



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

"ESTUDO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS DE
trans-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O e
trans-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O".

Ivy Calandreli

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e
Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte
das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2005



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

"ESTUDO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS DE
trans-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂· $\frac{1}{2}$ H₂O e
trans-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O".

Ivy Calandreli

Prof. Dr Elia Tfouni

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia, Ciências e
Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte
das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP

2005

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS

LISTAS DE TABELAS

ABREVIATURAS

RESUMO

ABSTRACT

I – INTRODUÇÃO	1
I – 1. ÓXIDO NÍTRICO: A MOLÉCULA	1
I – 2. O NO LIGADO A METAIS DE TRANSIÇÃO	3
I – 3. O NO LIGADO AO RUTÊNIO	4
II – OBJETIVO	8
III - PARTE EXPERIMENTAL	9
III – 1. REAGENTES E SOLVENTES	9
III – 2. AMÁLGAMA DE ZINCO	10
III – 3. SOLUÇÃO DE CRÔMIO(III)	11
III – 4. LINHA DE ARGÔNIO	11
III – 5. CLORETO DE TETRABUTILAMÔNIO	12
III – 6. SÍNTESE DOS COMPLEXOS	13
III – 6. 1. cis-[RuCl ₂ (DMSO) ₄]	14
III – 6. 2. trans-[RuCl ₂ (py) ₄]	14
III – 6. 3. trans-[Ru(NO) ₂ (py) ₄]	14
III – 6. 4. trans-[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ ·½H ₂ O	15
III – 6. 5. trans-[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O	15
III – 6. 6. trans-[RuCl(acn)(py) ₄]PF ₆	15
III – 2. EQUIPAMENTOS E MÉTODOS UTILIZADOS	16
IV - PARTE COMPUTACIONAL	20
V – RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
V – 1. SÍNTESES	21
V – 2. ANÁLISE ELEMENTAR	23
V – 3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, ¹ H RMN.	24
V – 4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NAS REGIÕES DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL	31
V – 5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO E ESTUDO TEÓRICO.	38
V – 6. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	48
V – 6.1. Comportamento eletroquímico em meio não-aquoso	48

V – 6.2. Comportamento eletroquímico em meio aquoso	58
V – 7. REATIVIDADE DO NO COORDENADO.	63
VI – CONCLUSÃO	70
VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1**– Diagrama de orbital molecular do NO. **2**
- Figura 2** – (a) Geometria linear e (b) geometria angular. **3**
- Figura 3** – Estruturas dos compostos: (A) *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ e (B) *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺. **24**
- Figura 4** – Espectro ¹H RMN para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O 2,4 · 10⁻² mol.L⁻¹ em acetona-d₆. **25**
- Figura 5** – Espectro ¹H RMN expandido para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O 2,4 · 10⁻² mol.L⁻¹ em acetona-d₆. **26**
- Figura 6** – Espectro ¹H RMN para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O 1,7 · 10⁻² mol.L⁻¹ em D₂O. **26**
- Figura 7** – Espectro ¹H RMN expandido para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](Cl)₂·3H₂O 1,7 · 10⁻² mol.L⁻¹ em D₂O. **27**
- Figura 8** – Espectro ¹H RMN para o complexo *trans*-[RuCl(acn)(py)₄](PF₆)₂ 1,3 · 10⁻² mol.L⁻¹ em acetonitrila-d₃. **27**
- Figura 9** – Espectro ¹H RMN para o complexo *trans*-[RuCl(acn)(py)₄](PF₆)₂ 1,3 · 10⁻² mol.L⁻¹ em acetonitrila-d₃. **28**
- Figura 10** - Espectro do composto *trans*-[RuCl₂(py)₄] em solução de acetonitrila a 4,9.10⁻⁵ mol.L⁻¹. **32**
- Figura 11** - Espectro do composto *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ em solução de acetonitrila a 4,9.10⁻⁵ mol.L⁻¹. **33**
- Figura 12** - Espectro do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O em solução de acetonitrila a 3,5.10⁻⁵ mol.L⁻¹ no espectro A e 9,4.10⁻⁴ mol.L⁻¹ no espectro B. **34**
- Figura 13** - Espectro do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O em solução aquosa a 4,3.10⁻⁵ mol.L⁻¹ no espectro A e 1,6.10⁻³ mol.L⁻¹ no espectro B. **35**
- Figura 14** – Intervalos típicos de freqüências de estiramento na região do infravermelho para complexos metálicos nitrosilos. **38**
- Figura 15** – Espectros de infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O (preto) e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O (vermelho) em emulsão de nujol. **40**

- Figura 16** – Espectro de infravermelho expandido do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ em emulsão de nujol. 40
- Figura 17** – Espectro de infravermelho expandido do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em emulsão de nujol. 41
- Figura 18** – Espectro de infravermelho do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em água. 41
- Figura 19** – Espectros de infravermelho do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ em acetonitrila. 42
- Figura 20** - Ciclo voltamograma do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{N}(\text{n-C}_2\text{H}_5)_4]\text{PF}_6$); $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de +1,0 V a -1,2 V. 48
- Figura 21** – Ciclo voltamograma da 1ª e 5ª varredura do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{N}(\text{n-C}_2\text{H}_5)_4]\text{PF}_6$); $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de -1,2 V a +1,6 V. 49
- Figura 22** – Polarogramas de pulso diferencial do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ $[\text{N}(\text{n-C}_2\text{H}_5)_4]\text{PF}_6$); $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de +1,0 V a -1,2 V. 50
- Figura 23** - Alteração em função do tempo (até 4 min) do perfil espectral do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{PF}_6$ em acetonitrila após eletrólise em -0,1 V *vs* Ag/AgCL, $[\text{Ru}] = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. 52
- Figura 24** - Alteração em função do tempo (a partir de 4 min) do perfil espectral do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{PF}_6$ em acetonitrila após eletrólise em -0,1 V *vs* Ag/AgCL, $[\text{Ru}] = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. 53
- Figura 25** - Espectro do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]\text{PF}_6$ (em vermelho) sobreposto ao espectro obtido após a redução do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (em preto). 55
- Figura 26** - Alteração da polarografia diferencial de pulso em função do tempo do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{PF}_6$ em acetonitrila após eletrólise em -0,1 V *vs* Ag/AgCL; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Em pontilhado está apresentada a polarografia de pulso diferencial do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]\text{PF}_6$. 56

- Figura 27** - Alteração em função do tempo do perfil espectral do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O, a 10⁻³ mol. L⁻¹ em solução 0,1 mol.L⁻¹ de [N(C₂H₅)₄]PF₆ em acetonitrila após eletrólise em -0,1 V *vs* Ag⁰. **57**
- Figura 28** - Ciclo voltamograma da 1^a e 2^a varredura do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a 10⁻³ mol.L⁻¹ em KCl/HCl (pH = 0,98, μ = 0,2 mol.L⁻¹); v = 100 mV.s⁻¹; T = 25 °C; intervalo de +0,80 V a -0,80 V utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. **59**
- Figura 29** - Ciclo voltamograma da 1^a e 2^a varredura do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a 10⁻³ mol.L⁻¹ em KCl/HCl (pH = 1, μ = 0,2 mol.L⁻¹); v = 10 mV.s⁻¹; T = 25 °C; intervalo de +0,80 V a -0,40 V, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. **60**
- Figura 30** - Ciclo voltamograma da 1^a e 2^a varredura do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a 10⁻³ mol.L⁻¹ em KCl/HCl (pH = 0,98, μ = 0,2 mol.L⁻¹); v = 100 mV.s⁻¹; T = 25 °C; intervalo de +0,80 V a -0,10 V utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar. **61**
- Figura 31** - Espectros eletrônico em função do pH: (A) [*trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O]_{aq} = 1,1.10⁻⁴ mol.L⁻¹; (B) *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄], solução de (A) após adição de uma gota de solução de NaOH 6 mol.L⁻¹; (C), solução de (B) após adição de duas gotas de HCl concentrado. **64**
- Figura 32** - Espectros eletrônico em função do pH: (A) [*trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O]_{aq} = 2,0.10⁻³ mol.L⁻¹; (B), solução de (A) reacidificada após a adição de OH⁻. **65**
- Figura 33** - Espectros na região do UV-vis, em função do pH, do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O. [complexo]_{inicial} = 1,1.10⁻⁴ mol.L⁻¹. Valores de pH : 8,0; 9,5; 11,3; 11,8; 12,0; 12,2; 12,4; 12,6; 12,8. **66**
- Figura 34** - Dependência da absorção na região do UV-vis do complexo *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] com o pH. **67**
- Figura 35** - Variação do inverso do quadrado da concentração de OH⁻ em função do inverso da absorbância do complexo *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄]. **68**

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 – Características do NO ⁺ , NO e NO ⁻ .	3
Tabela 2 – Reagentes e solventes.	9
Tabela 3 - Concentrações de NaOH e KCl nas amostras do composto <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O, [Ru] = 1.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ , volume final = 5 mL.	18
Tabela 4 - Dados obtidos da análise elementar para os compostos <i>trans</i> -[RuCl(NO) ₂ (py) ₄](PF ₆) ₂ ·½ H ₂ O e <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O.	23
Tabela 5 - Dados obtidos dos espectros de ¹ H RMN.	25
Tabela 6 - Dados espectroscópicos dos compostos sintetizados.	31
Tabela 7 – Atribuição das bandas na região do infravermelho para o complexo <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ ·½H ₂ O e <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O em nujol.	39
Tabela 8 – ν _{NO} em vários meios dos compostos <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ ·½H ₂ O e <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O.	39
Tabela 9 – Valores de comprimentos, ângulos de ligação e frequências do composto <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₅ (NO)] ³⁺ obtidos por cálculos teóricos usando B3LYP/3-21G e dados experimentais.	45
Tabela 10 – Valores de comprimentos, ângulos de ligação e de frequências do composto <i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄] ⁺² obtidos teoricamente e experimentalmente.	46

I – INTRODUÇÃO

Por muito tempo o óxido nítrico (NO) foi conhecido como um gás tóxico, um perigoso produto da oxidação da amônia e da combustão incompleta da gasolina em veículos automotores¹. Entretanto, na década de 1980, o NO foi descoberto como um dos mais importantes reguladores fisiológicos, participando no controle da pressão sanguínea, neurotransmissão, no sistema imunológico, nas atividades do cérebro, fígado, pâncreas, útero e pulmões, dentre outras²⁻⁶. Possivelmente, a descoberta do envolvimento do NO em atividades fisiológicas é uma das maiores surpresas na química biológica dos tempos modernos e certamente uma das mais significantes na química de coordenação, já que em condições biorregulatórias, a maioria das reações do NO são com metaloproteínas contendo ferro^{3,7}.

Embora o NO exerça funções importantes em mecanismos biológicos, o excesso ou falta desta molécula no organismo desenvolve muitas doenças, entre elas: doenças cardiovasculares, aneurisma cerebral, diabetes, mal de Alzheimer, impotência, úlcera gastrointestinal e artrites³. Isto posto, a busca de novos medicamentos que podem atuar como biocarregadores ou liberadores de NO tem despertado grande interesse pela química do NO e seus derivados, tais como complexos metálicos com óxido nítrico, que podem atuar como bons doadores ou captadores de NO⁷⁻³⁴.

I – 1. Óxido Nítrico: a molécula

O NO é um gás incolor à temperatura ambiente, neutro, monomérico, ligeiramente solúvel em água e muito solúvel em solventes apolares^{3,34}. Devido à sua solubilidade, este composto tende a se difundir facilmente do meio aquoso para o orgânico, como deve ser o seu comportamento nos sistemas vivos, fluindo das membranas biológicas ao interior hidrofóbico das proteínas. Ele possui configuração

eletrônica $(\sigma_{2s})^2; (\sigma_{2s}^*)^2; (\sigma_{2p})^2; (\pi_{2p})^4; (\pi_{2p})^1$, sendo, portanto, uma espécie paramagnética³⁴. O diagrama dos orbitais moleculares para esta molécula está apresentada na Figura 1:

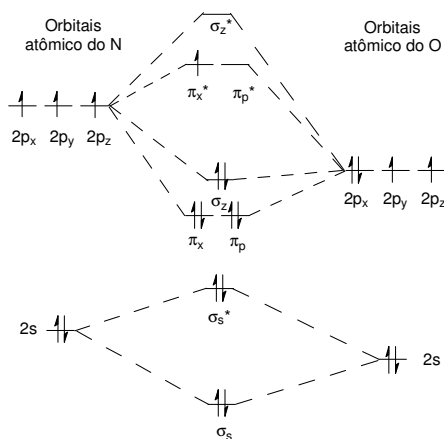


Figura 1– Diagrama de orbital molecular do NO.

O NO possui um elétron desemparelhado que ocupa um orbital de caráter antiligante. É este elétron que imprime as características particulares do NO. A natureza radicalar do NO é evidenciada por suas habilidades de reagir com outras espécies que possuem elétrons desemparelhados como o O_2 , o superóxido (O_2^-) e outros radicais³.

As reações mais simples do NO são aquelas que envolvem a remoção do elétron do orbital π^* (oxidação) ou a adição de um elétron a este orbital (redução)³.

O potencial de ionização do NO é de 9,26 eV, e a oxidação do NO para o NO^+ (cátion nitrosônio) é facilmente realizada por uma variedade de métodos. Esses métodos incluem fotoionização, oxidação eletroquímica ou reação com receptores de elétrons durante a formação de complexos de transferência de carga. Como esperado, a remoção do elétron desemparelhado no orbital π^* resulta no fortalecimento da ligação N-O (Tabela 1).³

Tabela 1 – Características do NO⁺, NO e NO⁻.

	NO ⁺	NO	NO ⁻
Distância (Å) N-O	1,06	1,15	1,26
Ordem de Ligação	3	2,5	2
ν_{NO} (cm⁻¹)	2377	1875	1470

O NO tem uma baixa afinidade eletrônica (0,024 eV). A aceitação de um elétron gera o íon NO⁻, conhecido também como íon nitróxido. A adição deste elétron no orbital π^* resulta no enfraquecimento da ligação N-O (Tabela 1).³⁴

I – 2. O NO ligado a metais de transição

O óxido nítrico é capaz de servir como ligante para uma variedade de metais de transição, entre eles: ferro, cobalto, cobre, rutênio, crômio, entre outros^{1,7,34}. A princípio, a molécula de NO poderia se ligar ao centro metálico via o N ou O. Na prática, entretanto, a ligação do NO ao centro metálico é dominada pela forma nitrosilo (ligação do NO via nitrogênio).

A geometria da ligação M-N-O pode ser linear ou angular (Figura 2).³

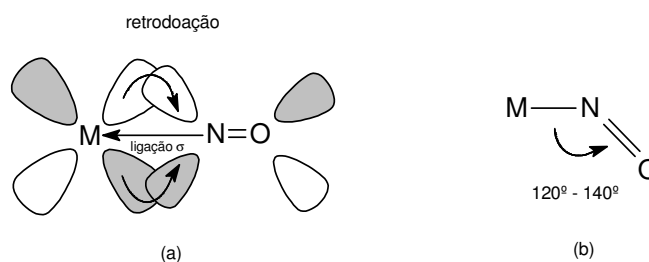


Figura 2 – (a) Geometria linear e (b) geometria angular.

A geometria linear é a forma mais comum de ligação para M-NO e nessa situação, a interação da ligação entre o metal e o NO consiste em: doação σ do NO para o metal e retrodoação π dos orbitais d ocupados de simetria apropriada do metal para o orbital π^* do NO. Neste caso, o NO

é visto como doador de um elétron para o metal antes de se ligar a ele e, portanto, é formalmente NO^+ . Na geometria angular, o metal primeiro doa um elétron para o NO formando o NO^- e então se liga ao metal.³

O íon nitrosônio (NO^+) é isoeletrônico com o monóxido de carbono (CO), portanto, muitos metais que formam complexos carbonila são também capazes de formar complexos nitrosilos isoeletrônicos e isoestruturais. Entretanto, como o NO é mais eletronegativo que o CO, ele é um melhor receptor de elétrons que o CO, podendo formar mais eficientemente a retrodoação com os orbitais d ocupados dos metais. A retrodoação é a maior responsável pelo menor comprimento de ligação entre o metal e o nitrogênio do NO, quando comparado com o comprimento de ligação entre o metal e o carbono do CO. Por isso que, em geral, a ligação M-NO é mais forte que a ligação M-CO.¹

Compostos coordenados contendo o centro metálico na configuração d^5 ou d^6 de baixo spin e em baixo estado de oxidação combinam facilmente com o óxido nítrico. Ferro, rutênio, e ósmio, os quais pertencem à mesma família na tabela periódica, são bons candidatos como modelo para carregar NO.³⁵ Espera-se que os compostos de rutênio sejam melhores carregadores de NO por serem menos tóxicos que os compostos análogos de ósmio e por oferecerem vantagens em suas sínteses, quando comparados aos compostos de ferro.^{35,36}

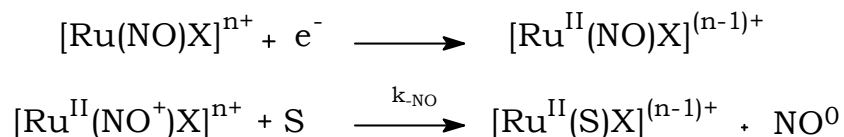
I – 3. O NO ligado ao rutênio

O rutênio é o elemento que mais forma complexos nitrosilo. Estes compostos têm como característica uma estereoquímica octaédrica e estabilidade na ligação Ru-NO, deslocando o potencial dos processos redox do centro metálico ($\text{Ru}^{\text{II/III}}$) para potenciais muito altos^{37,38}.

A habilidade dos complexos de rutênio com o ligante nitrosilo de atuar como captadores ou liberadores de NO, e de atuar como fármacos

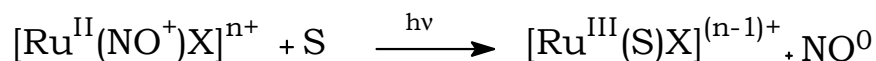
no tratamento de hipertensão arterial, tem despertado muito interesse nos estudos de suas propriedades. Os potenciais de oxirredução do par $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ nesses complexos sem o ligante nitrosilo e do par $\text{NO}^{+/0}$, nos complexos com NO, são biologicamente acessíveis. Estes complexos também podem apresentar fotorreatividade e liberar NO quando ativados por fótons de energia apropriados, contribuindo de maneira significativa para a extensão do uso de Terapia Fotodinâmica.

Tendo em vista do conhecimento das propriedades de complexos nitrosilos de rutênio, uma série de compostos foram desenvolvidos e estudados, como por exemplo: *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{L}]^{3+}$ (L = NH_3 , H_2O , N-imidazol, L-histidina, 4-picolina, piridina, isonicotinamida, nicotinamida, pirazina, C-imidazol, trietilfosfito)¹⁷, *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{mac})]^{n+}$ (mac = cyclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano) e 1-(3-propilamônio)cyclam)¹⁶; *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{L}(\text{bpy})]^{2+}$ (L = Cl-, piridina, 4-acetilpiridina, 4-picolina)³⁹; *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{DMSO})]^{2+}$;³⁴ *trans*- $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{L})(\text{NO})]^{2+}$ [L = Cl-, H_2O]^{40,41}; *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{dimetilglyoximato})_2\text{Cl}]$ ^{42,43}; *cis*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{L})(\text{imcyclen})]^{n+}$ (L = Cl-, H_2O , OH-; imcyclen = 1,4,7,10-tetraazaciclododeceno)²⁴. Uma série de estudos espectroscópico (Raio-X, infravermelho, RMN ^1H e ^{13}C , EPR, UV-visível) e dados eletroquímicos (voltametria cíclica, polarografia de pulso diferencial), além de cálculos mecânico quânticos¹⁷ foram utilizados para atribuir a formulação $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}^+]$ nestes complexos. Estes complexos, em geral, podem atuar como doadores de NO, após a redução química ou eletroquímica do NO^+ coordenado. Um comportamento eletroquímico semelhante foi observado para estes compostos e está descrito pelas equações abaixo¹⁷:



Onde k_{NO} varia de 5 s^{-1} a $6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, dependendo do complexo¹⁷.

A irradiação de nitrosilos complexos com fótons de energia na faixa de 300-380 nm resulta na substituição do NO por moléculas de solvente, segundo o esquema abaixo¹⁷:



Dentre os complexos estudado em nosso grupo, *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺ e *trans*-[Ru(P(OEt)₃(NO)(NH₃)₄)]³⁺ foram submetidos a testes biológicos e se mostraram com baixa toxicidade. A administração endovenosa destes complexos em ratos hipertensos resultou no decréscimo da pressão arterial, de forma semelhante ao do nitroprussiato de sódio, um nitrovasodilatador clássico. Entretanto, devido às diferentes velocidades da liberação do NO, o efeito do complexo *trans*-[Ru(P(OEt)₃(NO)(NH₃)₄)]³⁺ é de somente alguns segundos ($k_{\text{NO}} = 0,97 \text{ s}^{-1}$), enquanto o efeito do complexo com cyclam perdura por uns 15 minutos ($k_{\text{NO}} = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).¹⁷ Este resultado, bem como os resultados do estudo cinético da dissociação do NO nas tetraaminas de rutênio, contribuem muito para o desenvolvimento de modelos que possam liberar NO de maneira controlada.

Outra estratégia é utilizar compostos que sejam termicamente estáveis e fotoquimicamente ativos. Tendo em vista a reatividade fotoquímica de complexos nitrosilos de rutênio, foi constatado que o complexo *cis*-[RuCl(bpy)₂(NO)]²⁺, onde bpy é 2,2'-bipiridina, libera óxido nítrico em solução aquosa⁴⁴. Durante as duas últimas décadas, complexos polipiridínicos de rutênio vêm sendo intensamente investigado por causa de suas propriedades químicas e fotoquímicas^{39,45-47}. Os complexos nitrosilos de rutênio com ligantes piridínicos começaram a ser estudado no início da década de setenta^{38,48-50}, porém muitos aspectos do comportamento químico desta classe de compostos ainda necessitam de esclarecimento.

O estudo do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, onde a piridina é um ligante receptor de elétrons π , torna-se importante como forma de se verificar as mudanças nas propriedades destes compostos diante da

variação do plano equatorial. Substituindo as quatro amônias do plano equatorial por piridina, em alguma extensão a distribuição eletrônica se alterará ao redor do rutênio, o que possivelmente afetará suas propriedades.

II – OBJETIVO

Neste trabalho, foram realizadas as sínteses, caracterização e estudos das propriedades químicas e eletroquímicas do composto *trans*-[RuCl(NO)[py]₄]²⁺. Estes estudos foram feitos na tentativa de se estabelecer uma relação entre as propriedades π -receptora do ligante piridina do plano equatorial ao ligante nitrosilo e os comportamentos químicos e eletroquímicos deste complexos em solução aquosa e não aquosa. Cálculos teóricos também foram realizados para auxiliar os resultados obtidos experimentalmente.

Estes estudos têm como finalidade projetar compostos que possam atuar como doadores de NO de maneira controlada.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III – 1. Reagentes e Solventes

Encontram-se abaixo os reagentes e solventes utilizados conforme recebidos e suas procedências.

Tabela 2 – Reagentes e solventes.

Reagentes	% de Pureza	Procedência
Acetona	Grau Analítico	Synth
Hidróxido de Sódio	Grau Analítico	Synth
Sulfato de Sódio Anidro	Grau Analítico	Carlo Erba
Nitrito de Sódio	Grau Analítico	Merck
Azida de Sódio	Grau Analítico	Aldrich
Hexafluorofosfato de Amônia	95+%	Aldrich
Tetrafluoroborato de Tetraetilamônio	Grau Analítico	Acros
Cloreto de Potássio	Grau Analítico	Baker Analyzed
Cloreto de Sódio	Grau Analítico	Merck
Pentóxido de Difósforo	Grau Analítico	Vetec
Ácido Clorídrico Concentrado	Grau Analítico	Chemco
Hidróxido de Tetrabutilamônio	Solução Aquosa em 20%	Merck
Cloreto de Rutênio(III) n-hidratado	%Ru 42,98	Strem Chemical
Dicromato de Potássio	Grau Analítico	Synth
Zinco (granulado)	99%	Aldrich
Cloreto de Mercúrio(II)	Grau Analítico	Quimis
Peróxido de Hidrogênio	30%	Chemco
Ácido Nítrico	50%	Imbralab
Silicagel 60 (230-400 mesh) para cromatografia		Vetec
Argônio	98%	White Martins

Acetonitrila

Este solvente, de procedência Panreac, foi tratado agitando-o com uma solução de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, seguido por lavagens sucessivas de água, solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e água. Após a secagem com Na₂SO₄, o solvente foi destilado com P₂O₅, que além de remover a água, desidrata qualquer amida a nitrila. O solvente foi estocado em frasco contendo peneira molecular ativada a 400 °C por 2 horas⁵¹.

Dimetilsulfóxido (DMSO)

O dimetilsulfóxido, de procedência Merck, foi destilado a pressão reduzida, e coletado em um recipiente contendo peneira molecular ativada.

Piridina

Este ligante de procedência Aldrich foi destilado a pressão reduzida, estocado e mantido em um freezer.

III – 2. Amálgama de Zinco

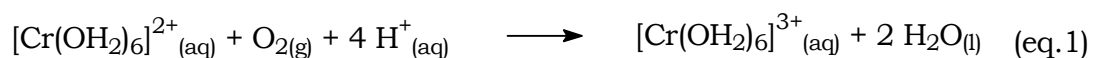
O amálgama de zinco foi utilizado na forma granulada com o objetivo de facilitar o borbulhamento de argônio na solução contendo o íon a ser reduzido (Cr³⁺). A sua preparação foi feita através da lavagem das pastilhas de zinco com ácido nítrico 50% e em seguida com água. Posteriormente, adicionou-se uma solução 1,0 mol.L⁻¹ de HCl e uma solução saturada de cloreto de mercúrio(II). Após alguns minutos, separou-se a solução do amálgama e este foi lavado com água bidestilada e secado ao ar.

III – 3. Solução de Crômio(III)

Dicromato de potássio (18,5 g) foi dissolvido em 150 mL de ácido perclórico 50%. Resfriou-se essa solução em banho de gelo e adicionaram-se, gota a gota, 125 mL de peróxido de hidrogênio 30%, sob agitação. Terminada a reação, a solução resultante foi deixada em aquecimento por 3 horas para eliminar o excesso de peróxido de hidrogênio. Em seguida, a solução foi resfriada e mantida na geladeira durante uma noite. O precipitado branco (KClO_4) foi removido por filtração em funil de placa sinterizada e uma camada de celite para reter todo este sal. O filtrado foi diluído a 500 mL, resultando em uma solução aproximadamente $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de perclorato de crômio(III). Através da redução dessa solução com amálgama de zinco, sob atmosfera de argônio, obteve-se uma solução de perclorato de crômio(II) a qual foi usada na linha de argônio.

III – 4. Linha de argônio

Argônio é utilizado para a execução das experiências com compostos de rutênio(II) em atmosfera isenta de oxigênio. O argônio passa por um frasco lavador contendo solução de crômio(II) em HClO_4 1 mol.L^{-1} . A solução do íon hexaaquacromio(II) (azul celeste) pode ser obtida por redução da correspondente solução do hexaaquacromio(III) cuja coloração é azul escuro. A espécie $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ é um forte agente redutor e é usada para eliminar oxigênio no processo de purificação de argônio para uso de atmosfera inerte (equação I).

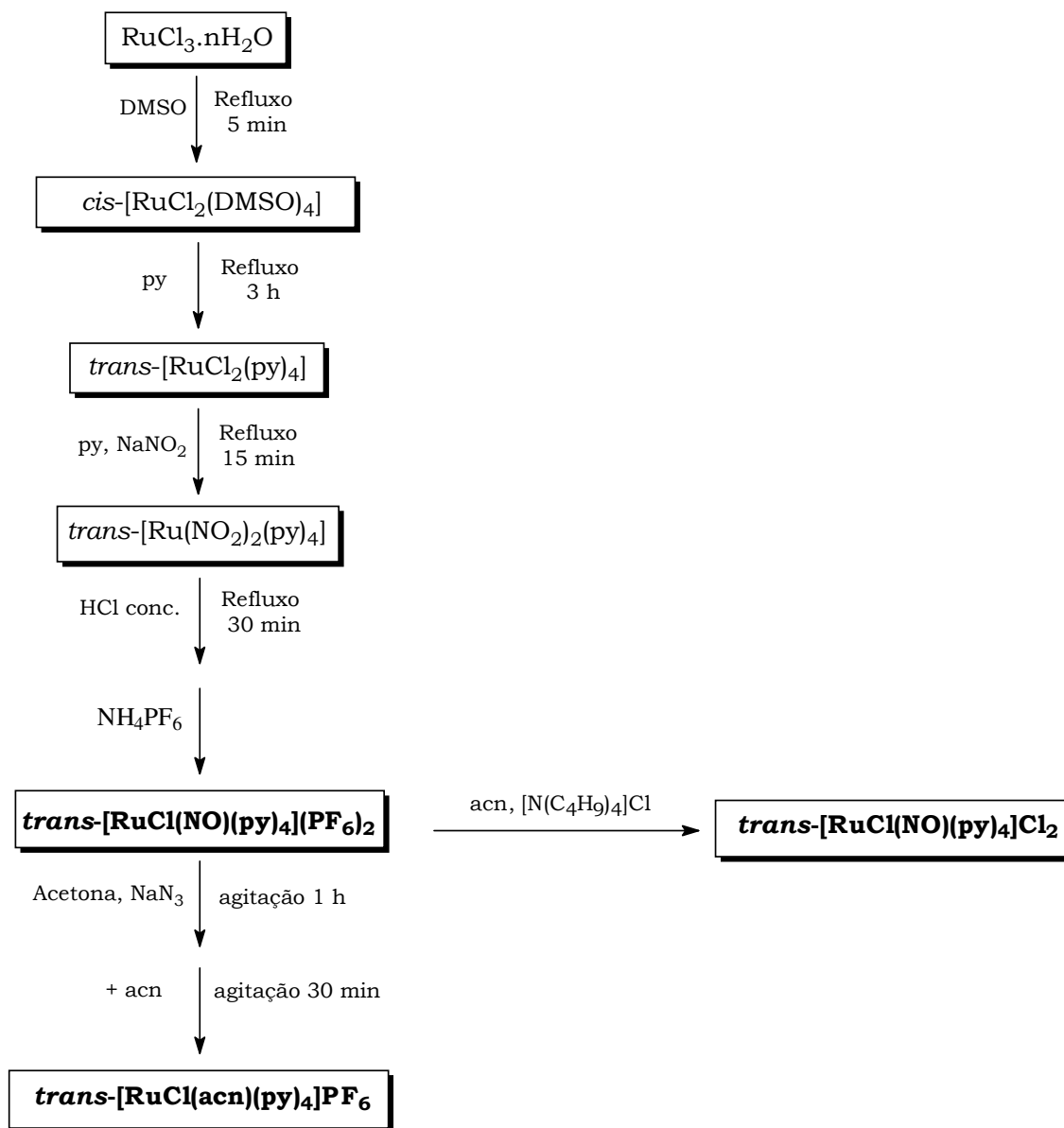


III – 5. Cloreto de Tetrabutilamônio

Em uma solução aquosa de $[N(C_4H_9)_4]OH$ foi adicionado, gota a gota, HCl concentrado até pH 7. O solvente foi evaporado até a secura. O sólido foi estocado e secado em um dessecador a vácuo.

III – 6. Síntese dos complexos

O fluxograma abaixo descreve todas as rotas de síntese utilizadas na obtenção dos complexos citados neste trabalho. (Esquema 1)



Esquema 1– Rota sintética para a obtenção das tetrakispiridinas de rutênio.

III – 6. 1. *cis*-[RuCl₂(DMSO)₄]

Esse complexo foi sintetizado segundo o método descrito na literatura⁵², com algumas modificações.

Foram adicionados 2,00 g ($8,5 \cdot 10^{-2}$ mol) de RuCl₃.nH₂O em 10 mL de dimetilsulfóxido (DMSO) e a mistura foi refluxada por exatamente cinco minutos. Transferiu-se a mistura para um béquer contendo 100 mL de etanol e evaporou-se, por aquecimento, até um volume de aproximadamente 20 mL. A mistura foi resfriada até a temperatura ambiente, com posterior adição de 40 mL de etanol. Observou-se a precipitação de um sólido amarelo que foi separado por filtração, lavado com acetona e secado a vácuo. A massa obtida foi de 3,12 g ($6,4 \cdot 10^{-3}$ mol). Rendimento: 76 %

III – 6. 2. *trans*-[RuCl₂(py)₄]

A síntese foi feita segundo o método descrito na literatura⁵³, com algumas modificações.

1,50 g ($3,1 \cdot 10^{-3}$ mol) de *cis*-[RuCl₂(DMSO)₄] foram adicionados a 24 mL de piridina e a mistura foi refluxada por 3 horas. O volume foi reduzido à cerca de aproximadamente 10% do volume inicial. Depois de resfriar a mistura à temperatura ambiente, esta foi mantida por uma noite no freezer. Um sólido laranja foi separado por filtração, lavado com etanol e água e secado a vácuo. A massa obtida foi de 1,46 g ($3,0 \cdot 10^{-3}$ mol). Rendimento: 97 %

III – 6. 3. *trans*-[Ru(NO₂)₂(py)₄]

A síntese foi realizada segundo o método descrito na literatura⁵⁴.

Em uma solução de 1,46 g ($3,0 \cdot 10^{-3}$ mol) de *trans*-[RuCl₂(py)₄] em 50 mL de piridina foi adicionada uma solução de 0,83 g ($1,2 \cdot 10^{-2}$ mol) de NaNO₂ em 40 mL de água. A mistura foi aquecida sob refluxo por 15 minutos. A solução alaranjada foi concentrada em um sistema de vácuo

até alguns mililitros de piridina. 50 mL de água foram adicionados, ocorrendo a formação de um sólido amarelo, o qual foi separado por filtração, lavado com água e secado a vácuo. A massa obtida foi de 0,65 g ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mol). Rendimento: 42 %

III – 6. 4. *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O

A síntese foi feita segundo o método descrito na literatura⁵⁴.

Em um balão contendo 10 mL de HCl concentrado foram adicionados 0,65 g ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mol) de *trans*-[Ru(NO₂)₂(py)₄] e a mistura foi aquecida sob refluxo durante 30 minutos. A solução alaranjada foi resfriada a temperatura ambiente e adicionou-se uma solução aquosa saturada de NH₄(PF₆) (S = 1 g/mL). Observou-se a formação de um sólido alaranjado que foi separado por filtração, lavado com água e secado a vácuo. A massa obtida foi de 0,88 g ($1,1 \cdot 10^{-3}$ mol). Rendimento: 89 %.

III – 6. 5. *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O

Adicionaram-se 0,88 g ($1,1 \cdot 10^{-3}$ mol) de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O a 5 mL de acetonitrila. Após a dissolução do complexo adicionou-se uma solução de 0,20 g ($7,2 \cdot 10^{-2}$ mol) de cloreto de tetrabutilamônio em 3 mL de acetonitrila. Observou-se a formação de um sólido alaranjado que foi separado por filtração, lavado com acetonitrila e secado a vácuo. A massa obtida foi de 0,51 g ($9,2 \cdot 10^{-4}$ mol). Rendimento: 81 %.

III – 6. 6. *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆

A síntese deste complexo foi realizada segundo o método descrito na literatura⁵⁴ para compostos semelhantes.

Uma solução de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O (0,10 g, $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol) e NaN₃ ($9,07 \cdot 10^{-3}$ g, $1,3 \cdot 10^{-4}$ mol) em 3 mL de acetona foi agitada à

temperatura ambiente por 1 hora. Durante a agitação, a solução foi escurecendo até ficar marrom. 0,1 mL de acetonitrila foi adicionado e a solução foi agitada por 30 minutos. Foram adicionadas duas gotas de uma solução saturada de $\text{NH}_4(\text{PF}_6)$ ($S = 1 \text{ g/mL}$) para proporcionar a precipitação. A acetona foi evaporada até o aparecimento de um sólido amarelo. O precipitado foi recolhido por filtração, lavado com água e secado a vácuo. A purificação foi feita em coluna cromatográfica com sílica gel (60) e com acetona/diclorometano 5% (v/v) como eluente. Foi coletada a primeira fração e deixou-se dentro de um dessecador à pressão reduzida para evaporação do solvente. A massa obtida foi de 0,051 g ($8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$). Rendimento: 62 %.

III – 2. Equipamentos e métodos utilizados

Análise elementar (CHN)

A análise elementar foi realizada no Departamento de Química da UFSCar utilizando um equipamento Fisions EA 1108 CHNS-O.

Espectros de absorção nas regiões do UV-Vis e Infravermelho

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível foram obtidos em espectrofotômetro HP8452A da Hewlett Packard. Utilizou-se cela de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm.

Os espectros no infravermelho foram obtidos com transformada de Fourier (FTIR) Bomem modelo MB-102.

As amostras foram preparadas na forma de emulsão de nujol, pastilha de KBr, em solução aquosa e solução de acetonitrila.

Ressonância magnética nuclear (RMN)

O espectro de RMN em solução foi realizado em um aparelho de ressonância magnética nuclear da Bruker, modelo WH400, na Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto. Os solventes utilizados foram CD_3COCD_3 , CD_3CN e D_2O , todos de procedência Acros.

Medidas eletroquímicas

Os experimentos de voltametria cíclica e de pulso diferencial foram realizados em meio aquoso e em meio de acetonitrila, utilizando um potenciostato/galvanostato modelo 273A da EG&G Princeton Applied Research (PAR). Em meio aquoso utilizaram-se três soluções como eletrólito de suporte: HCl 0,1 mol.L⁻¹ contendo KCl 0,1 mol.L⁻¹. Em acetonitrila, o eletrólito de suporte utilizado foi o tetrafluoroborato de tetraetilamônio (TEAH) 0,1 mol.L⁻¹. Em ambos os meios (aquoso e acetonitrila) foram utilizados carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e Ag/AgCl (em Ag/AgCl/KCl saturada) como eletrodo de referência. Os valores de $E_{1/2}$ não são os valores de potencial de meia onda e sim a média aritmética de E_{pa} e E_{pc} ($E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$).

As medidas espectroeletroquímicas em UV-vis foram obtidas utilizando um potenciostato/galvanostato modelo 273A da EG&G PAR e o espectrofotômetro HP8452A. Utilizou-se uma cela de quartzo de caminho óptico de 0,038 cm, com gargalo, provida de uma tampa de teflon. Foi utilizada uma rede de ouro (mini tela) transparente como eletrodo de trabalho, prensada em uma moldura de platina; Ag/AgCl como eletrodo de referência e fio de platina como eletrodo auxiliar. A temperatura foi mantida constante a 25 °C.

As medidas espectroeletroquímicas nas regiões do infravermelho foram obtidas com transformada de Fourier (FTIR) Bomem modelo MB-102 e potenciostato/galvanostato modelo 273A da EG&G PAR. Utilizou-se janela de CaF₂ para as medidas. Os eletrodos utilizados foram mini tela de ouro como eletrodo de trabalho, fio de ouro como eletrodo auxiliar e prata como eletrodo de referência.

Medida do pK_a

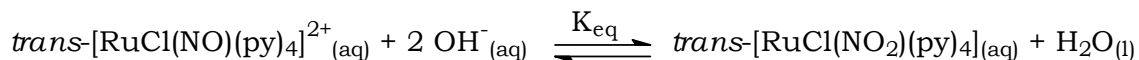
O estudo da reatividade do grupo nitrosilo com o íon hidróxido foi realizado por espectroscopia de UV-vis medindo-se o pK_a da formação do complexo na forma nitro. Foi feita uma solução estoque do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O da qual alíquotas idênticas foram transferidas para balões volumétricos para que as soluções contivessem a mesma concentração do complexo. A cada balão também foram adicionados diferentes volumes de solução 1,0, 0,5 e 0,1 mol.L⁻¹ de NaOH, calculados de forma a ter a variação desejada nos valores de pH. A força iônica foi mantida constante.

Tabela 3 - Concentrações de NaOH e KCl nas amostras do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, [Ru] = 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹, volume final = 10 mL.

Amostra	pH final	Força iônica (μ) final (KCl)
1	8,0	0,1 mol.L ⁻¹
2	9,5	0,1 mol.L ⁻¹
3	11,3	0,1 mol.L ⁻¹
4	11,8	0,1 mol.L ⁻¹
5	12,0	0,1 mol.L ⁻¹
6	12,2	0,1 mol.L ⁻¹
7	12,4	0,1 mol.L ⁻¹
8	12,6	0,1 mol.L ⁻¹
9	12,8	0,1 mol.L ⁻¹

Para a determinação do pK_a da formação do complexo na forma nitro, foi utilizado o método gráfico (Figura 34) da absorvância em 358 nm, absorção do complexo *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] *versus* pH. Este gráfico mostra a dependência da concentração de *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] em função do pH resultando em uma curva do tipo sigmóide. No ponto de equivalência desta curva a concentração da espécie nitrosilo é igual a concentração da espécie nitro e o pK_a é o pH do neste ponto de equivalência.

O equilíbrio entre espécies nitro e nitrosilo pode ser representado pela reação abaixo:



A constante de equilíbrio pode ser determinada por:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\textit{trans}\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO}_2)(\text{py})_4]]}{[\textit{trans}\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}$$

A obtenção do valor da constante de equilíbrio (K_{eq}) depende da concentração do complexo *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄]. Este complexo foi obtido *in situ* através da adição de base à solução do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O. Usando-se a proporção que existe entre a concentração e a absorvância e sabendo-se que na região de 360 nm somente o complexo nitro apresenta absorvância, é possível fazer a seguinte relação:

$$\frac{1}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{1}{\text{Absorvância em 358 nm}} \cdot K_{\text{eq}}$$

Utilizando a equação acima, a constante de equilíbrio pode ser obtida através do coeficiente angular da reta que relaciona Absorvância⁻¹ da espécie *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] e [OH⁻]⁻². (Figura 35)

IV - PARTE COMPUTACIONAL

A experiência tem mostrado que cálculos de aproximações Hartree-Fock (HF) não descrevem muito bem os sistemas com metais de transição, principalmente em sistemas de metais com o ligante nitrosilo, onde as aproximações deste método subestimam a doação de elétron do metal para o NO. Portanto, para estudar estes complexos por via computacional devem-se usar métodos que incluam a correlação eletrônica⁵⁵.

A teoria funcional de densidade (DFT) tem ganhado grande popularidade nos últimos anos pelo fato de incluir parcialmente a correlação eletrônica e pelo seu baixo custo computacional. Em complexos nitrosilos, cálculos com DFT tem provido previsões razoáveis quando são utilizados os funcionais de densidade B3LYP e BP86 combinados com moderados conjuntos de bases.⁵⁵

Os cálculos de otimização de geometria e frequências para o estudo teórico deste trabalho foram realizados no programa Gaussian 98⁵⁶. Utilizou-se o método DFT com a combinação linear do funcional de três parâmetros de Becke (B3) com o funcional de Lee, Yang e Parr (LYP)⁵⁷, a qual recebe a designação B3LYP⁵⁸ e o conjunto de bases “split Valence” 3-21G^{57,58}. Para auxiliar na construção da molécula e interpretação dos dados, utilizou-se o programa MOLDEN 3.5.⁵⁹, HYPERCHEM⁶⁰, GaussSum⁶¹ e JMOL⁶².

V – RESULTADOS E DISCUSSÕES

V – 1. Sínteses

Iniciaram-se as sínteses dos compostos a partir do $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ para obtenção do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ conforme descrito na literatura⁵².

Para a síntese do composto *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$, foi necessária uma modificação na etapa da precipitação, pois a forma descrita na literatura não se mostrou reprodutiva. Depois do refluxo, foi adicionado um volume conhecido de etanol para formar uma mistura azeotrópica, facilitando a evaporação do DMSO e permitindo uma melhor precipitação do composto. Esta síntese foi realizada mais de uma vez e em todas às vezes os rendimentos obtidos foram em torno de 75%.

A síntese do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ ⁵³ foi realizada a partir do $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ em meio de piridina. Como o precursor $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ está na forma isomérica *cis*, o tempo de refluxo é fundamental para que haja a conversão total do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$, formado na reação, no isômero *trans* (mais estável). A síntese do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{py})_4]$ foi realizada várias vezes, mudando-se inclusive a atmosfera do meio (presença ou não de $\text{O}_{2(\text{g})}$). Esta síntese apresentou-se sempre reprodutível, independentemente de estar em atmosfera inerte ou não. Os rendimentos obtidos sempre ficaram por volta de 90%.

O composto *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO}_2)_2(\text{py})_4]$ foi obtido em 15 minutos de refluxo⁵⁴. Esta síntese mostrou-se reprodutiva somente quando não é usado o tricloreto de rutênio de procedência Acros na síntese do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$.

Após ter sido sintetizado o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO}_2)_2(\text{py})_4]$, foi feita a síntese do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Esta síntese não apresentou problemas e ocorreu conforme descrito. A pureza deste

complexo foi analisada por análise elementar (CHN), por espectroscopia de UV-Vis, IV, ^1H RMN, voltametria cíclica e de pulso diferencial.

Com o objetivo de buscar a solubilidade do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ em outros solventes diferentes de acetonitrila e acetona, decidiu-se trocar o contraíon do complexo de hexafluorofostato por cloreto para a formação do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. O complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em acetonitrila e sobre esta solução foi adicionada gota a gota uma solução de cloreto de tetrabutilamônio ($\sim 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$) em acetonitrila. Em seguida, observou-se a formação de um sólido laranja. Este sólido foi caracterizado por análise elementar (CHN), espectroscopias de UV-Vis, IV, ^1H RMN e por voltametria cíclica e mostrou-se solúvel em água, pouco solúvel em metanol e etanol, e insolúvel em diclorometano, clorofórmio e acetonitrila.

Foi também sintetizado o composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]\text{PF}_6$, para melhor entender o resultado da espectroeletrólise de UV-Vis em acetonitrila do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Este complexo foi obtido seguindo a síntese e a purificação de compostos semelhantes⁵⁴. Este complexo foi caracterizado apenas por espectroscopia de UV-Vis, ^1H RMN e por Voltametria Cíclica. Os resultados serão discutidos mais adiante.

V – 2. Análise Elementar

O composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O e o composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O foram submetidos a análise elementar. Os dados obtidos estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados obtidos da análise elementar para os compostos *trans*-[RuCl(NO)₂(py)₄](PF₆)₂·½ H₂O e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O.

Complexo	Elem.	% Calc.	% Exp.	% Erro
<i>trans</i>-[RuCl(NO)₂(py)₄](PF₆)₂·½H₂O	C	30,73	31,58	2,7
	H	2,71	2,75	1,4
	N	8,96	9,00	0,4
<i>trans</i>-[RuCl(NO)₂(py)₄]Cl₂·3H₂O	C	40,12	39,52	1,5
	H	4,31	4,31	0
	N	11,59	11,52	0,6

Os resultados obtidos na análise elementar para o carbono, hidrogênio e nitrogênio estão consistentes com as fórmulas dos complexos analisados.

A presença de água na estrutura do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O deve-se ao fato de que sua síntese é feita em solução aquosa 12 mol.L⁻¹ de HCl e para a precipitação deste composto usa-se uma solução aquosa saturada de NH₄PF₆ (S = 1g/mL). A presença de água na estrutura cristalina de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O é relatada por Kimura e outros⁶³ no trabalho de cristalografia para este composto, cuja cela unitária consiste de duas unidades de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂ e uma molécula de água.

A presença de água na estrutura do composto *trans*-[RuCl(NO)₂(py)₄]Cl₂·3H₂O deve-se à sua recristalização em água. É possível constatar a presença de água na estrutura do complexo ao analisar o espectro de infravermelho (Figura 15).

V – 3. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear, ^1H RMN.

Os espectros de ^1H RMN dos compostos *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]\text{PF}_6$ foram obtidos em acetona- d_6 , D_2O , acetonitrila- d_3 , respectivamente. O espectro esperado para os três compostos deve possuir três sinais, cada sinal correspondente aos hidrogênios dos anéis pirídínicos: um sinal tripleto correspondente ao hidrogênio γ (Figura 3), um sinal tripleto correspondente aos hidrogênios β e um sinal dubleto correspondente aos hidrogênios α , na região de campo baixo. O espectro do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]\text{PF}_6$ apresenta um sinal a mais, o qual corresponde aos hidrogênios da acetonitrila coordenada ao rutênio na região de campo alto. A Tabela 5 apresenta os valores dos deslocamentos químicos (δ) dos espectros obtidos e as de Figura 4 a Figura 9 apresentam os espectros dos compostos e suas expansões.

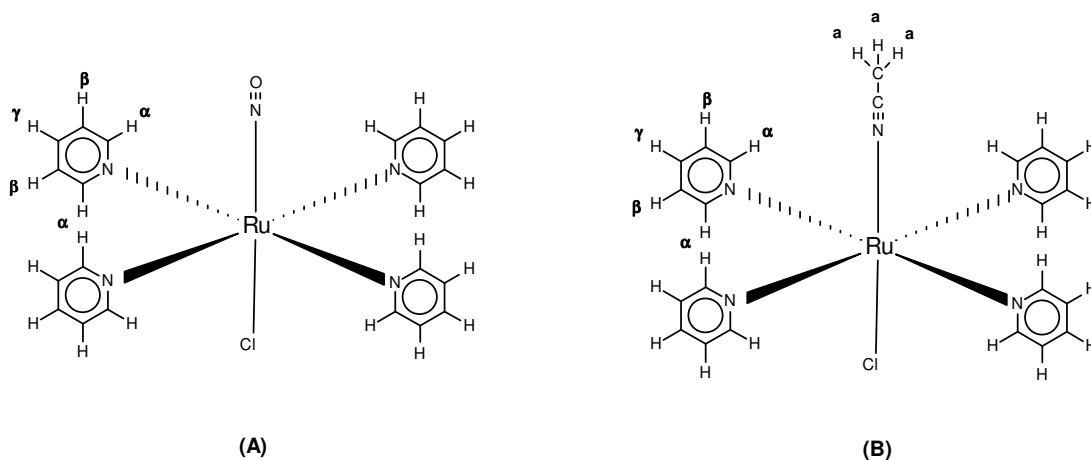


Figura 3 – Estruturas dos compostos: **(A)** *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ e **(B)** *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]^+$.

Tabela 5 - Dados obtidos dos espectros de ^1H RMN.

Complexo	δ (ppm)	Multiplicidade	\int	H
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄](PF ₆) ₂ ·½H ₂ O	7,83	Tripleto	2	β
	8,41	Tripleto	1	γ
	8,80	Dubleto	2	α
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄]Cl ₂ ·3H ₂ O	7,59	Tripleto	2	β
	8,18	Tripleto	1	γ
	8,43	Dubleto	2	α
<i>trans</i> -[RuCl(acn)(py) ₄]PF ₆	7,26	Tripleto	8	β
	7,83	Tripleto	4	γ
	8,39	Dubleto	8	α
	2,52	Singleto	3	a

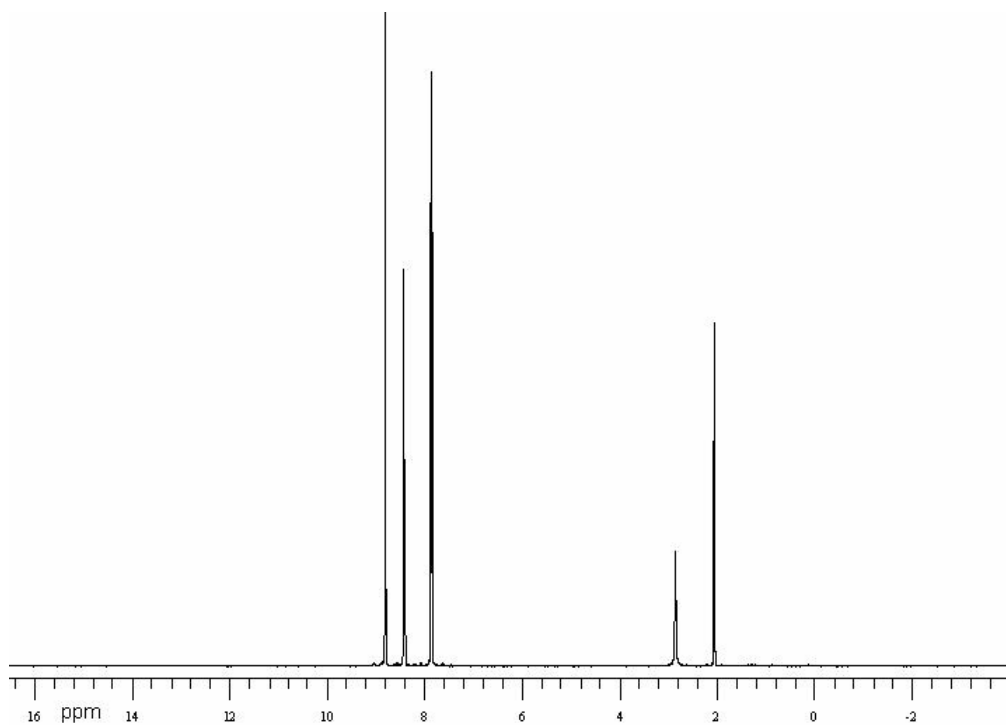


Figura 4– Espectro ^1H RMN para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O $2,4 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ em acetona-d₆.

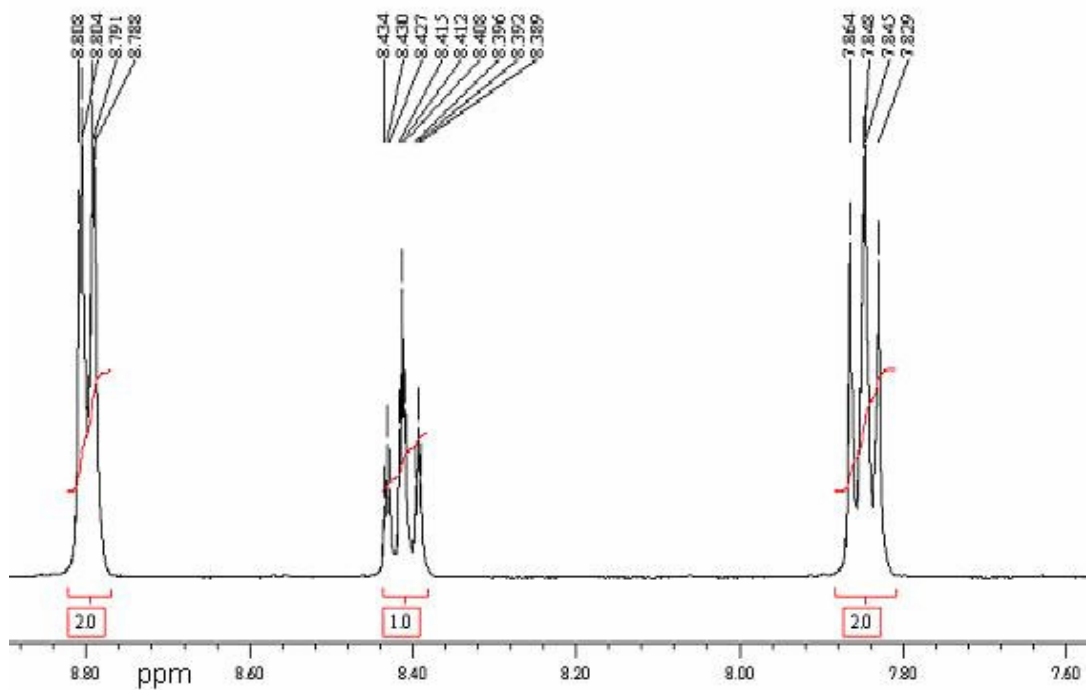


Figura 5– Espectro ^1H RMN expandido para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetona- d_6 .

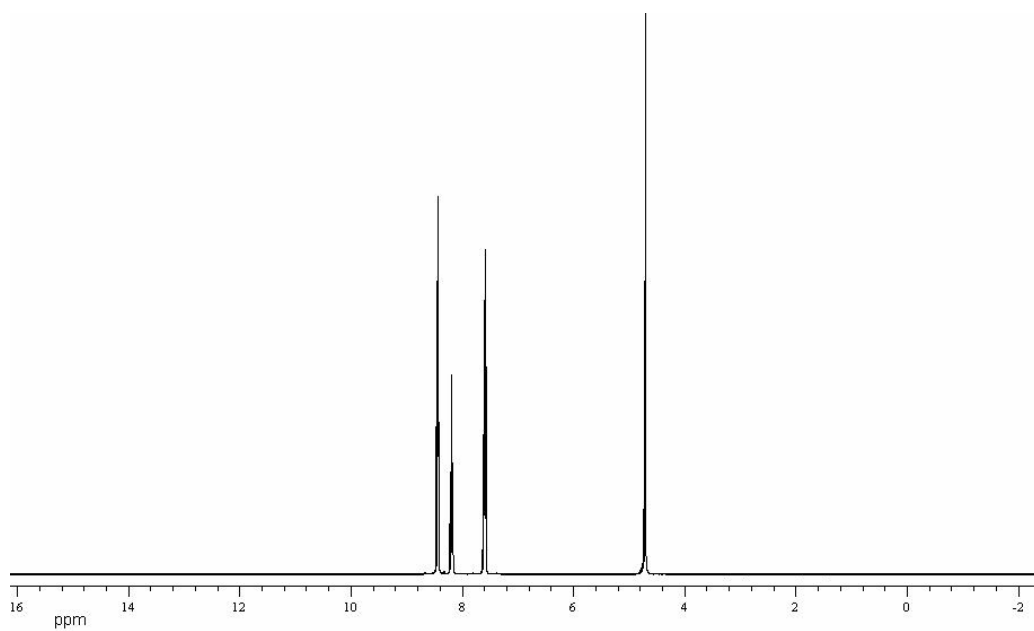


Figura 6 – Espectro ^1H RMN para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em D_2O .

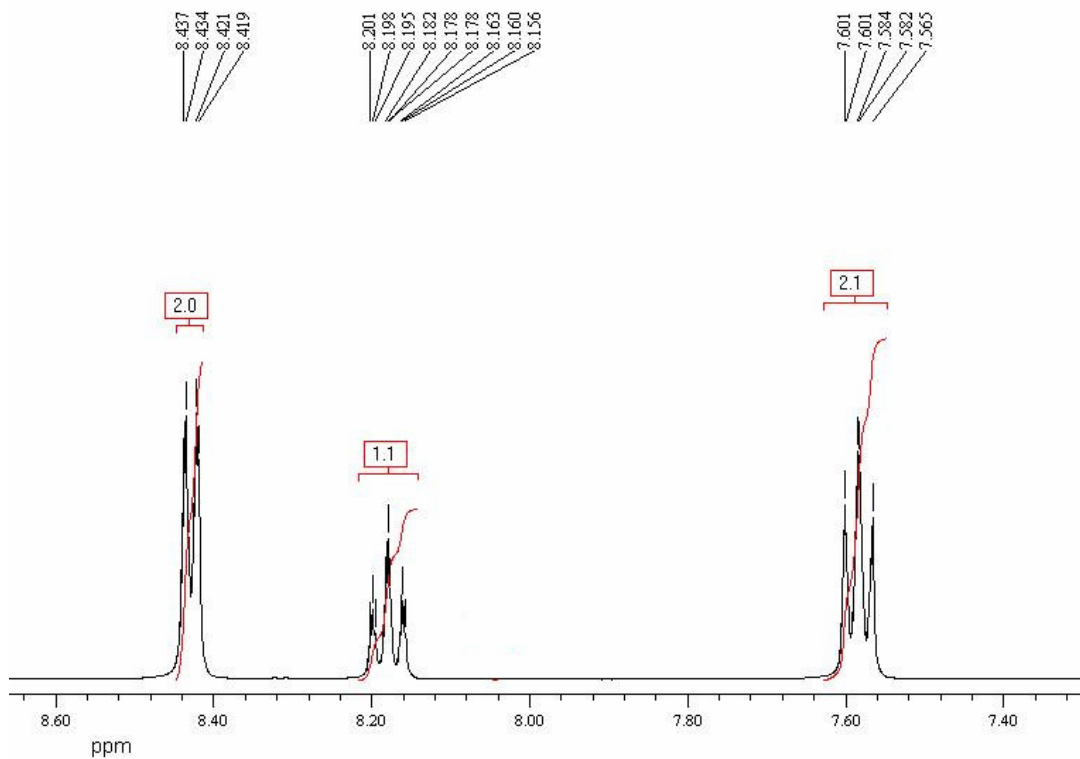


Figura 7 – Espectro ^1H RMN expandido para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em D_2O .

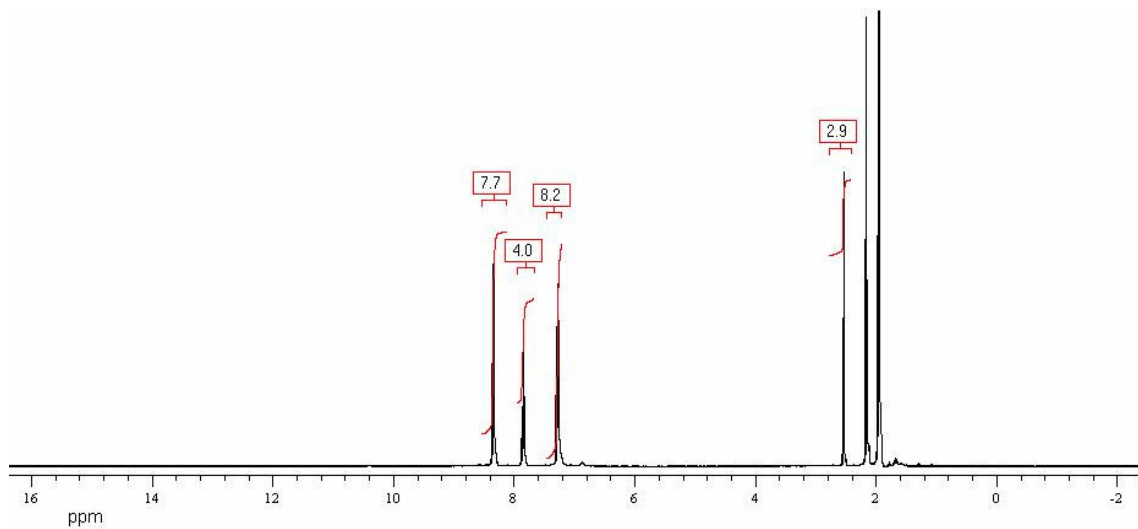


Figura 8 – Espectro ^1H RMN para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4](\text{PF}_6)$ $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila- d_3 .

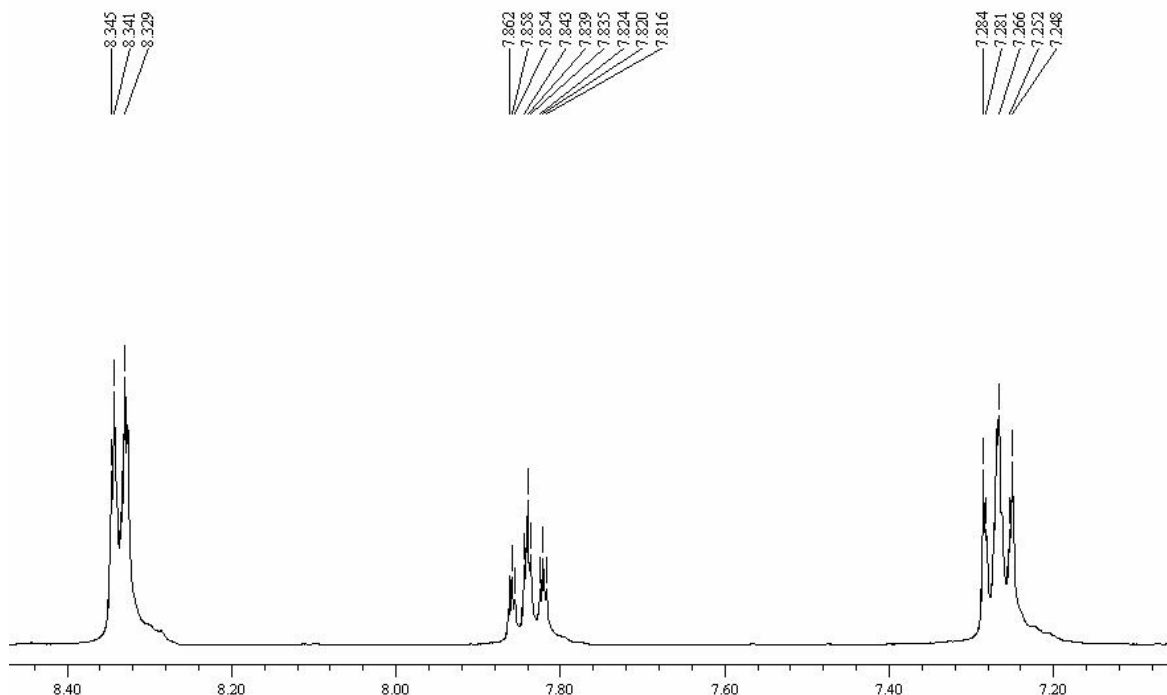
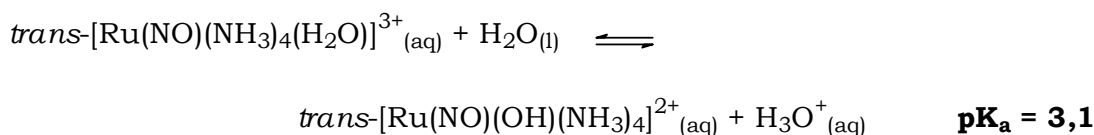
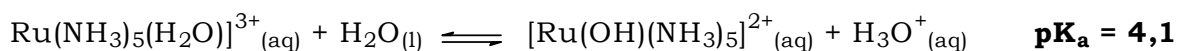
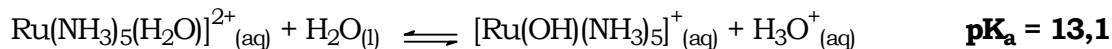


Figura 9 – Espectro ^1H RMN para o complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4](\text{PF}_6)$ $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ em acetonitrila- d_3 .

Analisando os espectros de ^1H RMN dos complexos *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]\text{PF}_6$ observaram-se os três sinais esperado na região de campo baixo (7-9 ppm), que são referentes aos hidrogênios das piridinas, representados pelas letras α , β e γ . Devido à deslocalização eletrônica do anel aromático, da alta eletronegatividade do nitrogênio em relação aos carbonos e da presença do núcleo metálico, os hidrogênios das piridinas são desblindados e suas absorções se apresentam em campo baixo.

Os δ das piridinas do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]\text{PF}_6$ se apresentam em campo mais alto que os δ das piridinas dos complexos *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Isso significa que os hidrogênios das piridinas dos nitrosilos complexos estão menos blindados que os hidrogênios das piridinas do complexo com acetonitrila. O ligante NO tem por característica deixar o rutênio com um caráter mais ácido¹⁷. Este efeito pode ser observado na

comparação entre os pK_a dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$, como apresentados nas equações abaixo¹⁷:



Observa-se que substituindo uma amônia (NH_3) do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ pelo ligante nitrosilo (NO), aumenta a acidez da molécula de água em 10 unidades de pK_a . A presença do ligante NO faz com que a água seja mais ácida do que se estivesse ligada a um $\text{Ru}(\text{III})$, devido a uma forte retrodoação do $\text{Ru} \rightarrow \text{NO}$.

Os complexos de rutênio com nitrilas coordenadas também apresentam retrodoações do $\text{Ru} \rightarrow \text{NC}$, porém, em menor intensidade. Uma vez que o ligante NO dá um caráter mais ácido ao rutênio deixando o metal pobre em densidade eletrônica, é possível que por causa do NO , a retrodoação para as piridinas no plano equatorial seja também diminuída. Isso provoca uma diminuição na densidade eletrônica ao redor dos núcleos de hidrogênios e assim os δ dos nitrosilos complexos se mostram em campos mais baixos comparados com os δ dos hidrogênios das piridinas do complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]\text{PF}_6$.

Comparando agora os valores de δ dos hidrogênios das piridinas nos nitrosilos complexos, observam-se valores de δ menores no espectro obtido em D_2O do que no espectro obtido em acetona- d_6 , para os respectivos hidrogênios. Analisando estes dados, uma possível

interpretação pode ser feita a partir do efeito nucleófilo que a água exerce em relação ao ligante NO, a qual diminui o caráter nitrosônio deste ligante e, portanto, diminui o caráter Ru(III), ou seja, aumenta o caráter Ru(II), aumentando a retrodoção para as piridinas que aumenta a densidade eletrônica ao redor dos núcleos de hidrogênios. Como consequência observamos os valores de δ em campo mais alto em relação do espectro em acetona. Este resultado é consistente com os resultados obtidos nos estudos de espectroscopia de infravermelho.

V – 4. Espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e visível

Os compostos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do ultravioleta e visível, e os resultados obtidos foram comparados com valores encontrado na literatura. A Tabela 6 apresenta os valores de comprimento de onda (λ) e seus respectivos valores de absorvidade molar (ϵ) e as Figura 10 a Figura 13 mostram os espectros eletrônicos dos composto.

Tabela 6 - Dados espectroscópicos dos compostos sintetizados.

Complexos	Solvente	$\lambda \text{ \AA}$	$\epsilon \text{ \AA}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Ref.
<i>trans</i>-[RuCl₂(py)₄]	Acetonitrila	252 305 398 456	2,2.10 ⁴ (1,6.10 ⁴) 3,5.10 ³ 3,5.10 ⁴ (2,5.10 ⁴) 8,7.10 ³ (7,8.10 ³)	54
<i>trans</i>-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O	Acetonitrila	232 260 450	1,9.10 ⁴ (2,0.10 ⁴) 1,6.10 ⁴ (1,5.10 ⁴) 1,6.10 ² (1,5.10 ²)	54
<i>trans</i>-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O	HCl 0,1 Mol.L ⁻¹	240 265 459	1,7.10 ⁴ 1,3.10 ⁴ 1,6.10 ²	
<i>trans</i>-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆	Acetonitrila	232 250 360	1,9.10 ⁴ (1,8.10 ⁴) 2,0.10 ⁴ (1,9.10 ⁴) 2,4.10 ⁴ (2,3.10 ⁴)	64

Os valores que se encontram entre parênteses são valores relatados na literatura.

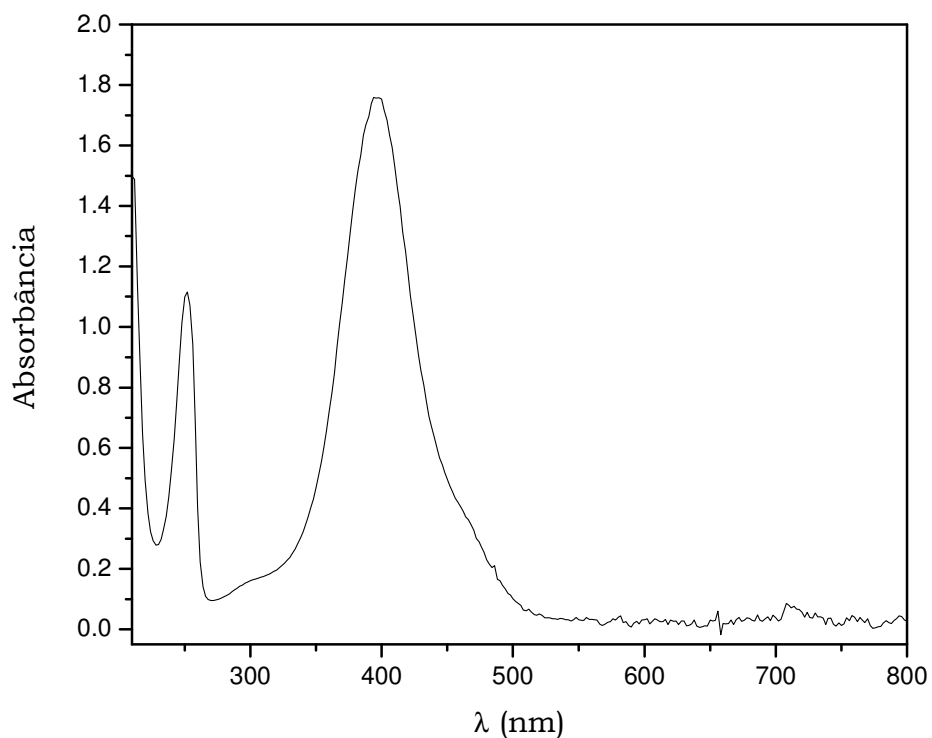


Figura 10 - Espectro do composto *trans*-[RuCl₂(py)₄] em solução de acetonitrila a $4,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

O espectro do composto *trans*-[RuCl₂(py)₄] apresenta bandas de absorção em 252 nm e 398 nm e ombros em 305 nm e 456 nm. As bandas foram atribuídas conforme encontrado na literatura⁵⁴. A banda em 252 nm foi atribuída a transições internas do ligante (IL) do tipo $\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$ e as bandas em 398 e 456 nm foram atribuídas a transições de carga do metal para o ligante (TCML) $d\pi \rightarrow \pi^*(\text{py})$. O ombro em 305 nm não foi mencionado na literatura, mas pode ser tanto uma transição de campo ligante como uma TCML. Para determinar a natureza desta transição seria necessário um estudo mais aprofundado, mas como este não é o objetivo deste trabalho optou-se em não se aprofundar muito neste estudo.

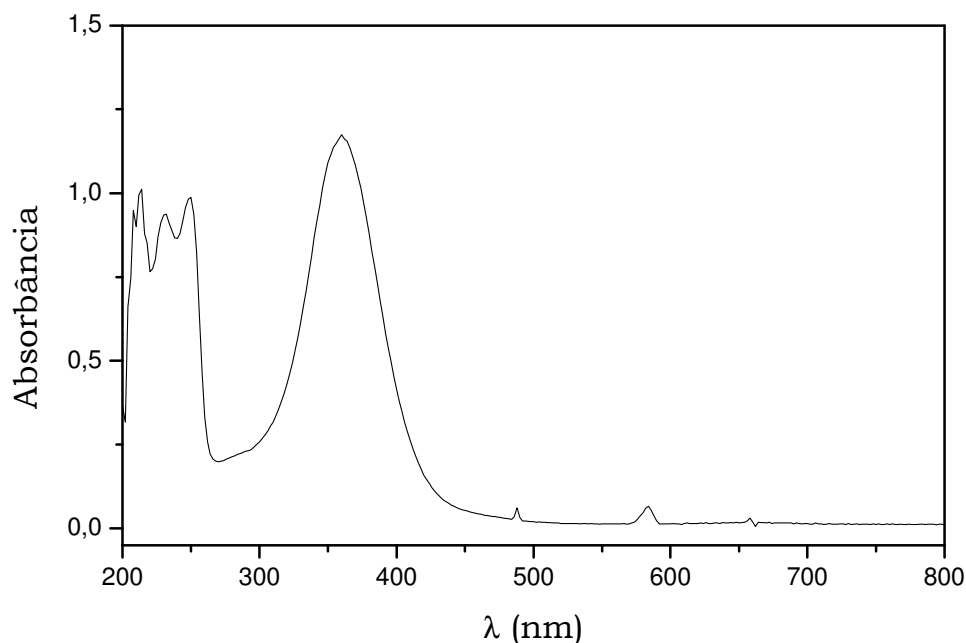


Figura 11- Espectro do composto *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ em solução de acetonitrila a $4,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

O espectro do composto *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ apresenta bandas de absorção em 232 nm, 250 nm, 360 nm e um ombro em 290 nm. As atribuições destas bandas serão feitas por analogia a compostos semelhantes por não terem sido atribuídas anteriormente. O espectro UV-visível do composto [Ru(acn)(NH₃)₅]²⁺ apresenta uma banda de TCML, $d\pi \rightarrow \pi^*(acn)$, em 226 nm e uma de CL em 350 nm⁶⁵. O espectro UV-visível do composto [Ru(NH₃)₅(py)]²⁺ apresenta uma banda TCML, $d\pi \rightarrow \pi^*(acn)$, em 407. Assim, a banda em 232 nm do *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ pode ser atribuída a uma TCML do tipo $d\pi \rightarrow \pi^*(acn)$, enquanto a banda em 250 nm é atribuída a uma transição IL do tipo $\pi(py) \rightarrow \pi^*(py)$. Tal como no complexo *trans*-[RuCl₂(py)₄], a banda em 360 nm pode ser atribuída a uma TCML do tipo $d\pi \rightarrow \pi^*(py)$. A origem da banda em 290 nm é menos clara. A piridina tem força de campo ligante semelhante à da amônia, e nas aminas de rutênio(II) com piridinas a banda de campo ligante se situa ao redor de 400 nm⁶⁵. Por

outro lado, em $[\text{Ru}(\text{acn})(\text{NH}_3)_5]$, a banda de campo ligante está em 350 nm. Assim sendo, espera-se que haja contribuições de transições de campo ligante entre 350 nm e 400 nm, encobertas pelas absorções muito mais intensas de TCML. O ombro em 290 nm poderia, então, ser devido a essas transições ou a uma transição de campo ligante, possivelmente em virtude da presença da acetonitrila, apesar de estar em energia relativamente alta. Outra alternativa seria uma banda de TCML proibida. Cálculos teóricos poderiam auxiliar nessas atribuições.

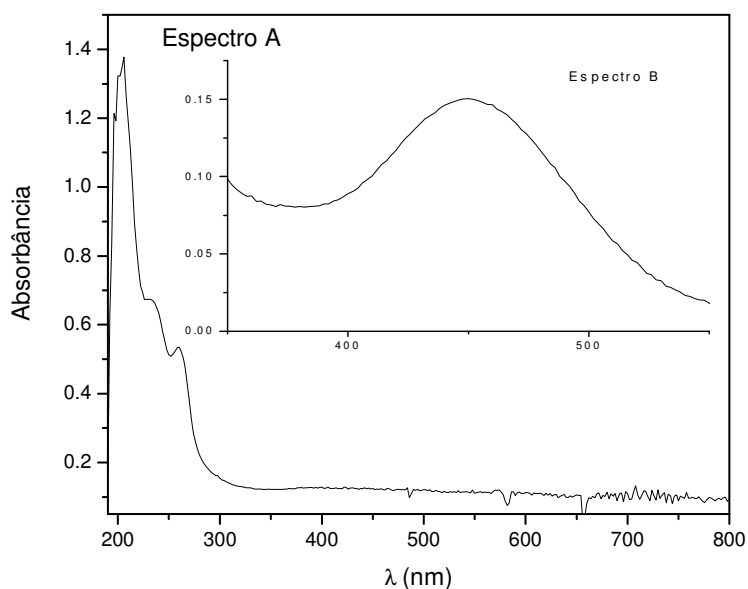


Figura 12 - Espectro do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ em solução de acetonitrila a $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ no espectro A e $9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ no espectro B.

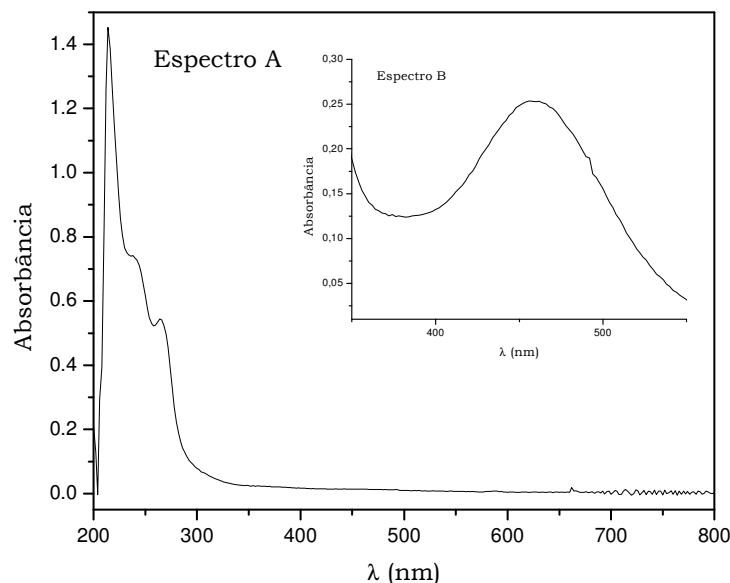


Figura 13 - Espectro do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O em solução aquosa a $4,3 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ no espectro A e $1,6 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ no espectro B.

Para atribuir as bandas do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, tanto em água como em acetonitrila, deve-se primeiro falar das atribuições feitas até o momento para os complexos nitrosilos de rutênio.

A primeira grande tentativa para entender os espectros de complexos nitrosil de aminas de rutênio (II) foi feita por Schreiner¹⁷, baseado nas atribuições de Manahoran e Gray para o íon nitroprussiato¹⁷. Schreiner atribuiu a banda de menor energia no espectro dos complexos *trans*-nitrosilotetraaminarutênio(II) com ligantes saturados, tais como cloro, acetato e hidróxido, como uma mistura de TCML $t_2 \rightarrow \pi^*(NO)$ com transição d-d singleto-triplete ($^1A_1 \rightarrow ^3T_1, ^3T_2$). Mais tarde, um cálculo teórico do espectro do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)(L)]³⁺ (L = H₂O) foi feito usando ZINDO/S e, mais recentemente, cálculos TD-DFT foram realizados para os complexos com L= NH₃, OH⁻, Cl⁻, H₂O, py e pz (pirazina). O cálculo TD-DFT forneceu resultados similares aos obtidos com ZINDO/S, porém mais

adequado aos resultados obtidos experimentalmente. A banda de absorção de menor energia é realmente resultado de mais de uma transição eletrônica e a composição desta banda é dependente de L. As transições eletrônicas esperadas, de acordo com os cálculos TD-DFT, são transições d-d, TCML (Ru → NO), TCML (Ru → L), TCLM (L → Ru), TCLL (L → NO) e transições IL. Este método confirmou as definições anteriores das bandas em 300-350 nm como uma transição d-d, mas com uma contribuição adicional TCML. Por último, através dos cálculos TD-DFT concluiu-se que a contribuição de uma transição CL singlete-triplete para a banda de baixa energia (400-500 nm) é improvável.

O complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{bpy})_2(\text{NO})]^{2+}$, que tem uma semelhança maior com as tetrakispiridinas, também mostra uma banda bem fraca em 460 nm ($\epsilon = 63 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que é atribuída a TCML e outra banda na região de alta energia (308 nm, $\epsilon = 1,9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) que é atribuída a transições do ligante aromático.^{54,66}

Os espectros do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ foram realizados em vários meios: acetonitrila ($\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2$), água ($\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2$), solução de HCl 0,1 M ($\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2$) e em solução de HCl 6 M ($\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{py})_4]\text{Cl}_2$). Em todos os casos os espectros mostraram-se semelhantes com uma banda larga de baixa intensidade na região de 450 nm, característica dos complexos com NO e com duas bandas intensas na região do UV (próximos de 230 e 260 nm). Os espectros não apresentaram a banda na região entre 300-350 nm como é observado para as aminas e bipyridinas de rutênio com o ligante nitrosilo^{17,39,48-50,66}. As absorções na região de UV (próximos de 230 e 260 nm) são atribuídas às transições internas do ligante (IL) do tipo $\pi(\text{py}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$ mas também podem ter contribuições de TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ e $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{py})$. A banda larga de baixa intensidade, na região de 450 nm, pode ser atribuída seguindo as atribuições feitas para as aminas de rutênio com base em cálculos teóricos¹⁷ como sendo uma transição d-d e com uma contribuição

adicional de uma TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$, mas os detalhes da origem desta banda ainda não são claros.

Para uma atribuição mais específica das transições do complexo *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})_2(\text{py})_4]^{2+}$, cálculos de orbitais moleculares e de transições eletrônica deverão ser realizados para se poder ter um conhecimento melhor da natureza das transições.

V – 5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Estudo Teórico.

A absorção na região do Infravermelho é o principal método espectroscópico usado na caracterização de complexos nitrosilos de metais de transição. Estas moléculas exibem uma forte absorção na região vibracional do estiramento do N-O. Este ligante, quando coordenado ao rutênio, geralmente apresenta frequência de estiramento (ν_{NO}) na região de 1800 a 1970 cm^{-1} ^{12,67}. A variação da ν_{NO} em compostos de coordenação depende do metal, do estado de oxidação do ligante nitrosilo e da estereoquímica do ligante NO.

No que se diz respeito à estereoquímica deste ligante, nota-se, através de experimentos realizados com diversos complexos nitrosilos contendo diferentes metais de transição, que a frequência de estiramento ν_{NO} pode ser um fator preponderante na identificação da forma do ângulo de ligação Ru-N=O, a qual pode se apresentar nas formas linear ou angular (*bent*). Porém, a relação entre a posição da frequência de estiramento ν_{NO} em função da estereoquímica deve ser feita com cautela, uma vez que as frequências de estiramento se sobrepõem em algumas regiões, como mostrado na Figura 14 ³⁴.

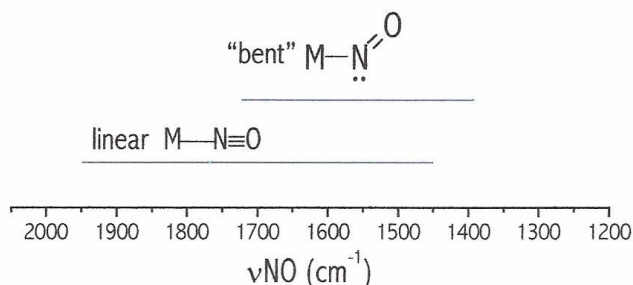


Figura 14 – Intervalos típicos de frequências de estiramento na região do infravermelho para complexos metálicos nitrosilos.

Os espectros obtidos para os compostos *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ e *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ tiveram suas bandas atribuídas e apresentadas na Tabela 7 e na Tabela 8,

enquanto que as Figura 15 à 19 mostram os espectros destes complexos. Os picos foram caracterizados por comparação com os espectros de infravermelho descritos para compostos semelhantes na literatura⁶⁹ e por comparação com os resultados do cálculo teórico.

Tabela 7 – Atribuição das bandas na região do infravermelho para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py₄)(PF₆)₂.½H₂O e *trans*-[RuCl(NO)(py₄)Cl₂.3H₂O em nujol.

Experimental		Calculado	Atribuição
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py ₄)(PF ₆) ₂ .½H ₂ O	<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py ₄)Cl ₂ .3H ₂ O		
1911	1919	1723	v _{NO}
1612	1609	1623	v _{CC}
1247	1247	1272	δ _{CH} , γ _{CH}
1225	1224	1240	
1168	1164	1105	
1073	1070	1088	
1019	1018	1023	
836	-	-	
959	965	993	δ _{CH} , γ _{CH}
757	765	732	
694	701	688	
652	653	604	δ _{anel}

v=estiramento; δ=deformação no plano; γ=deformação fora do plano.

*As bandas intensas em 2900, 1455, 1370 e 720 cm⁻¹ são bandas presentes no nujol.

Tabela 8 – v_{NO} em vários meios dos compostos *trans*-[RuCl(NO)(py₄)(PF₆)₂.½H₂O e *trans*-[RuCl(NO)(py₄)Cl₂.3H₂O.

Complexo	KBr	Nujol	Água	Acetonitrila
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py ₄)(PF ₆) ₂ .½H ₂ O	1911	1911	-	1908
<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py ₄)Cl ₂ .3H ₂ O	1923	1919	1903	-

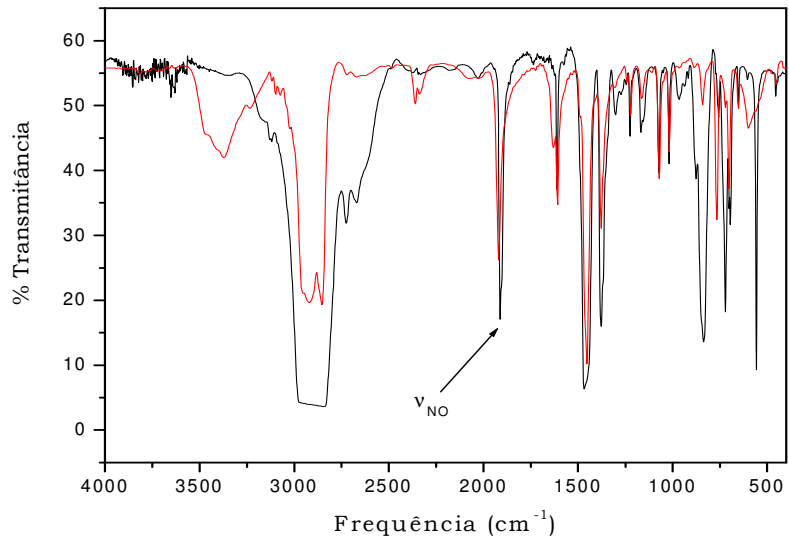


Figura 15 – Espectros de infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O (preto) e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O (vermelho) em emulsão de nujol.

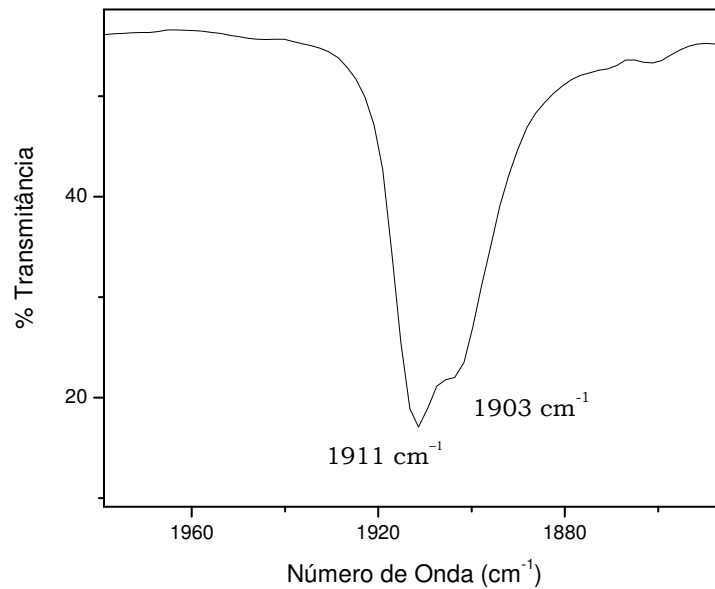


Figura 16 – Espectro de infravermelho expandido do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O em emulsão de nujol.

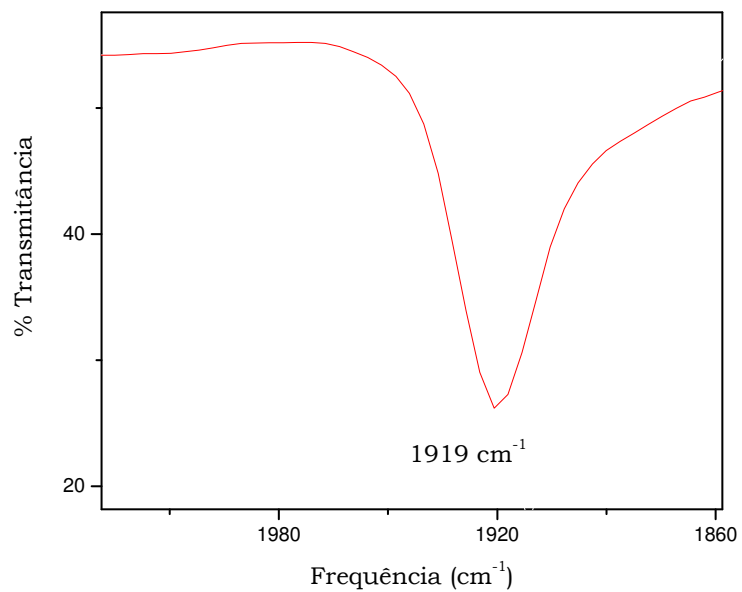


Figura 17 – Espectro de infravermelho expandido do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O em emulsão de nujol.

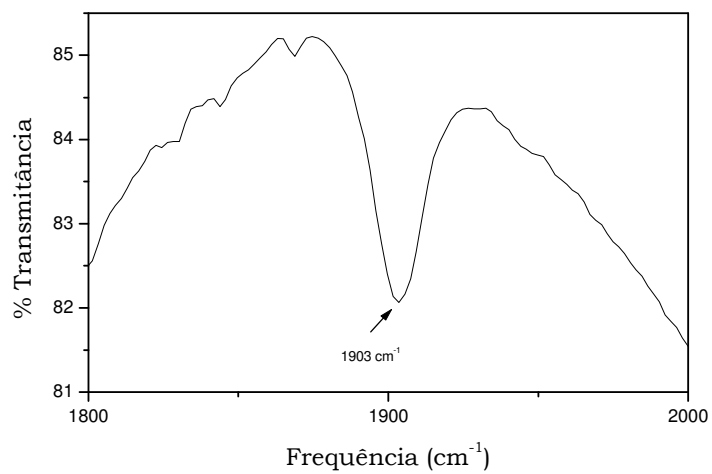


Figura 18 – Espectro de infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O em água.

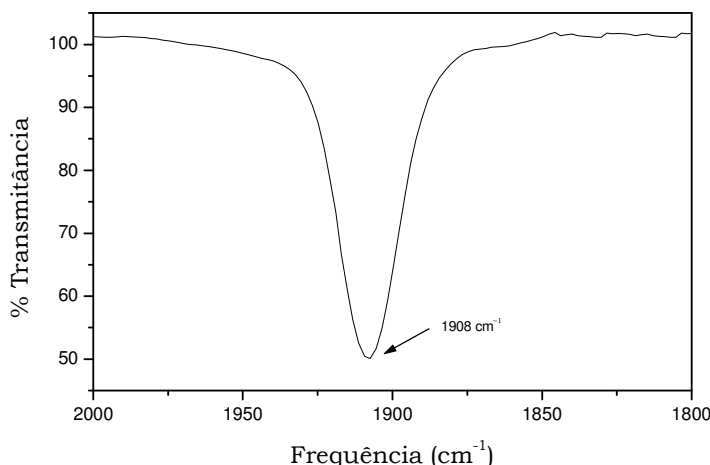


Figura 19 – Espectros de infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O em acetonitrila.

As freqüências de estiramento do NO (ν_{NO}) dos complexos nitrosilos de tetrakispiridinas, tais como *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O com L = 4 acetilpiridina, 3-acetilpiridina, isonicotinamida e piridina, foram relatadas entre 1900-1920 cm⁻¹ ³⁹. A Tabela 8 apresenta os valores de ν_{NO} na faixa de 1900 a 1925 cm⁻¹, referentes aos compostos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, cujos espectros foram obtidos no estado sólido (pastilha de KBr e emulsão de nujol) e em solução (água e acetonitrila), sendo que estes valores são compatíveis com o caráter nitrosônio do ligante NO.

Nos espectros de infravermelho obtidos em pastilha de KBr, a freqüência de estiramento ν_{NO} do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O se apresenta em 1923 cm⁻¹ e a do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O em 1911 cm⁻¹. Em emulsão de nujol, a freqüência de estiramento ν_{NO} do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O apresenta-se em 1919 cm⁻¹ e a do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O em 1911 cm⁻¹ com um ombro em 1903 cm⁻¹. Em solução, tanto o espectro do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, obtido em meio aquoso, quanto o espectro do

composto $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, obtido em acetonitrila, apresentam um único pico de ν_{NO} com valores em 1903 cm^{-1} e 1908 cm^{-1} , respectivamente.

O desdobramento de sinal observado na banda ν_{NO} , mostrado na Figura 16, não é um fato isolado e tem sido freqüentemente observado nos espectros de infravermelho de complexos, tais como: $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})(\text{NO})]^{2+}$ (L = NH_3 , H_2O , N-imidazol, L-histidina, 4-picolina, piridina, isonicotinamida, nicotinamida, pirazina, trietilfosfito), $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{2+}$ e $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(1\text{-}(3\text{-propylammonium})\text{cyclam})]^{3+}$ ^{16,17}, quando obtidos em emulsão de nujol e/ou em pastilha de KBr. Este desdobramento da banda ν_{NO} tem sido atribuído ao efeito do estado sólido, o qual pôde ser comprovado através da análise do espectro infravermelho destes compostos obtidos em solução, no qual observou-se um único pico referente à absorção de ν_{NO} ^{34,69}. De modo semelhante a estes complexos, verificou-se nos espectros dos compostos $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, obtidos em solução (Figura 18 e Figura 19), a ocorrência de um único pico para a freqüência de estiramento ν_{NO} . Portanto, pode-se concluir que o desdobramento observado na Figura 16 deve-se também ao efeito do estado sólido.

Além disso, observou-se uma variação do valor da freqüência de estiramento ν_{NO} dos espectros obtidos em emulsão de nujol e em pastilha de KBr para o complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ quando este é isolado na forma de Cl^- e PF_6^- . Situação semelhante foi observada nas freqüências de estiramento ν_{CO} ou ν_{CN} em compostos do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]^{2+}$ onde L = CO, CH_3CN , Bu^tCN , PhCN , N_2 , os quais foram isolados nas formas de Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- ⁷⁰. Estas variações nas freqüências de estiramento ν_{NO} também foram observadas para o complexo $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{nic})]^{3+}$, isolado na forma de BF_4^- , SiF_6^{2-} ⁶⁹. Estes trabalhos interpretaram as variações de ν_{NO} , ν_{CO} ou ν_{CN} como sendo o contraíon um fator importante na determinação destas freqüências. Mas como estes espectros foram obtidos em emulsão de

nujol e/ou pastilhas de KBr, não é possível afirmar que estas variações são dependentes do contraíon, pois existe também o efeito do estado sólido, o qual também deve ser levado em consideração.

Os valores das freqüências de estiramento ν_{NO} (Tabela 8) também apresentam-se deslocados quando os espectros são obtidos em solução aquosa (1903 cm^{-1}) e em acetonitrila (1908 cm^{-1}), assim como nos espectros de infravermelho do complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺ obtidos em solução aquosa (1899 cm^{-1}) e em solução de acetonitrila (1889 cm^{-1})¹⁶. Com base nestes dados, é possível dizer que o valor de ν_{NO} depende do solvente em que é obtido os espectros. Esta dependência pode ser interpretada como sendo uma interação nucleofílica da água com o ligante NO, a qual aumenta a densidade eletrônica ao redor do ligante, deslocando o valor de ν_{NO} para regiões de menor energia. Este resultado está consistente com os resultados obtidos em ¹H RMN.

As freqüências de estiramentos ν_{NO} não são sensíveis somente ao meio externo em que se encontram as moléculas dos nitrosilos complexos. A posição do ν_{NO} depende também da natureza dos ligantes em *cis* ou *trans* ao NO. Este efeito foi interpretado em relação à habilidade receptora- π dos ligantes em posição *cis* ou *trans* ao NO, ou seja, quanto mais forte o caráter receptor- π do ligante, maior o valor do ν_{NO} , isto assumindo que a variação da ligação σ seja menor que a π , como é observado para sistemas como L-M-CO¹⁷.

Pode-se entender melhor a extensão da retrodoação Ru→NO, se a relacionarmos com o efeito do caráter receptor- π do ligante (L) em *trans* ao NO. Quanto maior o caráter receptor- π de L, menor a extensão da retrodoação Ru→NO, ou seja, a densidade eletrônica transferida dos orbitais $4d\pi$ do metal para o orbital π^*_{NO} é menor. Como consequência disto, o ν_{NO} é observada em freqüências mais elevadas¹⁷. Comparando os valores de ν_{NO} dos compostos *trans*-[RuCl(NH₃)₄(NO)](BF₄)₂ (1888 cm^{-1})¹⁷ com *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O (1911 cm^{-1}) e *trans*-[RuCl(NH₃)₄(NO)](BF₄)₂ com *trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)(py)](BF₄)₃ (1931 cm^{-1})¹⁷,

observa-se que a influência da piridina é muito maior quando este ligante está em *trans* ao NO do que quando a piridina está no plano equatorial. As quatro piridinas no plano equatorial diminuem a densidade eletrônica ao redor do NO em menor extensão do que uma piridina substituindo o Cl⁻ em *trans* ao NO.

Foi iniciado um estudo envolvendo cálculos teóricos para auxiliar nas interpretações dos resultados obtidos experimentalmente. Primeiramente, foram realizados cálculos usando o funcional densidade B3LYP e conjunto de bases 3-21G para o composto *trans*-[Ru(NH₃)₅(NO)]³⁺ como modelo, na condição de avaliar a qualidade dos resultados obtidos pelos os cálculos realizados com o composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺². A Tabela 9 apresenta os valores de comprimentos de ligação, ângulos de ligação e de frequências obtidos experimentalmente e por cálculos teóricos usando B3LYP/3-21G. Os resultados obtidos neste trabalho encontram-se próximos dos resultados obtidos encontrados na literatura para os cálculos realizados com mesmo método e conjunto de bases.^{71,72}

Tabela 9 – Valores de comprimentos, ângulos de ligação e frequências do composto *trans*-[Ru(NH₃)₅(NO)]³⁺ obtidos por cálculos teóricos usando B3LYP/3-21G e dados experimentais.

<i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₅ (NO)] ³⁺				
Parâmetro	Exp. Raio X 73	Literatura 1 (DFT)⁷¹	Literatura 2 (DFT)⁷²	Este trabalho
<i>Comprimento de Ligação (Å)</i>				
Ru-N(O)	1770	1811	1808	1810
Ru-N(H)_{eq}	2042-1133	2200-2201	2198-2199	2198-2202
Ru-N(H)_{ax}	2017	2181	2186	2182
N-O	1172	1153	1153	1153
<i>Ângulo de Ligação (°)</i>				
Ru-N-O	172,8	178,0	176,9	179,5
<i>Frequência (cm⁻¹)</i>				
v_{NO}	1913	-	1810	1808

Da mesma forma foram feitos cálculos de otimização de geometria e de frequências para o composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺². A Tabela 10 apresenta os valores encontrados nos cálculos teóricos e experimentalmente.

Tabela 10 – Valores de comprimentos, ângulos de ligação e de frequências do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺² obtidos teoricamente e experimentalmente.

<i>trans</i> -[RuCl(NO)(py) ₄] ⁺²		
Parâmetro	Exp. Raio X ⁶³	Este trabalho
<i>Comprimento de Ligação (Å)</i>		
Ru-N(O)	1766	1792
Ru-N_{ax}	2103-2118	2154
Ru-Cl	2315	2350
N-O	1123	1174
<i>Ângulo de Ligação (°)</i>		
Ru-N-O	172,9	179,2
<i>Frequência (cm⁻¹)</i>		
v(NO)	1911	1723

Os valores de comprimento de ligação do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺² obtidos através do cálculo teórico mostraram-se um pouco maiores em relação aos comprimentos de ligação encontrados por difração de raio-x. O ângulo de ligação encontrado experimentalmente é menor do que o encontrado pelo cálculo teórico. As frequências e as atribuições obtidas pelo cálculo teórico (Tabela 7) concordam com os valores obtidos experimentalmente, principalmente as frequências referentes às deformações angulares e estiramentos dos anéis piridínicos. O valor de $\nu_{\text{Ru-NO}}$ (580 cm⁻¹) também concorda com o valor encontrado experimentalmente (555 cm⁻¹). O valor de ν_{NO} no cálculo (1723 cm⁻¹) mostrou-se bem menor do que o encontrado experimentalmente (1911 cm⁻¹), aproximadamente em 200 cm⁻¹. Esta

diminuição no valor de ν_{NO} é observada também por Ford e outros,⁷² em 100 cm^{-1} para o composto *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]^{3+}$. Um novo estudo teórico de frequência, mais aprofundado, deverá ser realizado utilizando diversos métodos e bases para se ter uma melhor comparação com os resultados experimentais e, então, determinar qual método fornecerá resultados mais consistentes com os valores experimentais.

V – 6. Estudos Eletroquímicos

V – 6.1. Comportamento eletroquímico em meio não-aquoso

Os ciclos voltamogramas encontrados para o composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O estão apresentados na Figura 20 e na Figura 21.

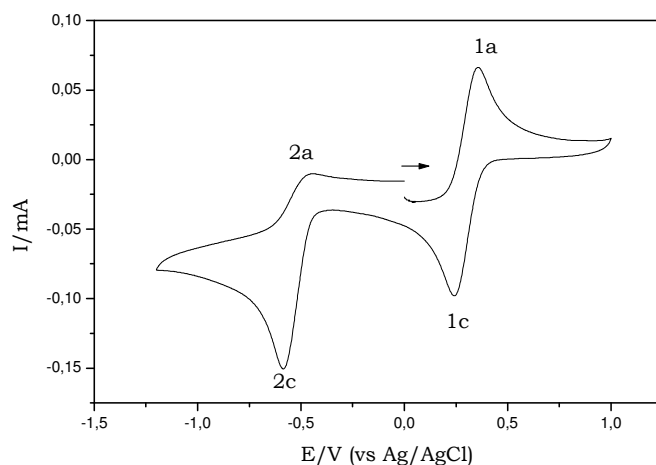


Figura 20 - Ciclo voltamograma do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O a 10⁻³ mol.L⁻¹ em acetonitrila (0,1 mol.L⁻¹ [N(n-C₂H₅)₄]PF₆); v = 100 mV.s⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de +1,0 V a -1,2 V.

A Figura 20 apresenta o ciclo voltamograma do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O a 10⁻³ mol.L⁻¹ em solução de 0,1 mol.L⁻¹ de [N(n-C₂H₅)₄]BF₄ em acetonitrila a 100 mV.s⁻¹, no intervalo de +1,0 V a -1,2 V. A varredura foi iniciada em 0 V (vs Ag/AgCl) seguindo a direção dos potenciais positivos até +1,0 V, observando-se um pico anódico (1a) em +0,36 V. Invertendo-se o sentido da varredura para os potenciais negativos até -1,2 V, foi observado o pico catódico (1c) em +0,24V, e pico catódico (2c) em -0,59 V. Invertendo novamente o sentido da varredura nota-se a presença de um pico anódico (2a) em -0,45 V.

A Figura 21 mostra o ciclo voltamograma da primeira e da quinta varredura em $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ em um intervalo de tempo aproximado de 48 minutos. Nenhum outro processo foi observado nesta escala de tempo e também a diminuição das intensidades dos picos 1a, 1c e 2a também não foi observada. O pico anódico em +1,1 V esta sendo desconsiderado como um processo eletroquímico do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, pois deve ser à presença de água no solvente ou no eletrólito de suporte. Os polarogramas de pulso diferencial (Figura 22) reforçam a evidência de quatro processos eletroquímicos. A curva que apresenta a oxidação foi iniciada em $-1,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ e conduzida até o potencial final de $+1,0 \text{ V vs Ag/AgCl}$, enquanto na curva de redução inverterm-se os potenciais.

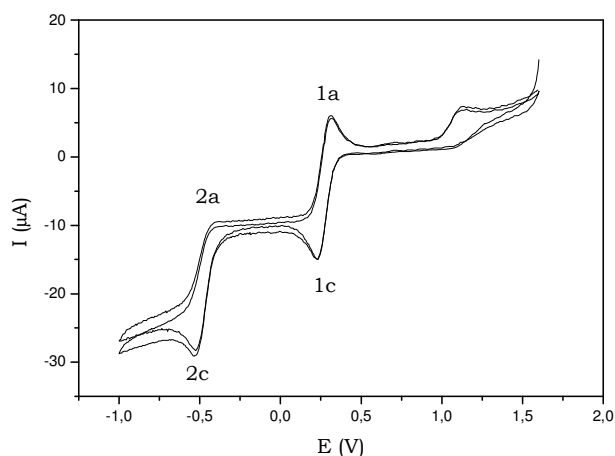


Figura 21 – Ciclo voltamograma da 1ª e 5ª varredura do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ a $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em acetonitrila ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{N}(\text{n}-\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{PF}_6$); $v = 10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de $-1,2 \text{ V}$ a $+1,6 \text{ V}$.

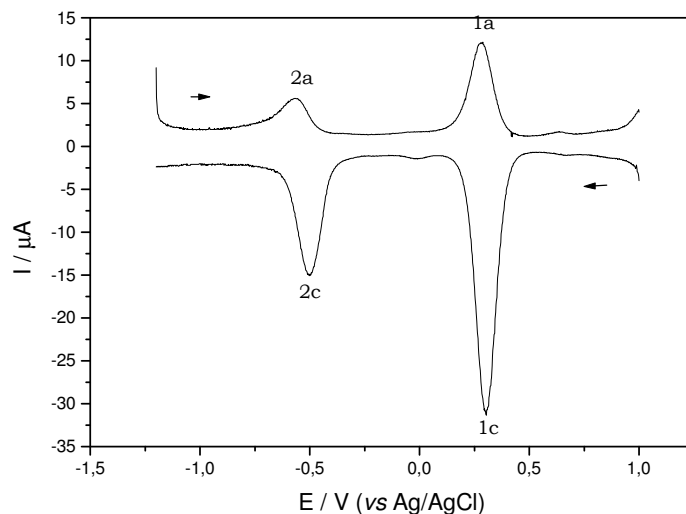


Figura 22 – Polarogramas de pulso diferencial do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O a 10⁻³ mol.L⁻¹ em acetonitrila (0,1 mol.L⁻¹ [N(n-C₂H₅)₄]PF₆); v = 20 mVs⁻¹; T = 25 °C; utilizando como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar; intervalo de +1,0 V a -1,2 V.

O par de picos 1a/1c com $E_{1/2} = +0,30$ V vs Ag/AgCl tem sido atribuído ao processo NO⁺/NO⁰. A literatura o descreve como sendo um processo reversível sem reação acoplada.⁵⁴ No entanto, estudos de espectroeletrólise em UV-vis, mostram a ocorrência de um processo químico após a redução, como será discutido mais adiante.

Em experimentos de voltametria cíclica realizados para os complexos *trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)L]³⁺, L = C-imidazol, NH₃, H₂O, N-imidazol, L-histidina, 4-picolina, piridina, isonicotinamida, nicotinamida, pirazina, trietilfosfito,¹⁷ observou-se que o potencial de redução do processo NO⁺/NO⁰ se desloca para valores mais positivos à medida que se aumenta a capacidade π-receptora dos ligantes L (valores observados entre -0,076 e 0,354 V vs Ag/AgCl). Quando substituí-se o plano equatorial de quatro amônias por quatro ligantes piridínicos com grande capacidade π-receptora, a densidade eletrônica no rutênio é diminuída e, conseqüentemente, a retrodoação para NO é afetada aumentando o potencial de redução do NO⁺.

Um segundo processo eletroquímico é observado em potenciais mais negativo ($E_{2c} = -0,59$ V vs Ag/AgCl) e pode ser atribuído à redução NO^0 a NO^- , como sugerem as atribuições feitas em complexos como *trans*- $[\text{RuL}(\text{bpy})_2(\text{NO})]^{2+}$, L = Cl^- ⁶⁶, piridina, 4-picolina, 4-acetilpiridina³⁹ e $[\text{Ru}(\text{hedta})(\text{NO})]^-$ ¹⁷.

Dentro da faixa de potenciais em que foram analisados os ciclovoltagemogramas, nenhum processo referente à eletroatividade do rutênio foi observado. Como discutido anteriormente, os complexos de rutênio(II) com o ligante NO apresentam características semelhantes à complexos de rutênio(III)¹⁷ tornando mais difícil a oxidação do metal, portanto, o potencial de redução do rutênio deve aparecer em potenciais bem mais positivos.

Para a realização dos estudos espectroeletroquímicos foram obtidos os espectros eletrônicos e vibracionais nas regiões do UV-visível e IV, respectivamente, em função do tempo aplicando-se um potencial de -0,1 V suficiente para a redução NO^+/NO^0 no composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Os espectros eletrônico e vibracionais em função do tempo estão apresentados nas Figura 23 e 24 e na Figura 27, respectivamente.

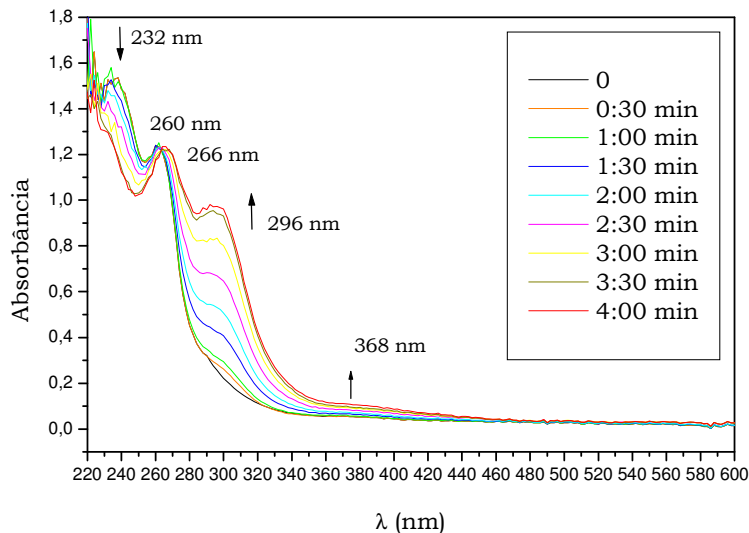


Figura 23 - Alteração em função do tempo (até 4 min) do perfil espectral do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O, em solução 0,1 mol.L⁻¹ de [N(C₂H₅)₄]PF₆ em acetonitrila após eletrólise em -0,1 V vs Ag/AgCL, [Ru] = 2,1 · 10⁻³ mol.L⁻¹.

A Figura 23 mostra a alteração espectral ocorrida nos 4 primeiros minutos da eletrólise. Observa-se o aparecimento de uma banda em 296 nm e o desaparecimento da banda em 232 nm. Após a banda em 296 nm chegar ao seu máximo (t = 4 min), esta e outra em 266 nm começam a diminuir, enquanto uma banda em 368 nm começa a surgir conforme mostra a Figura 24. A banda em 368 nm chega no seu máximo no tempo de 1 hora e 32 minutos de eletrólise.

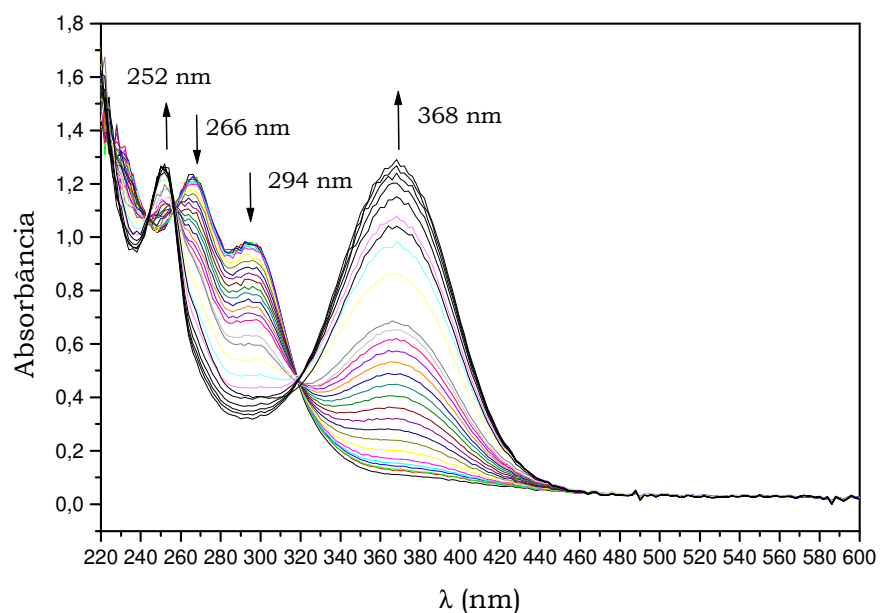
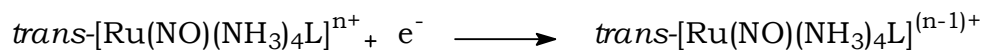


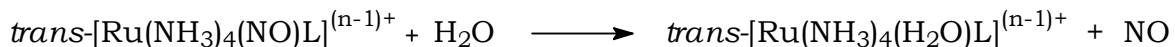
Figura 24 - Alteração em função do tempo (a partir de 4 min) do perfil espectral do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O em solução 0,1 mol.L⁻¹ de [N(C₂H₅)₄]PF₆ em acetonitrila após eletrólise em -0,1 V vs Ag/AgCL, [Ru] = 2,1 · 10⁻³ mol.L⁻¹.

Baseado em análise de OM (orbitais moleculares) usando a teoria funcional de densidade (DFT) e em análises de produtos de redução, o sítio de redução [RuNO]³⁺ → [RuNO]²⁺ deve estar localizado no ligante NO¹⁷.

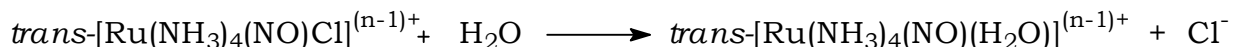
Para tetraaminas de rutênio com ligante nitrosilo (*trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)L]³⁺, L= NH₃, H₂O, N-imidazol, L-histidina, 4-picolina, piridina, isonicotinamida, nicotinamida, pirazina, C-imidazol, trietilfosfito) o seguinte comportamento eletroquímico foi observado¹⁷:



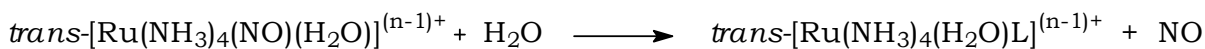
seguido da dissociação do NO:



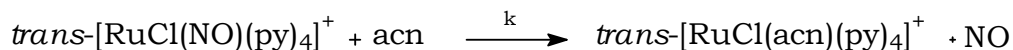
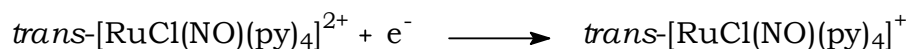
Se L = Cl⁻, o haleto sofre primeiro a aquação:



Seguida pela dissociação do NO:



O comportamento sugerido para as reações que ocorrem durante a eletrólise em potencial controlado (-0,1 V) do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O ocorre da seguinte forma: primeiramente o complexo é reduzido, com posterior substituição do ligante NO por uma molécula do solvente, como descrevem as equações abaixo:



Na literatura está descrito o espectro eletrônico do composto reduzido *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺ ⁷⁴, que apresenta bandas em 261 nm (ε = 14500 L.mol⁻¹.cm⁻¹), 290 nm (ε = 11500 L.mol⁻¹.cm⁻¹) e 377 nm (ε = 730 L.mol⁻¹.cm⁻¹). O perfil do espectro eletrônico do composto obtido após a redução eletroquímica (Figura 23 - vermelho – bandas em 266 nm, 294 nm e 370 nm) está de acordo com o espectro descrito na literatura, pois o mesmo número de bandas é observado e os λ_{max} destas bandas são próximos em valores. Esta concordância nos resultados confirma a presença do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺ como produto da primeira eletrólise, sustentando o comportamento eletroquímico sugerido.

O composto *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ foi sintetizado e o espectro eletrônico foi obtido com a finalidade de auxiliar na interpretação dos

resultados e compará-lo com o espectro final da eletrólise. A Figura 25 apresenta o espectro eletrônico do final da eletrólise sobreposto ao espectro eletrônico do complexo *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]⁺. Nota-se uma grande proximidade dos comprimentos de onda das bandas TCML. Este resultado pode ser uma evidência da saída do NO e entrada do solvente, como foi sugerido anteriormente. Apesar de ainda não ser possível atribuir a saída do NO após da redução do complexo, estima-se que a substituição deste ligante por uma molécula do solvente deve ser muito lenta com um $k \sim 4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

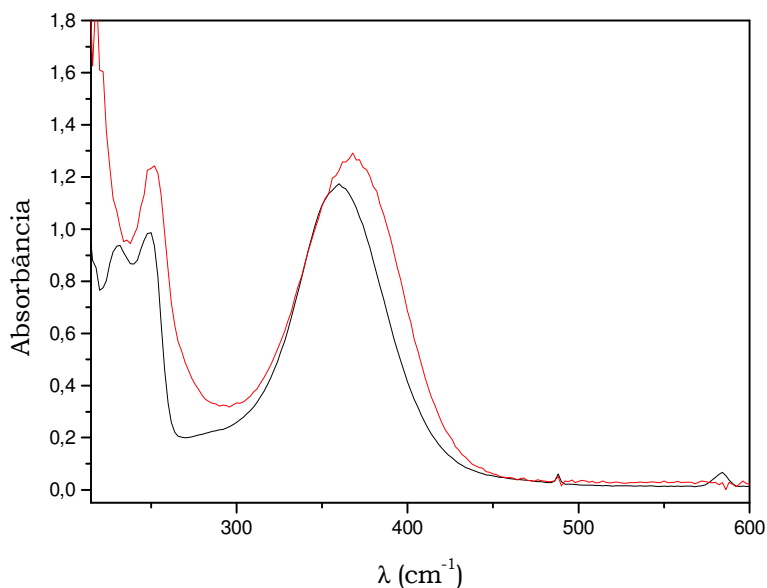


Figura 25 - Espectro do composto *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆ (em vermelho) sobreposto ao espectro obtido após a redução do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂· $\frac{1}{2}$ H₂O (em preto).

A Figura 26 apresenta acompanhamento de 180 minutos de eletrólise ($E_{\text{aplicado}} = -0,1 \text{ V vs Ag/AgCl}$) por polarografia de pulso diferencial. Um outro processo foi observado após uma hora de eletrólise à medida que o pico em +0,33 V vai desaparecendo. Esperava-se que um novo pico na região de +0,9 V vs Ag/AgCl, referente ao processo $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ do composto *trans*-[RuCl(acn)(py)₄]PF₆, surgisse a

medida que o pico em $-0,33$ V fosse desaparecendo. Com base na discordância de resultados, novos estudos deverão ser realizados para esclarecer a procedência do pico em $+0,69$ V e entender o processo químico envolvido após a eletrólise, como é observado no experimento de espectroeletróquímica em UV-vis. Em princípio, o NO^0 ou o NO^- deveriam ser substituídos por moléculas de solvente, como é descrito na literatura para complexos semelhantes ^{16,17,39}. Entretanto, o experimento da Figura 21 mostra uma aparente reversibilidade que contradiz o experimento de espectroeletróquímica em UV-vis após a redução do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^{2+}$ a $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^+$.

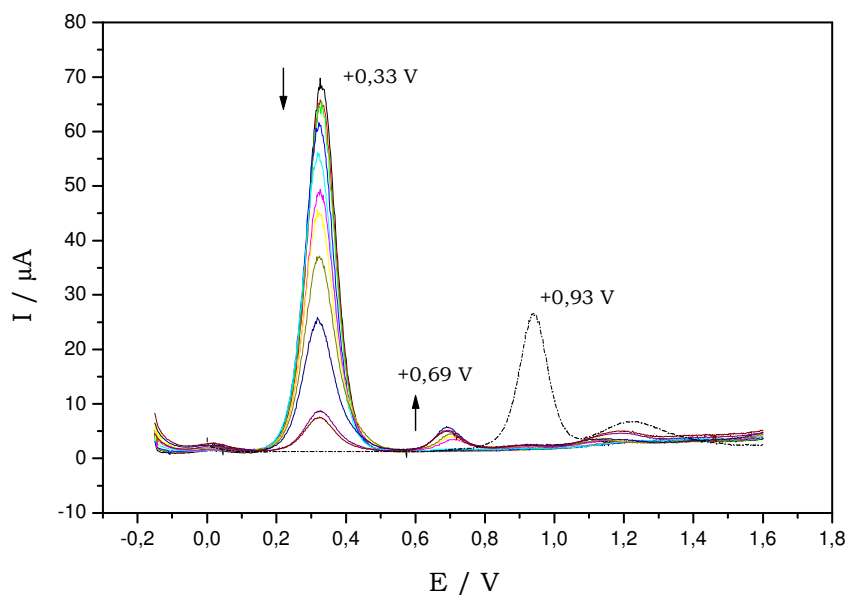


Figura 26 - Alteração da polarografia diferencial de pulso em função do tempo do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{PF}_6$ em acetonitrila após eletrólise em $-0,1$ V *vs* Ag/AgCl ; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$; $T = 25$ °C. Em pontilhado está apresentada a polarografia de pulso diferencial do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{acn})(\text{py})_4]\text{PF}_6$.

A Figura 27 apresenta as alterações espectroscópicas na região do infravermelho do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ durante eletrólise ($E_{\text{aplicado}} = -0,1$ V *vs* Ag^0). Observa-se o aparecimento de uma

banda em 1853 cm^{-1} à medida que a banda em 1908 cm^{-1} atribuída ao ν_{NO} diminui após aplicação de potencial.

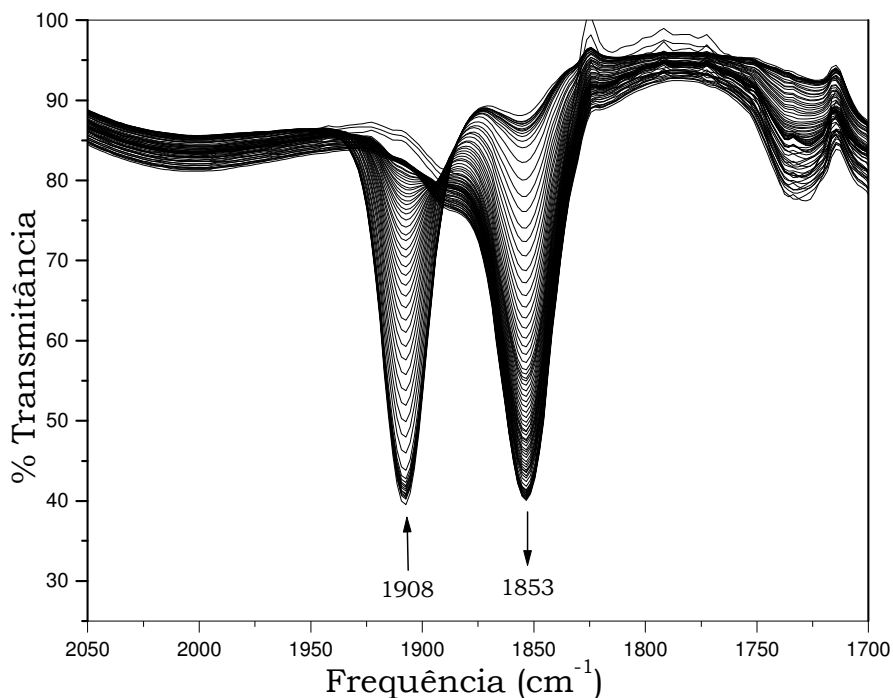


Figura 27 - Alteração em função do tempo do perfil espectral do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, a $10^{-3}\text{ mol. L}^{-1}$ em solução $0,1\text{ mol. L}^{-1}$ de $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{PF}_6$ em acetonitrila após eletrólise em $-0,1\text{ V vs Ag}^0$.

Um pequeno deslocamento da banda ν_{NO} foi observado em vários sistemas, tais como: redução eletroquímica do composto *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{2+}$, em meio de acetonitrila, onde a banda ν_{NO} se desloca de 1889 cm^{-1} a 1830 cm^{-1} ¹⁶; na redução do *trans*- $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{cyclam})]^{2+}$ por Eu^{2+} , em pastilha de KBr, o deslocamento de ν_{NO} vai de 1885 cm^{-1} a 1855 cm^{-1} ¹⁶; na redução com amálgama de zinco, em água, das tetraminas *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_4\text{L}]$ (L = piridina, 4-fenilpiridina, 4-acetilpiridina) observa-se o desaparecimento das bandas de ν_{NO} que se encontram próximas de 1930 cm^{-1} e o aparecimento de bandas entre 1870 e 1906 cm^{-1} ⁷⁵, dependendo do composto; na redução

eletroquímica do composto (TPP)Ru(NO)(ONO), o deslocamento da banda de ν_{NO} , vai de 1860 para 1827 cm^{-1} ⁷⁶. Os resultados obtidos em EPR para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺ reduzido com Eu²⁺, mostraram-se consistentes com o NO⁰ coordenado¹⁶. Por esta razão, o pequeno deslocamento da banda ν_{NO} após redução química e/ou eletroquímica, tem sido atribuído à banda ν_{NO} do NO⁰ coordenado¹⁶.

Embora a espectroeletróquímica de infravermelho do *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O, neste trabalho, apresente um resultado consistente com os sistemas acima descritos, não é possível atribuir a frequência de estiramento ν_{NO} da forma reduzida do composto à banda em 1853 cm^{-1} . Foi descrito na literatura que a forma reduzida deste complexo apresenta a frequência de estiramento ν_{NO} em 1610 cm^{-1} . Os experimentos de espectroeletróquímica de infravermelho, descritos na literatura e neste trabalho para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O, foram realizados em diferentes condições experimentais, o que pode ter levado aos diferentes resultados obtidos para o experimento em questão.

Apesar de não ser possível afirmar conclusivamente que a banda em 1853 cm^{-1} é devida à frequência de estiramento ν_{NO} do NO⁰, é possível dizer que a redução referente ao primeiro processo (1a) está localizada no ligante NO, confirmando a sugestão proposta, pois após a aplicação do potencial -0,1 V a banda em 1908 cm^{-1} , referente à frequência de estiramento ν_{NO} do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, vai desaparecendo durante a eletrólise. O possível desaparecimento da banda em 1853 cm^{-1} , de acordo com o experimento de espectroeletróquímica em UV-Vis, não foi acompanhado devido à evaporação do solvente até final da execução do experimento.

V – 6.2. Comportamento eletroquímico em meio aquoso

Um estudo prévio do comportamento eletroquímico do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O em água foi iniciado. Os voltamogramas

foram realizados em diversos meios, como: solução KCl/HCl (pH = 1,0, $\mu = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$).

A Figura 28 apresenta o ciclo voltamograma do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O. A varredura foi iniciada em 0 V (vs Ag/AgCl) seguindo a direção dos potenciais positivos até + 0,80 V, observando-se um pico anódico 1a em +0,17 V. Invertendo-se o sentido da varredura para os potenciais negativos até -0,80 V, foi observado primeiramente o pico catódico 1c em +0,080 V, continuando a varredura para potenciais negativos aparece o pico catódico 2c em -0,25 V, continuando a varredura no mesmo sentido aparece o pico catódico 3c em -0,58 V. Invertendo novamente o sentido da varredura próximo de -0,80 V nota-se novamente a presença do pico anódico 1a com menor intensidade, seguindo a varredura para potenciais positivos aparece o pico 4a em +0,53 V e o pico 5a em +0,66 V. Invertendo a varredura para potenciais negativos aparecem dois novos picos catódicos 5c e 4c em +0,59 V e +0,43 V, respectivamente. Varreduras sucessivas aumentam a intensidade dos picos 4a/4c e 5a/5c e diminuem a intensidade de 1a, 1c, 2c e 3c.

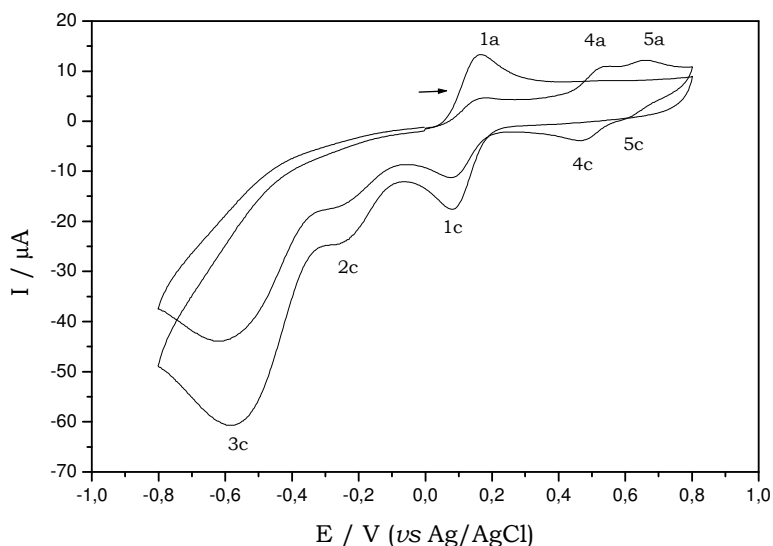


Figura 28 – Ciclo voltamograma da 1ª e 2ª varredura do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em KCl/HCl (pH = 0,98, $\mu = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$); $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$; intervalo de +0,80 V a -

0,80 V utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Quando a voltametria cíclica é realizada para este composto iniciando-se em $-0,40$ V (vs Ag/AgCl), Figura 29, observa-se a presença dos picos em $+0,53$ V (4a) e $+0,43$ V (4c) na primeira varredura. Porém, quando o ciclo voltamograma é obtido no intervalo de $+0,8$ V a $-0,1$ V (Figura 29) e iniciando a varredura em 0 V no sentido de potenciais positivos até $+0,8$ V, observa-se o pico anódico 1a em $+0,16$ V. Ao inverter o sentido da varredura para potenciais negativo até $-0,1$ V, observa-se o aparecimento do pico catódico 1c em $+0,079$ V. Varreduras sucessivas mostraram apenas os picos 1a e 1c, não havendo o aparecimento dos picos 4a, 5a, 4c e 5c.

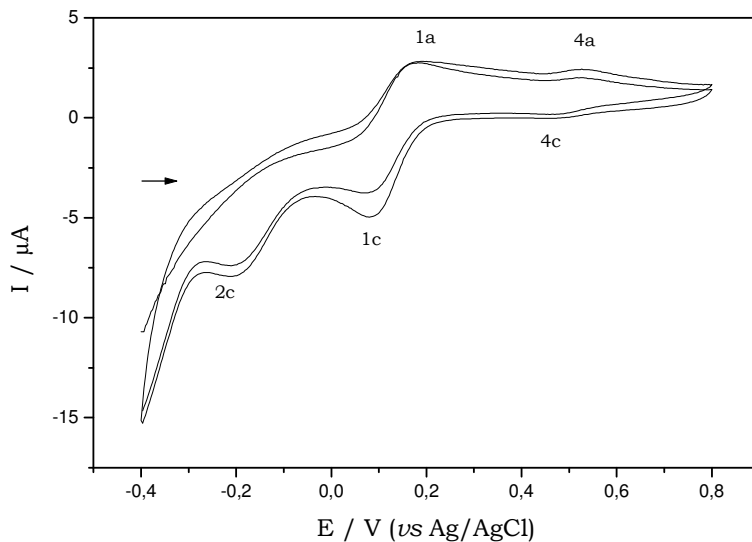


Figura 29 – Ciclo voltamograma da 1ª e 2ª varredura do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a 10^{-3} mol.L⁻¹ em KCl/HCl (pH = 1, μ = 0,2 mol.L⁻¹); v = 10 mV.s⁻¹; T = 25 °C; intervalo de $+0,80$ V a $-0,40$ V, utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

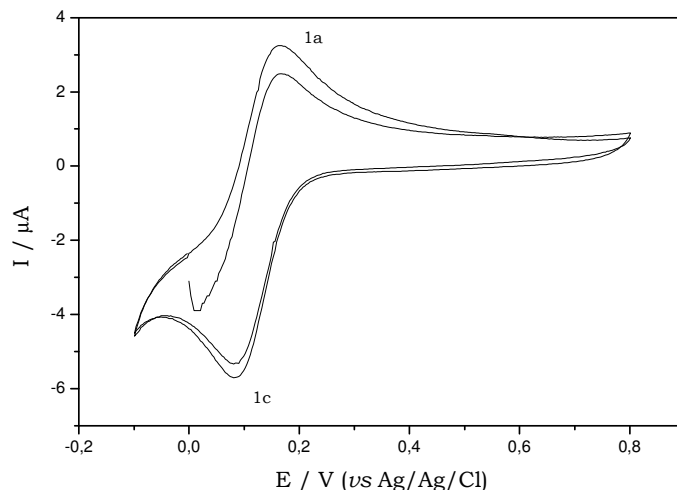
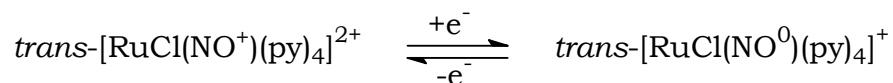


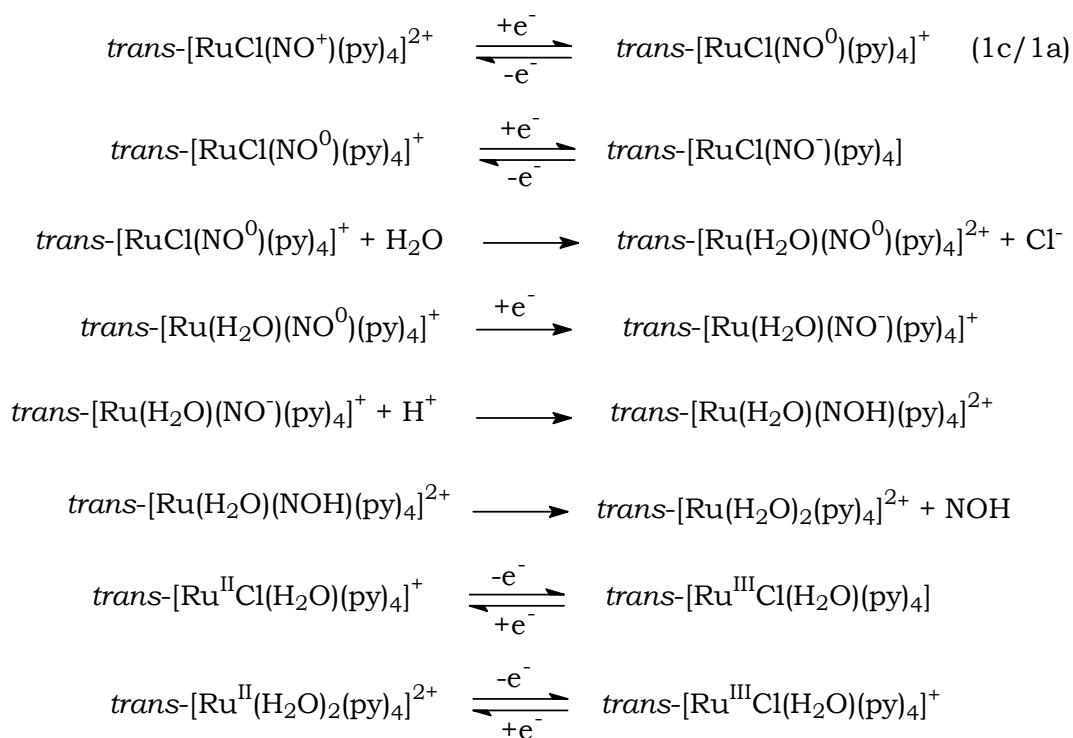
Figura 30 – Ciclo voltamograma da 1ª e 2ª varredura do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O a 10⁻³ mol.L⁻¹ em KCl/HCl (pH = 0,98, μ = 0,2 mol.L⁻¹); v = 100 mV.s⁻¹; T = 25 °C; intervalo de +0,80 V a - 0,10 V utilizando-se como eletrodo de trabalho, carbono vítreo; eletrodo de referência, Ag/AgCl e platina como eletrodo auxiliar.

Com base nos resultados obtidos e nas atribuições feitas para o composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O em acetonitrila, o par de picos 1a/1c nos ciclo voltamogramas mostrados na Figura 28, na Figura 29 e na Figura 30 pode ser atribuído aos processos centrados no ligante nitrosilo, como pode ser visto na equação abaixo:



Também é observado que os picos 4a, 5a, 4c e 5c são dependentes do pico 2c. Um comportamento semelhante é observado para o composto *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)](PF₆)₂¹⁶, no qual após a redução do ligante nitrosilo ocorre a saída rápida do cloreto coordenado seguido da saída rápida do NO⁰, gerando as espécies *trans*-[Ru(H₂O)(NO)(cyclam)]²⁺, *trans*-[RuCl(H₂O)(cyclam)]²⁺ e *trans*-[Ru(H₂O)₂(cyclam)]²⁺. É possível que mesmo em [Cl⁻] = 0,2 mol.L⁻¹, o cloreto coordenado do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O esteja sendo substituído por moléculas de água seguida da saída do ligante NO⁰, formando as espécies *trans*-[Ru(H₂O)(NO)(py)₄]³⁺, *trans*-

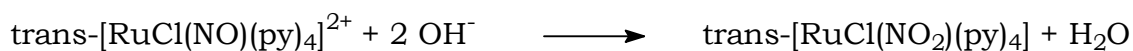
$[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_4]^+$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_4]^{2+}$. Portanto, os processos redox 4a/4c e 5a/5c podem ser referentes ao processo $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{2+}$ das espécies geradas $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{py})_4]^+$ e $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{py})_4]^{2+}$ e os processos 2c e 3c podem ser referentes ao processo NO^0/NO^- das espécies $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO})(\text{py})_4]^{3+}$ e $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{py})_4]^+$. As equações abaixo mostram as possíveis reações químicas e eletroquímicas que ocorrem na ciclo voltametria mostrada na Figura 28:



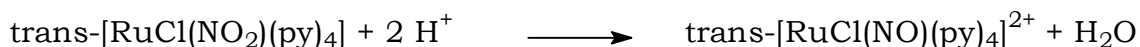
O comportamento acima é apenas uma sugestão para explicar os processos que ocorrem na Figura 26. É necessário que seja realizado um estudo mais detalhado dos processos eletroquímicos e das reações químicas envolvidas neste ciclo voltamograma.

V – 7. Reatividade do NO Coordenado.

Foi relatado que a interconversão entre as formas nitrosilo e nitro é reversível para os complexos *trans*-[Ru(bpy)₂(NO)Cl]²⁺ ⁶⁶, *cis*-[Ru(bpy)₂(NO)]²⁺ ⁴⁹, *cis*-[Ru(phen)₂(NO)Cl]²⁺ ⁴⁹, [Fe(CN)₅(NO)]²⁻ ⁴⁹ e *trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)L]ⁿ⁺ (L = NH₃, H₂O, N-imidazol, L-histidina, 4-picolina, piridina, isonicotinamida, nicotinamida, pirazina, C-imidazol, trietilfosfito)¹⁷. O ligante nitrosilo do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O também é convertido imediatamente em um complexo nitro pela adição do íons hidróxidos, como mostra a equação a baixo:



O complexo nitro, por sua vez, é reconvertido em complexo nitrosilo quando íons H⁺ são adicionados à solução:



A conversão nitrosilo-nitrito no composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O em solução aquosa é quimicamente reversível e é mostrada na Figura 31 e na Figura 32.

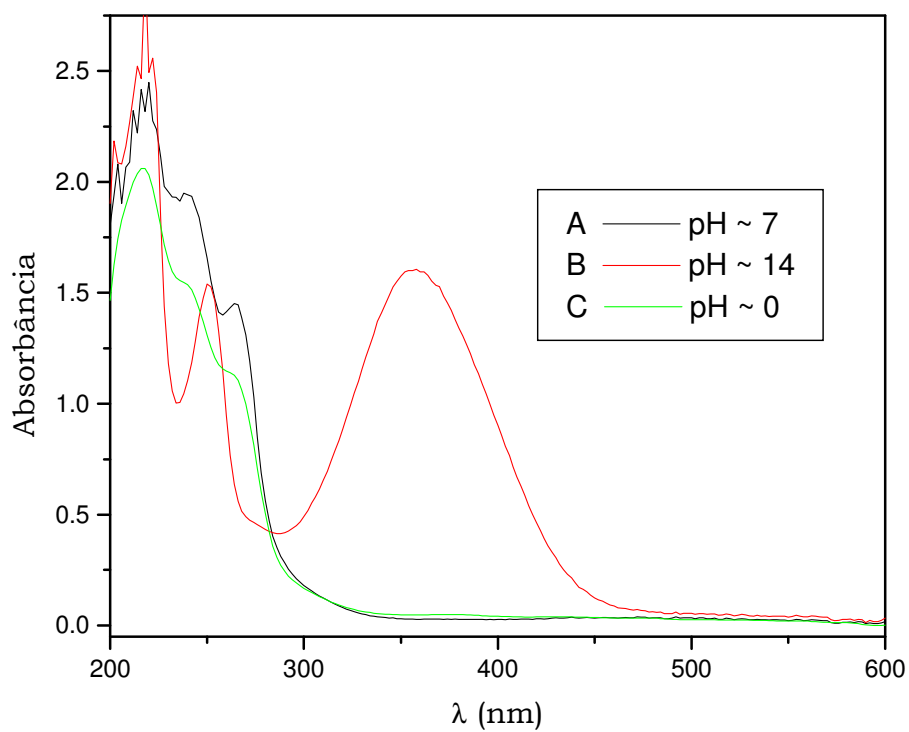


Figura 31 – Espectros eletrônico em função do pH: **(A)** $[trans-[RuCl(NO)(py)_4]Cl_2 \cdot 3H_2O]_{aq} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; **(B)** $trans-[RuCl(NO_2)(py)_4]$, solução de **(A)** após adição de uma gota de solução de NaOH 6 mol.L^{-1} ; **(C)**, solução de **(B)** após adição de duas gotas de HCl concentrado.

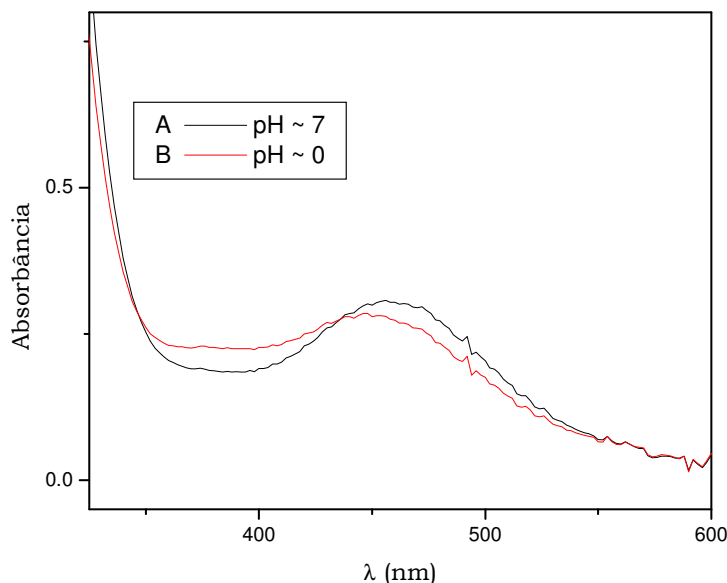


Figura 32 – Espectros eletrônico em função do pH: **(A)** $[trans\text{-RuCl(NO)(py)}_4\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; **(B)**, solução de **(A)** reacidificada após a adição de OH^- .

A Figura 31 **(A)** apresenta o espectro eletrônico do complexo $trans\text{-[RuCl(NO)(py)}_4\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ com bandas em 240 nm e 265 nm. A esta solução foi adicionada uma gota de uma solução de $\text{NaOH } 6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ suficiente para converter todo o complexo nitrosilo em complexo nitro. A Figura 31 **(B)** mostra o espectro eletrônico da solução **(A)** após adição de íons hidróxidos. Este espectro, **(B)**, apresenta duas bandas com intensidades aproximadas: em 251 nm e em 352 nm. Na literatura está relatado o espectro eletrônico do composto $trans\text{-[RuCl(NO}_2\text{)(py)}_4]$ ⁶⁴ obtido em solução de acetonitrila, o qual apresenta duas bandas: em 242 nm ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e em 340 nm ($\epsilon = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). O perfil do espectro eletrônico do composto obtido após adição de NaOH concorda com o espectro descrito na literatura, pois o mesmo número de bandas é observado e os λ_{max} destas bandas são próximos em valores. Esta concordância nos resultados é consistente com a conversão do complexo nitrosilo a complexo nitro em solução básica.

Não foi possível adicionar na Figura 32 o espectro do complexo $trans\text{-[RuCl(NO}_2\text{)(py)}_4]$ formado após adição de NaOH porque ao

adicionar a base à solução de concentração $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, ocorre a formação de um precipitado amarelo (*trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄]) impossibilitando a obtenção do espectro desta mistura.

A Figura 31 (C) e a Figura 32 (B) apresentam os espectros eletrônicos das soluções de *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] obtidas após adição de NaOH, reacidificando-as para ter de volta o complexo nitrosilo. Com este resultado é possível demonstrar a reversibilidade entre as formas nitro-nitrosilo.

A Figura 33 mostra os espectros eletrônicos em função do pH para o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O e a Figura 34 mostra a dependência da absorbância em 358 nm com o pH.

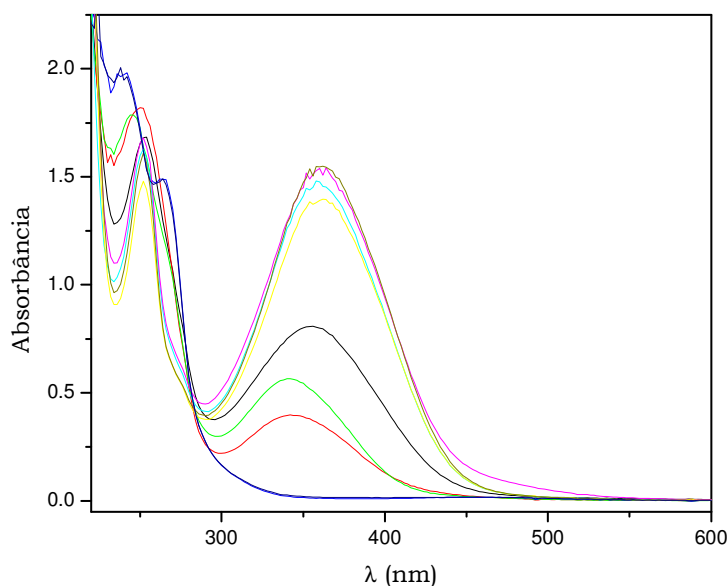


Figura 33 – Espectros na região do UV-vis, em função do pH, do complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O. [complexo]_{inicial} = $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Valores de pH : 8,0; 9,5; 11,3; 11,8; 12,0; 12,2; 12,4; 12,6; 12,8.

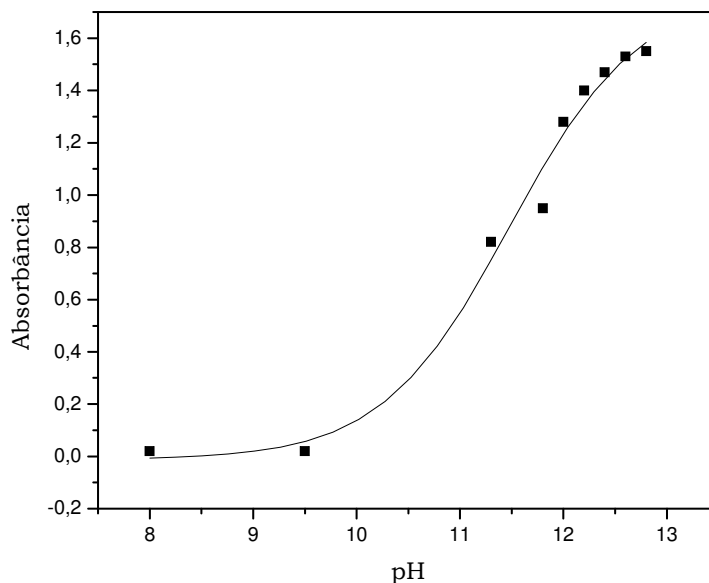


Figura 34 – Dependência da absorção na região do UV-vis do complexo *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] com o pH.

O pK_a calculado com os valores obtidos de absorbância em 358 nm em relação ao pH é de aproximadamente 11,5. Este alto valor encontrado para o pK_a indica a pouca reatividade do ligante nitrosilo com o íon hidróxido.

O equilíbrio dos complexos nitro e nitrosilo, representado pela equação abaixo,



apresenta uma constante de equilíbrio (K_{eq}) igual a 6,2.10⁴ L².mol⁻². Este valor foi obtido através do coeficiente angular da reta que relaciona o inverso da absorbância (A⁻¹) em 358 nm da espécie *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄] com o inverso do quadrado da concentração de íons hidróxido ([OH⁻]⁻²) (Figura 35).

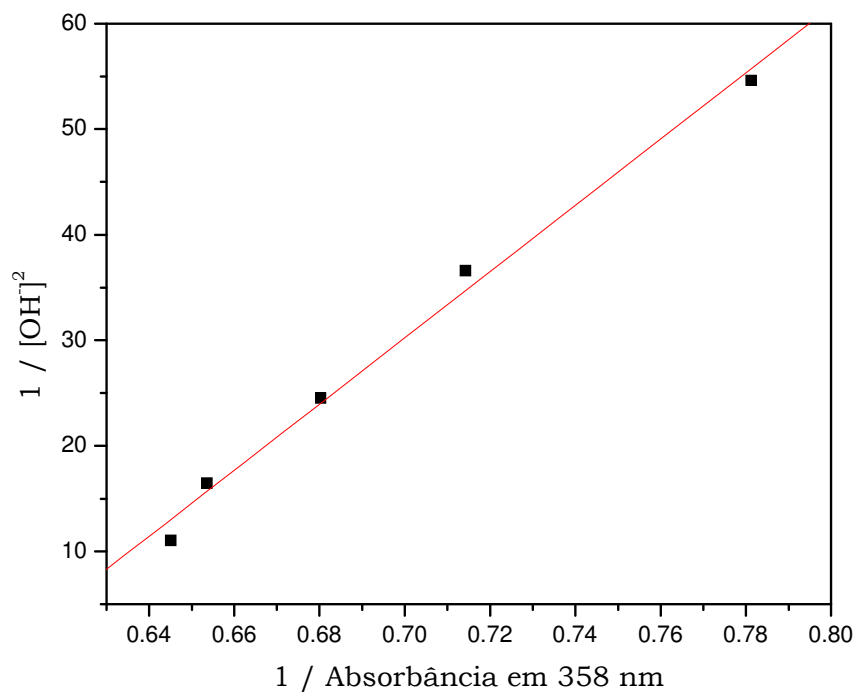


Figura 35 – Variação do inverso do quadrado da concentração de OH⁻ em função do inverso da absorvância do complexo *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄].

O valor da constante de equilíbrio encontrada para o composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O mostrou-se menor que os valores de K_{eq} das tetraminas *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺, L = piridina, nicotinamida, imidazol e L-histidina (K_{eq} = 2,2·10⁵; 5,9·10⁷; 9,7·10¹⁰ e 4,6·10¹³ L² mol⁻², respectivamente)¹⁷. Ao substituir as amônias do plano equatorial por quatro ligante com grande capacidade π-receptora como as piridinas, esperava-se que o ligante nitrosilo se tornasse mais reativo em relação aos íons hidróxidos, de modo que o K_{eq} da tetrakispiridina alcançasse valores maiores que os encontrados para as tetraaminas. À molécula *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺, está também ligado o Cl⁻, cuja característica é de ser doador-σ. Esta característica deve influenciar a reatividade do NO em relação aos íons OH⁻, de forma que os elétrons doados pelo cloreto ao rutênio, se deslocalizam também para NO via retrodoação, diminuindo, portanto, sua reatividade ao ataque nucleofílicos do íon

hidróxido. Conseqüentemente, o pK_a da formação da espécie nitro aparece em valores mais altos e a constante de equilíbrio (K_{eq}) no composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O é menor. O efeito do cloreto é evidenciado nas biperidinas de rutênio, *cis*-[RuCl(NO)(bpy)₂]²⁺ e *cis*-[Ru(NO)(bpy)₂(py)]³⁺, cujas constantes de equilíbrio são $(1,6 \cdot 10^{15})^{49}$ e $(1,6 \cdot 10^{21})^{39}$, respectivamente. A substituição da piridina por Cl⁻ diminui o K_{eq} em 10^6 vezes.

VI – CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e estudar as propriedades química e eletroquímica dos compostos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, em particular no que tange o óxido nítrico concentrado.

Os complexos foram obtidos por meio de sínteses descritas na literatura. Posteriormente, foram caracterizados por diversas técnicas (análise elementar (CHN), espectroscopias de UV-Vis, IV, ¹H RMN e por voltametria cíclica).

Os espectros de UV-vis dos compostos *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O apresentaram duas bandas intensas na região do UV (próximos de 230 e 260 nm) e uma banda de baixa intensidade na região de 450 nm. Os espectros não apresentaram a banda na região entre 300-350 nm como é observado para as aminas e bipyridinas de rutênio com o ligante nitrosilo.

O NO do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O mostrou-se menos reativo ao ataque nucleofílico dos íons OH⁻ quando comparados com a reatividade do NO no composto *trans*-[Ru(NO)(py)(NH₃)₄]³⁺. No estudo de infravermelho, o ν_{NO} do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄](PF₆)₂·½H₂O foi observado em energias mais baixas do que o ν_{NO} do composto *trans*-[Ru(NO)(py)(NH₃)₄]³⁺. Estes resultados estão consistentes entre si, de modo que em ambas as situações a densidade eletrônica sobre o grupo NO na tetrakispiridina é menor que a densidade eletrônica na tetraamina. Através de experimentos realizados com os complexos *cis*-[RuCl(NO)(bpy)₂]²⁺ e *cis*-[Ru(NO)(bpy)₂(py)]³⁺, observou-se que a presença do cloreto coordenado diminui consideravelmente a reatividade do NO ao ataque do íon OH⁻. O Cl⁻ é um ligante com habilidades de doador- σ de elétrons, de certa forma, esta característica induz o aumento na retrodoação do rutênio

para o NO, tornando este ligante menos susceptível ao ataque nucleofílico.

Os cálculos teóricos, realizados para auxiliar a interpretação dos resultados obtidos pela espectroeletróquímica na região do infravermelho, foram obtidos utilizando-se método e base B3LYP/3-21G. Estes não apresentaram resultados satisfatórios e confiáveis no que diz respeito ao valor da frequência do NO, quando comparados os valores experimentais. Porém, os outros resultados de otimização de geometria (comprimento e ângulos de ligação para os compostos *trans*-[Ru(NH₃)₅(NO)]³⁺ e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺²) e os outros valores de frequências de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺² apresentaram boa concordância com os resultados experimentais. Deverão ser realizados cálculos com outros métodos e conjuntos de bases para tentar estabelecer uma boa relação entre os resultados experimentais e teóricos.

Através dos experimentos de eletroquímica em meio não-aquoso com o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺² pode-se constatar que o processo redox 1a/1c ocorre no ligante NO, como sugerido primeiramente. Este processo redox foi descrito como sendo um processo reversível sem reação acoplada, porém, com o estudo da espectroeletróquímica na região de UV-vis, observou-se uma reação química após a redução do ligante NO, a qual pode ser uma provável substituição deste ligante por uma molécula de solvente com um $k_{-NO} \sim 10^{-4} \cdot s^{-1}$. Por outro lado, em solução aquosa, após a redução do NO é provável que ocorra a saída do cloreto coordenado seguida da saída do NO⁰, como é observado no complexo *trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]⁺². Contudo, novos experimentos e sínteses dos possíveis produtos das reações sugeridas deverão ser realizados para auxiliar a interpretação dos resultados obtidos nos estudos de eletroquímica do composto *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]⁺².

Embora não se tenha confirmado a saída do NO, este composto ainda pode ser um bom candidato para doar de NO de forma lenta, pois apresenta uma constante de velocidade da liberação do NO menor que

as encontradas para as tetraaminas, por ser estável no estado sólido, por ser solúvel em água quando o complexo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺ for um sal de cloreto e por apresentar estabilidade do grupo NO em pH fisiológico.

VII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. McCleverty, J. A.; "Chemistry of nitric oxide relevant to biology", *Chemical Reviews*, 104(2), 403-418, **2004**.
2. Moncada, S.; Palmer, R. M. J.; Higgs, E. A.; "Nitric-Oxide - Physiology, Pathophysiology, and Pharmacology", *Pharmacological Reviews*, 43(2), 109-142, **1991**.
3. Ignarro, L. J.; "Nitric Oxide; Biology and Pathobiology", *Academic Press, California-USA*, **2000**.
4. Stamler, J. S.; Singel, D. J.; Loscalzo, J.; "Biochemistry of Nitric-Oxide and Its Redox-Activated Forms", *Science*, 258(5090), 1898-1902, **1992**.
5. Waldman, S. A.; Murad, F.; "Cyclic-Gmp Synthesis and Function", *Pharmacological Reviews*, 39(3), 163-196, **1987**.
6. Lancaster, Jr. J.; (Ed.); "Nitric Oxide, Principles and Actions" **1996**.
7. Ford, P. C.; Lorkovic, I. M.; "Mechanistic aspects of the reactions of nitric oxide with transition-metal complexes", *Chemical Reviews*, 102(4), 993-1017, **2002**.
8. Deleo, M. A.; Ford, P. C.; "Photoreactions of coordinated nitrite ion. Reversible nitric oxide labilization from the chromium(III) complex [*trans*-Cr(cyclam)(ONO)₂]⁺", *Coordination Chemistry Reviews*, 20847-59, **2000**.
9. Wang, P. G.; Xian, M.; Tang, X. P.; Wu, X. J.; Wen, Z.; Cai, T. W.; Janczuk, A. J.; "Nitric oxide donors: Chemical activities and biological applications", *Chemical Reviews*, 102(4), 1091-1134, **2002**.
10. Bruce, M. I.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; "Ruthenium Clusters Containing N-Donor Ligands", *Polyhedron*, 10(3), 277-322, **1991**.
11. Sinha, S.; Das, P. K.; Ghosh, B. K.; "Synthesis and Characterization of Bis(2,2'-Bipyridine)(Camphorquinone-

- Monoximato)Ruthenium(II) Perchlorate Monohydrate", *Polyhedron*, 13(18), 2665-2669, **1994**.
12. Ford, P. C.; Bourassa, J.; Miranda, K.; Lee, B.; Lorkovic, I.; Boggs, S.; Kudo, S.; Laverman, L.; "Photochemistry of metal nitrosyl complexes. Delivery of nitric oxide to biological targets", *Coordination Chemistry Reviews*, 171185-202, **1998**.
 13. Lorkovic, I. M.; Miranda, K. M.; Lee, B.; Bernhard, S.; Schoonover, J. R.; Ford, P. C.; "Flash photolysis studies of the ruthenium(II) porphyrins Ru(P)(NO)(ONO). Multiple pathways involving reactions of intermediates with nitric oxide", *Journal of the American Chemical Society*, 120(45), 11674-11683, **1998**.
 14. Stochel, G.; Wanat, A.; Kulis, E.; Stasicka, Z.; "Light and metal complexes in medicine", *Coordination Chemistry Reviews*, 171203-220, **1998**.
 15. Fricker, S. P.; Slade, E.; Powell, N. A.; Vaughan, O. J.; Henderson, G. R.; Murrer, B. A.; Megson, I. L.; Bisland, S. K.; Flitney, F. W.; "Ruthenium complexes as nitric oxide scavengers: a potential therapeutic approach to nitric oxide-mediated diseases", *British Journal of Pharmacology*, 122(7), 1441-1449, **1997**.
 16. Tfouni, E.; Ferreira, K. Q.; Doro, F. G.; da Silva, R. S.; da Rocha, Z. N.; "Ru(II) and Ru(III) complexes with cyclam and related species", *Coordination Chemistry Reviews*, 249(3-4), 405-418, **2005**.
 17. Tfouni, E.; Krieger, M.; McGarvey, B. R.; Franco, D. W.; "Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 236(1-2), 57-69, **2003**.
 18. Sauaia, M. G.; da Silva, R. S.; "The reactivity of nitrosyl ruthenium complexes containing polypyridyl ligands", *Transition Metal Chemistry*, 28(3), 254-259, **2003**.
 19. Clarke, M. J.; "Ruthenium metallopharmaceuticals", *Coordination Chemistry Reviews*, 232(1-2), 69-93, **2002**.

20. Slocik, J. M.; Shepherd, R. E.; "Coordination of Ru(NO)Cl⁻³ to the tripeptides gly-gly-gly and gly-gly-his: N-terminal amine-amide and C-terminal imidazole-amide functionalities in bidentate chelation", *Inorganica Chimica Acta*, 311(1-2), 80-94, **2000**.
21. Slocik, J. M.; Ward, M. S.; Somayajula, K. V.; Shepherd, R. E.; "Coordination of RuCl₃(NO)(H₂O)₂ by imidazole, histidine and iminodiacetate ligands: a study of complexation of 'Caged NO' by simple bio-cellular donors", *Transition Metal Chemistry*, 26(3), 351-364, **2001**.
22. Lang, D. R.; Davis, J. A.; Lopes, L. G. F.; Ferro, A. A.; Vasconcellos, L. C. G.; Franco, D. W.; Tfouni, E.; Wieraszko, A.; Clarke, M. J.; "A controlled NO-releasing compound: Synthesis, molecular structure, spectroscopy, electrochemistry, and chemical reactivity of R,R,S,S-trans-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)", *Inorganic Chemistry*, 39(11), 2294-2300, **2000**.
23. Hoshino, M.; Laverman, L.; Ford, P. C.; "Nitric oxide complexes of metalloporphyrins: an overview of some mechanistic studies", *Coordination Chemistry Reviews*, 18775-102, **1999**.
24. Ferreira, K. Q.; Santos, F. G.; da Rocha, Z. N.; Guaratini, T.; da Silva, R. S.; Tfouni, E.; "Conformational Isomers of *cis*-chloro(nitrosyl)(1,4,7,10-tetraazacyclododecene)ruthenium(II), *cis*-[Ru^{II}Cl(imcyclyen)(NO⁺)]²⁺. Oxidation of the coordinated 1,4,7,10-tetraazacyclododecene (cyclyen) ligand.", *Inorg. Chem. Communication*, 7204-208, **2004**.
25. Cameron, B. R.; Darkes, M. C.; Baird, I. R.; Skerlj, R. T.; Santucci, Z. L.; Fricker, S. P.; "Ruthenium(III) triazacyclononane dithiocarbamate, pyridinecarboxylate, or aminocarboxylate complexes as scavengers of nitric oxide", *Inorganic Chemistry*, 42(13), 4102-4108, **2003**.
26. Wanat, A.; Schnepensieper, T.; Karocki, A.; Stochel, G.; van Eldik, R.; "Thermodynamics and kinetics of Ru-III(edta) as an efficient

- scavenger for nitric oxide in aqueous solution", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (6), 941-950, **2002**.
27. Chen, Y.; Shepherd, R. E.; "Different isomers of [Ru-II(NO⁺)(hedta)(H₂O)] prepared from Ru(NO)Cl⁻³ via chelation by hedta⁽³⁻⁾ than by NO²⁻ addition to [Ru(H₂O)(hedta)]⁽⁻⁾", *Inorganica Chimica Acta*, 343281-287, **2003**.
28. Carlos, R. M.; Ferro, A. A.; Silva, H. A. S.; Gomes, M. G.; Borges, S. S. S.; Ford, P. C.; Tfouni, E.; Franco, D. W.; "Photochemical reactions of trans-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 357(5), 1381-1388, **2004**.
29. Sauaia, M. G.; de Lima, R. G.; Tedesco, A. C.; da Silva, R. S.; "Photoinduced NO release by visible light irradiation from pyrazi-bridged nitrosyl ruthenium complexes", *Journal of the American Chemical Society*, 125(48), 14718-14719, **2003**.
30. Lopes, L. G. F.; Gomes, M. G.; Borges, S. S. S.; Franco, D. W.; "Correlation between the lever parameter and electronic properties of nitrosyl ruthenium(II) complexes", *Australian Journal of Chemistry*, 51(9), 865-866, **1998**.
31. Paula, Q. A.; Batista, A. A.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; "On the lability of dimethylsulfoxide (DMSO) coordinated to the ⁸ species: X-ray structures of mer-[RuCl₃(DMSO)₂(NO)] and mer-[RuCl₃(CD₃CN)(DMSO)(NO)]", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 90(3-4), 144-148, **2002**.
32. Holanda, A. K. M.; Pontes, D. L.; Diogenes, I. C. N.; Moreira, I. S.; Lopes, L. G. F.; "NO release from trans-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺ complexes upon reduction (L = 1-methylimidazole or benzoimidazole)", *Transition Metal Chemistry*, 29(4), 430-436, **2004**.
33. de Souza, V. R.; Ferreira, A. M. D.; Toma, H. E.; "Synthesis, characterization and reactivity of trans-[RuCl(NO)(bpydip)]²⁺: a novel nitrosyl ruthenium complex displaying high electronic delocalization", *Dalton Transactions*, (3), 458-463, **2003**.

34. Ritcher-Addo, G. B.; Legzdins, P.; "Metal Nitrosyls, Oxford University Press," **1992**.
35. Torsoni, A. S.; de Barros, B. F.; Toledo, J. C.; Haun, M.; Krieger, M. H.; Tfouni, E.; Franco, D. W.; "Hypotensive properties and acute toxicity of trans-[Ru(NH₃)₄P(OEt)₃(NO)](PF₆)₃, a new nitric oxide donor", *Nitric Oxide-Biology and Chemistry*, 6(3), 247-254, **2002**.
36. Butler, A. R.; Glidewell, C.; "Recent Chemical Studies of Sodium-Nitroprusside Relevant to Its Hypotensive Action", *Chemical Society Reviews*, 16(4), 361-380, **1987**.
37. Ford, P. C.; "Properties and Reactions of Ruthenium(II) Amine Complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 5(1), 75-&, **1970**.
38. Bottomley, F.; "Nitrosyl Complexes of Ruthenium", *Coordination Chemistry Reviews*, 26(1), 7-32, **1978**.
39. Oliveira, F. S.; "Síntese, Caracterização e Propriedades de Aminas de Rutênio com Nitrosilo e o Ligante Cloreto ",Dissertação de Mestrado, **2001**.
40. Works, C. F.; Jocher, C. J.; Bart, G. D.; Bu, X. H.; Ford, P. C.; "Photochemical nitric oxide precursors: Synthesis, photochemistry, and ligand substitution kinetics of ruthenium salen nitrosyl and ruthenium salophen nitrosyl complexes", *Inorganic Chemistry*, 41(14), 3728-3739, **2002**.
41. Bordini, J.; Hughes, D. L.; Neto, J. D. D.; da Cunha, C. J.; "Nitric oxide photorelease from ruthenium salen complexes in aqueous and organic solutions", *Inorganic Chemistry*, 41(21), 5410-5416, **2002**.
42. Bagatin, I. A.; Toma, H. E.; "FTIR spectroelectrochemical investigation of the trans-[Ru(NO)(dimethylglyoximate)₂Cl] complex: Vibrational characterization of the NO^{+ / 0} and Ru^{III / II} redox couples", *Spectroscopy Letters*, 29(7), 1409-1416, **1996**.
43. Bagatin, I. A.; Toma, H. E.; "Spectroscopic and kinetic study of the reaction of trans-nitrosyl-chlorobis(dimethylglyoximate)ruthenium(II) with acetone in the

- presence of amines", *Transition Metal Chemistry*, 21(1), 71-76, **1996**.
44. Togniolo, V.; da Silva, R. S.; Tedesco, A. C.; "Photo-induced nitric oxide release from chlorobis(2,2'-bipyridine)nitrosylruthenium(II) in aqueous solution", *Inorganica Chimica Acta*, 316(1-2), 7-12, **2001**.
45. Durham, B.; Walsh, J. L.; Carter, C. L.; Meyer, T. J.; "Synthetic Applications of Photosubstitution Reactions of Poly(Pyridyl) Complexes of Ruthenium(II)", *Inorganic Chemistry*, 19(4), 860-865, **1980**.
46. Toma, H. E.; Serrasqueiro, R. M.; Rocha, R. C.; Demets, G. J. F.; Winnischofer, H.; Araki, K.; Ribeiro, P. E. A.; Donnici, C. L.; "Photophysical and photoelectrochemical properties of the bis(2,2'-bipyridine)(4,4'-dimethylthio-2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complex", *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 135(2-3), 185-191, **2000**.
47. Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Vonzelewsky, A.; "Ru(II) Polypyridine Complexes - Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemi-Luminescence", *Coordination Chemistry Reviews*, 8485-277, **1988**.
48. Godwin, J. B.; Meyer, T. J.; "Preparation of Ruthenium Nitrosyl Complexes Containing 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline", *Inorganic Chemistry*, 10(3), 471-&, **1971**.
49. Godwin, J. B.; Meyer, T. J.; "Nitrosyl-Nitrite Interconversion in Ruthenium Complexes", *Inorganic Chemistry*, 10(10), 2150-&, **1971**.
50. Callahan, R. W.; Meyer, T. J.; "Reversible Electron-Transfer in Ruthenium Nitrosyl Complexes", *Inorganic Chemistry*, 16(3), 574-581, **1977**.
51. Perrim D.D.; Armarego, W. L. F.; "Purification of Laboratory Chemicals" **1989**.

52. Evans, I. P.; Spencer, A.; Wilkinson, G.; "Dichlorotetrakis(Dimethyl Sulphoxide)Ruthenium(II) and Its Use As A Source Material for Some New Ruthenium(II) Complexes", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (2), 204-209, **1973**.
53. Bottomley, F.; Mukaida, M.; "Electrophilic Behavior of Nitrosyls - Preparation and Reactions of 6-Co-Ordinate Ruthenium Tetra(Pyridine) Nitrosyl Complexes", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (10), 1933-1937, **1982**.
54. Coe, B. J.; Meyer, T. J.; White, P. S.; "Synthetic and Structural Studies on Trans-Tetrapyridine Complexes of Ruthenium(II)", *Inorganic Chemistry*, 34(3), 593-602, **1995**.
55. Andrews, L.; Citra, A.; "Infrared spectra and density functional theory calculations on transition metal nitrosyls. Vibrational frequencies of unsaturated transition metal nitrosyls", *Chemical Reviews*, 102(4), 885-911, **2002**.
56. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, L. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Baboul, A. G.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill.P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Gonzalez, C.; Head-gordon, M.; Replogle, E. S.; Pople, J. A.; "Gaussian 98" **1998**.
57. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G.; "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density", *Physical Review B*, 37(2), 785-789, **1988**.

58. Becke, A. D.; "Density-Functional Thermochemistry .3. the Role of Exact Exchange", *Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648-5652, **1993**.
59. Schaftenaar, G.; Noordik, J. H.; "Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures", *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 14(2), 123-134, **2000**.
60. Coleman, W. F.; Arumainayagam, C. R.; "HyperChem 5 (by Hypercube, Inc.)", *Journal of Chemical Education*, 75(4), 416-416, **1998**.
61. Herlem, G.; Lakard, B.; "Ab initio study of the electronic and structural properties of the crystalline polyethyleneimine polymer", *Journal of Chemical Physics*, 120(19), 9376-9382, **2004**.
62. [HTTP://JMOL.SOURCEFORGE.NET/INDEX.HTML](http://jmol.sourceforge.net/index.html)
63. Kimura, T.; Sakurai, T.; Shima, M.; Togano, T.; Mukaida, M.; Nomura, T.; "Structure of Trans-Chloronitrosyltetrakis(Pyridine)Ruthenium(II) Bis(Hexafluorophosphate) Hemihydrate", *Inorganica Chimica Acta-Articles*, 69(FEB), 135-140, **1983**.
64. Nagao, H.; Nishimura, H.; Kitanaka, Y.; Howell, F. S.; Mukaida, M.; Kakihana, H.; "Selective Formation of Ruthenium(Iv) Complexes with A Monooxygen Ligand - Trans-[RuCl(O)(Py)₄]⁺, [Ruono(Py)₄]⁺", *Inorganic Chemistry*, 29(9), 1693-1700, **1990**.
65. Tfouni, E.; "Photochemical reactions of ammineruthenium(II) complexes", *Coordination Chemistry Reviews*, 196281-305, **2000**.
66. Nagao, H.; Nishimura, H.; Funato, H.; Ichikawa, Y.; Howell, F. S.; Mukaida, M.; Kakihana, H.; "Synthesis, Properties, and Molecular-Structure of Trans-Chloronitrosylbis(2,2'-Bipyridine)Ruthenium⁽²⁺⁾ - Trans and Cis Isomer Characteristics Compared", *Inorganic Chemistry*, 28(21), 3955-3959, **1989**.
67. Batista, A. A.; Pereira, C.; Queiroz, S. L.; deOliveira, L. A. A.; Santos, R. H. D.; Gambardella, M. T. D.; "Nitrosyl ruthenium complexes with general formula [RuCl₃(NO)(P-P)] (P-

- P={PPh₂(CH₂)(n)PPh₂}, n=1-3 and {PPh₂-CH=CH-PPh₂}. X-ray structure of [RuCl₃(NO){PPh₂(CH₂)(3)PPh₂]", *Polyhedron*, 16(6), 927-931, **1997**.
68. Nakamoto, K.; "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 5(B), **1997**.
69. Borges, S. D. S.; Davanzo, C. U.; Castellano, E. E.; Schpector, J.; Silva, S. C.; Franco, D. W.; "Ruthenium nitrosyl complexes with N-heterocyclic ligands", *Inorganic Chemistry*, 37(11), 2670-2677, **1998**.
70. Chatt, J.; Leigh, G. J.; Thankara, N.; "Solid-State Interaction of Anions and Interaction of Solvents with Cations of Type [Ru(NH₃)₅(X=Y)]²⁺", *Journal of the Chemical Society A -Inorganic Physical Theoretical*, (20), 3168-8, **1971**.
71. Gorelsky, S. I.; da Silva, S. C.; Lever, A. B. P.; Franco, D. W.; "Electronic spectra of trans-[Ru(NH₃)₄(L)NO]^(3+/2+) complexes", *Inorganica Chimica Acta*, 300698-708, **2000**.
72. Patterson, J. C.; Lorkovic, I. M.; Ford, P. C.; "Spectroscopic and density functional studies of the dinitrosyl metalloporphyrin complexes Fe(P)(NO)₂ and Ru(P)(NO)₂", *Inorganic Chemistry*, 42(16), 4902-4908, **2003**.
73. Bottomley, F.; "Reinvestigation of Crystal and Molecular-Structures of Pentaamminenitrosylruthenium Trichloride Hydrate and Trans-Tetra-Ammine-Hydroxynitrosylruthenium Dichloride", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (15), 1600-1605, **1974**.
74. Roncaroli, F.; Baraldo, L. M.; Slep, L. D.; Olabe, J. A.; "Metallonitrosyl fragment as electron acceptor: Intramolecular charge transfer, long range electronic coupling, and electrophilic reactivity in the trans-[NCRu(py)₄(CN)Ru(py)₄NO]³⁺ ion", *Inorganic Chemistry*, 41(7), 1930-1939, **2002**.
75. Takata, F. M.; "Reatividade de nitrosilo complexos de amins de rutênio (II) com redutores de importância biológica", Dissertação de Mestrado **2002**.

76. Kadish, K. M.; Adamian, V. A.; Van Caemelbecke, E.; Tan, Z.; Tagliatesta, P.; Bianco, P.; Boschi, T.; Yi, G. B.; Khan, M. A.; RichterAddo, G. B.; "Synthesis, characterization, and electrochemistry of ruthenium porphyrins containing a nitrosyl axial ligand", *Inorganic Chemistry*, 35(5), 1343-1348, **1996**.