrigoglio, F.; Viglino, P. & Marzilli, L.G. *J. Am. Chem. Soc.* v. 111, p. 7066, 1989.
- [15] Seddon, E.A. & Seddon, K.R., em *The Chemistry of Ruthenium*, editado por Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [16] Mestroni, G.; Alessio, E.; Calligaris, M.; Attia, W.M.; Quadrifoglio, F.; Cauci, S.; Sava, G.; Zorzet, S.; Pacor, S.; Monti-Bragadin, C.; Tamaro, M.; Dolzani, L. *Chemical, biological and antitumor properties of ruthenium(II) complexes with dimethyl sulfoxide*. In: Clarke MJ (ed) *Progress in clinical biochemistry and medicine*. Springer, Berlin Heidelberg New York, p71, 1989.
- [17] Sava, G.; Pacor, S.; Zorzet, S.; Alessio, E.; Mestroni, G. *Pharmacol Res* v. 21, p. 617, 1989.
- [18] Alessio, E.; Balducci, G.; Lutman, A.; Mestroni, G.; Calligaris, M.; Attia, W.M. *Inorg Chim Acta* v. 203, p. 205, 1993
- [19] Arulsamy, N.; Bohle, D.S. *J. Am. Chem. Soc.* v. 121, p. 7115, 1999.



[20] Mellion, B.T.; Ignarro, L.J.; Myers, C.B.; Olstein, E.H.; Balot, B.A.; Hyman, A.L. & Kadowitz, P. *J. Mol. Pharmacol.*, v. 3, p. 653, 1983.

## *Capítulo 2*

# **Conceitos Básicos de Cristalografia**

### **1. Introdução**

O objetivo principal da determinação da estrutura cristalina é obter a distribuição da densidade eletrônica e, conseqüentemente, as posições atômicas na cela unitária, usando como único dado as intensidades do padrão de difração de raios X do cristal.

Quando um feixe de raios X interage com algum sólido cristalino, ocorre o fenômeno da difração, que guarda no seu padrão regularidades coerentes com o padrão de distribuição dos átomos do cristal.

## 2. Difração de raios X

Os raios X foram descobertos pelo físico alemão W. Roentgen em 1895. É uma radiação eletromagnética que ocupa no espectro a região entre os raios gama e ultravioleta, com intervalo de comprimento de onda de particular interesse para a cristalografia estrutural variando entre 0,4 e 2,5Å. Do ponto de vista da teoria quântica os raios X podem ser vistos como um feixe de fótons com energia  $h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação.

### 2.1 Lei de Bragg [1]

O espalhamento de raios X por um cristal em termos dos seus planos de reflexão foi analisado por W. L. Bragg em 1912.

As ondas refletidas irão interferir destrutivamente a menos que a equação abaixo seja satisfeita

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

Ou seja, ocorrerá interferência construtiva toda vez que a diferença de caminho óptico entre os feixes espalhados por dois planos adjacentes for equivalente a um número inteiro de comprimentos de onda. A Figura 1 ilustra a questão.

Consideraremos os raios X incidentes em um par de planos paralelos  $P_1$  e  $P_2$  com distância interplanar  $d$ . Os raios incidentes paralelos 1 e 2 fazem um ângulo  $\theta$  com esses planos. Supostos elétrons em O e C serão forçados a vibrar pelo campo oscilante do feixe incidente e, como cargas vibrantes, irradiarão em todas as direções. Para uma direção em particular os raios paralelos 1' e 2' emergem a um ângulo  $\theta$  como se fossem

refletidos pelos planos, o que irá resultar em um feixe difratado de máxima intensidade se as ondas representadas por esses raios estão em fase.

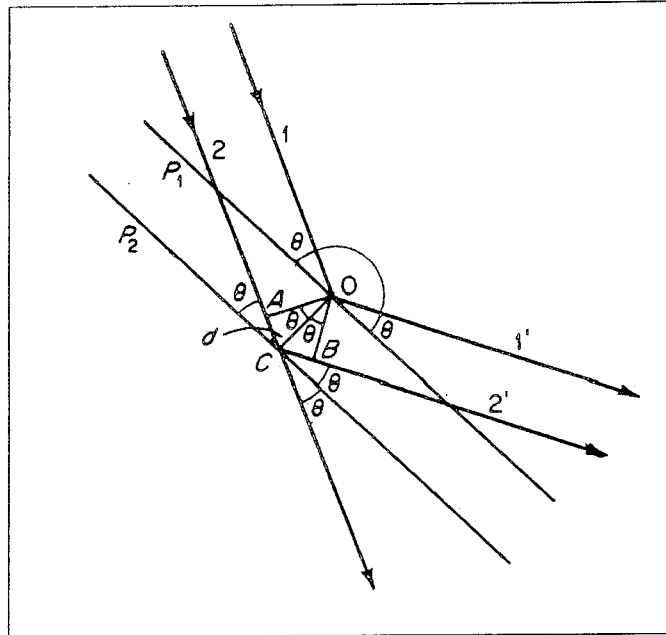


Figura 1: Geometria relacionada a Lei de Bragg.

Tomando as perpendiculares de O a A e B, respectivamente, fica claro que o ângulo  $AOC = BOC = \theta$ . Portanto  $AC = BC$ , e as ondas nos raios 2' e 1' estarão em fase com aqueles em 1' se  $AC+CB (=2AC)$  é um número inteiro de comprimentos de onda ( $\lambda$ ). Sendo  $AC/d \equiv \sin \theta$  e  $n$  um número inteiro, temos a expressão da Equação 1, conhecida como *Lei de Bragg*. Na Equação 1 o ângulo  $\theta$  é conhecido como ângulo de Bragg,  $d$  é a distância interplanar e  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de raios X incidente.

### 3. Espalhamento de raios X pela matéria

#### 3.1 Espalhamento por um elétron livre

Quando um elétron livre é banhado por um feixe de raios X, ele é forçado a oscilar pelo campo eletromagnético incidente. De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo uma carga acelerada é, por si só, uma fonte da radiação eletromagnética. Um elétron nestas condições é dito ser um espalhador da radiação incidente. A teoria de espalhamento clássica foi desenvolvida por *Sir Joseph Thomsom* que mostrou que a intensidade espalhada  $I$ , a um ângulo  $2\theta$  do feixe de raios X não polarizado, é dado por

$$I_{ref} = \left[ I_0 \frac{e^2}{r m c^2} \right] \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 2\theta \right) \quad (2)$$

onde  $\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 2\theta$  é chamado de fator de polarização,  $p$ , devido à polarização parcial do feixe refletido.  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente, e a carga do elétron,  $m$  a massa do elétron,  $r$  a distância do elétron ao ponto de observação e  $c$  a velocidade da luz.

### 3.2 Espalhamento por uma distribuição arbitrária de cargas

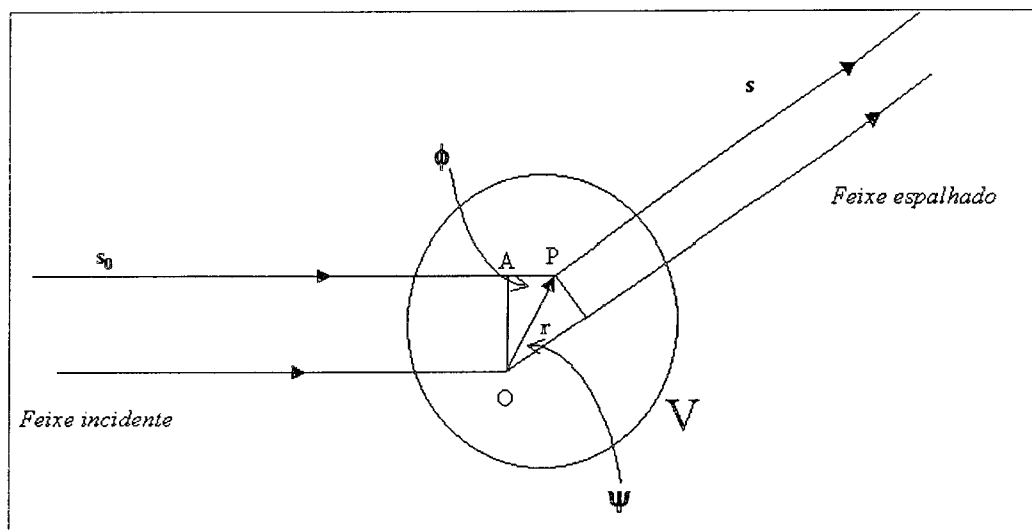


Figura 2: Espalhamento devido a uma distribuição arbitrária de carga

A amplitude da onda espalhada depende da densidade de elétrons em cada ponto da distribuição (veja Figura 2). Um elemento de volume  $dV$  em  $P$  contém  $\rho(\vec{r})dV$  elétrons. A amplitude total da onda espalhada pode ser obtida através da soma das ondas emitidas por cada  $dV$ :

$$\int \rho(\vec{r})dV \exp\left[\frac{2\pi i}{\lambda} r(\cos \psi - \cos \phi)\right] \quad (3)$$

Podemos definir vetorialmente esta expressão:

$$\int \rho(\vec{r})dV \exp[2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}] \quad (4)$$

onde  $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$ , com módulo igual a  $\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ , é o vetor de espalhamento; e  $\vec{s}$  e  $\vec{s}_0$ , ambos com módulo igual a  $\frac{1}{\lambda}$ , são vetores do feixe espalhado e incidente, respectivamente.

Assim, a Equação 4 é a função de espalhamento  $G(\vec{S})$

$$G(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}] dV \quad (5)$$

ou seja,  $G(\vec{S})$  é a transformada de Fourier de  $\rho(\vec{r})$ .

A intensidade da onda espalhada  $I$  é uma grandeza física mensurável, mas também pode ser obtida da função de espalhamento

$$I \propto G(\vec{S})G^*(\vec{S}) \quad (6)$$

onde  $G^*(\vec{S})$  representa o complexo conjugado.

### 3.3 Espalhamento por um átomo

Supondo-se agora, que a distribuição de cargas seja uma nuvem esférica de elétrons ligados a um núcleo central e que a energia de ligação destes elétrons seja baixa com relação à energia do feixe de raios X incidente (ou seja, uma distribuição atômica), a função de espalhamento  $G(\vec{S})$  pode ser usada para descrever o espalhamento atômico. Desde que  $\rho(\vec{r})$  seja agora a densidade eletrônica do átomo e  $\vec{r}$  seja distância do elemento de volume ao núcleo central do átomo.

$$f(\vec{S}) = G(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}] dV \quad (7)$$

Nesta equação  $f(\vec{S})$  é chamado de “*fator de espalhamento atômico*” e depende apenas de  $S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$  e para o caso especial em que a direção de espalhamento seja  $0^\circ$

teremos:

$$f(0) = \int \rho(\vec{r}) dV = Z \quad (8)$$

Ou seja,  $f(0)$  é a soma das ondas espalhadas por cada elétron para um determinado átomo. Em outras palavras,  $f(0)$  é o próprio número atômico. Valores de  $f$  para diferentes  $\frac{2 \text{ sen } \theta}{\lambda}$  e para diferentes átomos podem ser encontrados na literatura.

### 3.4 Espalhamento por um grupo de átomos

Se tivermos um grupo de átomos ou uma molécula com  $N$  átomos, cada qual com seu fator de espalhamento  $f_n(\vec{S})$ , e associarmos a estes um origem arbitrária, então a posição de um elemento de volume relativamente a esta origem é  $\vec{r}_n + \vec{r}$ , onde  $\vec{r}_n$  é a posição do núcleo do  $n$ -ésimo átomo, com relação à origem e  $\vec{r}$  é a distância do elemento de volume ao núcleo central do átomo.

Para o  $n$ -ésimo átomo temos então que a onda espalhada é

$$G_{\text{átomo}}(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i(\vec{r}_n + \vec{r}) \cdot \vec{S}] dV \quad (9)$$

separando os termos exponenciais

$$\begin{aligned} &= \int \rho(\vec{r}) \exp[2\pi i\vec{r} \cdot \vec{S}] dV \exp[2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{S})] \\ &= f_n(\vec{S}) \exp[2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{S})] \end{aligned} \quad (10)$$

ou seja, surge uma nova fase devida à mudança de origem.  $f_n(\vec{S})$  é chamado de *fator de espalhamento atômico* do  $n$ -ésimo átomo. Desta forma, para  $N$  átomos

$$G_{\text{cela}}(\vec{S}) = \sum_{n=1}^N f_n(\vec{S}) \exp[2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{S})] \quad (11)$$



### 3.5 Difração por um grupo de átomos ou moléculas num arranjo regular tridimensional

Se procurarmos a definição de difração encontraremos: “Quando a radiação passa por uma fenda, as ondas parecem ser refletidas e produzir franjas, uma seqüência de claros e escuros num anteparo. Em cristalografia a radiação é raios X e as fendas são nuvens eletrônicas dos átomos num cristal: estas nuvens eletrônicas dispersam, ou seja, espalham o raios X. Devido ao fato do cristal conter um arranjo atômico regularmente repetido, os feixes difratados por uma cela unitária podem estar em fase com aqueles difratados por outras celas unitárias e podem se reforçar produzindo um forte feixe difratado.”

Se procurarmos a definição de cristal encontraremos: [2]

- “um sólido tendo um arranjo interno regularmente repetido de átomos.”

E sobre rede cristalina direta encontraremos:

- “quando um grupo de átomos que compõe o cristal, por conveniência, são substituídos ou representados por pontos; o conjunto deste pontos assim formado é tido ser a rede direta do cristal”.

Essa definição de rede direta (*rd*) pode ser escrita matematicamente usando-se a função delta de Dirac:

$$rd(\vec{r}) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{p=-\infty}^{\infty} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{mnp}) \quad (12)$$

onde  $\vec{R}_{mnp} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ ;  $m, n$  e  $p$  inteiros;  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  vetores de base.

Fazendo-se a convolução entre a função densidade eletrônica de uma única cela unitária com a rede direta obter-se-á a densidade eletrônica do cristal  $\rho_{crist}(\vec{r})$

$$\rho_{crist}(\vec{r}) = \rho_{cela}(\vec{r}) \otimes rd(\vec{r}) \quad (13)$$

Como a onda espalhada por todo o cristal  $G_{crist}(\vec{S})$  é a transformada de Fourier da densidade eletrônica do cristal, podemos agora escrevê-la como

$$G_{crist}(\vec{S}) = \mathfrak{F}[\rho_{cela}(\vec{r})] \mathfrak{X} \mathfrak{F}[rd(\vec{r})] \quad (14)$$

pois a transformada de Fourier da convolução entre duas funções é igual ao produto das transformadas de Fourier destas funções [1]. Mas a transformada de Fourier da rede direta é a rede recíproca

$$G_{crist}(\vec{S}) = \mathfrak{F}[\rho_{cela}(\vec{r})] \mathfrak{X} \sum_{-\infty}^{\infty} \delta(\vec{S} - \vec{S}') \quad (15)$$

onde  $\vec{S}'$  satisfaz as condições de Laue, ou seja

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{S}' &= h \\ \vec{b} \cdot \vec{S}' &= k \\ \vec{c} \cdot \vec{S}' &= l \end{aligned} \quad (16)$$

onde  $h, k$  e  $l$  são números inteiros.  $\vec{S}'$  pode ainda ser escrito como

$$\vec{S}' = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (17)$$

Por outro lado

$$\mathfrak{F}[\rho_{cela}(\vec{r})] = G_{cela}(\vec{S}) \quad (18)$$

e pela Equação 11

$$G_{cela}(\vec{S}) = \sum_{n=1}^N f_n(\vec{S}) \exp[2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{S})] \mathfrak{X} \sum_{-\infty}^{\infty} \delta(\vec{S} - \vec{S}')$$

$$\begin{aligned}
 &= \sum_{n=1}^N f_n(\vec{H}) \exp[2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{H})] \\
 &= F(\vec{H})
 \end{aligned} \tag{19}$$

Aqui,  $F(\vec{H})$  é o fator de estrutura, a transformada de Fourier do conteúdo da cela unitária, e  $\vec{H} = (h, k, l)$  é um vetor da rede recíproca.

### 3.6 Fator de estrutura

O fator de estrutura é a soma das ondas espalhadas pelas celas unitárias do cristal segundo a Equação 19

$$F(\vec{H}) = \sum_{n=1}^N f_n(\vec{H}) \exp[2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{H})] \tag{20}$$

onde  $N$  é o número de átomos por cela unitária. Devido à função exponencial  $F(\vec{H})$  poder ser separada em suas partes real e imaginária

$$F(\vec{H}) = A(\vec{H}) + iB(\vec{H}) \tag{21}$$

onde

$$A(\vec{H}) = \sum_{n=1}^N f_n \cos 2\pi(\vec{r}_n \cdot \vec{H}) \tag{22}$$

e

$$B(\vec{H}) = \sum_{n=1}^N f_n \sen 2\pi(\vec{r}_n \cdot \vec{H}) \tag{23}$$

$F(\vec{H})$  ainda pode ser escrito como

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp[i\varphi(\vec{H})] \tag{24}$$

onde

$$\varphi(\vec{H}) = \arctan\left(\frac{B(\vec{H})}{A(\vec{H})}\right) \quad (25)$$

é chamado de fase do fator de estrutura  $F(\vec{H})$ . A Figura 3 ilustra esta questão.

Cabe lembrar que as intensidades medidas são proporcionais aos quadrados dos fatores de estrutura, que podem ser escritos como

$$|F(\vec{H})|^2 = \sum_{j=1}^N f_j^2 + \sum_{j>k=1}^N f_j f_k \cos[2\pi(\vec{r}_j \cdot \vec{H})] \quad (26)$$

Levando em conta a agitação térmica dos átomos (que será discutido em sessão posterior), temos

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp\left[2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{H}) - 8\pi^2 U_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (27)$$

onde  $f_j$  é o fator de espalhamento do  $j$ -ésimo átomo considerado como repouso.

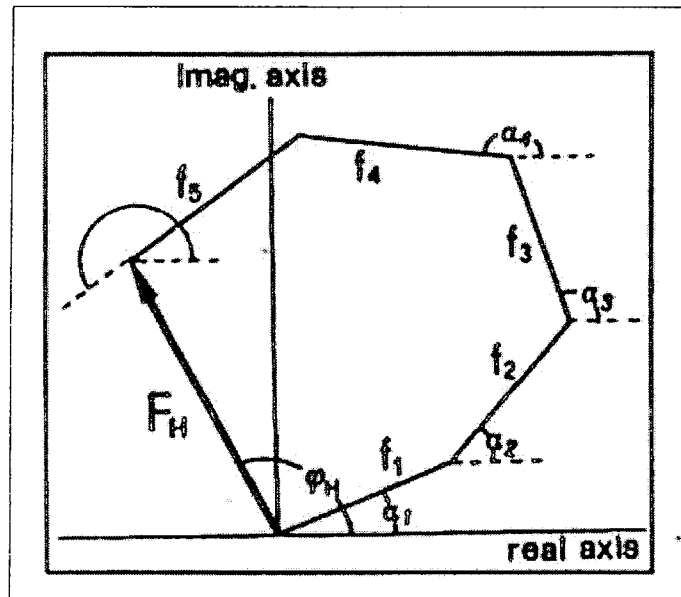


Figura 3: Fator de estrutura  $F(\vec{H})$

#### 4. Dispersão anômala

O fator de espalhamento atômico obtido anteriormente não é mais válido para átomos cuja borda de absorção esteja próxima ao comprimento de onda do raios X incidente. O espalhamento que ocorre sob essa condição de ressonância é chamado de anômalo. Anômalo no sentido de que correções devem ser feitas aos fatores de espalhamento atômico normais. Essa correção é feita com a introdução de uma quantidade complexa

$$f_{\alpha}(\vec{S}) = f(\vec{S}) + (\Delta f' + if'') = f' + if'' \quad (28)$$

onde  $\Delta f'$  e  $f''$  são as partes real e imaginária da correção, respectivamente. Os termos de correção são quase que independentes de  $\sin\theta$ . Para a maioria das substâncias e os raios X provenientes de fontes convencionais, as correções são muito pequenas. Valores calculados para  $\text{CuK}_{\alpha}$  e  $\text{MoK}_{\alpha}$  podem ser encontrados na *International Tables for X-ray Crystallography*[3].

#### 5. Vibração térmica

Os átomos em um cristal estão em constante oscilação em torno das posições de energia mínima, com amplitudes de vibração que crescem com a temperatura. Estas oscilações modificarão a função densidade eletrônica para cada átomo e conseqüentemente seu poder de espalhamento.

A escala de tempo em um experimento de difração típico é muito maior que os períodos das vibrações térmicas dos átomos e, desta forma, a descrição do movimento térmico de um átomo requer apenas o conhecimento da distribuição média temporal de

sua posição com relação à posição de equilíbrio. Entretanto, os fatores de estrutura usados até agora foram considerados para átomos em repouso, exceto na Equação 27. Desta forma, é necessário introduzir um fator de correção,  $T$ .

Seja  $r$  o deslocamento de um átomo em relação à sua posição de equilíbrio, sua energia potencial será proporcional a  $r^2$  (numa aproximação de oscilador harmônico simples clássico). Da distribuição de Boltzmann para o caso isotrópico, onde o movimento térmico do átomo terá simetria esférica, pode-se mostrar que o fator de espalhamento deve ser multiplicado pelo fator

$$T = \exp\left(-8\pi^2 \langle r^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (29)$$

onde  $B = 8\pi^2 U$  (em  $\text{Å}^2$ ) é o fator de temperatura atômico,  $U = \langle r^2 \rangle$  e a exponencial é chamada de *fator de Debye-Waller*.

Em geral, um átomo não está livre para vibrar igualmente em todas as direções e o fator de Debye-Waller pode ser representado por

$$\exp\left(-2\pi^2 \bar{\bar{X}}^* U^* \bar{X}^*\right) \quad (30)$$

com  $\bar{\bar{X}}^*$  sendo o transposto do vetor recíproco  $\bar{X}^*$ .  $U^*$  representa a matriz

$$U^* = \begin{pmatrix} \langle x^{*2} \rangle & \langle x^* y^* \rangle & \langle x^* z^* \rangle \\ \langle x^* y^* \rangle & \langle y^{*2} \rangle & \langle y^* z^* \rangle \\ \langle x^* z^* \rangle & \langle y^* z^* \rangle & \langle y^{*2} \rangle \end{pmatrix} = \langle \bar{\bar{X}} \bar{X}^* \rangle \quad (31)$$

$T$  explicitamente fica

$$T = \exp\left[-2\pi^2\left(U_{11}^*x^{*2} + U_{22}^*y^{*2} + U_{33}^*z^{*2} + 2U_{12}^*x^*y^* + 2U_{13}^*x^*z^* + 2U_{23}^*y^*z^*\right)\right] \quad (32)$$

representando um elipsóide de vibração no espaço recíproco definido pelos seis parâmetros  $U_{ij}^*$  (a serem determinados) que orientam o elipsóide de vibração com relação aos eixos cristalográficos e aos comprimentos dos três eixos do elipsóide.

Cada átomo de uma molécula e seu respectivo movimento térmico pode assim ser representado por um elipsóide, centrado na posição média do átomo.

Todos os desenhos moleculares desta dissertação estão com elipsóides representados com 30% de probabilidade e foram gerados pelo programa *ORTEP*[4] para *Windows*.

## 6. O problema das fases

Com as equações deduzidas na seção 3.5, pode-se calcular a onda espalhada pelo cristal  $F(\vec{H})$ , se conhecida a densidade eletrônica da cela unitária,  $\rho_{cela}(\vec{r})$ . Porém, é justamente a densidade eletrônica que ainda não temos. Temos apenas o módulo do fator de estrutura  $|F(\vec{H})|$ , que é uma quantidade medida experimentalmente, o que caracteriza o problema inverso: dado  $F(\vec{H})$  encontrar  $\rho_{cela}(\vec{r})$ . A solução vem com a transformada inversa de Fourier de  $F(\vec{H})$

$$\rho_{cela}(\vec{r}) = \int_{\nu} F(\vec{H}) \exp[-2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{H})] d\nu \quad (33)$$

onde  $\nu$  é o volume recíproco.

Como  $F(\vec{H})$  é discreto nos pontos do retículo recíproco, podemos substituir a integral por um somatório

$$\rho_{cela}(\vec{r}) = \sum_{\vec{H}=-\infty}^{\infty} F(\vec{H}) \exp[-2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{H})] \quad (34)$$

Por outro lado,  $F(\vec{H})$  precisa ser conhecido completamente, ou seja, em módulo e fase, pois é uma quantidade vetorial, Equação 21, para que  $\rho_{cela}(\vec{r})$  seja calculada e uma imagem da estrutura cristalina, inferida. Mas por difração de raios X só se pode medir a intensidade do feixe difratado – proporcional do módulo do fator de estrutura ao quadrado – perdendo-se toda a informação relacionada às fases  $\phi(\vec{H})$ .

Desta forma, o problema central na determinação de estruturas cristalinas é o cálculo das fases. Com esse intuito existem métodos para encontrar-se soluções aproximadas, entre eles pode-se citar:

- o Método de Patterson;
- os Métodos Diretos,

que são os métodos mais utilizados na resolução de pequenas moléculas.

## 6.2 Método de Patterson

A. L. Patterson, em 1934 [5], sugeriu uma série de Fourier onde os coeficientes fossem os  $|F|^2$

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V_c} \sum_h \sum_k \sum_l |F|^2 \exp[-2\pi i(hu + kv + lw)] \quad (35)$$



que na sua forma integral é definida como a auto-convolução da densidade eletrônica

$\rho(\vec{r})$

$$P(\vec{u}) = \int_V \rho(\vec{r})\rho(\vec{r} + \vec{u})d\vec{r} \quad (36)$$

aqui  $\vec{u} = (u, v, w)$  e  $\vec{r} = (x, y, z)$ .  $P(\vec{u})$  é a *função de Patterson*.

O chamado *mapa de Patterson* terá máximos e mínimos correspondentes à todos os vetores interatômicos possíveis, dentro da cela unitária: a altura de cada pico será proporcional ao produto dos números atômicos dos átomos conectados pelo vetor  $\vec{u}$ , multiplicado pela multiplicidade deste mesmo vetor. Ou seja, quanto maior as densidades eletrônicas dos átomos ligados por  $\vec{u}$ , maior será o pico no mapa.

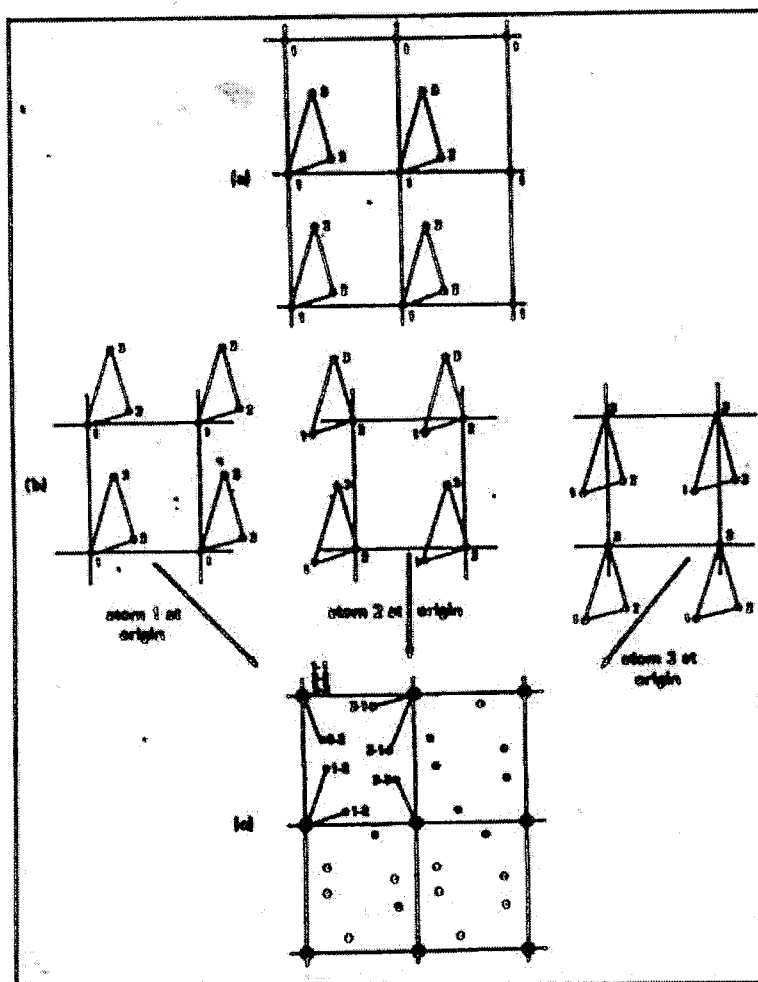


Figura 4: Síntese do Mapa de Patterson de uma estrutura conhecida.

Sua periodicidade será a mesma da densidade eletrônica e o tamanho da cela unitária será o mesmo. O número de picos em  $P(\vec{u})$  será muito maior que em  $\rho(\vec{r})$ . Se a cela contiver  $N$  átomos, eles darão origem a  $N^2$  picos em  $P(\vec{u})$ .  $N$  destes picos sobrepor-se-ão na origem e os  $N(N-1)$  restantes serão distribuídos por toda a cela. A Figura 4 ilustra a questão.

Em (a), três átomos e quatro celas unitárias são representadas. Em (b), uma única cela é mostrada com um átomo colocado, um de cada vez, na origem. Ou seja, uma vista

da estrutura a partir de cada um dos átomos (1, 2, 3). Em (c), o mapa vetorial é a soma de todos estes vetores e representa as posições dos centros dos picos individuais do mapa de Patterson. Os círculos grandes preenchidos são origens equivalentes

O mapa de Patterson será sempre centrossimétrico, independentemente do grupo espacial da molécula apresentar ou não centro de simetria. Para quaisquer pares de átomos AB existirá sempre vetores  $\vec{u}$  e  $-\vec{u}$ .

As operações de simetria de um determinado grupo espacial ainda estão presentes no mapa de Patterson na forma de concentrações de máximos vetoriais em linhas e planos específicos. Estas linha ou planos chamam-se *Seções de Harker* [6].

Numa estrutura com  $N$  átomos dos quais  $N_p$  átomos pesados já foram determinados pelo método de Patterson, existem ainda  $N_l$  átomos leves a serem determinados.

Considerando-se isto, pode-se escrever o fator de estrutura como:

$$F(\vec{H}) = F_p(\vec{H}) + F_l(\vec{H}) \quad (37)$$

ou seja

$$F(\vec{H}) = \sum_{i=1}^{N_p} f_i \exp[2\pi i(\vec{r}_i \cdot \vec{H})] + \sum_{i=j}^{N_l} f_i \exp[2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{H})] \quad (38)$$

Se  $F_l(\vec{H})$  não é muito grande, então usa-se a fase de  $F_p(\vec{H})$ ,  $\phi_p(\vec{H}) = \exp[2\pi i(\vec{r}_p \cdot \vec{H})]$ , para o cálculo de  $F(\vec{H})$ , isto é, considera-se apenas os átomos pesados da estrutura, numa boa aproximação. A Figura 5 ilustra a questão.

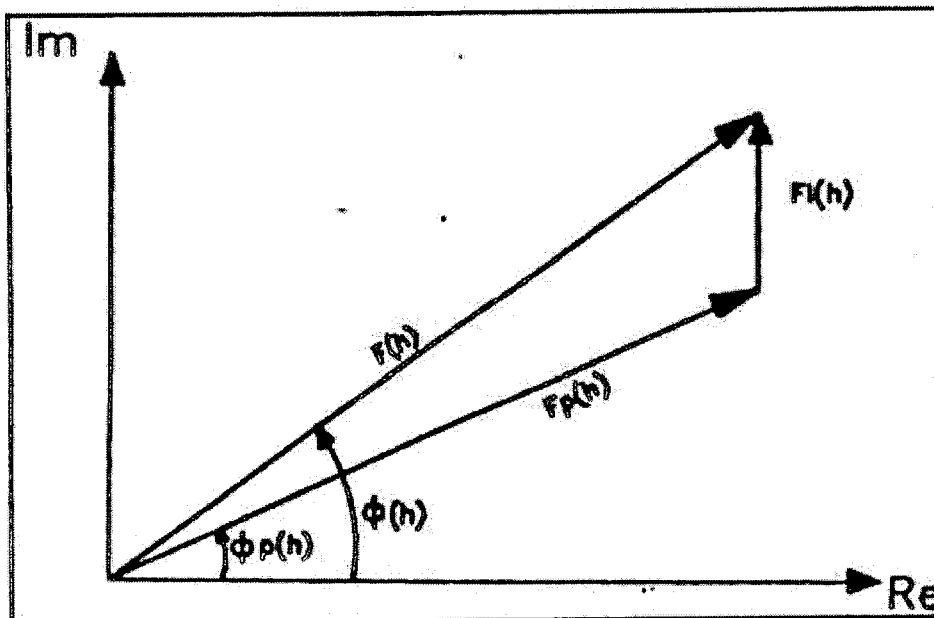


Figura 5: O fator de estrutura  $F(\vec{H})$  e suas componentes devido à átomos leves e pesados.

Assim, podemos calcular o fator de estrutura da seguinte forma:

$$F(\vec{H}) = |F_{obs}(\vec{H})| \exp[i\phi_p(\vec{H})] \quad (39)$$

onde  $F_{obs}(\vec{H})$  é o fator de estrutura observado.

A resolução entre os picos de átomos leves proporcionada pela Equação 39, pode ser melhorada atribuindo-se pesos aos coeficientes  $F_{obs}(\vec{H})$  [7]. Este peso é definido por

$$W(\vec{H}) = \frac{I_1(x)}{I_2(x)} \quad (40)$$

onde

$$x = \frac{2|F_{obs}(\vec{H})||F_p(\vec{H})|}{\sum_{j=1}^{N_l} f_j^2(\vec{H})} \quad (41)$$

e  $I_n(x)$  é a função modificada de Bessel de primeira classe de ordem  $n$  [8][9]. Assim, substituindo as equações 40 e 41 na Equação 34 encontramos

$$\rho_{cela}(\vec{r}) = \sum_{\vec{H}=-\infty}^{\infty} W(\vec{H}) F_{obs}(\vec{H}) \exp[i\phi_p(\vec{H})] \exp[-2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{H})] \quad (42)$$

Esta “nova” equação proporciona novos picos que podem ser atribuídos aos átomos leves e suas fases levadas em conta juntamente com  $\phi(\vec{H})$ , em um novo cálculo de  $\rho(\vec{r})$ . E assim sucessivamente, com  $\rho(\vec{r})$  mais preciso a cada iteração, até se completar a estrutura. Esta é a chamada *síntese de Fourier*.

Entretanto, a presença de átomos pesados, muitas vezes, faz com que o mapa de Fourier apresente flutuações de fundo que são comparáveis à altura dos picos dos átomos leves. Ou seja, a presença de átomos pesados dificulta a identificação dos átomos leves. O que fazer? É possível subtrair da densidade observada  $\rho_{obs}(\vec{r})$  a densidade calculada  $\rho_{calc}(\vec{r})$ . Assim, usando-se a equação anterior

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{H}=-\infty}^{\infty} W(\vec{H}) \left( F_{obs}(\vec{H}) - F_{calc}(\vec{H}) \right) \exp[i\phi_p(\vec{H})] \exp[-2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{H})] \quad (43)$$

Esta é a *Síntese do Fourier Diferença*.

### 6.3 Métodos diretos [1]

O termo *Métodos Diretos* indica os métodos cuja aplicação tenta encontrar as fases dos fatores de estrutura diretamente, a partir das amplitudes observadas, por meio de relações matemáticas. Em geral, a fase e amplitude de uma onda são quantidades independentes e a fim de entender como, no caso da difração de raios X, é possível

relacionar essas duas grandezas, duas importantes propriedades da função densidade eletrônica devem ser consideradas:

1. ela é positiva em todo o espaço, isto é,  $\rho(\vec{r}) \geq 0$  (positividade)
2. ela é composta por átomos discretos (atomicidade)

Em 1953 Sayre, usando condições de atomicidade, conseguiu desenvolver uma relação muito importante. Ele considerou que para uma estrutura formada por átomos bem definidos e quase iguais, as duas funções  $\rho^2(\vec{r})$  e  $\rho(\vec{r})$  são muito similares e apresentam máximos nas mesmas posições.

Sabendo que a transformada de Fourier de  $\rho(\vec{r})$  é  $\frac{1}{V}F(\vec{H})$  e para o caso de todos os átomos iguais temos a Equação 44.

$$F(\vec{H}) = f \sum_{n=1}^N \exp[2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{H})] \quad (44)$$

Podemos também definir o fator de estrutura correspondente a  $\rho^2(\vec{r})$  como vemos na Equação 44, onde  $g$  é o fator de espalhamento do átomo “ao quadrado”.

$$G(\vec{S}) = g \sum_{n=1}^N \exp[2\pi i(\vec{r}_n \cdot \vec{H})] \quad (45)$$

A transformada de Fourier de  $\rho^2(\vec{r})$  é  $\frac{1}{V}G(\vec{S})$  e, devido ao teorema da convolução, corresponde a convolução  $\frac{1}{V}F(\vec{H}) * \frac{1}{V}F(\vec{H})$ . Desde que  $F(\vec{H})$  é uma função discreta e definida somente nos vértices da rede recíproca, a integral de convolução se torna uma soma, mostrada na Equação (46).

$$\bar{F}(\bar{H}) = \frac{1}{V} \sum_k f_g F(\bar{K}) F(\bar{H} - \bar{K}) \quad (46)$$

Onde  $\bar{H}$  e  $\bar{K}$  representam diferentes vetores no espaço recíproco. Da divisão das Equações 44 e 45, temos a Equação 47 que nos dá Razão entre as transformadas de Fourier de  $\rho(\bar{r})$  e  $\rho^2(\bar{r})$  com todos os átomos iguais.

$$F(\bar{H}) = \frac{f}{g} G(\bar{S}) = \theta G(\bar{S}) \quad (47)$$

Substituindo a Equação 47 em 46, temos a Equação 48, que é chamada de *Equação de Sayre* e relaciona os fatores de estrutura para diferentes vetores do espaço recíproco, isto é, diferentes picos de difração.

$$\bar{F}(\bar{H}) = \frac{\theta}{V} \sum_k F(\bar{K}) F(\bar{H} - \bar{K}) \quad (48)$$

A equação de Sayre é válida tanto para estruturas centro-simétricas como não centro-simétricas. Multiplicando ambos os lados dessa equação por  $F(-\bar{H})$  obtemos a Equação 49 que relaciona a amplitude da onda espalhada com o fator de estrutura para diferentes vetores recíprocos.

$$F(\bar{H}) = \frac{\theta}{V} \sum_k |F(\bar{H}) F(\bar{K}) F(\bar{H} - \bar{K})| \exp[i(\varphi(-\bar{H}) + \varphi(\bar{K}) + \varphi(\bar{H} - \bar{K}))] \quad (49)$$

Para valores altos de  $|F(\bar{H})|$  o lado esquerdo da Equação 49 terá valor alto, real e positivo. Assim é provável que o maior termo na soma da direita seja também real e positivo. Segue-se que se  $|F(\bar{K})|$  e  $|F(\bar{H} - \bar{K})|$  também possuem valores altos, chegamos a expressão 50, com as fases provavelmente zero para as condições acima especificadas.

$$\Phi(\vec{H}, \vec{K}) = \varphi(-\vec{H}) + \varphi(\vec{K}) + \varphi(\vec{H} - \vec{K}) \cong 0 \quad (50)$$

Onde  $\cong$  significa “provavelmente igual”. Ainda no caso das condições descritas acima temos que os fatores de estrutura possuem sinais, representados por  $S(\vec{H})$  para a reflexão  $\vec{H}$  e que seguem a Equação 51, que nos mostra a probabilidade da multiplicação abaixo ser positiva é grande para as condições apresentadas.

$$S(-\vec{H})S(\vec{K})S(\vec{H} - \vec{K}) \cong + \quad (51)$$

As relações 50 e 51 são expressas numa forma probabilística e indicam a necessidade da aplicação de métodos probabilísticos para estimar sua confiabilidade. As relações probabilísticas para obter relações entre fases e magnitudes são as mais importantes abordagens para o uso prático dos métodos diretos.

Os métodos diretos estão implementados no programa *SHELXS* para a resolução de estruturas e são os métodos mais recomendados para estruturas que possuem átomos sem muita diferença de número atômico.

## 7. Referências

- [1] Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Viterbo, D.; Scordari, F.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti M.; *Fundamentals of Crystallography*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 1995.
- [2] Trueblood, K.N.; Glusker, J.P. *Crystal Structure Analysis, A Primer*, 2<sup>nd</sup> Ed., Oxford University Press, New York, 1985.
- [3] International Tables for X-ray Crystallography, Vol I, III. The Kynoch press, Birmingham, England, 1962.
- [4] Farrugia, L. J. *ORTEP3 for Windows*. *J. Appl. Cryst.* v. 30, p. 565, 1997.
- [5] Patterson, A.L. *Phys. Review*, p. 46, v. 372, 1934.



[6] Harker, D. *J Chem. Phys.*, v. 4, p. 381, 1936.

[7] Sim, G.A. *Computing Methods and Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, Pergamon Press, Oxford, 1961.

[8] Bellandi Fo, J. *Funções Especiais*, Ed. Pappirus, 1985.

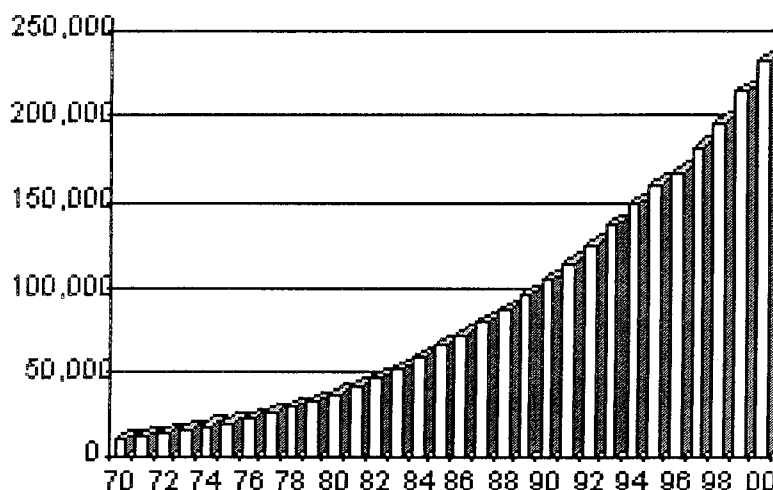
[9] Arfken, G. *Mathematical Methods for Physicists*, Academic Press, New York, 1971;

## *Capítulo 3*

# **Bases de Dados em Cristalografia**

## **1. Introdução**

A cristalografia de raios X é a técnica mais adequada para o estudo de estruturas moleculares a resolução atômica. Com o desenvolvimento dos métodos teóricos cristalográficos, da instrumentação e da tecnologia computacional, houve um significativo aumento do número de estruturas estudadas por difração de raios X e nêutrons, comparado aos resultados que eram obtidos há vinte anos atrás, por exemplo. O estudo de uma estrutura cristalina por raios X que consumia algumas semanas, hoje é feito em poucos dias onde a coleta dos dados necessários limita-se a algumas horas. Isto é confirmado pela existência, hoje, de mais de 250.000 estruturas analisadas e depositadas na base de dados de compostos orgânicos e organometálicos *Cambridge Structural Database (CSD)*, sendo 50% desse total a partir de 1990. A Figura 1 mostra uma estatística desta informação mostrando a evolução do número de estruturas depositadas na base de dados *CSD*.



**Figura 1:** Número de estruturas publicadas a partir de 1970 até o final da década de 90. Observa-se pelo gráfico que 50% do número total aparece após 1990, confirmando o impulso dado com o advento de novas técnicas que aceleraram o estudo de moléculas por difração de raios X. (Fonte: *The Cambridge Crystallographic Data Centre – Annual Report*)

Além do crescente número de estruturas publicadas, os métodos de refinamento também sofreram sensíveis modificações. As estruturas são resolvidas com erros percentuais experimentais muito baixos, o que fornece uma boa precisão dos resultados apresentados.

Todo esse conhecimento experimental é fundamental para o método científico. Em muitos casos, novas informações podem ser obtidas através de uma criteriosa análise sistemática dos dados já existentes, produzindo valiosas conclusões. Muitas dessas novas informações não poderiam ser obtidas só analisando um número pequeno de estruturas sendo somente possível chegar a elas através de um estudo de um conjunto estatisticamente significativo de moléculas. É nesse ponto que uma coleção com todos esses resultados numa base de dados torna-se importante. As bases de dados cristalográficas permitem o acesso a dados de estruturas já resolvidas, não se tratando somente de uma série de moléculas catalogadas, mas sim, uma fonte de informações que podem ser retiradas pelo usuário e depois processadas em

diversos programas de computacionais. O objetivo é fornecer o maior número possível de caminhos para aquele usuário que deseja, por exemplo, estudar determinado grupo de estruturas. A interface com outros programas, o cálculo de parâmetros geométricos das moléculas e um estudo estatístico dessas informações mostra o papel de quão importante é uma base de dados, principalmente na cristalografia.

Este capítulo inicia mencionando a importância das principais bases de dados em cristalografia. Logo após essa introdução, é feito um estudo detalhado, em particular, da base de dados *Cambridge Structural Database* por ser ela usada neste trabalho. Esse estudo mostra seu funcionamento, seus programas, dando mais ênfase aos utilizados para o desenvolvimento desse projeto de pesquisa. Na sequência é feito um pequeno apanhado sobre estatística, destacando seus principais conceitos e equações, conhecimentos esses, que serão utilizados para a interpretação das informações fornecidas pelo programa *Vista*, que são basicamente, análises estatísticas dos parâmetros geométricos das estruturas que serão estudadas.

## **2. Bases de dados cristalográficas: uma visão geral**

A coleção das bases de dados estruturais, desenhadas para armazenar coordenadas e dados cristalinos em conjunto com os detalhes químicos e bibliográficos das estruturas, teve início em meados dos anos 60. Elas foram desenvolvidas não somente como um levantamento bibliográfico, mas com o objetivo de fornecer informações numéricas que pudessem ser processadas por seus usuários no decorrer de suas pesquisas. Atualmente, quatro bases de dados estruturais cobrem completamente o espectro da química, são elas:

- **CSD** (*Cambridge Structural Database*, Universidade de Cambridge): compostos orgânicos e organometálicos,
- **ICSD** (*Inorganic Crystal Structure Database*, Universidade de Bonn): compostos inorgânicos e minerais,
- **MDF** (*Metals Data File*, Conselho Nacional de Pesquisas do Canadá): metais e ligas metálicas e
- **PDB** (*Protein Data Bank*, Laboratório Nacional Brookhaven – Estados Unidos): proteínas e macromoléculas.

No presente trabalho foi utilizada a base de dados *Cambridge Structural Database*. O tópico seguinte descreve em detalhes o funcionamento da *CSD*.

### **3. Cambridge Structural Database (CSD)**

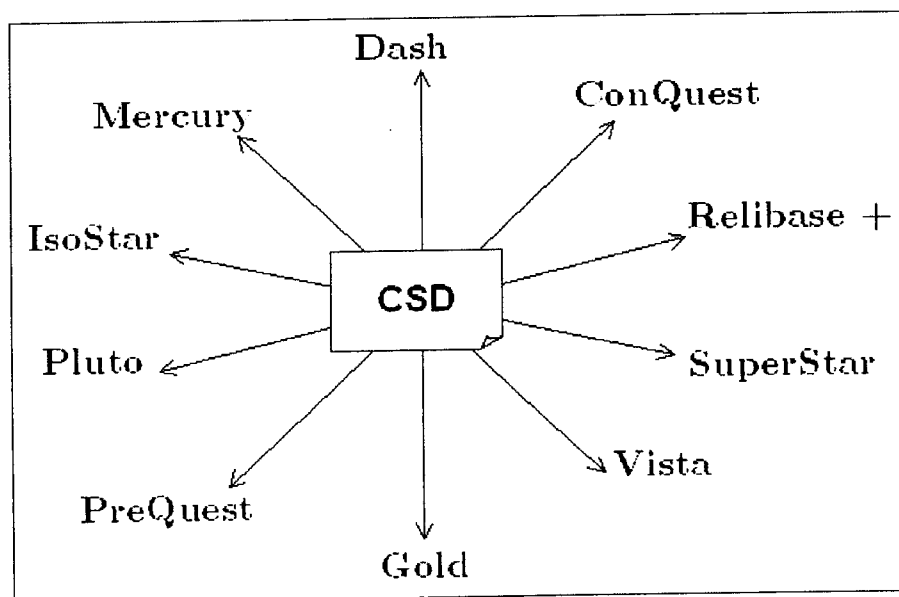
A base de dados *CSD* é formada por um grupo de programas que trabalham em conjunto com um sistema de busca chamado *ConQuest*. Esses programas são responsáveis pelo modo gráfico da apresentação da pesquisa, pela análise estatística dos valores que podem ser extraídos das estruturas cristalinas (valores da geometria molecular tais como comprimentos ou ângulos de ligação e ângulos de torção), e também em gerar arquivos de saída que poderão ser utilizados em outros programas disponíveis no mercado, como saídas de arquivos em formato PDF ou arquivos de entrada para programas de refinamento e resolução de estruturas, tais como o *SHELXL-97*.

Essa base de dados armazena os resultados da análise por difração de raios X e nêutrons de pequenas moléculas orgânicas e de complexos organometálicos, com atualizações da ordem de 600 novas estruturas por mês as quais aparecem publicadas em mais de 800 revistas internacionais.

A organização das informações é feita por um código de referência que cada estrutura possui dentro da base. Para cada código, é possível realizar uma pesquisa por referência bibliográfica, estrutura química molecular ou dados estruturais numéricos.

### 3.1 Os programas da base de dados

Como já foi dito, a base de dados *CSD* é formada por um grupo de programas que, trabalhando em conjunto, são usados para o estudo de estruturas moleculares. Esses programas desempenham várias funções. A Figura 2 mostra, de maneira geral, quais são esses programas e qual é sua funcionalidade. Na seqüência, serão estudados somente os programas que foram utilizados para no desenvolvimento desse trabalho.



**Figura 2:** Esquema geral dos programas que compõem a base de dados CSD.

A Figura 2 mostra que a *CSD* é formada por dez programas. Com eles é

possível tecer um estudo completo da estrutura molecular de um complexo. Em resumo temos os seguintes programas:

- *Dash*: programa que processa as informações de uma coleta de dados, permitindo ao usuário determinar a forma da estrutura molecular do composto medido;
- *Mercury*: visualização detalhada de estruturas moleculares, permitindo o estudo das ligações químicas e das interações intermoleculares de estruturas em particular;
- *IsoStar*: base de dados que trata somente de interações intermoleculares;
- *Pluto*: responsável em gerar o “*display*” gráfico de estruturas cristalinas;
- *PreQuest*: permite ao usuário criar sua própria base de dados, como por exemplo, estruturas próprias ainda não publicadas;
- *Gold*: programa para o estudo do “*docking*” entre proteína e os seus ligantes. Dada uma proteína ele procura entre as 250.000 estruturas da base a que melhor encaixa no seu sítio ativo;
- *Vista*: responsável pela análise estatística dos dados geométricos das moléculas;
- *SuperStar*: estuda a interação entre a proteína e seu ligante;
- *Relibase +*: para a procura de complexos proteína-ligante;
- *ConQuest*: sistema de busca por estruturas na *CSD*.

### 3.1.1 ConQuest

O programa ConQuest é responsável pela procura e obtenção das informações contidas na base de dados *CSD*. Este programa possui grande alcance com relação às possibilidades de procura na base de dados. Essas pesquisas são feitas através de informações gerais numéricas/texto, além da opção por pesquisas avançadas, produzindo resultados mais específicos e funcionais, por exemplo: pesquisa pela

estrutura química e molecular, pesquisa geométrica e procura de estrutura, conhecida sua interação intermolecular.

### Características gerais do ConQuest (Figura 3)

1. Implementações para Windows (95,98,Me,2000 & NT) e Unix;
2. Área para desenho das estruturas ou subestruturas de interface intuitiva, com a possibilidade de definir os parâmetros geométricos que se deseja ajustar para fazer a procura;
3. É possível combinar mais de uma pesquisa, criando-se assim uma pesquisa mais avançada;
4. Várias opções de saídas para os resultados das pesquisas: CIF, PDB, MOL2, SDfile, SHELX, etc.

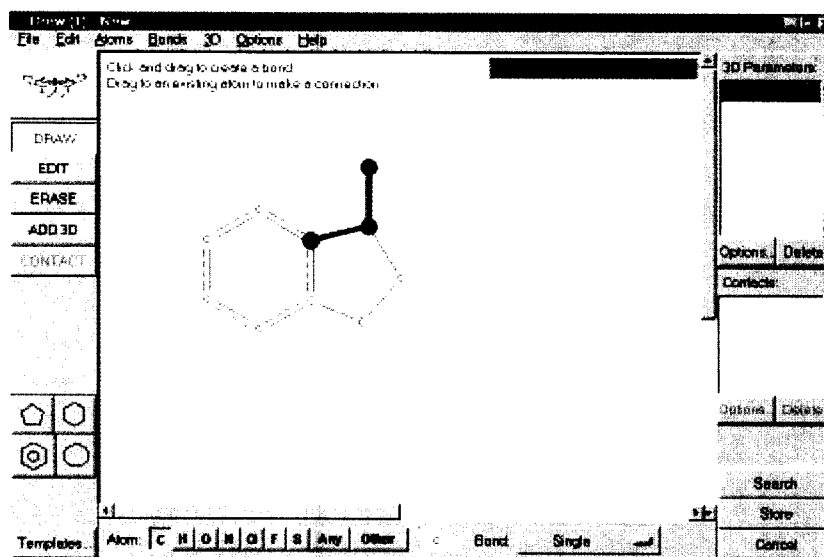


Figura 3: Janela do ConQuest que permite ao usuário desenhar a estrutura ou fragmento da mesma a ser procurada na base de dados. Além do desenho, o programa permite restringir os seus parâmetros geométricos e conformacionais, o que pode especificar ainda mais a procura.

### O sistema de busca

O ConQuest apresenta a seguinte interface ao usuário



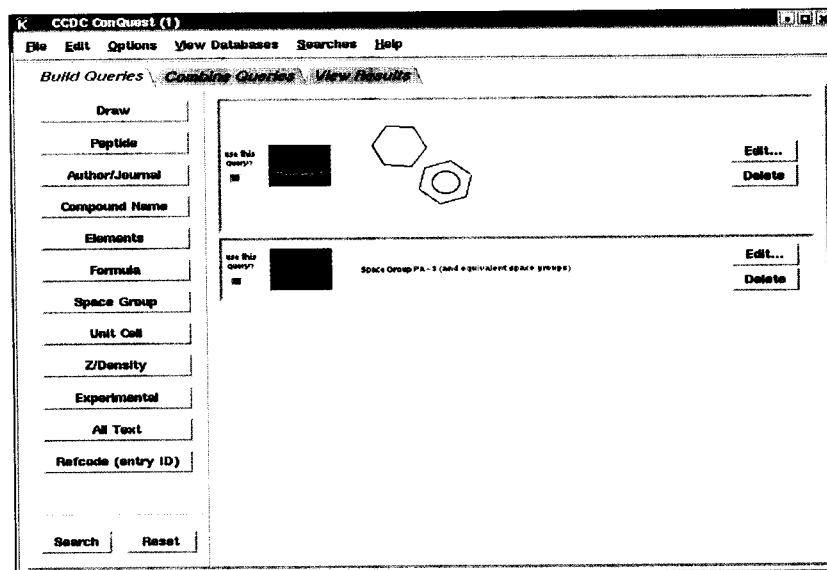


Figura 4: A ilustração mostra a interface do programa ConQuest, apresentando o menu do lado esquerdo com as caixas de diálogo usadas para criar as entradas para a procura.

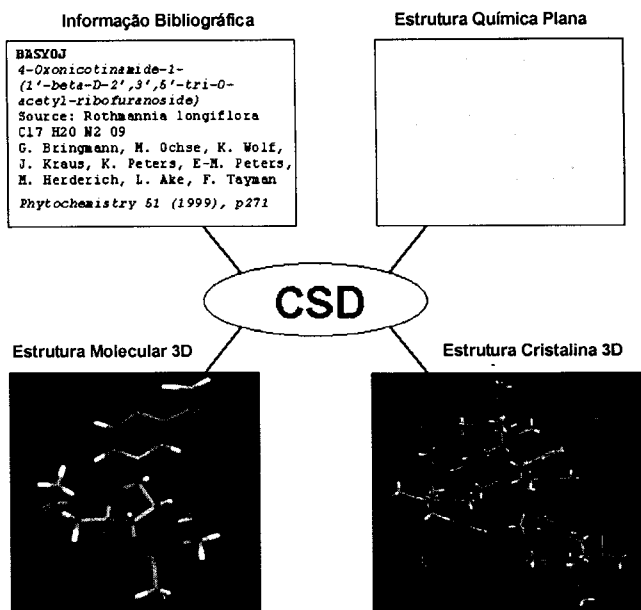
As caixas de diálogo da Figura 4 permitem os seguintes caminhos de pesquisa:

- a partir de um desenho do fragmento da estrutura;
- das referências bibliográficas;
- do nome do composto;
- dos elementos químicos que a constitui;
- de sua fórmula química;
- do seu grupo espacial;
- dos parâmetros da cela unitária;
- da densidade do composto;
- dos dados experimentais e
- pelo código de referência que a estrutura possui dentro da CSD.

Para cada uma dessas entradas, é montado um “*Query*” (pesquisa) onde ficam armazenados os dados que serão lidos pelo programa. A Figura 4 mostra dois *Queries* que também podem ser combinados para produzir um único resultado,



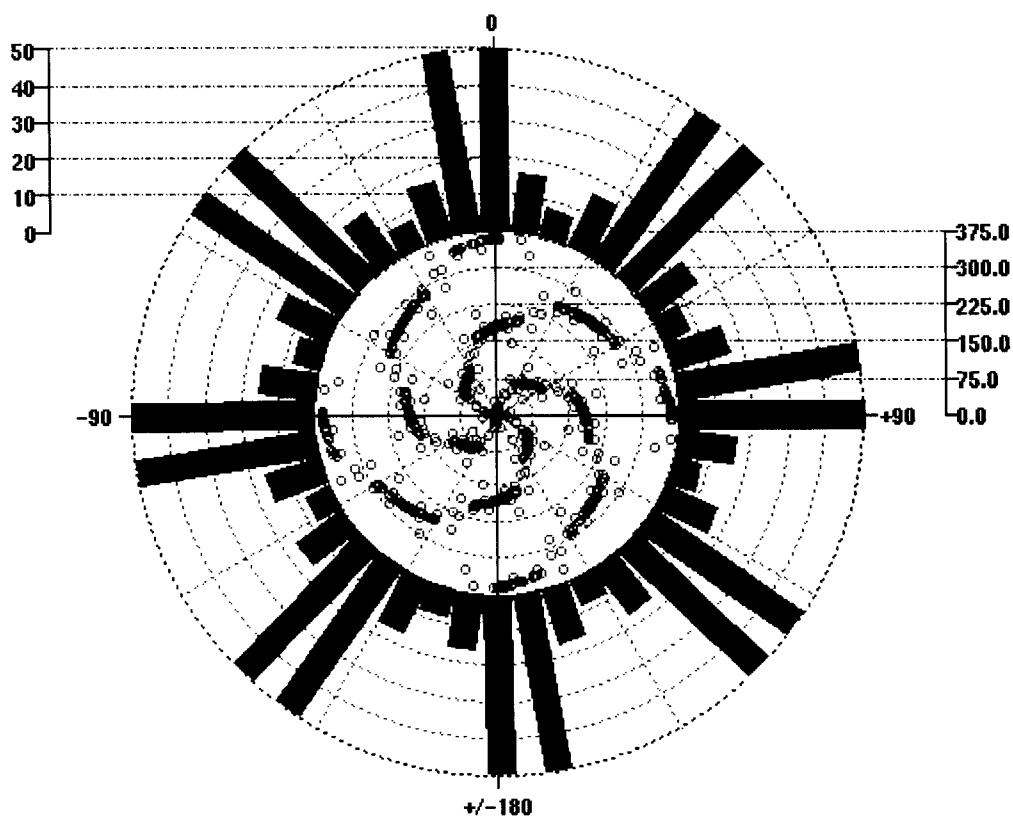
Podemos ilustrar com o esquema apresentado na Fig. 7 as informações que a base de dados pode fornecer através do programa ConQuest.



**Figura 7:** A base de dados fornece, em primeiro lugar, toda informação bibliográfica. Depois, as informações químicas, com a estrutura representada no plano. É também obtida a estrutura tridimensional da molécula, com todos os seus parâmetros geométricos, e por fim tem-se a estrutura cristalina em três dimensões, que contém todas as informações cristalográficas sobre o composto, inclusive condições experimentais de coleta de dados para sua resolução.

### 3.1.2 Vista

O programa Vista tem por função analisar as informações que são obtidas no ConQuest. Nele, as informações geométricas das estruturas pesquisadas são colocadas numa planilha eletrônica, possibilitando assim uma análise desses parâmetros através de histogramas, diagramas de espalhamento e gráficos polares, de onde o Vista extrai as principais informações estatísticas. Além desses, o programa também realiza análises de correlação e covariância entre os dados de entrada na planilha. A Figura 8 mostra um histograma polar obtido com o programa Vista.



**Figura 8:** Histograma polar obtido com o programa Vista. Trata-se só de um exemplo dos recursos que ele oferece.

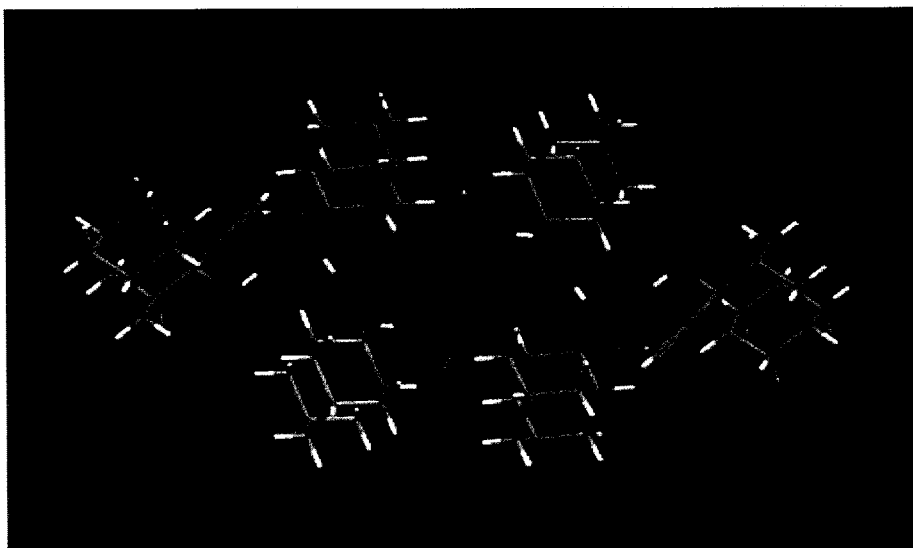
### 3.1.3 Mercury

O programa Mercury possibilita o estudo e visualização da estrutura cristalina de maneira bem simples. Entre suas facilidades para visualização da estrutura cristalina em três dimensões, estão;

1. Grande número de possibilidades de visualização de estruturas, variedade de cores e estilos;
2. É possível constatar a existência ligações do tipo pontes de hidrogênio, além de outros tipos de interações intermoleculares tanto fortes quanto fracas;
3. A visão é expansível para um fragmento da rede, permitindo assim uma melhor observação das interações intermoleculares;
4. Visualiza-se o número e a posição das estruturas dentro da cela unitária;

5. Medição de parâmetros geométricos;
6. Exibe centróides, planos centrais e planos de Miller;
7. Gera e exibe fatias através do cristal em qualquer direção.

A Figura 8 mostra um exemplo de saída gerada pelo programa Mercury:



**Figura 9:** Duas unidades assimétricas obtidas pela pesquisa na *CSD*, visualizadas no Mercury. É possível observar na figura como as duas moléculas independentes interagem. Nesse exemplo, essa interação é feita por pontes de hidrogênio e interações O-H... $\pi$ .

A próxima seção mostra como obter os parâmetros geométricos das estruturas pesquisadas no ConQuest, para serem utilizados no Vista.

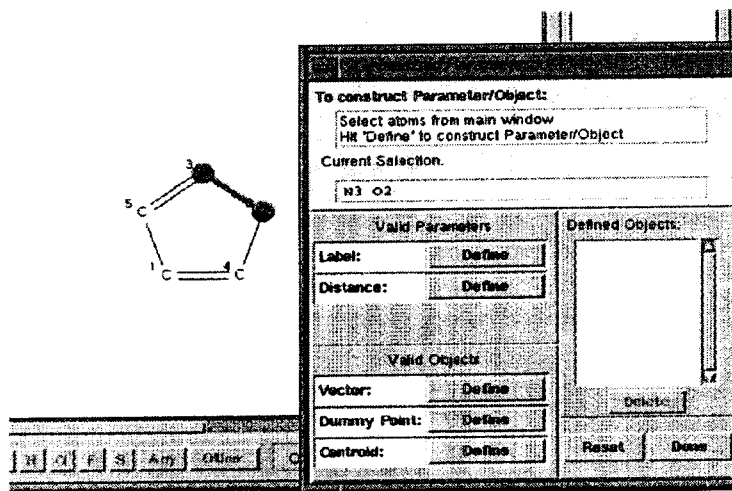
### 3.2 Análise dos parâmetros geométricos moleculares usando a *CSD*

Durante a procura por estruturas na base de dados, é possível que seja gerado como saída valores de ângulo e distância interatômicos. Para que se obtenha esses resultados é necessário algum ajuste antes de iniciar a procura.

Pela observação da Figura 3 nota-se no menu de modos o botão *ADD 3D*. Através dele tem-se acesso a propriedades de pesquisa como por exemplo, saídas com distâncias interatômicas ou ângulos da estrutura calculados.

O procedimento é simples. Feito o desenho do fragmento, clica-se no botão

“ADD 3D”. Isso dá acesso à janela mostrada na Figura 10. O próximo passo é selecionar os átomos desejados e escolher na janela anexa qual parâmetro deverá ser calculado e tabulado. Para cada um desses parâmetros geométricos é possível impor restrições, ou seja, pode-se estabelecer que sele esteja num intervalo com valores mínimos e máximos.



**Figura 10:** Janela que define quais parâmetros geométricos da estrutura serão mostrados na saída da pesquisa. No exemplo, temos os átomos de Nitrogênio e Oxigênio selecionados. Clicando-se em *Distance* a pesquisa irá gerar além das estruturas com o fragmento, todas as distâncias interatômicas entre N e O do grupo selecionado.

Feito isso, o resultado da pesquisa será exibido com os parâmetros geométricos que foram solicitados ao programa.

### 3.3 Usos mais frequentes da base de dados *CSD*

Sobre as aplicações mais comuns da base de dados, pode-se destacar os seguintes casos:

- a) Verificar se as estruturas que irão ser medidas já estão resolvidas e publicadas.

Esse procedimento é feito toda vez que uma medida vai ser iniciada através de uma procura na base onde a entrada são os parâmetros de cela e grupo espacial

- do cristal sobre o qual será feita a coleta de dados;
- b) Para a obtenção de dados cristalográficos, grupo espacial, parâmetros de cela e coordenadas atômicas para usos variados, por exemplo
- 1) comparação de componentes de complexos organometálicos,
  - 2) obtenção de modelos para cálculos químico-quânticos em moléculas de interesses biológicos,
  - 3) simulação de difratogramas de pó;
- c) Obtenção das estruturas cristalinas por meio de fragmentos ou moléculas dadas para sua comparação com os obtidos em nossos estudos;
- d) Busca de possíveis inibidores de enzimas com o objetivo de propor novos fármacos para o tratamento de moléstias e tumores;
- e) Realização de análises estatísticas de interações tanto intra quanto intermoleculares em compostos orgânicos e organometálicos. Dentro desse contexto estaremos realizando uma série de análises estatísticas das interações entre os íons Ru(II) e Ru(III) com ligantes orgânicos através de átomos de enxofre e nitrogênio;

#### **4. Estatística básica**

Neste ponto serão expostas algumas noções básicas sobre estatística que serão de grande valia para a interpretação dos resultados obtidos no trabalho. A análise da interação de Ru com complexos orgânicos incluirá a interpretação de histogramas e outros diagramas de distribuição, justificando então, a ocorrência deste tópico.

## 4.1 Distribuições de frequências

Para um breve apanhado sobre distribuição de frequências, serão apresentados vários pequenos conceitos envolvendo a terminologia usada e suas definições em estatística.

### Dados brutos

Dados brutos são aqueles que ainda não foram numericamente organizados. Um exemplo de uma relação de dados brutos é o conjunto das alturas de 100 estudantes do sexo masculino tirado de uma lista alfabética do registro de uma universidade.

### Rol

Um rol é um arranjo de dados numéricos brutos em ordem crescente ou decrescente de grandeza. A diferença entre o maior e o menor número do rol chama-se *amplitude total* dos dados. Por exemplo, se a maior altura dos 100 estudantes do sexo masculino é de 188 cm e a menor 152 cm, a amplitude total será de 36 cm.

Dessa forma, quando se resumem grandes massas de dados brutos, costuma-se freqüentemente distribuí-los em *classes* ou *categorias* e determinar o número de indivíduos pertencentes a cada uma das classes, denominado *freqüência da classe*. Um arranjo tabular dos dados por classes, juntamente com as frequências correspondentes, é denominado *distribuição de frequências* ou *tabela de frequências*.

### Ponto médio de uma classe

É o ponto intermediário do intervalo da classe e é obtido através da média aritmética entre os limites superior e inferior da distribuição ou classe.

As distribuições de frequências podem ser de dois tipos:

**Distribuição de freqüência relativa:** quando a freqüência de uma classe aparece representada em relação à freqüência total, ou seja, a freqüência de uma classe



dividida pela frequência total da amostra. Ela também é chamada de *distribuição percentual*.

**Distribuição de frequência acumulada:** é a frequência total de todos os valores inferiores ao limite superior de um dado intervalo de classe.

#### 4.1.1 Representações gráficas de distribuições de frequências

São duas essas representações:

##### **Histogramas**

Consiste em um conjunto de retângulos que têm:

- as bases sobre um eixo horizontal (eixo X) com centro no ponto médio e as larguras iguais às amplitudes dos intervalos das classes;
- as áreas proporcionais às frequências das classes.

Se todos os intervalos tiverem a mesma amplitude, as alturas dos retângulos serão proporcionais às frequências das classes e, então, costuma-se tomar as alturas numericamente iguais a essas frequências. Se os intervalos de classe não tiverem a mesma amplitude, essas alturas deverão ser ajustadas.

##### **Polígono de frequência**

É um gráfico de linha em que as frequências são locadas sobre perpendiculares levantadas nos pontos médios dos topos dos retângulos de um histograma. A Figura 11 mostra um exemplo de histograma e polígono de frequência.

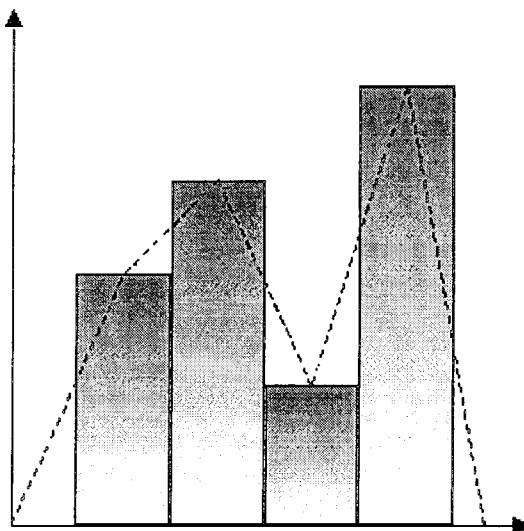


Figura 11: Exemplo de um histograma com o polígono de frequências, linha pontilhada.

A próxima discussão, ainda sobre estatística, é de grande relevância para o tipo de estudo que se apresenta no presente trabalho. Trata-se de *medidas de tendência central e medidas de dispersão*, onde estes dois pontos serão discutidos nos seus principais conceitos e definições.

## 4.2 Medidas de tendência central

Nesse tópico se mostrara quais são os principais tipos de médias e medidas de tendência central.

### 4.2.1 Médias e medidas de tendência central

A *média* é um valor típico ou representativo de um conjunto de dados. Como esses valores típicos tendem a se localizar em um ponto central, dentro de um conjunto de dados ordenados segundo suas grandezas, as médias também são denominadas *medidas de tendência central*.

Vários tipos de médias podem ser definidos, sendo as mais comuns a *média aritmética* ou, abreviadamente, *média*, a *mediana*, a *moda*.

### Média aritmética

A média aritmética, ou *média*, de um conjunto de  $N$  números  $X_1, X_2, \dots, X_N$  é definida como:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_N}{N} = \frac{\sum X}{N}. \quad (1)$$

A média aritmética ponderada, tal como o próprio nome diz, existem *pesos* que ponderam os valores que sobre os quais se calculam a média. Ela é definida como:

$$\bar{X} = \frac{w_1 X_1 + w_2 X_2 + w_3 X_3 + \dots + w_N X_N}{N} = \frac{\sum wX}{N}, \quad (2)$$

onde  $w$  são os pesos de cada um dos valores.

### Mediana

A mediana de um conjunto de números, ordenados em ordem de grandeza (i.e., em um rol), é o valor médio ou a média aritmética dos dois valores centrais.

Para os dados agrupados, a mediana, obtida por interpolação, é dada pela fórmula:

$$M = L_1 + \left( \frac{N/2 - (\sum f)_1}{f_m} \right)_c, \quad (3)$$

onde  $L_1$  é o limite inferior real da classe mediana (i.e., da classe que contém a mediana),  $N$  é o número de itens dos dados (i.e., frequência total),  $(\sum f)_1$  a soma de todas as frequências das classes inferiores à mediana,  $f_m$  é a frequência da classe mediana e  $c$  a amplitude do intervalo da classe mediana.

Geometricamente, pode-se entender como mediana o valor de abscissa correspondente à vertical que divide o histograma em duas partes de áreas iguais.

## Moda

A moda de um conjunto de números é o valor que ocorre com maior frequência, i.e., é o valor mais comum. A moda pode não existir e, mesmo que exista, pode não ser única. Uma distribuição que tem apenas uma única moda é denominada *unimodal*.

No caso de dados agrupados para os quais foi construída uma curva de frequência que a eles se ajuste, a moda será o valor (ou valores) de  $X$  correspondente ao ponto (ou pontos) de ordenada máxima da curva. Para uma distribuição de frequência ou histograma a moda pode ser obtida por meio da fórmula:

$$Moda = L_1 + \left( \frac{\Delta_1}{\Delta_1 + \Delta_2} \right) c, \quad (4)$$

onde  $L_1$  é o limite real inferior da classe modal (i.e., a que contém a moda),  $\Delta_1$  excesso da frequência modal sobre a da classe imediatamente inferior,  $\Delta_2$  excesso de frequência modal sobre a classe imediatamente superior e  $c$  amplitude do intervalo da classe modal.

## 4.3 Desvio padrão e outras medidas de dispersão

Outro ponto importante que será de grande valia para o estudo das avaliações estatísticas fornecidas pelo programa Vista é entender o que são medidas de dispersão para uma distribuição.

### Dispersão ou variação

O grau ao qual os dados numéricos tendem a dispersar-se em torno de um valor médio chama-se *variação* ou *dispersão dos dados*. Dispõe-se de várias medidas de dispersão ou de variação, sendo as mais comuns a *amplitude total*, o *desvio médio* e *desvio padrão*.

### A amplitude total

A amplitude total de um conjunto de números é a diferença entre o mais alto e o mais baixo do conjunto.

### O desvio médio

Para um conjunto de  $N$  números, sendo  $X_1, X_2, \dots, X_N$ , o desvio médio é definido como

$$D.M. = \frac{\sum_{j=1}^N |X_j - \bar{X}|}{N}. \quad (5)$$

Se os valores de  $X_1, X_2, \dots, X_N$  ocorrem com frequências  $f_1, f_2, \dots, f_N$ , escreve-se o desvio médio

$$D.M. = \frac{\sum_{j=1}^N f_j |X_j - \bar{X}|}{N}. \quad (6)$$

### Desvio padrão

O desvio padrão de um conjunto de  $N$  números,  $X_1, X_2, \dots, X_N$ , é representado por  $S$  e definido por

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^N (X_j - \bar{X})^2}{N}}. \quad (7)$$

## 5. Referências

[1] Domenicano, A.; Hargittai, I., *Accurate Molecular Structures-Their Determination and Importance*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1992;

[2] Spiegel, Murray R.; Crisius, Carlos Augusto, Trad, *Estatística*, McGraw Hill do Brasil, São Paulo, 1969;

## *Capítulo 4*

# **Importância dos Complexos de Rutênio**

## **1. Introdução**

Neste capítulo serão apresentados algumas das linhas de pesquisa que envolvem o estudo de complexos de Ru. De todas elas, duas linhas são mais relevantes:

1. Complexos de rutênio com atividade em sistemas biológicos e
2. Complexos de rutênio com propriedades catalíticas.

No primeiro item, destaca-se a química de compostos de Ru(II) contendo dimetilsulfóxido, que têm sido extensivamente estudada nos últimos anos[1-4] e vários de seus derivados tem sido estruturalmente caracterizados[5-8]. Em particular o *cis*-RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub> que é bem conhecido e, devido a sua versatilidade, tem sido usado como reagente de partida para a síntese de diferentes compostos de rutênio(II)[9]. Recentemente foi mencionado na literatura um detalhado estudo dos complexos *cis* e *trans*-RuX<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>, onde X = Cl e Br, descrevendo a síntese e as estruturas cristalinas de novos isômeros e a relativa estabilidade destes compostos em solventes próticos e apróticos[10]. O principal interesse no estudo destes complexos se origina em suas

atividades antitumorais e, em particular, em suas atividades antimetásticas contra tumores murínicos[11-13]. Foi já provado que o DNA é um dos alvos celulares do *trans*-RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub> em experimentos “in vivo”[13-14]. Devido à alta estabilidade destes complexos no estado de oxidação +2 eles têm se mostrado também bons modelos para o estudo “in vitro” sobre interações de complexos octaédricos com DNA e moléculas similares[15].

No segundo item, tem-se os complexos de Ru com ligantes contendo piridinas que se caracterizam pela presença de fortes interações de transferência de carga metal-ligante (MLCT) na região do visível, o que os torna altamente coloridos. A presença de fosfinas nesta classe de compostos pode torná-los bons catalisadores em reações de hidrogenação de substratos orgânicos insaturados[16-19]. Estes processos dependem da dissociação de um ou mais ligantes coordenados, o que permite gerar espécies eletronicamente insaturadas, necessárias para reagir com os substratos desejados. A dissociação de ligantes piridínicos pode também suprir o meio reacional de uma base, a qual é necessária para promover a ativação heterolítica das moléculas de H<sub>2</sub>[20].

No presente capítulo se descreve em linhas gerais a atividade biológica dos complexos de Ru, dando um pequeno histórico sobre a confecção de drogas para o combate à atividade antitumoral, até se descobrir a eficácia de complexos de Ru(II) e Ru(III). Sobre esses complexos, destacada importância é despendida para as estruturas que contenham o grupo DMSO. Logo em seguida, comenta-se sobre os mecanismos de reação de complexos contendo a unidade Ru-NO diante de tióis, e algumas de suas aplicações. Depois, e feita, também, uma pequena abordagem da atividade catalítica de complexos de Ru. O capítulo termina com a descrição dos processos de síntese,

purificação e cristalização dos complexos de Ru cujas estruturas cristalinas foram estudadas.

## **2. Atividade biológica de complexos coordenação**

A metástase de tumores sólidos representa o principal motivo de falha nas terapias atuais contra o câncer. Na realidade, enquanto a cirurgia e/ou radioterapia apresentam resultados empolgantes quando aplicadas a lesões primárias, tais métodos, no entanto, podem não surtir os mesmos efeitos para muitos outros tipos de tumores humanos, cujo processo de reprodução celular é muito rápido, mesmo que diagnosticado e iniciado o tratamento no início de seu aparecimento, o que irá conduzir invariavelmente o paciente a morte.

Devido ao fato dos tumores espalharem-se a partir de seu local de descoberta, faz com que o tipo de tratamento mais indicado seja através do uso de drogas. Teoricamente, a administração de drogas no tratamento do câncer torna-se a melhor opção principalmente pelo alcance dentro do corpo humano que ela pode atingir. É possível alcançar qualquer célula onde a metástase esteja acontecendo, impedindo que a célula cancerosa se espalhe.

A ação dessas drogas é principalmente caracterizada por um mecanismo citotóxico, ou seja, agente que prejudica as funções celulares causando sua morte, interagindo com a divisão e crescimento celulares, freqüentemente observado pela interação do complexo ativo da droga com o DNA da célula, atingindo somente as células do tumor, respeitando uma dose limite de toxicidade para sua administração. Tem sido realizados testes tanto em sistemas “in vitro” quanto em sistemas “in vivo”, e



os resultados na inibição do crescimento de tumores primários são positivos (independente do sistema testado).

As duas últimas décadas têm contribuído grandemente para a demonstração das características peculiares da metástase de tumores sólidos, observando as diferenças entre os tumores primários (que são suas origens), em particular a diferença relacionada à sensibilidade química quanto aos agentes citotóxicos disponíveis, comparando com os seus efeitos na reprodução celular.

O complexo de platina(II), *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (*cis*-DDP, cisplatina), é o líder mundial no tratamento quimioterápico em câncer humano[21]. O complexo tem uma taxa de cura alta em câncer de origem epitelial, por exemplo, carcinoma nos testículos, e aumenta significativamente a expectativa de vida de pacientes com tumores de ovário, cabeça e pescoço, tumores de bexiga e osteosarcomas (tipo de câncer ósseo). No entanto, muitos tumores apresentam espontaneamente (ou adquirem) resistência contra a cisplatina. Por exemplo, cacinomas no pulmão e tumores em glândulas, adenocarcinomas de cólon e reto, que ainda representam cerca de 30% do total de mortes devidas ao câncer.

No estudo da toxicidade da cisplatina, verifica-se que seu impacto no organismo dos pacientes tratados com ela é bem grande, causando fortes reações e efeitos colaterais. Além disso, o percentual de pacientes que exibem esses efeitos colaterais quando tratados com essa droga é bem grande.

As segunda e terceira gerações dos complexos de platina, que são corriqueiramente observadas no uso clínico, tiveram seus impactos de toxicidade diminuídos quando comparados com o composto inicialmente empregado, no entanto,

não ampliaram significativamente o espectro de eficácia no tratamento de câncer em relação ao *cis*-[PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Em geral, os complexos de platina tem como alvo o DNA da célula, no qual liga-se covalentemente, mais precisamente nas vizinhanças do sítio da guanina N7. A associação da platina ao DNA induz distorções da dupla hélice, o que afeta tanto a replicação quanto a transcrição da molécula, culminando na morte da célula[22].

Estas descobertas têm, por um longo tempo, estimulado investigações no campo dos metais, que não sejam a platina, sobre a possibilidade de novas drogas no tratamento tumores[23]. A expectativa é de que tais complexos tenham um mecanismo de ação, biodistribuição e toxicidade diferentes daqueles apresentados pelas drogas de platina, e que também apresentem eficácia contra os tipos de tumores que foram adquirindo resistência contra tratamento convencional.

Muitas classes de compostos de coordenação têm apresentado promissores resultados no combate a tumores, por exemplo, estanho[24], ouro[25], titânio[26] e particularmente o rutênio[27].

### **3. Complexos de Ru em sistemas biológicos**

Os complexos de rutênio são encontrados principalmente na forma Ru(II) e Ru(III) em solução aquosa, com uma geometria octaédrica aproximada. Em ambos os casos o metal é hexacoordenado. Assim como a platina, os íons de Ru têm grande afinidade por nitrogênio e enxofre como ligantes doadores.

Os complexos de coordenação de Ru têm sido responsáveis, desde as duas últimas décadas, por importantes resultados no campo biológico, não restringindo

somente ao campo do tratamento de tumores, como pode ser observado na cronologia abaixo:

- ◆ 1980: atividade antitumoral de *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] e *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl em ratos;[28]
- ◆ 1984: atividade antitumoral de *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] em ratos;[29]
- ◆ 1986: atividade antitumoral de compostos do tipo [LH][*trans*-RuCl<sub>4</sub>L<sub>2</sub>], onde L=ligante heterocíclico de nitrogênio, contra tumores no cólon e reto de ratos, que apresentam resistência a platina;[30]
- ◆ 1988: atividade anti-tumoral e anti-metástica de *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)] em ratos;[31]
- ◆ 1992: atividade anti-metástica de Na[*trans*-RuCl<sub>4</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] em ratos que apresentaram metástase espontânea em seus pulmões;[32]
- ◆ 1995: Ru(III)-poliaminocarboxilatos como anti-séptico em infecções;[33]
- ◆ 1995: atividade anti-tumoral em ratos e “in vitro” citotoxicidade do complexo de *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(terpy)];[34]
- ◆ 1995: atividade anti-tumoral em ratos e “in-vitro” citotoxicidade de [H][Ru<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>pdta)Cl<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O (pdta=1,2-propilenodiaminotetraacetato);[35]
- ◆ 1996: atividade imunossupressora de compostos de Ru(III)-N(heterocíclico) em concentrações nanomolares.[36]

Os complexos de Ru(III) são mais inertes que os correspondentes derivados de Ru(II), o que torna necessário um mecanismo de ativação para redução do Ru(III), explicando, dessa forma, a atividade anti-tumoral achada nos derivados como *cis*-[Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] e *fac*-Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, ambos com Ru(III), que são considerados inertes

para perda do ligante e conseqüentemente não abrindo as posições de coordenação[27,28].

Os complexos de Ru(III) podem ser ativados por uma reação de redução “in situ”, tornando essas espécies em Ru(II), mais eficaz contra os tumores. Isto permite formar ligações covalentes com alvos biológicos depois de uma rápida dissociação de alguns ligantes. As espécies de Ru(III) devem reduzir mais facilmente as massas tumorais, que geralmente são considerados ambientes com a porcentagem de oxigênio reduzida, quando comparado as suas vizinhanças mais aeradas. Então, uma maior quantidade de espécies reativas de Ru(II) devem ser geradas nos tecidos atingidos pelo tumor em comparação aos tecidos saudáveis, promovendo o acúmulo de rutênio e, no final das contas, conduzindo a um efeito citotóxico nas células cancerosas, atacando os tumores sólidos. As espécies de Ru(III) com potenciais de redução acessíveis biologicamente são, obviamente, as mais indicadas para serem utilizadas em tal mecanismo.

#### **4. Atividade anti-tumoral dos complexos de Ru-sulfóxidos**

Nos últimos anos, trabalhos têm sido realizados na confecção de compostos de Ru(II) e Ru(III) com propriedades antitumorais[37]. Nesse conjunto de complexos, a grande maioria deles tem o dimetilsulfóxido ( $\text{Me}_2\text{SO}$  ou DMSO) coordenado ao Ru. O DMSO é um ligante que pode coordenar-se ao metal pesado tanto pelo enxofre quanto pelo oxigênio. A escolha de DMSO como ligante é motivada pelas seguintes considerações:

- ◆ O DMSO é uma molécula polar, conhecida por atravessar facilmente a membrana celular. Quando se liga a um centro metálico, o DMSO deve apresenta apreciável solubilidade em água para o complexo, permitindo-o atravessar membranas biológicas;
- ◆ Quando ligado pelo enxofre, o DMSO possui, particularmente, um forte efeito *trans*, o que promove a formação de sítios de coordenação livres no centro do metal. Mais ainda, o DMSO é um moderado  $\pi$ -acceptor e estabiliza os metais em estados de oxidação baixos. Essa particularidade é importante, pois dessa forma, os complexos inertes de Ru(III) poderão ser reduzidos “in vivo”, gerando espécies móveis de Ru(II) e, portanto aumentado a atividade da droga.

Os primeiros compostos que foram testados em sua atividade anti-tumoral, foram aqueles formados pela estrutura simples de Ru(II), *cis* e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>][38]. Estudos com a espécie *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>], comparados com a cisplatina, apresentou efetividade em câncer de mama, pulmão e melanoma (tipo grave de câncer de pele). O uso de *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] nesses tipos de tumores, apresentou um resultado mais satisfatório que aquele apresentado pela classe de compostos de platina usados no tratamento de câncer, além de diminuir bastante a toxicidade do tratamento, apresentando significativa diminuição da toxicidade no sangue e nos tecidos normais[39].

#### 4.1 Descoberta da ação seletiva anti-metástica dos complexos de Ru-sulfóxidos

Experimentos posteriores mostraram que o isômero geométrico *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] causou um significativo aumento na expectativa de vida em animais com câncer no pulmão do tipo Lewis, sugerindo um interessante potencial terapêutico quando combinado com a amputação cirúrgica do tumor primário[39]. É provado que o tempo de sobrevivência do tumor produzido no rato nas condições do experimento, depende somente do crescimento da metástase no pulmão do animal, de forma que o efeito do *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] foi responsável pela redução do número de divisões celulares. Esse efeito constitui o primeiro exemplo da ação anti-metástica desempenhada pelos complexos de Ru.

Atualmente, tem-se desenvolvido compostos iônicos e neutros de Ru(III), com fórmula geral Na[*trans*-RuCl<sub>4</sub>(DMSO)(L)] e *mer,cis*-[RuCl<sub>3</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(L)], onde L é amônia ou o ligante doador heterocíclico de nitrogênio, respectivamente[40]. Estes estudos tem estimulado pesquisas para obtenção de novas classes de compostos de Ru(III) do tipo [LH][*trans*-RuCl<sub>4</sub>L<sub>2</sub>] (L = ligante heterocíclico de nitrogênio), inaugurando uma nova geração de complexos de Ru(III), caracterizados por sulfóxidos e N como ligantes doadores (principalmente o imidazol), grupo mais recente de compostos cuja atividade anti-metástica está sendo comprovada com grande eficácia[41].

## 4.2 O composto de Ru mais estudado: $\text{Na}\{\text{trans}-[\text{RuCl}_4(\text{DMSO})(\text{Im})]\}$ (NAMI)

O complexo iônico  $\text{Na}\{\text{trans}-[\text{RuCl}_4(\text{DMSO})(\text{Im})]\}$  (NAMI)[42], aparece como sendo o mais promissor entre todos os complexos de Ru, testados no combate a certos tipos de tumores. Apresenta-se quatro razões para isso:

1. É mais solúvel em água, comparado com espécies neutras como *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{DMSO})_2\text{NH}_3]$ ;
2. Assim como a cisplatina, ele reduz o crescimento do tumor em seu sítio primário em cada um dos modelos de tumores usados no teste da droga (carcinoma no pulmão de Lewis, melanoma B16, carcinoma mamário MCa);
3. Diferente da cisplatina, ele aumenta o tempo de duração da eficácia do tratamento e
4. Ele reduz a formação de metástase no pulmão, mesmo que os efeitos do medicamento no tumor primário são completamente desprezíveis.[42]

O complexo NAMI é capaz de reduzir o crescimento do tumor primário e prolongar o tempo de sobrevivência com diferentes maneiras de sua administração. No entanto, melhores efeitos são obtidos (a) com tratamentos iniciados logo após a implantação do tumor, (b) com administração diária do medicamento e (c) usando doses relativamente baixas. A prolongação do tempo de sobrevivência, maior do que aquele obtido nos experimentos paralelos com a cisplatina, não é simplesmente pela ação do complexo sobre o crescimento do tumor primário, mesmo porque complexos de platina fornecem resultados sobre esse aspecto um pouco melhores que o NAMI[32]. O grande ponto a destacar sobre o composto, é sua capacidade de redução da metástase pulmonar, quando tumores são formados espontaneamente intramuscular ou então pela injeção

intravenosa de células cancerosas. A Fig. 1 mostra a reação básica para obtenção do composto NAMI.

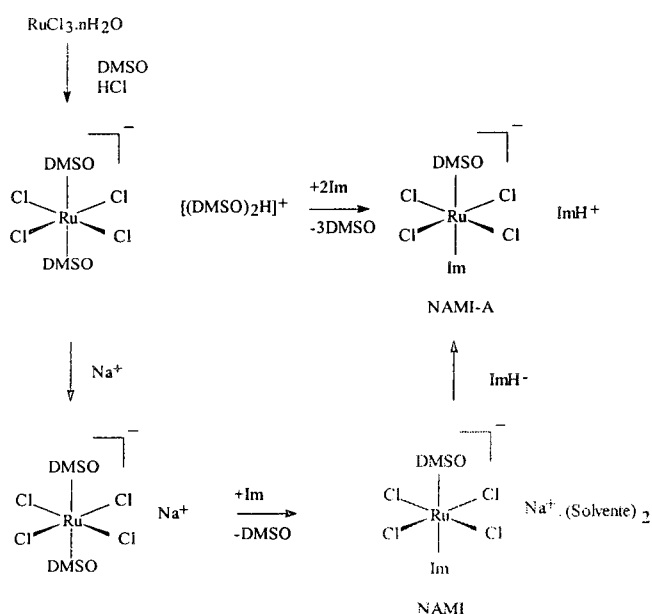


Figura 1: Caminhos para a formação do complexo NAMI.

## 5. Mecanismos de reação de complexos contendo a unidade Ru-NO diante de Tióis

O interesse nos produtos da reação de tióis com nitrosilo-complexos fosfínicos de Ru(II) se origina nas evidências expressivas que mostram que o NO está envolvido na vasodilatação, no controle da pressão sanguínea e que atua como um mensageiro secundário no sistema nervoso periférico, no sistema imunológico e no cérebro nos processos de memória e aprendizagem[43]. Como parte da extensiva pesquisa bioquímica do NO, demonstrou-se que S-nitrosotióis (espécies aduto tiol-NO, R-SNO) estão presentes naturalmente no plasma e em outros fluidos corporais humanos na forma de S-nitrosoglutatona (GSNO) e nitrosotióis de proteínas sulfuradas[44]. Este fato levou



ao aumento do interesse pelos nitrosotíóis principalmente no âmbito de sua participação fisiológica e estudos de formação e reatividade[43]. Alguns tipos de reações têm sido associados aos nitrosotíóis em meio biológico, sendo as principais: liberação de NO, transnitrosilação e S-tiolação[44]. A literatura relata que os nitrosotíóis formados da S-nitrosilação mediada pelo NO de peptídeos e proteínas contendo o grupo tiol tem importante papel no armazenamento, transporte e metabolismo do NO “in vivo”[43] e que nitrosotíóis, incluindo GSNO, são potentes nitrovasodilatadores e inibidores da agregação das plaquetas[45-47]. Sabe-se ainda que nitrosotíóis participam como sinalizadores celulares[48-49] e da bronquiodilatação de maneira independente do NO e que as drogas vasodilatadoras (por exemplo, nitroprussiato de sódio) são ativas somente na presença de tíóis o que sugere um intermediário do tipo R-SNO[50].

## **6. Atividade catalítica de complexos de rutênio com ligantes hemi-lábeis**

A ligação de um substrato orgânico a um composto organometálico constitui uma etapa importante em processos catalíticos. Devido a este fato, inúmeros solvato-complexos lábeis são de grande interesse quanto as suas propriedades, uma vez que facilmente eliminam moléculas de solvente transformando-se em intermediários contendo sítios vagos para a coordenação do composto orgânico. Grande parte dos solventes utilizados são cetonas, éteres ou álcoois. Em inúmeras reações catalisadas por complexos de metais de transição, são empregadas fosfinas terciárias como ligantes controladores, aumentando a seletividade do processo. Espécies contendo como átomos

doadores fósforo e oxigênio conferem a um único ligante as propriedades descritas acima[51].

Ligantes contendo fósforo, átomo “mole” e oxigênio, átomo “duro”, são classificados como ligantes *hemilábeis*[52], e vem sendo sintetizados tendo em vista a formação de ligações suficientemente estáveis com o metal que permitam o isolamento do produto e ainda, a provável labilização do componente “duro” do ligante gerando um sítio vago para o substrato orgânico. Os ligantes O, P são providos de um átomo de fósforo terciário que é responsável por um contato mais próximo com o centro metálico, e de um átomo de oxigênio que pode ter natureza cetônica, alcoólica, carboxílica ou ser proveniente da mono-oxidação de uma bifosfina.

Uma vantagem adicional de ligantes O, P é a sua capacidade de aumentar a densidade eletrônica do centro de coordenação através da interação direta metal-oxigênio, o que facilita as reações de adição oxidativa assim como de eliminação redutiva presentes em ciclos catalíticos. Em vista dessas propriedades, complexos de Ru(II) e Ru(III) contendo como ligantes bifosfínicos mono e dioxidados, irão apresentar propriedades eletroquímicas e catalíticas.

## **7. Síntese dos complexos**

Nesse item, apresenta-se os processos de síntese dos complexos estudados por difração de raios X. Tais compostos, foram sintetizados, purificados e cristalizados no Laboratório de Química Inorgânica da Universidade Federal de São Carlos.

### 7.1 Síntese do complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)]

Com o intuito de sintetizar o complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMSO)<sub>3</sub>], utilizou-se o método proposto por Alessio *et al*[40], porém como produto desta síntese obtivemos o complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>], o qual também já estava descrito na literatura. Entretanto, o composto obtido cristalizou num grupo espacial diferente daquele proposto por James *et al*[50].

Um volume de 5,0 ml de HCl concentrado foi adicionado na solução de tricloreto de rutênio (0,25g – 0,96 mmol) em 1,5 ml (21,14 mmol) de DMSO. A mistura foi refluxada em banho de óleo (130-140° C) por uma hora e meia e esfriada a temperatura ambiente. Com a redução de volume e centrifugação separou-se um pó vermelho, que foi lavado com pouca quantidade de acetona gelada e éter, devido a sua solubilidade. O precipitado foi guardado sob vácuo.

#### Obtenção de cristais do [RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>]

Os cristais do complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>] foram obtidos seguindo o procedimento: 0,09 g (0,24 mmol) do complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMSO)<sub>3</sub>] foi dissolvido em 2,16 ml de metanol sob agitação vigorosa por 10 minutos, a temperatura ambiente. Não houve precipitação direta e rápida do complexo. A solução foi estocada a 4° C e após cinco dias havia formado várias “agulhas” vermelhas. Nesta solução também cresceram cristais vermelhos em forma de “losangos”.

## 7.2 Síntese do complexo $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]\text{PF}_6$

Em tubo Schlenk contendo uma suspensão  $[\text{RuCl}_2(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$  (0,0261 g - 0,0522 mmol) em Metanol (10 ml) previamente deaerada, foi adicionado o ligante 2,2'-bipy (0,496 g - 0,3135 mmol). A suspensão resultante foi mantida sob agitação magnética por 1 hora. Com a adição de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  (0,0510 g - 0,3129 mmol) um sólido amarelo é formado imediatamente. Este foi filtrado, lavado com  $\text{H}_2\text{O}$  e Metanol e seco à vácuo. O filtrado foi deixado em repouso por 3 dias, período no qual cristais amarelos foram obtidos.

## 7.3 Síntese do complexo do $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$

100,0 mg (0,15 mmol) de  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos em 10,0 ml de diclorometano. Em seguida adicionou-se 50,0 mg (0,32 mmol) de 2,2'-bipiridina e deixou-se que a reação se processasse por um período de aproximadamente 2 horas. O volume de diclorometano foi reduzido a aproximadamente 1,0 ml e então se adicionou éter e observou-se a formação de um precipitado de cor vermelho escuro. O produto foi filtrado num funil de placa porosa e lavado com éter. Não foi necessária a purificação do produto, e a cristalização foi realizada utilizando-se diclorometano como solvente. Dissolveu-se um pouco do produto formado em dicloro e deixou-se em repouso a temperatura ambiente por três dias, obtendo-se, portanto os cristais.

#### 7.4 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$

O complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{DMSO})_3](0,1\text{g})$  foi dissolvido em diclorometano. A esta solução foi adicionado o ligante imidazol(0,07g), de forma que em poucos minutos a solução passou de vermelha para “marrom-amarelada”. A mistura foi filtrada e algumas gotas de (aproximadamente 5) de éter foram adicionadas à solução, que foi mantida no freezer. Desta solução, foram obtidos os cristais amarelados do produto.

### 8. Referências

- [1] Fotheringham, J.D.; Heath, G.A.; Lindsay, A.J. & Stephenson, T.A. *J. Chem. Res.*, Miniprint, p. 801, 1986.
- [2] Riley, D.P. *Inorg. Chem.* v. 22, p. 1965, 1983.
- [3] Riley, D.P. & Shumate, R.E. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 106, p. 3179, 1984.
- [4] Riley, D.P. & Oliver, J.D. *Inorg. Chem.* v. 25, p. 1814, 1986.
- [5] Mercer, A. & Trotter, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* p. 2480, 1975.
- McMillan, R.S.; Mercer, A.; James, B.R. & Trotter, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* p. 1006, 1975.
- [6] Oliver, J.D. & Riley, D.P. *Inorg. Chem.* v.23, p. 156, 1984.
- [7] Attia, W.M. & Calligaris, M. *Acta Cryst.* v. C43, p. 1426, 1987.
- [8] (a) Marks, D.N.; Siegl, W.O. & Gaugé, R.G. *Inorg. Chem.* v. 21, p. 3140, 1982. (b) Ritchie, G.L.D.; Cooper, M.K.; Calvert, R.L.; Dennis, G.R.; Phillips, L. & Vrbancich, J. *J. Am. Chem. Soc.* v. 22, p. 1965, 1983. (c) Ravindar, V.; Lindaiah, P. & Veera Reddy, K. *Inorg. Chim. Acta* v. 87, p.35, 1984. (d) Marzin, C.; Tarrago, G.; Gal, M.; Zidane, I.; Hours, T.; Lerner, D.; Andrieux, C.; Gampp, H. & Saveant, J.M. *Inorg. Chem.* v.25, p. 1775, 1986.
- [9] Alessio, E.; Mestroni, G.; Nardin, G.; Attia, W.M.; Calligaris, M.; Sava, G. & Zorzet S *Inorg. Chem.* v.27, p. 4099, 1988.

- [10] Sava, G.; Zorzet, S.; Giraldi, T.; Mestroni, G. & Zassinovich, G. *Eur. J. Cancer Clin. Oncol.* v.20, p.841, 1984.
- [11] Alessio, E.; Attia, W.M.; Calligaris, M.; Cauci, S.; Dolzani, L.; Mestroni, G.; Monti-Bragadin, C.; Nardin, G.; Quadrifoglio, F.; Sava, G.; Tamaro, M. & Zorzet, S. Em *Platinum and Other Metal Coordination Compounds in Cancer Chemotherapy*; Nicolini, M.; Ed.; Martinus Nijhoff, Boston, MA, p. 617, 1988.
- [12] Mestroni, G.; Alessio, E.; Calligaris, M.; Attia, W.M.; Quadrifoglio, F.; Cauci, S.; Sava, G.; Zorzet, S.; Pacor, S.; Monti-Bragadin, C.; Tamaro, M. & Dolzani, L. em *Progress in Clinical Biochemistry and Medicine*. Editado por Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg; Vol. 10, p. 71, 1989.
- [13] Cauci, S. *PhD. Dissertation, University of Udine, Udine, Italy, 1990.*
- [14] Alessio, E.; Xu, Y.; Cauci, S.; Mestroni, G.; Quadrifoglio, F.; Viglino, P. & Marzilli, LG *J. Am. Chem. Soc.* v.111, p. 7066, 1989.
- [15] Seddon, E.A. & Seddon, K.R., em *The Chemistry of Ruthenium*, editado por Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [16] Bennet, M.A. & Matheson, T.W., em *Comprehensive Organometallic Chemistry*, editado por G Wilkinson, F.G.A. Stone & E.W. Abel, Vol. 4, pp. 931-966. Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [17] James, B.R. em *Comprehensive Organometallic Chemistry*, editado por G. Wilkinson, FGA Stone & EW Abel, Vol. 8, pp. 285-370, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- [18] James, B.R., em *Homogeneous Hydrogenation*, editado por John Wiley & Sons, New York, 1973.
- [19] Argüello, E.; Bolaños, A.; Cuenu, F.; Navarro, M.; Herrera, V.; Fuentes, A. & Sanchez-Delgado RA, *Polyhedron*, v. 15, p. 909, 1996.
- [20] (a) Barnard, C.F.J. *Platinum Metal Rev* v.33, p.162, 1989; (b) Reedijk, J. *Chem Commun* e referências citadas, p. 801, 1996.
- [21] Takahara, P.M.; Rosenzweig, A.C.; Frederick, C.A.; Lippard, S.J. *Nature* v.377, p.649, 1985.
- [22] (a) Cleare, M.J.; Hydes, P.C. *Antitumor properties of metal complexes*. In: Seigel H (ed) *Metal ions in biological systems*. Marcel Dekker, New York, p1, 1989; (b) Farrel, N. *Transition metal complexes as drugs and chemotherapeutic agents*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1989; (c) Haiduc, I.; Silvestru, C. *Coord Chem Rev.* v.99, p.253, 1990; (d) Keppler, B.K. (ed) *Metal complexes in cancer chemotherapy*. VHC, Weinheim, 1993.

[23] (a) Gielen, M. *Metal Based Drugs* v.1, p. 213, 1994; (b) Gielen, M. *Metal Based Drugs* v. 2, p. 99, 1995

[24] Sadler, P.J.; Sue, R.E. *Metal Based Drugs* v.1, p.107, 1994.

[25] (a) Köpf-Maier, P. *Antitumor bis(ciclopentadienyl) metal complexes*. In: Keppler BK (ed) *Metal complexes in cancer chemotherapy*. VCH, Weinheim, p. 259, 1993; (b) Keppler, B.K.; Friesen, C.; Vongerichten, H.; Vogel, E. *Budotitane, a new tumor-inhibiting titanium compound: preclinical and clinical development*. In Keppler BK (ed) *Metal complexes in cancer chemotherapy*. VCH, Weinheim, p.297, 1993.

[26] Clarke, M.J. *Ruthenium complexes: potential role in anti-cancer pharmaceuticals*. In: Keppler BK (ed) *Metal complexes in cancer chemotherapy*. VCH. Weinheim, p129, 1993.

[27] Clarke, M.J. *Oncological implications in the chemistry of ruthenium*. In: Sigel H (ed) *Metal ions in biological systems*. Marcel Dekker, New York, p231, 1980.

[28] Sava, G.; Zorzet. S.; Giraldi. T.; Mestroni, G.; Zassinovich, G. *Eur J Cancer Clin Oncol* v. 20, p. 841, 1984.

[29] Keppler, B.K.; Rupp, W. *J Cancer Res Clin Oncol* v. 111, p.166, 1996.

[30] Alessio, E.; Mestroni, G.; Nardin, G.; Attia, W.M.; Calligaris, G.; Sava, G.; Zorzet S. *Inorg Chem* v. 27, p. 4099, 1988.

[31] Sava, G.; Pascor, S.; Mestroni, G.; Alessio, E. *Clin Exp Metastasis* v.10, p.273, 1992.

[32] (a) Fricker, S.P. *Platinum Metal Rev.* v. 39, p.150, 1995; (b) Davies, N.A.; Wilson, M.T.; Slade, E.; Fricker, S.P.; Murrer, B.A.; Powell, N.A.; Henderson, G.R. *Chem Commun* p.47, 1997.

[33] (a) van Vliet, P.M.; Toekimin, S.M.S.; Haasnoot, J.G.; Reedijk, J.; Novakova, O.; Vrana, O.; Brabec, V. *Inorg Chim Acta* v. 231, p. 57, 1995; (b) Novakova, O.; Kasparkova, J.; Vrana, O.; van Vliet, P.M.; Reedijk, J.; Brabec, V. *Biochemistry* v.34, p.12369, 1995.

[34] Vilaplana, R.; Romero, M.A.; Quiros, M.; Salas, J.M.; Gonzalez-Vilchez, F. *Metal Based Drugs* v. 2, p. 211, 1995.

[35] Clarke, M.J.; Bailey, V.M.; Doan, P.E.; Hiller, C.D.; LaChance-Galang, K.J.; Daghljan, H.; Mandal, S.; Bastos, C.M.; Lang, D. *Inorg Chem* v. 35, p. 4896, 1996.

- [36] Mestroni, G.; Alessio, E.; Sava, G.; Pacor, S.; Coluccia, M.; Boccarelli, A. *Metal-Based Drugs* v.1, p.43, 1994.
- [37] Mestroni, G.; Alessio, E.; Calligaris, M.; Attia, W.M.; Quadrifoglio, F.; Cauci, S.; Sava, G.; Zorzet, S.; Pacor, S.; Monti-Bragadin, C.; Tamaro, M.; Dolzani, L. *Chemical, biological and antitumor properties of ruthenium(II) complexes with dimethyl sulfoxide*. In: Clarke MJ (ed) *Progress in clinical biochemistry and medicine*. Springer, Berlin Heidelberg New York, p.71, 1989.
- [38] Sava, G.; Pacor, S.; Zorzet, S.; Alessio, E.; Mestroni, G. *Pharmacol Res* v.21, p. 617, 1989.
- [39] Alessio, E.; Balducci, G.; Lutman, A.; Mestroni, G.; Calligaris, M.; Attia, W.M. *Inorg Chim Acta* v.203, p.205, 1993.
- [40] Keppler, B.K.; Henn, M.; Juhl, U.M.; Berger, M.R.; Niebl, R.; Wagner, F.E. In: *Progress in clinical biochemistry and medicine* Springer, Berlin Heidelberg New York, p. 41, 1989.
- [41] Sava, G.; Pacor, S.; Mestroni, G.; Alessio, E. *Anticancer Drugs* v.3, p.25, 1992.
- [42] Fricker, S.P. *Platinum Metal Rev.*, v.39, p. 150, 1995.
- [43] Arulsamy, N.; Bohle, D.S. *J. Am. Chem. Soc.* v.121, p.7115, 1999.
- [44] Mellion, B.T.; Ignarro, L.J.; Myers, C.B.; Olstein, E.H.; Balot, B.A.; Hyman, A.L. & Kadowitz, P. *J. Mol. Pharmacol.*, v.23, p.653, 1983.
- [45] Radomski, M.W.; Rees, D.D.; Dutra, A. & Moncada, S. *Br. J. Pharmacol.* v.107, p.745, 1992.
- [46] De Belder, A.J.; Macallister, R.; Radomski, M.W.; Moncada, S. & Vallance, P.J.T. *Cardiovasc. Res.*, v.28, p.691, 1994.
- [47] Lander, H.M.; Ogiste, J.S.; Pearce, S.F.A.; Levi, R. & Novogrodski, A. *Biol. Chem.* v.270, p.7017, 1995.
- [48] Clancy, R.M.; Levartovsky, D.; Leszczynska-Pziak, J.; Yegudin, J. & Abromskon, S.B. *Proc. natn. Acad. Sci. U.S.A.* v.91, p. 3680, 1994.
- [49] Fontecave, M. & Pierre, J.L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* v.131, p.620, 1994.
- [50] James, B.R.; Ochiai, G.L. *Inorg. Nucl. Chem Lett*, v.7, p. 781, 1971.
- [51] Evans, I.P.; Spencer, A.; Wilkinson, G.J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* p.204, 1973.



[52] Jaswal, J.S.; Rettig, S.J. & James, B.R. *Can J. Chem*, v.68, p.1808, 1990.

## *Capítulo 5*

# **Determinação Estrutural dos Complexos de Rutênio**

### **1. Introdução**

No capítulo anterior apresentamos as aplicações dos complexos de Ru destacando a classe formada pelos complexos de rutênio. Vimos que podem atuar como catalisadores de reações químicas ou então exibir atividade biológica, como por exemplo, atividade anti-tumoral.

O presente capítulo descreve como foram feitas as medidas de difração de raios X em monocristal dos compostos escolhidos. Descreve, também, os métodos usados no processamento dos dados e na resolução e refinamento das estruturas, para finalmente fazer uma análise de suas conformações moleculares e de seus empacotamentos cristalinos.

## 2. Dados experimentais

Apresentamos a seguir uma descrição das medidas experimentais e do processamento dos dados dos complexos de Ru estudados. As tabelas contendo as coordenadas atômicas, os parâmetros térmicos e a lista completa de distâncias e ângulos de ligação das quatro estruturas encontram-se no anexo.

### 2.1 Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$ (DMSO=dimetilsulfóxido e im=imidazol)

Um cristal de dimensões 0,26 x 0,14 x 0,12mm<sup>3</sup> e de cor amarela do composto  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$  foi utilizado na coleta de dados. As medidas foram feitas num difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD, equipado com um detector de área e usando um monocromador de grafite e a radiação da linha  $K\alpha$  do molibdênio com comprimento de onda  $\lambda=0,71073\text{\AA}$ , a temperatura ambiente. Foram medidas 9106 reflexões até um ângulo de difração máximo de  $\theta_{\text{max}}=25^\circ$ . O número de reflexões independentes foi de 3818 e a completude de 99,7%. Foram medidas todas as reflexões nos intervalos dos índices de Miller  $-10 \leq h \leq 9$ ,  $-11 \leq k \leq 11$ ,  $-15 \leq l \leq 15$ . A coleta de dados foi feita com uma redundância de três, ou seja, o 90% das reflexões foram medidas no mínimo três vezes. O coeficiente de absorção para o composto foi de  $\mu=1,428\text{mm}^{-1}$ , o que fez necessário corrigir os dados por absorção usando o método de Multiscan [1] (ver anexo para explicações do método).

O composto cristaliza no sistema triclinico, com parâmetros de cela  $a = 8,4610(3)$ ,  $b = 9,6890(3)$ ,  $c = 13,3840(5)$  Å,  $\alpha = 98,015(1)$ ,  $\beta = 90,674(1)$  e  $\gamma =$

94,353(2)°. A coleta e a redução dos dados foram feitas usando os programas *COLLECT*[2] e *HKL Denzo and Scalepack*[3], respectivamente.

**Tabela 1:** Dados cristalográficos e parâmetros finais do refinamento do complexo [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(im)<sub>2</sub>].

<b>Fórmula empírica</b>	[C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Ru]. H <sub>2</sub> O.CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>Intervalo dos índices de Miller coletados</b>	-10 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 15
<b>Peso molecular</b>	567,33	<b>Reflexões coletadas</b>	9106
<b>Temperatura</b>	293(2)K	<b>Reflexões independentes</b>	3818 [R(int)=0,0570]
<b>Comprimento de onda</b>	0,71073 Å (Mo Kα)	<b>Completeza</b>	99,7%
<b>Sistema cristalino</b>	Triclínico	<b>Correção por absorção</b>	Multiscan [1]
<b>Grupo espacial</b>	P-1	<b>Transm. máx. e mín.</b>	0,851 e 0,663
<b>Dimensão da cela unitária</b>	a = 8,4610(3) Å b = 9,6890(3) Å c = 13,3840(5) Å α = 98,015(1)° β = 90,674(1)° γ = 94,353(2)°	<b>Método de Refinamento</b>	Mínimos Quadrados matriz completa
<b>Volume</b>	1083,07(7) Å <sup>3</sup>	<b>Intervalo de coleta</b>	2,13 até 25,0°
<b>Z</b>	2	<b>Dados/Parâmetros</b>	3818/230
<b>Densidade (calculada)</b>	1,740 Mg/m <sup>3</sup>	<b>Goodness-of-fit</b>	1,150
<b>Coefficiente de absorção</b>	1,428 mm <sup>-1</sup>	<b>Índices R finais I&gt;2σ(I)</b>	R1=0,0404, wR2=0,1085
<b>F(000)</b>	572	<b>Índice R (todos dados)</b>	R1=0,0524, wR2=0,1337
<b>Tamanho do cristal</b>	0,26 x 0,14 x 0,12 mm <sup>3</sup>	<b>Densidade residual</b>	0,629 a -1,542 e.Å <sup>-3</sup>

Estudando a estatística das intensidades verificamos a existência de um centro de inversão, sendo o grupo espacial  $P\bar{1}$ . A resolução da estrutura foi realizada por métodos diretos, implementados no programa *SHELXS-97*[4]. O modelo foi refinado pelo método de mínimos quadrados usando matriz completa, através do programa *SHELXL-97*[5]. O mapa Fourier inicial mostrou todos os átomos não hidrogênios. Os átomos de hidrogênio foram refinados usando o modelo *riding*[5]. Este modelo começa gerando as posições dos átomos de hidrogênio usando bases estereoquímicas onde as distâncias X-H dependem da geometria da ligação. Depois as coordenadas fracionárias são consideradas rigidamente correlacionadas com as coordenadas do átomo ao qual ele está ligado tal

que, no procedimento de refinamento da estrutura por mínimos quadrados, os mesmos deslocamentos são aplicados a ambos átomos.

Os átomos de hidrogênio dos anéis e dos grupos CH<sub>2</sub> foram refinados isotropicamente com seus parâmetros térmicos 20% maiores que os parâmetros térmicos equivalentes dos átomos aos quais eles estão ligados; essa porcentagem foi de 50% para os hidrogênios das águas e dos grupos metil (CH<sub>3</sub>). O refinamento da estrutura levou a um fator de acordo final, baseado nas reflexões com  $I > 2\sigma(I)$ , de  $R_I = 4,04\%$ , indicando que nosso modelo aproxima-se 96% do modelo real da estrutura. A Tabela 1 detalha as informações cristalográficas do complexo [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(im)<sub>2</sub>].

## **2.2 Complexo RuCl<sub>3</sub>(dppb)byp (dppb= difenilfosfina e byp= bipyridina)**

A coleta de dados do composto RuCl<sub>3</sub>(dppb)byp foi realizada num difratômetro Enraf-Nonius Kappa CCD com monocromador de grafite, utilizando a radiação K $\alpha$  do Mo. O cristal utilizado apresentava as dimensões 0,28 x 0,02 x 0,02 mm<sup>3</sup> e cor vermelho escuro. Foram coletadas 5898 reflexões até  $\theta_{\max}=25^\circ$ . O complexo cristalizou no sistema ortorrômbico com parâmetros de cela  $a = 9,1750(3)$ ,  $b = 14,5040(6)$ ,  $c = 26,013(1)$  Å. As medidas foram feitas a 120K, com temperatura controlada pelo dispositivo de fluxo contínuo de N<sub>2</sub> *Oxford Cryosystem*. A coleta foi feita com uma redundância três, ou seja, 90% das reflexões foram medidas no mínimo três vezes. A correção por absorção foi aplicada ao conjunto dos dados foi Multiscan [1] (ver anexo). A coleta foi feita usando o programa *COLLECT*[2] e a redução dos dados usando o programa *HKL Denzo and Scalepack*[3].

**Tabela 2:** Dados cristalográficos e parâmetros finais do refinamento da estrutura do complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ .

<b>Fórmula empírica</b>	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$	<b>Intervalo dos índices de Miller coletados</b>	$-10 \leq h \leq 10, -7 \leq k \leq 17$ $-30 \leq l \leq 30$
<b>Peso molecular</b>	790,05	<b>Reflexões coletadas</b>	5898
<b>Temperatura</b>	120(2)K	<b>Reflexões independentes</b>	5898
<b>Comprimento de onda</b>	0,71073 Å (Mo $K\alpha$ )	<b>Completeza</b>	99,8%
<b>Sistema cristalino</b>	Ortorrômbico	<b>Correção por absorção</b>	Multiscan [1]
<b>Grupo espacial</b>	$P2_1nb$	<b>Transm. máx. e mín.</b>	0,9840 e 0,8054
<b>Dimensão da cela unitária</b>	$a = 9,1750(3)$ Å $b = 14,5040(6)$ Å $c = 26,013(1)$ Å	<b>Método de Refinamento</b>	Mínimos quadrados matriz completa
<b>Volume</b>	$3461,7(2)$ Å <sup>3</sup>	<b>Intervalo de coleta</b>	2,35 até 25,00°
<b>Z</b>	4	<b>Dados/Parâmetros</b>	5898/417
<b>Densidade (calculada)</b>	1,516 Mg/m <sup>3</sup>	<b>Goodness-of-fit</b>	1,109
<b>Coefficiente de absorção</b>	0,808 mm <sup>-1</sup>	<b>Índices R finais [<math>I &gt; 2\sigma(I)</math>]</b>	$R1=0,0753, wR2=0,1878$
<b>F(000)</b>	1612	<b>Índice R (todos dados)</b>	$R1=0,1049, wR2=0,2094$
<b>Tamanho do cristal</b>	0,28 x 0,02 x 0,02 mm	<b>Densidade residual</b>	2,442 a -1,005 Å <sup>-3</sup>

O grupo espacial foi determinado pela observação das extinções sistemáticas do conjunto de dados. O retículo é primitivo, pois as reflexões do tipo  $hkl$  não apresentam extinções. Identificamos o grupo pontual do sistema cristalino como sendo  $2mm$ . Analisando as reflexões  $h00$ , vemos que estão ausentes aquelas em que  $h=2n+1$ , o que mostra a presença de um eixo helicoidal  $2_1$  paralelo ao eixo  $a$ . Com relação ao eixo  $b$ , estão ausentes as reflexões que pertencem ao conjunto  $h0l$  para  $h+l=2n+1$ , indicando que temos um plano com deslizamento  $n$  normal ao eixo  $b$ . Finalmente verificando o conjunto de reflexões  $hk0$ , estão ausentes aquelas com  $k=2n+1$ , mostrando a presença de um plano de reflexão com deslizamento ao longo de  $b$  perpendicular ao eixo  $c$ . Assim, o composto cristaliza no grupo espacial  $P2_1nb$ .

A resolução da estrutura foi feita usando os métodos diretos implementados no programa *SHELXS-97*[4]. A estrutura foi refinada pelo método dos mínimos quadrados utilizando matriz completa implementado no *SHELXL-97*[5]. Os átomos de hidrogênio foram refinados usando o modelo *riding*[6]. Os átomos de hidrogênio dos anéis

aromáticos e dos grupos CH<sub>2</sub> foram refinados isotropicamente usando parâmetros térmicos 20% maiores que os parâmetros térmicos equivalentes dos átomos aos quais encontram-se ligados. O fator de acordo final em  $F^2$ , obtido usando as reflexões em que  $I \geq 2\sigma(I)$ , foi de  $R_I = 7,43\%$ . A Tabela 2 sumariza as informações cristalográficas e os parâmetros finais do refinamento do composto RuCl<sub>3</sub>(dppb)byp.

### 2.3 Complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>]. [RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)]

Um cristal, de dimensões 0,12 x 0,09 x 0,05mm<sup>3</sup>, foi medido num difratômetro Enraf-Nonius Kappa CCD com monocromador de grafite, utilizando a radiação K $\alpha$  do Mo com comprimento de onda  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ . As medidas foram feitas a temperatura ambiente e foram coletadas todas intensidades até um  $\theta_{\max} = 30^\circ$ , num total de 28441 sendo 6722 independentes. Foram medidas aquelas reflexões com índices de Miller nos intervalos  $-15 \leq h \leq 15$ ,  $-10 \leq k \leq 9$  e  $-20 \leq l \leq 20$ . Os dados foram corrigidos por absorção usando o método Multiscan [1] (ver anexo). A coleta foi feita usando o programa COLLECT[2]. Os dados foram reduzidos usando o programa HKL Denzo and Scalepack[3]. O complexo cristaliza no sistema monoclinico.

A determinação do grupo espacial foi realizada observando as extinções sistemáticas do conjunto de dados. O conjunto de reflexões do tipo *hkl* não apresenta extinções, o que nos leva a concluir que se trata de um retículo primitivo *P*. As reflexões *Ok0* estão ausentes quando  $k = 2n + 1$ . Essas ausências correspondem a um eixo helicoidal  $2_1$  ao longo de *b*. Com esses dados temos que o grupo espacial pode ser P2<sub>1</sub> ou P2<sub>1</sub>/m. A resolução da estrutura mostrou que o grupo espacial correto era P2<sub>1</sub>.

Tabela 3: Dados cristalográficos e informações sobre o refinamento do complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)].

Fórmula empírica	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> OS <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> Ru <sub>2</sub>	Intervalo dos índices de Miller coletados	-15 ≤ h ≤ 15, -10 ≤ k ≤ 9 -20 ≤ l ≤ 20
Peso molecular	803,61	Reflexões coletadas	28441
Temperatura	293(2)K	Reflexões independentes	6722[R(int) = 0,0903]
Comprimento de onda	0,71073 Å (Mo Kα)	Completeza	99,8%
Sistema cristalino	Monoclínico	Correção por absorção	Multiscan [1]
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub>	Transm. máx. e mín.	0,927 e 0,552
Dimensão da cela unitária	a = 11,9930(2) Å b = 7,9390(2) Å c = 15,8700(3) Å β = 93,266(1)°	Método de Refinamento	Mínimos quadrados matriz completa
Volume	1508,57(3) Å <sup>3</sup>	Intervalo de coleta	1,29 até 27,50°
Z	2	Dados/Parâmetros	6722/256
Densidade (calculada)	1,769 Mg/m <sup>3</sup>	Goodness-of-fit	1,081
Coefficiente de absorção	1,953 mm <sup>-1</sup>	Índices R finais[I>2σ(I)]	R1=0,0467, wR2=0,1207
F(000)	804	Índice R (todos dados)	R1=0,0503, wR2=0,1290
Tamanho do cristal	0,12 x 0,09 x 0,05 mm <sup>3</sup>	Densidade residual	1,142 a -1,189 Å <sup>-3</sup>

A estrutura foi resolvida pelos métodos diretos usando o programa *SHELXS-97*[4]. O mapa Fourier inicial mostrou todos os átomos não hidrogênicos. Os dados foram refinados usando o programa *SHELXL-97*[5] por mínimos quadrados de matriz completa. No último ciclo de refinamento foi obtido um fator de acordo, para aquelas reflexões com  $I \geq 2\sigma(I)$ , de  $R_1=4,67\%$ . A Tabela 3 resume as informações cristalográficas do composto *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)].

## 2.4 Complexo [RuCl(η<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(2,2'-bipy)]<sup>+</sup>.PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (η<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>=areno)

Um cristal de dimensões 0,14 x 0,12 x 0,1mm<sup>3</sup> e de cor amarela do composto [RuCl(η<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(2,2'-bipy)]<sup>+</sup>.PF<sub>6</sub><sup>-</sup> foi utilizado na coleta de dados feita um difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD utilizando a radiação Kα do molibdênio. As medidas foram feitas a 120K, com temperatura controlada pelo dispositivo de fluxo contínuo de N<sub>2</sub>



*Oxford Cryosystem*. Foram medidas 15256 reflexões até um ângulo de difração máximo de  $\theta_{\max}=25^\circ$ . O número de reflexões independentes foi de 3167 e a completeza de 99,8%. Foram medidas todas as reflexões nos intervalos dos índices de Miller  $-12 \leq h \leq 12$ ,  $-13 \leq k \leq 13$ ,  $-16 \leq l \leq 16$ . A coleta foi feita com uma redundância de três. Os dados foram corrigidos por absorção pelo método de Multiscan[1] (ver anexo). O composto cristaliza no sistema ortorrômbico. A coleta e a redução dos dados foram feitas usando os programas *COLLECT* [2] e *HKL Denzo and Scalepack*[3], respectivamente.

A determinação do grupo espacial foi realizada observando as extinções sistemáticas do conjunto de dados. O conjunto de reflexões do tipo *hkl* não apresenta extinções, o que nos leva a concluir que se trata de um retículo primitivo *P*. As reflexões *okl* estão ausentes para  $k+l=2n+1$ , indicando um plano espelho com deslizamento, *n*, normal ao eixo *a*. Para as reflexões *h0l*, estão ausentes aquelas em que  $h=2n+1$ , mostrando que há um plano espelho com deslizamento *a* normal ao eixo *b*. Para o conjunto de reflexões *00l*, estão ausentes aquelas em que  $l=2n+1$ , o que nos mostra um eixo helicoidal de ordem  $2_1$  ao longo de *c*. Finalmente determinou-se que o grupo espacial do composto é *Pna2<sub>1</sub>*.

A estrutura foi resolvida pelos métodos diretos usando o programa *SHELXS-97*[4]. O mapa Fourier inicial mostrou todos os átomos não hidrogênicos. Os dados foram refinados usando o programa *SHELXL-97*[4] por mínimos quadrados usando matriz completa. Os átomos de hidrogênio foram refinados usando o modelo *riding*[5], com os hidrogênios do anel aromático e os hidrogênios da biperidina refinados isotropicamente com seus parâmetros térmicos 20% maiores que os parâmetros térmicos equivalentes dos átomos aos quais eles estão ligados. No último ciclo de refinamento foi obtido um

fator em  $F^2$ , para aquelas reflexões com  $I \geq 2\sigma(I)$ , de  $R_I=4,03\%$ . A Tabela 4 resume as informações cristalográficas do composto  $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+\text{PF}_6^-$ .

**Tabela 4:** Dados cristalográficos e informações sobre o refinamento do complexo  $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+\text{PF}_6^-$ .

Fórmula empírica	$[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{ClRu}]^+\text{PF}_6^-$	Intervalo dos índices de Miller coletados	$-12 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13$ $-16 \leq l \leq 16$
Peso molecular	515,78	Reflexões coletadas	15256
Temperatura	120(2)K	Reflexões independentes	3167 [R(int) = 0,0628]
Comprimento de onda	0,71073 Å (Mo $K_\alpha$ )	Completeza	99,8%
Sistema cristalino	Ortorrômbico	Correção por absorção	Multiscan
Grupo espacial	$\text{Pna}2_1$	Transm. máx. e mín.	0,998 e 0,694
Dimensão da cela unitária	$a = 10,8020(4)$ Å $b = 11,7248(4)$ Å $c = 14,2543(5)$ Å	Método de Refinamento	Mínimos Quadrados matriz completa
Volume	$1805,3(1)$ Å <sup>3</sup>	Intervalo de coleta	2,25 até 25,0°
Z	4	Dados/Restric./Parâm.	3167 / 1 / 244
Densidade (calculada)	$1,898 \text{ Mg/m}^3$	Goodness-of-fit	1,239
Coefficiente de absorção	$1,167 \text{ mm}^{-1}$	Índices R finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1=0,0403, wR2=0,1014$
F(000)	1016	Índice R (todos dados)	$R1=0,0483, wR2=0,1123$
Tamanho do cristal	$0,14 \times 0,12 \times 0,1 \text{ mm}^3$	Densidade residual	$0,484 \text{ a } -1,384 \text{ Å}^{-3}$

### 3. Análise das estruturas cristalinas

#### 3.1 Análise da estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$

A Figura 1 mostra a estrutura cristalina do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$  gerada pelo ORTEP[7]. O centro metálico possui uma geometria octaédrica, com os átomos de cloro nas posições axiais e *trans* um ao outro. No plano equatorial temos dois grupos imidazol coordenados ao Ru pelos nitrogênios, e dois grupos dimetilsulfóxido coordenados ao Ru pelos enxofres. Os grupos imidazóis estão em posição *trans* aos grupos DMSO. A estrutura apresenta também uma molécula de água e outra de diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), ambos usados como solventes na cristalização do composto.

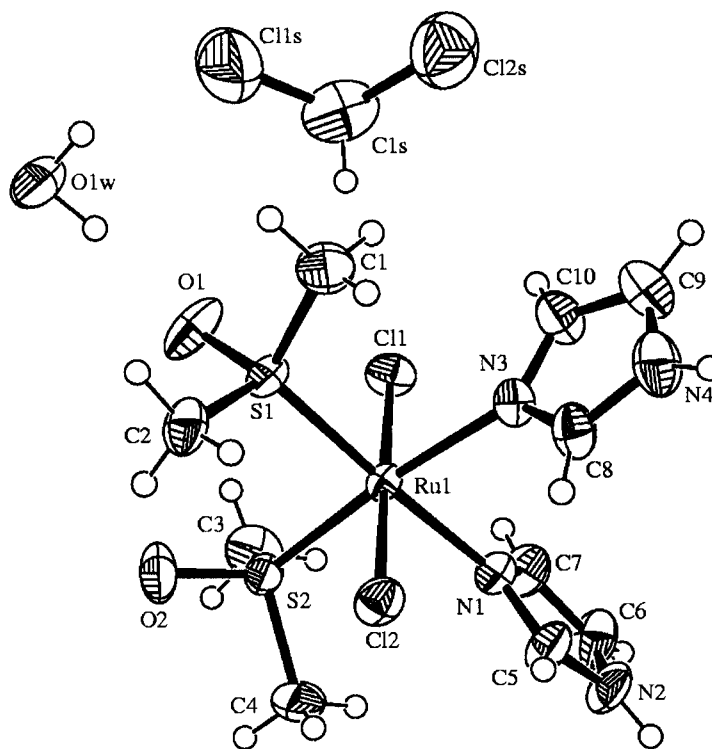


Figura 1: Desenho tipo *ORTEP*[7] do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$ , com os átomos identificados e os elipsóides térmicos com 30% de probabilidade.

Tabela 5: Comprimentos de ligação (Å) selecionados do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$ .

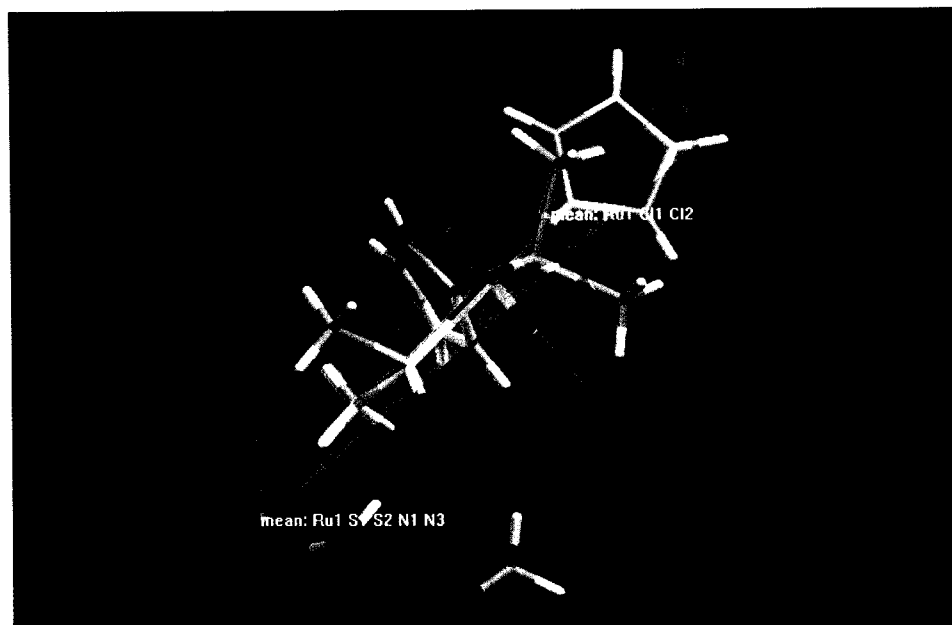
<b>Ru(1)-N(1)</b>	2,132(4)	<b>Ru(1)-Cl(1)</b>	2,405(1)
<b>Ru(1)-N(3)</b>	2,142(4)	<b>Ru(1)-Cl(2)</b>	2,421(1)
<b>Ru(1)-S(2)</b>	2,247(1)	<b>S(1)-O(1)</b>	1,490(3)
<b>Ru(1)-S(1)</b>	2,252(1)	<b>S(2)-O(2)</b>	1,487(4)

A Tabela 5 fornece os principais comprimentos de ligação do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$  e a Tabela 6 mostra os principais ângulos de ligação. Usando a base de dados *Cambridge Structural Database*[8], foi feita uma análise estatística para avaliar o comprimento médio da ligação Ru-N, para os dois estados de oxidação do rutênio: Ru(II) e Ru(III). Nesta pesquisa, encontramos os seguintes valores médios:

Ru(II)-N, 2,073(2)Å e Ru(III)-N, 2,085(2)Å. Como o íon do centro metálico é Ru(III) devemos comparar o valor das ligações Ru-N3, 2,142(4)Å, e Ru-N1, 2,132(4)Å, com o valor médio Ru(III)-N. Desta comparação pode-se observar que a coordenação do Ru aos grupos imidazóis é debilitada pela presença em *trans* dos grupos dimetilsulfóxido. A análise estatística na mesma base de dados das estruturas contendo ligações Ru-S, mostrou os valores médios: 2,356(2)Å para a ligação Ru(II)-S e 2,349(2)Å para a ligação Ru(III)-S. Comparando estes valores com os comprimentos de ligação Ru-S2, 2,247(1)Å e Ru-S1 2,252(1)Å, vemos um fortalecimento das ligações do Ru com os grupos DMSO que concorda com o enfraquecimento das ligações do Ru com os grupos imidazol. As ligações Ru-Cl, 2,400(3)Å, encontram-se pouco acima, mas dentro do esperado para o valor médio fornecido pela base de dados que é de 2,376(3)Å.

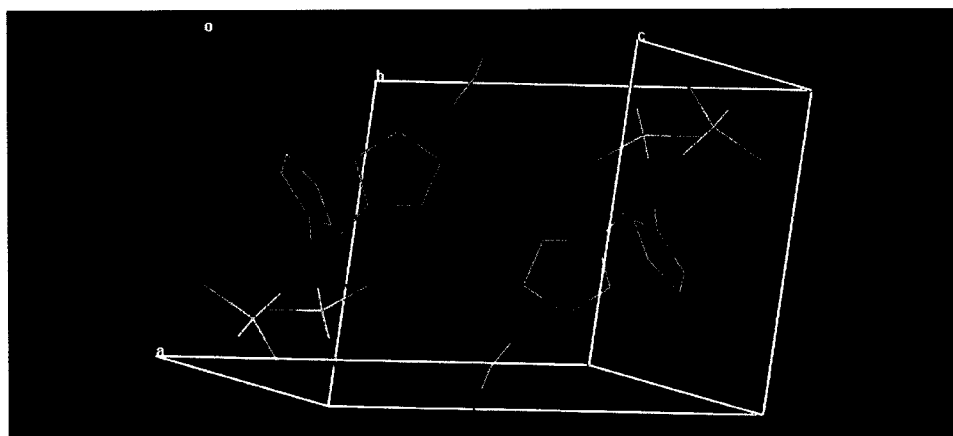
**Tabela 6:** Ângulos de ligação (°) selecionados do complexo [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(im)<sub>2</sub>].

N(1)-Ru(1)-N(3)	85,1(1)	S(2)-Ru(1)-Cl(1)	93,04(4)
N(1)-Ru(1)-S(2)	90,2(1)	S(1)-Ru(1)-Cl(1)	88,51(4)
N(3)-Ru(1)-S(2)	174,9(1)	N(1)-Ru(1)-Cl(2)	90,0(1)
N(1)-Ru(1)-S(1)	177,1(1)	N(3)-Ru(1)-Cl(2)	90,1(1)
N(3)-Ru(1)-S(1)	92,4(1)	S(2)-Ru(1)-Cl(2)	87,88(4)
S(2)-Ru(1)-S(1)	92,38(4)	S(1)-Ru(1)-Cl(2)	91,57(4)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	89,9(1)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	179,07(4)
N(3)-Ru(1)-Cl(1)	89,0(1)		



**Figura 2:** Planos na estrutura do composto  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$ , definidos pelos átomos: (Ru, Cl1 e Cl2) e (Ru, S1, S2, N1 e N3).

Para uma melhor visualização da conformação molecular foram definidos dois planos, representados na Figura 2. O primeiro é o plano equatorial formado pelos átomos de enxofre e de nitrogênio. O segundo plano contém o eixo axial com os cloros em *trans*. O ângulo entre esses dois planos é  $90,0(1)^\circ$ . A Figura 3 mostra o empacotamento cristalino do composto  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$  na cela unitária.



**Figura 3:** Empacotamento cristalino do composto  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$  na cela unitária. Não são mostrados os átomos de hidrogênio (*Mercury*).

As equações que definem cada um desses planos médios são:

- ◆ Plano (1) (equatorial) formado pelos átomos Ru, S1, N3, S2 e N1:

$$\text{Equação: } -0,4807(5)X - 0,0618(5)Y - 0,8747(3)Z = -5,0907(2)$$

As distâncias dos átomos ao plano são:

S1 -0,0042(2)Å,	N1: -0,0504(7)Å	Cl2: 2,4188(2)Å.
N3 0,0649(7)Å	Ru1: -0,0002(3)Å	
S2: 0,0061(2)Å	Cl1: -2,4016(2)Å	

- ◆ Plano (2) (eixo axial) formado pelos átomos Ru, Cl1 e Cl2:

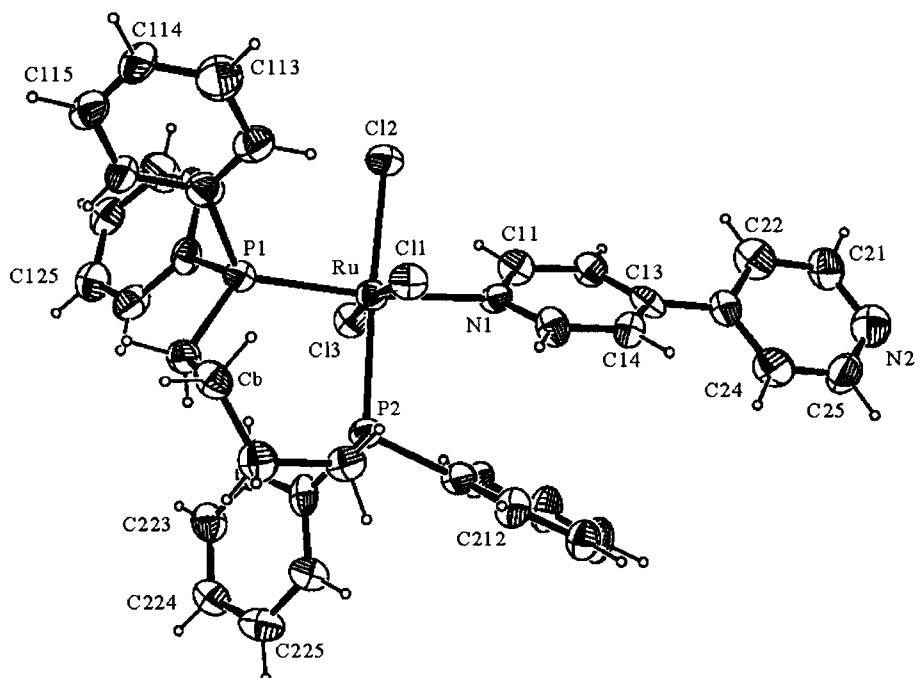
$$\text{Equação: } 0,29017(7)X + 0,92178(7)Y - 0,25714(4)Z = 3,23602(7)$$

As distâncias dos átomos ao plano são:

S1: 2,2418(1)Å	S2: -0,2925(1)Å
N3: 0,1032(8)Å	N1: -2,1129(5)Å.

### 3.2 Análise da estrutura do complexo RuCl<sub>3</sub>(dppb)byp

A Figura 4 mostra o desenho *ORTEP*[7] do composto RuCl<sub>3</sub>(dppb)byp. Vemos que a coordenação do rutênio é um octaedro distorcido. No eixo axial temos um átomo de cloro em posição *trans* a um átomo de fósforo do grupo difenilfosfina. No plano equatorial temos um cloro em posição *trans* a outro átomo de cloro e um nitrogênio do grupo biperidina em posição *trans* a outro fósforo do grupo difenilfosfina.



**Figura 4:** Desenho tipo *ORTEP*[7] do complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ , como átomos identificados e os elipsóides térmicos com 30% de probabilidade.

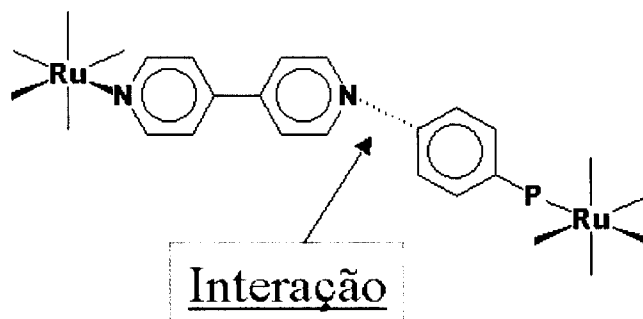
Usando a base de dados *Cambridge Structural Database*[8], foi realizada uma análise estatística do comprimento da ligação Ru-P, obtendo-se um valor médio para essas ligações de 2,341(2)Å. Comparando esse valor com os comprimentos de ligação obtidos no complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ , Ru-P1, 2,322(3)Å, e Ru-P2 2,423(3), vemos que a ligação Ru-P2 apresenta um valor significativamente maior que a média. Por outro lado, a ligação Ru-P1 apresenta-se mais próxima do valor médio.

**Tabela 7:** Comprimentos de ligação (Å) selecionados do complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ .

<b>Ru-N(1)</b>	2,214(9)	<b>Ru-Cl(1)</b>	2,341(3)
<b>Ru-P(1)</b>	2,322(3)	<b>Ru-Cl(2)</b>	2,377(3)
<b>Ru-Cl(3)</b>	2,339(3)	<b>Ru-P(2)</b>	2,423(3)

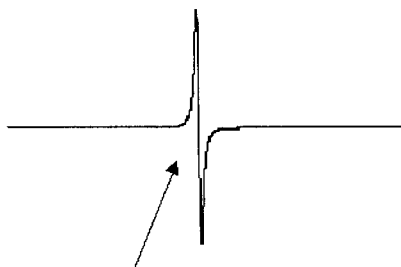
A comparação dos valores das ligações Ru-Cl da Tabela 7 mostra que a ligação Ru-Cl2 (*trans* fósforo P2), se vê muito influência pelo átomo de P, aumentando consideravelmente seu comprimento de ligação.

O espectro EPR do complexo RuCl<sub>3</sub>(dppb)byp mostrou uma alteração indicando a possível presença de uma interação intermolecular. Assim, a análise das interações intermoleculares comprovou que um dos anéis das fosfinas que se coordenavam ao Ru interagiu, via uma ligação de hidrogênio Car-H...N, com o nitrogênio da biperidina de outra molécula. Essa interação, embora fraca, teve reflexo importante no enfraquecimento da ligação Ru-N1 (biperidina) em nossa estrutura, 2,214(9)Å, quando comparada com o comprimento médio da ligação Ru-N dada pela base de dados, na situação em que temos um fósforo em posição *trans* ao N, que era de 2,142(4)Å. As figuras abaixo mostram a interação descrita acima e também a alteração no espectro de EPR que evidenciou a presença desta interação.



**Esquema I:** Interação entre o anel da fosfina com nitrogênio da biperidina de outra molécula no complexo RuCl<sub>3</sub>(dppb)byp. Essa interação produziu uma alteração no espectro de EPR da amostra e enfraquecimento da ligação Ru-N1.





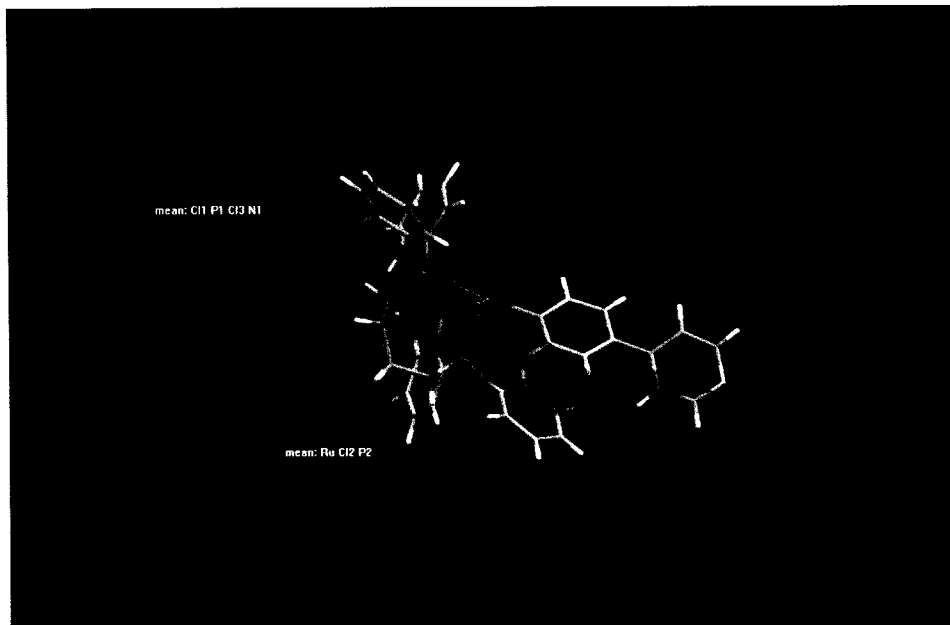
### Alteração devida a interação

Esquema II: Alteração sofrida no espectro de EPR. A investigação da origem dessa alteração por difração de raios X confirmou a existência de uma interação intermolecular.

Tabela 8: Ângulos selecionados (°) do complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ .

N(1)-Ru-P(1)	173,0(2)	Cl(3)-Ru-Cl(2)	93,2(1)
N(1)-Ru-Cl(3)	87,8(2)	Cl(1)-Ru-Cl(2)	91,4(1)
P(1)-Ru-Cl(3)	92,1(1)	N(1)-Ru-P(2)	93,4(2)
N(1)-Ru-Cl(1)	86,5(2)	P(1)-Ru-P(2)	93,6(1)
P(1)-Ru-Cl(1)	94,2(1)	Cl(3)-Ru-P(2)	88,7(1)
Cl(3)-Ru-Cl(1)	172,3(1)	Cl(1)-Ru-P(2)	86,4(1)
N(1)-Ru-Cl(2)	83,8(2)	Cl(2)-Ru-P(2)	176,6(1)
P(1)-Ru-Cl(2)	89,2(1)		

A base de dados nos fornece o valor médio para a ligação Ru-N de 2,081(1)Å, que quando comparado com o valor da ligação Ru-N1, 2,214(9)Å, notamos que esse comprimento de ligação se encontra significativamente acima da média fornecida pela base, sugerindo uma interação mais fraca com o Ru. As tabelas 7 e 8 apresentam os comprimentos de ligação selecionados e os ângulos de ligação do complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ .



**Figura 5:** Vista dos planos no composto  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ . O plano verde é definido pelos átomos que estão no plano equatorial (Cl1, P1, Cl3, Ru e N1), o outro (azul) contém o eixo axial com os átomos (Cl2, P2).

Para estudar melhor a conformação molecular do complexo foram definimos dois planos, uma representação dos quais se mostra na Figura 5. O primeiro deles está formado pelos átomos que se encontram no plano equatorial de coordenação. O segundo plano que contém eixo axial com o cloro em *trans* ao fósforo. O ângulo entre esses dois planos é de  $92,1(1)^\circ$ . A Figura 6, geradas pelo programa *Mercury*, mostra uma cela unitária e o empacotamento cristalino do composto  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ .

As equações que definem cada um dos planos médios mostrados na Figura 5 são:

- ◆ Plano (1) (equatorial): formado pelos átomos Ru, N1, Cl3, P1 e Cl1

$$\text{Equação: } 0,93505(1) X + 0,22584(1) Y - 0,27327(1) Z = 1,90170(7)$$

Sendo as distâncias dos átomos ao plano são:

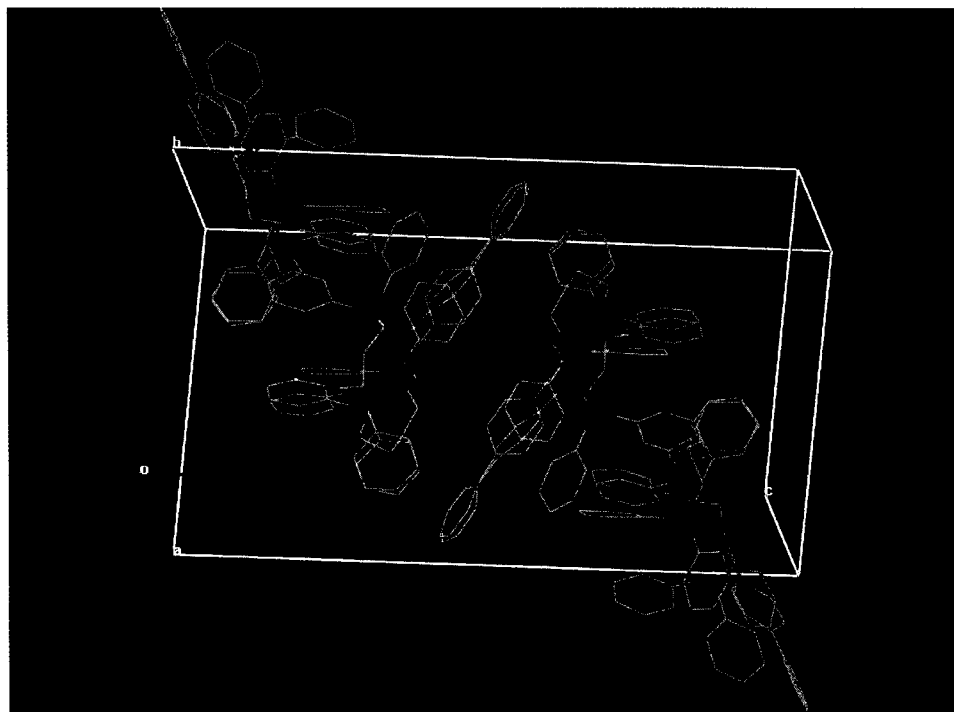
P1: -0,0363(5)      Ru: -0,0141(1)      N1: -0,2622(8)  
 Cl1: 0,0790(8)      Cl3: 0,0791(8)      Cl2: -2,3904(9)  
 P2: 2,4048(9).

◆ Plano (2) (eixo axial): formado pelos átomos Ru, Cl2 e P2

Equação:  $0,3274(7) X - 0,8831(1) Y + 0,3362(7) Z = -1,2657(8)$

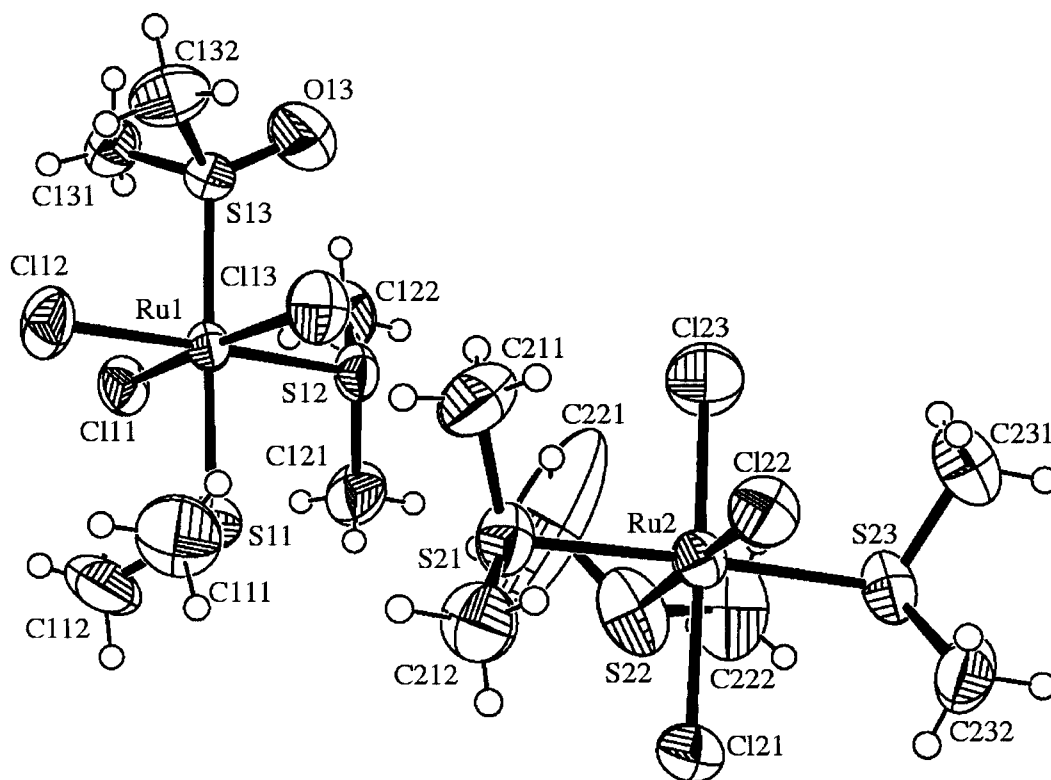
As distâncias dos átomos ao plano são:

Cl3: -1,9569(9)    P1: 1,3376(7)    Cl1: 1,8101(9)    N1: -1,2837(5).



**Figura 6:** Empacotamento cristalino do composto  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$  na cela unitária. Não são mostrados os átomos de hidrogênio (*Mercury*).

### 3.3 Análise da estrutura do complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>]. [RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)]



**Figura 7:** Desenho tipo *ORTEP*[7] do complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)], com os átomos identificados e os elipsóides térmicos com 30% de probabilidade.

A Figura 7 mostra um desenho *ORTEP*[7] complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>]. RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO). O composto formou-se por uma co-precipitação 1:1 dos complexos *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>] e [RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)].

No complexo [RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)] vemos que o Ru apresenta coordenação octaédrica distorcida. No eixo axial temos um grupo dimetilsulfóxido em posição *trans* a um grupo dimetilsulfeto. O plano equatorial está formado por um grupo dimetilsulfeto em *trans* a um cloro e mais dois cloros em posição *trans* um ao outro. As ligações Ru1-

Cl11, 2,337(2)Å, e Ru1-Cl13, 2,339(2)Å, encontram-se dentro do esperado, uma vez que temos dois cloros em *trans*. O comprimento de ligação Ru1-Cl12, 2,350(2)Å, é maior que os anteriores, visto a presença do grupo dimetilsulfeto em posição *trans* a esse cloro.

**Tabela 9:** Comprimentos de ligação (Å) da estrutura do complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)].

Ru(1)-S(13)	2,337(1)	Ru(1)-Cl(12)	2,350(2)
Ru(1)-Cl(11)	2,337(2)	Ru(1)-S(12)	2,394(1)
Ru(1)-Cl(13)	2,339(2)	Ru(1)-S(11)	2,363(2)
Ru(2)-Cl(23)	2,317(2)	Ru(2)-S(21)	2,391(2)
Ru(2)-Cl(22)	2,317(2)	Ru(2)-S(23)	2,391(2)
Ru(2)-Cl(21)	2,317(2)	Ru(2)-S(22)	2,399(2)

A ligação Ru1-S13 (sulfóxido), 2,337(1)Å, é menor que o valor médio obtido para as ligações Ru-S. Em posição *trans* temos Ru1-S11 2,398(2)Å, maior que a média.

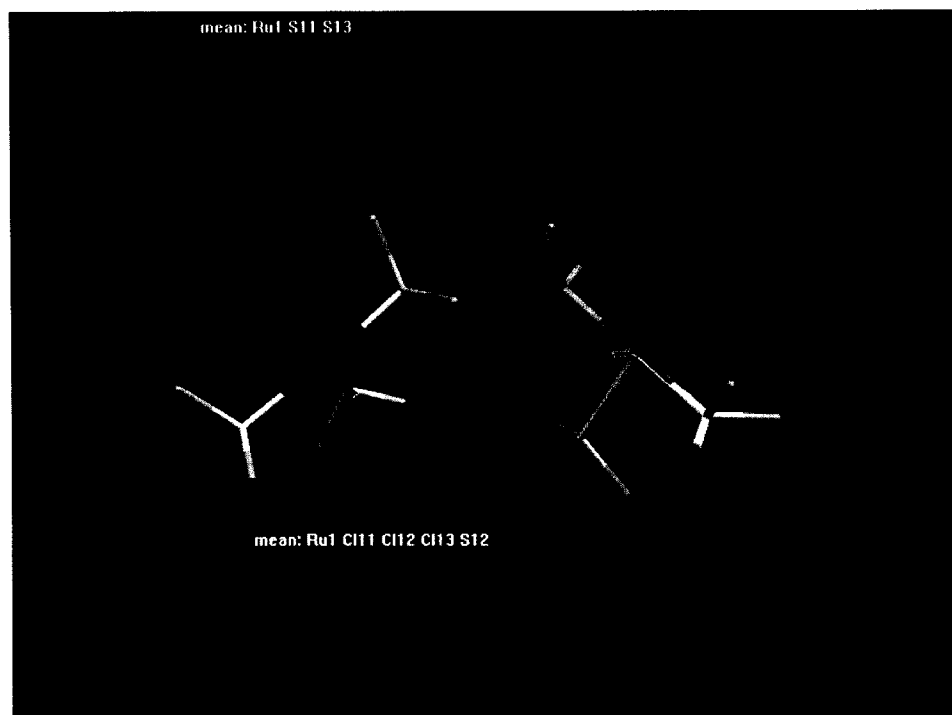
Na molécula [RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>], novamente temos uma geometria octaédrica distorcida para a coordenação do Ru. O eixo axial está formado por dois átomos de cloros em posições *trans* um ao outro. No plano equatorial, dois dimetilsulfeto estão em posição *trans* um ao outro, e um cloro *trans* a outro dimetilsulfeto. A ligação Ru2-Cl23, 2,317(2)Å, encontra-se abaixo da média Ru-Cl obtida pela CSD[8] que é 2,376(3)Å, na configuração *trans* dos dois cloros, enquanto que Ru2-Cl21, 2,363(2) Å, mostra-se mais próximo desse valor.

Tabela 10: Ângulos selecionados (°) do complexo RuCl<sub>3</sub>(dppb)byp.

S(13)-Ru(1)-Cl(11)	92,50(6)	Cl(23)-Ru(2)-Cl(22)	91,6(1)
S(13)-Ru(1)-Cl(13)	87,78(6)	Cl(23)-Ru(2)-Cl(21)	174,4(1)
Cl(11)-Ru(1)-Cl(13)	173,72(6)	Cl(22)-Ru(2)-Cl(21)	93,96(7)
S(13)-Ru(1)-Cl(12)	89,69(6)	Cl(23)-Ru(2)-S(21)	91,05(8)
Cl(11)-Ru(1)-Cl(12)	90,78(7)	Cl(22)-Ru(2)-S(21)	90,15(6)
Cl(13)-Ru(1)-Cl(12)	95,49(7)	Cl(21)-Ru(2)-S(21)	89,73(7)
S(13)-Ru(1)-S(12)	90,81(6)	Cl(23)-Ru(2)-S(23)	91,44(9)
Cl(11)-Ru(1)-S(12)	86,44(6)	Cl(22)-Ru(2)-S(23)	90,24(6)
Cl(13)-Ru(1)-S(12)	87,28(6)	Cl(21)-Ru(2)-S(23)	87,74(7)
Cl(12)-Ru(1)-S(12)	177,20(8)	S(21)-Ru(2)-S(23)	177,47(7)
S(13)-Ru(1)-S(11)	175,76(8)	Cl(23)-Ru(2)-S(22)	91,5(1)
Cl(11)-Ru(1)-S(11)	91,72(8)	Cl(22)-Ru(2)-S(22)	176,08(7)
Cl(13)-Ru(1)-S(11)	88,08(8)	Cl(21)-Ru(2)-S(22)	82,99(9)
Cl(12)-Ru(1)-S(11)	89,76(7)	S(21)-Ru(2)-S(22)	87,38(8)
S(12)-Ru(1)-S(11)	89,93(7)	S(23)-Ru(2)-S(22)	92,10(8)

Os comprimentos de ligação Ru2-S21, 2,391(2)Å, Ru2-S23, 2,393(2)Å e Ru2-S22, 2,399(2)Å, estão acima da média para as ligações Ru-S, 2,367(2)Å. As tabelas 9 e 10 apresentam os comprimentos de ligação selecionados e os ângulos de ligação do complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)].

Para estudar melhor a conformação molecular do complexo [RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)] foram definimos dois planos, cuja representação dos mesmos é mostrada na Figura 8. O primeiro deles está formado pelos átomos que se encontram no plano equatorial do centro metálico. O ângulo entre esses dois planos é de 89,74(1)°.



**Figura 8:** Vista dos planos no composto  $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2]$  ( $\text{DMSO}$ ). O plano verde é definido pelos átomos (Ru1, Cl11, Cl12, Cl13 e S12), o plano azul contém os átomos (Ru1, S11 e S13) (*Mercury*).

As equações que definem os planos médios são:

- ◆ Plano (1) (equatorial): formado pelos átomos Ru1, Cl11, Cl12, Cl13 e S12

$$\text{Equação: } -0,07673(2) X + 0,4331(5) Y - 0,89806(4) Z = -8,505(3)$$

As distâncias dos átomos aos planos são:

Ru1: 0,0005(3)	Cl13: -0,004(2)	S13: 2,336(2).
Cl11: -0,004(2)	S12: -0,007(2)	
Cl12: -0,008(2)	S11: -2,397(2)	

- ◆ Plano (2) (eixo axial): formado pelos átomos Ru1, S11 e S13

$$\text{Equação: } -0,95190(8) X + 0,23366(4) Y + 0,19824(8) Z = -0,12008(5)$$

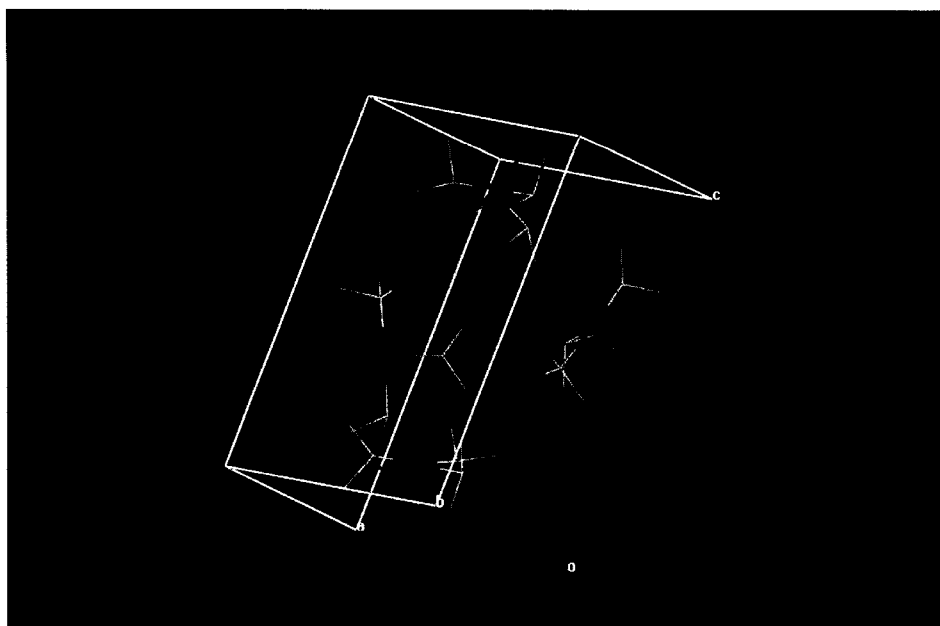
As distâncias dos átomos ao plano são:

Cl13: -0,522(2)	S12: -2,356(2)
-----------------	----------------

C112: 2,331(2)

C111: 0,269(2).

A Figura 9 mostra o empacotamento cristalino do composto *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)] e a cela unitária.



**Figura 9:** Empacotamento cristalino do composto [RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>] e a cela unitária. Não são mostrados os átomos de hidrogênio (*Mercury*).

### 3.4 Análise da estrutura do complexo [RuCl(η<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(2,2'-bipy)]<sup>+</sup>.PF<sub>6</sub><sup>-</sup>

A Figura 10 mostra um desenho *ORTEP*[7] do complexo [RuCl(η<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(2,2'-bipy)]<sup>+</sup>.PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Coordenados ao Ru temos um cloreto, os dois nitrogênios da bipyridina e um anel benzênico. O rutênio liga-se ao centro do anel aromático, com os orbitais do metal sobrepondo-se a nuvem π do benzeno. O número de coordenação do metal nessa estrutura é 4. O grupo PF<sub>6</sub><sup>-</sup> age como contraíon. As tabelas 11 e 12 apresentam os comprimentos de ligação selecionados e os ângulos de ligação do complexo [RuCl(η<sub>6</sub>-



$C_6H_6(2,2'-bipy)]^+ PF_6^-$ . A Figura 11 mostra o empacotamento cristalino do composto  $[RuCl(\eta_6-C_6H_6)(2,2'-bipy)]^+ PF_6^-$ , e a cela unitária.

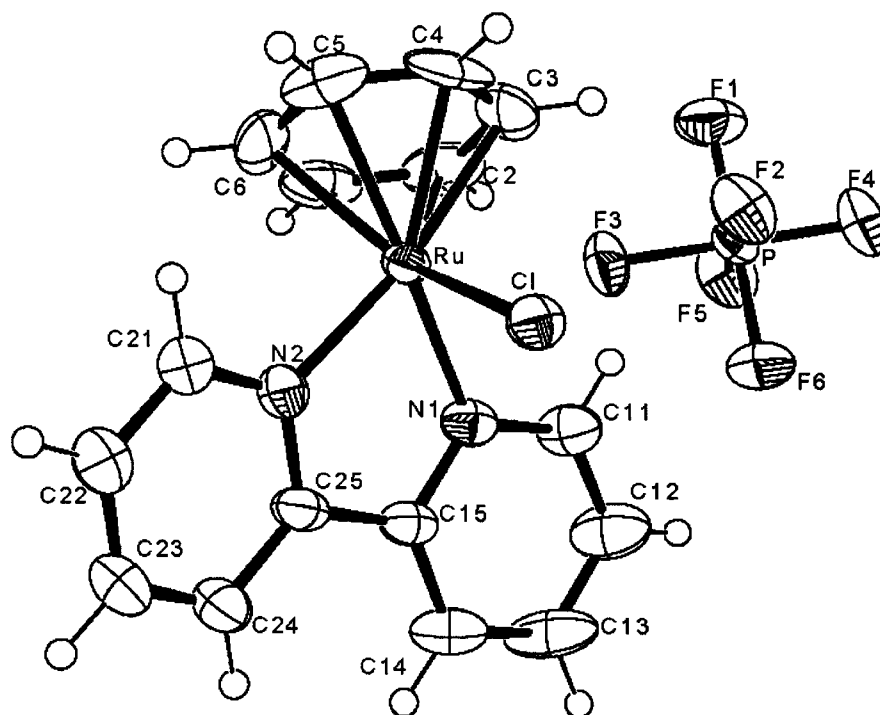


Figura 10: Desenho tipo ORTEP[7] do complexo  $[RuCl(\eta_6-C_6H_6)(2,2'-bipy)]^+ PF_6^-$ , com os átomos identificados e os elipsóides térmicos com 30% de probabilidade.

Tabela 11: Comprimentos de ligação da estrutura do complexo  $[RuCl(\eta_6-C_6H_6)(2,2'-bipy)]^+ PF_6^-$

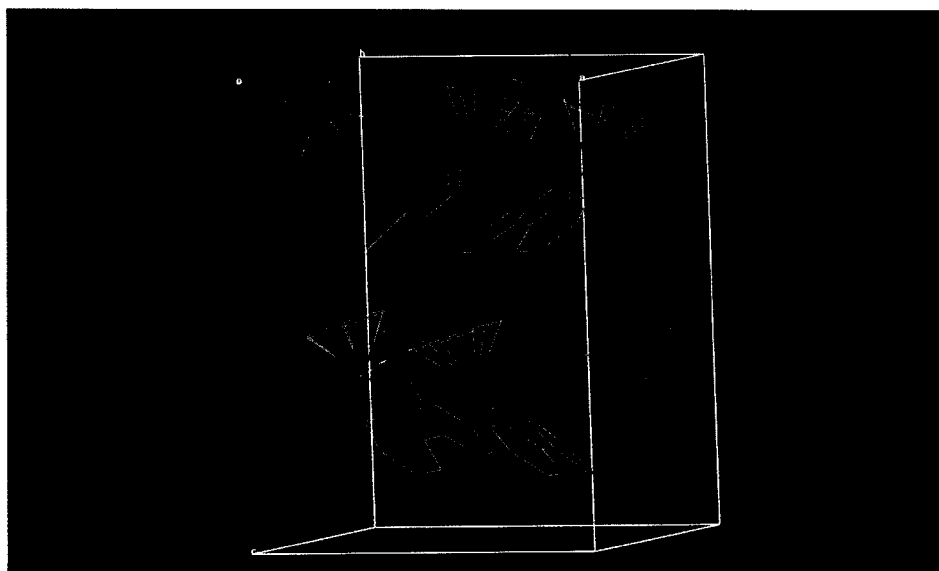
Ru-N(2)	2,074(5)	Ru-C(5)	2,190(7)
Ru-N(1)	2,076(5)	Ru-C(2)	2,193(7)
Ru-C(6)	2,168(7)	Ru-Cl	2,369(2)
Ru-C(4)	2,172(7)	Ru-C(1)	2,189(7)

Analisando a Tabela 11 temos que as ligações Ru-N1, 2,076(5)Å, e Ru-N2, 2,074(5)Å, concordam com o valor médio para as ligações Ru-N, 2,081(1)Å. O mesmo acontece para a ligação Ru-Cl. Comparando os valores das ligações Ru-C da Tabela 11 com o valor médio dado pela base de dados para as ligações Ru-C com átomos de carbono formando um anel aromático, 2,088(7)Å, temos que todos os valores do

complexo  $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+.\text{PF}_6^-$  encontram-se acima da média fornecida pela base de dados, sugerindo uma fraca interação entre o anel e o Ru.

**Tabela 12:** Ângulos selecionados do complexo  $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+.\text{PF}_6^-$

N(2)-Ru-N(1)	76,8(2)	N(1)-Ru-C(3)	111,5(3)
N(2)-Ru-C(6)	93,0(3)	C(6)-Ru-C(3)	78,5(3)
N(1)-Ru-C(6)	133,8(4)	C(4)-Ru-C(3)	36,5(3)
N(2)-Ru-C(4)	136,5(3)	N(2)-Ru-C(1)	107,7(3)
N(1)-Ru-C(4)	144,9(3)	N(1)-Ru-C(1)	102,7(3)
C(6)-Ru-C(4)	66,6(3)	C(6)-Ru-C(1)	37,3(4)
N(2)-Ru-C(3)	170,9(3)	C(4)-Ru-C(1)	79,7(3)



**Figura 11:** Empacotamento cristalino do composto  $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+.\text{PF}_6^-$  na célula unitária. Não são mostrados os átomos de hidrogênio (Mercury)[8].

## 4. Referências

- [1] Blessing, R.H. *Acta. Cryst.* v. A51, p. 33-38, 1995.
- [2] Enraf-Nonius *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1997-2000.
- [3] Otwinowski, Z. and Minor, W., *HKL Denzo and Scalepack*. In *Methods in Enzymology*, 276, edited by C.W. Carter, Jr. & R.M. Sweet pp. 307-326, New York: Academic Press, 1997.
- [4] Sheldrick, G.M. *SHELXS-97*. Program for Crystal Structure Resolution. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [5] Sheldrick, G.M. *SHELXL-97*. Program for Crystal Structures Analysis. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
- [6] Bottomley, F., *Coord. Chem. Rev.*, v.26, p.7, 1978.
- [7] Farrugia, L. J. *ORTEP3* for Windows. *J. Appl. Cryst.* v.30, p. 565, 1997.
- [8] Allen F.H., Davies J.E., Galloy J. J., Johnson O., Kenard O., Macrae C.F., Mitchell E.M., Mitchel G.F., Smith J.M. & Watson D.G. *J. Chem. Inf. Comput Sci.* v.31, p. 187, 1991.

## *Capítulo 6*

# **Análise Estatística das Ligações Ru-S e Ru-N**

## **1- Introdução**

No Capítulo 3 foi mostrada a base de dados *Cambridge Structural Database*, destacando quais eram seus principais programas, bem como suas vantagens que nos auxiliariam no trabalho de análise estatística das estruturas moleculares dos complexos mostrados no capítulo anterior. Nesse capítulo, usaremos as ferramentas da *CSD* propriamente ditas, fazendo uma análise estatística dos comprimentos de ligação Ru-S e Ru-N. Depois faremos uma comparação destes resultados com os provenientes da análise estrutural por difração de raios X discutidos no capítulo anterior.

No item *Metodologia*, será mostrado como foram feitas as diferentes procuras na *CSD* e a maneira que organizamos esses dados para nossa análise. Finalmente, nossos resultados serão mostrados no item *Análise estatística das ligações Ru-S e Ru-N usando a base de dados Cambridge Structural Database*, que procuramos apresentar na forma de histogramas e gráficos obtidos com o programa *Vista*.

## 2- Metodologia

### 2.1 Criando uma sub-base de dados

Usando o recurso *Draw* do programa *Conquest*, criou-se uma entrada de procura para o Ru definindo previamente o seu número de coordenação. A Figura 1 mostra a janela do *Draw* no *Conquest*.

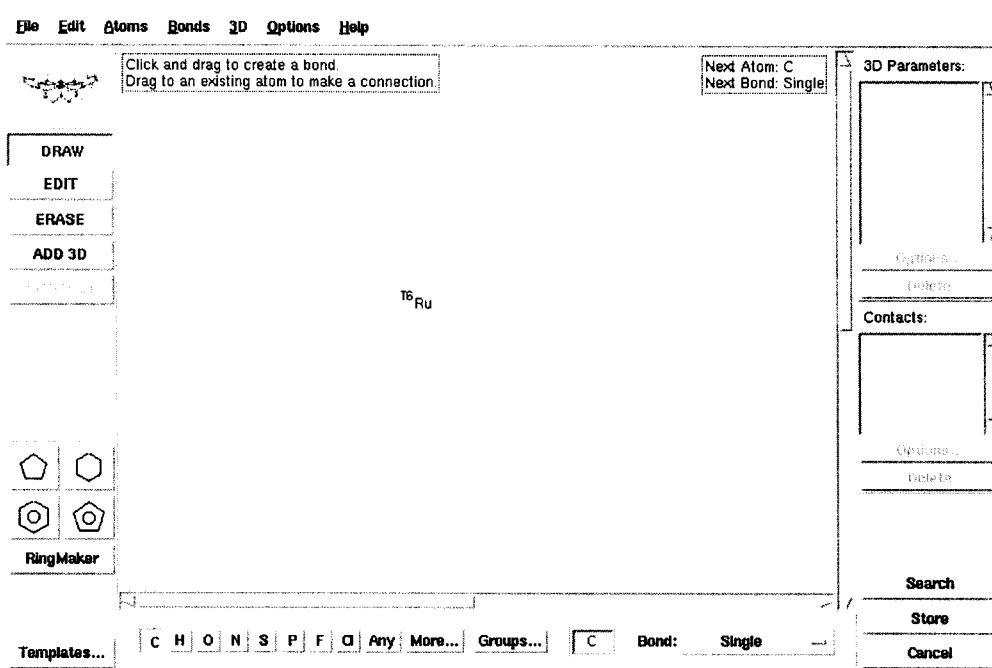


Figura 1: Interface do programa *Conquest* exibindo seu recurso *Draw*. No centro da figura temos a entrada que irá procurar por estruturas de Ru com número de coordenação 6.

Na Figura 1 temos escrito  $T^6Ru$ , significando que queremos estruturas que contenham o elemento rutênio e o sobrescrito T6 indica o número de átomos que devem estar coordenados ao centro metálico.

O resultado da procura formou nossa *sub-base* dados com 3413 complexos de rutênio; a partir desse ponto, todas as nossas pesquisas foram feitas dentro desse conjunto.

## **2.2 Estratégias usadas nas análises estatísticas**

### **Avaliação do comprimento da ligação Ru-S**

Para a análise da ligação Ru-S, adotamos os seguintes passos de trabalho:

1. Determinação estatística do comprimento médio da ligação Ru-S usando todas as estruturas disponíveis na sub-base de dados criada;
2. Determinação estatística do comprimento médio da ligação Ru-S separadamente para complexos de Ru(II) e Ru(III);
3. Estudo da influência do grupo em posição *trans* ao S sobre o comprimento de ligação Ru-S. Os grupos em posição *trans* foram escolhidos para permitir a comparação dos resultados das análises estatísticas com os dados obtidos nas estruturas apresentadas do capítulo anterior;
4. Estudo da influência do grupo ao qual pertence o enxofre sobre o comprimento da ligação Ru-S;
5. Comparação dos resultados das análises estatísticas com os dados obtidos nas estruturas apresentadas do capítulo anterior;

### **Para a avaliação da ligação Ru-N**

1. Procedendo analogamente ao caso anterior, calculamos, usando os recursos do programa *Vista* da base de dados *CSD*, o valor médio da ligação Ru-N usando as

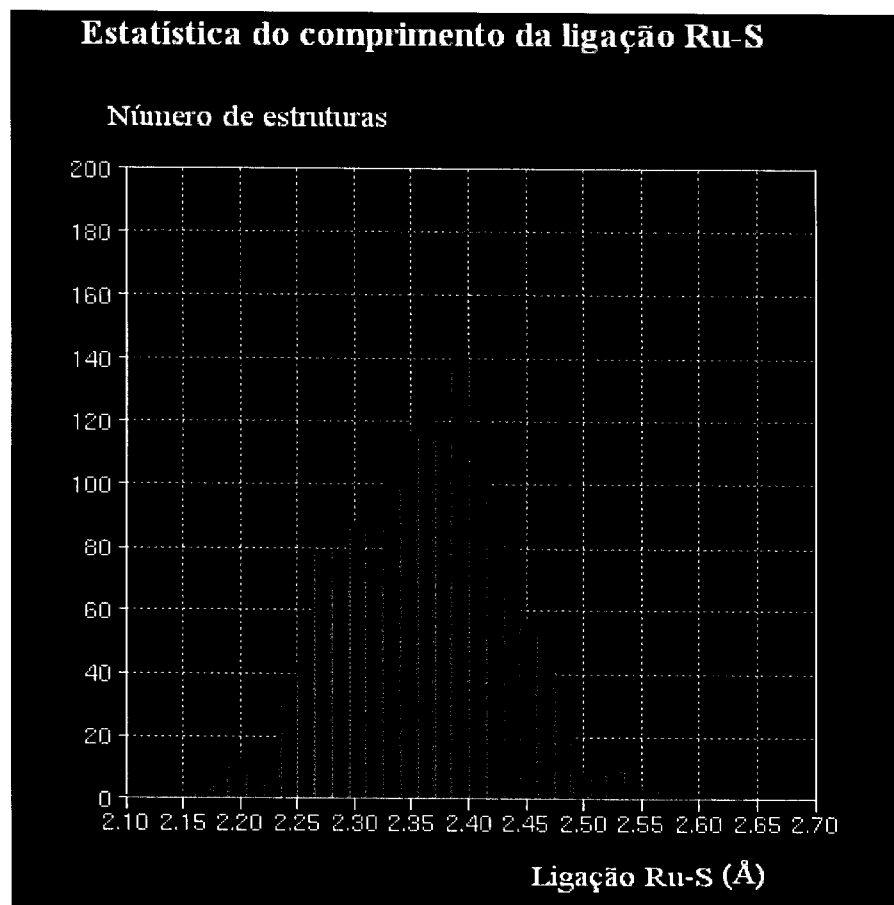
estruturas moleculares dos complexos encontrados na sub-base de Ru com essa ligação;

2. Determinação estatística do comprimento médio da ligação Ru-S separadamente para complexos de Ru(II) e Ru(III);
3. Estudo da influência do grupo em posição *trans* ao N sobre o comprimento de ligação Ru-N. Os grupos em posição *trans* foram escolhidos para permitir a comparação dos resultados das análises estatísticas com os dados obtidos nas estruturas apresentadas do capítulo anterior;
6. Estudo da influência do grupo ao qual pertence o enxofre sobre o comprimento de ligação Ru-S;
7. Comparação dos resultados das análises estatísticas com os dados obtidos nas estruturas apresentadas do capítulo anterior;

### **3- Análise estatística das ligações Ru-S**

#### **3.1 A ligação química Ru-S**

Usando a sub-base de dados criada, procurou-se por todas as estruturas que apresentavam o enxofre coordenado ao rutênio. Com o recurso *ADD-3D* do programa *Conquest*, ajustou-se a procura para que todas as estruturas viessem acompanhadas da avaliação do comprimento Ru-S.



**Histograma 1:** Histograma total que mostra a distribuição de todos os comprimentos da ligação Ru-S.

O Histograma 1 mostra a estatística da ligação Ru-S referente a todas as estruturas encontradas na sub-base de Ru. A distribuição dos valores do comprimento Ru-S está no intervalo 2,107-2,634Å, com valor central 2,362Å. Esta análise mostra também que o valor médio da ligação Ru-S é 2,367(2)Å e a inclinação do gráfico em relação ao eixo central (chamada também *assimetria*) é de -0,06Å. Assim, a assimetria é o grau de desvio, ou afastamento da simetria, de uma distribuição estatística. Se a curva de frequência (polígono de frequência regularizado, ou histograma) de uma distribuição tem uma *cauda* mais longa à direita da ordenada máxima do que à esquerda, diz-se que a distribuição é *desviada para a direita*, ou que ela tem *assimetria positiva*. Quando



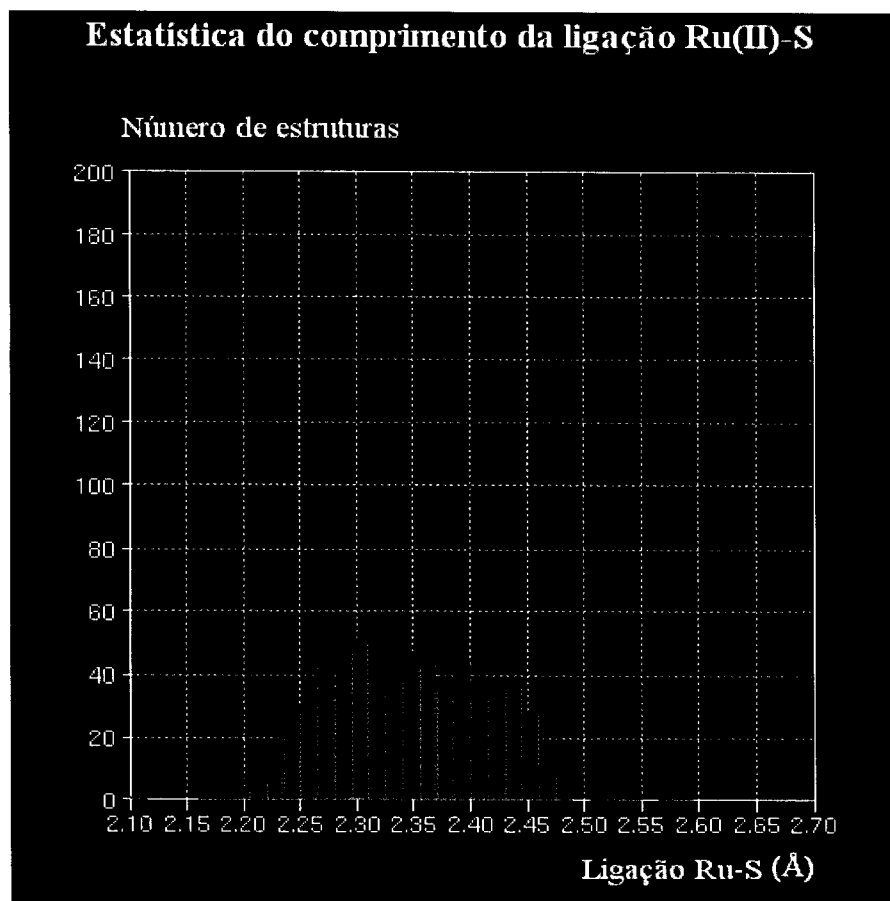
acontece o inverso, diz-se que ela é *desviada para a esquerda*, ou que tem *assimetria negativa*. Para distribuições assimétricas, a média tende a situar-se do mesmo lado da moda que a cauda mais longa. Por isso, uma medida da assimetria é proporcionada pela diferença entre a média e a moda. Ela pode ser tomada sem dimensão mediante sua divisão por uma medida de dispersão, como o desvio padrão por exemplo.

Tendo em vista que em uma mesma estrutura poderia haver mais de um comprimento Ru-S, por exemplo, uma molécula de Ru coordenado a quatro dimetilsulfóxidos, o número de comprimentos Ru-S é maior que o número de estruturas utilizadas. Nesse caso, nossa distribuição conta com 1491 comprimentos de ligação Ru-S, provenientes de 502 estruturas com Ru coordenado ao S.

Identifica-se apenas um pico significativo. Neste histograma não levou-se em consideração nenhuma particularidade que pudesse afetar a ligação Ru-S, por exemplo, a influência do átomo em posição *trans* ao S na ligação Ru-S, ou então como o grupo químico ao qual o enxofre pertence afeta a mesma ligação. Tem-se apenas uma distribuição geral indicando quais valores podem assumir Ru-S, bem como a média estatística entre eles.

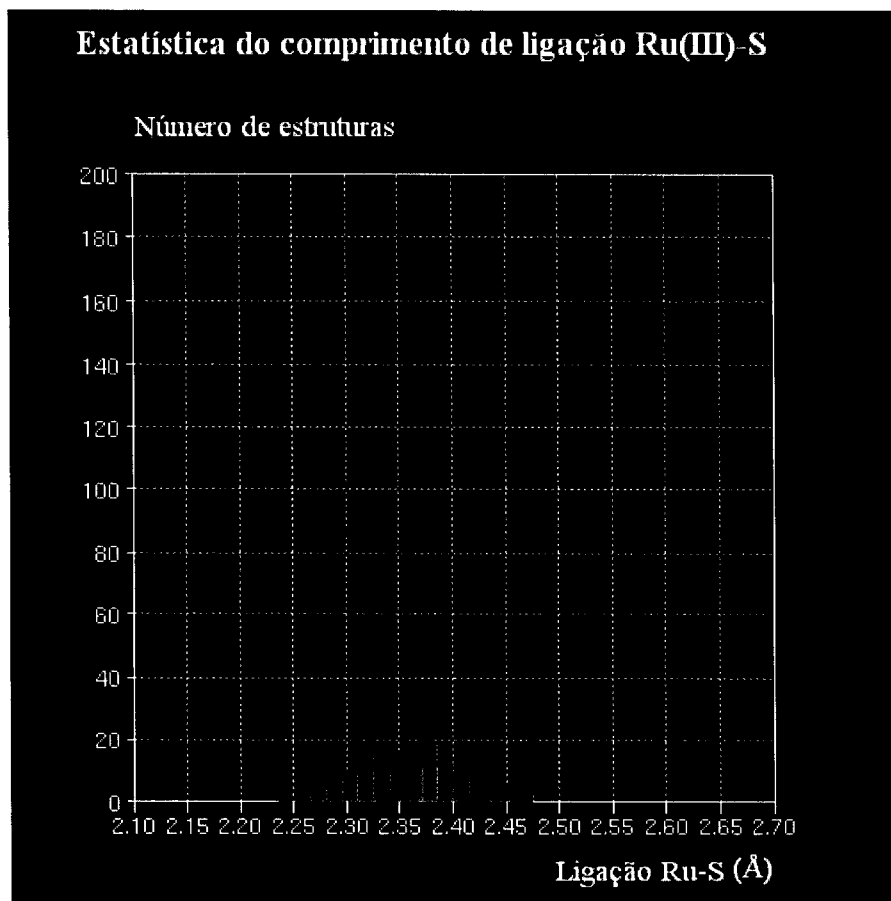
Dividindo a análise anterior em estruturas de Ru(II) e Ru(III), tem-se a estatística mostrada no Histograma 2. No Histograma 2 tem-se os comprimentos da ligação Ru(II)-S distribuídos no intervalo 2,107-2,593Å. O valor central no eixo *x* é 2,346Å. A distribuição foi construída usando os dados de 46 estruturas, num total de 631 comprimentos de ligação Ru(II)-S. O valor médio da distribuição é 2,345(3)Å, com assimetria de 0,188Å. Assim como no Histograma 1, não se levou em consideração nenhum tipo de interação que poderia haver entre o Ru e os grupos formados pelo

enxofre coordenados ao Ru. Apenas identificou-se as espécies de Ru(II) e Ru(III) que estavam presentes na mesma distribuição do Histograma 1.



Histograma 2: Distribuição dos comprimentos de ligação Ru(II)-S obtidos na CSD.

O Histograma 3 mostra a distribuição estatística da ligação Ru-S para estruturas contendo Ru(III). Os comprimentos de ligação Ru(III)-S estão dispostos no intervalo 2,240-2,474Å. O valor central no eixo  $x$  é 2,356Å. Foi usado um total de 213 estruturas com a ligação Ru(III)-S para construirmos a estatística do Histograma 3. O valor médio da distribuição é 2,354(4)Å, com assimetria do gráfico sendo 0,095Å em relação ao eixo central da distribuição.



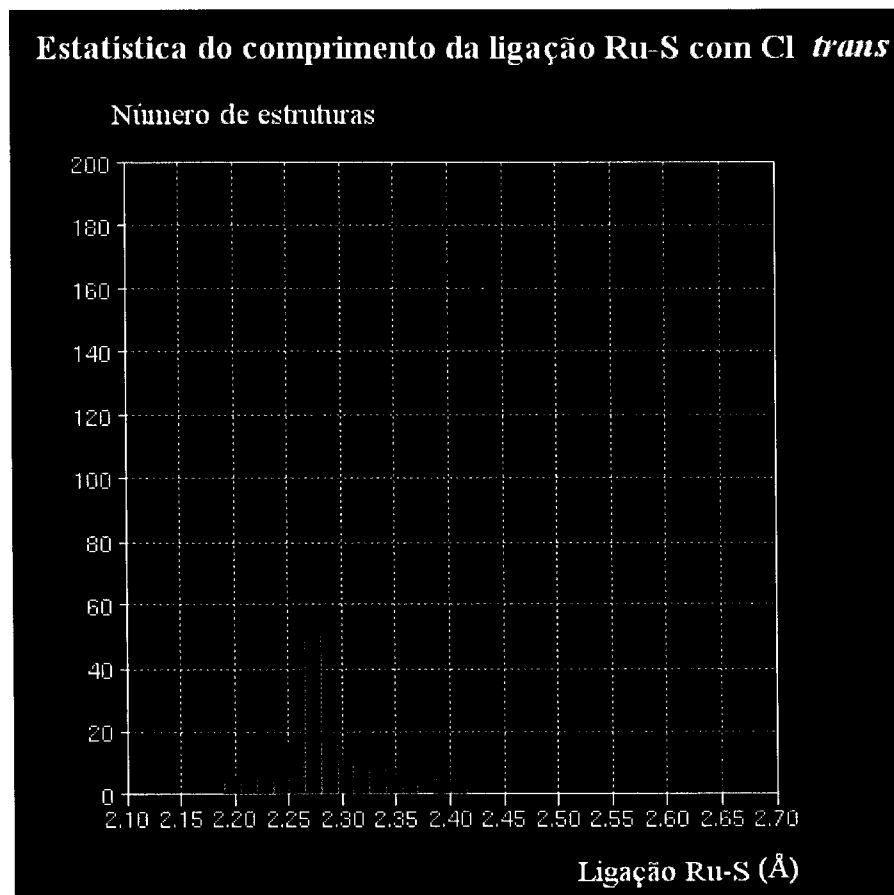
Histograma 3: Histograma que mostra a distribuição dos comprimentos da ligação Ru(III)-S.

### 3.2 Influência do grupo em posição *trans*

Para o estudo da influência na ligação Ru-S do átomo em posição *trans* ao S, verificou-se como se comportou a ligação Ru-S quando tinha-se em *trans* ao S os átomos cloro, nitrogênio, oxigênio e o próprio enxofre. Os grupos em posição *trans* foram escolhidos para permitir a comparação dos resultados das análises estatísticas com os dados obtidos nas estruturas apresentadas do capítulo anterior.

Estudando a influência do átomo em *trans*, procurou-se na sub-base de dados as estruturas contendo a ligação Ru-S com um átomo de Cl em posição *trans*. Usando o recurso *ADD-3D* do programa *Conquest*, as ligações químicas Ru-S foram restringidas a

ter ângulos Cl-Ru-S no intervalo 150 e 180°, sugerindo assim uma configuração *trans*. O Histograma 4 mostra a distribuição dos valores da ligação Ru-S quando o átomo em *trans* é o cloro. Observar que todos os histogramas neste capítulo foram colocados na mesma escala para facilitar a superposição dos mesmos.

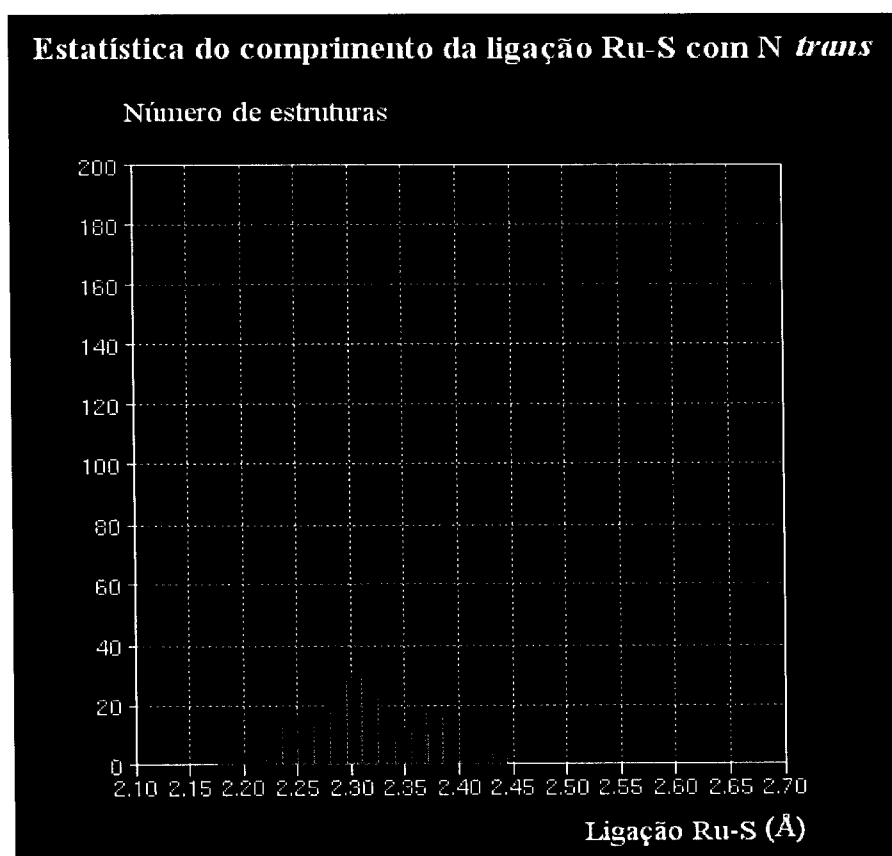


Histograma 4: Distribuição dos comprimentos de ligação Ru-S quando o átomo de Cl em posição *trans*.

O Histograma 4 mostra que os comprimentos de ligação Ru-S contendo um átomo de Cl em posição *trans* estão distribuídos no intervalo 2,191-2,413Å. A maior parte das estruturas está no intervalo 2,25-2,30Å, sugerindo o comprimento de ligação Ru-S típico com cloro em *trans*. No eixo *x*, o valor central é 2,283Å. No histograma, o valor médio Ru-S é 2,275(4)Å e a assimetria do gráfico é 0,68Å em relação ao eixo

central da distribuição. Foram observados 143 comprimentos de ligação Ru-S com o cloro em posição *trans*.

Mudando o átomo em posição *trans* ao enxofre de cloro para nitrogênio, verificou-se como os grupos contendo o átomo nitrogênio ligado ao Ru influenciava no comprimento da ligação Ru-S. A procura na sub-base de Ru foi feita construindo uma entrada N-Ru-S restringindo o ângulo entre esses três átomos ao intervalo 150°-180°.

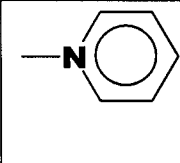
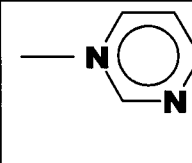
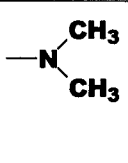
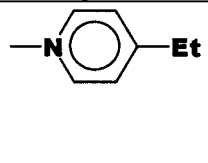
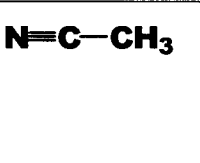
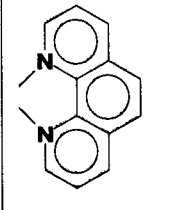
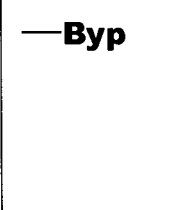

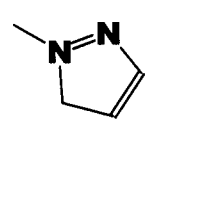
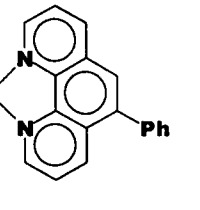
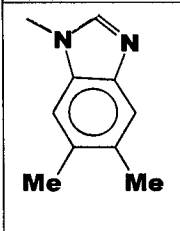
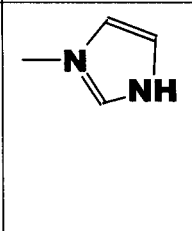
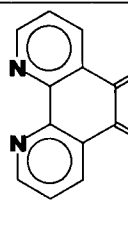
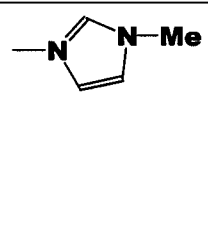
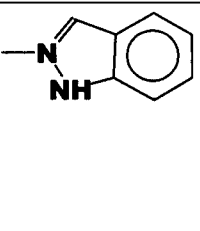


**Histograma 5:** Distribuição dos comprimentos de ligação Ru-S com um átomo de N em posição *trans*.

No Histograma 5 tem-se a distribuição dos comprimentos de ligação Ru-S quando o átomo em posição *trans* é o nitrogênio. Os valores estão distribuídos no intervalo 2,189-2,434Å, com valor central no eixo  $x$  de 2,314Å. Foram usados 206 comprimentos de ligação Ru-S com N em *trans* para a elaboração dessa estatística.

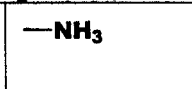
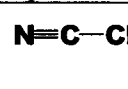
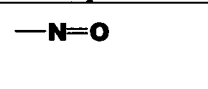
Neste caso o valor médio da ligação Ru-S é 2,306(4)Å e a assimetria da distribuição 0,21Å. Nota-se a presença de dois picos significativos na estatística, sendo um no intervalo 2,28-2,32Å, com valor médio Ru-S para esse pico de 2,301(2)Å, e o outro em 2,35-2,40Å, com valor médio Ru-S de 2,376(1)Å. Para o primeiro intervalo, ou seja, 2,28-2,32Å, tem-se na tabela seguinte os principais grupos formados pelo N que se encontra em posição *trans* ao enxofre.

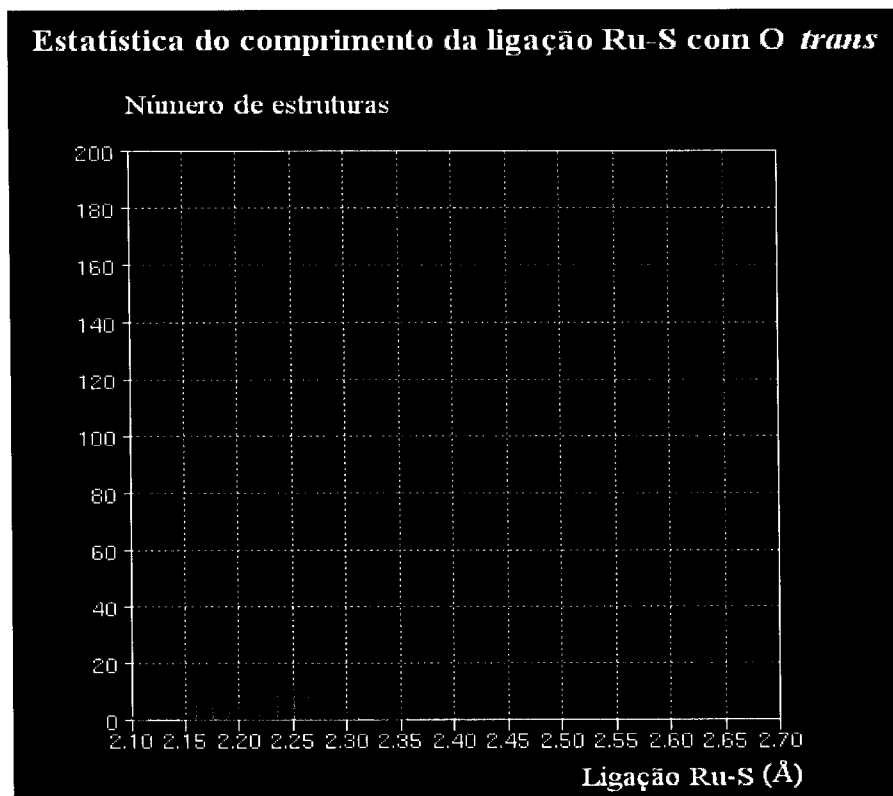
**Tabela 1:** Principais grupos contendo um nitrogênio em posição *trans* ao S para o primeiro pico do Histograma 5. O intervalo que contém o pico corresponde a 2,28-2,32Å.

Para o segundo intervalo significativo, 2,35-2,40Å, temos os principais grupos formados pelo nitrogênio que está em *trans*:

**Tabela 2:** Principais grupos contendo um nitrogênio em posição *trans* ao S para o segundo pico do Histograma 5. O intervalo que contém o pico corresponde a 2,35-2,40Å.

<b>Piridina</b>				<b>Bipiridina</b>
-----------------	---	---	--	-------------------

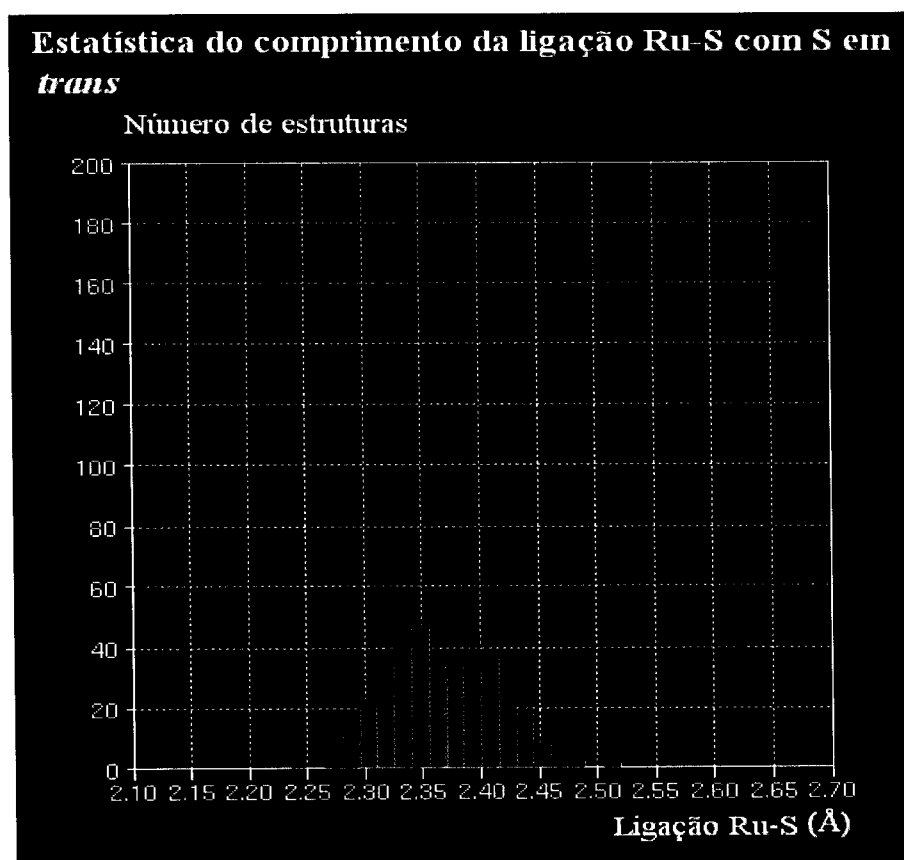


Histograma 6: Distribuição dos comprimentos de ligação Ru-S com o átomo de O em posição *trans*.

Mudando o átomo em *trans* ao S de nitrogênio para oxigênio temos a distribuição mostrada no Histograma 6. Neste caso os comprimentos de ligação Ru-S estão distribuídos no intervalo 2,107-2,348Å, com o valor central no eixo  $x$  de 2,229Å. A média para a ligação Ru-S, calculada a partir do histograma, é 2,241(7)Å e a assimetria da distribuição é 0,05Å em relação ao eixo central. Utilizou-se 47 comprimentos de ligação Ru-S com o O em posição *trans* para a construção do gráfico.

Quando o átomo em *trans* ao enxofre é um outro enxofre, tem-se a distribuição dos comprimentos de ligação Ru-S mostrada no Histograma 7. A observação deste gráfico mostra que os comprimentos Ru-S estão distribuídos no intervalo de valores 2,139-2,477Å, com valor central no eixo  $x$  de 2,365Å. O comprimento médio Ru-S é 2,366(2)Å, sendo a assimetria da distribuição 0,21Å a partir do eixo central. Como era

esperado este valor coincide com o valor médio do comprimento de ligação mostrado no Histograma 1. Foram usados 342 comprimentos de ligação Ru-S com o S em posição *trans*. Identificar dois picos significativos no gráfico que apresentam o maior número de estruturas. Um deles está no intervalo 2,33-2,35Å e outro em 2,37-2,42Å.



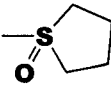

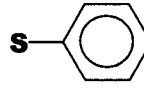
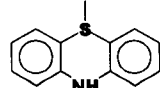
Histograma 7: Distribuição dos comprimentos da ligação Ru-S quando o átomo em *trans* é outro S.

As tabelas a seguir mostram os principais grupos formados pelo S quando tem-se uma configuração S *trans* S, para os intervalos encontrados no Histograma 7. Os grupos mostrados na Tabela 3 estão presentes no primeiro pico, com comprimentos de ligação 2,33-2,35Å. Entanto que a Tabela 4 mostra os grupos incluídos no pico com

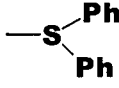
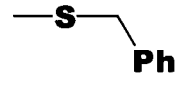
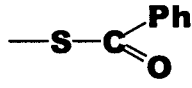
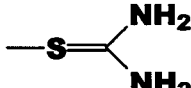
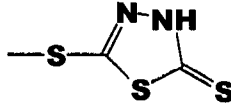
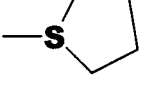
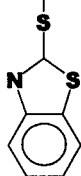


comprimentos de ligação entre 2,37-2,42Å. A Tabela 5 apresenta uma síntese desses comprimentos de ligações quando variamos o átomo em posição *trans*.

**Tabela 3:** Principais grupos contendo um S em posição *trans* ao S presentes no primeiro pico do Histograma 7 (2,33-2,35Å).

				<b>DMSO</b>
---	---	---	--	-------------

**Tabela 4:** Principais grupos contendo um S em posição *trans* ao S presentes no segundo pico do Histograma 7 (2,37-2,42Å).

			
			<b>DMS</b>

A observação da Tabela 5 nos dá algumas evidências da influência do átomo em *trans* no comprimento Ru-S. Todos os valores encontram-se abaixo do valor médio Ru-S, 2,367(2)Å, calculado a partir do Histograma 1. A Tabela 5 mostra, em ordem crescente, a influência dos diferentes átomos em *trans*. Assim, vemos que o átomo de oxigênio parece ser o melhor aceptor de elétrons o que faz com que a ligação Ru-S se veja fortalecida diminuindo assim o comprimento de ligação. Essa propriedade diminui quando passamos a um átomo de Cl ou N.

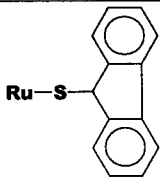
Tabela 5: Comprimento da ligação Ru-S em função da mudança do átomo em posição *trans* a S

<u>Ligação química</u>	<u>Valor médio (Å)</u>	<u>Número de dados</u>
<b>Ru-S</b>	2,367(2)	1491
<b>Ru-S (<i>trans</i> S)</b>	2,366(2)	342
<b>Ru-S (<i>trans</i> N)</b>	2,306(4)	206
<b>Ru-S (<i>trans</i> Cl)</b>	2,275(4)	143
<b>Ru-S (<i>trans</i> O)</b>	2,241(7)	47

### 3.3 Influência do grupo ao qual pertence o enxofre

Voltando à estatística mostrada no Histograma 1, foram identificou-se os principais ligantes formados pelo enxofre coordenado ao rutênio, e foi estudada como a mudança desses ligantes afetava o comprimento Ru-S. Em cada um dos casos foi calculando o valor médio dessa ligação.


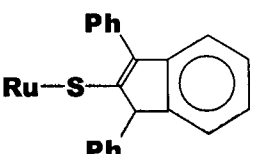
Tabela 6: Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,49-2,46Å

<u>Ligantes de Enxofre</u>	<u>Comprimento Ru-S (Å)</u>	<u>Ocorrência na CSD</u>
	2,481(2)	1
<b>Ru-HS</b>	2,473(1)	1

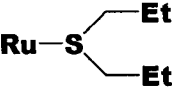
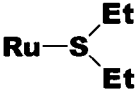
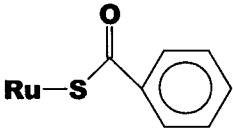
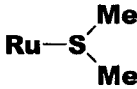
Mostra-se nas tabelas 6 a 11 os ligantes formados pelo enxofre quando coordenado ao Ru. Agrupou-se esses ligantes em ordem decrescente de comprimento de

ligação, procurando dividi-los em grupos em que a distância Ru-S em cada um deles seja a mesma ou apresentam valores próximos de um ligante em relação ao outro. Agrupando dessa maneira, foi possível fazer uma análise qualitativa a respeito de quão eletronegativo é o ligante formado pelo enxofre. Isso significa que, quanto menos eletronegativo é o grupo do qual o enxofre forma parte, maior é o comprimento de ligação Ru-S. Isto concorda com o fato de que, em geral, os maiores comprimentos de ligação Ru-S são aqueles do tipo Ru-S-C. O grupo mais eletronegativo parece ser o acetilacetonato com um comprimento de ligação de 2,173(1)Å.

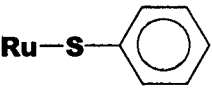
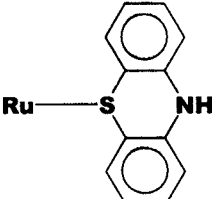
**Tabela 7:** Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,44-2,43Å

<u>Ligantes de Enxofre</u>	<u>Comprimento Ru-S (Å)</u>	<u>Ocorrência na CSD</u>
<b>Ru—S—C=CH<sub>2</sub></b>	2,437(1)	1
<b>Ru—S—C≡N</b>	2,433(3)	3
<b>Ru—S</b> 	2,431(2)	10
<b>Ru—S</b> 	2,430(4)	4

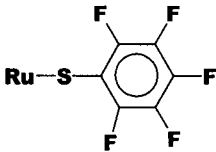
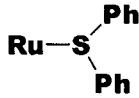
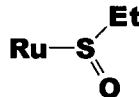
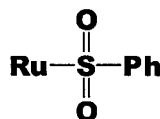
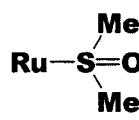
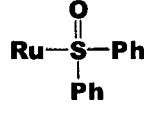

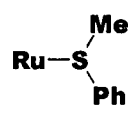
**Tabela 8:** Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,42-2,38Å

<u>Ligantes de Enxofre</u>	<u>Comprimento Ru-S (Å)</u>	<u>Ocorrência na CSD</u>
	2,415(2)	1
	2,412(1)	1
<b>Ru-SH<sub>2</sub></b>	2,405(2)	3
	2,400(2)	4
	2,393(2)	2

**Tabela 9:** Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,38-2,35Å

<u>Ligantes de Enxofre</u>	<u>Comprimento Ru-S (Å)</u>	<u>Ocorrência na CSD</u>
	2,372(4)	109
<b>Ru-S-Et</b>	2,371(1)	16
	2,359(5)	4

**Tabela 10:** Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,35-2,20Å

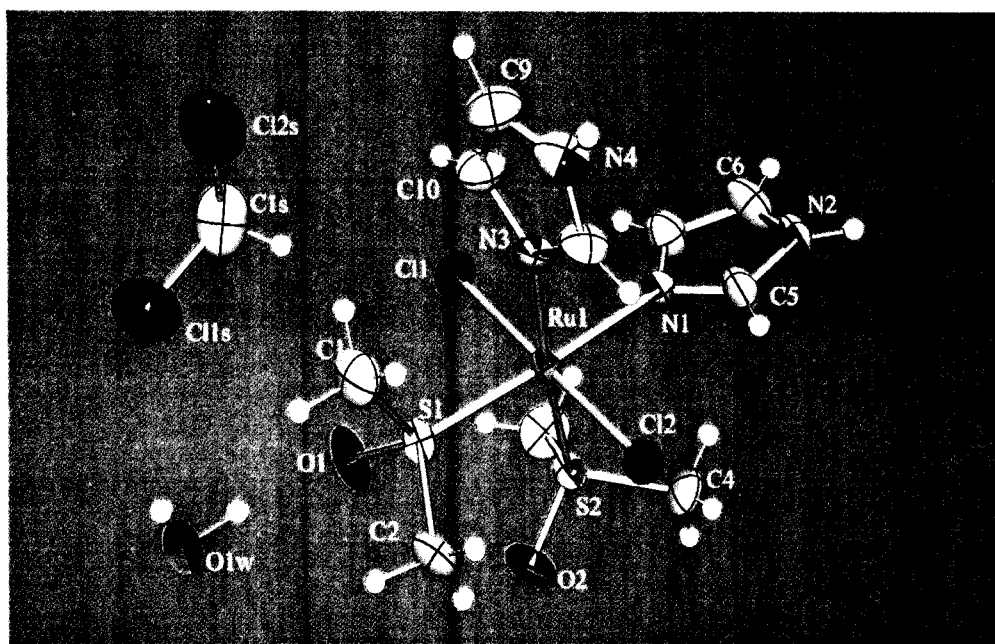
<u>Ligantes de Enxofre</u>	<u>Comprimento Ru-S (Å)</u>	<u>Ocorrência na CSD</u>
	2,322(1)	1
	2,311(1)	2
	2,298(3)	2
	2,287(2)	2
	2,268(3)	95
	2,250(2)	1
	2,246(4)	3
<b>Ru-S-Dodecarborano</b>	2,240(1)	1
	2,216(2)	1

**Tabela 11:** Ligantes de enxofre coordenados ao Ru com comprimento de ligação Ru-S no intervalo 2,20-2,16Å

<u>Ligantes de Enxofre</u>	<u>Comprimento Ru-S (Å)</u>	<u>Ocorrência na CSD</u>
<b>Ru—S—Acetilacetato</b>	2,173(1)	2

### 3.4 Comparação com os dados experimentais

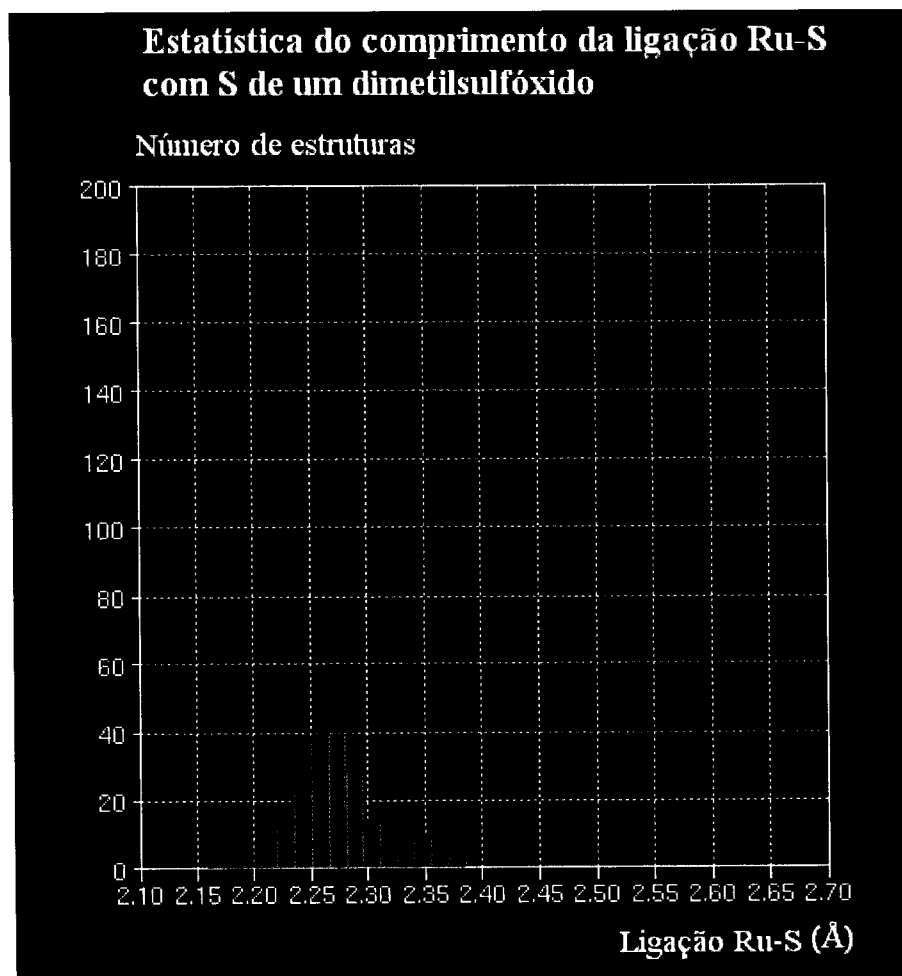
*Complexo [RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(im)<sub>2</sub>]*



**Figura 2:** Desenho tipo *POV-Ray* do complexo  $[RuCl_2(DMSO)_2(im)_2]$ , com os átomos identificados e os elipsóides térmicos com 30% de probabilidade.

No complexo  $[RuCl_2(DMSO)_2(im)_2]$  temos duas ligações Ru-S, ambas com um átomo de nitrogênio em posição *trans*. Os comprimentos das ligações Ru-S são 2,252(1)Å e 2,247Å(1) para S1 e S2 respectivamente. Comparando estes valores com os obtidos na análise estatística dos valores Ru-S quando N em *trans* ao S, nota-se que tais valores encontram-se abaixo da média mostrada no Histograma 5, 2,306(4)Å. Pode-se

estender a análise, estudando o comprimento de ligação Ru-S quando o enxofre é um grupo dimetilsulfóxido, como na estrutura. O Histograma 8 mostra a distribuição dos comprimentos de ligação Ru-S, quando tem-se o enxofre de um grupo dimetilsulfóxido (DMSO).

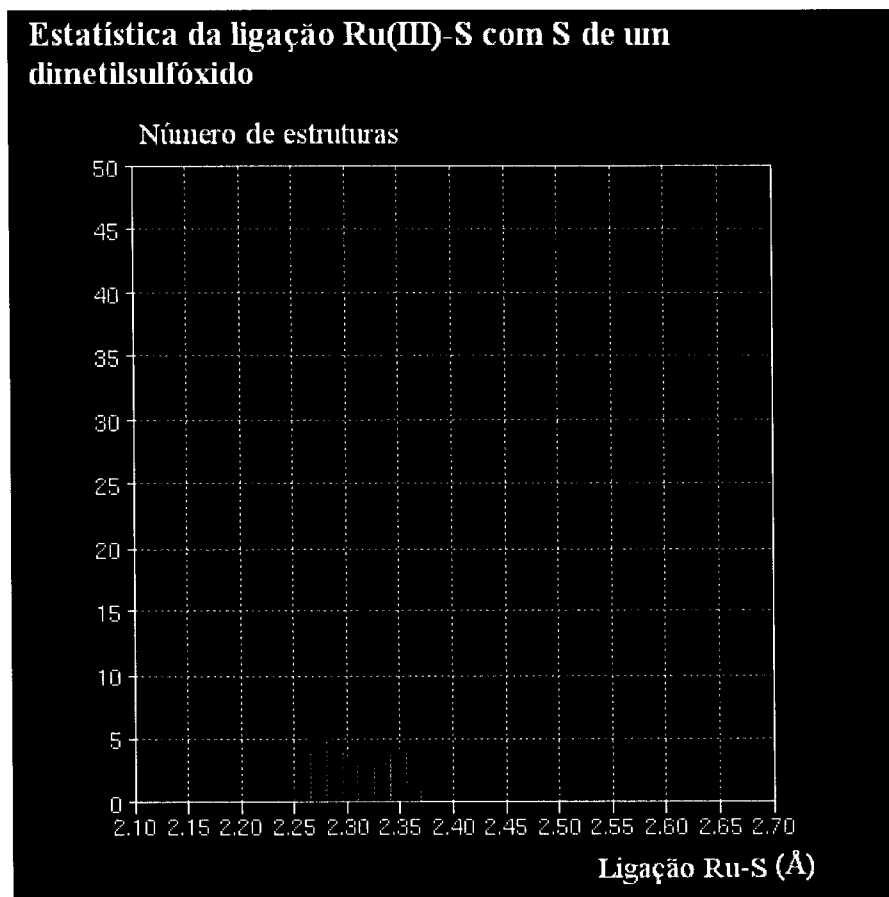


**Histograma 8:** Estatística do comprimento da ligação Ru-S com o enxofre de um grupo dimetilsulfóxido (DMSO)

O Histograma 8 mostra que os comprimentos de ligação estão no intervalo 2,172-2,381Å, com o valor central no eixo  $x$  de 2,273Å. O valor médio da ligação Ru-DMSO é 2,268(3)Å e a assimetria do gráfico 0,491Å. Os comprimentos Ru-S da estrutura, 2,252(1)Å e 2,247Å(1) para Ru-S1 e Ru-S2 respectivamente, são levemente menores

que o valor médio dessa estatística. Isto evidencia que o grupo imidazol na posição *trans* ao DMSO tem uma influência muito fraca na ligação Ru-S.

Separando as espécies do Histograma 8 em Ru(III) e Ru(II), construiu-se as seguintes distribuições:

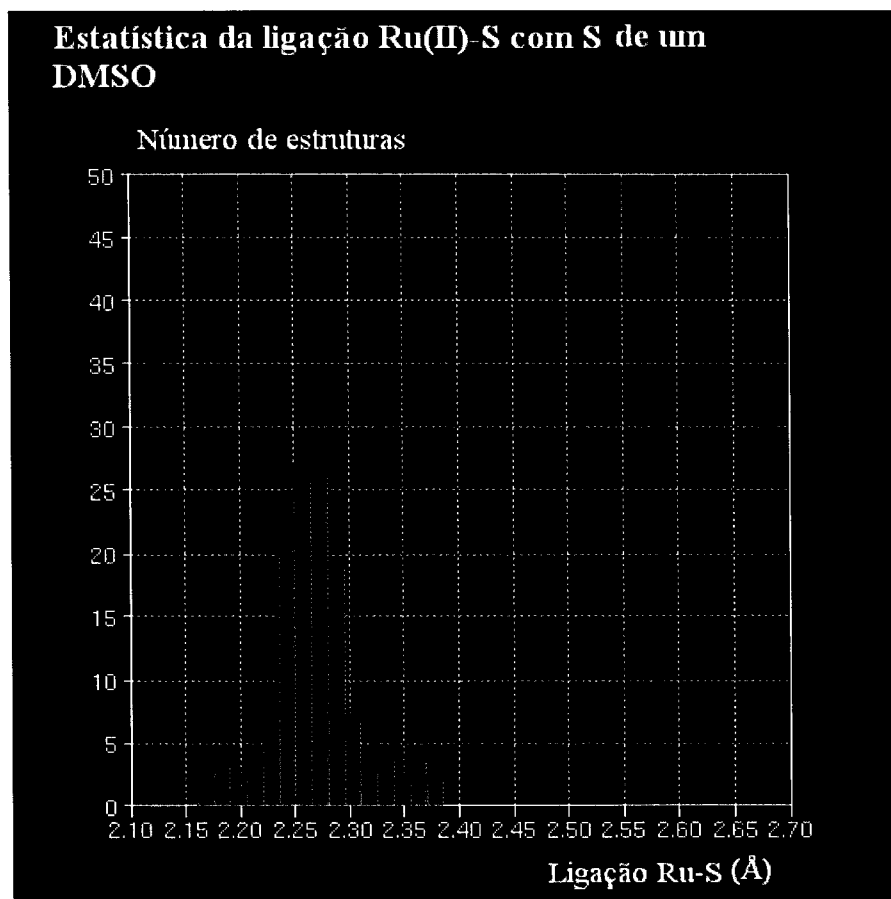


**Histograma 9:** Estatística do comprimento da ligação Ru(III)-S com o enxofre de um grupo dimetilfóxido (DMSO)

O Histograma 9 nos mostra a distribuição de valores para o comprimento de ligação Ru-S quanto tem-se o rutênio especificamente com estado de oxidação Ru(III). Os valores se distribuem no intervalo 2,256-2,356Å, com valor médio no eixo *x* em 2,306Å. Para melhor visualização das colunas com a distribuição dos comprimentos Ru(III)-S, o histograma não está na mesma escala usada para os demais em que



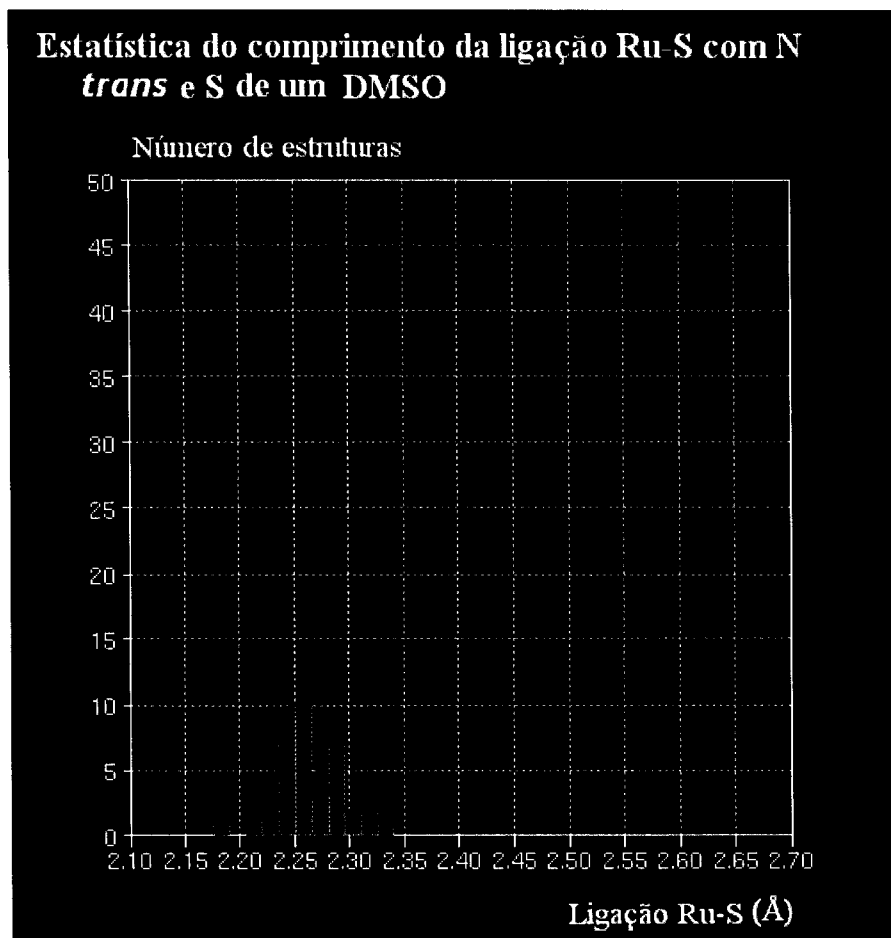
estudamos a ligação Ru-S. O valor médio a estatística para a Ru(III)-S é 2,297(7)Å, com inclinação assimétrica de 0,201Å em relação ao eixo central.



**Histograma 10:** Estatística do comprimento da ligação Ru(II)-S com o enxofre de um grupo dimetilfóxico (DMSO)

Para a ligação Ru(II)-S com S formando um DMSO tem-se a estatística apresentada no Histograma 10. Os valores estão distribuídos no intervalo 2,172-2,380Å, com o valor central no eixo  $x$  em 2,269Å. A média para o comprimento de ligação Ru(II)-S é 2,266(3)Å, abaixo da média vista para Ru(III)-S de 2,297(7)Å (Histograma 9), sendo que em ambos os casos o S forma um DMSO. A assimetria do Histograma 10 é 0,523Å. O histograma não está na mesma escala que o Histograma 1 para melhor visualização.

O Histograma 11 mostra a distribuição das ligações Ru-S quando o S é de um grupo DMSO, sendo Ru no estado de oxidação Ru(II) e tendo um nitrogênio em posição *trans*, concordando assim com a situação apresentada pelo composto  $[RuCl_2(DMSO)_2(im)_2]$ .



Histograma 11: Estatística dos comprimentos das ligações Ru(II)-S com o S de um grupo dimetilfóxico (DMSO) e o nitrogênio em *trans* ao S.

Na Histograma 11, os valores se distribuem no intervalo 2,189-2,327Å, com valor central no eixo  $x$  em 2,263Å. Neste caso o valor médio para a ligação Ru(II)-S é de 2,259(5)Å o qual concorda, dentro do erro experimental com os valores encontrados no complexo  $[RuCl_2(DMSO)_2(im)_2]$ , 2,252(1) e 2,247(1)Å, para as ligações Ru-S1 e Ru-S2,

respectivamente. A assimetria da distribuição é 0,106Å. O histograma não está na mesma escala que o Histograma 1 para melhor visualização dos resultados.

*Complexo mer-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)]*

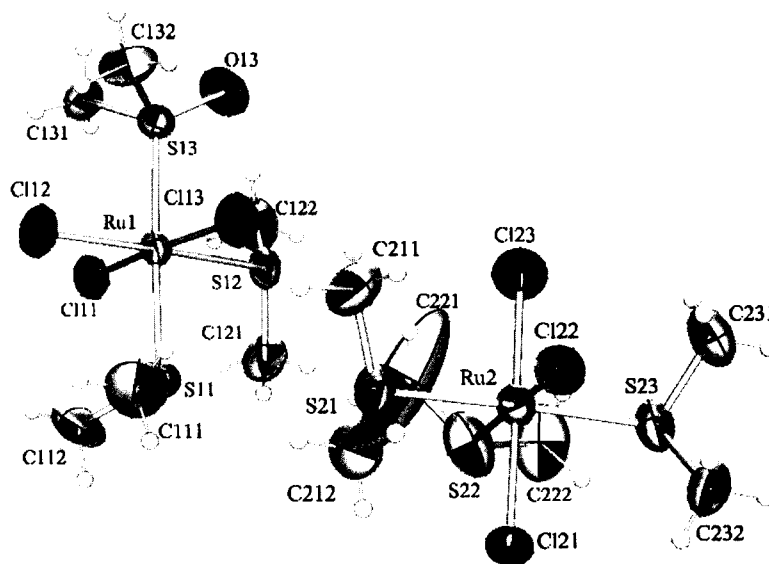
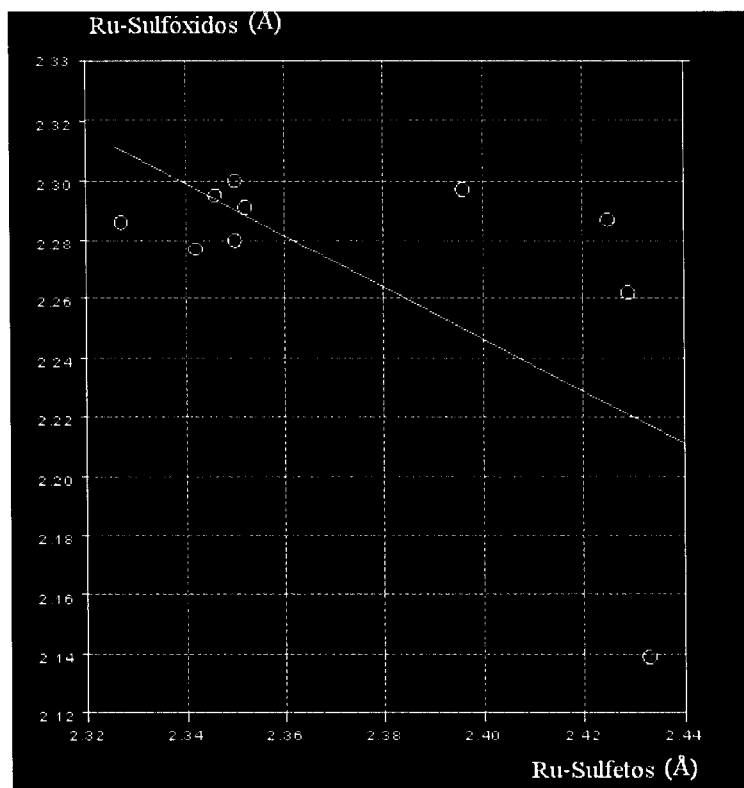


Figura 3: Desenho tipo *POV-Ray* do complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)], com os átomos identificados e os elipsóides térmicos com 30% de probabilidade.

A Figura 3 mostra o complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)] gerada pelo programa *POV-Ray*. Como visto no capítulo anterior, neste composto tem-se uma co-precipitação 1:1 dos complexos *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>] e [RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)]. No complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>], os comprimentos de ligação para os dois dimetilsulfetos em posições *trans* são 2,391(2)Å tanto para o comprimento Ru2-S23 quanto para o Ru2-S21. Esses valores encontram-se acima do valor médio dado pela base de dados para comprimentos de ligação Ru-S quando tem-se outro S em configuração *trans*, 2,366(2)Å, porém concordam com o valor médio da ligação Ru-S quando o enxofre forma parte de um grupo dimetilsulfeto, 2,393(2)Å. A ligação Ru2-

S22 com o cloro em posição *trans*, 2,399(2)Å, encontra-se muito acima da média dada pelo Histograma 4, 2,275(4)Å.



**Gráfico 2:** Comprimento da ligação Ru-sulfóxidos em função da ligação Ru-sulfetos quando o DMSO está em posição *trans* ao DMS.

No complexo  $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$ , tem-se que as duas ligações Ru-DMS,  $\text{Ru1-S12} = 2,394(1)\text{Å}$  e  $\text{Ru1-S11} = 2,398(2)\text{Å}$ , concordam com o valor médio,  $2,393(2)\text{Å}$ , fornecido pela base de dados para comprimentos de ligação Ru-DMS. No entanto a ligação  $\text{Ru1-S13} = 2,337(1)\text{Å}$ , apresenta um valor maior que o fornecido pela base de dados para ligações Ru(III)-DMSO,  $2,297(7)\text{Å}$  (Histograma 9) mostrando a existência de uma forte influência do grupo DMS sobre a ligação Ru-DMSO.

Usando a sub-base de dados criada, procuramos por estruturas que tinham sulfóxidos *trans* a sulfetos, ambos coordenados ao Ru, e graficamos os comprimentos Ru-S (sulfóxido) por Ru-S (sulfetos). O Gráfico 2 mostra os comprimentos de ligação

Ru-sulfóxidos em função dos comprimentos Ru-sulfetos. A observação do gráfico nos mostra que os dois comprimentos de ligação variam inversamente, ilustrando o que está acontecendo com o complexo  $[\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})]$ . A equação da reta na regressão linear do gráfico é:

$$y = -0,614x + 4,353$$

sendo  $y$  relativo ao comprimento de ligação Ru-DMSO e  $x$  ao comprimento Ru-DMS.

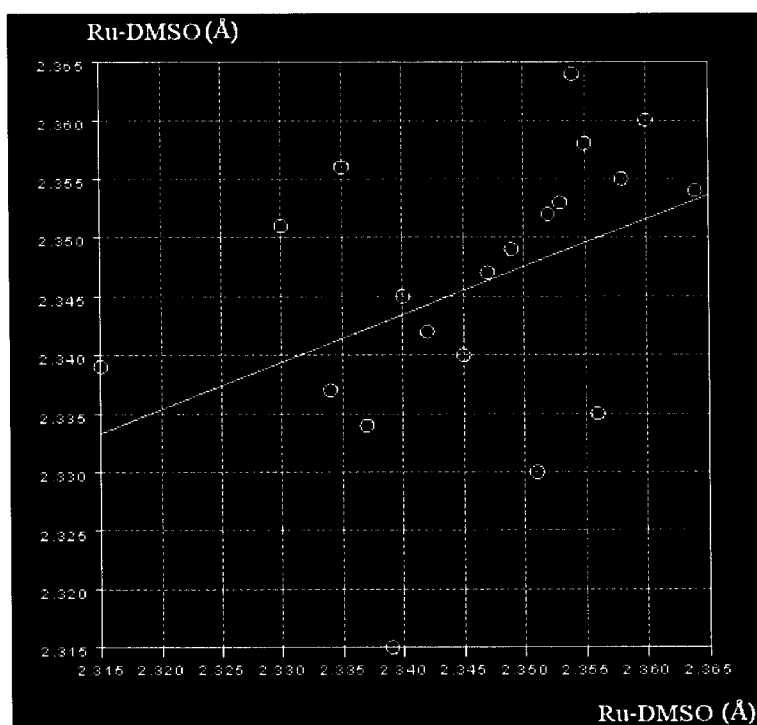


Gráfico 3: Variação da ligação Ru-S para estruturas que apresentam DMSO em posições *trans*.

Usando as estruturas da sub-base de dados que apresentavam dois dimetilsulfóxidos em posições *trans*, ambos coordenados ao Ru, graficamos os comprimentos Ru-S, um em função do outro, em cada uma das estruturas. Nesse caso, temos uma dependência diferente do que acontece no Gráfico 2 com coeficiente linear negativo, mostrando que os comprimentos de ligação Ru-S para dois dimetilsulfóxidos em *trans* são diretamente proporcionais entre si. A equação da reta de regressão é:

$$y = 0,406x + 1,394.$$

### 3.5 Ligações Ru-S em complexos de Ru(II) e Ru(III): retrodoação

No item anterior mostrou-se que existia uma diferença importante entre os comprimentos das ligações Ru1-S11 e Ru1-S13. Podemos entender esse fato, pela evidência da formação de uma ligação  $\pi$  Ru1-S13 (sulfóxido), sugerindo uma interação mais forte metal-ligante, que por outro lado, por retrodoação do par de elétrons do Ru para o S11 (sulfeto), faz com que a Ru1-S11 se enfraqueça aumentando significativamente seu comprimento quando comparamos com o Ru-S13 (sulfóxido). A evidência da formação da ligação  $\pi$  do Ru1 com o S13, vem nos mostrar a possibilidade desse tipo de ligação acontecer em metais com estados de oxidação mais altos, dado que no complexo  $\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})$  temos Ru(III). Embora o Ru(III) não seja um doador  $\pi$  por excelência, dependendo do ligante ao qual encontra-se coordenado, esse tipo de ligação também pode estar presente, como é o caso do complexo  $\text{RuCl}_3(\text{DMS})_2(\text{DMSO})$ .

Embora seja difícil obter dados conclusivos sobre o processo de retrodoação nas ligações  $d\pi$  de Ru-S estudando somente uma estrutura em particular, é possível conseguir indícios da existência de retrodoação através de uma análise estatística do comprimento da ligação Ru-S, considerando um número significativo de estruturas cristalográficas. Usando a base de dados *CSD*, foi realizada uma análise estatística dos comprimentos de ligação Ru-S para o Ru(II) e Ru(III). No Histograma 2 encontramos a distribuição dos comprimentos de ligação Ru(II)-S, cujo valor médio é 2,345(3)Å, e no Histograma 3 temos a estatística com as distâncias Ru(III)-S, com valor médio

2,354(4)Å. Sabemos que o raio iônico do Ru(II) é maior que o raio iônico do Ru(III). No entanto, seu valor médio Ru(II)-S é menor que Ru(III)-S. Isso se deve ao fato de que, dependendo do ligante que encontra-se coordenado ao Ru(II), o número de elétrons excedentes do Ru são “doados” para o ligante, dando um caráter de dupla ligação à ligação Ru(II)-S, dando evidências da uma possível existência de retrodoação do par de elétrons excedentes do Ru(II), quando comparamos com outras espécies que apresentam estados de oxidação mais altos.

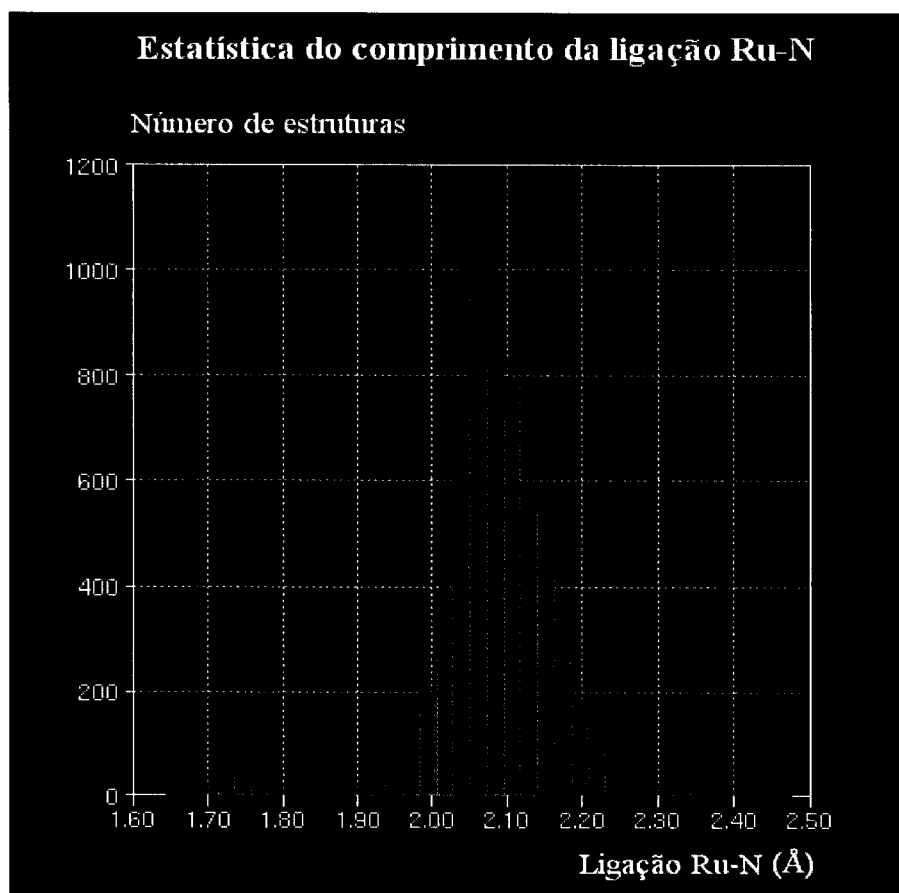
## 4- A ligação química Ru-N

Nesse item analisou-se os comprimentos das ligações Ru-N através de uma análise estatística na base de dados *CSD*. A partir das estruturas da sub-base de dados criada anteriormente construímos a estatística geral para todos os comprimentos Ru-N. Depois estudamos o efeito do átomo em posição *trans* ao nitrogênio nesse comprimento. A escolha dos átomos em *trans* foi convenientemente feita para compararmos com as estruturas que resolvemos.

### 4.1 A ligação química Ru-N

No Histograma 12 tem-se que os comprimentos das ligações Ru-N estão distribuídos no intervalo 1,660-2,457Å, apresentando um valor central em  $x$  de 2,082Å. Foram usados 5895 comprimentos de ligação Ru-N, provenientes de 2496 estruturas que apresentavam a ligação Ru-N. O número de valores de ligação é sempre maior ou igual ao número de estruturas, visto que pode haver mais de um nitrogênio coordenado ao Ru

em uma mesma molécula. O valor médio para o comprimento da ligação Ru-N foi de  $2,081(1)\text{Å}$ , com uma assimetria na distribuição de  $-1,205\text{Å}$ .

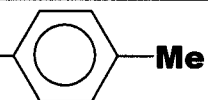


**Histograma 12:** Histograma total que mostra a distribuição de todos os comprimentos de ligação Ru-N.

O Histograma 12 apresenta uma maior concentração de estruturas no intervalo  $2,0-2,15\text{Å}$  e possui uma média de  $2,093(1)\text{Å}$ , pouco acima da média geral como era esperado. Um segundo pico é identificado no intervalo  $1,70-1,80\text{Å}$ , porém bem menor que o primeiro. O comprimento médio da ligação Ru-N para esse sub-conjunto de estruturas é de  $1,747(2)\text{Å}$ , bem abaixo da média geral  $2,081(1)\text{Å}$  e abaixo da média do pico maior,  $2,093(1)\text{Å}$ .

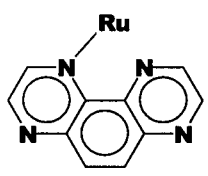
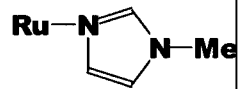
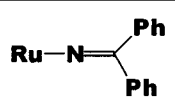
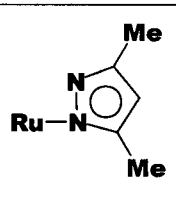
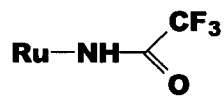


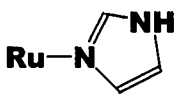
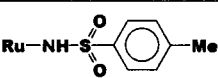
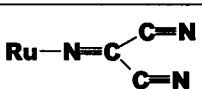
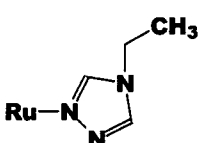
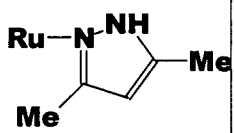
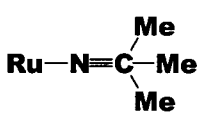

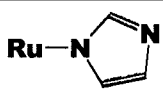
Tabela 7: Ligantes presentes no primeiro pico no intervalo 1,70-1,80Å e seus respectivos comprimentos médios de ligação Ru-N.

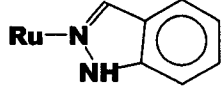
<b>Ru—N=O</b>	1,747(2)
<b>Ru—N≡O</b>	1,737(6)
<b>Ru—N≡N</b> 	1,783(4)

As tabelas 7 e 8 mostram os principais grupos de ligantes presentes em cada um dos picos vistos no gráfico. Apresenta-se também os comprimentos médios das ligações químicas Ru-N para cada um dos ligantes.

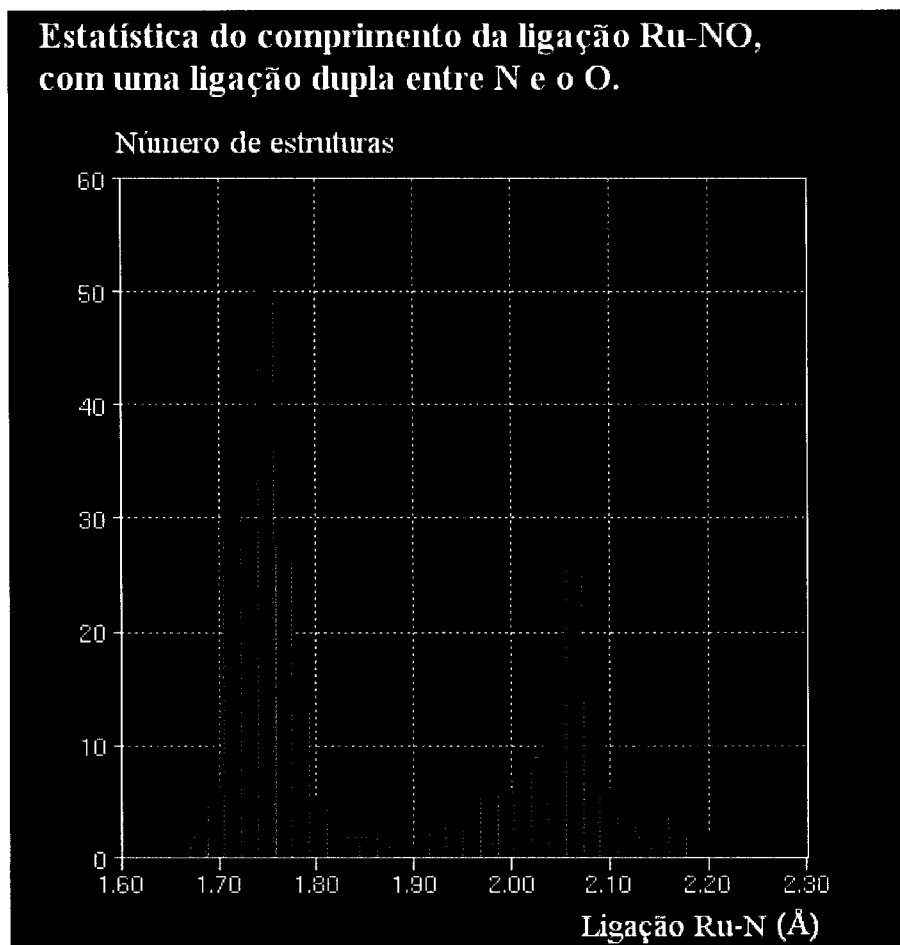
Tabela 8: Ligantes formados pelo N (coordenado ao Ru) e os respectivos comprimentos médios da ligação Ru-N, para o segundo pico no intervalo 2,0-2,15Å

<b>Ru-Byp</b>	2,053(2)		2,061(3)
<b>Ru-Py</b>	2,068(2)		
<b>Ru—N—Ph—O—Me</b>	2,055(2)		
<b>Ru—N=C—Et</b>	2,059(3)		2,055(3)
<b>Ru—N</b> 	2,066(5)		2,071(5)
<b>Ru—NH<sub>3</sub></b>	2,072(3)		
<b>Ru—NO<sub>2</sub></b>	2,069(4)		
<b>Ru—N—Ph</b>	2,054(2)		2,070(4)

	2,061(2)
	2,072(3)
	2,071(2)
	2,052(4)
	2,058(2)
	2,055(1)
<b>Ru-NH=NH</b>	2,072(4)
<b>Ru-NCS</b>	2,071(4)
	2,054(3)
	2,058(2)
<b>Ru-N=C-Me</b>	2,067(8)
<b>Ru-Py-Ph</b>	2,062

	2,071(3)
<b>Ru-N=O</b>	2,059(3)

Observando as duas tabelas, pôde-se ver que dentre todos os ligantes, o único que aparece em ambos os intervalos é o Ru-NO. Fazendo a análise estatística para os comprimentos de ligação Ru-NO, temos o Histograma 13, que apresenta três picos bem definidos.



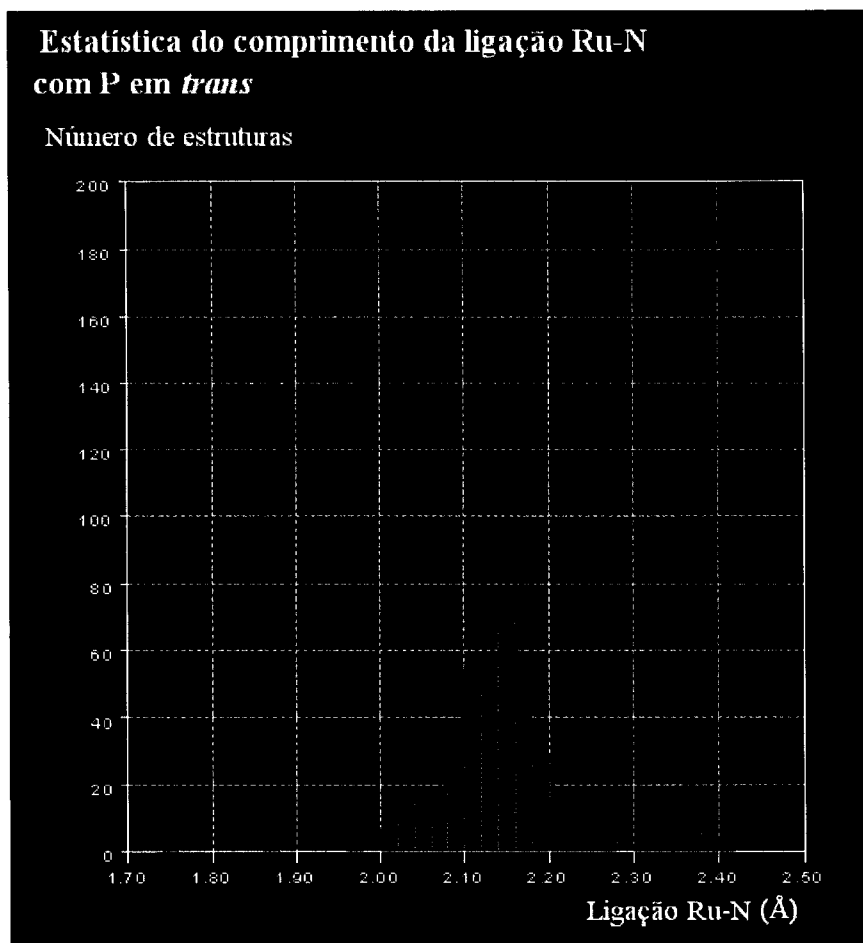
**Histograma 13:** Estatística do comprimento da ligação Ru-NO.

O Histograma 13 mostra que as ligações Ru-NO estão distribuídas no intervalo total 1,660-2,217Å. Foram usados 289 comprimentos de ligação Ru-NO, extraídos das estruturas encontradas pelo *ConQuest* na base de dados. O valor central geral para o eixo  $x$  é 1,871Å, e a assimetria da distribuição total vale 0,508Å. Claramente é visto na estatística dois picos principais bem definidos mais um pico intermediário menor,

mostrando a existência de três intervalos típicos para o comprimento da ligação Ru-NO. O primeiro pico, entre 1,70-1,80Å, tem um comprimento médio de ligação de 1,747(2)Å e corresponde às ligações Ru-NO<sup>-</sup>. O segundo pico, bem menor e no intervalo 1,85Å e 1,9Å, corresponde provavelmente às ligações Ru-NO<sup>0</sup>. O terceiro, no intervalo 2,00-2,10Å e com valor médio de 2,059(3)Å, corresponde às ligações Ru-NO<sup>+</sup>.

#### **4.2 Influência do grupo em posição *trans***

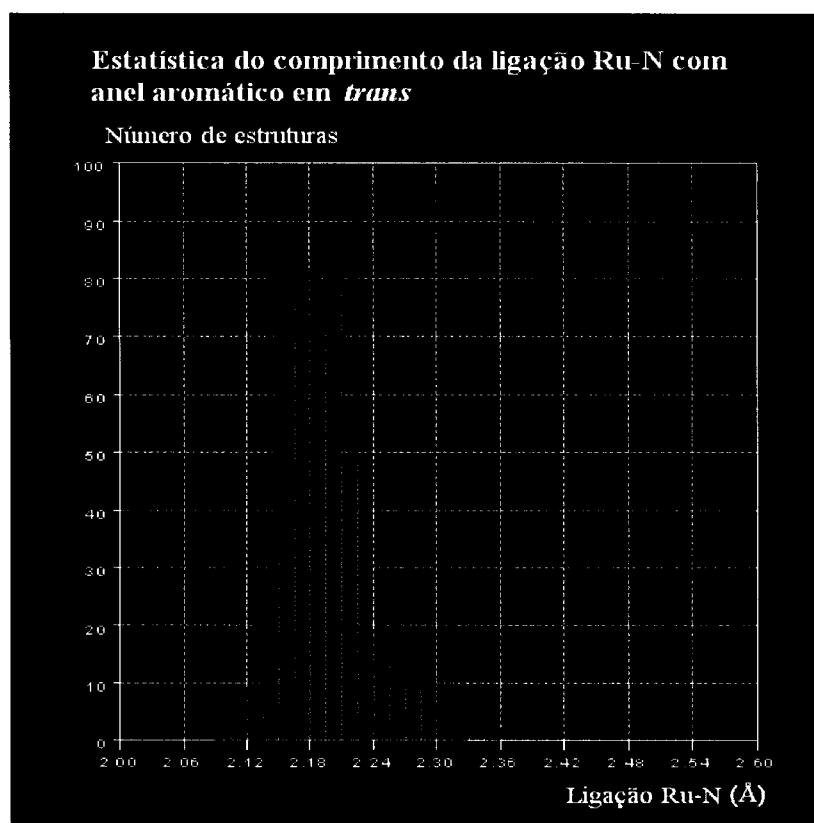
Neste item mostra-se a influência do grupo *trans* ao nitrogênio sobre o comprimento de ligação Ru-N. A primeira distribuição dos comprimentos de ligação Ru-N mostrados no Histograma 8, diz respeito à configuração com o átomo de fósforo em *trans*. Procedendo da mesma forma realizada para a análise Ru-S, usando o recurso *ADD-3D* disponível na janela *Draw* do *Conquest* da base de dados, restringiu-se a procura somente às estruturas em que o ângulo entre os três átomos, em nosso caso P-Ru-N, estejam dentro de um intervalo predeterminado. Adotou-se que o ângulo P-Ru-N, com o rutênio como vértice, estivesse no intervalo 150-180° sugerindo uma configuração *trans* entre o fósforo e o nitrogênio.



**Histograma 14:** Distribuição dos comprimentos de ligação Ru-N com o átomo de P em posição *trans*.

No Histograma 14 os valores da ligação Ru-N com fósforo em *trans* estão distribuídos no intervalo 1,748-2,414Å, com o valor central no eixo  $x$  de 2,146Å. Usamos 230 estruturas fornecidas pela base de dados, obtendo 357 comprimentos de ligação Ru-N com o fósforo em posição *trans* ao N. A análise estatística nos dá o valor médio Ru-N de 2,142(4)Å, sugerindo pela observação do histograma um intervalo típico de valores para a ligação Ru-N com fósforo em *trans* em 2,10-2,20Å. A assimetria do gráfico é 0,426Å.

Apresenta-se o Histograma 15 a distribuição dos valores de comprimento de ligação Ru-N quando um anel aromático em posição *trans* ao N. Os eixos da distribuição não estão na mesma escala do Histograma 12. Uma vez que a sub-base de dados contém poucos complexos com a configuração que desejamos para essa análise, optamos por apresentar o Histograma 15 numa escala menor que o histograma geral Ru-N para melhor visualização dos resultados. Os valores se distribuem no intervalo 2,103-2,350Å, com o valor central no eixo *x* de 2,192Å. A pesquisa na base de dados nos deu 480 estruturas. O histograma dá o valor médio para a ligação Ru-N de 2,187(2)Å. A inclinação do gráfico é de 0,927Å em relação ao eixo central da distribuição.



**Histograma 15:** Distribuição dos comprimentos Ru-N para um anel aromático em posição *trans* ao N.

### 4.3 Comparação com os dados experimentais

#### Complexo $RuCl_3(dppb)byp$

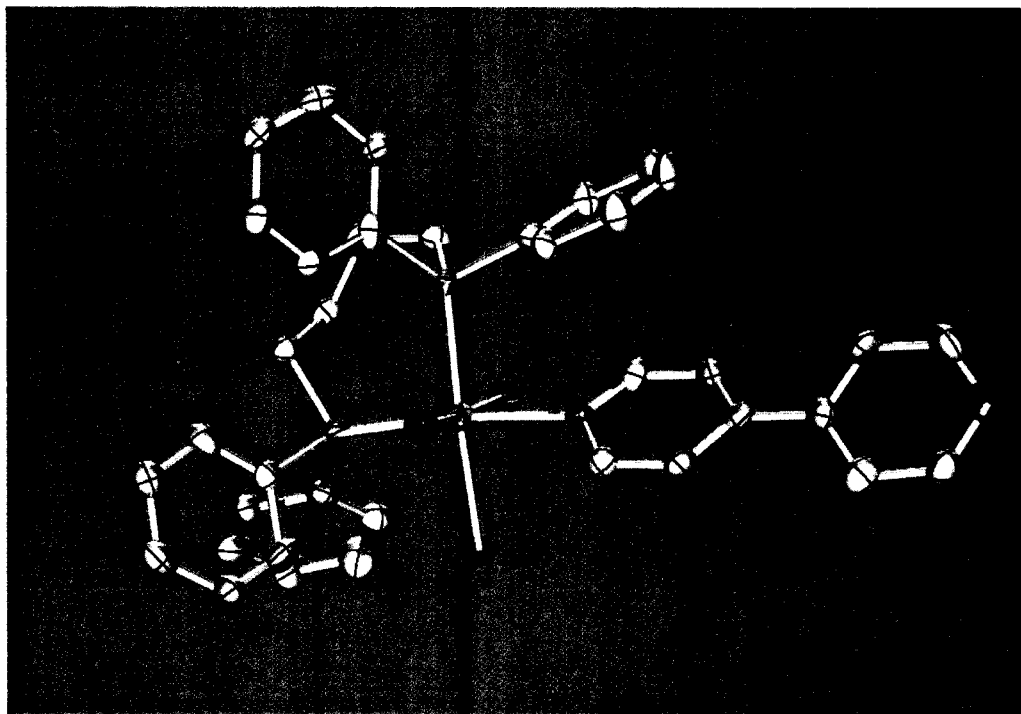
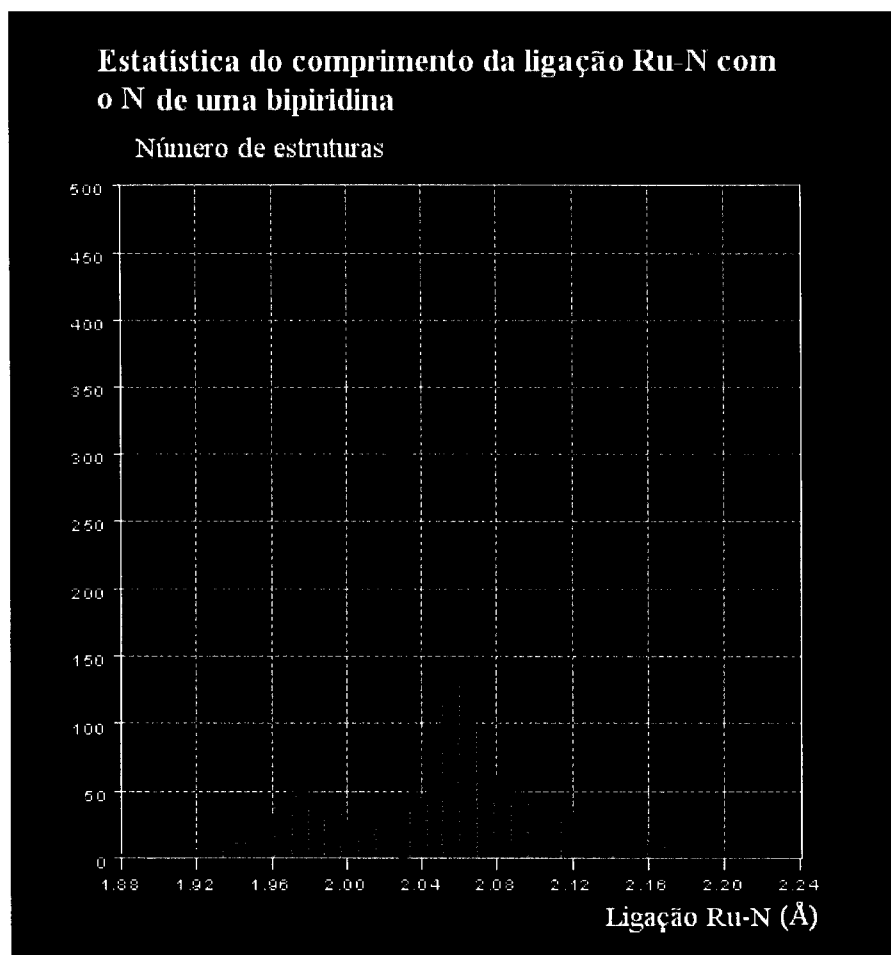


Figura 4: Desenho tipo *POV-Ray* do complexo  $RuCl_3(dppb)byp$ , que mostra os nomes dos átomos e os elipsóides térmicos com 30% de probabilidade.

A Figura 4 mostra o complexo  $RuCl_3(dppb)byp$ . Analisando a ligação, Ru-N1, 2,214(9)Å, verificou-se que encontrava-se muito acima da média dada pela estatística do Histograma 12, 2,093(1)Å para o maior pico. Para verificar se essa diferença nos comprimentos de ligações se devia ao grupo ao qual o N pertence, foi realizada uma análise estatística de bipyridinas coordenadas ao Ru.



Histograma 16: Distribuição dos comprimentos Ru-N para o N de uma bipyridina.

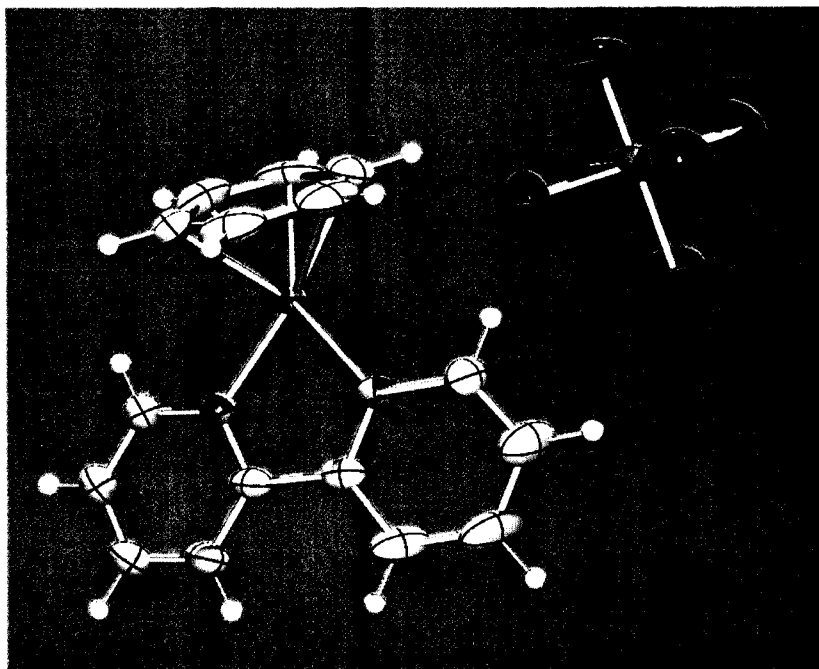
O Histograma 16 mostra o comprimento da ligação Ru-N quanto o nitrogênio é de uma bipyridina. Os comprimentos de ligação se distribuem no eixo  $x$  no intervalo 1,880-2,220Å, com valor central 2,045Å. Foram utilizados 903 comprimentos de ligação Ru-N com N formando um bipyridina. O histograma dá o comprimento médio da ligação Ru-N sendo 2,053(2)Å, com assimetria da distribuição  $-0,025\text{Å}$ . O gráfico identifica um pico no intervalo 2,0-2,10Å que apresenta o maior número de estruturas, nos indicando um intervalo típico para a ligação Ru-N quando temos o N formando uma bipyridina. Esta diferença pode ser devida a dois efeitos, um deles é a influência do grupo em *trans*



e o outro e a influência de uma interação intermolecular. A comparação do comprimento de ligação Ru-N no complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ , 2,214(9)Å, com o valor médio da Ru-N quando temos um P em posição *trans* 2,142(4)Å, mostra claramente que mesmo nossa estrutura apresentando valor médio levemente maior que aquele obtido para todas as ligações Ru-N ele não consegue explicar o enfraquecimento da ligação Ru-N1. Isto nos leva, então, à existência de uma interação intermolecular que enfraquece esta ligação. Isto concorda com a existência da interação fraca, N...H-C<sub>ar</sub> mencionada no capítulo anterior. Assim, mesmo sendo fraca a influência desta ligação de hidrogênio é bem marcante na ligação do Ru com a bipyridina.

#### Complexo $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+ \cdot \text{PF}_6^-$

A Figura 5 mostra a desenho tipo *POV-Ray* da estrutura do complexo  $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+ \text{PF}_6^-$ .



**Figura 5:** Desenho tipo *POV-Ray* do complexo  $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+ \text{PF}_6^-$ , com os átomos identificados e os elipsóides térmicos com 30% de probabilidade.

Analisando os comprimentos de ligação Ru-N1, 2,076(5)Å, e Ru-N2, 2,074(5)Å, notou-se que esses dois valores concordam com a média geral achada para as ligações Ru-N, 2,081(1)Å. Mais precisamente os comprimentos Ru-N do complexo  $[\text{RuCl}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+.\text{PF}_6^-$  encontravam-se dentro dos valores correspondentes ao segundo pico do Histograma 2. Neste pico, a média para a distância Ru-N é 2,093(1)Å. Contudo, quando olhou-se a distribuição dos valores Ru-N na situação em que havia um anel aromático em *trans* conforme a coordenação do benzeno no rutênio, Histograma 15, o complexo apresenta comprimento de ligação menor que a média dada, 2,187(2)Å. Isto mostra a fraca influência do anel na ligação Ru-Bipy no caso do complexo  $[\text{RuCl}(\eta\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+.\text{PF}_6^-$ .

## Conclusões

Este trabalho mostrou a importância da comparação dos dados provenientes de estudos estruturais com as análises estatísticas feitas usando uma base de dados. Baseando-se nos recursos matemáticos implementados no banco de dados *CSD*, foi mostrado uma ferramenta alternativa na análise sobre a influência do átomo em posição *trans* nas ligações Ru-S e Ru-N simplesmente pela observação de histogramas, constatando os resultados já conhecidos na literatura, usando uma nova ferramenta. Apresenta-se em seguida os efeitos observados nas análises estatísticas com o programa *Vista*:

- 1- a análise da estrutura do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_2(\text{im})_2]$  mostrou evidências de que a ligação Ru-N se vê debilitada pela presença em posição *trans* dos grupos dimetilsulfóxido,
- 2- os estudos por difração de raios X permitiram identificar a possível existência de uma interação intermolecular fraca tipo ligação de hidrogênio, N...H-C<sub>ar</sub>, no complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$ ,

- 3- a análise estatística mostrou que o fato da ligação Ru-Byp no complexo  $\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{byp}$  ser muito maior que o valor médio achado na *CSD* para o comprimento de ligação Ru-N pode ser devida à existência da ligação de hidrogênio,
- 4- a comparação dos dados estruturais com as análises estatísticas mostrou que, embora seja difícil obter dados conclusivos sobre o processo de retrodoação nas ligações  $d\pi\text{-S}$  estudando somente uma estrutura em particular, por outro lado é possível conseguir indícios da existência de retrodoação através de uma análise estatística dos comprimentos da ligação Ru-S a partir de um número significativo de estruturas cristalográficas,
- 5- a análise estrutural do complexo  $[\text{RuCl}(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]^+\text{PF}_6^-$  mostrou evidências de que a interação do Ru com o anel aromático encontra-se muito enfraquecida, provavelmente pela presença do grupo bipyridina em posição *trans*,
- 6- finalmente, as análises estatísticas das ligações Ru-S permitiram mostrar evidências da influência do átomo em posição *trans* ao enxofre no comprimento de ligação. Este tipo de análise foi feita para os átomos de oxigênio, nitrogênio, cloro e o próprio enxofre. Estes estudos mostraram que o átomo de oxigênio parece ser o melhor aceptor de elétrons fazendo com que a ligação Ru-S se veja fortalecida, diminuindo assim, o comprimento de ligação. Essa propriedade diminuiu quando se passou para o átomo de Cl ou N, confirmando o resultado já conhecido na literatura.

A próxima etapa do trabalho seria restringir o grande número de estruturas utilizadas, dando atenção a outros efeitos, além daquele exercido pelo átomo em posição *trans*, por exemplo os sítios nas posições *cis* ao Ru. Cabe nesse primeiro momento a

apresentação das principais ferramentas da *CSD* e quais são os resultados que podem ser fornecidos por essa base.

## Anexo A - Correção por absorção Multiscan

O método de correção por absorção Multiscan foi desenvolvido por Blessing[1] e está implementado no programa SORTAV. Neste método utiliza-se a grão redundância nas medidas das mesmas reflexões obtidas quando os dados são coletados em um detetor de área para gerar uma superfície de absorção que é utilizada para na correção de cada uma das reflexões. Neste anexo descreveremos brevemente e num nível superficial a teoria por traz deste tipo de correção por absorção.

Temos que inicialmente que:

$$I_{corr} = \frac{I_{obs}}{A} \quad (\text{A.1})$$

onde,

$$A = V^{-1} \int_V e^{-\mu(t_0+t_1)} d^3t \quad (\text{A.2})$$

Nas equações,  $I_{\text{corr}}$  é a intensidade corrigida,  $I_{\text{obs}}$  é a intensidade observada, sendo  $V$  o volume do cristal e  $t_0$  e  $t_1$  os caminhos do raios incidente e refratado, respectivamente, de cada elemento  $d^3t$  de volume do cristal.

Para um cristal de tamanho e forma bem definidos, o coeficiente de transmissão  $A$  pode ser calculado por uma integração Gaussiana numérica de uma grade de elementos de volume do cristal, onde cada um desses elementos tem a si associados um caminho percorrido dentro do cristal para o raio incidente e refratado, podendo-se corrigir cada uma das reflexões.

Num cristal de forma irregular não é possível definir os caminhos percorridos pela luz dentro do cristal através do método descrito acima. Nesse caso expressamos o coeficiente de transmissão da seguinte maneira,

$$A = \frac{A_{\text{esf}}}{A_{\text{aniso}}} \quad (\text{A.3})$$

onde  $A_{\text{esf}} = A_{\text{esf}}(\mu, R, 2\theta)$  são os coeficientes de transmissão para um cristal esférico “equivalente” ao medido e  $A_{\text{aniso}}$  são os fatores de correção anisotrópicos.

Todas as dependências com o espalhamento do cristal estão contidas em  $A_{\text{esf}}$ , já as correções realizadas por  $A_{\text{aniso}}$  estão relacionadas exclusivamente a anisotropia das dimensões do cristal.

Para determinarmos o raio do cristal esférico equivalente ao cristal que estamos medindo podemos calcular a média das dimensões do cristal utilizando-se um

microscópio ou então associar a esse raio a metade dos lados de um cubo com volume igual ao volume de cristal. Caso o cristal tenha a forma de modo que uma de suas dimensões seja muito menor que as outras, tais como a forma de uma lâmina ou agulha, um raio equivalente pode ser estimado a partir da menor dimensão do cristal e do mínimo fator de correção anisotrópico,

$$e^{-\mu t_{\min}} \cong \frac{A_{\text{esf}}}{A_{\text{aniso min}}} \quad (\text{A.4})$$

por interpolação em,

$$\ln(A_{\text{esf}}) = \ln\left(A_{\text{aniso min}} e^{-\mu t_{\min}}\right) \quad (\text{A.5})$$

para encontrar R a partir de tabelas de  $A_{\text{esf}}(\mu, R, 2\theta)$ .

Assim formulamos a correção anisotrópica como,

$$A_{\text{aniso}} = 1 + \sum_{l=1}^{l_{\max}} \sum_{m=-l}^l a_{lm} f_{lm} \quad (\text{A.6})$$

onde,

$$f_{lm} = \frac{y_{lm}(-\vec{u}_0) + y_{lm}(\vec{u}_1)}{2} \quad (\text{A.7})$$

e  $y_{lm}$  são os harmônicos esféricos reais, os quais possuem como argumento  $-\vec{u}_0$  e  $\vec{u}_1$  que são os versores que indicam o inverso da direção do feixe incidente e a direção do feixe refratado respectivamente. Estes versores são calculados a partir da orientação do cristal e da geometria da difração para cada intensidade medida. Os coeficientes empírico  $a_{lm}$  são obtidos por uma análise através de mínimos quadrados das diferenças entre as



medidas de intensidade equivalentes por simetria e/ou por rotação azimutal. É importante que exista uma boa redundância das reflexões para que o número de caminhos percorridos pelo raio-X dentro do cristal sejam suficientes para obter uma boa determinação do coeficiente de transmissão anisotrópico.

Apesar dos  $A_{\text{aniso}}$  estarem relacionados somente com a correção por absorção anisotrópica devido à forma não esférica do cristal, eles também serão afetados por qualquer diferença entre a intensidade de reflexões equivalentes, qualquer que seja a fonte desta diferença. Se por exemplo, suspeita-se de que o cristal apresente extinções anisotrópicas, então as reflexões mais fortes devem ser excluídas do refinamento por mínimos quadrados de  $a_{lm}$ .

Desde que decidimos por uma correção anisotrópica de uma superfície de absorção esférica, uma expansão multipolar em esféricos harmônicos é a escolha mais natural. Se um cristal de forma qualquer é irradiado uniformemente, sua superfície de absorção anisotrópica deve ser centrossimétrica, desde que o caminho percorrido pelos raios-X é o mesmo tanto numa direção quanto na direção inversa. Assim a absorção anisotrópica deveria ser modelada somente com funções pares, isto é, com  $y_{lm}$  onde  $l=2n$ . Funções ímpares, com  $l = 2n + 1$ , devem ser adicionadas no caso de irradiação não uniforme, devido a raios incidentes não paralelos ou cristais muito grandes ou mal centralizados.

### **Referência**

[1] Blessing, R. H. *Acta Cryst.* v. A51, pp. 33-38, 1995.

## **Anexo B**

### Tabelas Cristalográficas das Estruturas

***1- Complexo mer-[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>3</sub>].[RuCl<sub>3</sub>(DMS)<sub>2</sub>(DMSO)]*****Table 1.** Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> S <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> Ru <sub>2</sub>
Formula weight	803.61
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71070 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	$a = 11.9930(2)$ Å $b = 7.9390(2)$ Å $\beta = 93.266(1)^\circ$ $c = 15.8700(3)$ Å
Volume	1508.57(5) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.769 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.953 mm <sup>-1</sup>
F(000)	804
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.29 to 27.50°
Index ranges	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20
Reflections collected	28441
Independent reflections	6722 [R(int) = 0.0903]
Completeness to theta = 27.50°	99.8 %
Absorption correction <sup>1</sup>	Multiscan
Max. and min. transmission	0.927 and 0.552
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Computing <sup>a</sup>	COLLECT <sup>2</sup> , HKL Denzo and Scalepack <sup>3</sup> SHELXS-97 <sup>4</sup> , SHELXL-97 <sup>5</sup>
Data / parameters	6722 / 256
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.081
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1207
R indices (all data)	R1 = 0.0503, wR2 = 0.1290
Absolute structure parameter	-0.01(5)
Extinction coefficient	0.033(2)
Largest diff. peak and hole	1.142 and -1.189 e.Å <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> Data collection, data processing, structure solution and structure refinement respectively.

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

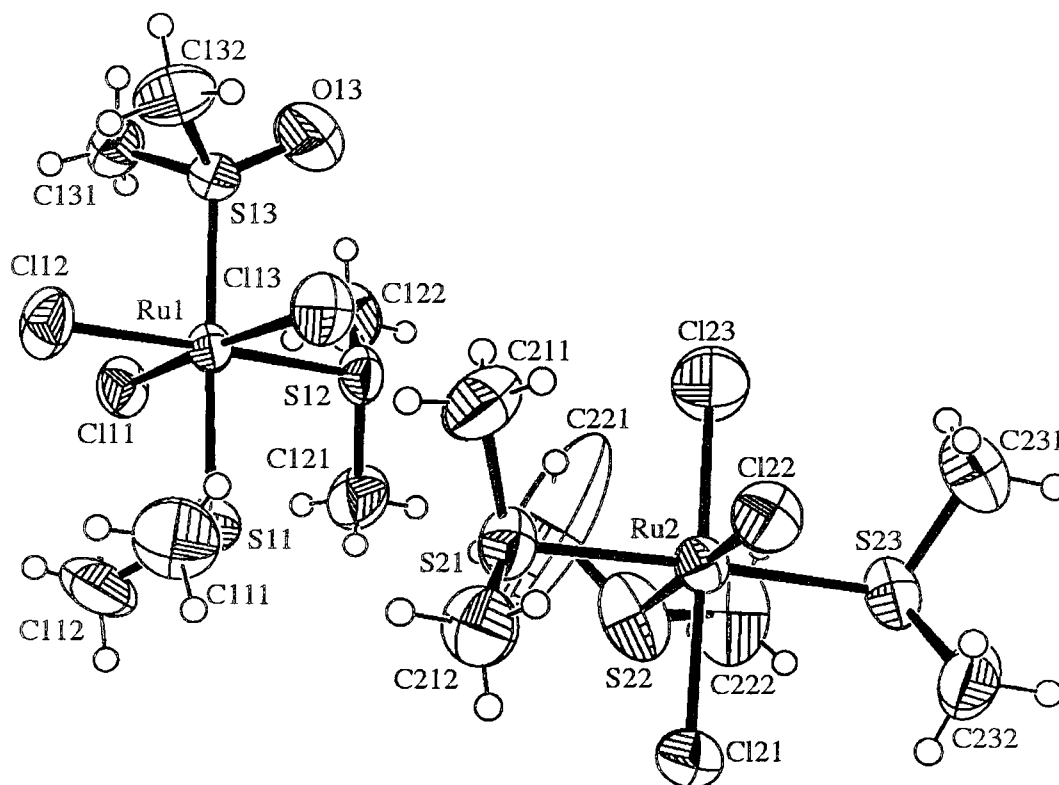
	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	2391(1)	950	6081(1)	40(1)
Ru(2)	7405(1)	3473(1)	8867(1)	46(1)
Cl(11)	1565(1)	-1517(2)	5539(1)	62(1)
Cl(12)	644(1)	1967(3)	6448(1)	72(1)
Cl(13)	3406(1)	3292(2)	6587(1)	68(1)
Cl(21)	7498(2)	2108(3)	10193(1)	69(1)
Cl(22)	7569(1)	6174(2)	9451(1)	62(1)
Cl(23)	7326(2)	4549(5)	7508(1)	105(1)
S(11)	2674(2)	-278(3)	7458(1)	72(1)
S(12)	4129(1)	-215(2)	5691(1)	55(1)
S(13)	2162(1)	2335(2)	4784(1)	49(1)
S(21)	5418(1)	3630(3)	8909(1)	63(1)
S(22)	7158(2)	653(3)	8346(2)	89(1)
S(23)	9395(1)	3245(2)	8882(1)	62(1)
O(13)	3129(6)	2637(13)	4334(5)	112(3)
C(111)	2278(9)	1240(30)	8231(5)	117(5)
C(112)	1627(10)	-1870(20)	7599(7)	138(6)
C(121)	4366(7)	-2187(11)	6234(7)	85(3)
C(122)	4016(7)	-1071(12)	4649(6)	82(2)
C(131)	1068(6)	1449(10)	4127(4)	63(2)
C(132)	1587(9)	4387(11)	4934(6)	84(2)
C(211)	4891(8)	5459(13)	8341(6)	87(3)
C(212)	5107(8)	4275(12)	9957(7)	83(2)
C(221)	6246(16)	600(30)	7474(15)	320(20)
C(222)	8353(9)	-174(16)	7907(8)	116(4)
C(231)	9933(8)	4888(14)	8268(6)	89(3)
C(232)	9951(7)	3928(11)	9907(7)	81(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Ru(1)-S(13)	2.3370(14)	S(11)-C(111)	1.806(14)
Ru(1)-Cl(11)	2.3372(16)	S(12)-C(122)	1.785(9)
Ru(1)-Cl(13)	2.3390(17)	S(12)-C(121)	1.803(9)
Ru(1)-Cl(12)	2.3501(15)	S(13)-O(13)	1.417(7)
Ru(1)-S(12)	2.3935(14)	S(13)-C(131)	1.774(7)
Ru(1)-S(11)	2.3987(17)	S(13)-C(132)	1.790(8)
Ru(2)-Cl(23)	2.317(2)	S(21)-C(212)	1.799(10)
Ru(2)-Cl(22)	2.3403(17)	S(21)-C(211)	1.805(9)
Ru(2)-Cl(21)	2.3633(17)	S(22)-C(221)	1.715(16)
Ru(2)-S(21)	2.3912(16)	S(22)-C(222)	1.756(10)
Ru(2)-S(23)	2.3913(16)	S(23)-C(231)	1.772(9)
Ru(2)-S(22)	2.399(2)	S(23)-C(232)	1.807(10)
S(11)-C(112)	1.802(11)		
S(13)-Ru(1)-Cl(11)	92.50(6)	Cl(22)-Ru(2)-S(22)	176.08(7)
S(13)-Ru(1)-Cl(13)	87.78(6)	Cl(21)-Ru(2)-S(22)	82.99(9)
Cl(11)-Ru(1)-Cl(13)	173.72(6)	S(21)-Ru(2)-S(22)	87.38(8)
S(13)-Ru(1)-Cl(12)	89.69(6)	S(23)-Ru(2)-S(22)	92.10(8)
Cl(11)-Ru(1)-Cl(12)	90.78(7)	C(112)-S(11)-C(111)	99.9(7)
Cl(13)-Ru(1)-Cl(12)	95.49(7)	C(112)-S(11)-Ru(1)	109.5(3)
S(13)-Ru(1)-S(12)	90.81(6)	C(111)-S(11)-Ru(1)	108.5(5)
Cl(11)-Ru(1)-S(12)	86.44(6)	C(122)-S(12)-C(121)	96.5(5)
Cl(13)-Ru(1)-S(12)	87.28(6)	C(122)-S(12)-Ru(1)	111.5(3)
Cl(12)-Ru(1)-S(12)	177.20(8)	C(121)-S(12)-Ru(1)	109.1(3)
S(13)-Ru(1)-S(11)	175.76(8)	O(13)-S(13)-C(131)	111.7(4)
Cl(11)-Ru(1)-S(11)	91.72(8)	O(13)-S(13)-C(132)	104.2(5)
Cl(13)-Ru(1)-S(11)	88.08(8)	C(131)-S(13)-C(132)	99.3(4)
Cl(12)-Ru(1)-S(11)	89.76(7)	O(13)-S(13)-Ru(1)	117.7(3)
S(12)-Ru(1)-S(11)	89.93(7)	C(131)-S(13)-Ru(1)	112.2(3)
Cl(23)-Ru(2)-Cl(22)	91.63(11)	C(132)-S(13)-Ru(1)	109.7(3)
Cl(23)-Ru(2)-Cl(21)	174.36(12)	C(212)-S(21)-C(211)	98.5(4)
Cl(22)-Ru(2)-Cl(21)	93.96(7)	C(212)-S(21)-Ru(2)	107.5(3)
Cl(23)-Ru(2)-S(21)	91.05(8)	C(211)-S(21)-Ru(2)	110.4(3)
Cl(22)-Ru(2)-S(21)	90.15(6)	C(221)-S(22)-C(222)	99.7(8)
Cl(21)-Ru(2)-S(21)	89.73(7)	C(221)-S(22)-Ru(2)	111.2(8)
Cl(23)-Ru(2)-S(23)	91.44(9)	C(222)-S(22)-Ru(2)	113.4(4)
Cl(22)-Ru(2)-S(23)	90.24(6)	C(231)-S(23)-C(232)	98.5(5)
Cl(21)-Ru(2)-S(23)	87.74(7)	C(231)-S(23)-Ru(2)	109.5(4)
S(21)-Ru(2)-S(23)	177.47(7)	C(232)-S(23)-Ru(2)	107.7(3)
Cl(23)-Ru(2)-S(22)	91.46(12)		

## Captions to Figures

Figure 1. *ORTEP*<sup>6</sup> view of the complex  $[C_{12}H_{36}O_6S_6Cl_6Ru_2]$ , showing the atoms labeling and the 50 % probability ellipsoids.



## ***Supplementary material***

### *Supplementary material list:*

Table 1s. Anisotropic displacement parameters.

Table 2s. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters.

Table 3s. Complete list of torsion angles.

**Table 1s.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ru(1)	34(1)	42(1)	45(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
Ru(2)	47(1)	44(1)	47(1)	-5(1)	5(1)	-4(1)
Cl(11)	51(1)	46(1)	88(1)	-1(1)	0(1)	-14(1)
Cl(12)	46(1)	104(2)	66(1)	-10(1)	13(1)	17(1)
Cl(13)	66(1)	62(1)	74(1)	-21(1)	-5(1)	-14(1)
Cl(21)	64(1)	69(1)	75(1)	25(1)	5(1)	-1(1)
Cl(22)	69(1)	42(1)	75(1)	-7(1)	0(1)	-3(1)
Cl(23)	95(2)	175(3)	46(1)	16(1)	2(1)	-20(2)
S(11)	61(1)	102(2)	54(1)	21(1)	1(1)	-6(1)
S(12)	36(1)	49(1)	80(1)	0(1)	10(1)	2(1)
S(13)	48(1)	47(1)	53(1)	7(1)	2(1)	-2(1)
S(21)	48(1)	55(1)	87(1)	-8(1)	2(1)	2(1)
S(22)	93(1)	62(1)	113(2)	-35(1)	33(1)	-19(1)
S(23)	47(1)	53(1)	89(1)	-7(1)	14(1)	-6(1)
O(13)	89(4)	127(6)	123(5)	46(5)	37(4)	5(4)
C(111)	118(8)	191(15)	45(4)	-8(6)	15(4)	-3(9)
C(112)	114(8)	196(16)	101(7)	80(9)	-13(6)	-73(10)
C(121)	66(4)	61(4)	129(7)	19(5)	-2(5)	15(4)
C(122)	76(5)	73(5)	100(6)	-14(4)	31(4)	15(4)
C(131)	55(3)	74(5)	57(3)	-1(3)	-7(3)	5(3)
C(132)	104(7)	54(4)	92(6)	6(4)	-3(5)	23(4)
C(211)	82(5)	82(6)	95(6)	5(5)	-21(5)	16(5)
C(212)	71(5)	82(5)	96(5)	3(5)	25(4)	25(4)
C(221)	188(17)	320(30)	420(30)	-300(30)	-190(20)	109(19)
C(222)	99(7)	101(8)	149(10)	-65(8)	24(7)	8(6)
C(231)	76(5)	95(6)	100(6)	2(5)	27(5)	-22(5)
C(232)	57(4)	75(5)	108(6)	3(5)	-23(4)	-9(4)



Table 2s. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(11A)	2558	895	8782	176
H(11B)	1478	1324	8221	176
H(11C)	2586	2324	8102	176
H(12A)	1585	-2603	7119	206
H(12B)	916	-1335	7654	206
H(12C)	1823	-2505	8099	206
H(21A)	3786	-2969	6062	128
H(21B)	4362	-2006	6832	128
H(21C)	5076	-2638	6098	128
H(22A)	4712	-1586	4524	123
H(22B)	3843	-186	4251	123
H(22C)	3433	-1901	4613	123
H(31A)	386	1473	4415	94
H(31B)	1250	305	3995	94
H(31C)	976	2090	3614	94
H(32A)	967	4305	5289	126
H(32B)	1337	4851	4398	126
H(32C)	2148	5106	5197	126
H(11D)	4895	5251	7745	131
H(11E)	5357	6412	8484	131
H(11F)	4142	5686	8491	131
H(12D)	5325	3402	10351	124
H(12E)	4319	4478	9976	124
H(12F)	5509	5289	10103	124
H(21D)	5546	137	7626	473
H(21E)	6551	-89	7047	473
H(21F)	6131	1722	7261	473
H(22F)	8191	-1279	7688	174
H(22D)	8950	-240	8335	174
H(22E)	8570	547	7459	174
H(31D)	9747	4677	7681	134
H(31E)	10730	4936	8363	134
H(31F)	9613	5942	8427	134
H(32D)	9734	5073	10001	121
H(32E)	10752	3852	9931	121
H(32F)	9665	3221	10336	121

Table 3s. Complete list of torsion angles [°].

S(13)-Ru(1)-S(11)-C(112)	145.7(10)	S(22)-Ru(2)-S(21)-C(211)	-126.9(4)
Cl(11)-Ru(1)-S(11)-C(112)	-27.7(6)	Cl(23)-Ru(2)-S(22)-C(221)	-37.2(10)
Cl(13)-Ru(1)-S(11)-C(112)	158.6(6)	Cl(22)-Ru(2)-S(22)-C(221)	104.8(17)
Cl(12)-Ru(1)-S(11)-C(112)	63.1(6)	Cl(21)-Ru(2)-S(22)-C(221)	143.8(10)
S(12)-Ru(1)-S(11)-C(112)	-114.1(6)	S(21)-Ru(2)-S(22)-C(221)	53.8(10)
S(13)-Ru(1)-S(11)-C(111)	37.6(10)	S(23)-Ru(2)-S(22)-C(221)	-128.7(10)
Cl(11)-Ru(1)-S(11)-C(111)	-135.8(4)	Cl(23)-Ru(2)-S(22)-C(222)	74.2(5)
Cl(13)-Ru(1)-S(11)-C(111)	50.5(4)	Cl(22)-Ru(2)-S(22)-C(222)	-143.9(13)
Cl(12)-Ru(1)-S(11)-C(111)	-45.0(4)	Cl(21)-Ru(2)-S(22)-C(222)	-104.8(5)
S(12)-Ru(1)-S(11)-C(111)	137.8(4)	S(21)-Ru(2)-S(22)-C(222)	165.1(5)
S(13)-Ru(1)-S(12)-C(122)	-46.5(4)	S(23)-Ru(2)-S(22)-C(222)	-17.3(5)
Cl(11)-Ru(1)-S(12)-C(122)	46.0(4)	Cl(23)-Ru(2)-S(23)-C(231)	32.5(4)
Cl(13)-Ru(1)-S(12)-C(122)	-134.2(4)	Cl(22)-Ru(2)-S(23)-C(231)	-59.1(4)
Cl(12)-Ru(1)-S(12)-C(122)	53.9(14)	Cl(21)-Ru(2)-S(23)-C(231)	-153.1(4)
S(11)-Ru(1)-S(12)-C(122)	137.7(4)	S(21)-Ru(2)-S(23)-C(231)	-158.0(16)
S(13)-Ru(1)-S(12)-C(121)	-151.9(4)	S(22)-Ru(2)-S(23)-C(231)	124.0(4)
Cl(11)-Ru(1)-S(12)-C(121)	-59.5(4)	Cl(23)-Ru(2)-S(23)-C(232)	138.5(3)
Cl(13)-Ru(1)-S(12)-C(121)	120.3(4)	Cl(22)-Ru(2)-S(23)-C(232)	46.9(3)
Cl(12)-Ru(1)-S(12)-C(121)	-51.5(14)	Cl(21)-Ru(2)-S(23)-C(232)	-47.1(3)
S(11)-Ru(1)-S(12)-C(121)	32.3(4)	S(21)-Ru(2)-S(23)-C(232)	-51.9(17)
Cl(11)-Ru(1)-S(13)-O(13)	-108.3(5)	S(22)-Ru(2)-S(23)-C(232)	-130.0(3)
Cl(13)-Ru(1)-S(13)-O(13)	65.4(5)		
Cl(12)-Ru(1)-S(13)-O(13)	160.9(5)		
S(12)-Ru(1)-S(13)-O(13)	-21.8(5)		
S(11)-Ru(1)-S(13)-O(13)	78.3(10)		
Cl(11)-Ru(1)-S(13)-C(131)	23.4(3)		
Cl(13)-Ru(1)-S(13)-C(131)	-162.9(3)		
Cl(12)-Ru(1)-S(13)-C(131)	-67.4(3)		
S(12)-Ru(1)-S(13)-C(131)	109.9(3)		
S(11)-Ru(1)-S(13)-C(131)	-150.0(9)		
Cl(11)-Ru(1)-S(13)-C(132)	132.8(4)		
Cl(13)-Ru(1)-S(13)-C(132)	-53.5(4)		
Cl(12)-Ru(1)-S(13)-C(132)	42.0(4)		
S(12)-Ru(1)-S(13)-C(132)	-140.8(4)		
S(11)-Ru(1)-S(13)-C(132)	-40.7(10)		
Cl(23)-Ru(2)-S(21)-C(212)	-141.8(4)		
Cl(22)-Ru(2)-S(21)-C(212)	-50.2(3)		
Cl(21)-Ru(2)-S(21)-C(212)	43.7(3)		
S(23)-Ru(2)-S(21)-C(212)	48.6(17)		
S(22)-Ru(2)-S(21)-C(212)	126.7(4)		
Cl(23)-Ru(2)-S(21)-C(211)	-35.4(4)		
Cl(22)-Ru(2)-S(21)-C(211)	56.2(3)		
Cl(21)-Ru(2)-S(21)-C(211)	150.1(3)		
S(23)-Ru(2)-S(21)-C(211)	155.0(16)		

**2- Complexo  $[RuCl(\eta_6-C_6H_6)(2,2'-bipy)]^+PF_6^-$** **Table 1.** Crystal data and structure refinement

Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P Ru
Formula weight	515.78
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P n a 2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions	a = 10.8020(4) Å b = 11.7248(4) Å c = 14.2543(5) Å
Volume	1805.33(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.898 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.167 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1016
Crystal size	0.14 x 0.12 x 0.1 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.25 to 24.99 °.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	15256 / 3167 [R(int) = 0.1227]
Completeness to θ = 24.99	99.8 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.998 and 0.694
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Computing <sup>a</sup>	COLLECT <sup>2</sup> , HKL Denzo and Scalepack <sup>3</sup> SHELXS-97 <sup>4</sup> , SHELXL-97 <sup>5</sup>
Data / restraints / parameters	3167 / 1 / 244
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.066
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.1014
R indices (all data)	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1123
Absolute structure parameter	-0.05(5)
Largest diff. peak and hole	0.484 and -1.384 e.Å <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> Data collection, data processing, structure solution and structure refinement respectively.

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  
 $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru	9868(1)	9889(1)	6790(1)	28(1)
N(1)	10928(5)	8747(4)	7560(3)	33(1)
N(2)	11080(5)	10941(4)	7514(4)	37(1)
P	9413(2)	4946(1)	5823(1)	34(1)
F(1)	8800(5)	5131(3)	4823(3)	65(1)
F(2)	8541(4)	5915(3)	6251(3)	55(1)
F(3)	10433(4)	5895(3)	5574(3)	53(1)
F(4)	8409(4)	4001(3)	6073(3)	58(1)
F(5)	10305(4)	3982(4)	5410(3)	58(1)
F(6)	10038(4)	4768(3)	6829(8)	62(1)
Cl	8709(2)	10001(1)	8199(1)	35(1)
C(1)	10591(8)	9676(8)	5367(5)	61(2)
C(2)	9754(9)	8762(7)	5565(5)	61(2)
C(3)	8566(8)	9004(7)	5871(5)	55(2)
C(4)	8179(8)	10103(7)	5982(5)	59(2)
C(5)	8922(9)	11001(7)	5786(5)	60(2)
C(6)	10148(10)	10784(9)	5477(5)	74(3)
C(21)	11026(7)	12093(5)	7479(5)	48(2)
C(22)	11833(8)	12735(6)	7989(5)	64(2)
C(23)	12720(7)	12234(6)	8531(6)	61(2)
C(24)	12777(7)	11070(6)	8568(5)	51(2)
C(25)	11927(6)	10456(6)	8066(4)	36(1)
C(11)	10682(7)	7604(5)	7612(4)	44(2)
C(12)	11325(8)	6904(6)	8197(5)	60(2)
C(13)	12256(8)	7357(6)	8758(6)	63(2)
C(14)	12531(7)	8500(6)	8703(4)	47(2)
C(15)	11824(5)	9187(5)	8106(4)	33(1)

**Table 3.** Bond lengths [Å] and angles [°].

Ru-N(2)	2.074(5)	P-F(6)	1.599(10)
Ru-N(1)	2.076(5)	P-F(3)	1.605(4)
Ru-C(6)	2.168(7)	C(1)-C(6)	1.394(14)
Ru-C(4)	2.172(7)	C(1)-C(2)	1.430(12)
Ru-C(3)	2.185(7)	C(2)-C(3)	1.385(11)
Ru-C(1)	2.189(7)	C(3)-C(4)	1.363(11)
Ru-C(5)	2.190(7)	C(4)-C(5)	1.353(12)
Ru-C(2)	2.193(7)	C(5)-C(6)	1.418(13)
Ru-Cl	2.3693(17)	C(21)-C(22)	1.363(9)
N(1)-C(15)	1.345(8)	C(22)-C(23)	1.364(11)
N(1)-C(11)	1.368(8)	C(23)-C(24)	1.367(10)
N(2)-C(25)	1.334(8)	C(24)-C(25)	1.369(9)
N(2)-C(21)	1.353(7)	C(25)-C(15)	1.493(9)
P-F(1)	1.585(5)	C(11)-C(12)	1.360(9)
P-F(4)	1.591(4)	C(12)-C(13)	1.390(11)
P-F(2)	1.597(4)	C(13)-C(14)	1.375(10)
P-F(5)	1.598(4)	C(14)-C(15)	1.398(8)
<hr/>			
N(2)-Ru-N(1)	76.8(2)	N(2)-Ru-C(1)	107.7(3)
N(2)-Ru-C(6)	93.0(3)	N(1)-Ru-C(1)	102.7(3)
N(1)-Ru-C(6)	133.8(4)	C(6)-Ru-C(1)	37.3(4)
N(2)-Ru-C(4)	136.5(3)	C(4)-Ru-C(1)	79.7(3)
N(1)-Ru-C(4)	144.9(3)	C(3)-Ru-C(1)	67.6(3)
C(6)-Ru-C(4)	66.6(3)	N(2)-Ru-C(5)	105.4(3)
N(2)-Ru-C(3)	170.9(3)	N(1)-Ru-C(5)	170.8(3)
N(1)-Ru-C(3)	111.5(3)	C(6)-Ru-C(5)	38.0(3)
C(6)-Ru-C(3)	78.5(3)	C(4)-Ru-C(5)	36.1(3)
C(4)-Ru-C(3)	36.5(3)	C(3)-Ru-C(5)	65.8(4)

C(1)-Ru-C(5)	68.2(3)	F(5)-P-F(6)	89.0(3)
N(2)-Ru-C(2)	142.1(3)	F(1)-P-F(3)	89.7(3)
N(1)-Ru-C(2)	93.6(2)	F(4)-P-F(3)	179.6(3)
C(6)-Ru-C(2)	67.2(4)	F(2)-P-F(3)	89.8(2)
C(4)-Ru-C(2)	66.4(3)	F(5)-P-F(3)	89.8(3)
C(3)-Ru-C(2)	36.9(3)	F(6)-P-F(3)	89.9(3)
C(1)-Ru-C(2)	38.1(3)	C(6)-C(1)-C(2)	117.3(7)
C(5)-Ru-C(2)	79.2(3)	C(6)-C(1)-Ru	70.5(4)
N(2)-Ru-Cl	83.07(15)	C(2)-C(1)-Ru	71.1(4)
N(1)-Ru-Cl	83.08(14)	C(3)-C(2)-C(1)	119.6(7)
C(6)-Ru-Cl	141.1(3)	C(3)-C(2)-Ru	71.2(4)
C(4)-Ru-Cl	90.0(2)	C(1)-C(2)-Ru	70.8(4)
C(3)-Ru-Cl	101.2(2)	C(4)-C(3)-C(2)	121.0(8)
C(1)-Ru-Cl	168.6(2)	C(4)-C(3)-Ru	71.3(4)
C(5)-Ru-Cl	105.9(2)	C(2)-C(3)-Ru	71.9(4)
C(2)-Ru-Cl	132.7(3)	C(5)-C(4)-C(3)	122.0(8)
C(15)-N(1)-C(11)	119.0(5)	C(5)-C(4)-Ru	72.6(4)
C(15)-N(1)-Ru	117.1(4)	C(3)-C(4)-Ru	72.3(4)
C(11)-N(1)-Ru	123.6(4)	C(4)-C(5)-C(6)	118.6(8)
C(25)-N(2)-C(21)	118.5(6)	C(4)-C(5)-Ru	71.2(4)
C(25)-N(2)-Ru	118.2(4)	C(6)-C(5)-Ru	70.2(4)
C(21)-N(2)-Ru	123.2(5)	C(1)-C(6)-C(5)	121.5(8)
F(1)-P-F(4)	90.7(3)	C(1)-C(6)-Ru	72.1(4)
F(1)-P-F(2)	90.0(3)	C(5)-C(6)-Ru	71.8(4)
F(4)-P-F(2)	90.4(3)	N(2)-C(21)-C(22)	120.3(7)
F(1)-P-F(5)	91.0(3)	C(21)-C(22)-C(23)	120.9(7)
F(4)-P-F(5)	90.0(2)	C(22)-C(23)-C(24)	119.0(7)
F(2)-P-F(5)	178.9(3)	C(23)-C(24)-C(25)	118.3(7)
F(1)-P-F(6)	179.6(3)	N(2)-C(25)-C(24)	123.0(6)
F(4)-P-F(6)	89.7(3)	N(2)-C(25)-C(15)	113.4(5)
F(2)-P-F(6)	90.0(3)	C(24)-C(25)-C(15)	123.6(6)

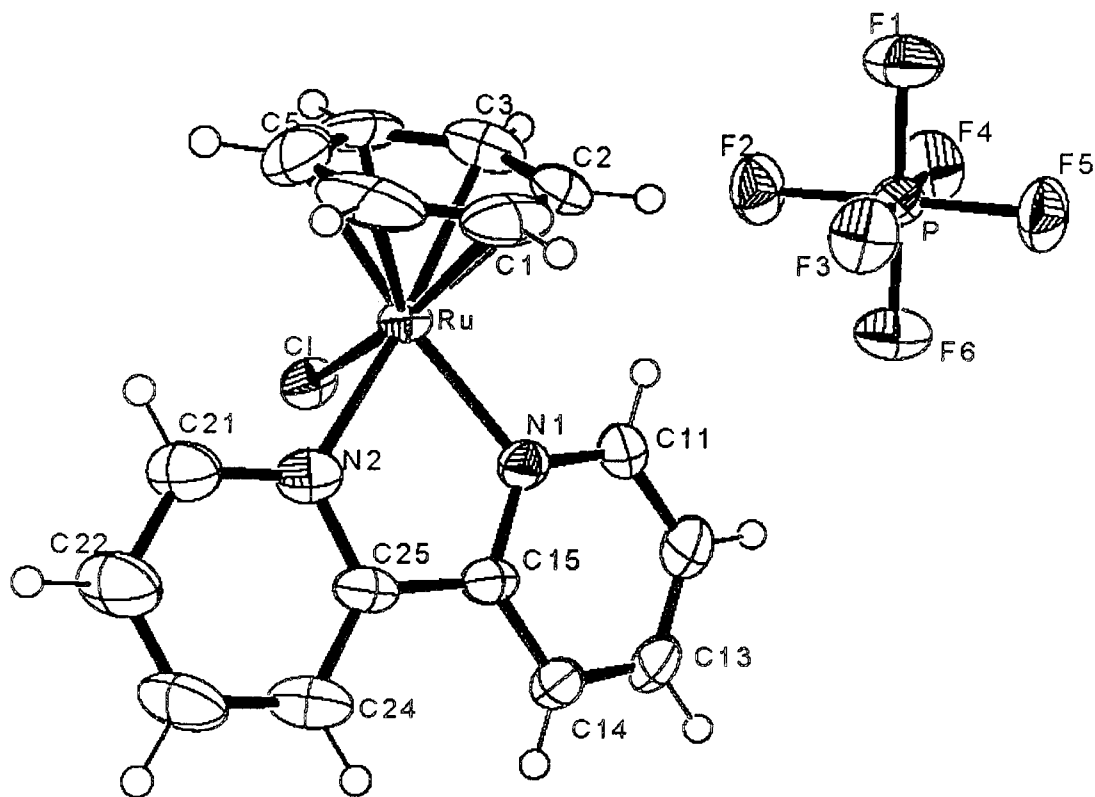
---

C(12)-C(11)-N(1)	121.7(7)	N(1)-C(15)-C(14)	121.6(6)
C(11)-C(12)-C(13)	119.5(7)	N(1)-C(15)-C(25)	114.4(5)
C(14)-C(13)-C(12)	119.7(6)	C(14)-C(15)-C(25)	123.8(5)
C(13)-C(14)-C(15)	118.6(6)		

---

## Captions to Figures

Figure 1. *ORTEP*<sup>6</sup> view of the complex  $C_{16}H_{14}ClF_6N_2PRu$ , showing the atoms labeling and the 50 % probability ellipsoids.





## **Supplementary material**

*Supplementary material list:*

Table 1s. Anisotropic displacement parameters.

Table 2s. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters.

Table 3s. Complete list of torsion angles.

Table 1s. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ru	24(1)	34(1)	24(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
N(1)	27(3)	39(3)	31(2)	-3(2)	1(2)	5(2)
N(2)	28(3)	47(3)	37(3)	4(2)	2(2)	-5(2)
P	26(1)	40(1)	37(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
F(1)	69(4)	83(3)	43(2)	-1(2)	-18(2)	5(2)
F(2)	40(2)	56(2)	70(3)	-17(2)	12(2)	5(2)
F(3)	40(2)	48(2)	69(3)	5(2)	15(2)	-10(2)
F(4)	41(2)	55(2)	78(3)	-9(2)	11(2)	-13(2)
F(5)	43(2)	53(2)	80(3)	-17(2)	14(2)	13(2)
F(6)	67(3)	76(2)	44(2)	2(4)	-16(3)	0(2)
Cl	28(1)	46(1)	32(1)	2(1)	4(1)	4(1)
C(1)	42(4)	116(7)	24(4)	2(4)	1(3)	11(5)
C(2)	95(7)	57(4)	31(3)	-17(3)	-25(4)	19(4)
C(3)	58(5)	71(5)	35(3)	-2(3)	-12(3)	-23(4)
C(4)	23(4)	120(8)	35(4)	-8(4)	-12(3)	18(4)
C(5)	73(6)	63(5)	43(4)	7(3)	-15(4)	24(4)
C(6)	113(8)	89(7)	22(3)	25(4)	-18(4)	-53(6)
C(21)	50(4)	46(4)	50(4)	9(3)	-10(3)	-14(3)
C(22)	74(6)	50(4)	68(5)	11(3)	-23(4)	-28(4)
C(23)	65(5)	62(5)	56(5)	4(3)	-20(4)	-31(4)
C(24)	43(4)	70(5)	40(3)	7(3)	-9(3)	-18(3)
C(25)	30(3)	51(3)	28(3)	-3(3)	-4(2)	-3(3)
C(11)	57(4)	33(3)	42(4)	-7(3)	-10(3)	8(3)
C(12)	80(6)	43(4)	58(4)	-6(3)	-19(4)	25(4)
C(13)	83(6)	55(4)	53(5)	-10(3)	-28(4)	42(4)
C(14)	49(4)	54(4)	39(3)	-12(3)	-13(3)	23(3)
C(15)	26(3)	49(3)	25(3)	-3(2)	0(2)	4(3)

Table 2s. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	11416	9533	5168	73
H(2)	10012	7993	5488	73
H(3)	8012	8396	6005	66
H(4)	7363	10242	6204	71
H(5)	8628	11760	5853	72
H(6)	10679	11409	5342	89
H(21)	10422	12456	7097	58
H(22)	11778	13544	7967	77
H(23)	13288	12686	8878	73
H(24)	13392	10697	8933	61
H(11)	10045	7291	7231	53
H(12)	11140	6113	8221	72
H(13)	12700	6878	9178	76
H(14)	13187	8817	9063	57

Table 3s. Complete list of torsion angles [°].

N(2)-Ru-N(1)-C(15)	-0.6(4)	C(5)-Ru-C(1)-C(2)	-100.5(5)
C(6)-Ru-N(1)-C(15)	80.9(5)	Cl-Ru-C(1)-C(2)	-40.0(15)
C(4)-Ru-N(1)-C(15)	-165.0(5)	C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-1.2(10)
C(3)-Ru-N(1)-C(15)	175.6(4)	Ru-C(1)-C(2)-C(3)	53.8(6)
C(1)-Ru-N(1)-C(15)	104.9(5)	C(6)-C(1)-C(2)-Ru	-55.0(6)
C(5)-Ru-N(1)-C(15)	104.8(18)	N(2)-Ru-C(2)-C(3)	-165.1(4)
C(2)-Ru-N(1)-C(15)	142.3(5)	N(1)-Ru-C(2)-C(3)	121.8(5)
Cl-Ru-N(1)-C(15)	-85.0(4)	C(6)-Ru-C(2)-C(3)	-101.7(6)
N(2)-Ru-N(1)-C(11)	172.5(5)	C(4)-Ru-C(2)-C(3)	-28.3(5)
C(6)-Ru-N(1)-C(11)	-106.0(6)	C(1)-Ru-C(2)-C(3)	-132.2(7)
C(4)-Ru-N(1)-C(11)	8.1(7)	C(5)-Ru-C(2)-C(3)	-63.9(5)
C(3)-Ru-N(1)-C(11)	-11.3(6)	Cl-Ru-C(2)-C(3)	37.9(6)
C(1)-Ru-N(1)-C(11)	-82.0(5)	N(2)-Ru-C(2)-C(1)	-32.9(6)
C(5)-Ru-N(1)-C(11)	-82.1(19)	N(1)-Ru-C(2)-C(1)	-106.0(5)
C(2)-Ru-N(1)-C(11)	-44.6(5)	C(6)-Ru-C(2)-C(1)	30.5(5)
Cl-Ru-N(1)-C(11)	88.1(5)	C(4)-Ru-C(2)-C(1)	103.9(5)
N(1)-Ru-N(2)-C(25)	1.8(5)	C(3)-Ru-C(2)-C(1)	132.2(7)
C(6)-Ru-N(2)-C(25)	-132.5(6)	C(5)-Ru-C(2)-C(1)	68.3(5)
C(4)-Ru-N(2)-C(25)	168.9(5)	Cl-Ru-C(2)-C(1)	170.1(4)
C(3)-Ru-N(2)-C(25)	-154.9(16)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.3(10)
C(1)-Ru-N(2)-C(25)	-97.5(5)	Ru-C(2)-C(3)-C(4)	53.9(6)
C(5)-Ru-N(2)-C(25)	-169.0(5)	C(1)-C(2)-C(3)-Ru	-53.6(6)
C(2)-Ru-N(2)-C(25)	-76.9(6)	N(2)-Ru-C(3)-C(4)	-43.2(19)
Cl-Ru-N(2)-C(25)	86.3(4)	N(1)-Ru-C(3)-C(4)	161.3(5)
N(1)-Ru-N(2)-C(21)	-175.8(6)	C(6)-Ru-C(3)-C(4)	-66.0(6)
C(6)-Ru-N(2)-C(21)	49.9(6)	C(1)-Ru-C(3)-C(4)	-103.4(5)
C(4)-Ru-N(2)-C(21)	-8.7(7)	C(5)-Ru-C(3)-C(4)	-28.2(5)
C(3)-Ru-N(2)-C(21)	27.6(19)	C(2)-Ru-C(3)-C(4)	-133.0(7)
C(1)-Ru-N(2)-C(21)	84.9(6)	Cl-Ru-C(3)-C(4)	74.4(5)
C(5)-Ru-N(2)-C(21)	13.4(6)	N(2)-Ru-C(3)-C(2)	89.8(18)
C(2)-Ru-N(2)-C(21)	105.5(6)	N(1)-Ru-C(3)-C(2)	-65.7(5)
Cl-Ru-N(2)-C(21)	-91.3(5)	C(6)-Ru-C(3)-C(2)	67.1(6)
N(2)-Ru-C(1)-C(6)	-71.0(5)	C(4)-Ru-C(3)-C(2)	133.0(7)
N(1)-Ru-C(1)-C(6)	-151.0(5)	C(1)-Ru-C(3)-C(2)	29.6(5)
C(4)-Ru-C(1)-C(6)	64.7(5)	C(5)-Ru-C(3)-C(2)	104.8(5)
C(3)-Ru-C(1)-C(6)	100.7(5)	Cl-Ru-C(3)-C(2)	-152.6(4)
C(5)-Ru-C(1)-C(6)	29.0(5)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.2(11)
C(2)-Ru-C(1)-C(6)	129.5(7)	Ru-C(3)-C(4)-C(5)	55.3(7)
Cl-Ru-C(1)-C(6)	89.4(15)	C(2)-C(3)-C(4)-Ru	-54.1(6)
N(2)-Ru-C(1)-C(2)	159.5(4)	N(2)-Ru-C(4)-C(5)	37.9(6)
N(1)-Ru-C(1)-C(2)	79.5(5)	N(1)-Ru-C(4)-C(5)	-164.3(4)
C(6)-Ru-C(1)-C(2)	-129.5(7)	C(6)-Ru-C(4)-C(5)	-30.2(5)
C(4)-Ru-C(1)-C(2)	-64.7(5)	C(3)-Ru-C(4)-C(5)	-133.0(8)
C(3)-Ru-C(1)-C(2)	-28.7(4)	C(1)-Ru-C(4)-C(5)	-66.9(5)

C(2)-Ru-C(4)-C(5)	-104.4(6)	Ru-N(2)-C(21)-C(22)	178.5(6)
Cl-Ru-C(4)-C(5)	117.8(5)	N(2)-C(21)-C(22)-C(23)	1.0(13)
N(2)-Ru-C(4)-C(3)	171.0(4)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.9(14)
N(1)-Ru-C(4)-C(3)	-31.3(7)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.9(12)
C(6)-Ru-C(4)-C(3)	102.8(6)	C(21)-N(2)-C(25)-C(24)	-2.8(10)
C(1)-Ru-C(4)-C(3)	66.1(5)	Ru-N(2)-C(25)-C(24)	179.5(5)
C(5)-Ru-C(4)-C(3)	133.0(8)	C(21)-N(2)-C(25)-C(15)	175.1(5)
C(2)-Ru-C(4)-C(3)	28.6(5)	Ru-N(2)-C(25)-C(15)	-2.6(7)
Cl-Ru-C(4)-C(3)	-109.2(5)	C(23)-C(24)-C(25)-N(2)	2.8(10)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.5(11)	C(23)-C(24)-C(25)-C(15)	-174.9(6)
Ru-C(4)-C(5)-C(6)	53.6(6)	C(15)-N(1)-C(11)-C(12)	-0.4(10)
C(3)-C(4)-C(5)-Ru	-55.1(7)	Ru-N(1)-C(11)-C(12)	-173.4(5)
N(2)-Ru-C(5)-C(4)	-154.0(5)	N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	0.1(12)
N(1)-Ru-C(5)-C(4)	102.9(19)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.3(13)
C(6)-Ru-C(5)-C(4)	131.3(8)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	2.6(12)
C(3)-Ru-C(5)-C(4)	28.5(5)	C(11)-N(1)-C(15)-C(14)	1.9(9)
C(1)-Ru-C(5)-C(4)	102.8(5)	Ru-N(1)-C(15)-C(14)	175.3(5)
C(2)-Ru-C(5)-C(4)	64.7(5)	C(11)-N(1)-C(15)-C(25)	-174.0(5)
Cl-Ru-C(5)-C(4)	-66.9(5)	Ru-N(1)-C(15)-C(25)	-0.6(6)
N(2)-Ru-C(5)-C(6)	74.7(5)	C(13)-C(14)-C(15)-N(1)	-3.0(10)
N(1)-Ru-C(5)-C(6)	-28(2)	C(13)-C(14)-C(15)-C(25)	172.5(6)
C(4)-Ru-C(5)-C(6)	-131.3(8)	N(2)-C(25)-C(15)-N(1)	2.0(7)
C(3)-Ru-C(5)-C(6)	-102.8(6)	C(24)-C(25)-C(15)-N(1)	179.9(6)
C(1)-Ru-C(5)-C(6)	-28.5(5)	N(2)-C(25)-C(15)-C(14)	-173.7(6)
C(2)-Ru-C(5)-C(6)	-66.6(5)	C(24)-C(25)-C(15)-C(14)	4.1(8)
Cl-Ru-C(5)-C(6)	161.8(5)		
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0.9(10)		
Ru-C(1)-C(6)-C(5)	-54.5(6)		
C(2)-C(1)-C(6)-Ru	55.3(6)		
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.5(10)		
Ru-C(5)-C(6)-C(1)	54.6(6)		
C(4)-C(5)-C(6)-Ru	-54.1(6)		
N(2)-Ru-C(6)-C(1)	115.5(5)		
N(1)-Ru-C(6)-C(1)	40.9(6)		
C(4)-Ru-C(6)-C(1)	-104.2(5)		
C(3)-Ru-C(6)-C(1)	-68.0(5)		
C(5)-Ru-C(6)-C(1)	-133.1(7)		
C(2)-Ru-C(6)-C(1)	-31.1(5)		
Cl-Ru-C(6)-C(1)	-161.7(4)		
N(2)-Ru-C(6)-C(5)	-111.4(5)		
N(1)-Ru-C(6)-C(5)	174.0(4)		
C(4)-Ru-C(6)-C(5)	28.9(5)		
C(3)-Ru-C(6)-C(5)	65.1(6)		
C(1)-Ru-C(6)-C(5)	133.1(7)		
C(2)-Ru-C(6)-C(5)	102.0(5)		
Cl-Ru-C(6)-C(5)	-28.6(7)		
C(25)-N(2)-C(21)-C(22)	0.9(11)		

**3- Complexo do RuCl<sub>3</sub>(dppb)<sub>2</sub>****Table 1.** Crystal data and structure refinement

Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru
Formula weight	790.05
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pmnb
Unit cell dimensions	a = 9.1750(3) Å b = 14.5040(6) Å c = 26.0130(11) Å
Volume	3461.7(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.516 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.808 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1612
Crystal size	0.28 x 0.02 x 0.02 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.35 to 25.00°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -30 ≤ l ≤ 30
Reflections collected	5898
Independent reflections	5898 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 25.00°	99.8 %
Absorption correction	Multiscan
Max. and min. transmission	0.9840 and 0.8054
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5898 / 417
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.109
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0753, wR2 = 0.1878
R indices (all data)	R1 = 0.1049, wR2 = 0.2094
Absolute structure parameter	0.53(9)
Extinction coefficient	0.0040(9)
Largest diff. peak and hole	2.442 and -1.005 e.Å <sup>-3</sup>
Computing <sup>a</sup>	COLLECT <sup>2</sup> , HKL Denzo and Scalepack <sup>3</sup> SHELXS- 94 <sup>4</sup> , SHELXL-97 <sup>5</sup>

<sup>a</sup>Data collection, data processing, structure solution and structure refinement respectively

**Table 2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Ru	3642(1)	4423(1)	3778(1)	30(1)
Cl(1)	4623(3)	3744(2)	4518(1)	37(1)
P(1)	3735(4)	3073(2)	3300(1)	32(1)
Cl(2)	1235(3)	4035(2)	4037(1)	40(1)
Cl(3)	2838(3)	5279(2)	3071(1)	36(1)
P(2)	6119(3)	4858(2)	3565(1)	31(1)
N(1)	3275(8)	5665(6)	4256(4)	29(2)
C(223)	6593(15)	4984(9)	1980(4)	44(3)
C(B)	6589(13)	2496(8)	3535(5)	39(3)
C(25)	3388(18)	9508(10)	5498(5)	52(4)
C(212)	7428(14)	6158(8)	4244(4)	38(3)
C(13)	2731(13)	7270(9)	4811(4)	36(3)
C(D)	7497(13)	4124(8)	3844(5)	36(3)
C(214)	7010(16)	7806(8)	4166(5)	48(3)
C(A)	5539(12)	2675(8)	3091(4)	34(3)
C(221)	6772(14)	5013(7)	2913(4)	36(3)
N(2)	2132(15)	9874(8)	5577(4)	52(3)
C(112)	2713(14)	1888(9)	4096(5)	42(3)
C(116)	2935(14)	1220(8)	3260(5)	42(3)
C(125)	2364(15)	2963(9)	1799(5)	46(3)
C(222)	5994(14)	4865(8)	2463(4)	37(3)
C(11)	2077(13)	6178(8)	4149(4)	38(3)
C(216)	5872(13)	6756(7)	3583(5)	35(3)
C(15)	4109(13)	5914(8)	4651(4)	37(3)
C(24)	3619(18)	8671(8)	5262(5)	51(3)
C(14)	3876(14)	6708(8)	4929(4)	37(3)
C(213)	7692(15)	7043(9)	4422(4)	42(3)
C(224)	8073(14)	5207(9)	1944(5)	43(3)
C(111)	3029(13)	1987(9)	3589(5)	39(3)
C(C)	7842(14)	3198(8)	3586(5)	42(3)
C(12)	1798(13)	6986(8)	4423(5)	37(3)

---

C(124)	860(14)	2999(9)	1838(5)	43(3)
C(113)	2301(18)	998(10)	4293(6)	59(4)
C(211)	6548(12)	6002(8)	3822(4)	33(2)
C(21)	1023(15)	9368(9)	5412(5)	46(3)
C(114)	2203(16)	283(8)	3974(6)	48(3)
C(126)	3253(14)	3014(8)	2226(5)	42(3)
C(226)	8238(13)	5296(10)	2861(5)	47(3)
C(121)	2645(13)	3094(7)	2705(4)	35(3)
C(22)	1140(16)	8551(9)	5152(5)	49(3)
C(215)	6098(17)	7643(9)	3762(5)	47(3)
C(115)	2481(14)	383(8)	3458(6)	48(3)
C(123)	307(16)	3082(11)	2325(5)	55(4)
C(23)	2485(14)	8157(9)	5077(4)	38(3)
C(225)	8868(15)	5395(10)	2371(5)	51(3)
C(122)	1114(15)	3131(11)	2752(5)	56(4)

---



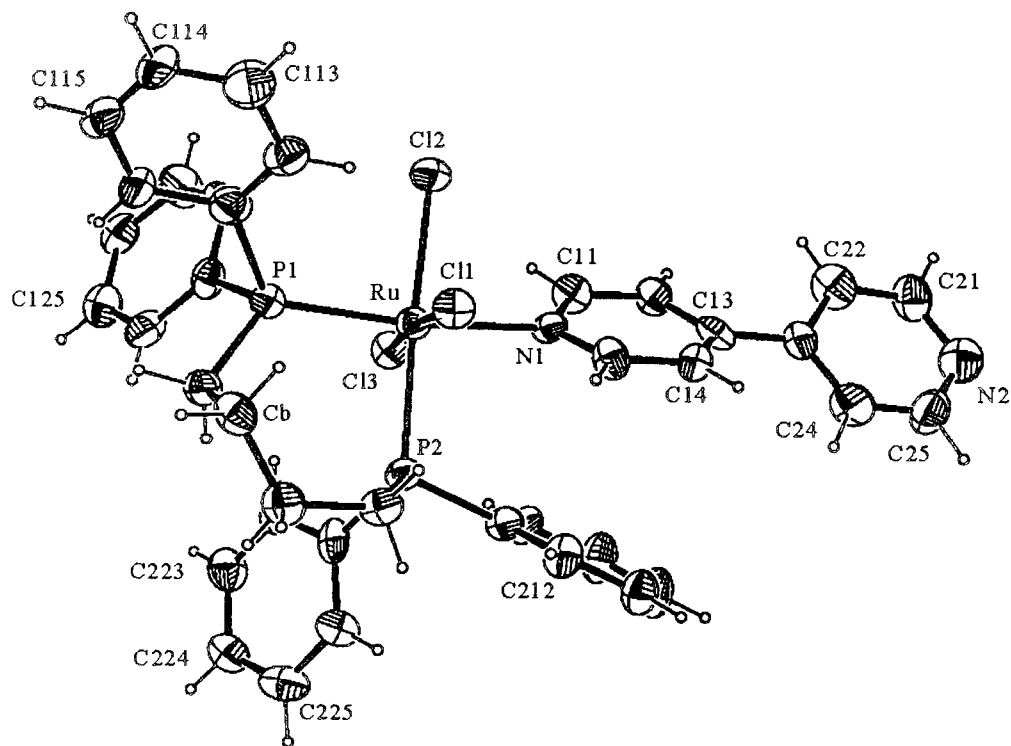
Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°]

Ru-N(1)	2.214(9)	C(214)-C(215)	1.365(19)
Ru-P(1)	2.322(3)	C(214)-C(213)	1.434(18)
Ru-Cl(3)	2.339(3)	C(221)-C(222)	1.388(17)
Ru-Cl(1)	2.341(3)	C(221)-C(226)	1.413(18)
Ru-Cl(2)	2.377(3)	N(2)-C(21)	1.326(19)
Ru-P(2)	2.423(3)	C(112)-C(111)	1.357(17)
P(1)-C(A)	1.836(12)	C(112)-C(113)	1.438(18)
P(1)-C(121)	1.842(12)	C(116)-C(115)	1.382(18)
P(1)-C(111)	1.862(13)	C(116)-C(111)	1.407(17)
P(2)-C(D)	1.805(12)	C(125)-C(126)	1.380(18)
P(2)-C(221)	1.814(12)	C(125)-C(124)	1.38(2)
P(2)-C(211)	1.831(12)	C(11)-C(12)	1.395(17)
N(1)-C(15)	1.331(15)	C(216)-C(215)	1.383(16)
N(1)-C(11)	1.356(14)	C(216)-C(211)	1.402(16)
C(223)-C(222)	1.382(16)	C(15)-C(14)	1.377(16)
C(223)-C(224)	1.399(19)	C(24)-C(23)	1.367(19)
C(B)-C(A)	1.526(16)	C(224)-C(225)	1.357(19)
C(B)-C(C)	1.542(18)	C(124)-C(123)	1.369(19)
C(25)-N(2)	1.29(2)	C(113)-C(114)	1.33(2)
C(25)-C(24)	1.377(18)	C(21)-C(22)	1.369(19)
C(212)-C(211)	1.383(17)	C(114)-C(115)	1.37(2)
C(212)-C(213)	1.385(17)	C(126)-C(121)	1.369(17)
C(13)-C(14)	1.366(17)	C(226)-C(225)	1.407(19)
C(13)-C(12)	1.386(17)	C(121)-C(122)	1.411(18)
C(13)-C(23)	1.479(17)	C(22)-C(23)	1.373(19)
C(D)-C(C)	1.534(17)	C(123)-C(122)	1.34(2)
<hr/>			
N(1)-Ru-P(1)	173.0(2)	N(1)-Ru-Cl(2)	83.8(2)
N(1)-Ru-Cl(3)	87.8(2)	P(1)-Ru-Cl(2)	89.21(12)
P(1)-Ru-Cl(3)	92.12(10)	Cl(3)-Ru-Cl(2)	93.16(11)
N(1)-Ru-Cl(1)	86.5(2)	Cl(1)-Ru-Cl(2)	91.43(11)
P(1)-Ru-Cl(1)	94.16(11)	N(1)-Ru-P(2)	93.4(2)
Cl(3)-Ru-Cl(1)	172.27(11)	P(1)-Ru-P(2)	93.59(12)

Cl(3)-Ru-P(2)	88.71(10)	C(223)-C(222)-C(221)	122.9(12)
Cl(1)-Ru-P(2)	86.41(10)	N(1)-C(11)-C(12)	120.3(11)
Cl(2)-Ru-P(2)	176.58(11)	C(215)-C(216)-C(211)	120.7(11)
C(A)-P(1)-C(121)	104.3(5)	N(1)-C(15)-C(14)	123.0(11)
C(A)-P(1)-C(111)	99.6(5)	C(23)-C(24)-C(25)	121.3(14)
C(121)-P(1)-C(111)	99.5(5)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(11)
C(A)-P(1)-Ru	117.2(4)	C(212)-C(213)-C(214)	119.0(11)
C(121)-P(1)-Ru	114.6(4)	C(225)-C(224)-C(223)	120.9(12)
C(111)-P(1)-Ru	118.9(4)	C(112)-C(111)-C(116)	119.6(12)
C(D)-P(2)-C(221)	102.6(6)	C(112)-C(111)-P(1)	123.8(9)
C(D)-P(2)-C(211)	103.7(6)	C(116)-C(111)-P(1)	116.4(9)
C(221)-P(2)-C(211)	99.1(5)	C(D)-C(C)-C(B)	117.5(10)
C(D)-P(2)-Ru	114.3(4)	C(13)-C(12)-C(11)	120.6(11)
C(221)-P(2)-Ru	123.8(4)	C(123)-C(124)-C(125)	116.1(12)
C(211)-P(2)-Ru	110.7(4)	C(114)-C(113)-C(112)	119.6(13)
C(15)-N(1)-C(11)	118.4(10)	C(212)-C(211)-C(216)	118.8(11)
C(15)-N(1)-Ru	124.5(7)	C(212)-C(211)-P(2)	124.3(9)
C(11)-N(1)-Ru	117.0(7)	C(216)-C(211)-P(2)	116.8(9)
C(222)-C(223)-C(224)	118.4(12)	N(2)-C(21)-C(22)	125.4(13)
C(A)-C(B)-C(C)	115.0(10)	C(113)-C(114)-C(115)	120.9(12)
N(2)-C(25)-C(24)	125.0(15)	C(121)-C(126)-C(125)	119.7(12)
C(211)-C(212)-C(213)	121.3(11)	C(225)-C(226)-C(221)	120.4(13)
C(14)-C(13)-C(12)	117.5(11)	C(126)-C(121)-C(122)	119.2(11)
C(14)-C(13)-C(23)	122.1(11)	C(126)-C(121)-P(1)	122.8(9)
C(12)-C(13)-C(23)	120.4(11)	C(122)-C(121)-P(1)	117.9(9)
C(C)-C(D)-P(2)	119.0(9)	C(21)-C(22)-C(23)	120.0(14)
C(215)-C(214)-C(213)	119.4(11)	C(214)-C(215)-C(216)	120.8(12)
C(B)-C(A)-P(1)	113.5(8)	C(114)-C(115)-C(116)	120.8(12)
C(222)-C(221)-C(226)	117.1(11)	C(122)-C(123)-C(124)	124.7(14)
C(222)-C(221)-P(2)	126.9(10)	C(24)-C(23)-C(22)	114.1(12)
C(226)-C(221)-P(2)	116.0(9)	C(24)-C(23)-C(13)	121.5(11)
C(25)-N(2)-C(21)	114.0(12)	C(22)-C(23)-C(13)	124.4(12)
C(111)-C(112)-C(113)	119.8(12)	C(224)-C(225)-C(226)	120.1(13)
C(115)-C(116)-C(111)	119.1(13)	C(123)-C(122)-C(121)	118.4(12)
C(126)-C(125)-C(124)	121.9(12)		

## Captions to Figures

Figure 1. *ORTEP*<sup>6</sup> view of the complex C38 H36 Cl3 N2 P2 Ru



## ***Supplementary material***

*Supplementary material list:*

Table 1s. Anisotropic displacement parameter

Table 2s. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters

Table 3s. Complete list of torsion angles

**Table 1s.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^* 2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ru	28(1)	29(1)	33(1)	1(1)	1(1)	1(1)
Cl(1)	34(2)	38(2)	38(2)	4(1)	-2(1)	2(1)
P(1)	30(1)	31(1)	34(1)	-2(1)	2(2)	-1(2)
Cl(2)	29(1)	44(2)	48(2)	-1(1)	6(1)	-4(1)
Cl(3)	36(2)	33(1)	39(2)	2(1)	-2(1)	5(1)
P(2)	25(1)	29(2)	37(2)	0(1)	-1(1)	-1(1)
N(1)	23(5)	21(4)	42(5)	0(4)	0(3)	1(3)
C(223)	55(8)	47(8)	30(6)	1(5)	2(5)	2(6)
C(B)	37(6)	34(7)	44(7)	3(5)	3(5)	13(5)
C(25)	58(11)	52(8)	46(7)	-9(6)	-8(7)	-10(7)
C(212)	50(8)	27(6)	37(6)	5(5)	-3(5)	3(5)
C(13)	32(6)	48(7)	28(6)	4(5)	10(5)	6(5)
C(D)	30(6)	30(6)	48(7)	6(5)	-4(5)	4(5)
C(214)	63(9)	24(6)	57(8)	-11(5)	-5(7)	10(6)
C(A)	31(6)	29(6)	43(6)	0(5)	4(5)	3(5)
C(221)	56(8)	14(5)	38(6)	0(4)	-1(5)	11(5)
N(2)	63(8)	45(7)	49(7)	3(5)	-1(6)	0(6)
C(112)	38(7)	35(7)	51(7)	4(5)	0(6)	-2(5)
C(116)	41(7)	30(6)	54(7)	-10(5)	3(6)	-4(5)
C(125)	51(8)	45(8)	42(7)	-4(5)	-5(6)	-1(6)
C(222)	37(6)	23(5)	51(7)	0(5)	4(5)	7(5)
C(11)	35(6)	40(7)	38(6)	3(5)	-3(5)	4(5)
C(216)	38(7)	17(5)	50(7)	-2(5)	-3(5)	4(5)
C(15)	46(8)	32(6)	34(6)	2(5)	3(5)	8(5)
C(24)	34(6)	45(7)	75(8)	-12(6)	7(8)	16(8)
C(14)	38(8)	36(6)	37(6)	-7(4)	0(5)	-3(5)
C(213)	45(7)	43(7)	37(6)	-5(5)	-8(5)	2(6)
C(224)	42(7)	47(7)	40(7)	2(5)	9(5)	4(6)
C(111)	31(6)	50(8)	37(6)	-3(5)	-2(5)	-5(5)
C(C)	39(7)	34(7)	53(7)	2(5)	0(6)	11(6)
C(12)	30(6)	34(6)	46(7)	-4(5)	0(5)	9(5)
C(124)	44(8)	37(7)	49(7)	-4(5)	-13(6)	-3(5)

---

C(113)	77(11)	44(8)	55(8)	10(7)	11(7)	-7(8)
C(211)	28(6)	27(6)	43(6)	2(5)	0(5)	2(5)
C(21)	46(8)	42(8)	51(7)	-6(6)	-1(6)	16(6)
C(114)	58(9)	15(6)	72(9)	-1(6)	10(7)	-4(6)
C(126)	49(9)	38(7)	40(7)	2(5)	-4(5)	-12(5)
C(226)	38(8)	52(8)	51(8)	-2(6)	11(5)	-3(5)
C(121)	38(6)	24(6)	41(6)	-4(4)	-5(5)	6(5)
C(22)	49(8)	42(7)	55(8)	5(6)	1(6)	14(6)
C(215)	61(8)	31(7)	49(7)	-6(5)	-12(6)	13(6)
C(115)	35(7)	22(6)	86(10)	-5(6)	6(7)	4(5)
C(123)	39(7)	85(12)	40(7)	-13(7)	-5(6)	-1(7)
C(23)	42(7)	43(7)	30(6)	-4(5)	3(5)	0(6)
C(225)	34(8)	56(8)	62(8)	9(6)	8(6)	0(6)
C(122)	35(7)	79(11)	53(8)	-16(7)	13(6)	10(7)

---

Table 2s. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

	x	y	z	U(eq)
H(223)	6014	4915	1679	53
H(2B)	7015	1873	3492	46
H(1B)	6026	2493	3860	46
H(25)	4220	9841	5611	63
H(212)	7860	5649	4416	46
H(2D)	8414	4483	3859	43
H(1D)	7205	3995	4203	43
H(214)	7192	8419	4278	58
H(2A)	5423	2099	2891	41
H(1A)	5971	3144	2861	41
H(112)	2764	2404	4320	50
H(116)	3179	1276	2906	50
H(125)	2796	2901	1469	55
H(222)	5006	4674	2488	44
H(11)	1425	5986	3886	45
H(216)	5251	6657	3296	42
H(15)	4901	5528	4744	45
H(24)	4587	8446	5227	62
H(14)	4512	6865	5204	44
H(213)	8315	7143	4708	50
H(224)	8527	5228	1616	52
H(1C)	8638	2901	3783	50
H(2C)	8221	3327	3237	50
H(12)	960	7343	4343	44
H(124)	247	2968	1544	52
H(113)	2100	922	4648	71
H(21)	69	9591	5480	56
H(114)	1938	-305	4105	58
H(126)	4282	2992	2188	51
H(226)	8803	5420	3159	56
H(22)	291	8256	5023	59
H(215)	5613	8144	3601	56
H(115)	2359	-129	3234	57

---

H(123)	-722	3105	2361	65
H(225)	9851	5593	2339	61
H(122)	667	3190	3080	67

---



Table 3s. Torsion angles [°]

N(1)-Ru-P(1)-C(A)	-168(2)	Cl(3)-Ru-P(2)-C(D)	-160.6(5)
Cl(3)-Ru-P(1)-C(A)	103.1(4)	Cl(1)-Ru-P(2)-C(D)	25.4(5)
Cl(1)-Ru-P(1)-C(A)	-72.3(4)	Cl(2)-Ru-P(2)-C(D)	76(2)
Cl(2)-Ru-P(1)-C(A)	-163.7(4)	N(1)-Ru-P(2)-C(221)	-122.1(5)
P(2)-Ru-P(1)-C(A)	14.3(4)	P(1)-Ru-P(2)-C(221)	57.6(4)
N(1)-Ru-P(1)-C(121)	70(2)	Cl(3)-Ru-P(2)-C(221)	-34.4(4)
Cl(3)-Ru-P(1)-C(121)	-19.6(5)	Cl(1)-Ru-P(2)-C(221)	151.6(4)
Cl(1)-Ru-P(1)-C(121)	165.0(5)	Cl(2)-Ru-P(2)-C(221)	-157.6(19)
Cl(2)-Ru-P(1)-C(121)	73.6(5)	N(1)-Ru-P(2)-C(211)	-5.0(5)
P(2)-Ru-P(1)-C(121)	-108.4(5)	P(1)-Ru-P(2)-C(211)	174.8(4)
N(1)-Ru-P(1)-C(111)	-48(2)	Cl(3)-Ru-P(2)-C(211)	82.7(4)
Cl(3)-Ru-P(1)-C(111)	-137.0(5)	Cl(1)-Ru-P(2)-C(211)	-91.3(4)
Cl(1)-Ru-P(1)-C(111)	47.5(5)	Cl(2)-Ru-P(2)-C(211)	-41(2)
Cl(2)-Ru-P(1)-C(111)	-43.9(5)	P(1)-Ru-N(1)-C(15)	126.6(18)
P(2)-Ru-P(1)-C(111)	134.2(5)	Cl(3)-Ru-N(1)-C(15)	-143.9(9)
N(1)-Ru-P(2)-C(D)	111.7(5)	Cl(1)-Ru-N(1)-C(15)	30.8(9)
P(1)-Ru-P(2)-C(D)	-68.5(5)	Cl(2)-Ru-N(1)-C(15)	122.6(9)
P(2)-Ru-N(1)-C(15)	-55.4(9)	C(D)-P(2)-C(221)-C(226)	-50.8(10)
P(1)-Ru-N(1)-C(11)	-50(2)	C(211)-P(2)-C(221)-C(226)	55.5(10)
Cl(3)-Ru-N(1)-C(11)	39.1(8)	Ru-P(2)-C(221)-C(226)	178.1(8)
Cl(1)-Ru-N(1)-C(11)	-146.2(8)	C(24)-C(25)-N(2)-C(21)	0(2)
Cl(2)-Ru-N(1)-C(11)	-54.3(8)	C(224)-C(223)-C(222)-C(221)	4.1(18)
P(2)-Ru-N(1)-C(11)	127.7(8)	C(226)-C(221)-C(222)-C(223)	-0.1(17)
C(221)-P(2)-C(D)-C(C)	-56.3(11)	P(2)-C(221)-C(222)-C(223)	-178.6(10)
C(211)-P(2)-C(D)-C(C)	-159.0(10)	C(15)-N(1)-C(11)-C(12)	4.8(16)
Ru-P(2)-C(D)-C(C)	80.3(10)	Ru-N(1)-C(11)-C(12)	-178.0(9)
C(C)-C(B)-C(A)-P(1)	-109.0(10)	C(11)-N(1)-C(15)-C(14)	-5.2(17)
C(121)-P(1)-C(A)-C(B)	-173.2(8)	Ru-N(1)-C(15)-C(14)	177.8(8)
C(111)-P(1)-C(A)-C(B)	-70.8(9)	N(2)-C(25)-C(24)-C(23)	2(2)
Ru-P(1)-C(A)-C(B)	58.9(9)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	3.1(17)
C(D)-P(2)-C(221)-C(222)	27.7(10)	C(23)-C(13)-C(14)-C(15)	-176.3(11)
C(211)-P(2)-C(221)-C(222)	-125.9(10)	N(1)-C(15)-C(14)-C(13)	1.2(18)
Ru-P(2)-C(221)-C(222)	-3.4(11)	C(211)-C(212)-C(213)-C(214)	1.3(19)

C(215)-C(214)-C(213)-C(212)	1(2)	C(A)-C(B)-C(C)-C(D)	79.7(14)
C(222)-C(223)-C(224)-C(225)	-7(2)	C(14)-C(13)-C(12)-C(11)	-3.4(18)
C(113)-C(112)-C(111)-C(116)	1(2)	C(23)-C(13)-C(12)-C(11)	176.0(11)
C(113)-C(112)-C(111)-P(1)	-174.3(11)	N(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.6(18)
C(115)-C(116)-C(111)-C(112)	1.8(19)	C(126)-C(125)-C(124)-C(123)	0(2)
C(115)-C(116)-C(111)-P(1)	177.1(10)	C(111)-C(112)-C(113)-C(114)	-1(2)
C(A)-P(1)-C(111)-C(112)	115.6(11)	C(213)-C(212)-C(211)-C(216)	-2.4(18)
C(121)-P(1)-C(111)-C(112)	-138.1(11)	C(213)-C(212)-C(211)-P(2)	-179.2(10)
Ru-P(1)-C(111)-C(112)	-12.9(13)	C(215)-C(216)-C(211)-C(212)	1.0(19)
C(A)-P(1)-C(111)-C(116)	-59.6(11)	C(215)-C(216)-C(211)-P(2)	178.0(10)
C(121)-P(1)-C(111)-C(116)	46.8(11)	C(D)-P(2)-C(211)-C(212)	-17.4(12)
Ru-P(1)-C(111)-C(116)	171.9(8)	C(221)-P(2)-C(211)-C(212)	-122.8(11)
P(2)-C(D)-C(C)-C(B)	-59.6(14)		
Ru-P(2)-C(211)-C(212)	105.7(10)	C(25)-C(24)-C(23)-C(22)	-0.3(19)
C(D)-P(2)-C(211)-C(216)	165.8(9)	C(25)-C(24)-C(23)-C(13)	178.2(12)
C(221)-P(2)-C(211)-C(216)	60.4(10)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-2.7(18)
Ru-P(2)-C(211)-C(216)	-71.1(10)	C(21)-C(22)-C(23)-C(13)	178.9(12)
C(25)-N(2)-C(21)-C(22)	-4(2)	C(14)-C(13)-C(23)-C(24)	31.3(17)
C(112)-C(113)-C(114)-C(115)	0(2)	C(12)-C(13)-C(23)-C(24)	-148.1(12)
C(124)-C(125)-C(126)-C(121)	0.6(19)	C(14)-C(13)-C(23)-C(22)	-150.4(13)
C(222)-C(221)-C(226)-C(225)	-1.6(18)	C(12)-C(13)-C(23)-C(22)	30.3(18)
P(2)-C(221)-C(226)-C(225)	177.1(10)	C(223)-C(224)-C(225)-C(226)	5(2)
C(125)-C(126)-C(121)-C(122)	-0.5(18)	C(221)-C(226)-C(225)-C(224)	-1(2)
C(125)-C(126)-C(121)-P(1)	175.0(9)	C(124)-C(123)-C(122)-C(121)	0(3)
C(A)-P(1)-C(121)-C(126)	-12.2(12)	C(126)-C(121)-C(122)-C(123)	0(2)
C(111)-P(1)-C(121)-C(126)	-114.8(10)	P(1)-C(121)-C(122)-C(123)	-175.4(12)
Ru-P(1)-C(121)-C(126)	117.2(9)		
C(A)-P(1)-C(121)-C(122)	163.3(10)		
C(111)-P(1)-C(121)-C(122)	60.7(11)		
Ru-P(1)-C(121)-C(122)	-67.3(11)		
N(2)-C(21)-C(22)-C(23)	5(2)		
C(213)-C(214)-C(215)-C(216)	-3(2)		
C(211)-C(216)-C(215)-C(214)	2(2)		
C(113)-C(114)-C(115)-C(116)	3(2)		
C(111)-C(116)-C(115)-C(114)	-4(2)		
C(125)-C(124)-C(123)-C(122)	0(2)		

4- Complexo  $[RuCl_2(DMSO)_2(im)_2]$ 

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Empirical formula	$[C_{10}H_{20}N_4O_2Cl_2S_2Ru].H_2O.CH_2Cl_2$	
Formula weight	567.33	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71070 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 8.4610(3)$ Å	$\alpha = 98.015(1)^\circ$
	$b = 9.6890(3)$ Å	$\beta = 90.674(1)^\circ$
	$c = 13.3840(5)$ Å	$\gamma = 94.353(2)^\circ$
Volume	1083.07(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.740 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.428 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	572	
Crystal size	0.26 x 0.14 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.13 to 25.0°	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -15 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	9106	
Independent reflections	3818 [R(int) = 0.0570]	
Completeness to theta = 25.0°	99.7 %	
Absorption correction	Multiscan	
Max. and min. transmission	0.851 and 0.663	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Computing <sup>a</sup>	COLLECT <sup>2</sup> , HKL Denzo and Scalepack <sup>3</sup> SHELXS-97 <sup>4</sup> , SHELXL-97 <sup>5</sup>	
Data / parameters	3818/ 230	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.150	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.1085	
R indices (all data)	R1 = 0.0524, wR2 = 0.1337	
Largest diff. peak and hole	0.629 and -1.542 e.Å <sup>-3</sup>	

<sup>a</sup> Data collection, data processing, structure solution and structure refinement respectively.

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

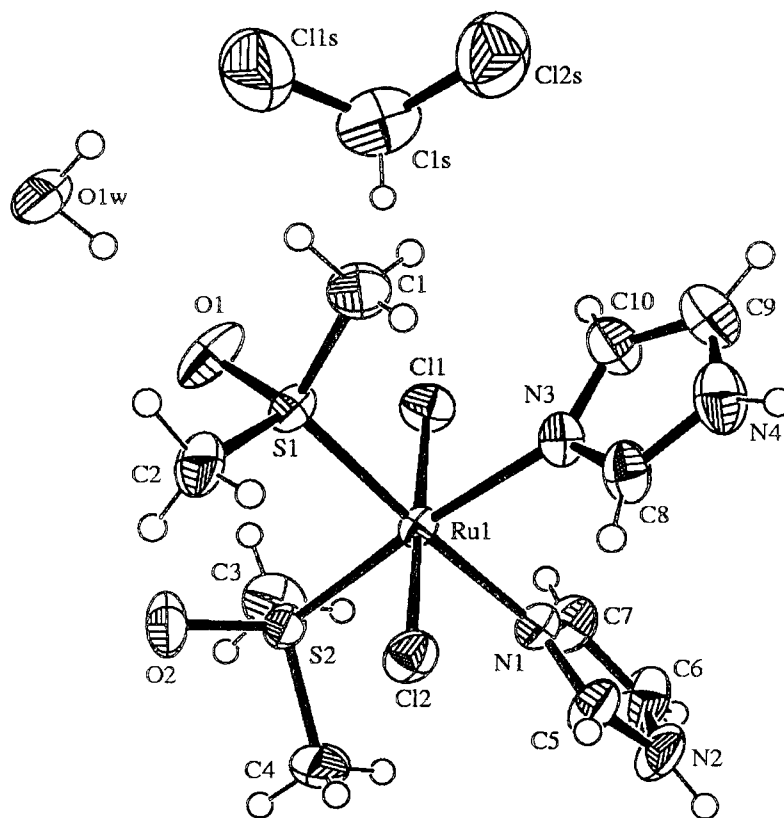
	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	6627(1)	3067(1)	2036(1)	24(1)
Cl(1)	7986(1)	3644(1)	3646(1)	40(1)
Cl(2)	5221(1)	2503(1)	428(1)	38(1)
S(1)	7794(1)	5045(1)	1581(1)	31(1)
S(2)	8560(1)	1786(1)	1368(1)	32(1)
O(1)	9463(4)	5462(4)	1928(3)	55(1)
O(2)	9579(4)	2309(4)	582(3)	52(1)
N(1)	5473(4)	1257(4)	2531(3)	33(1)
N(2)	3796(5)	-578(4)	2548(4)	50(1)
N(3)	4650(4)	4117(4)	2662(3)	33(1)
N(4)	2253(5)	4806(5)	2829(4)	53(1)
C(1)	6741(7)	6542(5)	1982(5)	58(2)
C(2)	7787(6)	5145(5)	265(4)	45(1)
C(3)	9894(6)	1285(6)	2280(4)	55(2)
C(4)	7774(7)	82(5)	827(4)	53(1)
C(5)	4250(6)	492(5)	2068(4)	45(1)
C(6)	4775(7)	-530(6)	3351(5)	57(2)
C(7)	5811(6)	606(5)	3348(4)	47(1)
C(8)	3233(5)	4088(5)	2221(4)	42(1)
C(9)	3070(7)	5336(6)	3703(5)	56(1)
C(10)	4534(6)	4881(5)	3589(4)	47(1)
C(1S)	9112(8)	7302(7)	4717(6)	79(2)
Cl(1S)	10257(4)	8368(3)	4035(2)	130(1)
Cl(2S)	7424(2)	8039(2)	5196(2)	99(1)
O(1W)	11163(5)	7915(4)	1518(3)	62(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Ru(1)-N(1)	2.132(4)	N(1)-C(5)	1.321(6)
Ru(1)-N(3)	2.142(4)	N(1)-C(7)	1.374(6)
Ru(1)-S(2)	2.247(1)	N(2)-C(5)	1.329(6)
Ru(1)-S(1)	2.252(1)	N(2)-C(6)	1.342(7)
Ru(1)-Cl(1)	2.405(1)	N(3)-C(8)	1.327(6)
Ru(1)-Cl(2)	2.421(1)	N(3)-C(10)	1.362(6)
S(1)-O(1)	1.490(3)	N(4)-C(8)	1.334(7)
S(1)-C(2)	1.778(5)	N(4)-C(9)	1.367(8)
S(1)-C(1)	1.782(5)	C(6)-C(7)	1.355(7)
S(2)-O(2)	1.487(4)	C(9)-C(10)	1.350(7)
S(2)-C(4)	1.783(5)	C(1S)-Cl(1S)	1.724(8)
S(2)-C(3)	1.793(5)	C(1S)-Cl(2S)	1.735(8)
N(1)-Ru(1)-N(3)	85.11(14)	O(2)-S(2)-C(4)	105.4(3)
N(1)-Ru(1)-S(2)	90.2(1)	O(2)-S(2)-C(3)	105.8(3)
N(3)-Ru(1)-S(2)	174.9(1)	C(4)-S(2)-C(3)	98.4(3)
N(1)-Ru(1)-S(1)	177.1(1)	O(2)-S(2)-Ru(1)	119.61(14)
N(3)-Ru(1)-S(1)	92.4(1)	C(4)-S(2)-Ru(1)	110.86(18)
S(2)-Ru(1)-S(1)	92.38(4)	C(3)-S(2)-Ru(1)	114.4(2)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	89.9(1)	C(5)-N(1)-C(7)	104.9(4)
N(3)-Ru(1)-Cl(1)	89.0(1)	C(5)-N(1)-Ru(1)	125.3(3)
S(2)-Ru(1)-Cl(1)	93.04(4)	C(7)-N(1)-Ru(1)	129.9(3)
S(1)-Ru(1)-Cl(1)	88.51(4)	C(5)-N(2)-C(6)	107.6(4)
N(1)-Ru(1)-Cl(2)	90.0(1)	C(8)-N(3)-C(10)	105.6(4)
N(3)-Ru(1)-Cl(2)	90.1(1)	C(8)-N(3)-Ru(1)	125.7(3)
S(2)-Ru(1)-Cl(2)	87.88(4)	C(10)-N(3)-Ru(1)	128.6(3)
S(1)-Ru(1)-Cl(2)	91.57(4)	C(8)-N(4)-C(9)	108.1(4)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	179.07(4)	N(1)-C(5)-N(2)	111.6(5)
O(1)-S(1)-C(2)	104.7(2)	N(2)-C(6)-C(7)	106.8(5)
O(1)-S(1)-C(1)	104.8(3)	C(6)-C(7)-N(1)	109.1(5)
C(2)-S(1)-C(1)	98.4(3)	N(3)-C(8)-N(4)	110.5(5)
O(1)-S(1)-Ru(1)	117.81(14)	C(10)-C(9)-N(4)	105.5(5)
C(2)-S(1)-Ru(1)	115.87(17)	C(9)-C(10)-N(3)	110.3(5)
C(1)-S(1)-Ru(1)	112.9(2)	Cl(1S)-C(1S)-Cl(2S)	113.6(4)

## Captions to Figures

Figure 1. *ORTEP*<sup>6</sup> view of the complex  $[C_{10}H_{20}N_4O_2Cl_2S_2Ru].H_2O.CH_2Cl_2$ , showing the atoms labeling and the 30% probability ellipsoids.



## **Supplementary material**

*Supplementary material list:*

Table 1s. Anisotropic displacement parameters.

Table 2s. Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters.

Table 3s. Complete list of torsion angles.

**Table 1s.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Ru(1)	21(1)	25(1)	28(1)	5(1)	-1(1)	-1(1)
Cl(1)	41(1)	45(1)	33(1)	2(1)	-11(1)	5(1)
Cl(2)	36(1)	44(1)	33(1)	6(1)	-7(1)	-4(1)
S(1)	26(1)	26(1)	41(1)	10(1)	-3(1)	-2(1)
S(2)	28(1)	28(1)	39(1)	7(1)	5(1)	2(1)
O(1)	37(2)	49(2)	81(3)	32(2)	-23(2)	-17(2)
O(2)	45(2)	52(2)	65(2)	22(2)	29(2)	9(2)
N(1)	31(2)	32(2)	36(2)	8(2)	0(2)	-1(2)
N(2)	45(2)	37(2)	68(3)	16(2)	11(2)	-14(2)
N(3)	29(2)	40(2)	32(2)	10(2)	2(2)	5(2)
N(4)	33(2)	66(3)	63(3)	17(2)	7(2)	17(2)
C(1)	68(4)	29(3)	80(4)	12(3)	19(3)	11(3)
C(2)	47(3)	45(3)	45(3)	21(2)	11(2)	-3(2)
C(3)	45(3)	61(3)	64(4)	11(3)	-11(3)	24(3)
C(4)	54(3)	30(3)	70(4)	-10(2)	9(3)	5(2)
C(5)	39(3)	46(3)	49(3)	14(2)	0(2)	-13(2)
C(6)	55(3)	46(3)	76(4)	35(3)	11(3)	-2(3)
C(7)	49(3)	47(3)	49(3)	19(2)	-1(3)	-1(2)
C(8)	28(2)	55(3)	44(3)	9(2)	5(2)	8(2)
C(9)	54(3)	61(3)	54(4)	2(3)	13(3)	20(3)
C(10)	42(3)	56(3)	43(3)	1(2)	6(2)	12(2)
C(1S)	80(5)	65(4)	94(6)	17(4)	-33(4)	9(4)
Cl(1S)	163(2)	91(2)	142(2)	22(2)	78(2)	13(2)
Cl(2S)	75(1)	102(2)	123(2)	22(1)	4(1)	9(1)
O(1W)	75(3)	44(2)	64(3)	6(2)	11(2)	-22(2)



Table 2s. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	3016	-1190	2376	60
H(4)	1278	4916	2695	63
H(1A)	6626	6643	2700	87
H(1B)	5711	6429	1658	87
H(1C)	7317	7360	1803	87
H(2A)	8256	6042	153	67
H(2B)	6716	5022	5	67
H(2C)	8387	4424	-73	67
H(3A)	10592	641	1947	83
H(3B)	9298	846	2772	83
H(3C)	10506	2100	2610	83
H(4A)	6948	161	345	80
H(4B)	7349	-413	1349	80
H(4C)	8602	-418	495	80
H(5)	3766	679	1479	54
H(6)	4746	-1156	3819	68
H(7)	6622	898	3823	57
H(8)	2961	3630	1577	50
H(9)	2695	5893	4259	67
H(10)	5348	5063	4074	56
H(1S1)	9749	7081	5272	95
H(1S2)	8797	6432	4286	95
H(11W)	10540	7136	1689	93
H(12W)	10257	8590	1661	93

**Table 3s.** Complete list of torsion angles [°].

N(1)-Ru(1)-S(1)-O(1)	95.0(19)	N(1)-Ru(1)-N(3)-C(10)	96.2(4)
N(3)-Ru(1)-S(1)-O(1)	126.5(2)	S(2)-Ru(1)-N(3)-C(10)	119.3(10)
S(2)-Ru(1)-S(1)-O(1)	-55.4(2)	S(1)-Ru(1)-N(3)-C(10)	-82.3(4)
Cl(1)-Ru(1)-S(1)-O(1)	37.5(2)	Cl(1)-Ru(1)-N(3)-C(10)	6.2(4)
Cl(2)-Ru(1)-S(1)-O(1)	-143.4(2)	Cl(2)-Ru(1)-N(3)-C(10)	-173.9(4)
N(1)-Ru(1)-S(1)-C(2)	-139.9(19)	C(7)-N(1)-C(5)-N(2)	0.7(6)
N(3)-Ru(1)-S(1)-C(2)	-108.4(2)	Ru(1)-N(1)-C(5)-N(2)	179.4(3)
S(2)-Ru(1)-S(1)-C(2)	69.7(2)	C(6)-N(2)-C(5)-N(1)	-1.0(7)
Cl(1)-Ru(1)-S(1)-C(2)	162.7(2)	C(5)-N(2)-C(6)-C(7)	0.9(7)
Cl(2)-Ru(1)-S(1)-C(2)	-18.3(2)	N(2)-C(6)-C(7)-N(1)	-0.4(7)
N(1)-Ru(1)-S(1)-C(1)	-27.5(19)	C(5)-N(1)-C(7)-C(6)	-0.2(6)
N(3)-Ru(1)-S(1)-C(1)	4.0(3)	Ru(1)-N(1)-C(7)-C(6)	-178.7(4)
S(2)-Ru(1)-S(1)-C(1)	-177.9(2)	C(10)-N(3)-C(8)-N(4)	0.5(6)
Cl(1)-Ru(1)-S(1)-C(1)	-85.0(2)	Ru(1)-N(3)-C(8)-N(4)	177.5(3)
Cl(2)-Ru(1)-S(1)-C(1)	94.1(2)	C(9)-N(4)-C(8)-N(3)	0.4(6)
N(1)-Ru(1)-S(2)-O(2)	160.2(2)	C(8)-N(4)-C(9)-C(10)	-1.2(6)
N(3)-Ru(1)-S(2)-O(2)	137.1(11)	N(4)-C(9)-C(10)-N(3)	1.5(7)
S(1)-Ru(1)-S(2)-O(2)	-21.3(2)	C(8)-N(3)-C(10)-C(9)	-1.2(6)
Cl(1)-Ru(1)-S(2)-O(2)	-109.90(19)	Ru(1)-N(3)-C(10)-C(9)	-178.2(4)
Cl(2)-Ru(1)-S(2)-O(2)	70.22(19)		
N(1)-Ru(1)-S(2)-C(4)	37.2(2)		
N(3)-Ru(1)-S(2)-C(4)	14.1(11)		
S(1)-Ru(1)-S(2)-C(4)	-144.2(2)		
Cl(1)-Ru(1)-S(2)-C(4)	127.1(2)		
Cl(2)-Ru(1)-S(2)-C(4)	-52.7(2)		
N(1)-Ru(1)-S(2)-C(3)	-72.9(2)		
N(3)-Ru(1)-S(2)-C(3)	-96.0(11)		
S(1)-Ru(1)-S(2)-C(3)	105.7(2)		
Cl(1)-Ru(1)-S(2)-C(3)	17.0(2)		
Cl(2)-Ru(1)-S(2)-C(3)	-162.9(2)		
N(3)-Ru(1)-N(1)-C(5)	78.1(4)		
S(2)-Ru(1)-N(1)-C(5)	-99.9(4)		
S(1)-Ru(1)-N(1)-C(5)	109.7(18)		
Cl(1)-Ru(1)-N(1)-C(5)	167.0(4)		
Cl(2)-Ru(1)-N(1)-C(5)	-12.0(4)		
N(3)-Ru(1)-N(1)-C(7)	-103.6(4)		
S(2)-Ru(1)-N(1)-C(7)	78.4(4)		
S(1)-Ru(1)-N(1)-C(7)	-72(2)		
Cl(1)-Ru(1)-N(1)-C(7)	-14.7(4)		
Cl(2)-Ru(1)-N(1)-C(7)	166.3(4)		
N(1)-Ru(1)-N(3)-C(8)	-80.2(4)		
S(2)-Ru(1)-N(3)-C(8)	-57.0(13)		
S(1)-Ru(1)-N(3)-C(8)	101.3(4)		
Cl(1)-Ru(1)-N(3)-C(8)	-170.2(4)		
Cl(2)-Ru(1)-N(3)-C(8)	9.7(4)		

## Referências

1. Blessing, R.H., *Acta. Cryst.* v. A51, pp. 33-38, 1995.
2. Enraf-Nonius. *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands, 1997-2000.
3. Otwinowski, Z. and Minor, W, *HKL Denzo and Scalepack*. In *Methods in Enzymology*, 276, edited by C.W. Carter, Jr. & R.M. Sweet, New York: Academic Press, pp. 307-326, 1997.
4. Sheldrick, G.M. *SHELXS-97*. Program for Crystal Structure Resolution. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
5. Sheldrick, G.M. *SHELXL-97*. Program for Crystal Structures Analysis. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.
6. Farrugia, L. J. 1997 *ORTEP3* for Windows. *J. Appl. Cryst.* v.30, p.565, 1997.