



Universidade Federal do Ceará

Centro de Ciências

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica

Estudos de Complexos Metálicos de Rutênio com Ligantes *o*

– Fenilênicos e o Ligante Bifosfínico: 1,4-

bis(difenilfosfino)butano (dppb)

Ana Lúcia Rodrigues da Silva

Fortaleza – Ceará

2007

Ana Lúcia Rodrigues da Silva

**Estudos de Complexos Metálicos de Rutênio com Ligantes *o*
– Fenilênicos e o Ligante Bifosfínico: 1,4-
bis(difenilfosfino)butano (dppb)**

Tese apresentada a Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Ícaro de Sousa Moreira

Fortaleza – Ceará

2007

S578e Silva, Ana Lúcia Rodrigues da
Estudo de complexos metálicos de rutênio com ligantes o-
fenilênicos e o ligante bifosfínico [manuscrito]: 1,4-bis
(difetilfosfina) butano (dppb) / Ana Lúcia Rodrigues da Silva
155 f.; enc.

Orientador: Ícaro de Sousa Moreira

Área de concentração: Química de coordenação

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza,
2008.

1. Química de coordenação 2. Bifosfinas 3. Catecol 4. Quinona.
I. Moreira, Ícaro de Sousa (orient.) II. Universidade Federal do
Ceará – Curso Pós-Graduação em Química Inorgânica III. Título

CDD 546

A Deus, razão de minha existência.

*Dedico este trabalho
Aos meus amados pais, José Luiz e Lúcia,
pelo amor, apoio e incentivos, sempre
constantemente durante toda a minha
jornada.*

*A minha filha Hosana pela compreensão,
apoio e incentivo.*

Aos meus sobrinhos e irmãos.

*A minha grande amiga Rosangela
Tavares, companhia constante durante
todo o meu percurso. Meus sinceros
agradecimentos pelo incentivo, apoio e
por sempre acreditar no meu potencial.*

Ao Prof. Dr. Ícaro de Sousa Moreira (in memoriam)

Cordialmente minha imensa gratidão e reconhecimento pela orientação segura e liberal, pela extrema credibilidade dispensada a mim, pelos incentivos constantes, pela máxima consideração ao longo deste trabalho e, sobretudo pelo seu grande profissionalismo.

Com certeza fica o mundo mais pobre desde a hora em que ele nos deixou...

Mas temos que continuar, pois ele não permitiria que parássemos de tentar. O nosso Ícaro, assim como o da mitologia grega, não tinha medo de alçar grandes vôos. Personalidade marcante e única. Era impossível ficar indiferente à sua presença e à velocidade de seus pensamentos.

Ficam muitas lembranças e saudades de um tempo que não mais voltará. Contudo, o seu legado continuará através daquilo que nos ensinou.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista, pela grandiosa colaboração ao longo da execução deste trabalho, pelo incentivo, apoio e acolhida no laboratório de Química da Universidade Federal de São Carlos.

A Profa. Dra. Izaura Cirino Diógenes que gentilmente colaborou com discussões e sugestões, indispensáveis à execução deste trabalho.

Aos professores que integram o Grupo de Bioinorgânica, Luis Lopes, Idalina Moreira, Elisane Longhnoti, e Jackson Rodrigues.

Ao estudante de iniciação científica Thiago Francisco dos Santos, pela valiosa colaboração na execução deste trabalho.

Aos amigos que fazem ou sempre farão parte do Grupo de Bioinorgânica, Solange, Régia, Karine, Adilson, Sérgio e Ordelei, pelos momentos de descontração e pela amizade. Em especial ao Daniel pontes e Marcelo Santiago, pelas discussões e sugestões ao longo do presente trabalho.

A todos os professores do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, pela estima e consideração.

A todos àqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

A minha grande amiga Cléia Rocha de Sousa, pelo incentivo, apoio e amizade.

Resumo

Neste trabalho descreve-se a síntese, caracterização, reatividade e propriedades de novos complexos de rutênio com os ligantes *o*-fenilenodiamina, *o*-aminofenol, catecol, naftalenodiol, dopamina e adrenalina a partir do complexo precursor *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)]. Descreve-se também uma nova rota de desidrogenação oxidativa do ligante *o*-fenilenodiamina a partir da interação deste com o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)].

O complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] é extremamente versátil como precursor. Ao reagir com o ligante *o*-fenilenodiamina diretamente, forma uma mistura constituída por complexos que contêm as formas oxidada (bqdi) e reduzida (opda) do ligante *o*-fenilênico, os complexos *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] e *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)], que foi confirmada pela observação de dois singletos em δ 47 e δ 26 no espectro de RMN ³¹P{¹H}. Uma tentativa de atribuição preliminar sugere que o ligante opda é oxidado a bqdi durante a reação, conforme mecanismo proposto no presente trabalho.

Entretanto, o produto obtido da reação entre o ligante *o*-fenilenodiamina e o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] por meio da lenta adição do ligante apresentou apenas um sinal em δ 26 no espectro de RMN ³¹P{¹H}, indicando que o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] é preferencialmente formado. Tal complexo foi caracterizado por análise elementar, técnicas espectroscópicas e eletroquímicas e sua estrutura determinada por difração de raios X.

Com o objetivo de reforçar o mecanismo proposto, realizou-se a síntese entre o o ligante *o*-fenilenodiamina e o complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)]. Neste caso, o centro metálico de rutênio já se encontra no estado reduzido e o metal não promoverá nenhum tipo de mudança no estado de oxidação do ligante. Portanto, o produto obtido apresentou apenas um sinal em δ 47 no espectro de RMN ³¹P{¹H}, indicando a formação do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)], caracterizado por microanálise, técnicas espectroscópicas e eletroquímicas e cuja estrutura foi determinada por difração de raios X.

Os complexos isolados do tipo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(X)], onde X = quinona, dopamina e adrenalina e *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(L)], onde L = *o*-aminofenol na forma quinonóide e bqdi, foram caracterizados por espectroscopia eletrônica, vibracional e de ressonância magnética nuclear de fósforo, além de técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica e de pulso diferencial.

Abstract

This research work describes the synthesis, characterization, reactivity and properties of new complexes of ruthenium with the ligands *o*-phenylenediamine, *o*-aminophenol, catechol, naphthalenediol, dopamine and adrenaline and the *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] complex. Also, it describes a new metal-assisted oxidative dehydrogenation of the interaction *o*-phenylenediamine ligand and the *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] complex.

The *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] complex has shown to be a versatile compound as starting material. The reaction of this compound with the *o*-phenylenediamine ligand produced a mixture of compounds with the bqdi and opda forms of the *o*-phenylene ligand, the *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] and *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] complexes, that it was confirmed for the observation of two singlet signals at δ 47 and δ 26 in the ³¹P{¹H} NMR spectrum. One very first assignment suggests that the opda ligand is oxidized to bqdi form during the reaction, according to mechanism proposed in this work.

However, the product of the reaction between the *o*-phenylenediamine ligand and the *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] complex by the slow addition of the ligand showed only one signal at δ 26 in the ³¹P{¹H} NMR spectrum, indicating that the *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] complex is preferentially produced. This complex was characterized by the elemental analysis, spectroscopic and electrochemical techniques and its structure has been determined by X-ray crystallography.

Aiming to reinforce the proposed mechanism, we conducted the reaction of the *o*-phenylenediamine ligand with the [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] complex. Since the ruthenium metal center is already in the reduced state, it will not promote any redox change in the ligand. Thus, the complex produced showed only one signal at δ 26 in the ³¹P{¹H} NMR spectrum, indicating the formation of the *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] complex that it was characterized by the elemental analysis, spectroscopic and electrochemical techniques and its structure has been determined by X-ray crystallography.

The compounds isolated of type *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(X)], X = quinone, dopamine and adrenaline and *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(L)], L = *o*-aminophenol in the quinonoid form and bqdi, were characterized by the spectroscopic and electrochemical techniques.

Lista de Figuras

Figura 1 - Espécies redox do ligante <i>o</i> -fenilenodiamina	1
Figura 2 - Isômeros redox dos ligantes catecol, <i>o</i> -aminofenol e naftalenodiol.....	6
Figura 3 - Estruturas químicas das moléculas transmissoras do SNC.....	12
Figura 4 - Via biossintética e metabólica das catecolaminas dopamina, noradrenalina e adrenalina	14
Figura 5 - Via metabólica da auto-oxidação do neurotransmissor dopamina.	18
Figura 6 - Interações dos orbitais <i>d</i> do centro metálico com orbital <i>d</i> vago de ligantes do tipo (a) PR ₃ e (b) com orbital σ* de uma das ligações P-R	20
Figura 7 - Definição de ângulo de cone	21
Figura 8 - Estruturas químicas dos ligantes bifosfínicos do Ph ₂ P(CH ₂) _n PPh ₂ n = 1 (dppm), n = 2 (dppe), n = 3 (dppp) e n = 4 (dppb)	24
Figura 9 - Estrutura dos complexos (a) <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)] e (b) <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda)].	33
Figura 10 - Estrutura do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)].....	35
Figura 11 - Estrutura do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(<i>o</i> -aminofenol) _q].....	35
Figura 12 - Estrutura do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(quinona)].	36
Figura 13 - Estrutura dos complexos (a) <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(dopamina) _q], (b) <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(adrenalina) _q] e (c) <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(naftalenodiol) _q].....	37
Figura 14 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} dos produtos obtidos da reação entre o ligante <i>o</i> -fenilenodiamina e o complexo <i>mer</i> -[Ru ^{III} Cl ₃ (dppb)H ₂ O], em CH ₂ Cl ₂	38
Figura 15 - Mecanismo proposto para a produção dos compostos <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)] e <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda)] obtidos da reação entre o ligante <i>o</i> -fenilenodiamina e o complexo <i>mer</i> -[Ru ^{III} Cl ₃ (dppb)H ₂ O], em CH ₂ Cl ₂	39
Figura 16 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)], em CH ₂ Cl ₂	40
Figura 17 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda)], em CH ₂ Cl ₂	41
Figura 18 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} do complexo de partida [Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(PPh ₃)], em CH ₂ Cl ₂	42
Figura 19 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)], em CH ₂ Cl ₂ . ..	44
Figura 20 - Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(<i>o</i> -aminofenol) _q], em CH ₂ Cl ₂	45

Figura 21 – Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{quinona})]$, em CH_2Cl_2	46
Figura 22 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{naftalenodiol})_q]$, em CH_2Cl_2	47
Figura 23 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{dopamina})_q]$, em CH_2Cl_2	47
Figura 24 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{adrenalina})_q]$, em CH_2Cl_2	48
Figura 25 – Estrutura cristalográfica do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$	49
Figura 26 – Distâncias de ligação do ligante <i>o</i> -fenilenodiamina livre de coordenação no estado de oxidação (a) completamente reduzido e (b) completamente oxidado, obtido por cálculos teóricos.	52
Figura 27 – Estrutura cristalográfica do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})].2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$.	53
Figura 28 - Espectro eletrônico do complexo precursor $\text{mer-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, $9,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2	57
Figura 29 - Espectro eletrônico do ligante <i>o</i> -fenilenodiamina livre, $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2	58
Figura 30 - Espectro eletrônico do complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$, $4,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2	59
Figura 31 - Espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$, $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2	61
Figura 32 - Espectro eletrônico do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$, $4,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2	62
Figura 33 - Espectro eletrônico do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$, $7,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2	63
Figura 34 - Espectro eletrônico do ligante <i>o</i> -aminofenol livre, $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de MeOH.....	64
Figura 35 - Espectro eletrônico do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{o-aminofenol})_q]$, $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2	65
Figura 36 - Espectro eletrônico do ligante catecol livre de coordenação, $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de MeOH.	66
Figura 37 - Espectro eletrônico do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{quinona})]$, $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2	67

Figura 38 - Espectro eletrônico do ligante naftalenodiol livre de coordenação, em solução de CH ₂ Cl ₂	68
Figura 39 - Espectro eletrônico do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(naftalenodiol) _q], 3,1 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ , em solução de CH ₂ Cl ₂	69
Figura 40 - Espectro eletrônico do ligante dopamina livre de coordenação, 1,7 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ , em solução de MeOH.	70
Figura 41 - Espectro eletrônico do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(dopamina) _q], 7,5 x 10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ , em solução de CH ₂ Cl ₂	71
Figura 42 - Espectro eletrônico do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(adrenalina) _q], 3,3 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ , em solução de MeOH.	72
Figura 43 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>mer</i> -[Ru ^{III} Cl ₃ (dppb)(H ₂ O)], em pastilha de KBr.	73
Figura 44 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre de coordenação <i>o</i> -fenilenodiamina, em pastilha de KBr.	75
Figura 45 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)], em pastilha de KBr.	77
Figura 46 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda)], em pastilha de KBr.	80
Figura 47 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre de coordenação <i>o</i> -aminofenol, em pastilha de KBr.....	82
Figura 48 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(<i>o</i> -aminofenol) _q], em pastilha de KBr.....	84
Figura 49 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre de coordenação catecol, em pastilha de KBr.	86
Figura 50 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(quinona)], em pastilha de KBr	88
Figura 51 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(naftalenodiol) _q], em pastilha de KBr	89
Figura 52 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre de coordenação dopamina, em pastilha de KBr	90
Figura 53 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(dopamina) _q], em pastilha de KBr	92
Figura 54 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(adrenalina) _q], em pastilha de KBr	94

Figura 55 – Voltamograma cíclico do ligante <i>o</i> -fenilenodiamina livre de coordenação, 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA em CH ₃ CN, $v = 100$ mV/s	97
Figura 56 – Voltamograma cíclico do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)], 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA em CH ₂ Cl ₂ , $v = 100$ mV/s	98
Figura 57 – Voltamograma cíclico do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda)], 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA em CH ₂ Cl ₂ , $v = 100$ mV/s	99
Figura 58 – Voltamograma cíclico do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)], 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA em CH ₂ Cl ₂ , $v = 100$ mV/s	100
Figura 59 - Voltamograma de pulso diferencial do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(<i>o</i> -aminofenol) _q], 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA em CH ₂ Cl ₂ , $v = 20$ mV/s	101
Figura 60 - Voltamograma de pulso diferencial do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(quinona)], 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA em CH ₂ Cl ₂ , $v = 5$ mV/s	102
Figura 61 - Voltamograma cíclico do ligante livre dopamina, em meio aquoso NaTFA 0,01 M, pH 3,0, $v = 100$ mV/s	104
Figura 62 – Processos redox do ligante dopamina livre de coordenação	104
Figura 63 – Voltamograma de pulso diferencial do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(dopamina) _q], 0,1 mol.L ⁻¹ de PTBA em CH ₂ Cl ₂ . $v = 20$ mV/s.	105

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento da estrutura do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)].	30
Tabela 2 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento da estrutura do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda)].2CH ₂ Cl ₂	31
Tabela 3 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para o complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)], com desvios padrões em parênteses.	50
Tabela 4 – Distâncias médias C-N imínico para alguns complexos com ligantes diimínicos.	52
Tabela 5 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para o complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda)], com desvios padrões em parênteses.	54
Tabela 6 - Resultados da microanálise de alguns dos compostos isolados.....	56
Tabela 7 – Dados do espectro eletrônico do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(<i>o</i> -aminofenol) _q], 3,6 x 10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ , em solução de CH ₂ Cl ₂	65
Tabela 8 - Atribuição das frequências características do complexo <i>mer</i> -[Ru ^{III} Cl ₃ (dppb)(H ₂ O)].....	74
Tabela 9 – Atribuição das frequências características do ligante livre de coordenação <i>o</i> -fenilenodiamina.	76
Tabela 10 - Tentativas de atribuição das frequências características do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)].....	78
Tabela 11 - Tentativas de atribuição das frequências características do ligante <i>o</i> -fenilenodiamina (opda) no complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda)].	81
Tabela 12 – Atribuição das frequências características do ligante livre de coordenação <i>o</i> -aminofenol.....	83
Tabela 13 - Tentativas de atribuição das principais frequências características do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(<i>o</i> -aminofenol) _q].....	85
Tabela 14 – Atribuição das frequências características do ligante livre de coordenação catecol	87
Tabela 15 – Atribuição das frequências características do ligante livre de coordenação dopamina.....	91
Tabela 16 – Tentativas de atribuição das principais frequências características do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(dopamina) _q].....	93
Tabela 17 – Tentativas de atribuição das principais frequências características do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(adrenalina) _q].....	95

Tabela 18 - Potenciais de meia onda (mV vs SCE) para complexos formulados como $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Q})]^{2+}$	103
Tabela 19 – Valores de potencial (mV vs Ag/AgCl) para os processos anódicos nos complexos do tipo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{X})]$	103

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Å	ângstrom, 10^{-8} cm
acac	acetilacetato
2,2'-bpz	2,2'-bipirazina
2,2'-bpy	2,2'-bipiridina
4,4'-bpy	4,4'-bipiridina
bmi	biacetilbismetilimina
bqdi	benzoquinonadiimina
Bu	butil, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
4-Bu ^t -py	4-butilpiridina
CHIRAPHOS	2,3-bis(difenilfosfino)butano
3-CN-py	3-cianopiridina
4-CN-py	4-cianopiridina
CH_2Cl_2	diclorometano
Cy	gripo cicloexil
cyclam	1,4,8,11-tetraazacilcotetradecano
dcype	1,2-bis(diciclohexilfosfino)etano
diaq	1,2-diimino-9,10-antraquinona
did	1,2,4,5 tetraimino-3,6-dicetociclohexano
DIOP	(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)- <i>O</i> -isopropilideno-2,3-dihidroxi-1,4- bis(difenilfosfino)butano
disn	diaminomaleonitrila
DMSO	dimetilsulfóxido
dppb	1,4-bis(difenilfosfino)butano
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
dppm	bis(difenilfosfino)metano
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propano
1,4-dt	1,4-ditiano
DTBCat	3,5-di- <i>tert</i> -butilcatecol
DTBDiox	3,5-di- <i>t</i> -butilbenzosemiquinona
E	potencial
$E_{1/2}$	potencial formal de meia onda
edta	etilenodiamintetraacetato
en	etilenodiamina

Epa	potencial de pico anódico
Epc	potencial de pico catódico
Et	etil, CH ₃ CH ₂
fen	1,10-fenantrolina
gda	glioxaldianil
gmi	glioxalbismetilimina
Hdmg	dimetilglioxima
H ₂ dpg	difenilglioxima
HOMO	orbital molecular ocupado de mais alta energia
i-Pr	isopropil
<i>J</i>	Constante de acoplamento
L	ligante, litro
LMCT	Transferência de carga ligante metal
LUMO	orbital molecular vago de mais baixa energia
M	átomo de metal central em um complexo
mbt	2-mercaptobenzotiazol
Me	metil
MeCN	acetonitrila
MeOH	metanol
mgmi	metilglioxalbismetilimina
MLCT	Transferência de carga metal ligante
4-metil-py	4-metilpiridina ou 4-picolina
4-NH ₂ -py	4-aminopiridina
opda	<i>o</i> -fenilenodiamina
³¹ P{ ¹ H}	Fósforo desacoplado de próton
Ph	fenil, C ₆ H ₅
phi	9,10-fenantrenoquinonadiimina
pmi	2-piridinaaldeídometilimina
P-P	bifosfina terciária
PPh ₃	trifenilfosfina
Pr	propil
PR ₃	fosfina terciária
PTBA	perclorato de tetrabutilamônio
py	piridina

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SCE	Eletrodo calomelano saturado
SNC	Sistema Nervoso Central
TCICat	tetraclorocatecol
TMS	tetrametilsilano
UV/Vis	ultravioleta-visível (espectroscopia)
4-vinil-py	4-vinil-piridina
ϵ	coeficiente de absorvidade molar
μ	Representação de ponte
ν	Frequência de estiramento (cm^{-1})
λ	Comprimento de onda (nm)

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Complexos de Rutênio com o Ligante <i>o</i> -fenilenodiamina: um breve histórico	1
1.2. Os Ligantes <i>o</i> -fenilênicos: catecol, <i>o</i> -aminofenol e naftalenodiol.....	5
1.3. Aspectos Químicos da Dopamina, Noradrenalina e Adrenalina	11
1.3.1 Patologias associadas à dopamina: esquizofrenia e mal de Parkinson.....	15
1.4. Complexos Metálicos contendo Ligantes Fosfínicos.....	19
1.4.1. Complexos Bifosfínicos de Rutênio.....	22
1.5. Justificativas e Objetivos	25
2. Parte Experimental	27
2.1. Obtenção de Atmosfera Inerte	27
2.1.1. Argônio	27
2.2. Solventes Orgânicos.....	27
2.3. Reagentes Químicos e Soluções	27
2.3.1. Solução de Cr ³⁺	27
2.3.2 Soluções de Limpeza	27
2.3.3. Perclorato de tetrabutilamônio	28
2.3.4. Ligantes.....	28
2.4. Síntese dos Complexos Precursores.....	28
2.5. Instrumentação e Técnicas Experimentais	28
2.5.1. Ressonância Magnética Nuclear de ³¹ P{ ¹ H}	28
2.5.2. Difração de Raios X	28
2.5.3. Microanálise.....	31
2.5.4. Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível	32
2.5.5. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho.....	32
2.5.6. Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial.....	32
2.6. Procedimentos de Síntese	33
2.6.1. Síntese dos complexos do tipo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)X], X = opda e bqdi.....	33
2.6.2. Síntese do Complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)].....	33

2.6.3. Síntese do Complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda)]	34
2.6.4. Síntese do Complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)].	34
2.6.5. Síntese do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(<i>o</i> -aminofenol) _q]	35
2.6.6. Síntese do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(quinona)]	36
2.6.7. Síntese de complexos do tipo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)X _q], X = dopamina, adrenalina e naftalenodiol	36
3. Resultados e Discussão	38
3.1. Ressonância Magnética Nuclear de ³¹ P{ ¹ H}	38
3.2. Difração de Raios X dos Cristais Isolados	49
3.3. Microanálise	56
3.4. Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível	57
3.5. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho	73
3.6. Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial	96
4. Considerações Finais	106
Referências Bibliográficas	108

1. Introdução

1.1. Complexos de Rutênio com o Ligante *o*-fenilenodiamina: um breve histórico

A *o*-fenilenodiamina tem sido amplamente utilizada na química de coordenação do rutênio^[1-4] e é um ligante bastante versátil, pois dependendo das condições de reação, tal ligante pode se coordenar em três estados de oxidação diferentes: a forma completamente reduzida (opda), a forma parcialmente oxidada (s-bqdi) e a forma completamente oxidada (bqdi), conforme ilustrado na Figura 1. Por possuir dois sítios de coordenação, tal ligante pode se comportar como um ligante monodentado, bidentado quelante ou bidentado em ponte em complexos binucleares^[5].

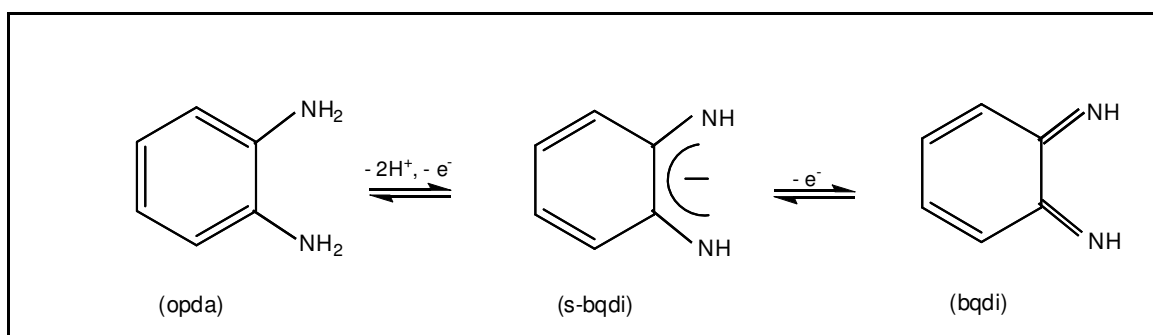
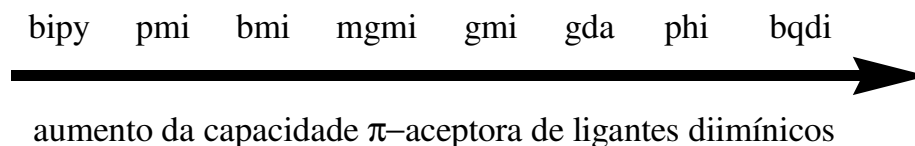


Figura 1 - Espécies redox do ligante *o*-fenilenodiamina

O primeiro relato da síntese de um complexo de rutênio contendo o ligante na forma completamente oxidada bqdi, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bqdi})_3](\text{PF}_6)_2$, foi dado por Warren^[6] em 1977. Desde então, o interesse nas propriedades de ligação de complexos de metais de transição em baixos estados de oxidação contendo ligantes diimínicos tem crescido consideravelmente, pois tais propriedades são essencialmente determinadas por interação do tipo π back-bonding. Tal fato fez com que Reinhold *et al.*^[7] no final da década de 1970 investigassem por meio de cálculo de orbitais moleculares (método NDDO^[8]), as energias dos orbitais moleculares LUMO de várias diiminas aromáticas e alifáticas, incluindo o ligante bqdi, em complexos de ferro (II) e molibdênio. De acordo com os resultados obtidos, os ligantes não apresentam diferenças significantes em relação à σ -doação. Entretanto seus complexos metálicos

apresentam diferenças acentuadas em relação às suas propriedades espectroscópicas (energias de transferência de carga e solvatocromismo) e eletroquímicas, onde a retro-doação π desempenha um importante papel em tais complexos. Portanto, segundo os cálculos das energias dos orbitais LUMO, a capacidade π -receptora dos ligantes diimínicos na série estudada aumenta na seguinte ordem:



Portanto, dentro da série estudada, a bipyridina é o ligante π -receptor mais fraco, enquanto o ligante bqdi é o mais forte. De um modo geral, os resultados teóricos possuem boa concordância com os resultados experimentais para complexos de metais de transição em baixo estado de oxidação contendo tais ligantes.

À mesma época Rosete *et al.*^[9] prepararam e caracterizaram complexos pentacoordenados de rutênio e trifenilfosfinas com o ligante opda, a partir do complexo precursor $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$. Os dados espectroscópicos na região do infravermelho sugeriram que o ligante estaria na forma diimínica e o espectro de RMN ^{31}P apresentou um único singlete indicando a equivalência dos átomos de fósforos.

No início da década de 1980, Belser *et al.*^[10] sintetizaram o primeiro complexo contendo bipyridinas como co-ligantes, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})](\text{PF}_6)_2$ e determinaram sua estrutura cristalográfica, por difração de raios X.

Até então, os complexos de rutênio (II) com o ligante na forma completamente oxidada bqdi eram obtidos a partir de complexos em que o rutênio já se encontrava no estado de oxidação (II). Desta forma, obtinha-se inicialmente o complexo de rutênio (II) com o ligante na forma completamente reduzida opda. Posteriormente este era exposto à atmosfera de oxigênio por um determinado período de tempo, e finalmente o composto de rutênio (II) com o ligante completamente oxidado era isolado. Entretanto, em 1985 Yoshino *et al.*^[11] descreveram pela primeira vez um complexo de rutênio (II)-bqdi oriundo da desidrogenação oxidativa do ligante opda assistida pelo metal, partindo-se de um sistema de rutênio (III). Eles investigaram a transferência eletrônica intramolecular entre o ligante opda e o íon $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ em condições aeróbicas, onde o rutênio (III) é reduzido a rutênio (II) e o

ligante opda é oxidado à forma bqdi, gerando o produto diamagnético $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{bqdi})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Em 1990, Peng *et al.*^[12] sintetizaram um complexo contendo o ligante *o*-fenilenodiamina em estados de oxidação mistos, $[\text{Ru}(\text{opda})(\text{bqdi})_2](\text{PF}_6)_2$. Na mesma época, Granda *et al.*^[13] sintetizaram e determinaram a estrutura cristalográfica do primeiro complexo binuclear de rutênio (I) estabilizado pelo ligante na forma completamente oxidada bqdi e possuindo a distância mais curta de ligação Ru-Ru (2,560(1) Å) já relatada para um complexo semelhante, $[\text{Ru}_2\{\mu\text{-bqdi}\}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$. Tal complexo permitiu estudos de reatividade frente a ácidos de Lewis e reações de substituição de ligantes, como por exemplo, reação com bifosfinas para dar o complexo binuclear $[\text{Ru}_2\{\mu\text{-bqdi}\}\{\mu\text{-dppm}\}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, cuja estrutura também foi determinada^[14].

Carugo *et al.*^[15] analisaram estruturas cristalinas de complexos metálicos contendo o ligante *o*-fenilenodiamina nas três diferentes formas de oxidação: opda, s-bqdi ou bqdi. Os resultados foram comparados com as atribuições dos estados de oxidação da literatura^[12, 10], e discutidos em termos da habilidade de interação *back-bonding* dos ligantes.

Em 1991, Masui *et al.*^[16] sintetizaram complexos de bispiridinas e tetraquispiridinas de rutênio (II) contendo o ligante *o*-fenilenodiamina nas três diferentes formas de oxidação e investigaram a variação do acoplamento entre os orbitais do metal e os orbitais do ligante em função de seus estados de oxidação. Segundo os autores, o ligante na forma completamente oxidada bqdi possui um grande sistema π que se encontra espalhado sobre toda a molécula permitindo extensiva deslocalização de densidade eletrônica entre os orbitais *4d* do rutênio e os orbitais do ligante. Esta deslocalização pode ser discutida em termos de combinação de orbitais do metal e do ligante ou acoplamento eletrônico doador-receptor.

As interações covalentes entre o metal e o ligante, por sua vez, podem ser separadas em: doação do ligante para o metal (σ e π) e retro-doação π do metal para o ligante^[17, 18], sendo esta última estimada em termos de contribuição dos orbitais $4d\pi$ do rutênio para os orbitais π^* (LUMO) do ligante bqdi.

Em 1993, Masui *et al.*^[19] investigaram o comportamento eletrônico e o solvatocromismo das transições de transferências de carga dos complexos de bispiridinas de rutênio (II) contendo o ligante *o*-fenilenodiamina nas três diferentes formas de oxidação e observaram os tipos de transições possíveis em função do estado de oxidação do ligante. Enquanto o ligante na forma completamente oxidada bqdi pode aceitar densidade eletrônica

do metal por interações de *back-bonding*, o ligante na forma completamente reduzida opda não possui orbitais π^* vazios acessíveis para aceitar densidade eletrônica do metal, comportando-se como um ligante π -inocente. Portanto, transições de transferência de carga envolvendo o ligante opda e o metal não são observadas na região do visível.

No final da década de 1990, Metcalfe e Lever^[20] no intuito de obterem complexos de rutênio (III) contendo o ligante no estado de oxidação bqdi, utilizaram tetraaminas como co-ligantes ao invés das bipyridinas, e sintetizaram pela primeira vez um complexo de rutênio (III)-bqdi, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bqdi})]^{3+}$. Os ligantes NH_3 possuem forte caráter σ -doador sendo capaz de estabilizar o rutênio no estado de oxidação (III), ao contrário das bipyridinas que estabilizam o estado de oxidação (II) do rutênio por meio de interação π .

Em 2000, Lever e Gorelsky^[21] compararam por meio de análise ZINDO, a extensão de acoplamento eletrônico entre os orbitais do metal e dos ligantes em íons complexos de rutênio (II) do tipo $[\text{Ru}(\text{LL})_3]^{2+}$ com $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{LL})]^{2+}$, onde LL = 2,2'-bpy, 2,2'-bpz ou bqdi, em função do ligante espectador. Os resultados obtidos corroboraram o excepcional caráter π -acceptor do ligante bqdi comparativamente aos demais ligantes da série estudada. Um ano depois, os mesmos autores^[22] estenderam suas pesquisas utilizando dois métodos computacionais diferentes, o TD-(DFRT) e o INDO/S, e compararam a extensão de acoplamento eletrônico entre os orbitais 4d do metal e os orbitais π e π^* dos ligantes na série $[\text{Ru}(\text{bqdi})_n(\text{bpy})_{3-n}]^{2+}$ com valores experimentais. Os cálculos dos parâmetros espectroscópicos por ambos os métodos computacionais foram extremamente acurados e a concordância entre os dois métodos foi excepcionalmente boa, assim como com os valores experimentais.

Em 2002, Rein *et al.*^[4] reinvestigaram o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{bqdi})].2\text{H}_2\text{O}^{[11]}$ e descreveram em detalhes a química redox deste sistema em solução aquosa, com base em estudos eletroquímicos e espectroeletróquímicos.

Na mesma época, Chan *et al.*^[23] sintetizaram e determinaram a estrutura cristalográfica do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cyclam})(\text{bqdi})].\text{ZnCl}_4$, um complexo de rutênio (II) com o macrocíclico cyclam como co-ligante. Os autores estudaram as propriedades de ligação deste complexo e de análogos de rutênio (II) contendo outros ligantes diimínicos, com moléculas de DNA e determinaram a atividade biológica de tais complexos por meio de técnicas biofísicas e citológicas.

Em 2003, Gorelsky e Lever^[3] investigaram como o acoplamento metal-ligante afetava as energias, intensidades e comportamento solvatocrômico das bandas MLCT do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{LL})]^{2+}$, onde LL = 2,2'-bpy, 2,2'-bpz ou bqdi. Por meio de cálculos

teóricos, os autores observaram que o espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bqdi})]^2$ depende fortemente do grau de acoplamento metal-ligante (LL). Para complexos com fraco acoplamento (como o $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpy})]^{2+}$), a energia da transição $\text{LL}(\pi^*) \text{MLCT} \leftarrow \text{Ru}(4d)$ é pequena. Para complexos com forte acoplamento (tal como $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bqdi})]^{2+}$), a energia é grande.

O extensivo acoplamento eletrônico entre o metal e ligante LL pode levar a perda do comportamento solvatocrômico das transições de transferência de carga metal-ligante. Desta forma, o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bqdi})]^{2+}$ apresenta pouco solvatocromismo comparado aos demais ligantes da série estudada confirmando mais uma vez o elevado caráter π -receptor do ligante bqdi.

Em 2003, Miliken *et al.*^[12] sintetizaram e determinaram a estrutura cristalográfica de um complexo de rutênio (II) contendo o ligante em dois estados de oxidação diferentes, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bqdi})(\text{opda})_2](\text{PF}_6)_2$, complexo semelhante ao previamente descrito na literatura^[12].

Recentemente, Rusanova *et al.*^[11] sintetizaram os complexos $[\text{Ru}(\text{dmsO})\text{Cl}_2(\text{opda})]$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{bqdi})]$, determinaram as respectivas estruturas cristalográficas por meio de raios X e estudaram detalhadamente a natureza da interação eletrônica entre o centro metálico de rutênio e o ligante *o*-fenilenodiamina nos dois estados de oxidação, opda e bqdi. Novamente, os resultados corroboraram a retro-doação π do metal para o ligante na forma bqdi, como uma interação extremamente forte e com um alto grau de covalência.

1.2. Os Ligantes *o*-fenilênicos: catecol, *o*-aminofenol e naftalenodiol

Catecol (1,2-dihidroxifenol), *o*-aminofenol (2-aminofenol) e naftalenodiol (2,3-dihidroxi-naftaleno) são espécies redox ativas que merecem atenção especial devido às suas estruturas, suas propriedades eletroquímicas e sua importância para sistemas biológicos^[24]. Desta forma, a compreensão do mecanismo de transferência eletrônica nos sistemas metal-catecolato é de extrema importância. Assim como as *o*-fenilenodiaminas, tais ligantes podem existir em três estados de oxidação diferentes: a forma completamente reduzida, a parcialmente oxidada e a completamente oxidada, às quais, por analogia à molécula 1,2-dihidroxifenol, são denominadas de forma catecol (cat), semiquinona (sq) e quinona (q), respectivamente, conforme ilustração na Figura 2.

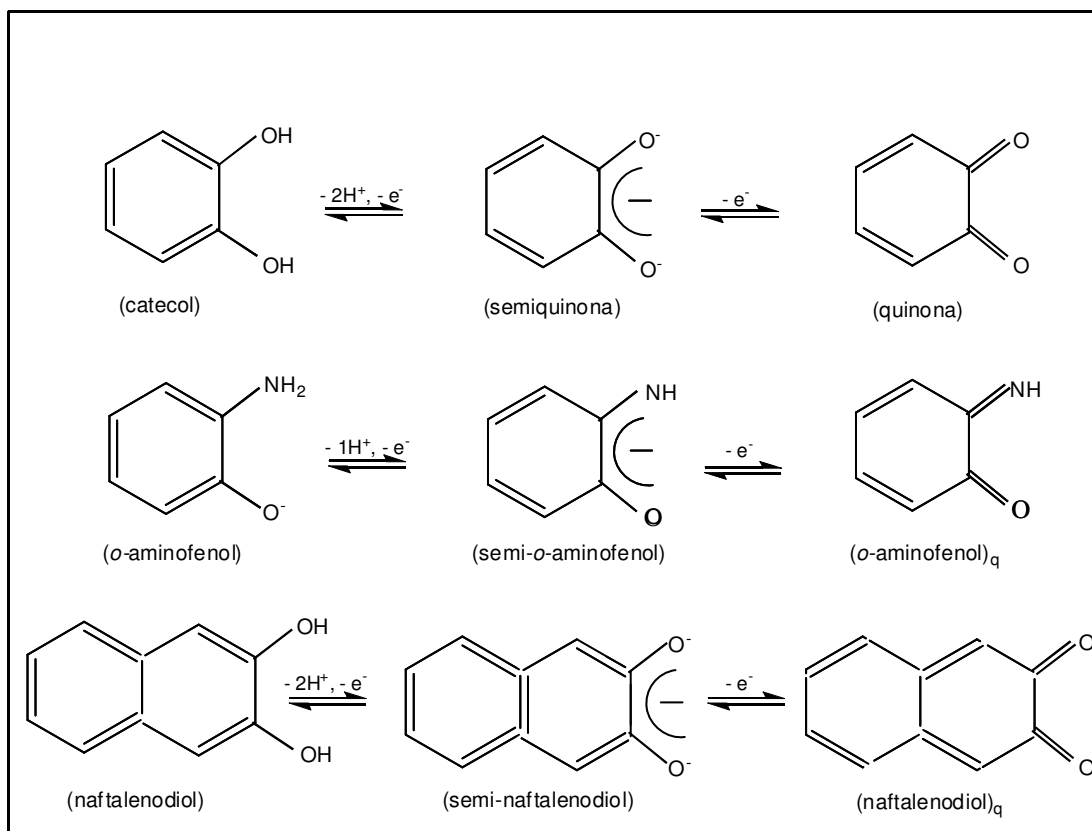


Figura 2 - Isômeros redox dos ligantes catecol, *o*-aminofenol e naftalenodiol. Adaptada da referência [16].

Os primeiros trabalhos relacionando às propriedades eletrônicas intrínsecas dos ligantes catecolatos em complexos metálicos foram publicados por Röhrscheid *et al.*^[25] e Balch *et al.*^[25, 26], em 1966. O trabalho descrevia a síntese e caracterização de complexos bis(catecolatos) de cobalto (II), níquel (II), cobre (II) e zinco (II).

Em 1971 Henry *et al.*^[27] sintetizaram e caracterizaram por meio de técnicas espectroscópicas, complexos de vanádio (IV) com o ligante catecol. Um ano depois, Walker *et al.*^[28] sintetizaram complexos de cobre contendo bipyridina e catecol como ligantes e estudaram suas propriedades espectrais. Ghedini *et al.*^[29], em 1978, prepararam uma série de complexos contendo os ligantes catecol e nitrosil com ródio (I) e irídio (I), e investigaram suas respectivas atividades como catalisadores em reações de hidrogenação.

No final da década de 1970, Rosete *et al.*^[19] sintetizaram e caracterizaram via espectroscopia de RMN ³¹P e infravermelho, complexos de rutênio e trifenilfosfina com os ligantes opda (ver item 1.1) e *o*-aminofenol a partir do complexo precursor $[RuH_2(PPh_3)_4]$. Em acordo com os dados experimentais, o complexo formado com o ligante *o*-aminofenol foi

o composto $[\text{Ru}\{(\text{o-aminofenol})_{\text{cat}}\}_2(\text{PPh}_3)_2]$, apresentando um único sinal no espectro de RMN ^{31}P , sugerindo que os átomos de fósforo estão *trans* aos átomos de nitrogênio.

À mesma época, a relevância biológica de complexos catecolatos foi reconhecida. Dentro deste contexto, Raymond^[30] investigou complexos tris(catecolatos) de ferro (III) e crômio (III) como parte de um estudo maior sobre agentes quelantes biológicos envolvidos no transporte de ferro, particularmente para a série enterobactin de sideróforos^[31]. Biologicamente, sideróforos são agentes quelantes produzidos por microorganismos e que são utilizados para solubilizar o íon férrico e facilitar seu transporte no interior de bactérias, uma vez que a disponibilidade de ferro em organismos aeróbicos em meio aquoso é severamente limitada devido a baixa solubilidade do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (10^{-18} Mol.L⁻¹ a pH 7).

A enterobactine^[32], sideróforo produzido pela bactéria entérica, consiste de três grupos catecolatos que coordenam-se ao íon Fe^{III} através dos átomos de oxigênio e formam complexos extremamente estáveis^[31, 33], com constante de formação da ordem de 10^{52} . Posteriormente novos agentes quelantes foram desenvolvidos para serem utilizados no tratamento da anemia de Cooley^[34].

Brown *et al.*^[35, 36], na mesma época, estudou o mecanismo de oxidação de complexos catecolatos de cobre (II), que eram catalisados pelas enzimas dioxigenase. Magers *et al.*^[37] estudaram as propriedades eletroquímicas de sistemas contendo ligantes catecolatos e manganês com o intuito de uma maior compreensão do papel do manganês em processos de transferência eletrônica em meio biológico.

Na década de 1980, a química de coordenação de metais de transição contendo ligantes derivados de catecóis e quinonas começou a ganhar maior projeção no meio científico, obtendo-se resultados interessantes e surpreendentes^[38]. Em 1984, Pell *et al.*^[39] comunicaram a síntese de complexos de tetraaminas de rutênio com os ligantes catecol e naftalenodiol. A caracterização dos complexos sintetizados foi de forma preliminar, entretanto os resultados de microanálise foram consistentes com a formulação *cis*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}]\text{X}$, L = catecol ou naftalenodiol e X = contra-íon.

Em 1986, Griffith *et al.*^[40] sintetizaram e caracterizaram o primeiro complexo de rutênio (II) contendo o ligante catecol, $[\text{PPh}_4]_3[(\text{Ru}(\text{cat})_3).3\text{H}_2\text{O}]$, através da reação entre o complexo precursor $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ e o ligante, em meio básico e sob condições anaeróbicas.

Na mesma época, foi descrita na literatura^[41] a síntese e o estudo detalhado de uma série de complexos de bisbipiridinas e tetraquispiridinas de rutênio com o ligante catecol nas três diferentes formas de oxidação. Evidências experimentais sugeriram que a oxidação do ligante catecol às formas semiquinona e quinona, ocorre a potenciais mais baixos que a

oxidação do centro metálico de rutênio (II) para rutênio (III). Portanto, a oxidação do centro metálico de rutênio (II) não ocorre até que o ligante esteja completamente oxidado a quinona. As posições das bandas de transferência de carga dos complexos sintetizados foram discutidas em termos de potenciais eletroquímicos. Posteriormente^[42], o complexo de bispíridina de rutênio contendo o ligante na forma completamente oxidada quinona, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{quinona})]^{2+}$, foi estudado por espectroscopia de ressonância Raman afim de uma maior compreensão da natureza das transições envolvidas.

No final da década de 1980, Lever *et al.*^[43] continuaram a estudar a série de complexos de rutênio contendo bispíridinas e o ligante catecol nas três diferentes formas de oxidação. Aparentes conflitos entre os resultados obtidos por várias técnicas experimentais foram resolvidos por meio de um simples modelo qualitativo de orbitais moleculares construído entre os três orbitais 4d do rutênio (t_{2g} em simetria O_h) e os orbitais π de fronteira do ligante catecol.

Em 1991; Masui, Lever e Auburn^[16], exploraram a possibilidade de deslocalização eletrônica entre o centro metálico de rutênio e os ligantes *o*-fenilênicos em três séries redox de complexos de fórmula geral $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2\text{LL}]$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{py})_4\text{LL}]$, onde LL eram os ligantes catecol, *o*-aminofenol e *o*-fenilenodiamina (item 1.1), nas três diferentes formas de oxidação. Os dados eletroquímicos e espectroscópicos foram discutidos em termos de superposição de orbitais e estrutura eletrônica, assim como, o número de átomos de nitrogênio ou oxigênio doadores contidos no ligante *o*-fenilênico. Segundo a pesquisa, a distribuição eletrônica nessa classe de complexos depende do grau de superposição entre os orbitais do metal e do ligante. Essa superposição, por sua vez, é dependente da energia e simetria dos orbitais envolvidos.

Na mesma época, foi descrita na literatura^[44] a síntese de uma série de complexos de rutênio de fórmula geral *trans*- $[\text{Ru}(\text{RPy})_2(\textit{o}-fenilênico)_2]^n$, onde Rpy eram uma série de piridinas substituídas e $n = -1, 0, +1$. As estruturas eletrônicas de tais complexos diferiam bastante das previamente publicadas contendo rutênio (II) e bispíridinas. Na série sintetizada, tanto os complexos neutros ($n = 0$) como as espécies oxidadas ($n = +1$) e reduzidas ($n = -1$), possuíam uma estrutura eletrônica completamente deslocalizada, com os ligantes *o*-fenilênicos em estados de oxidação diferentes e o rutênio no estado de oxidação (III).

Bhattacharya e Pierpont^[45] sintetizaram em 1992 uma série de complexos de ósmio (IV) contendo bispíridinas e ligantes catecolatos, através da reação entre o complexo $[\text{Os}(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ com o correspondente catecol na presença de base. As propriedades dos complexos sintetizados foram comparadas com a série correspondente de complexos

previamente publicados^[46, 47, 43] contendo tanto rutênio como ósmio e tanto trifenilfosfina como bipyridina como co-ligantes. Segundo o estudo, os complexos na forma neutra têm distribuições de carga variável no estado sólido, mas propriedades similares em solução como espécies deslocalizadas $M^{III}L_2(\text{semiquinona})(\text{catecol})$, onde $M = \text{Ru, Os}$ e $L = \text{PPh}_3, \text{bipy}$.

Na metade da década de 1990, foi relatada na literatura^[48] a síntese e a determinação da estrutura cristalográfica de um “cluster” contendo três semiquinonas coordenadas aos centros metálicos de rutênio via átomos de oxigênio terminais em ponte e um anel $\pi\text{-}\eta^6\text{-C}_6$, $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-semiquinona})]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Até então, grande parte dos trabalhos publicados descrevia os ligantes catecolatos em seu modo de coordenação mais comum, ou seja, formando quelatos com um único centro metálico. Entretanto, muitas outras geometrias de coordenação do ligante são possíveis em complexos polimetálicos. Desta forma, o comportamento eletroquímico baseado no ligante é fortemente influenciado pelo modo de coordenação deste aos centros metálicos.

Em 1998, Kurihara *et al.*^[49] sintetizaram e caracterizaram uma série de complexos de rutênio contendo terpiridinas e o ligante catecol. As estruturas cristalográficas dos complexos foram determinadas por difração de raios X e investigou-se por meio de ressonância paramagnética eletrônica o equilíbrio de ressonância entre as formas $\text{Ru}^{III}\text{-catecol}$ e $\text{Ru}^{II}\text{-semiquinona}$.

Em 2000, Rein *et al.*^[50] investigaram as mudanças no comportamento eletroquímico, em meio aquoso, de ligantes catecolatos livres e seus derivados frente a complexos de Ru(III)-edta . Segundo o trabalho, as espécies catecol na forma livre sofrem processos irreversíveis de oxidação, gerando produtos na forma quinona e reações químicas secundárias, levando a um comportamento eletroquímico muito complicado. Entretanto, quando coordenado à unidade Ru(III)-edta , seu comportamento eletroquímico e espectroeletroquímico é dramaticamente mudado, ou seja, o processo de oxidação torna-se reversível, gerando exclusivamente espécies na forma semiquinona, sem quaisquer evidências de reações secundárias.

Na mesma época, Silva *et al.*^[51] sintetizaram e caracterizaram por várias técnicas uma série de complexos do tipo $[\text{Ru}^{III}(\text{NH}_3)_4(\text{cat-R})]^{n+}$, onde $\text{cat-R} = \text{CO}_2^-, \text{CO}_2\text{H, OMe}$ ou H . Dentre estes, reinvestigaram com mais rigor o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{cat})]$, previamente descrito na literatura^[39]. Os autores encontraram algumas diferenças entre este trabalho e o anterior, como por exemplo, o número de processos redox descrito para o complexo.

Em 2001, Pierpont^[52] publicou uma revisão sobre distribuição de carga e tautomerismo de valência em complexos metálicos contendo ligantes catecolatos e semi-

quinonatos. Segundo o trabalho, o tautomerismo de valência ocorre basicamente devido aos níveis eletrônicos do metal e do ligante catecolato estarem suficientemente próximos em energia para permitir observações magnéticas e espectroscópicas em isômeros diferindo na distribuição de carga sob condições de equilíbrio. O equilíbrio ocorrendo entre os isômeros redox M^{n+} (semiquinona) e $M^{n+1}(\text{cat}^{2-})$ foram observados tanto em solução como para o estado sólido em complexos de cobalto, manganês e cobre.

Na mesma época, foram descritas na literatura^[53-55] a síntese de complexos de níquel (II), cobre (II), paládio (II), cobalto (III), ferro (III) ou crômio (III) contendo um derivado do *o*-aminofenol, o ligante 2-anilino-4,6-di-*t*-butilfenol. Segundo as publicações, o ligante poderia coordenar-se via O,N ao íon metálico, de três modos diferentes: como um monoânion diamagnético *o*-aminofenolato(1-), um diânion diamagnético *o*-amidofenolato(2-) ou como um monoânion paramagnético ($S = \frac{1}{2}$) *o*-iminobenzosemiquinonato (1-). A técnica de cristalografia de raios X a 100 K permitiu a atribuição do nível de oxidação e protonação do ligante coordenado via O,N em tais complexos.

Posteriormente, foi realizado por Sun *et al.*^[56] um estudo detalhado envolvendo a combinação de técnicas experimentais com estudos teóricos de densidade funcional em complexos de paládio (II) e platina (II) com o ligante 2-anilino-4,6-di-*t*-butilfenol. Tal estudo tinha a finalidade de compreender melhor a estrutura eletrônica dos complexos envolvidos e suas formas monooxidadas e reduzidas.

Em 2002, foi descrita na literatura^[57] a síntese de três complexos octaédricos contendo a unidade “(*cis*-cyclam)ferro(III)” e os ligantes *o*-aminofenol, 2-Amino-4,6-di-*t*-butilfenol e 2-anilino-4,6-di-*t*-butilfenol coordenados via átomos de nitrogênio e oxigênio. Em todos os complexos, os ligantes estavam na forma de radical *o*-iminobenzosemiquinonato.

Morii *et al.*^[58], quatro anos após a revisão de Pierpont^[52], estudaram o equilíbrio de tautomerismo de valência entre os isômeros redox de cobalto e bipyridina contendo o ligante 3,5-di-*t*-butil-1,2-catecol, um derivado catecolato, que assim como o catecol pode existir em três diferentes estados de oxidação. O equilíbrio entre as espécies $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{semiquinona})(\text{catecol})(\text{bipy})]$ e $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{semiquinona})_2(\text{bipy})]$, complexos de baixo e alto spin, respectivamente, foi investigado por meio de RMN de alta resolução no estado sólido.

Recentemente, foi descrita na literatura^[59] a preparação e caracterização de complexos de oxo-rênio (V) contendo o ligante bifosfínico dppe e o ligante catecol, $[\text{ReOCl}(\text{dppe})(\text{cat})]$. O complexo foi preparado através da reação entre o complexo precursor $[\text{ReOCl}_3(\text{dppe})]$ com o ligante catecol na presença de trietilamina e sob atmosfera inerte. O espectro de RMN $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo apresentou um único singleto em δ 7,21, indicando

equivalência dos fósforos do ligante dppe e conseqüentemente que ambos os ligantes ocupam o plano equatorial.

Na mesma época, Zanello e Corsini^[60] publicaram uma revisão sobre complexos metálicos mononucleares envolvendo vários metais de transição dos Grupos 4 ao 12, bem como complexos metálicos de lantanídeos e actinídeos com ligantes catecolatos e derivados. O trabalho revisava os aspectos eletroquímicos e estruturais de tais complexos abordando a determinação do estado de oxidação tanto do metal como do ligante. Segundo o trabalho, em alguns casos, há algumas incertezas quanto à correta atribuição do estado de oxidação dos complexos. Desta forma, embora os dados obtidos por técnicas eletroquímicas em conjunto com os obtidos por cristalografia de raios X, dêem muito suporte às atribuições de estado de oxidação, faz-se necessário à utilização de técnicas experimentais adicionais, bem como estudos teóricos para uma atribuição conclusiva.

1.3. Aspectos Químicos da Dopamina, Noradrenalina e Adrenalina

A dopamina, a noradrenalina e a adrenalina são neurotransmissores pertencentes à classe das catecolaminas, pois possuem um núcleo catecolato e uma cadeia lateral contendo amina^[61]. Tal como os ligantes *o*-fenilênicos previamente discutidos, tais neurotransmissores podem sofrer processos redox formando espécies em três estados de oxidação diferentes^[62].

Para que uma molécula seja considerada um neurotransmissor, deve ser sintetizada e estocada no neurônio que irá liberá-la. Além disso, o neurotransmissor somente será liberado quando esse neurônio receber um estímulo, gerando um impulso nervoso, pois quando os neurônios são estimulados, os canais de íons sódio abrem-se e tendem a entrar no neurônio por difusão, permitindo que o interior do neurônio adquira, por um instante, carga positiva em relação ao seu exterior. Essa despolarização é denominada de impulso nervoso ou potencial de ação^[63].

É importante compreender o significado de um neurotransmissor porque existem outras moléculas que atuam nas sinapses como os neuromoduladores. Estas, por sua vez, atuam na transmissão sináptica, influenciando na ação dos neurotransmissores, podendo alterar a quantidade que é liberada, modificando, assim, sua resposta^[64]. Por outro lado, existem moléculas que atuam como neurohormônios, ou seja, são secretadas pelos neurônios na circulação sanguínea, como se fossem hormônios^[65, 66].

Os neurotransmissores são moléculas simples, tais como: aminoácidos, aminas e peptídeos. Dentre as monoaminas, podem-se citar a acetilcolina, serotonina e histamina. As catecolaminas mais importantes são a dopamina, noradrenalina e adrenalina^[63, 64]. Dentre os aminoácidos, podem-se citar a glicina, o glutamato e o GABA (ácido gama-aminobutírico). As estruturas dos neurotransmissores mencionados encontram-se na Figura 3.

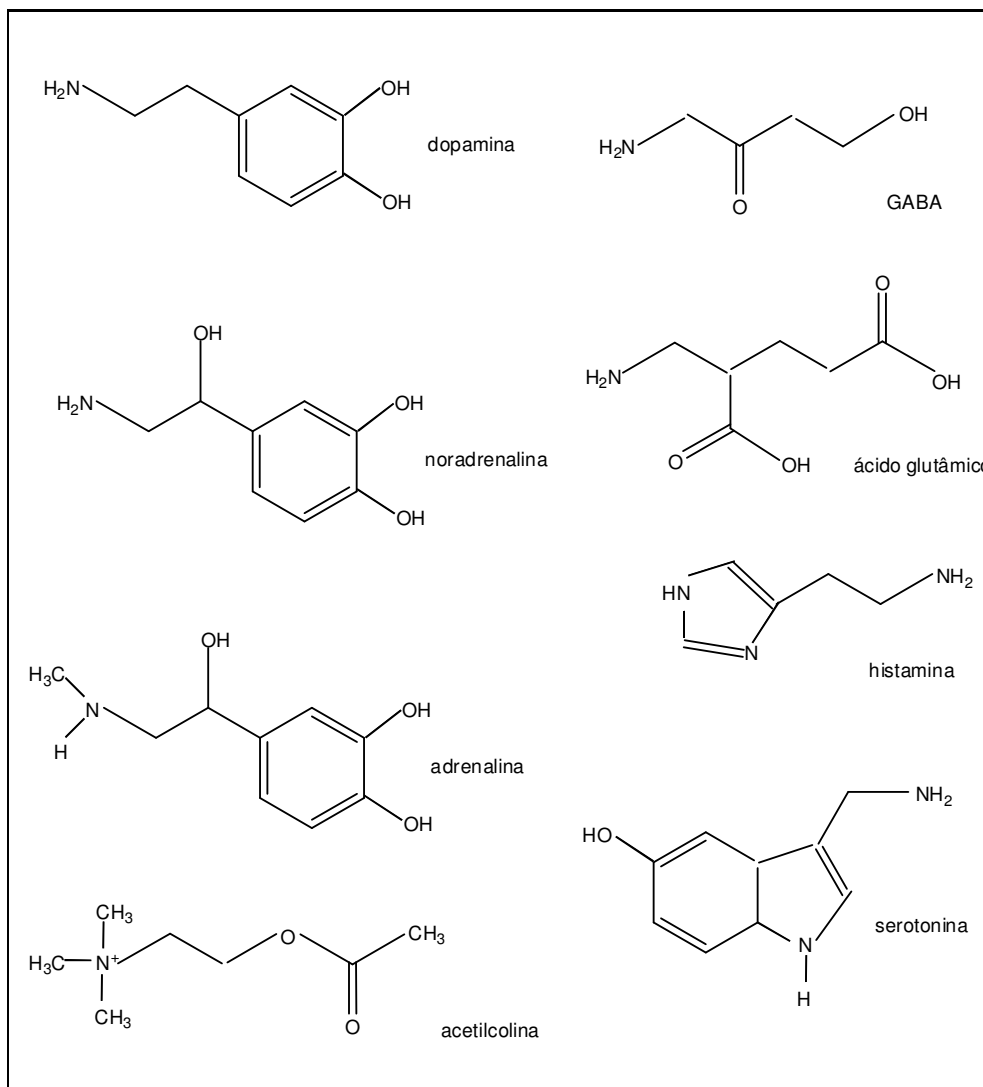


Figura 3 - Estruturas químicas das moléculas transmissoras do SNC

A consideração do papel da dopamina no cérebro, como um transmissor químico, e não apenas como um precursor da noradrenalina, veio em meados da década de 1960, durante uma década de significativo progresso, os “anos das monoaminas”, quando uma

associação da neuroquímica e neurofarmacologia levou a várias importantes descobertas sobre o papel dos transmissores no SNC e sobre a capacidade das drogas de influenciar tais sistemas. Foi observado que a distribuição de dopamina no cérebro é altamente desigual e mais restrita que a distribuição da noradrenalina^[61].

O principal sistema de neurônios dopaminérgicos no SNC, responsável por aproximadamente 75% da dopamina cerebral, é a via nigroestriada, cujos corpos celulares localizam-se na “substância negra”, cuja pigmentação escura é devido à presença de neuromelanina, e cujos axônios terminam no corpo estriado, uma parte do sistema motor relacionada à coordenação do movimento. Há também elevada concentração de dopamina em algumas partes do sistema límbico. Desta forma, a dopamina age nos sistemas do cérebro envolvidos com os comportamentos motivados como a fome, a sede, o sexo e busca do prazer. Além disso, também participa do controle da postura, do equilíbrio e do movimento^[63, 64].

A noradrenalina está presente, principalmente, em neurônios que se localizam em um núcleo do tronco encefálico, que possui diversas funções, pois seus axônios se comunicam com neurônios de outras partes do SNC^[64, 67]. A noradrenalina e acetilcolina são os dois principais transmissores químicos que operam no sistema nervoso autônomo, regulado pelo hipotálamo e que transporta todos os impulsos do SNC para o restante do corpo, exceto para a inervação motora do músculo esquelético^[61].

O sistema nervoso autônomo não sofre influência do controle voluntário, sendo responsável por controlar funções em que não se pode controlar conscientemente. Para isso, é subdividido em simpático e parassimpático. Ambos possuem ações opostas em algumas situações, ou seja, a atividade simpática tende a predominar no estresse (resposta de fuga ou luta) enquanto a atividade parassimpática predomina durante a saciedade e o repouso. Entretanto, ambos os sistemas funcionam continuamente, quando o corpo não está em nenhum extremo. Desta forma, os principais processos controlados pelo sistema nervoso autônomo são as funções vitais, como a secreção de hormônios, a temperatura corporal, a frequência cardíaca, a pressão arterial, a capilaridade sanguínea, a respiração e a digestão^[68].

A adrenalina tem efeito sobre o sistema nervoso simpático, isto é, o coração, pulmões, vasos sanguíneos, órgãos genitais, dentre outros. É liberado em resposta ao estresse físico ou mental, e liga-se a um grupo especial de proteínas, os receptores adrenérgicos. Esse neurotransmissor, além de ser liberado no cérebro, é secretado por glândulas de secreção interna na corrente sanguínea, possuindo também a função de hormônio^[69].

Pode ser considerada, do ponto de vista do senso comum, como a “molécula da ação”. Por exemplo, quando um animal é ameaçado, as opções são, geralmente, ficar e lutar, ou correr o mais rápido possível. Ambas as respostas irão requerer uma quantidade extra de oxigênio e açúcar no sangue e nos músculos. A liberação de adrenalina então é acionada, aumentando a frequência dos batimentos cardíacos, o fluxo sanguíneo no cérebro e a respiração. Portanto, nas situações de estresse o corpo libera a adrenalina que, dentre outras funções, quebra o glicogênio em glicose, aumentando a quantidade de glicose no sangue, tornando-o mais disponível para suprir as necessidades do organismo^[69].

Os neurotransmissores dopamina, noradrenalina e adrenalina possuem estruturas similares (Figura 3), sendo sintetizados a partir de um mesmo aminoácido. A Figura 4 apresenta a via de biossíntese destas catecolaminas^[61].

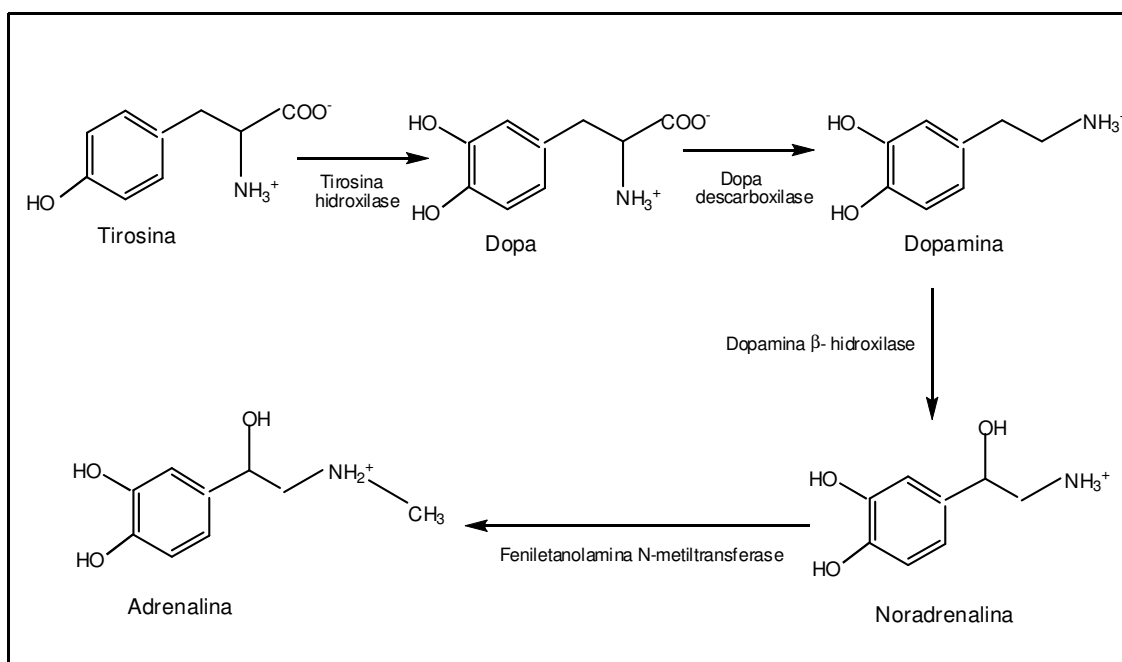


Figura 4 - Via biossintética e metabólica das catecolaminas dopamina, noradrenalina e adrenalina^[61].

O precursor metabólico das catecolaminas é a tirosina, um aminoácido aromático presente nos líquidos corporais, que é captado pelos neurônios adrenérgicos. A primeira etapa consiste na conversão da tirosina em DOPA, catalisada pela tirosina hidroxilase, uma enzima bastante seletiva, ao contrário de outras enzimas envolvidas no metabolismo das catecolaminas.

A etapa posterior consiste na conversão da DOPA em dopamina catalisada pela DOPA-descarboxilase, uma enzima cuja presença não se limita às células que sintetizam catecolaminas. Trata-se de uma enzima relativamente inespecífica, que catalisa a descarboxilação de vários outros aminoácidos aromáticos. A terceira etapa é a conversão de dopamina a noradrenalina catalisada pela dopamina beta hidroxilase, uma enzima relativamente inespecífica, mas cuja distribuição se limita às células que sintetizam catecóis. A última etapa consiste na N-metilação da noradrenalina em adrenalina catalisada pela feniletanolamina-N-metiltransferase, enzima localizada principalmente na medula supra-renal.

1.3.1 Patologias associadas à dopamina: esquizofrenia e mal de Parkinson

A esquizofrenia é uma severa doença do SNC marcada por pensamento irracional, alucinações, perda de contato com a realidade e deterioração do comportamento de adaptação à rotina, dentre outros. Estima-se que a patologia afete *ca.* 1-2% da população mundial, cuja distribuição independe de sexo, idade, raça e nível sócio-econômico, representando enorme desafio à neurociência^[70].

O termo esquizofrenia foi cunhado em 1908 pelo médico suíço Eugen Bleuler (1857-1939), até então este quadro patológico era denominado *dementia paecox*. Este notável psiquiatra à época definiu esquizofrenia como um distúrbio associativo, divergindo da visão inicial que a considerava um dano cerebral irreversível^[71, 72]. Prova viva desta definição é o matemático John Forbes Nash Jr. (Nobel em Economia, 1994) o qual teve sua vida retratada no filme “A Beautiful Mind”, que logrou o Oscar de melhor filme e diretor, em 2002.

Embora a etiologia da esquizofrenia ainda não seja completamente conhecida, atualmente a doença é considerada consequência de diversos distúrbios do SNC^[70, 73]. Desta forma, diversas hipóteses têm sido propostas na tentativa de melhor compreender a fisiopatologia da doença, uma delas envolve a dopamina. A primeira evidência da hipótese dopaminérgica em quadros de esquizofrenia foi descrita por Carlsson e Lindqvist^[74, 75], em 1963.

De um modo geral, em um quadro esquizofrênico típico as funções cognitivas e emocionais encontram-se alteradas em função de modificações da resposta dopaminérgica^[76, 77]. Essas alterações, por sua vez, podem ser divididas em dois subgrupos de sintomas: os positivos e os negativos. Postula-se que os sintomas positivos, como ilusões, alucinações, psicoses, paranóias, pensamentos desordenados e fala desorganizada, ocorram devido à

hiperatividade dopaminérgica na área mesolímbica do cérebro de pacientes esquizofrênicos. Já os sintomas negativos, como a desmotivação, comportamento emocional violento, isolamento social, deficiência cognitiva e fala lenta, seriam oriundos de uma hipoatividade dopaminérgica nas projeções do córtex pré-frontal.

Além da hipótese dopaminérgica, há um forte fator hereditário na etiologia da esquizofrenia, indicando a possibilidade de uma anormalidade bioquímica fundamental. Estudos com familiares e gêmeos esquizofrênicos apontam para a existência de componentes genéticos^[78] e, em 2001, identificou-se o envolvimento de vários genes que codificam proteínas da matriz sináptica na gênese dessa doença^[79].

Geralmente o tratamento farmacológico da esquizofrenia envolve antipsicóticos clássicos (drogas neurolépticas). O principal representante desta classe de substâncias é a clorpromazina, o primeiro fármaco a tratar efetivamente os sintomas positivos da esquizofrenia, sendo ainda capaz de reduzir o tempo médio de hospitalização de pacientes esquizofrênicos e as recidivas de internações^[76].

Entretanto, tais drogas não levam à melhora dos sintomas negativos, nem da deficiência cognitiva dos pacientes esquizofrênicos, além de apresentarem diversos efeitos colaterais, como hiperprolactinemia (desordem decorrente do aumento da secreção de prolactina), tremores, rigidez, entre outros. Embora atualmente haja antipsicóticos atípicos, como a clozapina, que causa menos efeitos colaterais, o tratamento convencional ainda continua sendo com antipsicóticos clássicos, pois no tratamento com clozapina há um inconveniente que reside na agranulocitose (condição aguda caracterizada por pronunciada leucopenia, acompanhada de grande redução no número de leucócitos polimorfonucleares^[80]) provocada em *ca.* 1-2% dos pacientes^[81].

Embora a hipótese dopaminérgica ainda seja polêmica^[82], estudos relativamente recentes sugerem fortemente que os pacientes esquizofrênicos apresentam hiperatividade dopaminérgica^[83].

Por outro lado, a doença de Parkinson, um distúrbio progressivo do movimento, é associada a uma hipoatividade dopaminérgica desenvolvendo-se quando neurônios responsáveis pela produção de dopamina começam a morrer progressivamente. Como as células vão se degenerando, a quantidade normal de dopamina deixa de ser liberada e, assim, surgem falhas nos mecanismos de controle motor do indivíduo.

A doença de Parkinson integra o rol das enfermidades ligadas ao envelhecimento. Acomete principalmente pessoas na faixa de 60 anos de idade em diante, mas pode, eventualmente, ser diagnosticada em pessoas com menos de 40 anos. Segundo a Organização

Mundial de Saúde, atualmente a doença atinge aproximadamente 4,7 milhões de indivíduos em todo o planeta. Devido a maior expectativa de vida da população mundial, o número de casos de Parkinson tende a crescer. Por isso, pesquisadores têm se debruçado com ávido interesse sobre a doença, buscando decifrar suas misteriosas causas e, assim, tornar possível tanto a prevenção quanto à cura.

Quem descreveu a enfermidade pela primeira vez foi o médico inglês James Parkinson, na monografia intitulada “Um Ensaio sobre a Paralisia Agitante”, em 1817. Antes existiam na literatura apenas menções a sintomas isolados. Em 1875, o neurologista francês Jean-Martin Charco constatou que a tal “paralisia agitante” não era bem uma paralisia, mas sim rigidez muscular, e que nem todos os pacientes apresentavam tremor. Decidiu, então, rebatizar a doença com o nome de Parkinson, como uma homenagem ao pioneiro no assunto.

Apesar dos sintomas variarem de acordo com cada indivíduo, a doença produz quatro sinais típicos, dos quais derivam as demais complicações: tremor em repouso, rigidez muscular, redução na quantidade de movimentos (acinesia) e alterações na postura e no equilíbrio.

Os motivos pelos quais as células da “substância negra” passam a morrer gradualmente ainda não estão completamente compreendidos. Existem várias hipóteses, uma delas seria o acúmulo de radicais livres nos neurônios dopaminérgicos devido a um estresse oxidativo, desencadeando um processo tóxico e a conseqüente morte dos neurônios.

As catecolaminas, na ausência da proteção de um antioxidante adequado, são facilmente oxidadas às espécies neurotóxicas quinonas. O primeiro passo dessa via metabólica é a conversão da dopamina à sua forma quinona (1). Esta etapa pode ser revertida por antioxidantes tais como as vitaminas C e E. A etapa seguinte é a ciclização espontânea e irreversível da dopamina na forma quinona, formando dopaminocromo (aminocromo) (2). Esta espécie fica em equilíbrio com a dopamina hidroquinona e semiquinona, via a ação de enzimas (3). A dopamina semiquinona é um radical livre extremamente neurotóxico que ataca muitas proteínas incluindo enzimas com grupos sulfídricos tais como o catecol *o*-metil transferase (COMT). Finalmente, a dopamina na forma quinona é convertida a 5,6-dihidroxiindol, que se polimeriza formando neuromelanina (4), o pigmento negro dos neurônios da “substância negra”. A Figura 5 apresenta a via metabólica de auto-oxidação do neurotransmissor dopamina^[62].

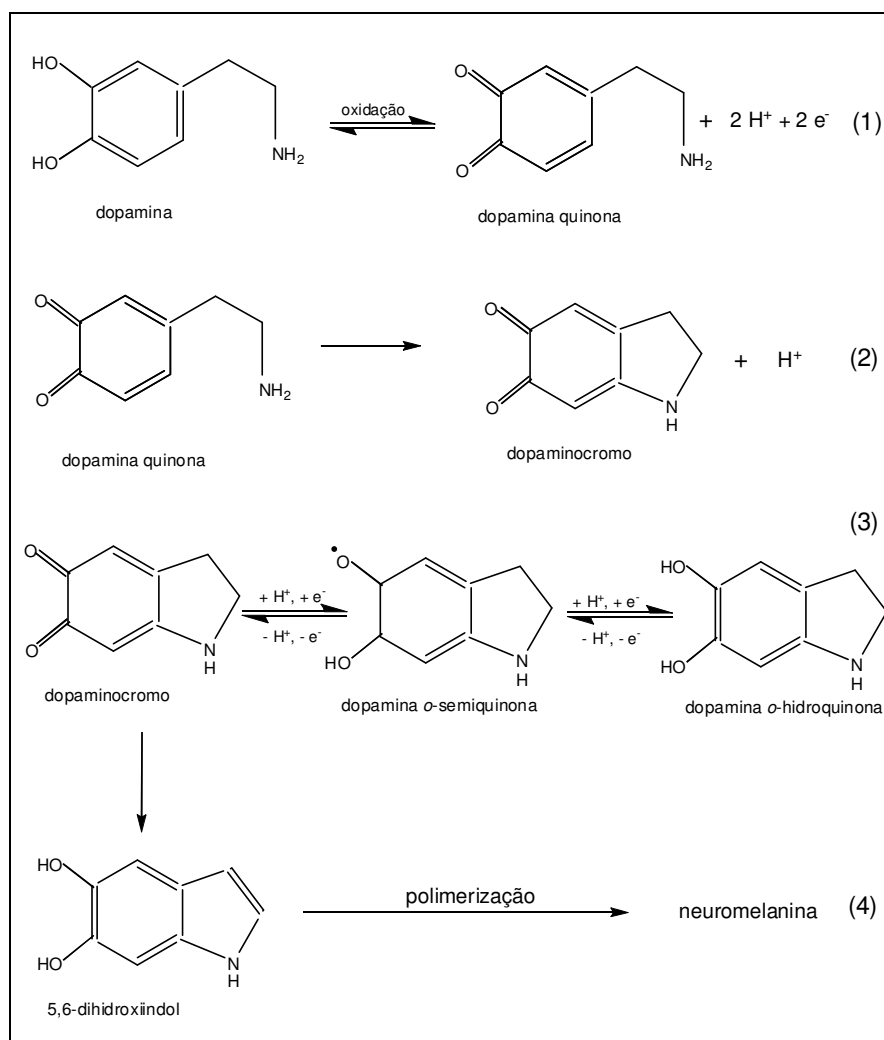


Figura 5 – Via metabólica da auto-oxidação do neurotransmissor dopamina^[62].

Uma outra hipótese seria uma degradação das proteínas responsáveis pela eliminação dos resíduos indesejáveis durante o metabolismo das células, se isso não ocorre, a célula começa a acumular substâncias tóxicas que vão levá-la à morte. Como as duas hipóteses são possíveis, a causa da doença de Parkinson pode ser a combinação de múltiplos fatores, inclusive a predisposição genética combinada com fatores ambientais^[84, 85].

Após a descoberta de que a doença de Parkinson está associada a uma perda de dopamina no corpo estriado, foram feitas tentativas de tratar a doença por reposição de dopamina. Entretanto, o uso da própria dopamina é impossibilitado pelo fato dessa substância ser incapaz de atravessar a barreira hematoencefálica (BHC), um revestimento impermeável formado principalmente por lipídios entre os vasos sanguíneos e o tecido nervoso^[86].

Portanto, o tratamento inicial para a doença é a DOPA, precursor dopaminérgico que reverte os sintomas da desordem neurológica, entrando no SNC através de um transporte ativo e sendo enzimaticamente quebrada pela DOPA-descarboxilase para liberar dopamina no cérebro. Contudo, como esta enzima existe em quantidade muito maior nos tecidos periféricos que no cérebro, é preciso usar doses elevadas de DOPA para atingir níveis terapêuticos do fármaco no SNC^[87].

Portanto, durante o tratamento prolongado com a droga, sua ação no organismo tem um tempo de vida cada vez menor e vários efeitos colaterais como náusea e vômitos podem aparecer. Atualmente^[88, 89], utiliza-se a estratégia de combinar a DOPA com drogas inibidoras da DOPA descarboxilase, impedindo a descarboxilação periférica da DOPA em dopamina, o que possibilita a passagem de uma maior quantidade da droga para o cérebro e permite empregar uma dose 75% menor de DOPA, diminuindo significativamente a incidência dos efeitos colaterais^[90].

Infelizmente, tanto a esquizofrenia como o mal de Parkinson são doenças para as quais só existe tratamento paliativo. No entanto, o crescente interesse das grandes companhias farmacêuticas e da academia tem contribuído, ainda que singelamente, para uma melhor compreensão da fisiopatologia das doenças.

Ademais, o constante aperfeiçoamento e aumento do volume de trabalhos interdisciplinares, envolvendo áreas complementares como o genoma humano, técnicas de clonagem de receptores, métodos analíticos não-invasivos mais sensíveis que os disponíveis até o momento, novas ferramentas farmacológicas, além do crescente desenvolvimento da química bioinorgânica, fazem emergir novas perspectivas.

1.4. Complexos Metálicos contendo Ligantes Fosfínicos

As fosfinas terciárias (PR_3) têm desempenhado um importante papel na química organometálica^[91], devido à possibilidade de modulação de suas propriedades eletrônicas e estéricas e, por consequência, do complexo como um todo. Além disso, esses ligantes são obtidos com relativa facilidade (a maioria é comercial), formando complexos estáveis com quase todos os metais do bloco *d*. Os grupamentos R ligados ao fósforo podem variar desde grupamentos alquil ou aril (Me, Et, *n*-Pr, *i*-Pr, *t*-Bu, Ph, Cy, etc.) até grupamentos orgânicos mais complexos, como derivados de terpenos^[92].

Os ligantes fosfínicos têm orbitais vagos de simetria adequada e de baixa energia

para recobrimento com os orbitais d preenchidos do centro metálico. A primeira interação é típica doadora- σ , que emprega o par de elétrons disponíveis da fosfina. Quanto à interação π , existem dois modos de visualizar a retrodoação em ligações M-PR₃. A visão clássica considera os orbitais d vagos do fósforo disponíveis para recobrimento com os orbitais d do centro metálico e, conseqüentemente, capacitados a receber o fluxo de elétrons (Figura 6^[92]), além da ligação sigma estabelecida através da doação do par de elétrons do fósforo para orbitais vagos do centro metálico^[92]

A visão mais recente invoca a retrodoação a partir dos orbitais d preenchidos do centro metálico para os orbitais moleculares σ^* das ligações P-R (Figura 6). Os efeitos eletrônicos das fosfinas estão intimamente ligados à natureza eletrônica dos grupamentos R, por exemplo, à medida que a eletronegatividade dos grupos R aumenta o caráter π -receptor da fosfina também aumenta, pois o orbital molecular π^* é estabilizado^[92].

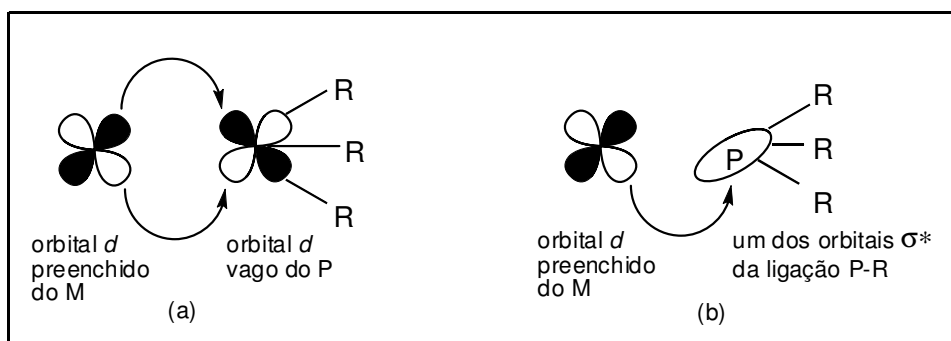


Figura 6 - Interações dos orbitais d do centro metálico com orbital d vago de ligantes do tipo (a) PR₃ e (b) com orbital σ^* de uma das ligações P-R

Desta forma, as fosfinas são ligantes que tanto podem ser fortes σ doadores, semelhante às aminas, como podem ser tão fortes π aceptores como o monóxido de carbono, o que os torna ligantes muito interessantes, pois podem estabilizar tanto as valências mais altas como as mais baixas de metais de transição^[93].

Outro aspecto interessante da singularidade das fosfinas refere-se aos efeitos estéricos associados à natureza do substituinte R. Assim, grupamentos R volumosos, como a *t*-Bu, exercem um efeito estérico muito maior e superior ao de R = Ph. O ângulo de cone é um dos meios de quantificar o tamanho do ligante. O ângulo de cone (θ) de uma fosfina ou de qualquer ligante similar está definido na Figura 7^[92]. Tal ângulo é uma medida válida para o estado sólido, onde a distância M-P é, por definição^[94], fixa em 2,28 Å. Desta forma, fosfinas

volumosas possuem grandes valores de θ .

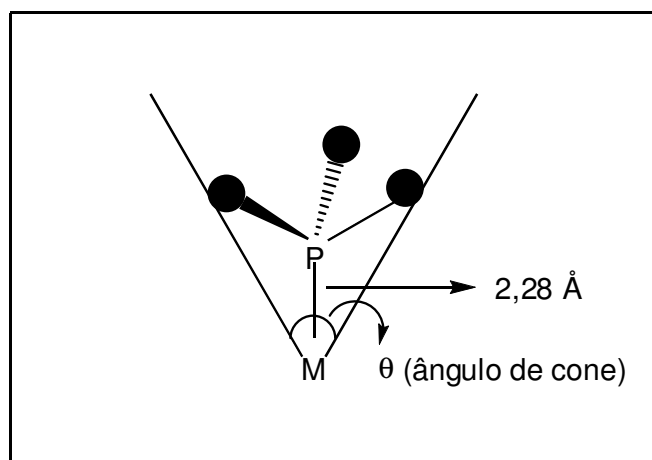


Figura 7 – Definição de ângulo de cone

Portanto aumentando-se o tamanho do substituinte R em compostos do tipo $P(OR)_3$ ou PR_3 , possibilita-se um aumento no ângulo R-P-R, assim como proporcionando-se um aumento nas distâncias M-P e M-L. A literatura^[95] tem demonstrado que para complexos de rutênio contendo ligantes bifosfínicos lineares aquirais do tipo $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$, $n = 1-4$, as propriedades químicas dos complexos formados são muito dependentes do comprimento da cadeia metilênica.

Pode-se ainda reduzir o caráter doador dos pares isolados dos fósforos, favorecendo baixos estados de oxidação dos metais. As fosfinas favorecem reações de adição oxidativa e intramolecular, além de facilitar a coordenação e a formação de isômeros, em que o impedimento estérico seja menor. Todas essas propriedades somadas à versatilidade de um metal como o rutênio, forma um sistema único que permite mudanças na esfera de coordenação, sem, no entanto, desestabilizar o composto.

Dentro deste contexto, as fosfinas podem coordenar-se fortemente a muitos metais de transição em baixos estados de oxidação, e são usadas para estabilizar compostos isolados ou intermediários em catálise homogênea^[96, 97], seja pelo envolvimento de reações de transferência de elétrons como pelo aproveitamento da força do ligante em estabilizar o complexo, mesmo com a esfera de coordenação contendo sítios vagos. Portanto, a síntese e o estudo de tais complexos têm sido cada vez mais frequentes^[98, 99].

1.4.1. Complexos Bifosfínicos de Rutênio

Complexos contendo rutênio com ligantes bifosfínicos quelantes são utilizados como catalisadores na hidrogenação assimétrica desde o final da década de 1970^[100]. Fogg *et al.*^[101, 102] e Joshi *et al.*^[102] descreveram muito bem a habilidade de complexos bifosfínicos de rutênio contendo um único ligante bifosfínico quelante por átomo de Ru para catalisar a hidrogenação de estirenos e iminas com praticamente 100% de conversão. Portanto, devido à alta eficiência destes compostos como pré-catalisadores em reações de hidrogenação, tem havido um significativo progresso na investigação de novas estratégias de síntese para tais complexos^[103, 104].

Os primeiros complexos bifosfínicos de rutênio foram sintetizados por Chatt e Hayter^[105, 106], que estudaram uma ampla série de compostos hexacoordenados do tipo *cis* e *trans*-[RuX₂(P-P)₂], (P-P = dpmm, dppe e *o*-C₆H₄(PEt₂)₂; X = halogênio e CN⁻) e *trans*-[HRuX(P-P)₂] (X = Cl⁻, Br⁻, CN⁻, SCN⁻, NO₂⁻). Em 1975, Bressan e Rigo^[107], utilizando o ligante dppp, obtiveram o primeiro complexo pentacoordenado contendo bifosfina, [RuX(dppp)₂]⁺, onde X = Cl⁻ e Br⁻.

Desde então, aprofundou-se a investigação^[108, 109] de compostos do tipo [RuX₂(P-P)₂] e [RuX(P-P)₂]⁺ (P-P = dpmm, dppe e dppp). Durante esse período, James *et al.*^[110] e Khan *et al.*^[111] foram os pioneiros em constatar a atividade catalítica dos complexos [RuX₂(dppe)₂] (X = Cl⁻ e Br⁻), na hidrogenação homogênea de ácidos carboxílicos insaturados e ciclohexeno, incutindo na comunidade acadêmica a necessidade de especulação de complexos contendo a unidade “Ru^{II}Cl(P-P)”.

Bressan e Rigo^[107], com o intuito de estender a química do complexo hexacoordenado [RuX₂(P-P)₂] com a bifosfina dppb, sintetizaram o complexo binuclear pentacoordenado com dppb em ponte, formulado como [RuCl₂(dppb)_{1,5}]₂ e observaram que este composto sofre reação de adição quando em presença de monóxido de carbono, em solução ou estado sólido, originando o complexo binuclear hexacoordenado [RuCl₂(CO)(P-P)_{1,5}]₂.

Sullivan *et al.*^[112] sintetizaram dois complexos formulados como [Ru(bpy)₂(PPh₃)Cl]⁺ e [Ru(bpy)₂(dpmm)]²⁻, cujo estudo aprofundado de suas propriedades espectroscópicas e propriedades redox indicaram que os ligantes fosfínicos estabilizam o íon Ru (II) em uma maior extensão que os ligantes bipyridínicos, o que é consistente com o maior caráter π-ácido das fosfinas terciárias.

Queiroz^[113, 114] e Quiroz *et al.*^[115] demonstraram que o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_{1,5}]_2$, quando na presença de ligantes mais volumosos que o monóxido de carbono, não sofre simples reação de adição. Verificou-se que na presença de ligantes nitrogenados, ocorre a liberação da bifosfina em ponte e a conseqüente formação de complexos mononucleares do tipo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{N})_2(\text{dppb})]$ (N = py, 4-metil-py, 3-CN-py, MeCN), *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{N-N})(\text{dppb})]$ (N-N = en, bpy, 2,2-dipiridilamina, fen, 4,7-difenilfenantrolina) e $[\text{RuCl}(\text{N})_3(\text{dppb})]\text{Cl}$ (N = imidazol).

Batista e Dinelli^[116] dando continuidade ao estudo da reatividade do complexo pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_{1,5}]_2$, reagiram este complexo com o gás HCl e obtiveram o complexo iônico de valência mista, $\{[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_{1,5}]_2\}\text{Cl}$. Os autores^[116] também observaram que reagindo o mesmo complexo com Cl_2 , obtinha-se o binuclear de valência mista com cloretos em ponte, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{P-P})_2]$, onde P-P = dppb, dppp, CHIRAPHOS e DIOP, também escrito como $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{P-P})_2]$, constatando-se com isto, a existência de uma nova e interessante rota de obtenção deste complexo de valência mista^[117].

Em 1999, Dinelli *et al.*^[118] sintetizaram o complexo de rutênio (III) aqua bifosfínico, *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$, a partir da reação entre o binuclear $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$ e Cl_2 em metanol, a temperatura ambiente. Desde então, o aqua-complexo tem apresentado grande versatilidade em sua reatividade, sendo utilizado como precursor para a obtenção de vários complexos, como o *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ ^[119], o $[\text{Ru}(\text{dppb})(\text{mbt})_2]$ ^[120], e o *mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(1,4\text{-dt})]$ ^[121], além da série $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$, onde L = py, 4-metilpy ou DMSO^[122]. O complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ também tem se mostrado eficiente material de partida para complexos binucleares de valência mista, desempenhando um importante papel na hidrogenação de iminas.

A Figura 8 apresenta as estruturas químicas das bifosfinas lineares do tipo aquirais $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, $n = 1$ (dppm), $n = 2$ (dppe), $n = 3$ (dppp) e $n = 4$ (dppb).

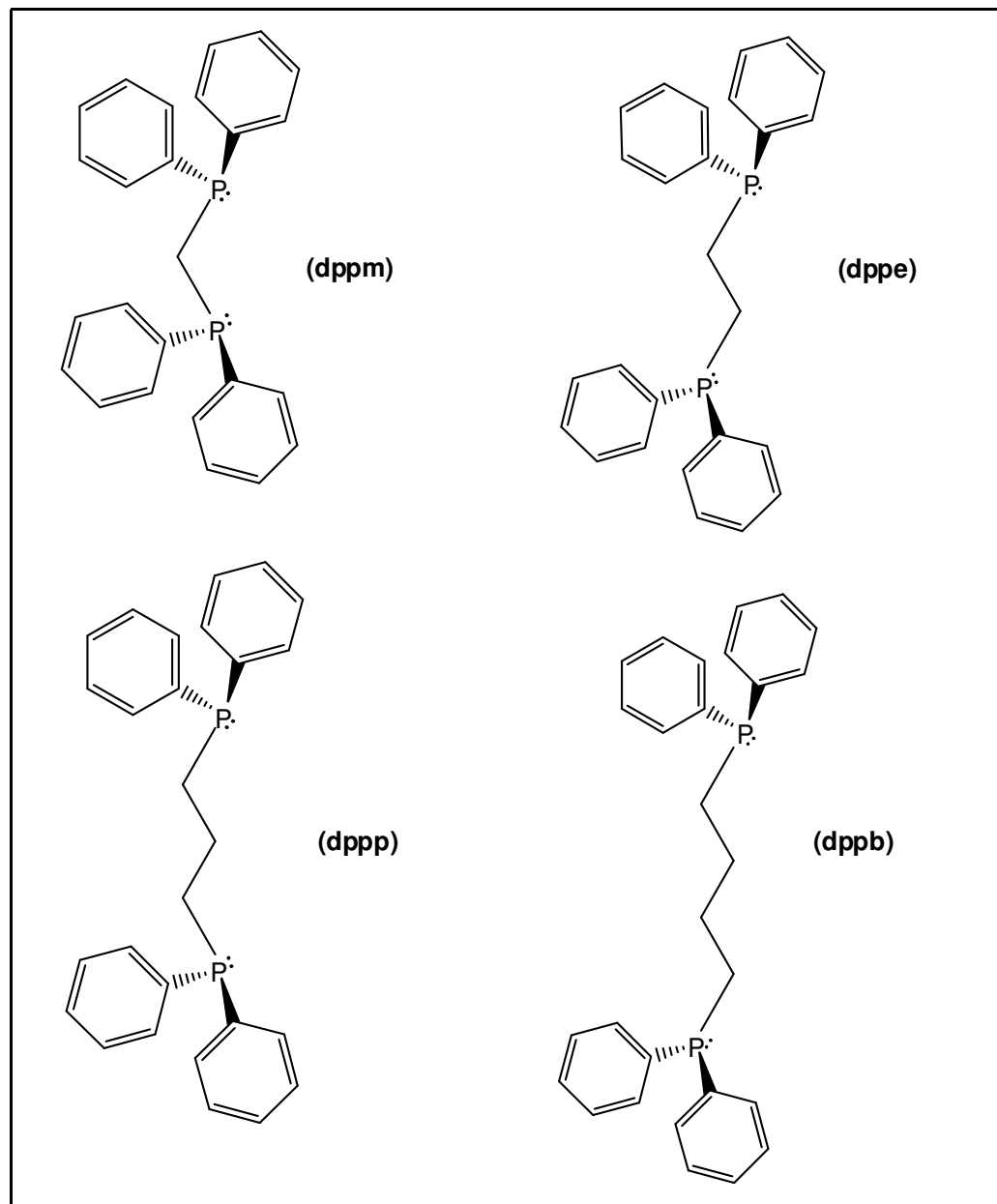


Figura 8 - Estruturas químicas dos ligantes bifosfínicos do $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ $n = 1$ (dppm), $n = 2$ (dppe), $n = 3$ (dppp) e $n = 4$ (dppb)

1.5. Justificativas e Objetivos

Complexos contendo rutênio com ligantes bifosfínicos quelantes são eficientes catalisadores em reações de hidrogenação. Portanto, a possibilidade de buscar novas estratégias de síntese de complexos contendo tais ligantes, assim como estudá-los, foi um dos motivos que impulsionaram o presente trabalho. Dentro deste contexto, utilizou-se como precursor para novos compostos com os ligantes *o*-fenilenediamina, *o*-aminofenol, catecol, naftalenodiol, dopamina e adrenalina, o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)].

O complexo de partida *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] foi escolhido por apresenta-se como um versátil e excelente precursor para síntese inorgânica, pois as espécies de Ru (III) são estáveis ao ar, podem ser reduzidas química ou eletroquimicamente levando à dissociação de cloretos^[118, 122], além de gerarem produtos livres de impurezas, como por exemplo, trifenilfosfina livre. Vale ainda ressaltar que é um complexo ideal para reagir com ligantes *o*-fenilênicos, pois pode sofrer reação redox.

Os ligantes *o*-fenilênicos, por sua vez, foram escolhidos por serem espécies redox ativas que merecem atenção especial devido às suas estruturas, suas propriedades eletroquímicas e sua importância para sistemas biológicos, propiciando uma maior compreensão do mecanismo de transferência eletrônica de tais sistemas. Outro fator relevante é sua versatilidade, pois dependendo das condições de reação, tal ligante pode se coordenar em três estados de oxidação diferentes: a forma completamente reduzida, a forma parcialmente oxidada, e a forma completamente oxidada.

Atenção especial deve ser dada aos ligantes *o*-fenilênicos pertencentes à classe das catecolaminas, em especial os neurotransmissores dopamina e adrenalina, os quais estão associados a algumas patologias e também podem sofrer processos redox formando espécies em três estados de oxidação diferentes. Embora as ações hormonais e funções destas espécies tenham sido extensivamente exploradas, informações detalhadas referentes às suas interações com metais produzindo complexos, bem como o comportamento eletroquímico destes compostos após coordenação, ainda não estão completamente esclarecidos. Portanto, espera-se contribuir, mesmo que indiretamente, para possíveis estudos futuros sobre tais complexos.

É também relevante compreender a interação entre compostos de rutênio e bifosfinas com a dopamina e a adrenalina, pois a síntese e o estudo de compostos metálicos com drogas ou biomoléculas como ligantes é uma área de considerável interesse, particularmente para complexos que apresentem efeitos sinérgicos entre o metal e ligante.

Nesse contexto, espera-se que a incorporação de ligantes *o*-fenilênicos e catecolaminas em sua forma completamente reduzida ao aqua complexo bifosfínico de rutênio no estado de oxidação (III), possa gerar complexos bifosfínicos de rutênio (II) com os ligantes na forma completamente oxidada.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivos sintetizar e caracterizar complexos bifosfínicos de rutênio contendo ligantes *o*-fenilênicos e catecolaminas, utilizando como precursor o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)]. Os ligantes *o*-fenilênicos utilizados serão *o*-fenilenodiamina, catecol, *o*-aminofenol e naftalenodiol e as catecolaminas serão a dopamina e a adrenalina. No caso específico do ligante *o*-fenilenodiamina, pretende-se avaliar a reatividade deste frente ao complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] e ao complexo pentacoordenado [Ru^{II}Cl₂(dppb)PPh₃]. Na etapa de caracterização dos complexos serão empregadas técnicas tais como análise elementar, ressonância magnética nuclear de ³¹P{¹H}, difração de raios X, espectroscopia eletrônica nas regiões do ultravioleta-visível, espectroscopia vibracional na região do infravermelho e voltametria cíclica e de pulso diferencial.

2. Parte Experimental

2.1. Obtenção de Atmosfera Inerte

2.1.1. Argônio

Argônio de procedência White Martins foi utilizado para a obtenção de atmosfera inerte durante os procedimentos de síntese e análise por técnicas eletroquímicas. Traços de oxigênio foram eliminados da presença do gás pela lavagem do mesmo, conduzindo seu fluxo através de frascos lavadores contendo íons Cr^{2+} em meio ácido.

2.2. Solventes Orgânicos

Foram empregados os seguintes solventes: diclorometano, éter etílico e hexano, procedentes da Synth, os quais foram tratados seguindo-se métodos descritos na literatura^[123]. Metanol procedente da Merck foi utilizado sem prévia purificação.

2.3. Reagentes Químicos e Soluções

2.3.1. Solução de Cr^{3+}

A solução de Cr^{2+} utilizada no frasco lavador do sistema de argônio foi obtida pela redução do Cr^{3+} de uma solução $0,3 \text{ Mol.L}^{-1}$ em CrCl_3 e 1 Mol.L^{-1} em HClO_4 . A redução total de Cr^{3+} foi efetivada após um período de aproximadamente 5 horas, observando-se o aparecimento de uma coloração azul persistente na solução.

2.3.2 Soluções de Limpeza

Soluções aquosas de $\text{K}_2\text{MnO}_4/\text{KOH}$ 10:1 e $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 4:1 em meio básico e ácido, respectivamente, foram empregadas na limpeza das vidrarias, principalmente das células eletroquímicas, para se evitar contaminação com material orgânico. Solução “piranha” ($3\text{H}_2\text{O}_2:1\text{H}_2\text{SO}_4$), extremamente oxidante, foi utilizada na limpeza dos eletrodos metálicos nos

experimentos eletroquímicos. Cuidados devem ser tomados na manipulação e armazenamento desta solução, pois a mesma é violentamente corrosiva.

2.3.3. Perclorato de tetrabutilamônio

Perclorato de tetrabutilamônio ($C_{16}H_{36}ClNO_4$) (PTBA), de procedência Fluka, foi utilizado como eletrólito suporte nos experimentos eletroquímicos.

2.3.4. Ligantes

Os ligantes trifenilfosfina, 1,4-bis(difenilfosfino)butano, adrenalina e naftalenodiol, de procedência Aldrich, *o*-fenilenodiamina, *o*-aminofenol, catecol e hidrocloreto de dopamina, de procedência Sigma, foram utilizados sem qualquer purificação prévia.

2.4. Síntese dos Complexos Precursores

Os complexos precursores $[RuCl_2(PPh_3)_3]^{[124]}$, $[RuCl_2(dppb)PPh_3]^{[95]}$, $[RuCl_2(dppb)]_2(\mu-dppb)^{[107]}$ e *mer*- $[Ru^{III}Cl_3(dppb)H_2O]^{[118]}$, foram preparados de acordo com procedimentos descritos na literatura.

2.5. Instrumentação e Técnicas Experimentais

2.5.1. Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}P\{^1H\}$

Todas as amostras foram preparadas em atmosfera inerte e analisadas a temperatura ambiente. Na obtenção dos espectros de fósforo utilizou-se diclorometano como solvente na presença de um tubo capilar com água deuterada (D_2O). Os deslocamentos químicos foram determinados em relação ao composto H_3PO_4 (85%).

2.5.2. Difração de Raios X

A recristalização dos complexos *trans*- $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(bqdi)]$ de soluções de

diclorometano e éter etílico e *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] da solução resultante da reação entre o complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] e o ligante *o*-fenilenodiamina produziu cristais violeta cujas estruturas foram resolvidas pelo Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos – USP e os principais dados cristalográficos encontram-se nas Tabela 1 e 2, respectivamente.

Para estas medidas utilizou-se um difratômetro com monocromador de grafite ENRAF-NONIUS KAPPA-CCD utilizando radiação da linha K_α do molibdênio (0,71073 Å). Para todos os cristais, as dimensões da cela unitária e a orientação do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica foram determinadas a partir das reflexões medidas.

A coleta de dados foi realizada usando o programa *COLLECT*^[125], a integração e escala das reflexões foi efetuada com o sistema de programas HKL *Denzo – Scalepack*^[126]. As correções de absorção foram efetuadas usando-se o método “multi-scan”^[127]. As estruturas foram resolvidas com o programa *SHELXS-97*^[128] por métodos diretos. Os modelos foram refinados pelo método dos mínimos quadrados por meio do programa *SHELXL-97*^[129]. Todos os átomos de hidrogênio foram posicionados estereoquimicamente e refinados com um modelo rígido^[130].

Tabela 1 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento da estrutura do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)].

Fórmula	C ₃₄ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru
Peso Molecular	704,54 g/mol
Temperatura	150(2) K
Radiação, μ (MoK α)	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P-1
Dimensão da célula unitária	a = 9.8564(4) Å α = 84.181(3)°
	b = 11.2311(4) Å β = 73.913(2)°
	c = 15.4779(6) Å γ = 70.456(3)°
Volume da célula	1551.36(10) Å ³
Célula unitária, Z	2
Densidade (calculada), ρ_{calc}	1.508 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	0.808 mm ⁻¹
F(000)	720
Dimensões do cristal	0,16 x 0,12 x 0,01 mm ³
Limites de θ para col. de dados	3.10 to 25.00°
Razão de h, k, l	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 18
Reflexões coletadas	10114
Reflexões independentes	5472 [R(int) = 0.0503]
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²

Tabela 2 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios X e resultados do refinamento da estrutura do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)].2CH₂Cl₂.

Fórmula	[C ₃₄ H ₃₆ Cl ₂ N ₂ P ₂ Ru].2(CH ₂ Cl ₂)
Peso Molecular	873,98 g/mol
Temperatura	120(2) K
Radiação, μ (MoK α)	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensão da célula unitária	a = 8,6606(6) Å
	b = 15,9623(8) Å
	c = 27,397(1) Å
Volume da célula	3787,4(4) Å ³
Célula unitária, Z	4
Densidade (calculada), ρ_{calc}	1,530 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	0,951 mm ⁻¹
F(000)	1768
Dimensões do cristal	0,14 x 0,04 x 0,02 mm ³
Limites de θ para col. de dados	2,47 to 25,00°
Razão de h, k, l	-10 \leq h \leq 10, -18 \leq k \leq 17, -32 \leq l \leq 32
Reflexões coletadas	15669
Reflexões independentes	6613 [R(int) = 0.0809]
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ²

2.5.3. Microanálise

As análises dos elementos H, C e N foram realizadas em um analisador CHN modelo EA 1108 da FISONs, no laboratório de microanálise do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

2.5.4. Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível

Os espectros eletrônicos, nas regiões do visível e do ultravioleta, foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453 Diode-Array. As amostras foram analisadas em soluções de diclorometano utilizando célula de quartzo retangular de caminho óptico de 1,0 cm.

As medidas das absorvâncias foram efetuadas pela leitura direta dos espectros, usando-se como branco o respectivo solvente. Os valores das absorvâncias molares foram calculados pela lei de Lambert-Beer ($\epsilon = A/bc$, onde A = absorvância, b = caminho óptico da célula e c = concentração da espécie em mol.L⁻¹), por meio das medidas das absorvâncias das amostras em solução e em diversas concentrações, preparadas a partir de diferentes massas.

2.5.5. Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos a partir de amostras dispersas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), utilizando-se um espectrômetro FT-IR Shimadzu, modelo IRPrestige – 21, com janela espectral de 400 a 4000 cm⁻¹.

2.5.6. Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial

A caracterização eletroquímica dos compostos sintetizados foi realizada em um sistema eletroquímico da *Bioanalytical System* modelo BAS 100BW, à temperatura ambiente, usando uma célula convencional de três eletrodos: Pt como eletrodo de trabalho, eletrodo de Pt e Ag/AgCl, como auxiliar e referência, respectivamente. O eletrodo de referência foi utilizado acondicionado em um Luggin-Haber contendo solução de perclorato de tetrabutilamônio em diclorometano. O eletrodo de trabalho, antes das varreduras de potencial, era submetido a um processo de polimento com alumina de diferentes granulações até obtenção de uma superfície macroscopicamente especular. Em seguida, este era lavado exaustivamente com água bidestilada e colocado em ultrassom por 5 minutos, também em água. Todos os potenciais reportados neste trabalho foram calibrados tomando-se como padrão o potencial redox do ferroceno ($\text{Fc}^{+/0}$), que foi observado em 0,425 V vs Ag/AgCl em diclorometano^[131].

2.6. Procedimentos de Síntese

2.6.1. Síntese dos complexos do tipo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)X], X = opda e bqdi

10 mg (0,092 mmol) do ligante *o*-fenilenodiamina foram adicionados a uma solução contendo uma quantidade equimolar do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] (60 mg) em metanol previamente deaerado. Imediatamente a solução passou de vermelho escuro para violeta. A mistura reacional foi agitada por 6 horas, na ausência de luz e sob atmosfera de argônio. Em seguida foi concentrada a aproximadamente 1 mL. Para promover a precipitação, adicionou-se éter etílico gelado. O sólido resultante foi coletado, lavado com hexano, éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida, Figura 9.

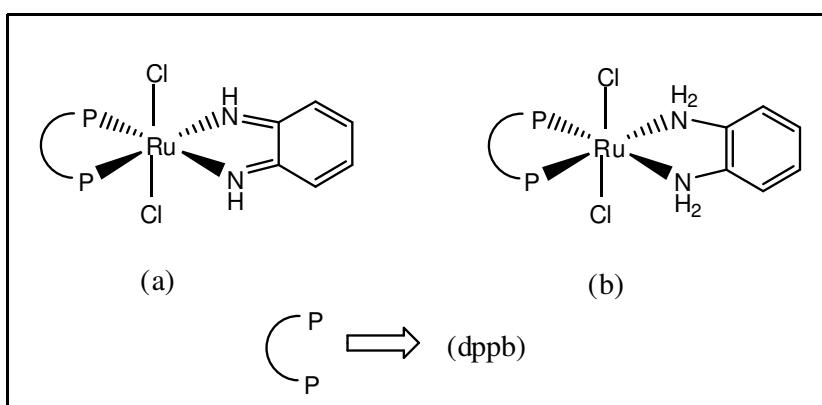


Figura 9 – Estrutura dos complexos (a) *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] e (b) *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)].

2.6.2. Síntese do Complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)]

17 mg (0,16 mmol) do ligante *o*-fenilenodiamina foram adicionados lentamente (em intervalos de 5 minutos a cada adição) a uma solução equimolar do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] (104 mg) em metanol previamente deaerado. A mistura reacional foi agitada por 3 horas, na ausência de luz e sob atmosfera de argônio. Após concentração a aproximadamente 1 mL, adicionou-se éter etílico gelado para promover a precipitação. O sólido azul resultante foi coletado, lavado com hexano, éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. Esta síntese apresentou rendimento de 60 %.

2.6.3. Síntese do Complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)]

15 mg (0,14 mmol) do ligante *o*-fenilenodiamina foram adicionados a uma solução contendo 100 mg (0,12 mmol) do complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] em benzeno previamente deaerado. A mistura reacional foi agitada por 1 hora, na ausência de luz, sob atmosfera de argônio e temperatura ambiente. A solução resultante foi concentrada a aproximadamente 1 mL e o produto foi precipitado pela adição de éter etílico. O sólido resultante foi coletado, lavado com hexano quente, éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. Esta síntese apresentou rendimento de 90%.

2.6.4. Síntese do Complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)].

O complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] está ilustrado na Figura 10 e pode ser sintetizado por meio de duas rotas:

Rota 1

15 mg da mistura de complexos *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)X], (X = opda e bqdi) foram dissolvidos em 50 mL de diclorometano sob atmosfera ambiente. Após completa dissolução, a mistura foi colocada sob refluxo a uma temperatura de 70°C, na presença de luz e sob vigorosa agitação. Após 7 dias de reação, a solução resultante foi concentrada a aproximadamente 1 mL e o isômero *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] foi precipitado pela adição de éter etílico. O sólido resultante foi coletado, lavado com hexano quente, éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. Esta síntese apresentou rendimento de 59 %.

Rota 2

15 mg (0,02 mmol) do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)opda] foram dissolvidos em 20 mL de diclorometano sob atmosfera ambiente. Após completa dissolução, adicionou-se 20 mL de acetonitrila e a mistura reacional foi agitada por 2 dias, na presença de oxigênio e luz. A solução resultante foi concentrada a aproximadamente 1 mL e o isômero *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] foi precipitado pela adição de éter etílico. O sólido resultante foi coletado, lavado com hexano quente, éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. Esta síntese apresentou rendimento de 50 %.

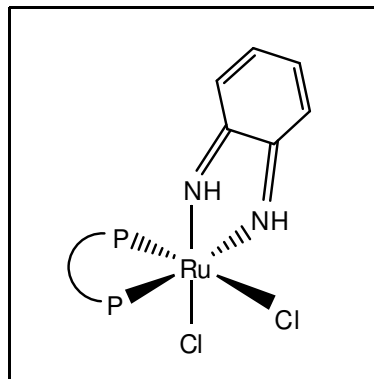


Figura 10 – Estrutura do complexo cis -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)].

2.6.5. Síntese do complexo cis -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(*o*-aminofenol)_q]

16 mg (0,14 mmol) do ligante *o*-aminofenol, previamente dissolvidos em 5 mL de metanol deaerado, contendo 1,5 mL de trietilamina para basificar o meio reacional e facilitar a deprotonação do ligante, foram adicionados a uma solução contendo 78 mg (0,12 mmol) do complexo mer -[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] em metanol previamente deaerado. A solução foi agitada por 3 horas, na ausência de luz e sob atmosfera de argônio. Em seguida foi concentrada a aproximadamente 1 mL. Para promover a precipitação, adicionou-se éter etílico gelado. O sólido resultante foi coletado, lavado com hexano, éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. Esta síntese apresentou rendimento de 92 %, Figura 11.

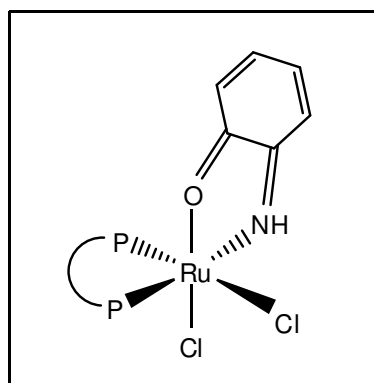


Figura 11 – Estrutura do complexo cis -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(*o*-aminofenol)_q].

2.6.6. Síntese do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(quinona)]

17 mg (0,16 mmol) do ligante catecol, previamente dissolvidos em 5 mL de metanol deaerado, contendo 1,5 mL de trietilamina para basificar o meio reacional e facilitar a deprotonação do ligante, foram adicionados a uma solução contendo 85 mg (0,13 mmol) do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] em metanol previamente deaerado. A mistura reacional foi agitada por 3 horas, na ausência de luz, sob atmosfera de argônio e temperatura ambiente. A solução resultante foi concentrada a aproximadamente 1 mL e o produto foi precipitado pela adição de éter etílico. O sólido resultante foi coletado, lavado com hexano quente, éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. Esta síntese apresentou rendimento de 90 %, Figura 12.

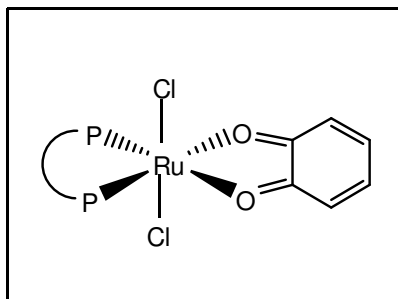


Figura 12 - Estrutura do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(quinona)].

2.6.7. Síntese de complexos do tipo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)X_q], X = dopamina, adrenalina e naftalenodiol

Aproximadamente 0,11 mmol do ligante X, previamente dissolvido em 5 mL de metanol deaerado, contendo 0,5 mL de solução aquosa de NaOH 2 mol.L⁻¹ utilizado tanto para deprotonar como para facilitar a solubilidade dos ligantes, foram adicionados vagarosamente a uma solução contendo uma quantidade equimolar do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] em metanol previamente deaerado. A mistura reacional foi agitada por 6 horas, na ausência de luz, sob atmosfera de argônio e temperatura ambiente. Em seguida foi concentrada a aproximadamente 1 mL. Para promover a precipitação, adicionou-se éter etílico gelado. O sólido resultante foi coletado, lavado com hexano, éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. Estas sínteses apresentaram rendimentos em torno de 92 %, Figura 13.

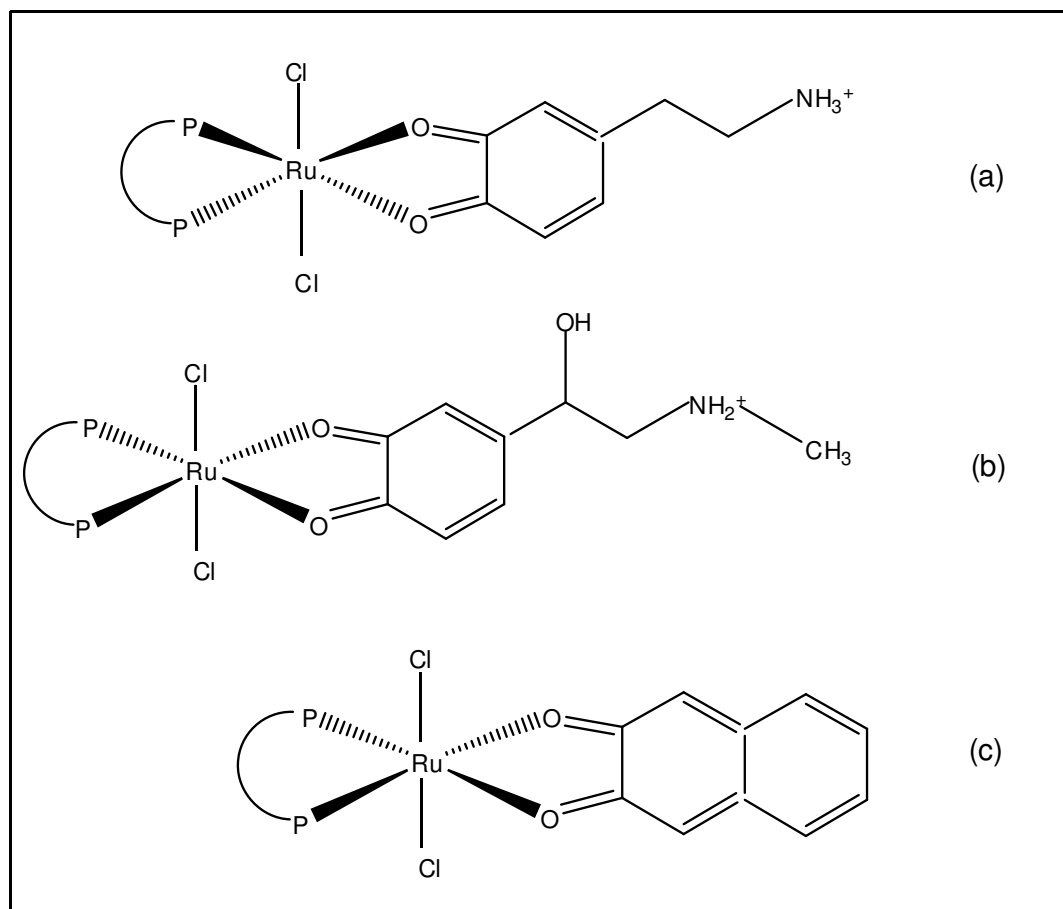


Figura 13 – Estrutura dos complexos (a) $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{dopamina})_q]$, (b) $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{adrenalina})_q]$ e (c) $trans\text{-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{naftalenodiol})_q]$

3. Resultados e Discussão

3.1. Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ é uma poderosa ferramenta para a caracterização de complexos fosfínicos^[132]. O arranjo stereoquímico dos ligantes na esfera de coordenação do metal pode ser elucidado pela interpretação dos dados de deslocamentos químicos e de constantes de acoplamento entre os átomos de fósforo ou entre estes e o metal.

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos produtos obtidos da reação entre o ligante *o*-fenilenodiamina e o complexo *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (item 2.6.1.) encontra-se ilustrado na Figura 14.

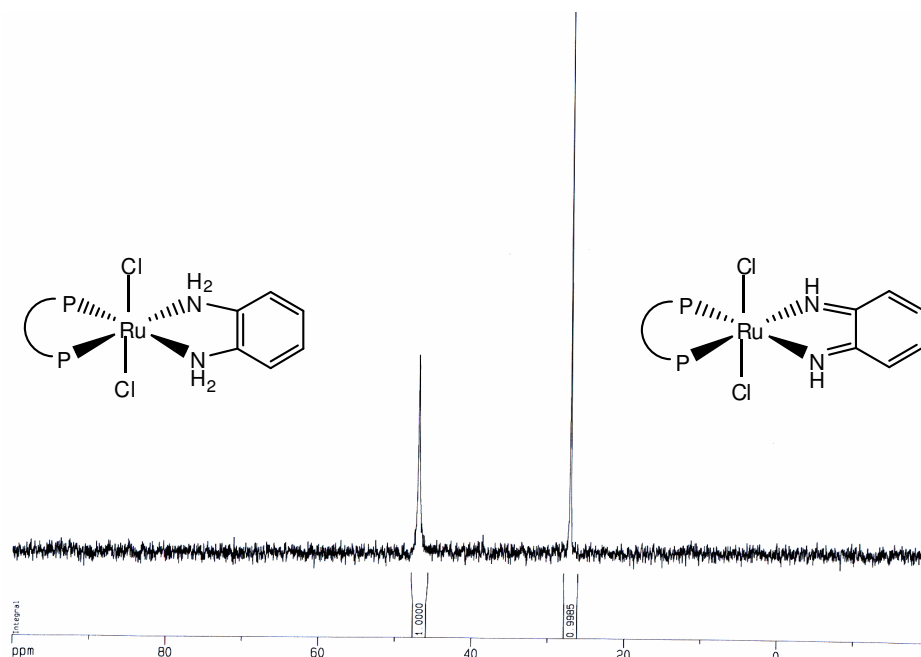


Figura 14 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos produtos obtidos da reação entre o ligante *o*-fenilenodiamina e o complexo *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, em CH_2Cl_2 .

A observação de dois singletos em δ 47 e δ 26 indica que o material isolado constitui-se em uma mistura. Ambos os sinais apresentaram praticamente a mesma integração, sugerindo uma mistura equimolar de complexos. Uma tentativa de atribuição preliminar é de

que a mistura isolada é constituída por complexos que contêm as formas oxidada (bqdi) e reduzida (opda) do ligante *o*-fenilênico. Esse resultado sugere que o ligante opda é oxidado a bqdi durante a reação, conforme proposta mecanística representada na Figura 15^[133].

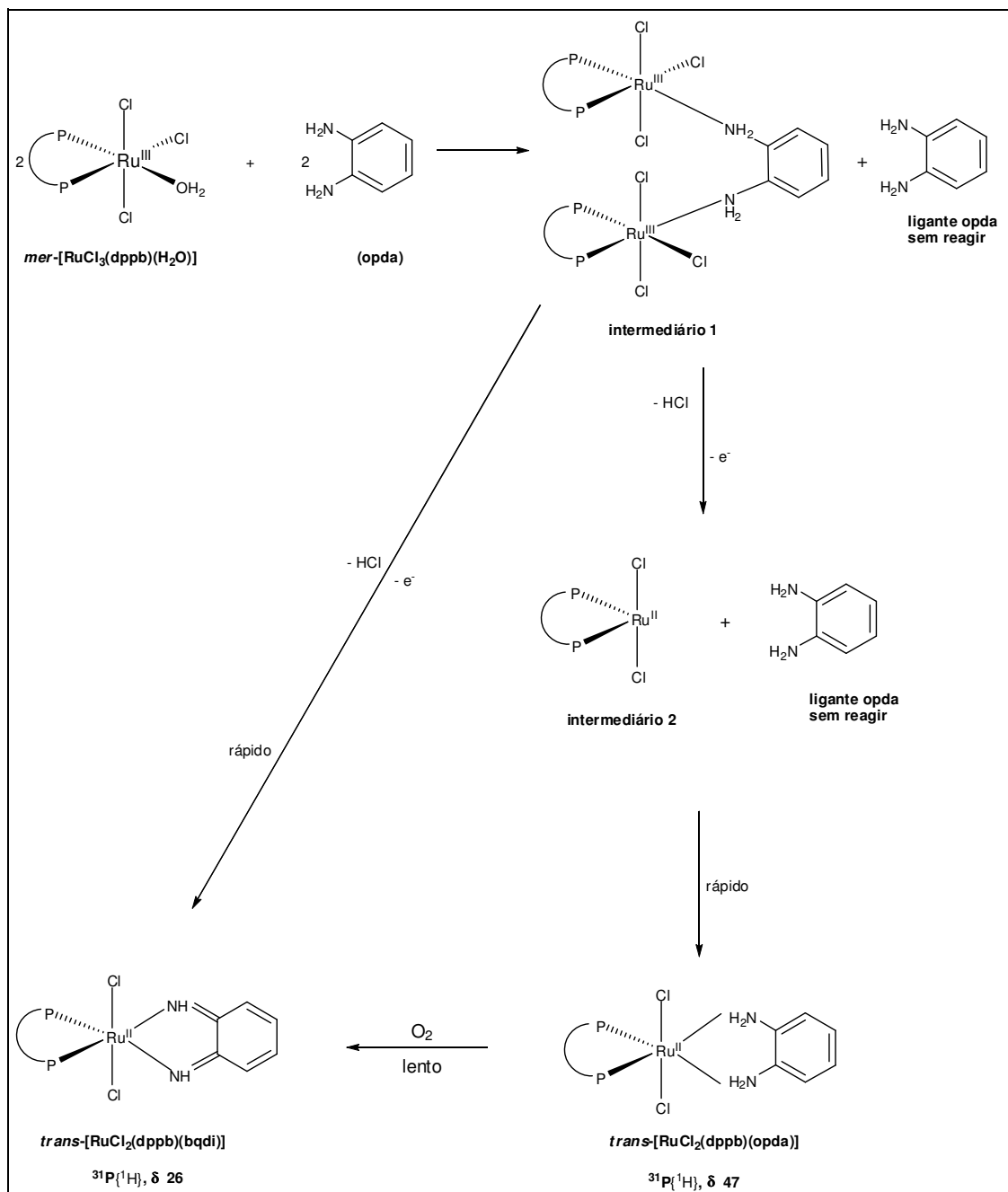


Figura 15 – Mecanismo proposto para a produção dos compostos *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] e *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] obtidos da reação entre o ligante *o*-fenilendiamina e o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O], em CH₂Cl₂.

De acordo com o esquema proposto, o processo envolve quatro etapas: (i) etapa rápida de formação do intermediário 1 na presença do ligante *o*-fenilenodiamina em excesso; (ii) formação rápida do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] em consequência da redução monoelétrica do centro metálico, oxidação do ligante opda a bqdi e dissociação de um átomo de cloro; (iii) redução do centro metálico e dissociação de um átomo de cloro com formação lenta do intermediário 2 e (iv) rápida formação do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)].

O espectro de RMN ³¹P{¹H} do produto obtido da reação entre o ligante *o*-fenilenodiamina e o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] por meio da lenta adição do ligante (em intervalos de 5 minutos a cada adição) a uma solução do aqua-complexo em metanol (item 2.6.2.) está ilustrado na Figura 16. Em tais condições, observou-se apenas um sinal em δ 26 no espectro RMN ³¹P{¹H}.

Argüello *et al.*^[134] também observaram para complexos do tipo [Ru(PPh₃)₂Cl₂(L)₂] (L = 4-Bu¹-py, 4-CN-py, 4-Me-py e 4,4'-bpy) singletos no espectro de RMN ³¹P{¹H} em torno de δ 26, com os ligantes fosfínicos em um arranjo geométrico mutuamente em *trans*.

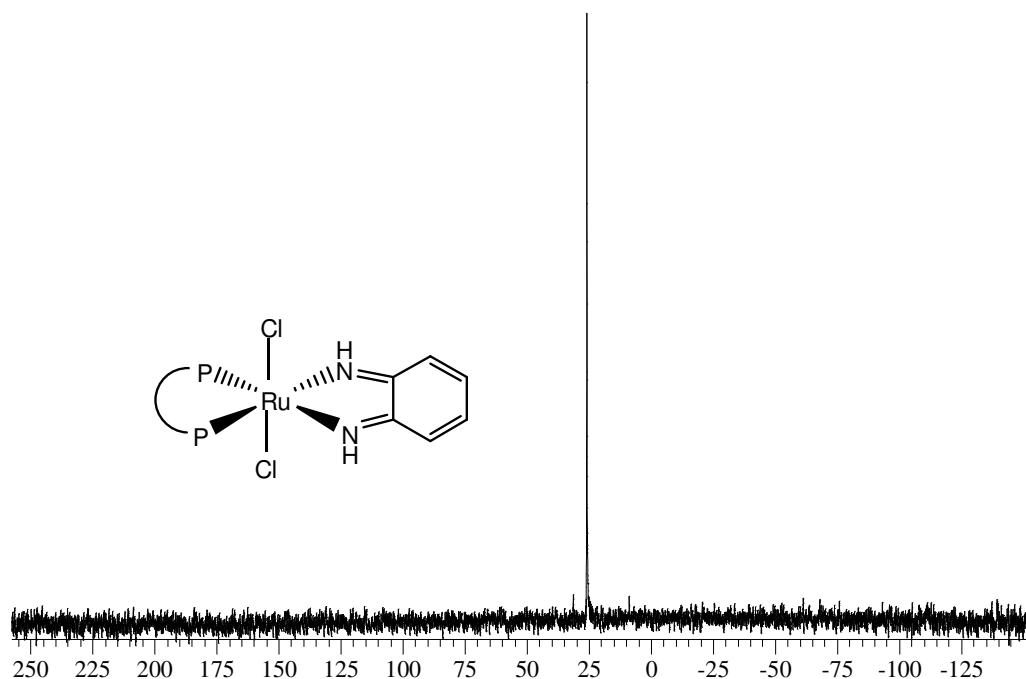


Figura 16 - Espectro de RMN ³¹P{¹H} do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], em CH₂Cl₂.

O objetivo de realizar a síntese entre o complexo pentacoordenado $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ e o ligante reduzido *o*-fenilenodiamina (item 2.6.3.) foi reforçar o mecanismo proposto. Neste caso, o centro metálico de rutênio já se encontra no estado reduzido. Desta forma, o metal não promoverá nenhum tipo de mudança no estado de oxidação do ligante. Considerando esta proposta, quantidades equimolares do ligante *o*-fenilenodiamina e do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ reagiram em benzeno levando à formação de apenas um produto, com um rendimento de 90%.

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto da reação apresentou um único singlete em δ 47 e encontra-se ilustrado na Figura 17. A observação de apenas um sinal bem definido indica que o íon metálico de rutênio está no estado reduzido (II), com coordenação bidentada ao ligante opda. Além disso, o espectro é indicativo de que os átomos de fósforo do ligante dppb estão magneticamente equivalentes em um arranjo geométrico com os cloretos em posição *trans*.

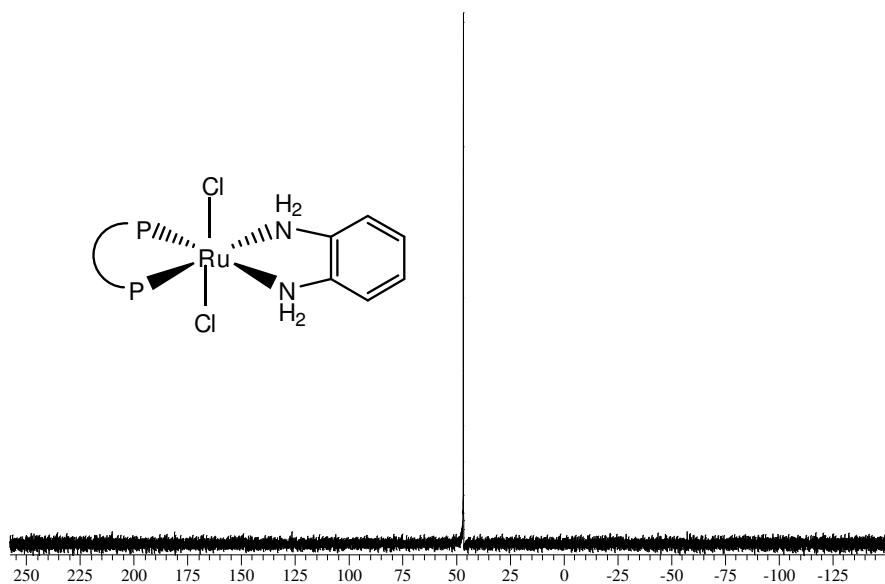
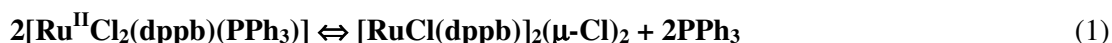


Figura 17 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$, em CH_2Cl_2 .

Vale ressaltar que o espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do precursor pentacoordenado $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ difere bastante do espectro obtido quando ocorre coordenação do ligante *o*-fenilenodiamina, apresentando vários conjuntos de sinais e sendo muito dependente da temperatura^[95], conforme ilustrado na Figura 18^[135]. Segundo Joshi *et al.*^[136, 137] e MacFarlane *et al.*^[137], o primeiro conjunto de sinais, observado em δ 25 (triplete ABX), é

atribuído aos acoplamentos entre os fósforos P_A, P_B e P_X do complexo pentacoordenado [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)].

O conjunto de sinais (dois dubletos) em δ_A 63,51 e δ_B 55,35 (*J*_{AB} = 47 Hz), é atribuído à espécie dimérica [RuCl(dppb)]₂(μ-Cl)₂, cuja formação é favorecida pela facilidade de dissociação do ligante PPh₃ em solução (singlete em δ -5,27). De acordo com a Equação (1), o complexo se dissocia em solução com perda de PPh₃ e sofre dimerização, formando um complexo binuclear com cloretos em ponte.



Portanto, pode-se concluir que o complexo obtido a partir da reação entre o ligante *o*-fenilendiamina e o reagente de partida [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] é o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)].

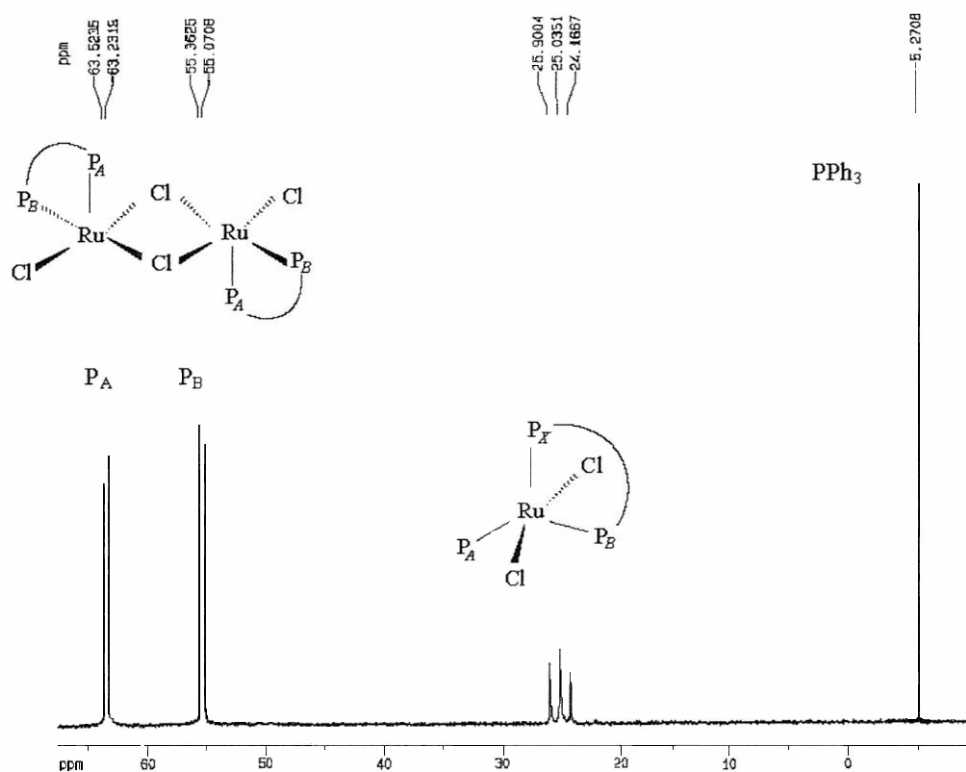


Figura 18 - Espectro de RMN ³¹P{¹H} do complexo de partida [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)], em CH₂Cl₂.

É importante ressaltar que o ligante *o*-fenilênico coordenado na forma

completamente reduzida opda, não possui orbitais π^* disponíveis para receber densidade eletrônica proveniente do metal por meio de retro-doação, comportando-se como um ligante π inocente. Queiroz *et al.*^[115] também observaram no espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de espécies análogas de rutênio contendo aminas e bifosfinas, como o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{NH}_3)_2]$, um único sinal em δ 46,7 condizente com um arranjo geométrico em que os átomos de fósforos estão *trans* a átomos de nitrogênio e os cloretos *trans* entre si.

Assim, o sinal em δ 47 observado no espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da mistura de produtos (Figura 14) pode ser atribuído ao complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$ onde os nitrogênios estão *trans* aos átomos de fósforos. Dessa forma, o sinal em δ 26 passa a ser atribuído ao complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$. Concomitantemente com a redução do centro metálico (Figura 15), ocorre a dissociação dos cloros e o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$ é formado para estabilizar o ligante díiminico bqdi, o qual ainda não foi isolado como uma molécula livre^[138].

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 19) obtido após isomerização da mistura de complexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{X}]$, (X = opda e bqdi) ou do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$ (rotas 1 e 2, respectivamente, item 2.6.4.) apresentou um par de dubletos em δ P1 27 e δ P2 34 com constante de acoplamento da ordem de $^2J_{\text{P-P}} = 36,9$ Hz. Valores semelhantes de $^2J_{\text{P-P}}$ foram observados para complexos similares^[115, 139, 140].

A observação de um dois dubletos é indicativa de que os átomos de fósforo do ligante dppb estão em um arranjo geométrico com os cloretos em posição *cis*. O dubleto em δ 27 pode ser atribuído ao átomo de fósforo (P1) que se encontra em posição *trans* ao átomo de nitrogênio do ligante bqdi, que o torna mais protegido devido ao efeito competitivo entre dois ligantes π aceptores fortes^[140] (P do ligante dppb e N do ligante bqdi). Comportamento similar foi observado no espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{NO})(\text{dcype})(\text{bipy})](\text{PF}_6)_2$ que apresentou um par de dubletos em δ 52 e δ 70,5. Segundo os autores^[99], o sinal mais protegido (δ 52) foi atribuído ao fósforo *trans* ao grupo nitrosil (um forte π aceptor), enquanto o de campo mais baixo (δ 70,5) foi atribuído ao fósforo *trans* ao nitrogênio da biperidina.

Para a série de complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{P}\{\text{OEt}\}_3(\text{L})]^{n+}$ (L = H₂O, P{OEt}₃, CO e NO⁺)^[141] em que os valores de n são 2 para H₂O, P{OEt}₃ e CO e 3 para NO⁺, a proteção do $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ aumenta com o aumento da habilidade π aceptor do ligante L *trans* ao átomo de fósforo. Portanto, para a série estudada o deslocamento químico varia da seguinte maneira: L = H₂O (δ 148), P{OEt}₃ (δ 130), CO (δ 116) e NO⁺ (δ 80).

O dubleto em δ 34, por sua vez, pode ser atribuído ao átomo de fósforo (P2)

localizado em posição *trans* a cloreto. Segundo a literatura^[142], complexos de fórmula geral *cis*-[RuCl₂(P-P)(bpy)] (P-P = mono e bifosfinas), apresentam deslocamentos químicos em espectros de RMN ³¹P{¹H} em torno δ 30 para átomos de fósforo *trans* a átomos de cloro.

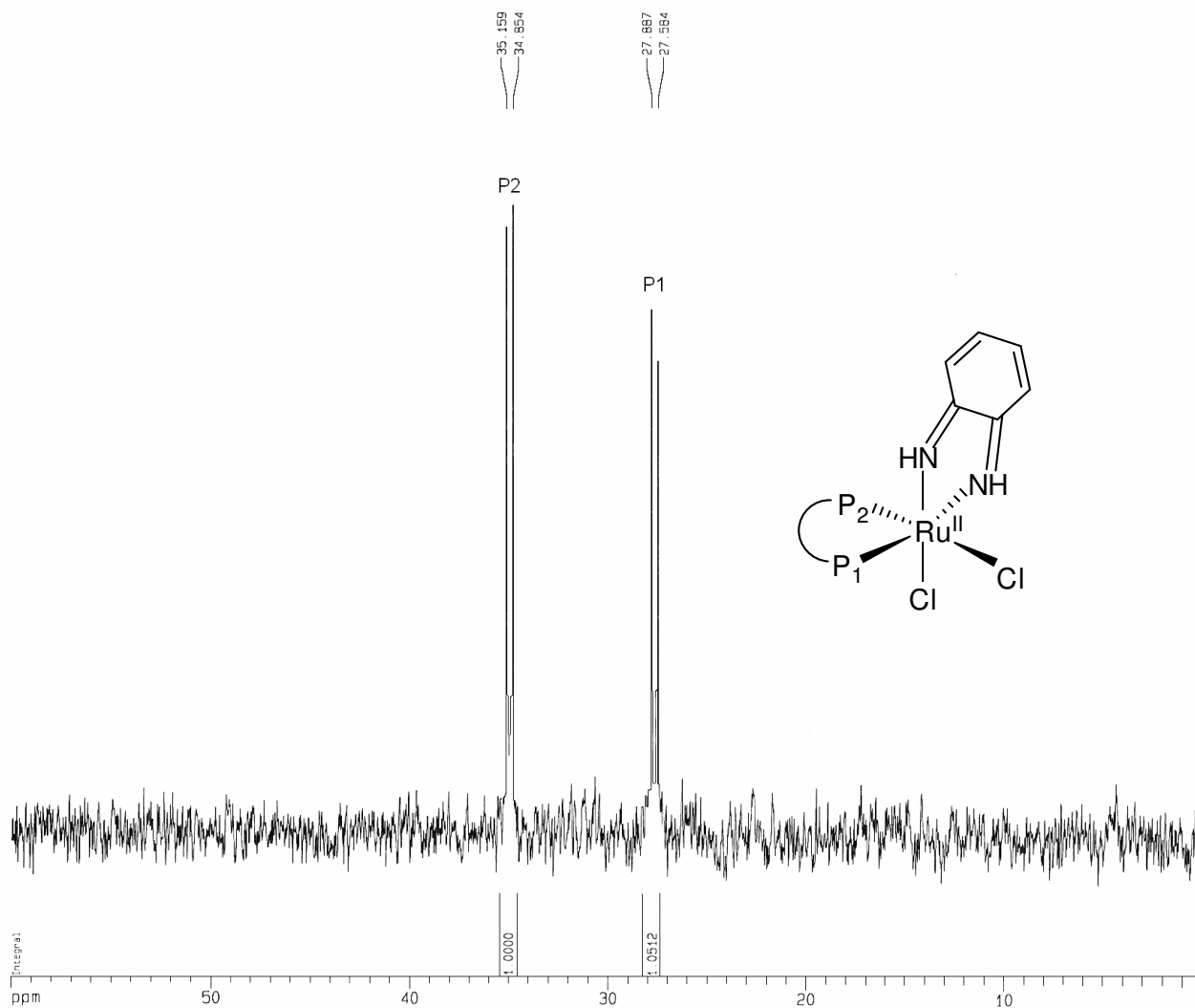


Figura 19 - Espectro de RMN ³¹P{¹H} do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], em CH₂Cl₂.

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto da reação entre o ligante *o*-aminofenol e o complexo *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (item 2.6.5.) encontra-se na Figura 20. O mesmo apresentou um par de dubletos na mesma região espectral do complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$, em δ 27 e δ 34 com constante de acoplamento da ordem de $^2J_{\text{P-P}} = 39,3$ Hz. Valores semelhantes de $^2J_{\text{P-P}}$ foram observados para complexos similares^[115, 139, 140].

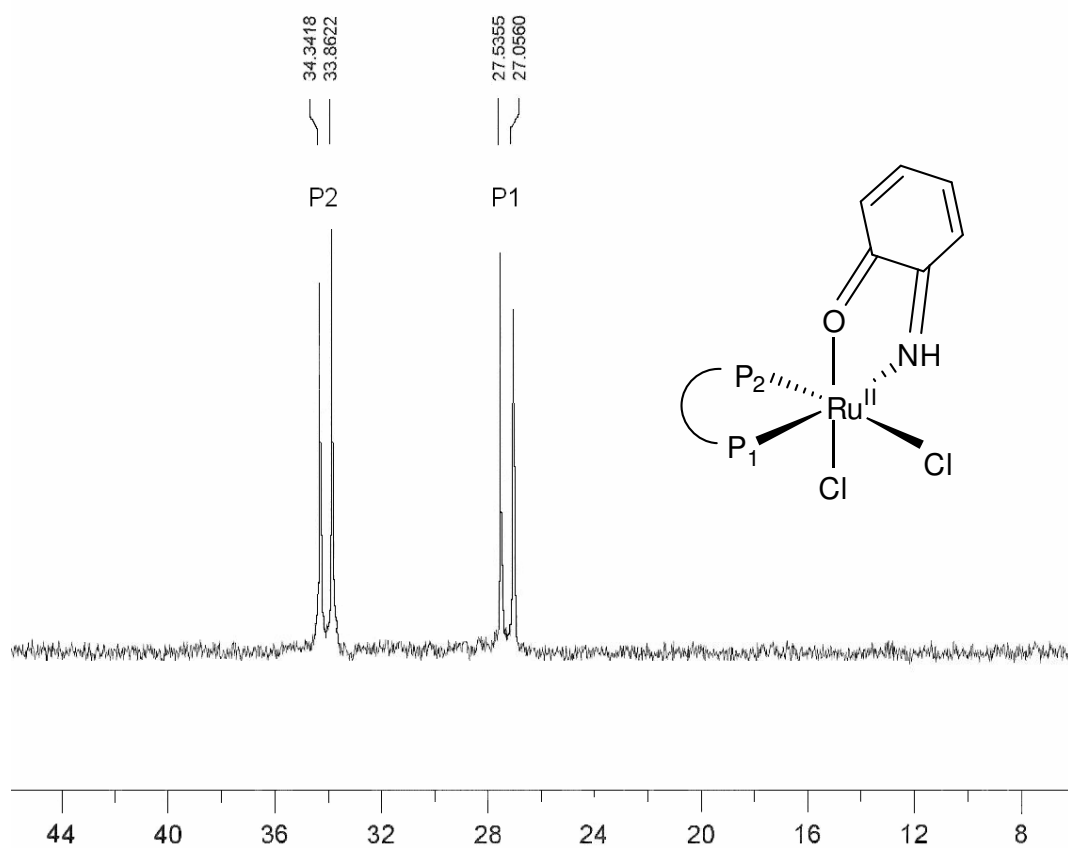


Figura 20 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{o-aminofenol})_2]$, em CH_2Cl_2 .

A observação de dois dubletos é indicativa de que os átomos de fósforo do ligante dppb estão em um arranjo geométrico com os cloretos em posição *cis*. Por analogia ao complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], o sinal em δ 27 é indicativo de átomo de fósforo *trans* a nitrogênio do ligante *o*-aminofenol na forma completamente oxidada e o sinal em δ 34 de fósforo *trans* a cloreto^[142].

Os espectro de RMN ³¹P{¹H} dos complexos *trans*-[RuCl₂(dppb)(quinona)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)(naftalenodiol)_q] (item 2.6.6 e 2.6.7, respectivamente) encontram-se ilustrados nas Figuras 21 e 22, respectivamente. Ambos apresentaram um único sinal, em δ 33,4 e δ 34, respectivamente, indicando que os ligantes catecolatos e o dppb estão ambos em um plano equatorial com os cloretos mutuamente em posição *trans*. Comportamento similar também é observado para complexos do tipo [ReOCl(dppe)(O-O)]^[59], O-O = catecol ou tetraclorocatecol.

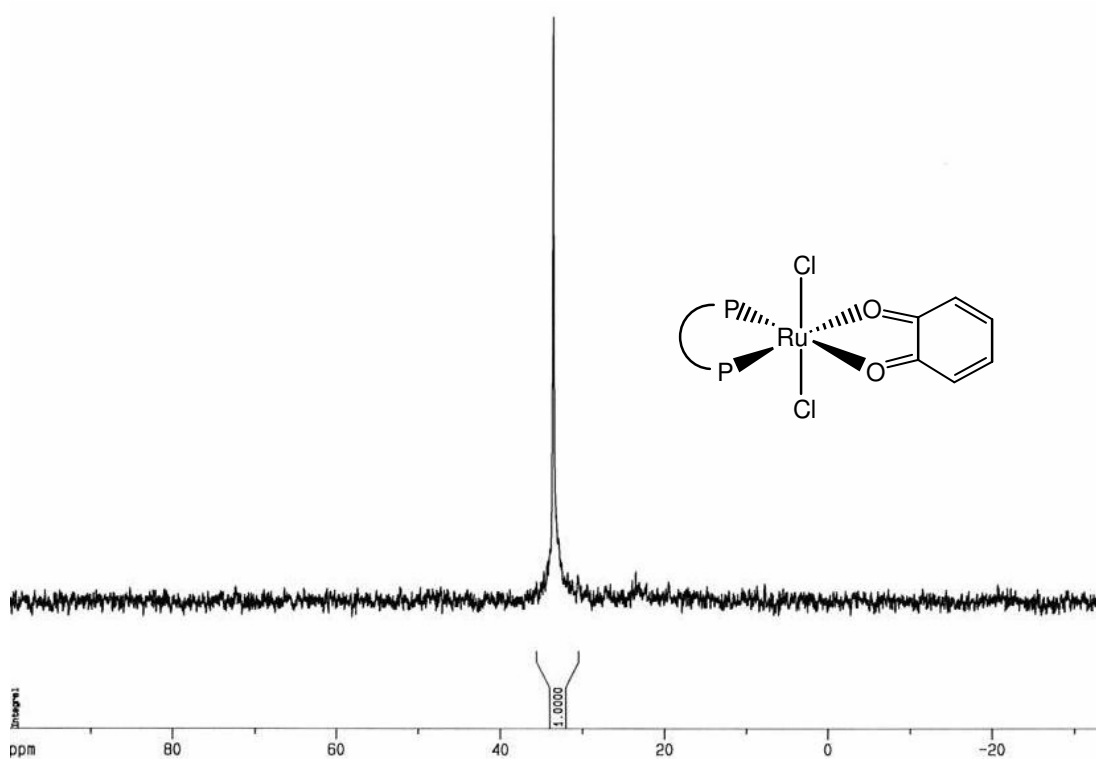


Figura 21 – Espectro de RMN ³¹P{¹H} do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(quinona)], em CH₂Cl₂.

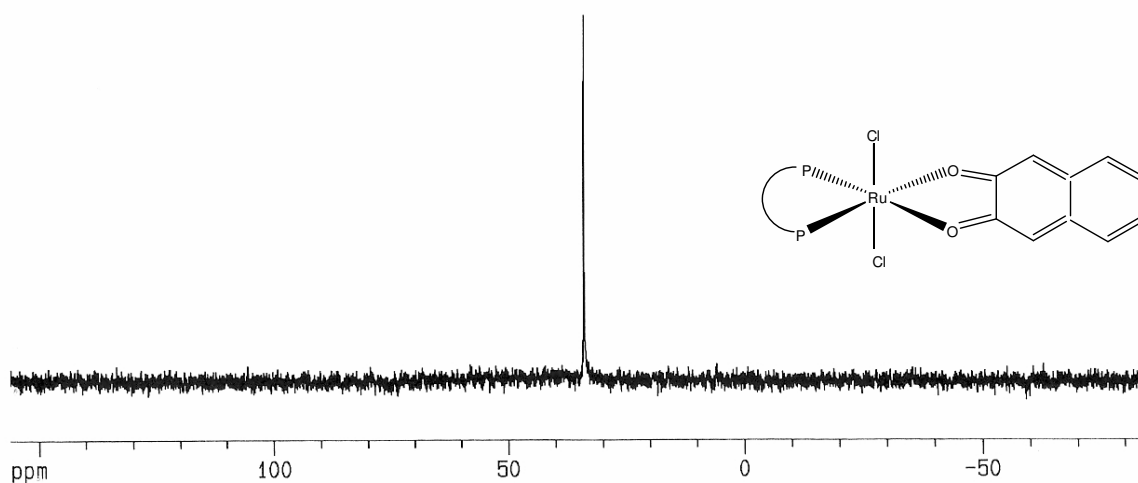


Figura 22 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{naftalenodiol})_q]$, em CH_2Cl_2 .

Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{dopamina})_q]$ e $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{adrenalina})_q]$ (item 2.6.7.) encontram-se ilustrados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Em ambos os espectros foi observado apenas um singlete, em torno de δ 33 e δ 38, respectivamente, indicando a equivalência magnética dos átomos de fósforos.

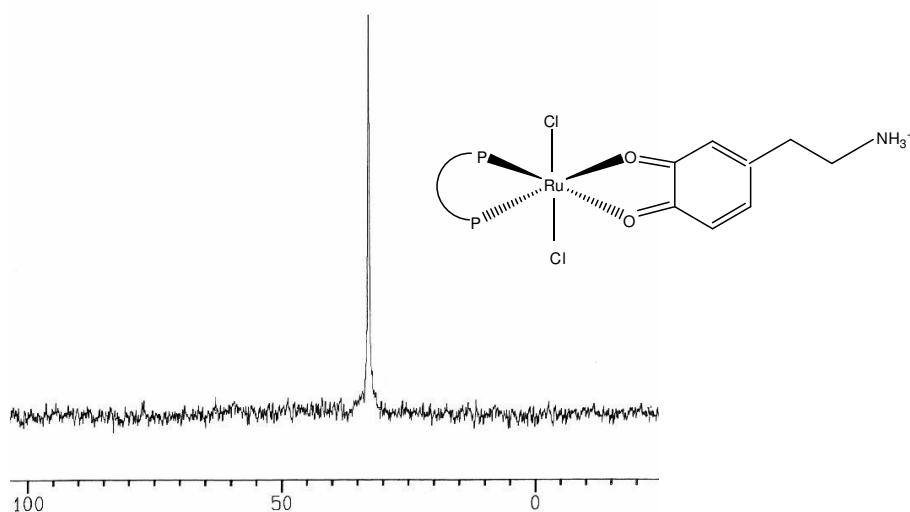


Figura 23 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{dopamina})_q]$, em CH_2Cl_2 .

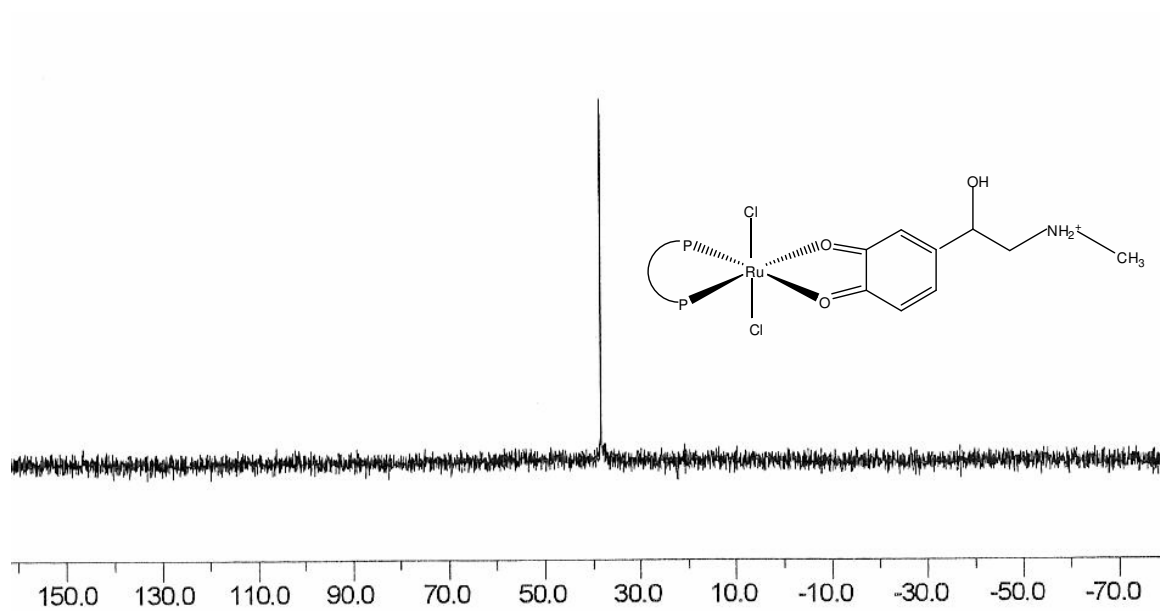


Figura 24 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{adrenalina})_4]$, em CH_2Cl_2 .

3.2. Difração de Raios X dos Cristais Isolados

A técnica de difração de raios X aplicada a cristais crescidos adequadamente é uma das mais poderosas técnicas para a determinação da estrutura de um composto no estado sólido^[143].

Investigações estruturais têm sido extremamente úteis para a caracterização de complexos contendo ligantes *o*-fenilênicos^[38] e por meio de estudos cristalográficos pode-se obter informações indiretas da distribuição de carga no complexo. Os comprimentos de ligação entre o metal e os átomos de nitrogênio ou oxigênio do ligante são geralmente característicos para um determinado estado de oxidação do metal, assim como as distâncias de ligação C-N ou C-O são sensíveis ao estado de oxidação do ligante *o*-fenilênico.

A fim de separar a mistura obtida a partir da reação entre o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] e o ligante *o*-fenilenodiamina (item 3.6.1.), procedeu-se lenta evaporação de uma solução contendo a mistura de produtos em diclorometano e éter etílico. Esse procedimento produziu cristais violeta cuja estrutura foi determinada por difração de raios X. A estrutura proposta encontra-se ilustrada na Figura 25 e os principais dados de comprimento e ângulos de ligação estão descritos na Tabela 3. Os desvios padrões calculados para cada valor estão dispostos entre parênteses.

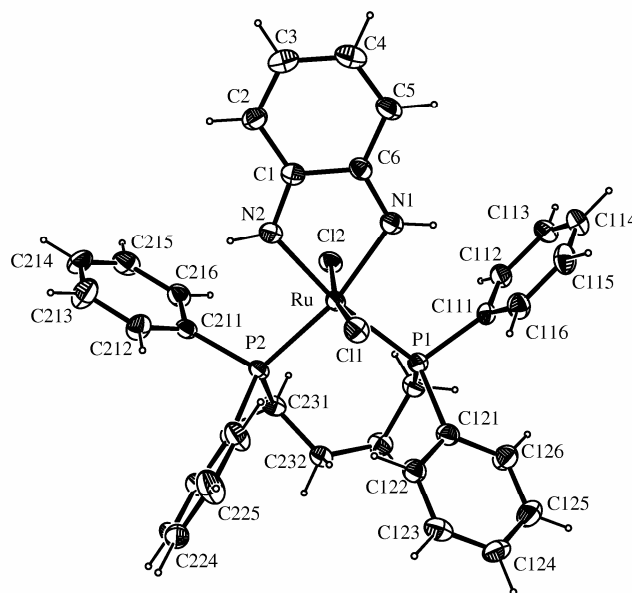


Figura 25 – Estrutura cristalográfica do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)].

Tabela 3 - Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], com desvios padrões em parênteses.

Comprimentos	de	ligação	
Ru-N(1)	2,103(2)	N(1)-C(6)	1,349(4)
Ru-N(2)	2,056(3)	C(1)-C(2)	1,424(4)
Ru-P(2)	2,305(8)	C(1)-C(6)	1,436(4)
Ru-P(1)	2,343(9)	C(2)-C(3)	1,362(4)
Ru-Cl(1)	2,399(9)	C(3)-C(4)	1,411(5)
Ru-Cl(2)	2,413(9)	C(4)-C(5)	1,353(5)
N(2)-C(1)	1,351(4)	C(5)-C(6)	1,420(4)

Ângulos	de	ligação	
N(2)-Ru-N(1)	76,59(10)	N(2)-Ru-Cl(1)	94,05(8)
N(2)-Ru-P(2)	91,83(7)	N(1)-Ru-Cl(1)	82,57(8)
N(1)-Ru-P(2)	168,01(8)	P(2)-Ru-Cl(2)	93,92(7)
N(2)-Ru-P(1)	170,02(7)	P(1)-Ru-Cl(2)	103,44(7)
N(1)-Ru-P(1)	95,04(8)	N(2)-Ru-Cl(2)	86,32(8)
P(2)-Ru-P(1)	96,17(3)	N(1)-Ru-Cl(2)	87,79(8)
P(2)-Ru-Cl(2)	88,36(3)	Cl(1)-Ru-Cl(2)	169,98(3)
P(1)-Ru-Cl(2)	87,94(3)	C(121)-P(1)-Ru	126,71(11)

O complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] cristaliza no grupo espacial P1 triclinico, com a coordenação sobre o centro metálico adotando uma geometria octaédrica distorcida em um arranjo com os cloretos mutuamente em *trans* e com ângulo Cl-Ru-Cl de 169,98°. O desvio da geometria octaédrica ideal pode ser observado através dos ângulos P(2)-Ru-P(1) igual a 96,17(3)°, N(2)-Ru-N(1) e Cl(1)-Ru-Cl(2) nos valores de 76,59(10)° e 169,98(3)°, respectivamente.

O ângulo de mordida do ligante bqdi é tal que o ângulo N-Ru-N é comprimido de 90° para aproximadamente 77°, mostrando claramente a coordenação bidentada do ligante. Comportamento similar é observado para o complexo [Ru(bpy)₂(bqdi)], onde o ângulo N-Ru-N é próximo de 78° evidenciando, segundo os autores, a natureza quinonóide do anel^[10].

As distância médias Ru-Cl (2,406(9) Å) e Ru-P (2,324(8) Å) estão dentro da faixa de valores bem estabelecidos para complexos de Ru (II) contendo bifosfinas^[115, 144]. A menor

distância média de ligação Ru-N (2,071(2) Å) em relação à Ru-P (2,324(8) Å) no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] é particularmente interessante, uma vez que sugere um maior acoplamento entre o centro metálico de rutênio (II) e o ligante bqdi, comparativamente ao ligante dppb. Portanto, os dados cristalográficos obtidos reforçam a atribuição previamente sugerida pelos experimentos de RMN ³¹P{¹H}.

As ligações internas do ligante bqdi são de particular interesse, uma vez que indicam o estado de oxidação desta espécie. As distâncias de ligação dentro do anel *o*-fenilênico são bem diferentes, com C(2)-C(3), 1,362(4) e C(4)-C(5), 1,353(5), indicando uma distribuição de carga bem localizada com um forte caráter de dupla ligação entre os átomos de carbono, pois são muito mais curtas que a soma dos raios covalentes (1,470 Å) de uma ligação simples^[145] e de uma ligação simples C-C no composto ciclooctatetraeno (1,460 Å). As demais distâncias médias de ligação C-C no ligante *o*-fenilênico (1,423 Å) sugerem ligações simples. O modelo observado para este ligante no cristal isolado possui ligações duplas tão localizadas quanto nos sistemas [Fe^{II}(CN₄)(bqdi)]^[146], [Fe^{II}(bqdi)₃](PF₆)₂^[147] e [Ru^{II}(bipy)₂(bqdi)]^[148, 10, 149].

A distância média das ligações diimínicas C-N de 1,350 Å no anel quelato para o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] está dentro da faixa de valores previamente publicados^[10] para complexos análogos (1,291 - 1,358 Å), conforme descrito na Tabela 4. O comprimento das ligações C-N para os ligantes diimínicos coordenados são significativamente maiores que para os ligantes diimínicos livres de coordenação (1,279 Å)^[150], o que é de se esperar devido a retro-doação π dos orbitais *d* do metal para os orbitais π^* dos ligantes, ocasionando um aumento da ligação C-N do ligante após coordenação^[151]. A Figura 26 relaciona as distâncias de ligação do ligante *o*-fenilenodiamina livre de coordenação no estado de oxidação completamente reduzido e oxidado, respectivamente^[150, 151].

Os comprimentos de ligação Ru-N, C-N e C-C no anel quelato de cinco membros podem ser relacionados a distâncias de ligação em um anel aromático^[152]. De fato, existem 6 elétrons π dentro do anel, contando com o par de elétrons do metal disponível para retrodoação, proporcionando grande estabilidade devido à deslocalização eletrônica entre o metal e o ligante.

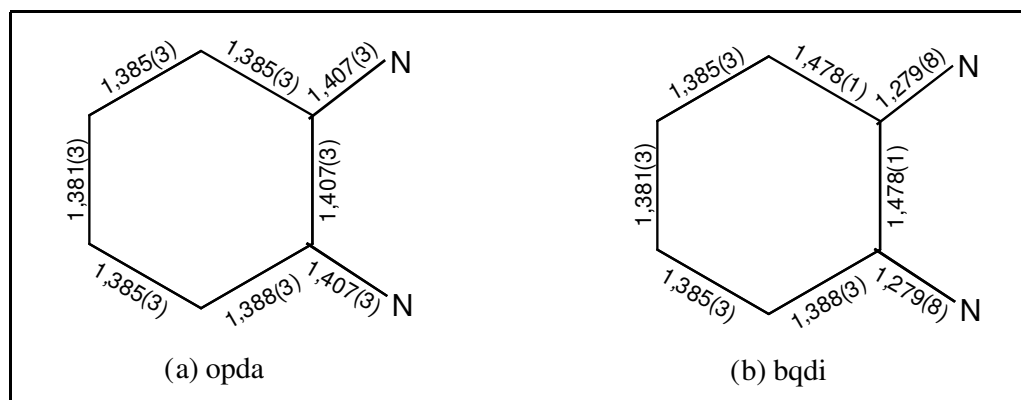


Figura 26 – Distâncias de ligação do ligante *o*-fenilenodiamina livre de coordenação no estado de oxidação (a) completamente reduzido e (b) completamente oxidado, obtido por cálculos teóricos.

Tabela 4 – Distâncias médias C-N imínico para alguns complexos com ligantes diimínicos.

Complexo	Distância média C-N imínico, Å	Referência
[Fe ^{II} (CN) ₄ (bqdi)]	1,321	[146]
[Fe ^{II} (bqdi) ₃](PF ₆) ₂	1,300	[147]
[Ru(NH ₃) ₂ Cl ₂ (bqdi)]	1,352	[1]
[Ru(opda) ₂ (bqdi)](PF ₆) ₂	1,358	[2]
[Ru(cyclam)(bqdi).ZnCl ₄]	1,331	[23]
[RuCl ₂ (anilina) ₂]	1,316	[153]
Ru ^{II} Cl ₂ (disn)(CH ₃ CN) ₂	1,304	[148]
[Ru(bpy) ₂ (diaq)] ²⁺	1,317	[154]
[{Ru(bpy) ₂ } ₂ (did)](ClO ₄) ₄ .4H ₂ O	1,291	[155]
[Ru(PPh ₃) ₂ (H ₂ dpg)Cl ₂]	1,321	[156]
[Ru(PPh ₃) ₂ (Hdmg) ₂]	1,304	[156]
[Ru ^{II} (bipy) ₂ (bqdi)]	1,321	[10, 148, 149]
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)]	1,350	Este trabalho

A recristalização da solução resultante da reação entre o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ e o ligante *o*-fenilenodiamina (2.6.3) produziu cristais violeta cuja estrutura foi determinada por difração de raios X. A estrutura do cristal isolado encontra-se ilustrada na Figura 27 e os principais comprimentos e ângulos de ligação do complexo encontram-se resumidos na Tabelas 5. Os desvios padrões calculados para cada valor estão dispostos entre parênteses.

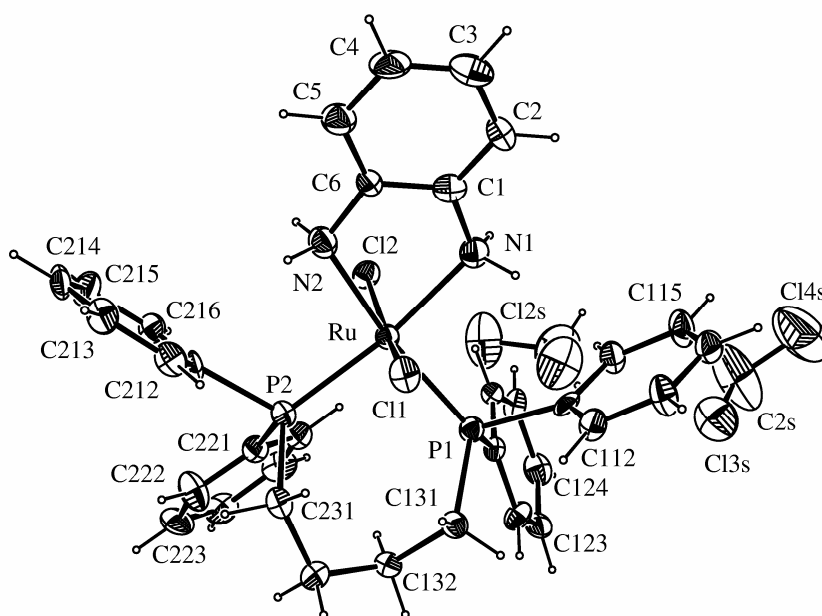


Figura 27 – Estrutura cristalográfica do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})].2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$

Tabela 5 – Comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados para o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)], com desvios padrões em parênteses.

Comprimentos	de	ligação	
Ru-N(1)	2,139(6)	N(2)-C(6)	1,415(9)
Ru-N(2)	2,124(6)	C(1)-C(2)	1,377(10)
Ru-P(2)	2,292(19)	C(1)-C(6)	1,390(10)
Ru-P(1)	2,298(2)	C(2)-C(3)	1,403(12)
Ru-Cl(1)	2,415(19)	C(3)-C(4)	1,362(12)
Ru-Cl(2)	2,411(19)	C(4)-C(5)	1,351(11)
N(1)-C(1)	1,409(10)	C(5)-C(6)	1,404(11)

Ângulos	de	ligação	
N(2)-Ru-N(1)	77,3(2)	N(2)-Ru-Cl(1)	84,39(18)
N(2)-Ru-P(2)	94,26(16)	N(1)-Ru-Cl(1)	85,68(18)
N(1)-Ru-P(2)	171,43(18)	P(1)-Ru-Cl(1)	88,28(7)
N(2)-Ru-P(1)	169,20(17)	P(1)-Ru-Cl(2)	103,44(7)
N(1)-Ru-P(1)	94,28(17)	N(2)-Ru-Cl(2)	83,02(18)
P(2)-Ru-P(1)	93,93(7)	N(1)-Ru-Cl(2)	86,57(18)
P(2)-Ru-Cl(2)	88,36(3)	Cl(2)-Ru-Cl(1)	166,41(7)
P(1)-Ru-Cl(2)	103,44(7)	C(131)-P(1)-Ru	115,1(2)

O complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] cristaliza no grupo espacial P2₁2₁2₁ ortorrômbico, com a coordenação sobre o centro metálico adotando uma geometria octaédrica distorcida em que os átomos de cloro estão em um arranjo mutuamente em *trans*, com um ângulo Cl-Ru-Cl de 166,41°. Assim como no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], o ângulo de mordida N-Ru-N do ligante opda no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] é comprimido de 90° para aproximadamente 77°, consistente com uma coordenação bidentada. As distâncias médias de ligação Ru-Cl (2,413(19) Å) e Ru-P (2,295(2) Å) estão dentro da faixa de valores esperados para complexos similares^[115, 144].

Entretanto, a distância média de ligação Ru-P no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] (2,295(2) Å) é 0,03 Å menor que para o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] (2,324(8) Å), indicando uma maior interação entre o centro metálico de

Ru (II) e o ligante dppb, comparativamente ao complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)]. De fato, o ligante *o*-fenilênico na forma completamente reduzida opda, não possui orbitais π^* disponíveis para receber densidade eletrônica do metal. Novamente os dados cristalográficos obtidos corroboram a atribuição previamente sugerida pelos experimentos de RMN ³¹P{¹H}.

Ao contrário do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], as distâncias de ligação dentro do anel *o*-fenilênico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] possuem apenas diferenças marginais, com comprimento médio de ligação C-C de 1,382 Å. Esse resultado sugere uma distribuição de carga fortemente deslocalizada, indicativo do ligante na forma completamente reduzida. Além disso, a distância média de ligação C-N no anel quelato para o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] foi observada em 1,412 Å, sugerindo que o ligante *o*-fenilênico encontra-se em sua forma completamente reduzida. O ligante livre opda apresenta uma distância média de ligação C-N^[151] de 1,407 Å, fracamente menor que a distância C-N do ligante coordenado.

É interessante ainda ressaltar que a distância média Ru-N_{opda} (2,132 Å) no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] é ligeiramente maior que a distância média Ru-N_{bqdi} (2,071 Å) no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], sugerindo que o ligante opda não está envolvido em interação π com o metal. Recentemente, Rusanova *et al.*^[1] observaram comportamento similar para os complexos [Ru(dmsO)Cl₂(opda)] e [Ru(NH₃)₂Cl₂(bqdi)], os quais apresentam distâncias médias de ligação Ru-N_{opda} e Ru-N_{bqdi} iguais a 2,138 Å e 2,058 Å, respectivamente.

Outro aspecto que merece atenção é a distância média de ligação Ru-P de 2,295 Å no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] ser menor que a do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] de 2,324 Å, corroborando o fato de que o ligante na forma completamente reduzida opda não tem orbitais π^* acessíveis para receber densidade eletrônica do metal. Portanto, no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] espera-se interação de retro-doação apenas do rutênio para as bifosfinas.

Adicionalmente, a caracterização estrutural do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] apresentou duas unidades inseridas de diclorometano (CH₂Cl₂) em sua estrutura. A presença desta espécie na estrutura do complexo pode ser atribuída ao procedimento de cristalização.

Os espectros de RMN ³¹P{¹H} da redissolução dos cristais isolados dos complexos *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] e *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)] apresentam apenas um

singleto em δ 26 e 47, respectivamente, reforçando as atribuições prévias e mecanismo proposto no Figura 15.

3.3. Microanálise

A microanálise de alguns dos compostos isolados encontra-se relacionada na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados da microanálise de alguns dos compostos isolados

Compostos	% C		% N		% H	
	calc.	exper.	calc.	exper.	calc.	exper.
[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)]	57,96	58,05	3,98	4,25	4,86	5,01
[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda)].2(CH ₂ Cl ₂)	49,43	49,75	3,20	3,30	4,61	4,75
[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(<i>o</i> -aminofenol) _q]	57,86	57,34	1,98	1,91	4,68	4,63
[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(quinona)]	57,78	56,84	-	-	4,53	4,37

calc. = calculado, exper. = experimental

Os resultados percentuais de C, N e H são consistentes com a formulação proposta.

3.4. Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível

Para uma melhor compreensão do estudo sobre os complexos sintetizados neste trabalho, faz-se necessário conhecer o comportamento espectral na região do ultravioleta e visível dos complexos de partida e dos ligantes *o*-fenilênicos livres de coordenação.

O espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo precursor *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] está ilustrado na Figura 28. O mesmo apresenta duas bandas na região do ultravioleta com máximos em 234 ($\epsilon = 8,6 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 258 nm ($\epsilon = 8,4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), atribuídos às transições eletrônicas internas do ligante bifosfínico, provenientes das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos grupos aromáticos^[135].

Além das transições intraligantes, foram observados no espectro de absorção do aqua-complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] três máximos em 354 ($\epsilon = 1,4 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), 422 ($\epsilon = 1,5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 534 ($\epsilon = 1,7 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) nm. Como o íon Ru (III) apresenta configuração $(t_{2g})^5$, estado de spin baixo, as prováveis transições de transferência de carga esperadas são as transições de transferência de carga do tipo ligante-metal (LMCT), pelo fato do metal apresentar baixa densidade eletrônica^[135].

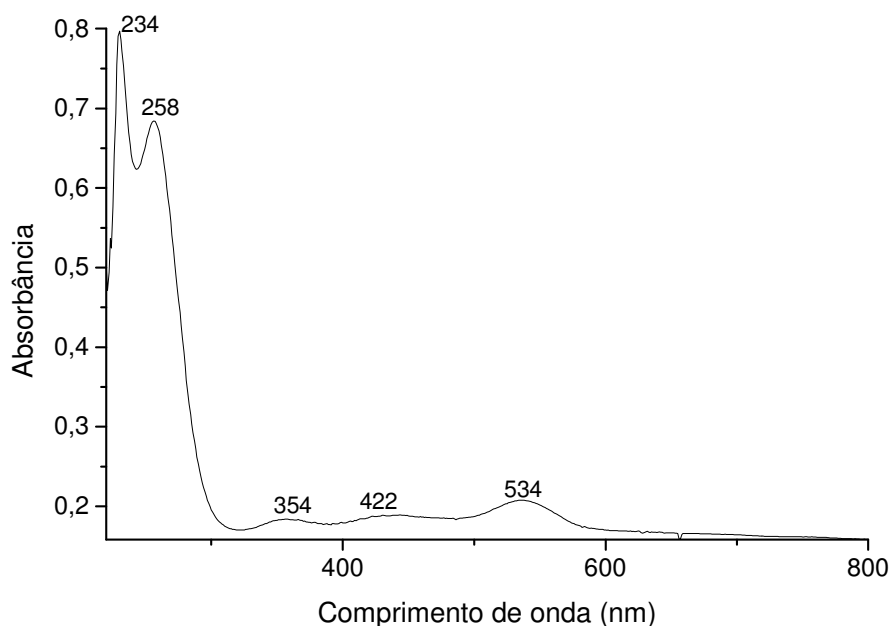


Figura 28 - Espectro eletrônico do complexo precursor *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O], $9,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de CH₂Cl₂.

As bandas em 354 e 422 nm são atribuídas à transferência de densidade eletrônica dos orbitais híbridos $3p\sigma^*d\pi$ (com maior percentagem de σ^*) do ligante dppb para o orbital $d\pi$ do metal ($d\pi$ (Ru(III)) \leftarrow $3p\sigma^*d\pi$ (dppb)). Sugere-se^[135] que a banda em 354 nm é de transferência de carga do átomo de fósforo do ligante dppb que está em posição *trans* ao átomo de oxigênio e a banda em 422 nm, ao átomo de fósforo em posição *trans* ao cloreto. A banda em 534 nm, de menor energia, é atribuída à transição do tipo LMCT, $d\pi$ (Ru(III)) \leftarrow $p\pi$ (Cl)^[157], cuja transição é comum para complexos do tipo $[\text{RuCl}_3(\text{L})_3]$ (L = ligantes neutros)^[158]. A presença da banda de absorção da transição d-d não foi mencionada, pois o aqua-complexo tem suas bandas referentes às transições do tipo LMCT encobrindo a transição interna d-d do rutênio^[135].

O comportamento espectroscópico do ligante redox *o*-fenilenodiamina livre de coordenação encontra-se ilustrado na Figura 29 e foi registrado para auxiliar na caracterização dos complexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$ e *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$. O espectro eletrônico deste ligante apresenta um máximo centrado em 296 nm ($\epsilon = 3,0 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), atribuído à transição intraligante ($\pi^* \leftarrow \pi$)^[159].

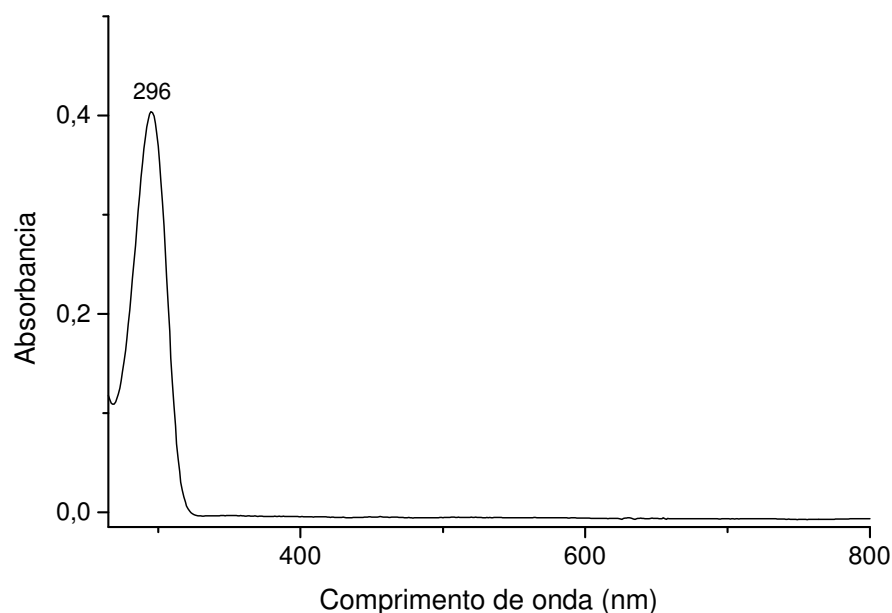


Figura 29 - Espectro eletrônico do ligante *o*-fenilenodiamina livre, $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2 .

O espectro eletrônico na região do UV-Vis do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], obtido da reação entre o ligante *o*-fenilenodiamina e o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] por meio da lenta adição do ligante (em intervalos de 5 minutos a cada adição) a uma solução do aqua-complexo em metanol (item 2.6.2.), está ilustrado na Figura 30 e é dominado por transições intraligantes e transições de transferência de carga. As transições mais fracas de campo ligante são geralmente obscurecidas nestes sistemas^[43], uma vez que o metal encontra-se reduzido e há ocorrência de transições MLCT^[160], que não sofrem restrições quanto à regra de Laporte.

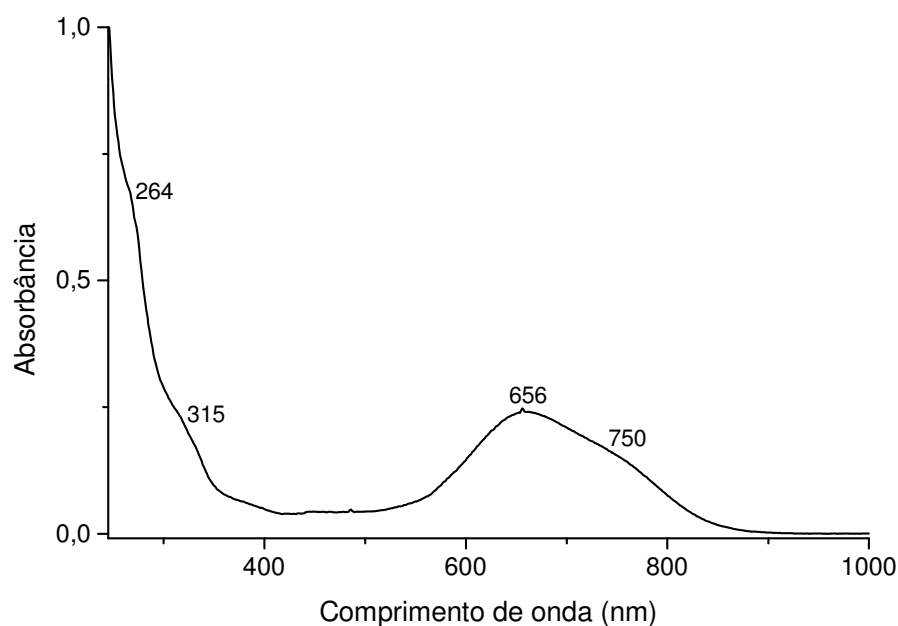


Figura 30 - Espectro eletrônico do complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(bqdi)], $4,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de CH₂Cl₂.

O espectro obtido apresenta ombros em 264 nm ($\epsilon = 1,6 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L.cm}^{-1}$) e em 315 nm ($\epsilon = 5,6 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L.cm}^{-1}$) atribuídos a transições eletrônicas internas $\pi^* \leftarrow \pi$ nos grupos aromáticos do ligante bifosfínico^[135] e no ligante redox *o*-fenilenodiamina^[159], respectivamente. O espectro apresentou ainda uma transição em 656 nm ($\epsilon = 5,8 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L.cm}^{-1}$) e em 750 nm ($\epsilon = 3,9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L.cm}^{-1}$) atribuídas à transição MLCT, (bqdi) $p\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$.

Tem-se publicado^[1, 149, 22] para complexos de rutênio contendo o ligante *o*-fenilenodiamina na forma completamente oxidada bqdi, transições do tipo MLCT ((bqdi) $\pi\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$) na faixa de 500 a 660 nm e transições mais fracas na faixa de 769 a 1000 nm^[22]. Vale ainda reforçar que complexos formulados como *trans*-[RuCl₂(dppb)(X)₂]^[115], X = py, 4-CN-py e 4-NH₂-py apresentam bandas de transferência de carga do metal para o ligante piridínico na faixa de 675 a 680 nm.

Reinhold e colaboradores^[7], por meio de cálculos de energia de orbitais LUMO de alguns ligantes diimínicos como a benzoquinonadiimina^[41] (bqdi), a 9,10-fenantrenoquinonadiimina (phi), a 2-piridinaaldeídometilimina (pmi) e a bipyridina (bpy), observaram que estes ligantes não apresentam diferenças significativas em relação à σ -doação^[161]. Entretanto, complexos metálicos contendo estes ligantes apresentam diferenças marcantes em suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas, com a *back-bonding* desempenhando um importante papel. Portanto, a ordem decrescente de capacidade π receptora de tais ligantes é: bqdi > phi > pmi > bpy, conforme mencionado no item 1.1.

O desaparecimento das bandas de transferência de carga ligante-metal no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] e o surgimento de uma banda MLCT (bqdi) $\pi\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru})$ tão proeminente reforçam a oxidação do ligante opda à forma bqdi seguida de reação redox intramolecular, onde o centro metálico é reduzido de Ru (III) para Ru (II), segundo o mecanismo proposto na Figura 15.

O espectro eletrônico na região do UV-Vis do complexo precursor [Ru^{II}Cl₂(dppb)PPh₃], ilustrado na Figura 31, apresenta um ombro em 342 nm ($\epsilon = 1,9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). Para complexos similares de rutênio^[134], as bandas de absorção que ocorrem abaixo de 350 nm surgem de transições eletrônicas internas $\pi \rightarrow \pi^*$ nos grupos aromáticos dos ligantes fosfínicos. Desta forma, pode-se atribuir o ombro em 342 nm como uma transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ nos grupos aromáticos dos ligantes fosfínicos.

Além da transição intraligante, o espectro apresenta ainda dois máximos em 457 nm ($\epsilon = 864 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 682 nm ($\epsilon = 650 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), provavelmente atribuídos a transições de transferência de carga do metal para os ligantes.

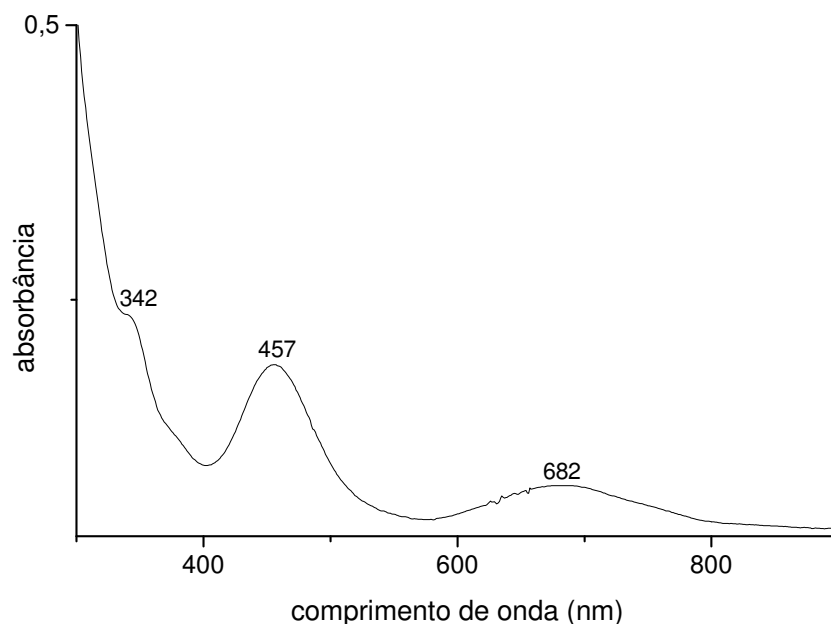


Figura 31 - Espectro eletrônico do complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)PPh₃], $2,2 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹, em solução de CH₂Cl₂.

O espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)], obtido da reação entre o precursor pentacoordenado [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] e o ligante *o*-fenilenodiamina (item 2.6.3.), encontra-se ilustrado na Figura 32. No mesmo é observado um máximo em 320 nm ($\epsilon = 3,20 \times 10^3$ mol⁻¹.L.cm⁻¹) atribuído a transição eletrônica interna ($\pi \rightarrow \pi^*$) no ligante redox *o*-fenilênico^[159] e uma transição em 476 nm ($\epsilon = 1,2 \times 10^3$ mol⁻¹.L.cm⁻¹), provavelmente atribuída a transição do tipo MLCT (dppb) $p\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru})$ ^[162].

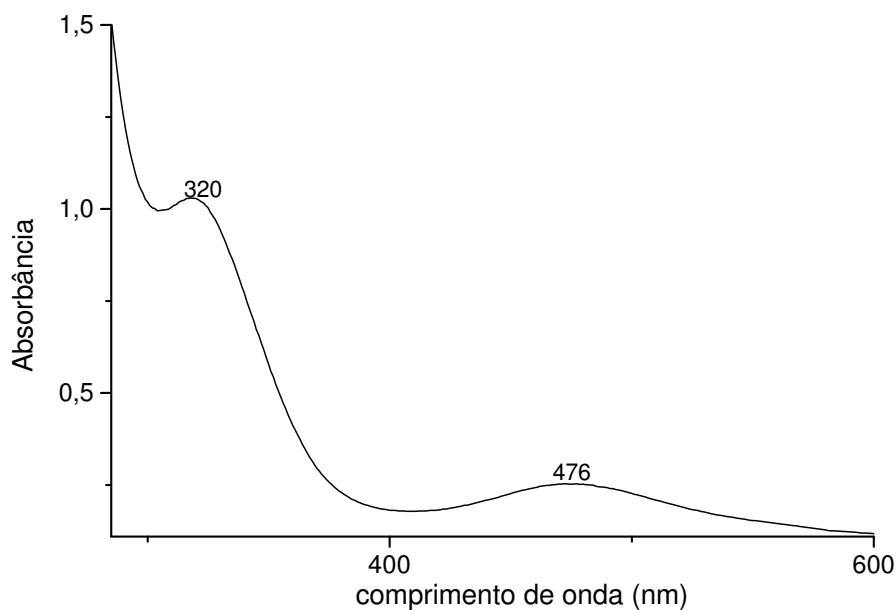


Figura 32 - Espectro eletrônico do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$, $4,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2 .

Uma vez que o ligante *o*-fenilenodiamina na forma opda não tem orbitais π^* acessíveis para aceitar densidade eletrônica do metal, ele se comporta como um ligante π -inocente não permitindo a ocorrência de transições do tipo MLCT. Entretanto, na forma bqdi do ligante, um grande sistema π encontra-se espalhado sobre toda a molécula permitindo interações de *back-bonding*. Portanto, no complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$ nenhuma banda característica de MLCT ($\text{opda}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$ é encontrada. Entretanto, como o rutênio encontra-se reduzido é possível a ocorrência de bandas de transferência de carga do metal para o ligante dppb. De fato, a literatura^[162] relata para o complexo formulado como $[\text{Ru}(\text{L})(\text{totpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$, onde L = 1,2-bis(diclorofosfino)etano e totpy = 4'-(4-tolil)-2,2',6',2''-terpiridina, uma transição do tipo MLCT (bifosfina) $p\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru})$ em 475 nm.

O espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$, obtido após isomerização da mistura de complexos $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{X}]$, (X = opda e bqdi) ou do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$ (rotas 1 e 2,

respectivamente, item 2.6.4.), ilustrado na Figura 33, apresenta um ombro em 270 nm atribuído a transição interna nos grupos aromáticos do ligante bifosfínico^[135] e uma banda de absorção em 520 nm ($\epsilon = 3,3 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) atribuída à transição do tipo MLCT, $(\text{bqdi})\text{p}\pi^* \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$.

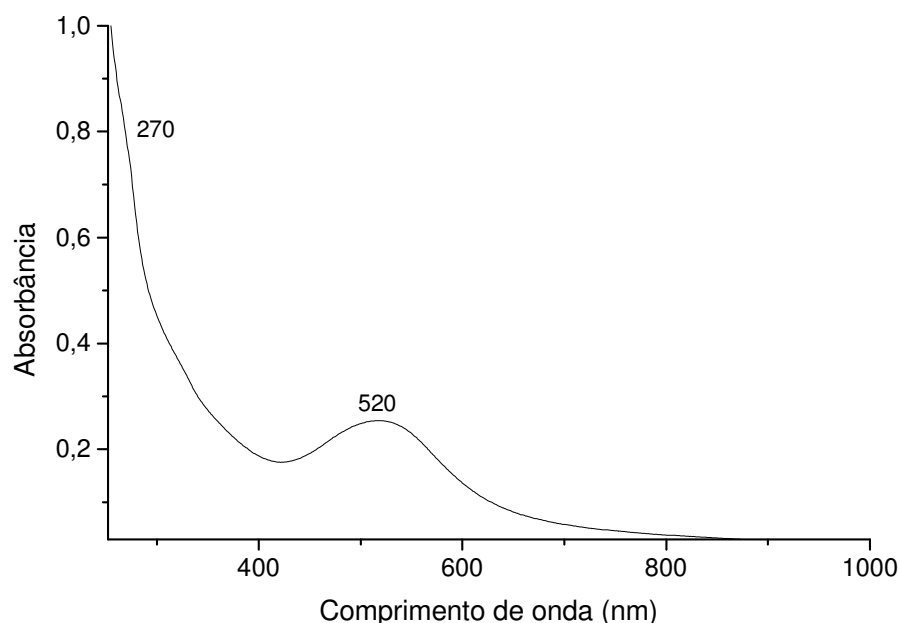


Figura 33 - Espectro eletrônico do complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$, $7,8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2 .

Belser *et al.*^[10] observaram para os íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bqdi})_2]^{2+}$ transições em 500 e 550 nm, respectivamente. Ambas foram atribuídas a transições do tipo MLCT, $(\text{bqdi})\text{p}\pi^* \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$. O íon complexo formulado como $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})(\text{phi})]^{2-}$, estudado por Rein *et al.*^[163], também apresentou um máximo em 530 nm ($\epsilon = 8,0 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), atribuída a transição do tipo MLCT, $(\text{phi})\text{p}\pi^* \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$.

Como pode ser observado, a transição do tipo MLCT, $\text{p}\pi^*(\text{bqdi}) \leftarrow \text{d}\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$ para o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$ ocorre a uma energia relativamente menor (656 nm) que para o isômero *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$ (520 nm). Uma possível explicação poderia estar associada ao efeito dos dois ligantes cloretos mutuamente em *trans* no complexo *trans*-

[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)]. Quando ligantes π e σ -doadores tais como os cloretos encontram-se em posição *trans* entre si, doam densidade eletrônica com a mesma intensidade para o centro metálico, desestabilizando energeticamente os orbitais $d\pi$ do rutênio, o que faz com que a transição MLCT no isômero *trans* ocorra a mais baixa energia que no isômero *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] (cloretos em posição *cis*). Vale ainda reforçar que após a isomerização do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] para seu análogo *cis*, ocorre mudança de simetria do complexo, o que provavelmente pode causar variação de energia dos orbitais HOMO, ocasionando deslocamentos de energia das bandas de absorção.

O comportamento espectroscópico do ligante livre de coordenação *o*-aminofenol está ilustrado na Figura 34, e foi registrado para auxiliar na caracterização do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(*o*-aminofenol)₄]. O espectro eletrônico deste ligante revela duas bandas em 233 nm ($\epsilon = 6,1 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e em 287 nm ($\epsilon = 2,81 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), ambas atribuídas a transição eletrônicas internas ($\pi \rightarrow \pi^*$) no ligante redox *o*-fenilênico^[164].

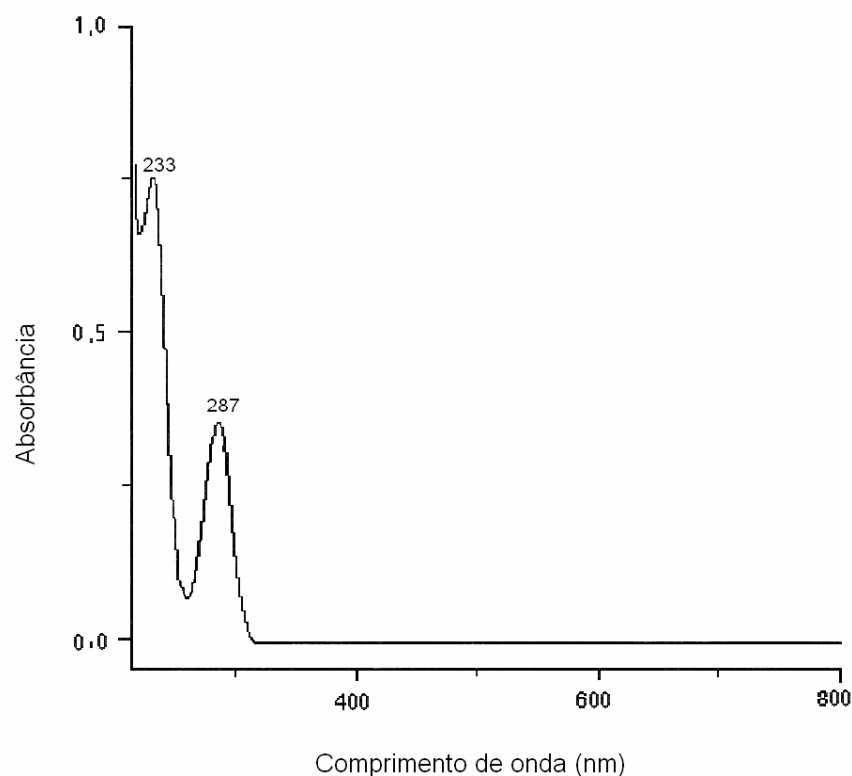


Figura 34 - Espectro eletrônico do ligante *o*-aminofenol livre, $1,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de MeOH.

O espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(*o*-aminofenol)_q] obtido a partir da reação entre o ligante *o*-aminofenol e o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] (item 2.6.5.) encontra-se na Figura 35. O mesmo apresenta dois máximos na região do visível em 488 nm ($\epsilon = 9,2 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e em 608 nm ($\epsilon = 2,1 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e dois máximos na região do ultravioleta em 340 nm ($\epsilon = 9,7 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e em 363 nm ($\epsilon = 8,6 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), Tabela 7. Os máximos em 488 e em 340 nm são atribuídos à transição do tipo MLCT (C=NH)p $\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$ e em 363 e 608 nm à transição do tipo (C=O)p $\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$, respectivamente^[164].

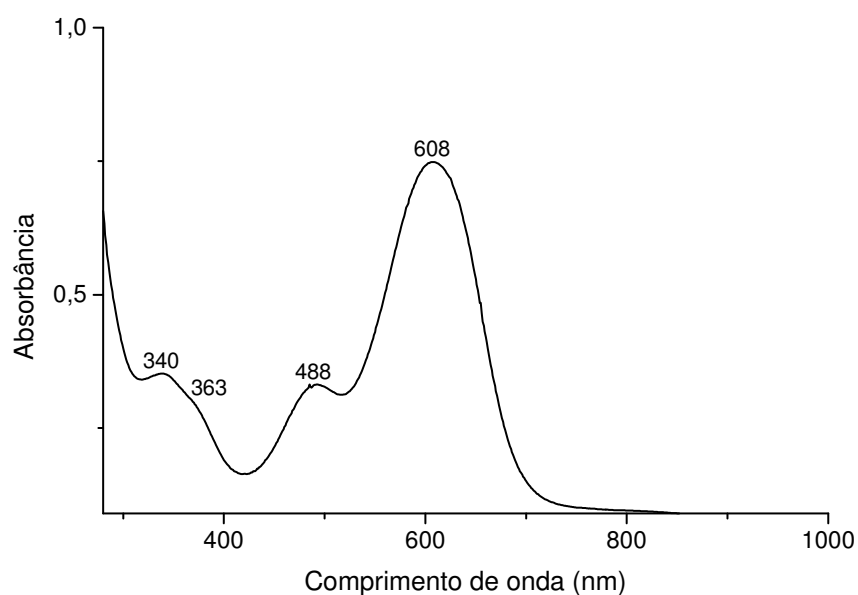


Figura 35 - Espectro eletrônico do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(*o*-aminofenol)_q], $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de CH₂Cl₂.

Tabela 7 – Dados do espectro eletrônico do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(*o*-aminofenol)_q], $3,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de CH₂Cl₂.

λ (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Atribuição
340	$9,7 \times 10^2$	MLCT (C=NH)p $\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$
363	$8,6 \times 10^2$	MLCT (C=O)p $\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$
488	$9,2 \times 10^2$	MLCT (C=NH)p $\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$
608	$2,1 \times 10^3$	MLCT (C=O)p $\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$

A literatura^[16] relata para complexos formulados como $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(o\text{-aminofenol})_q]$, transições de transferência de carga do metal para o ligante *o*-fenilênico em 487 nm ($\epsilon = 7,6 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 574 nm ($\epsilon = 1,26 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$). Chun *et al.*^[57] também observaram no espectro eletrônico de complexos de ferro-cyclam contendo o ligante *o*-aminofenol, duas transições intensas de transferência de carga na região do visível em 520 nm ($\epsilon = 4,9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 607 nm ($\epsilon = 5,5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e duas transições na região do ultravioleta em 280 nm ($\epsilon = 7,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 344 nm ($\epsilon = 2,6 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

O espectro de absorção na região do UV-Vis do ligante livre de coordenação catecol está ilustrado na Figura 36, e foi registrado para auxiliar na caracterização do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{quinona})]$. O espectro eletrônico deste ligante apresenta uma banda centrada em 278 nm ($\epsilon = 2,4 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) atribuída a uma transição eletrônica interna ($\pi \rightarrow \pi^*$) no ligante redox *o*-fenilênico^[50].

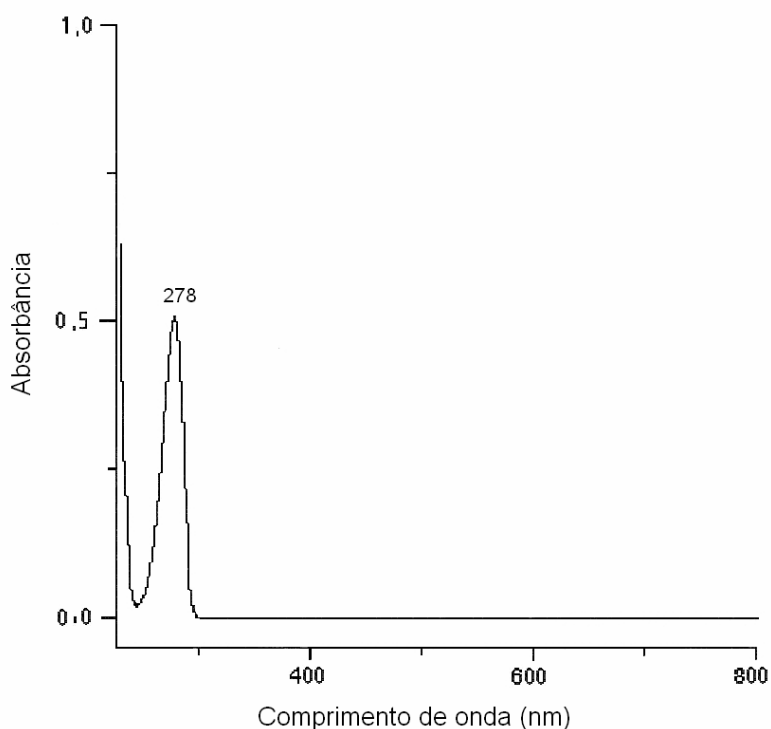


Figura 36 - Espectro eletrônico do ligante catecol livre de coordenação, $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de MeOH.

O espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(quinona)] obtido a partir da reação entre o ligante catecol e o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] (item 2.6.6.) encontra-se na Figura 37. O mesmo apresenta como principal característica a presença de um ombro em 318 nm ($\epsilon \cong 2,4 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) atribuído à transição intraligante ($\pi \rightarrow \pi^*$) no ligante redox catecol^[50] e um máximo em 590 nm ($\epsilon = 1,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) atribuído à transição MLCT, (quinona) $p\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$.

Complexos de rutênio bispiridina e tetraquispiridina contendo os ligantes *o*-fenilênicos catecol e TCICat em seus respectivos estados de oxidação quinona^[41], apresentam bandas largas na faixa de 623 a 673 nm atribuídas à transição do tipo MLCT (quinona) $p\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$.

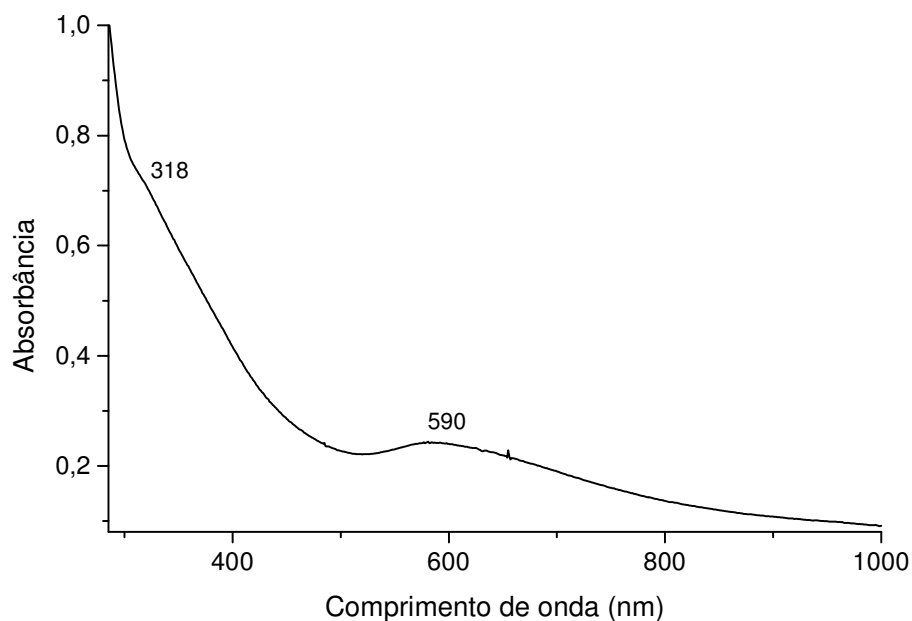


Figura 37 - Espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(quinona)], $3,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de CH₂Cl₂

Complexos de rutênio^[165, 166] e ósmio^[166] previamente publicados contendo o ligante DTBCat em sua forma completamente oxidada quinona, apresentam transições em torno de 600 nm. Tais complexos são particularmente interessantes na investigação de tendências periódicas na distribuição de carga em complexos de metais de transição com

ligantes dioxolênicos. Segundo Bhattacharya e Pierpont ^[45], metais à esquerda do grupo do rutênio e ósmio tendem a formar complexos em que o metal estará em um alto estado de oxidação coordenado ao ligante dioxolênico na forma completamente reduzida (catecol), enquanto metais à direita são mais difíceis de oxidar e tendem a formar complexos com o metal em baixo estado de oxidação coordenado ao ligante parcialmente oxidado (semiquinona). Os orbitais do metal e do ligante são muito próximos em energia para complexos de rutênio e ósmio. Como consequência, a deslocalização de carga contribui mais efetivamente para as estruturas eletrônicas de complexos contendo estes metais.

O espectro de absorção na região do UV-Vis do ligante livre de coordenação naftalenodiol está ilustrado na Figura 38, e foi registrado para auxiliar na caracterização do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(naftalenodiol)_q]. O espectro eletrônico deste ligante apresenta como principal característica uma banda centrada em 324 nm atribuída a uma transição eletrônica interna ($\pi \rightarrow \pi^*$) no ligante redox *o*-fenilênico naftalenodiol.

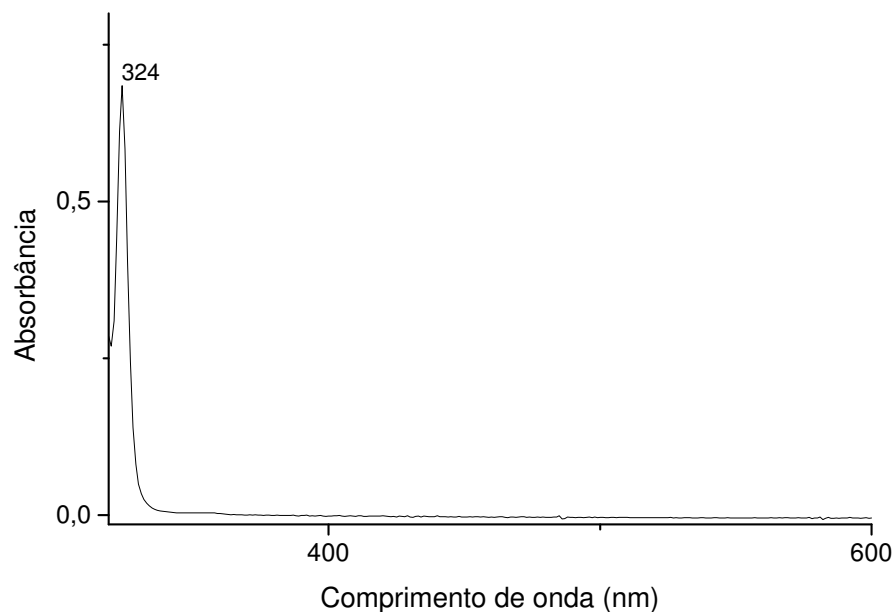


Figura 38 - Espectro eletrônico do ligante naftalenodiol livre de coordenação, em solução de CH₂Cl₂.

O espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(naftalenodiol)_q] obtido a partir da reação entre o ligante naftalenodiol e o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] (item 2.6.7.) encontra-se na Figura 39. Além do ombro centrado em 427 nm ($\epsilon \cong 2,3 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), provavelmente atribuído a transição eletrônica interna $\pi \rightarrow \pi^*$ no ligante redox naftalenodiol, o espectro apresenta transições em 612 nm ($\epsilon = 1,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e em 880 nm ($\epsilon = 2,1 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), atribuídas à transição do tipo MLCT, (naftalenodiol)_q $\pi\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$.

O espectro eletrônico do ligante livre de coordenação (Figura 38) apresenta uma banda centrada em 324 nm. Após coordenação, esta banda é deslocada para 427 nm, sendo assim atribuída a transições eletrônicas internas $\pi \rightarrow \pi^*$ no ligante redox naftalenodiol. Este deslocamento para a região do vermelho é perfeitamente coerente com o esperado, ou seja, um aumento de estabilidade do ligante devido a efeitos de *back-bonding* do centro metálico de Ru (II) para o ligante na forma quinonóide.

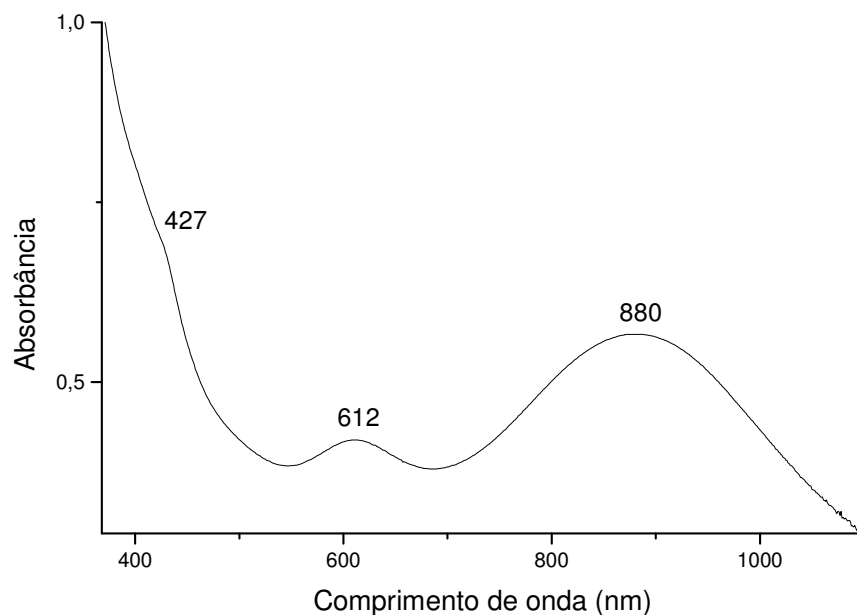


Figura 39 - Espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(naftalenodiol)_q], $3,1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de CH₂Cl₂.

O espectro de absorção na região do UV-Vis da catecolamina livre de coordenação dopamina está ilustrado na Figura 40, e foi registrado para auxiliar na caracterização do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(dopamina)_q]. O espectro eletrônico deste ligante apresenta uma banda centrada em 283 nm ($\epsilon = 2,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) atribuída a uma transição eletrônica interna ($\pi \rightarrow \pi^*$) no ligante redox dopamina^[167].

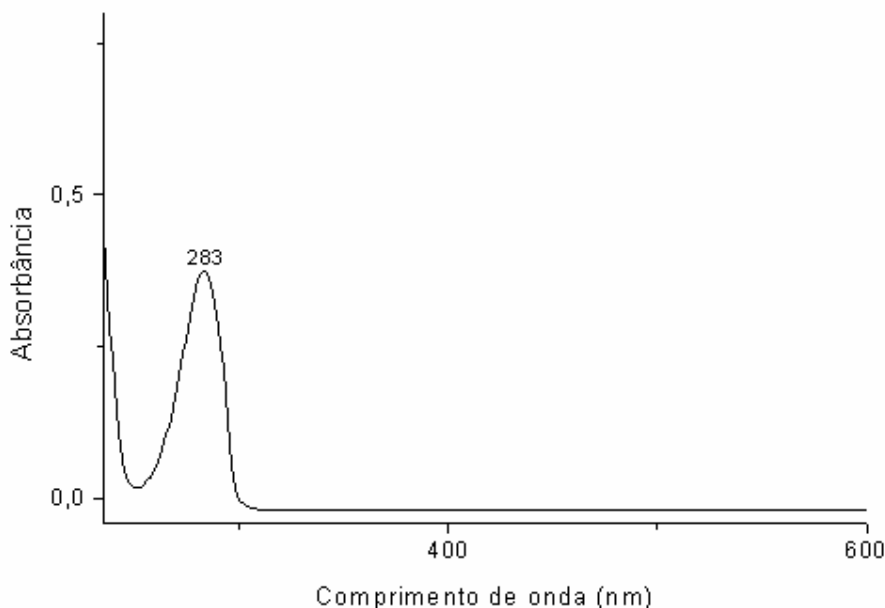


Figura 40 - Espectro eletrônico do ligante dopamina livre de coordenação, $1,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de MeOH.

O espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(dopamina)_q] obtido a partir da reação entre o ligante dopamina e o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] (item 2.6.7.) encontra-se na Figura 41. O mesmo apresenta um ombro em 356 nm ($\epsilon \cong 5,8 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), atribuído à transição eletrônica interna ($\pi \rightarrow \pi^*$) no ligante redox dopamina^[168] e duas transições em 600 nm ($\epsilon = 2,1 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e em 852 nm ($\epsilon = 2,6 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), provavelmente atribuídas a transições do tipo MLCT, (dopamina)_q $\pi\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$.

As transições em 600 e 852 nm são fracamente solvatocrômicas, com $\lambda_{\text{máx}}$ de valores ligeiramente diferentes em vários solventes. Em diclorometano, 600 e 852 nm (Figura

40). Em dimetilformamida, 620 e 858 nm, respectivamente. Em metanol, a banda em 852 nm se deslocou para 869 nm e a banda em 600 nm não apareceu, provavelmente devido a pouca solubilidade do composto no dado solvente. Este baixo solvatocromismo é esperado para transições com pequeno grau de caráter de transferência de carga.

Conforme visto anteriormente, complexos metálicos contendo ligantes catecolatos apresentam bandas largas na região do visível atribuídas a transições de transferência de carga. É descrito na literatura^[169] transições atribuídas a transições de transferência de carga a 570 ($\epsilon = 3,3 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e a 490 nm ($\epsilon = 4,19 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) para complexos bis e tricatecolatos de ferro, respectivamente. Portanto, pode-se esperar para complexos com dopamina ou com outras catecolaminas, comportamento espectroscópico similar.

Linert *et al.*^[170] também observaram para complexos de ferro contendo o ligante redox DOPA na forma completamente reduzida, um ombro em 442 e uma transição em 700 nm ($\epsilon = 1,38 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e com o ligante na forma parcialmente oxidada, um ombro em 435 nm e uma banda centrada em 660 nm ($\epsilon = 520 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$).

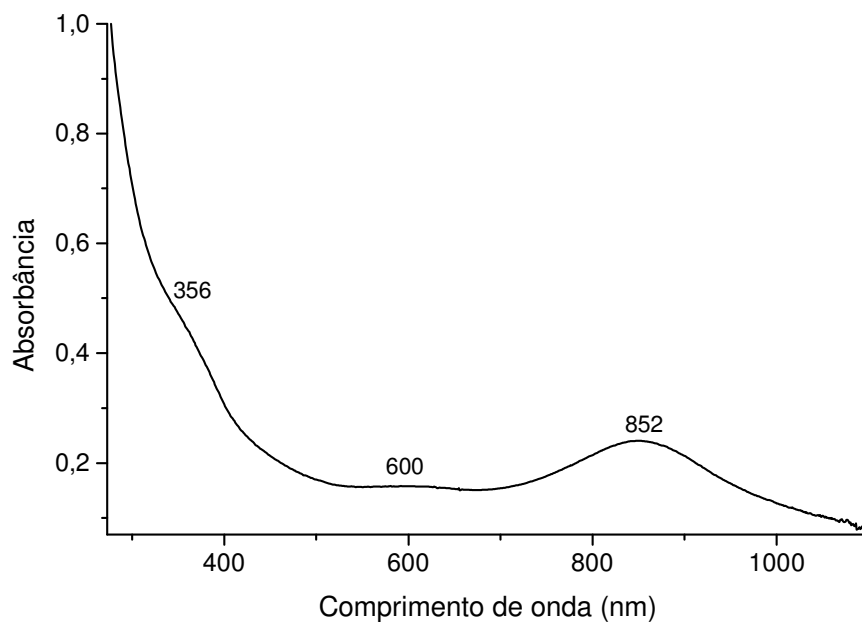


Figura 41 - Espectro eletrônico do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{dopamina})_q]$, $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de CH_2Cl_2 .

O espectro de absorção na região do UV-Vis do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(adrenalina)_q] obtido a partir da reação entre o ligante adrenalina e o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] (item 2.6.7.) encontra-se na Figura 42. O mesmo apresentou um ombro em 427 nm ($\epsilon \cong 1,4 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), atribuído a transição eletrônica interna $\pi \rightarrow \pi^*$ no ligante redox adrenalina^[168], e dois máximos em 669 nm ($\epsilon = 1,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 871 nm ($\epsilon = 1,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), provavelmente atribuídas a transições do tipo MLCT, (adrenalina)_qp $\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$.

A literatura^[168] relaciona para complexos formulados como [Ru^{III}(NH₃)₄(catecolamina)]ⁿ⁺, onde catecolamina = dopamina, noradrenalina e isoproteranol, transições do tipo LMCT (Ru^{III})d $\pi \leftarrow p\pi^*(\text{catecolamina})$ centradas em 680 nm ($\epsilon = 1,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), 672 nm ($\epsilon = 2,0 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 666 nm ($\epsilon = 2,2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$), respectivamente.

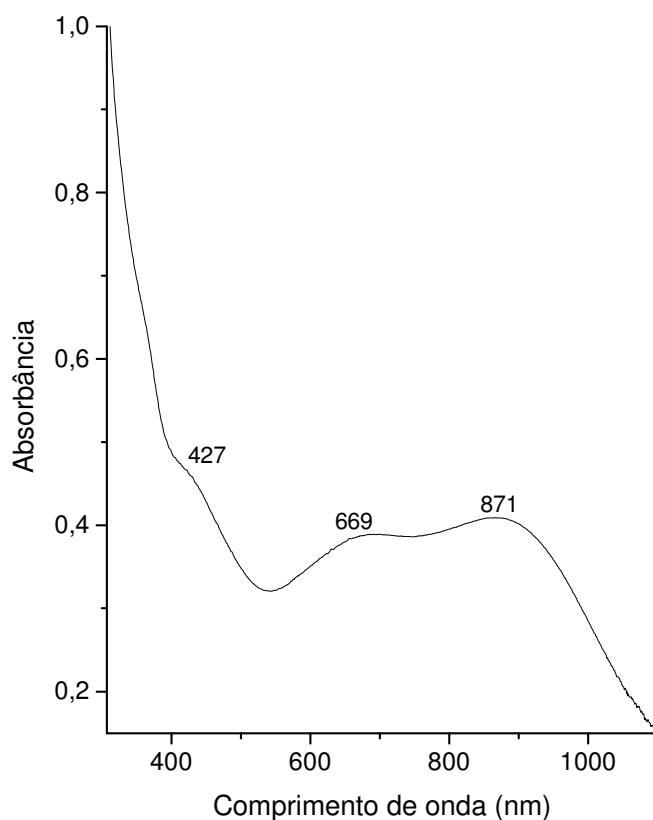


Figura 42 - Espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(adrenalina)_q], $3,3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, em solução de MeOH.

3. 5. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional na química de coordenação fornece informações adicionais aos estudos de formação estrutural dos compostos e, conseqüentemente, sobre a estabilidade das ligações químicas. Sendo assim, esta técnica constitui-se em uma importante ferramenta na determinação da estrutura de complexos de metal de transição com ligantes catecolatos^[38]. Dentro deste contexto, é interessante conhecer o comportamento espectral na região do infravermelho dos complexos de partida, bem como dos ligantes *o*-fenilênicos livres de coordenação.

O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo precursor *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] está ilustrado na Figura 43 e as principais bandas observadas no espectro vibracional, assim como as respectivas tentativas de atribuição estão relacionadas na Tabela 8.

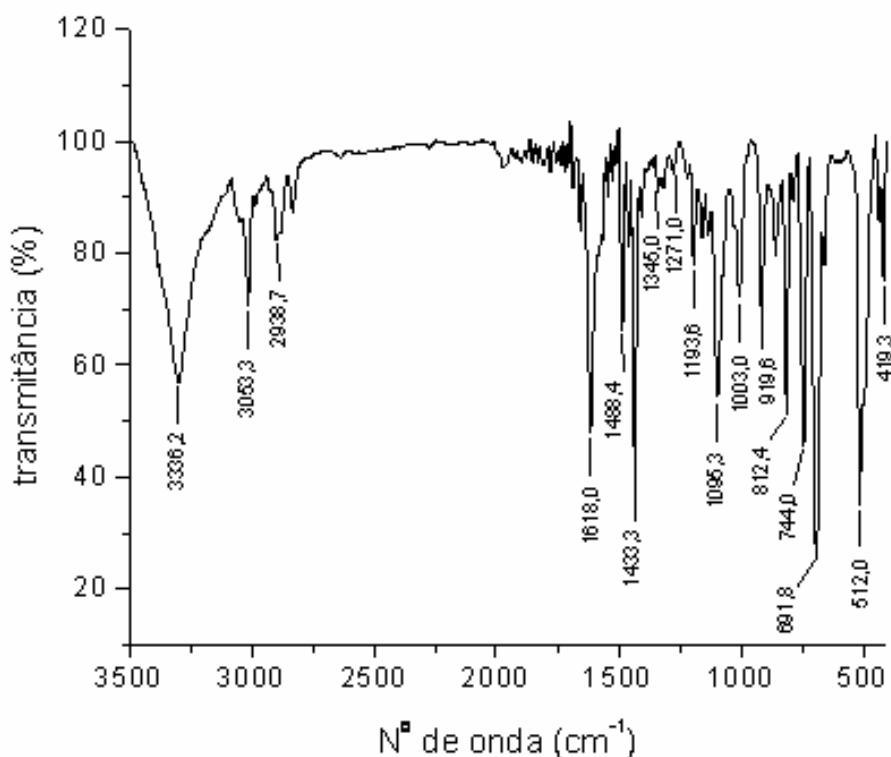


Figura 43 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)], em pastilha de KBr.

Tabela 8 - Atribuição das frequências características do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)].

Frequência Vibracional, cm ⁻¹ (Intensidade)	Tentativa de Atribuição	Ref.
3336 (m)	ν_s (O-H)	[171]
3053 (f)	ν (C-H) aromático	[172]
2939 (f)	ν (C-H) alifático	[173]
1618 (m)	δ (O-H) água coordenada; δ (C-H) axial	[173]
1433 (F)	ν (C-H) aromático	[171]
1488 (m), 1194(f), 1095(m), 1003 (f)	ν (P-C) aromático	[172]
1345 (mf), 1271 (mf)	β (C-H)	[172]
812 (m)	δ anel aromático	[171]
744 (m)	γ (C-H) aromático	[171]
692 (mF)	γ (C-H)	[174]
512 (F)	ν (P-C), ν (Ru-P)	[174, 175]
419 (m)	ν (P-C)	[174]

Intensidade: f = fraca, m = média, mf = muito fraca, F = forte. **Ref.** Referência bibliográfica.

As bandas de média intensidade observadas em 3336 e 1618 cm⁻¹ são atribuídas ao ligante aquo coordenado. A coordenação do ligante dppb é confirmada pela presença das bandas relativas à frequência do estiramento da ligação carbono-hidrogênio (ν (C-H)) aromático e alifático em 3053 e 2939 cm⁻¹, respectivamente; e as bandas relativas à frequência do estiramento da ligação fósforo-carbono (ν (P-C)), observadas em 1488, 1194, 1095, 1003 e em 419 cm⁻¹.

Nota-se ainda a presença do ligante bifosfínico através da banda em 1433 cm⁻¹, atribuída ao ν (C-H) e as bandas em 812 e 692 cm⁻¹, atribuída à δ anel (deformação angular assimétrica no plano) e γ (C-H) (deformação angular assimétrica fora do plano), respectivamente.

O espectro de absorção na região do infravermelho do ligante *o*-fenilenodiamina livre de coordenação na forma totalmente reduzida (opda), está ilustrado na Figura 44 e as

principais bandas observadas no espectro vibracional, bem como as respectivas tentativas de atribuição^[176] estão relacionadas na Tabela 9.

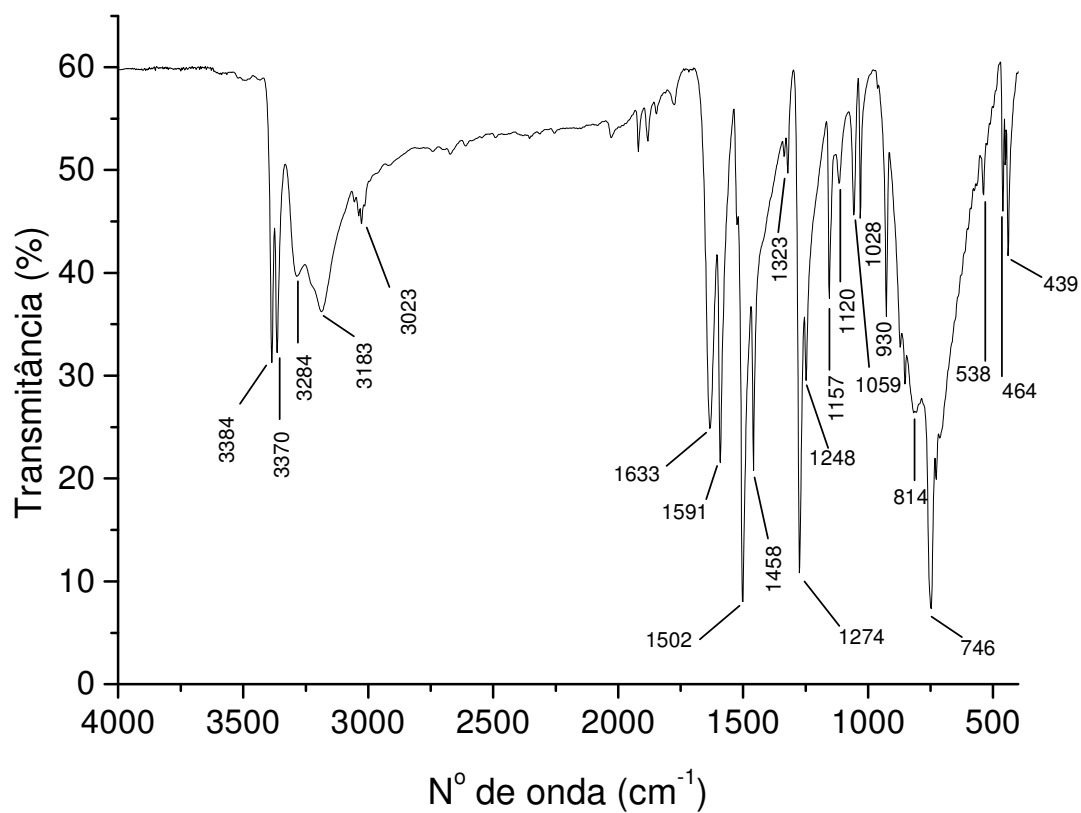


Figura 44 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre de coordenação *o*-fenilenodiamina, em pastilha de KBr.

Tabela 9 – Atribuição das frequências características do ligante livre de coordenação *o*-fenilenodiamina.

Frequência Vibracional, cm ⁻¹ (intensidade)	Tentativa de Atribuição ^[176]
3384 (m), 3370 (m)	ν_{ass} (NH ₂)
3284 (f), 3183 (m)	ν_{s} (NH ₂)
3023 (f)	ν (C-H)
1633 (F)	δ (NH ₂)
1591 (F), 1502 (mF), 1458 (m), 1323 (mf)	ν (C-C) anel
1274 (mF)	ν_{ass} (C-N)
1248 (m), 1157 (m), 1120 (mf)	δ (C-H)
1059 (f)	δ_{ass} (NH ₂)
1028 (f)	δ (C-H)
930 (m), 746 (mF)	γ (C-H)
814 (mf)	γ_{s} (NH ₂)
538 (mf)	δ (C-C)
464 (mf)	γ (NH ₂)
439 (f)	δ (C-N)

Intensidade: f = fraca, m = média, mf = muito fraca, F = forte.

Uma característica importante no espectro vibracional das *o*-fenilenodiaminas livres de coordenação (forma completamente reduzida) é a presença de bandas em torno de 1591 e 1500 cm⁻¹ referente à frequência do estiramento da ligação carbono-carbono do anel (ν C-C) e em 1633 cm⁻¹ referente à deformação angular (δ (NH₂)). Vale ainda ressaltar a presença das bandas na região de 3380 - 3370 cm⁻¹ e 3280 - 3180 cm⁻¹, referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico NH₂, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 43.

O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] está ilustrado na Figura 45 e as principais bandas observadas, bem como as respectivas tentativas de atribuição^[173], estão relacionadas na Tabela 10.

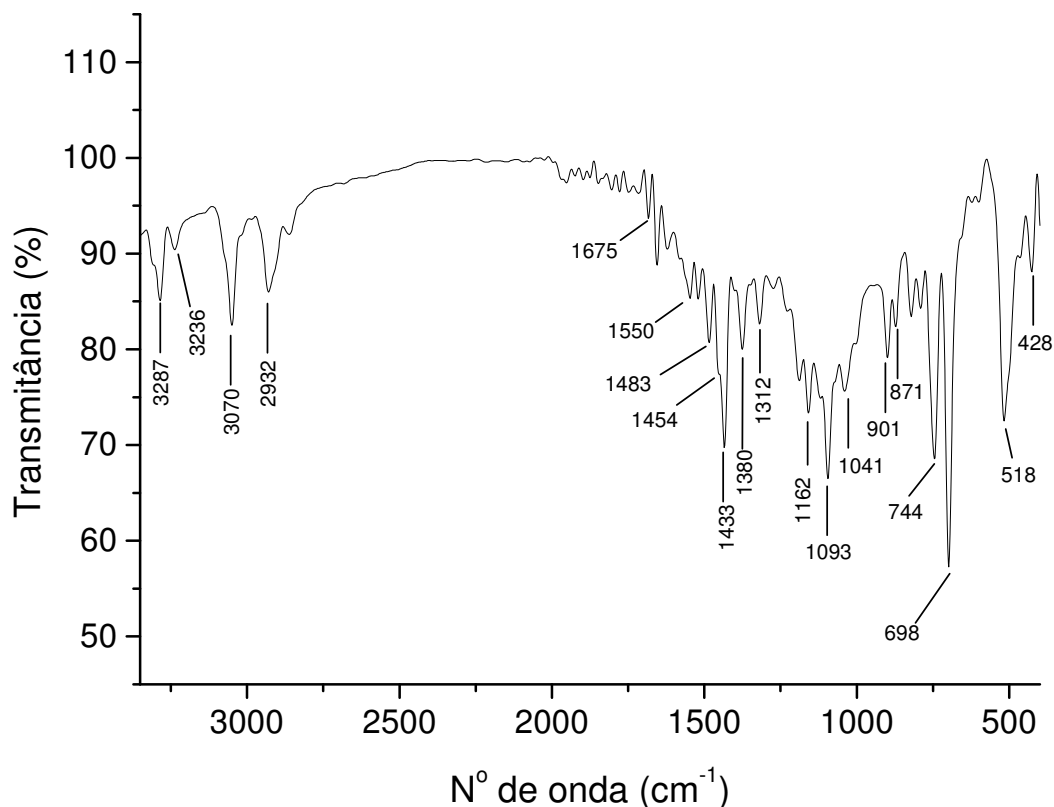


Figura 45 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], em pastilha de KBr.

De acordo com o mecanismo proposto na Figura 15, quando o ligante *o*-fenilenodiamina (opda) coordena-se ao íon Ru (III) ocorre reação redox intramolecular com o ligante opda oxidando-se à forma bqdi, com concomitante redução do centro metálico e dissociação dos átomos de cloro. De fato, no espectro vibracional do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] observam-se bandas em 1675 e 1454 cm⁻¹ atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico C=N^[177, 178] e bandas em 3287 e 3236 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento da ligação N-H^[6, 2].

A banda em torno de 3300 cm⁻¹ também está presente no espectro vibracional de sistemas semelhantes^[6] de rutênio e ferro contendo o ligante redox na forma completamente

oxidada bqdi, tais como $[\text{Ru}(\text{bqdi})_3](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Fe}(\text{bqdi})_3](\text{PF}_6)_2$. Esses deslocamentos em relação aos valores esperados para a forma reduzida do ligante indicam que este se encontra na forma oxidada reforçando, portanto, a atribuição mecanística proposta na Figura 15.

Notou-se, também, a presença do ligante bifosfínico dppb por meio da banda de forte intensidade em 1433 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-H do anel aromático^[171] e as bandas em torno de 823 e 692 cm^{-1} , atribuídas à δ anel (deformação angular assimétrica no plano) e γ (C-H) (deformação angular assimétrica fora do plano), respectivamente^[171, 174].

Tabela 10 - Tentativas de atribuição das frequências características do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$.

Frequência Vibracional, cm^{-1} (intensidade)	Tentativa de Atribuição	Espécie	Ref.
2932 (f)	ν_s (C-H) alifático	dppb	[173]
1433 (F)	ν (C-H) aromático		[173]
1483 (m), 1190(f), 1093(F), 1041 (f)	ν (P-C) aromático		[172]
823 (m)	δ anel aromático		[171]
744 (m)	γ (C-H) aromático		[171]
700 (mF)	γ (C-H)		[174]
518 (F)	ν (P-C), ν (Ru-P)		[174, 175]
3287 (f)	ν (N-H)	bqdi	[2, 6]
3236 (mf)	ν (N-H)		[2, 6]
3070 (f)	ν (C=N-H)		[179]
1675 (f)	ν_{ass} (C=N)		[177-179]
1600-1500 (f)	δ (C=C)		[173]
1550 (mf)	δ (N-H)		[173]
1454 (m)	ν_s (C=N)		[177-179]
428 (f)	ν (Ru-N)		[2]

Intensidade: f = fraca, m = média, F = forte, mF = muito forte. **Ref.** Referência bibliográfica.

A coordenação do ligante dppb ao átomo de rutênio é provavelmente evidenciada pela presença da banda em torno de 518 cm^{-1} que é atribuída à frequência do estiramento da ligação fósforo-carbono e rutênio-fósforo ($\nu(\text{P-C})$ e $\nu(\text{Ru-P})$)^[174, 175]. A banda em 428 cm^{-1} , por sua vez, é atribuída à frequência do estiramento da ligação rutênio-nitrogênio ($\nu(\text{Ru-N})$)^[2].

Adicionalmente, a ausência das bandas em torno de 3336 e 1618 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos da H_2O ^[171, 173] no complexo *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ indicam a substituição desta espécie. Vale ainda observar a ausência das bandas intensas em 1502 e 1274 cm^{-1} , referentes aos estiramentos da ligação carbono-carbono ($\nu(\text{C-C})$) e da ligação carbono-nitrogênio ($\nu(\text{C-N})$)^[176] do anel aromático do ligante *o*-fenilenodiamina livre de coordenação, evidenciando assim, a natureza quinonóide do anel após coordenação ao centro metálico de rutênio (II).

O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$ está ilustrado na Figura 46 e as respectivas tentativas de atribuição do ligante na forma completamente reduzida (opda) estão relacionadas na Tabela 11.

Com exceção da presença das bandas em 1654 e 1545 cm^{-1} , referentes à frequência do estiramento da ligação carbono-nitrogênio do ligante opda coordenado ($\nu(\text{C-N})$), e da ausência das bandas em 3070 e 1675 cm^{-1} , atribuídas ao $\nu(\text{C=N})$ ^[179], o espectro do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$ é muito semelhante ao do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$.

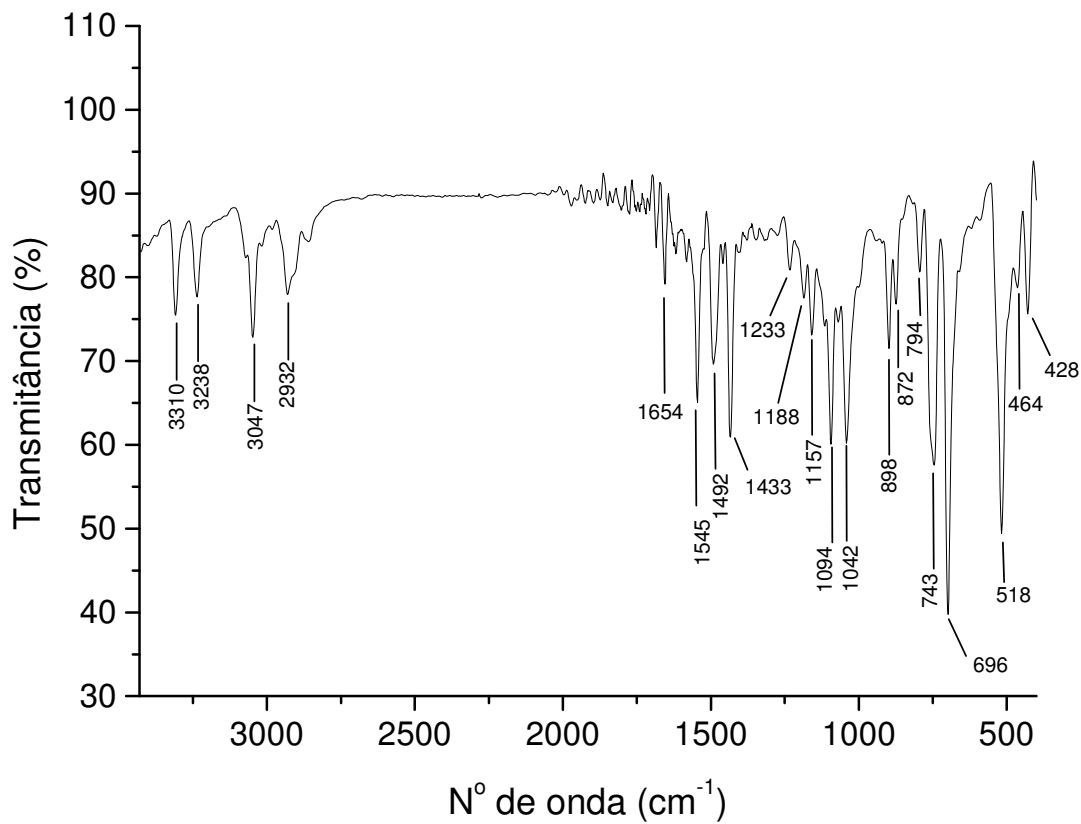


Figura 46 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)], em pastilha de KBr.

Tabela 11 - Tentativas de atribuição das frequências características do ligante *o*-fenilenodiamina (opda) no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)].

Frequência Vibracional, cm ⁻¹ (intensidade)	Tentativa de Atribuição ^[173, 176]	Espécie
3310 (f)	ν_{ass} (N-H)	
3238 (f)	ν_s (N-H)	
3047 (f)	ν (C-H)	
1654 (mf)	ν_{ass} (C-N)	
1545 (m)	ν_s (C-N)	opda
1492 (m)	ν (C-C) anel	
1600-1500 (f)	δ (C=C)	
1157 (f)	δ (C-H)	
743 (F)	γ (C-H)	
464 (mf)	γ (NH ₂)	

Intensidade: f = fraca, m = média, F = forte.

O espectro de absorção na região do infravermelho do ligante *o*-aminofenol livre de coordenação está ilustrado na Figura 47 e as principais bandas observadas no espectro vibracional, assim como as respectivas tentativas de atribuição^[180] estão relacionadas na Tabela 12.

Além das bandas de absorção comuns aos ligantes *o*-fenilênicos, um aspecto interessante do espectro vibracional do ligante livre de coordenação *o*-aminofenol é a presença de bandas largas em torno de 2964 e 2711 cm⁻¹ referentes à frequência do estiramento da ligação oxigênio-hidrogênio do anel (ν O-H). Vale ainda ressaltar a presença de bandas referentes às frequências do estiramento assimétrico e simétrico da ligação nitrogênio-carbono-carbono-oxigênio do anel em 1282 e 1271 cm⁻¹, respectivamente.

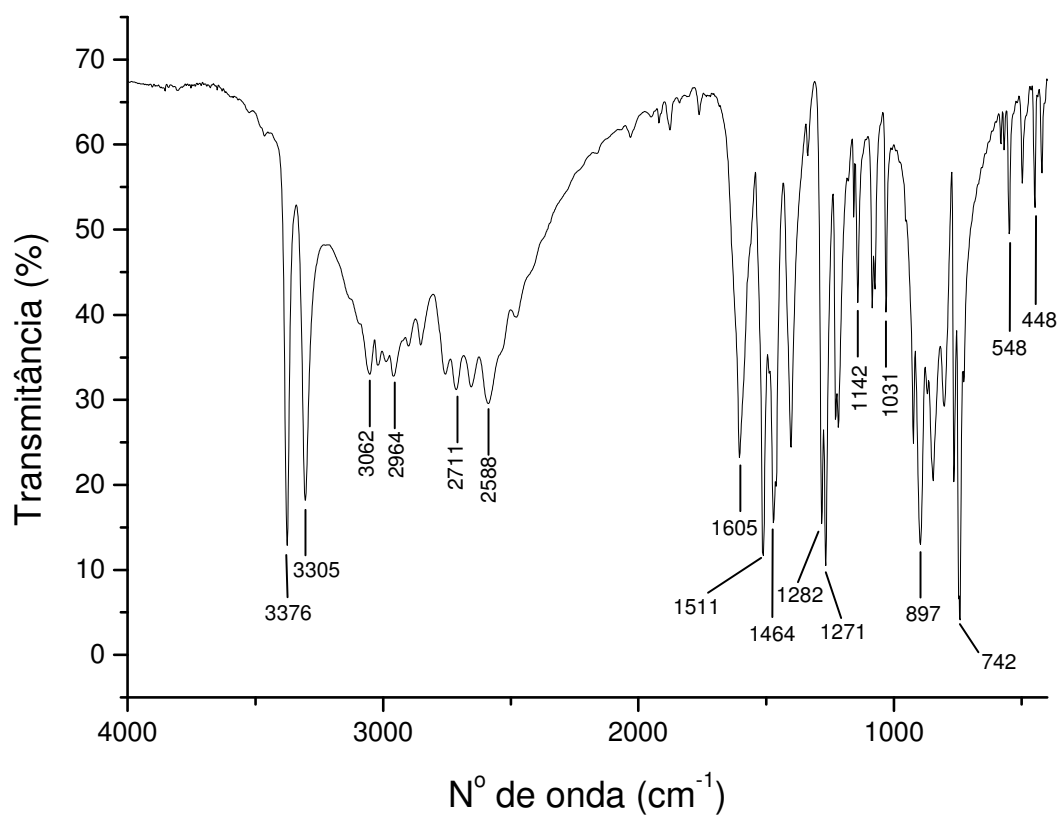


Figura 47 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre de coordenação *o*-aminofenol, em pastilha de KBr.

Tabela 12 – Atribuição das frequências características do ligante livre de coordenação *o*-aminofenol.

Frequência Vibracional, cm^{-1} (intensidade)	Tentativa de Atribuição ^[180]
3376 (mF),	ν_{ass} (NH ₂)
3305 (mF)	ν_{s} (NH ₂)
3062 (f)	ν (C-H)
2964 (mf), 2711 (f)	ν (O-H)
1605 (F), 1511 (F), 1580 (mf), 1464 (m)	ν (C-C)
1282 (m)	ν_{s} (N-C-C-O)
1271 (F)	ν_{ass} (N-C-C-O)
1142 (m), 1031 (m)	δ (C-H)
897 (F)	γ_{s} (NH ₂)
742 (mF)	γ (C-H)
548 (f)	τ (C-C)
448 (f)	γ (C-C)

Intensidade: f = fraca, m = média, mf = muito fraca, F = forte.

O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(*o*-aminofenol)₂] está ilustrado na Figura 48 e as principais frequências observadas, com as possíveis atribuições, encontram-se relacionadas na Tabela 13.

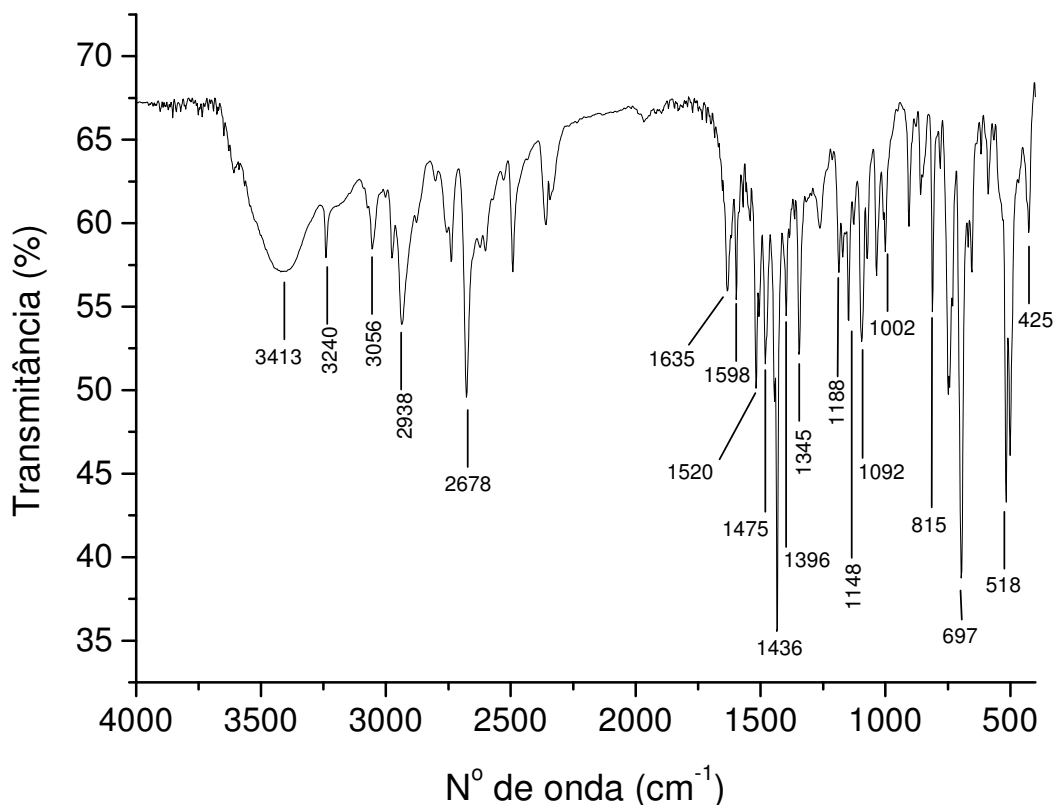


Figura 48 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(*o*-aminofenol)₄], em pastilha de KBr

Além das bandas características do grupo fósforo-carbono em 1475, 1188, 1092, 1002, 518 e 425 cm⁻¹, o espectro vibracional do complexo apresenta bandas em 1635 e 1475 cm⁻¹ atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico C=N^[177, 178] e bandas em 3413 e 3240 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento da ligação N-H^[2].

É interessante mencionar a presença da banda em 1598 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação C=O^[181] e que as bandas de média a forte intensidade em 1282 e 1267 cm⁻¹, referentes às frequências do estiramento da ligação nitrogênio-carbono-carbono-oxigênio do anel, desaparecem no espectro vibracional do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(*o*-aminofenol)₄], indicando que o ligante *o*-aminofenol coordenado encontra-se em sua forma completamente oxidada.

Tabela 13 - Tentativas de atribuição das principais frequências características do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(*o*-aminofenol)_q]

Frequência Vibracional, cm ⁻¹ (intensidade)	Tentativa de Atribuição	Referência
3422 (m), 3240 (f)	v (N-H)	[2]
3056 (f)	v (C-H)	[173]
1640 (m)	v _{ass} (C=N)	[177, 178]
1475 (m)	v _s (C=N)	[177, 178]
1598 (m)	v (C=O)	[181]

Intensidade: f = fraca, m = média.

O espectro de absorção na região do infravermelho do ligante catecol livre de coordenação está ilustrado na Figura 49 e as principais bandas observadas no espectro vibracional, assim como as respectivas tentativas de atribuição^[182] estão relacionadas na Tabela 14.

Além da banda intensa em torno de 1500 cm⁻¹, atribuída ao v (C-C) do anel entre os dois átomos de oxigênio, uma característica bastante peculiar no espectro vibracional de ligantes catecolatos livres é a presença de uma banda muito intensa na faixa de 1250 a 1280 cm⁻¹, referente à frequência de estiramento da ligação carbono-oxigênio, v (C-O).

A banda intensa em torno de 1280 cm⁻¹ é geralmente empregada para caracterizar o estado de oxidação do ligante *o*-fenilênico no complexo^[16, 183]. Para complexos em que o ligante dioxolênico encontra-se em sua forma completamente reduzida (catecol), o v (C-O) é observado em torno de 1200 cm⁻¹, para complexos com o ligante parcialmente oxidado (semiquinona), o v (C-O) é observado na faixa de 1500-1400 cm⁻¹, e para complexos com o ligante na forma completamente oxidada (quinona), o v (C=O) aparece na região de 1700 a 1600 cm⁻¹^[39].

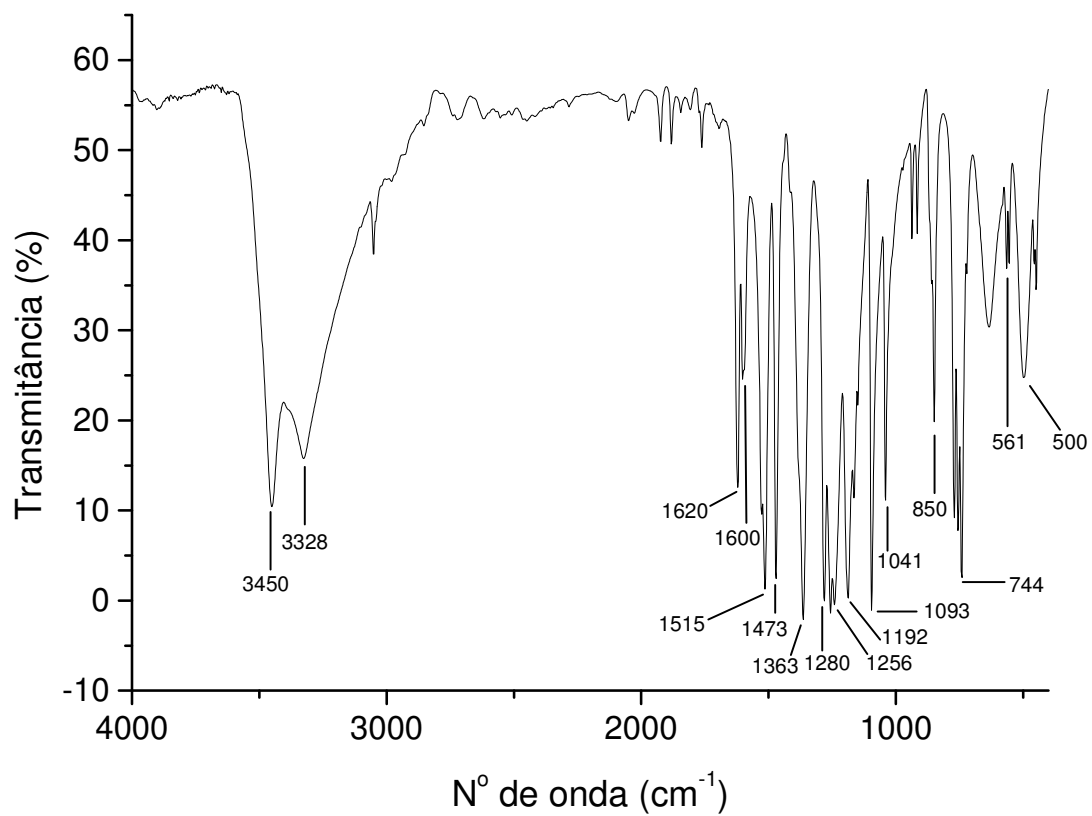


Figura 49 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre de coordenação catecol, em pastilha de KBr.

Tabela 14 – Atribuição das frequências características do ligante livre de coordenação catecol

Frequência Vibracional, cm^{-1} (intensidade)	Tentativa de Atribuição ^[182]
3450 (mF), 3328 (F)	ν (OH)
1620 (m)	ν (C-C)
1603 (mf), 1473 (F)	ν (C-C + C-O)
1515 (mF)	ν (C-C) + δ (C-H)
1363 (mF), 1192 (F)	δ (O-H)
1280 (F), 1256 (mF)	ν (C-O)
1093 (F), 1041 (F)	δ (C-H)
850 (m), 744 (F)	γ (C-H)
561 (f)	δ (C-C-C)
500 (m)	γ (C-O)

Intensidade: f = fraca, m = média, mf = muito fraca, F = forte, mF = muito forte.

O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(quinona)] está ilustrado na Figura 50. Além das bandas referentes ao estiramento da ligação fósforo-carbono (ν (P-C)) do ligante dppb em 1480, 1184, 1122, e 518 cm^{-1} , o espectro vibracional do complexo apresenta bandas em 1722 e 1598 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação C=O^[181].

É interessante observar que a banda intensa no espectro vibracional do ligante catecol livre de coordenação, em 1280 cm^{-1} referente à frequência do estiramento da ligação carbono-oxigênio (ν (C-O)), se desloca para valores na faixa de 1700 a 1600 cm^{-1} no espectro vibracional do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(quinona)_q], sugerindo o aumento da ordem de ligação carbono-oxigênio (ν (C=O)), indicando que o ligante coordenado encontra-se em sua forma completamente oxidada quinona.

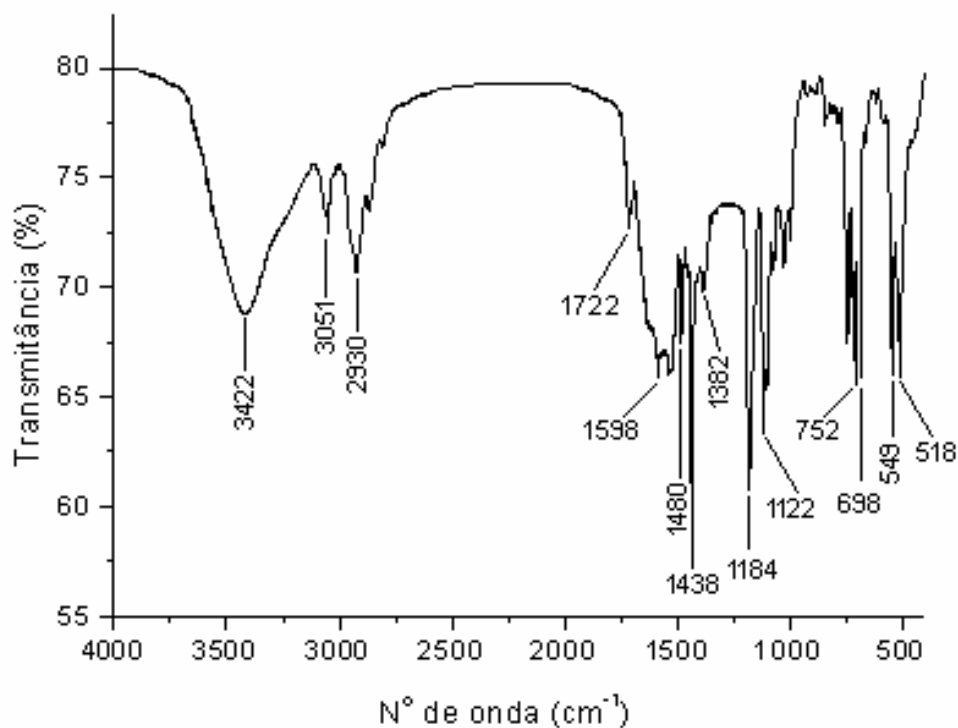


Figura 50 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(quinona)], em pastilha de KBr

O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(naftalenodiol)_q] está ilustrado na Figura 51 e apresenta, além das bandas características do ligante dppb, bandas de média intensidade em 1633 e 1590 cm⁻¹ atribuídas à frequência do estiramento da ligação carbono-oxigênio (ν (C=O))^[181], indicando que o ligante naftalenodiol encontra-se em sua forma completamente oxidada.

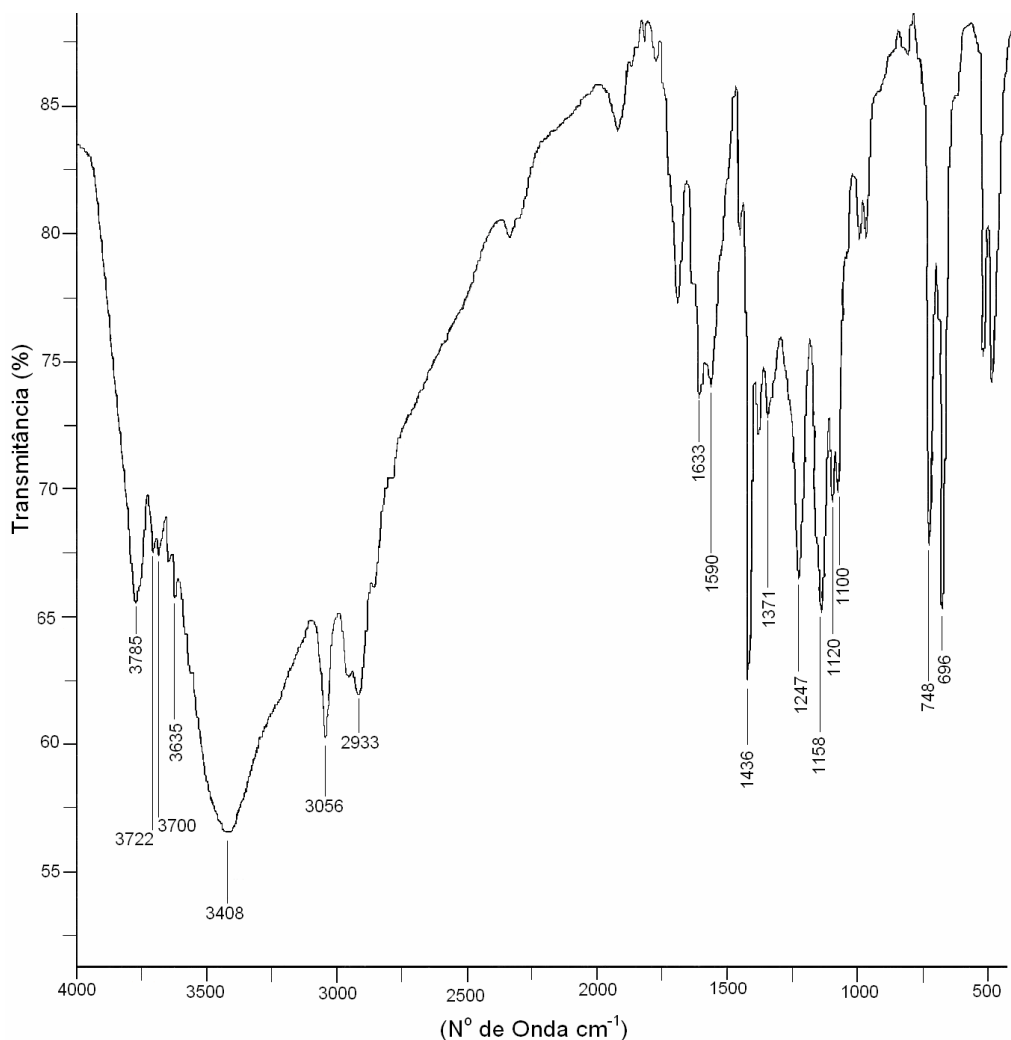


Figura 51 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{naftalenodiol})_q]$, em pastilha de KBr

O espectro de absorção na região do infravermelho do ligante dopamina livre de coordenação está ilustrado na Figura 52 e as principais bandas observadas no espectro vibracional, assim como as respectivas tentativas de atribuição^[181] estão relacionadas na Tabela 15.

No espectro deste ligante, observam-se os modos vibracionais em 1280 cm^{-1} e em 1503 cm^{-1} , sendo o primeiro referente ao estiramento da ligação carbono-oxigênio ($\nu(\text{C-O})$) e o segundo ao estiramento da ligação do anel aromático ($\nu(\text{C-C})$), ambos característicos do ligante na forma completamente reduzida.

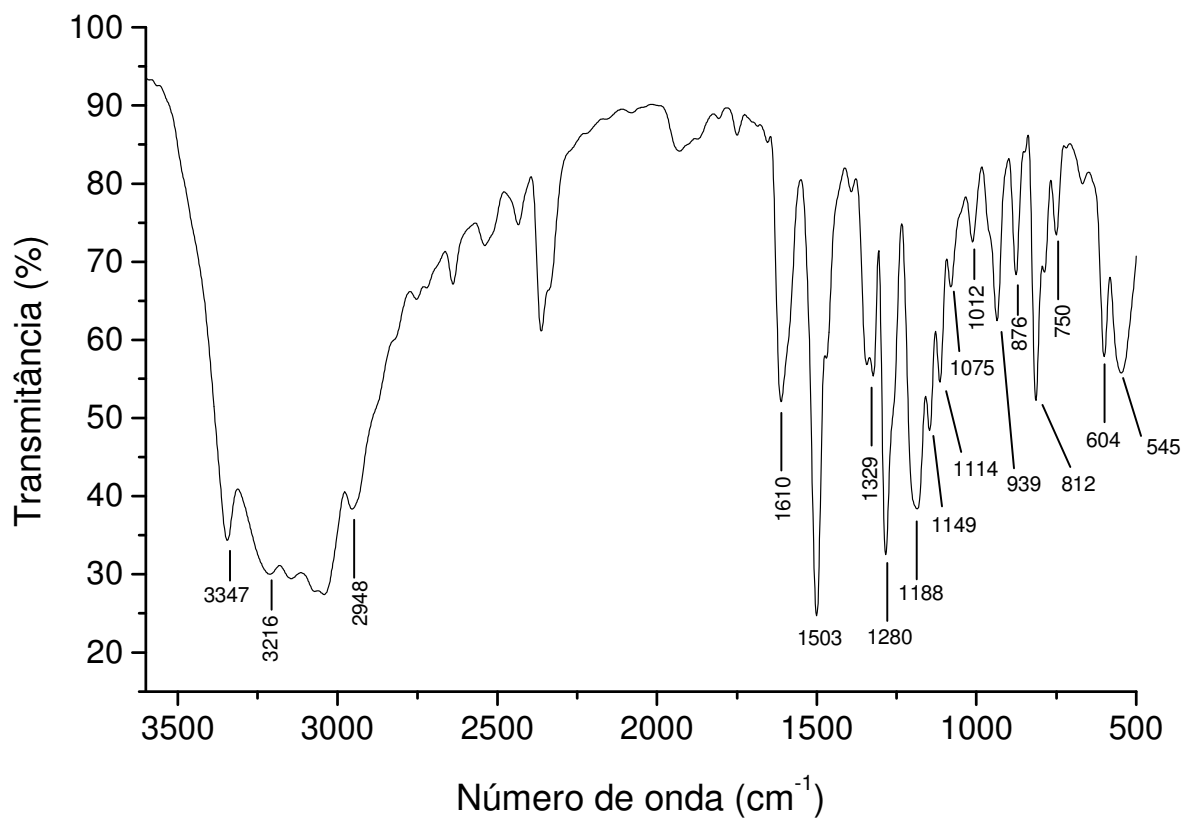


Figura 52 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante livre de coordenação dopamina, em pastilha de KBr

Tabela 15 – Atribuição das frequências características do ligante livre de coordenação dopamina

Frequência Vibracional (cm ⁻¹) (intensidade)	Tentativa de Atribuição ^[181]
3347 (m),	ν (N-H)
3216 (f), 2948 (mf)	ν (O-H)
1610 (m), 1503 (mF)	ν (C-C)
1329 (m), 1188 (F)	δ (O-H)
1280 (mF)	ν (C-O)
1149 (mf), 1114 (mF), 1075 (mF), 1012 (f)	δ (C-H)
939 (F)	γ_s (NH ₂)
876 (f), 750 (f)	γ (C-H)
604 (m)	δ (C-C-C)
545 (m)	γ (C-O)

Intensidade: f = fraca, m = média, mf = muito fraca, F = forte.

O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(dopamina)_q] está ilustrado na Figura 53 e as principais frequências observadas, com as possíveis atribuições^[181], encontram-se relacionadas na Tabela 16.

Além das bandas características do ligante dppb, observa-se no espectro deste complexo que a banda intensa em 1280 cm⁻¹ (ν (C-O)) foi deslocada para 1635 cm⁻¹, sendo esta atribuída à frequência do estiramento da ligação carbono-oxigênio (ν (C=O)), o que sugere que a catecolamina coordenada encontra-se em seu estado quinonóide.

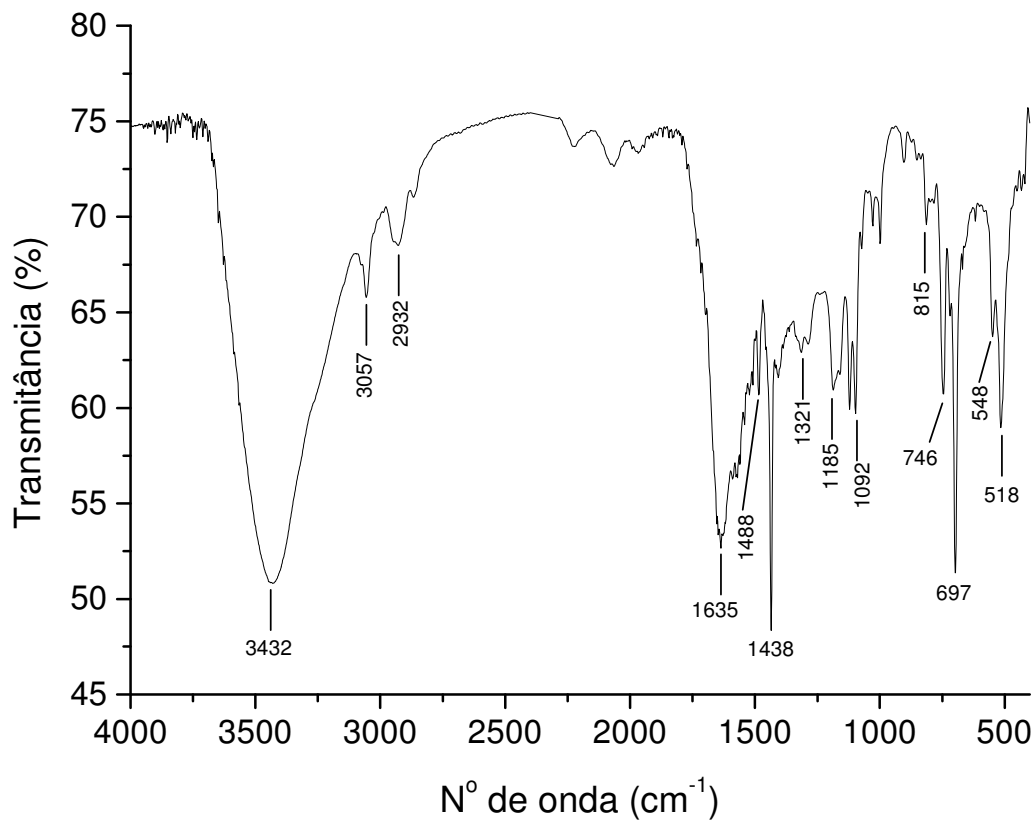


Figura 53 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{dopamina})_4]$, em pastilha de KBr

Tabela 16 – Tentativas de atribuição das principais frequências características do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(dopamina)_q]

Frequência Vibracional (cm ⁻¹) (intensidade)	Tentativa de Atribuição ^[181]	Espécie
3432 (mF), 3240 (f)	v (N-H)	(dopamina)_q
3057 (f)	v (C-H)	
2932 (f)	v _s (C-H) alifático	
1635 (mF)	v (C=O)	
1488 (f)	δ (C-N)	

Intensidade: f = fraca, mF = muito forte

O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(adrenalina)_q] está ilustrado na Figura 54. Além das bandas características do ligante dppb, o espectro apresentou bandas referentes ao ligante *o*-fenilênico em sua forma completamente oxidada. A Tabela 17 relaciona as principais bandas observadas referentes à espécie adrenalina, bem como as respectivas tentativas de atribuição^[181].

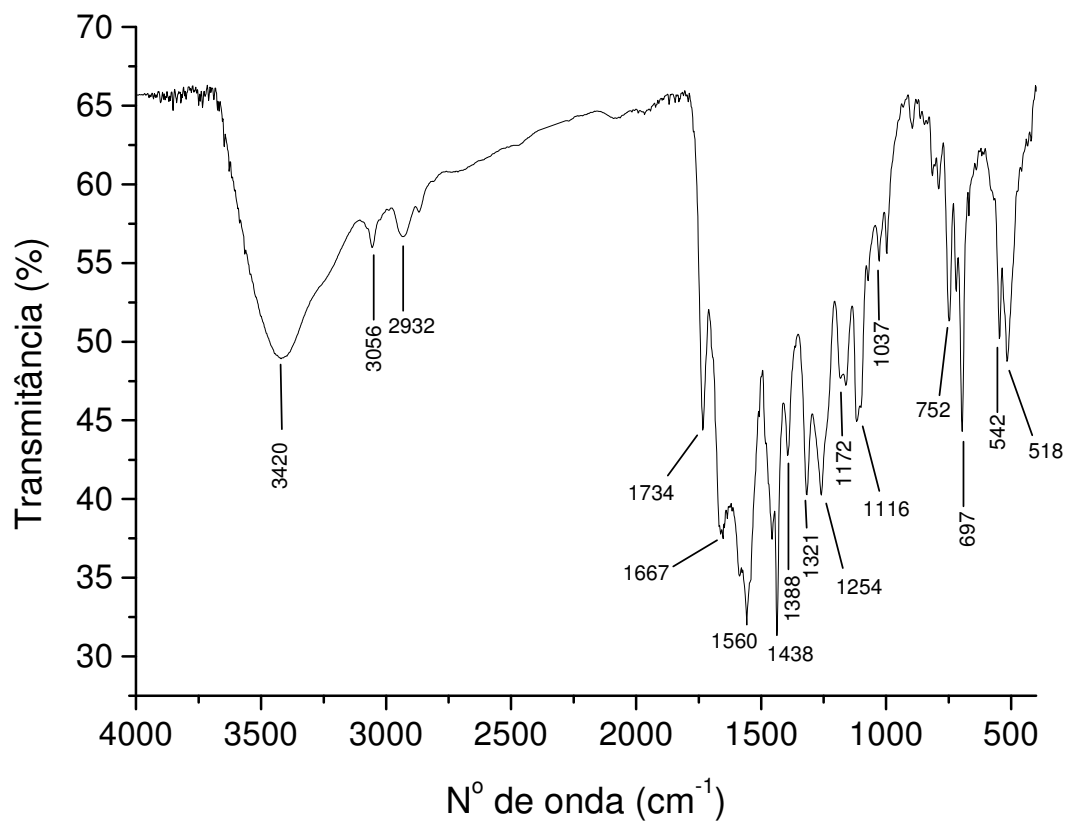


Figura 54 - Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{adrenalina})_q]$, em pastilha de KBr

Tabela 17 – Tentativas de atribuição das principais frequências características do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(adrenalina)_q]

Frequência Vibracional (cm ⁻¹) (intensidade)	Tentativa de Atribuição ^[181]	Espécie
3420 (m)	v (N-H)	(adrenalina) _q
3056 (f)	v (C-H)	
2932 (f)	v _s (C-H) alifático	
1388 (f)	δ (CH ₃)	
1321 (m), 1254 (m)	δ (O-H)	
1734 (m), 1667 (m)	v (C=O)	
1560 (F)	v (C-C)	

Intensidade: f = fraca, m = média, F = forte

Como anteriormente discutido, o ligante catecol livre de coordenação apresenta uma banda intensa em torno de 1280 cm⁻¹ referente ao v (C-O). Para complexos em que o ligante dioxolênico encontra-se em sua forma completamente reduzida (catecol), o v (C-O) é observado em torno de 1200 cm⁻¹. Espera-se que estas bandas sejam muito mais fracas em complexos contendo semiquinonas e quinonas coordenadas que nos mesmos contendo catecóis coordenados.

Portanto, a presença de bandas intensas próximas de 1280 cm⁻¹ em complexos contendo ligantes dioxolênicos pode ser considerada uma forte evidência de que tais ligantes encontram-se no estado totalmente reduzido. No espectro vibracional de todos os complexos reportados neste trabalho, observa-se que bandas nesta região são muito mais fracas que nos respectivos espectros dos ligantes livres de coordenação, evidenciando assim o estado quinonóide dos ligantes coordenados.

A ausência das bandas em 1500 e 1280 cm⁻¹ no espectro vibracional de todos os complexos aqui reportados contendo o ligante na forma quinonóide corroboram a reação redox intramolecular onde o ligante sofre oxidação com concomitante redução do centro metálico de (III) para (II). Bandas devido ao v (O-H)^[27] de catecóis livres naturalmente estão ausentes em todos os complexos.

3. 6. Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial

Ligantes tais como as *o*-fenilenodiaminas (opda) podem sofrer reações de desidrogenação oxidativa na presença de íons de metal de transição gerando os correspondentes complexos iminas, caso dos complexos com a espécie bqdi, estudados neste trabalho. Este tipo de reação é especialmente interessante, pois envolve processos de transferência de elétron catalisada pelo íon metálico, tendo grande relevância em muitos campos da química inorgânica ou organometálica contemporânea. Complexos de rutênio em particular têm sido muito úteis dentro deste campo^[163].

Geralmente, o comportamento eletroquímico em meio aquoso de ligantes catecolatos ou mesmo de seus complexos derivados, é bastante complicada, posto envolver possíveis reações secundárias e depender fortemente do pH do meio eletrolítico. Entretanto, em meio eletrolítico orgânico, o estudo eletroquímico é pouco dependente das complicações decorrentes dos acoplamentos das reações de transferência de elétrons^[184] e a reversibilidade dos processos deve ser favorecida, como observado para complexos com ligantes semelhantes^[20, 177, 19, 10, 16].

De fato, em sistemas não aquosos, como os íons complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bqdi})]^{2+}$ ^[19] e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phi})]^{2+}$ ^[10] em acetonitrila, o estudo eletroquímico apresenta dois processos de redução monoelétrônicos reversíveis no ligante: a conversão da forma bqdi ao monoânion s-bqdi, que por sua vez, é convertido ao estado de oxidação opda; e um processo ocorrendo a potenciais mais positivos referente à redução do centro metálico, Ru(III)/Ru(II).

O voltamograma cíclico do ligante *o*-fenilenodiamina livre de coordenação encontra-se ilustrado na Figura 55. O mesmo apresenta dois processos irreversíveis em 589 e em -360 mV vs Ag/AgCl e um processo reversível com potencial formal de meia onda ($E_{1/2}$) igual a -60,5 mV vs Ag/AgCl.

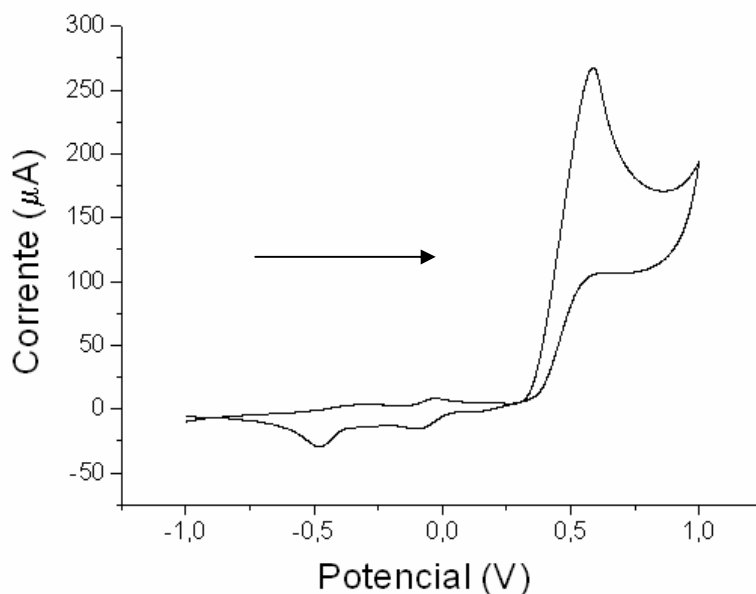
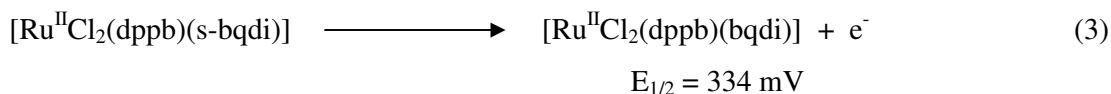
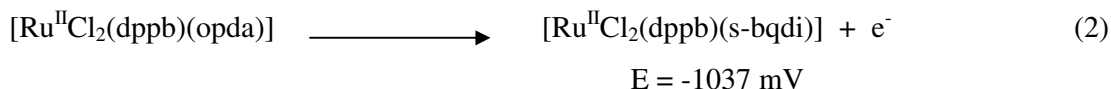
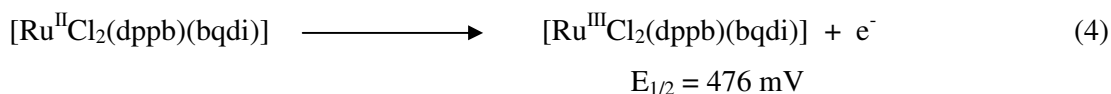


Figura 55 – Voltamograma cíclico do ligante *o*-fenilenodiamina livre de coordenação, 0,1 mol.L⁻¹ de PTBA em CH₃CN, $\nu = 100$ mV/s

O voltamograma cíclico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] encontra-se ilustrado na Figura 56. O mesmo apresenta um processo irreversível em -1037 mV vs Ag/AgCl e dois processos reversíveis com potencial formal de meia onda ($E_{1/2}$) em 334 mV e em 476 mV vs Ag/AgCl. Desta forma, os processos ocorrendo a potenciais mais negativos foram atribuídos como processos de transferência de elétrons envolvendo o ligante *o*-fenilenodiamina, equações (2) e (3).



E o terceiro processo seria a oxidação do centro metálico de Ru(II) para Ru(III), equação (4).



O potencial de redução Ru(III/II) no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] é consideravelmente maior que o do precursor [Ru^{III}Cl₃(dppb)H₂O] (0,0 V vs Ag/AgCl)^[118], que pode ser explicado pela coordenação do ligante *o*-fenilenodiamina na forma quinonóide (bqdi), que proporciona grande estabilização do Ru(II) pelo efeito de interação do tipo π “back-bonding”.

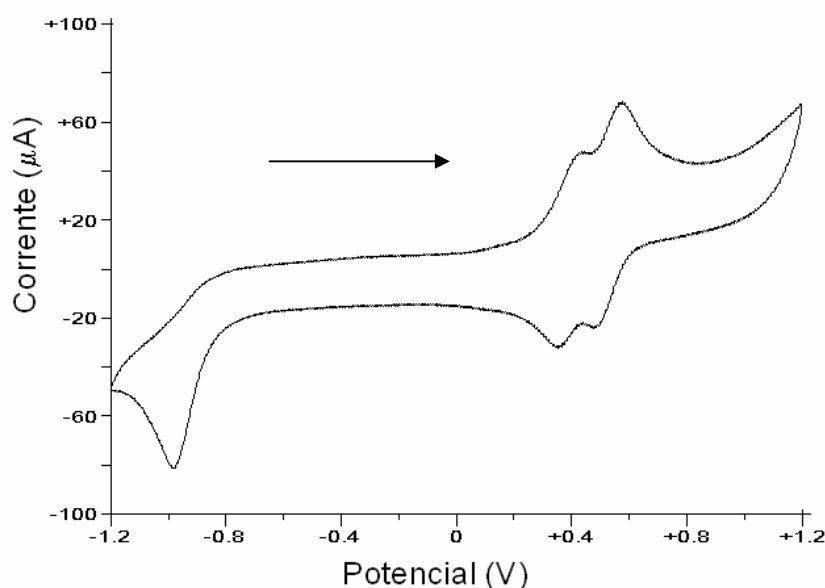


Figura 56 – Voltamograma cíclico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], 0,1 mol.L⁻¹ de PTBA em CH₂Cl₂, $\nu = 100$ mV/s

O voltamograma cíclico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)], encontra-se ilustrado na Figuras 57. O mesmo apresenta um processo irreversível em -925 mV vs Ag/AgCl e dois processos reversíveis com potencial formal de meia onda ($E_{1/2}$) em 427 mV e em 569 mV vs Ag/AgCl. Por analogia ao *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], os processos ocorrendo a potenciais mais negativos foram atribuídos como processos de transferência de elétrons envolvendo o ligante *o*-fenilenodiamina e o processo mais positivo seria a oxidação do centro metálico de Ru(II) para Ru(III).

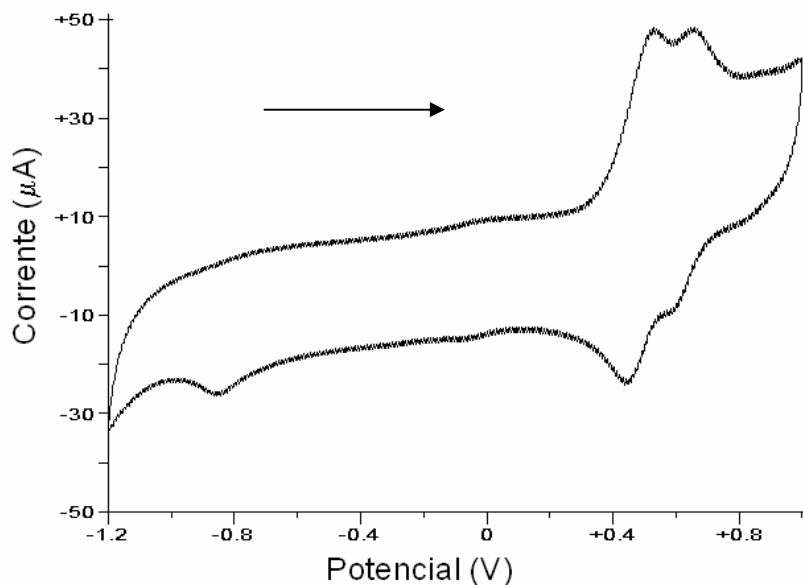


Figura 57 – Voltamograma cíclico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)], 0,1 mol.L⁻¹ de PTBA em CH₂Cl₂, $v = 100$ mV/s

O voltamograma cíclico do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] encontra-se ilustrado na Figura 58. O mesmo possui comportamento eletroquímico muito similar ao seu análogo *trans*, apresentando um processo irreversível em -1031 mV vs Ag/AgCl e dois processos reversíveis com potencial formal de meia onda ($E_{1/2}$) em 333 e em 495 mV vs Ag/AgCl.

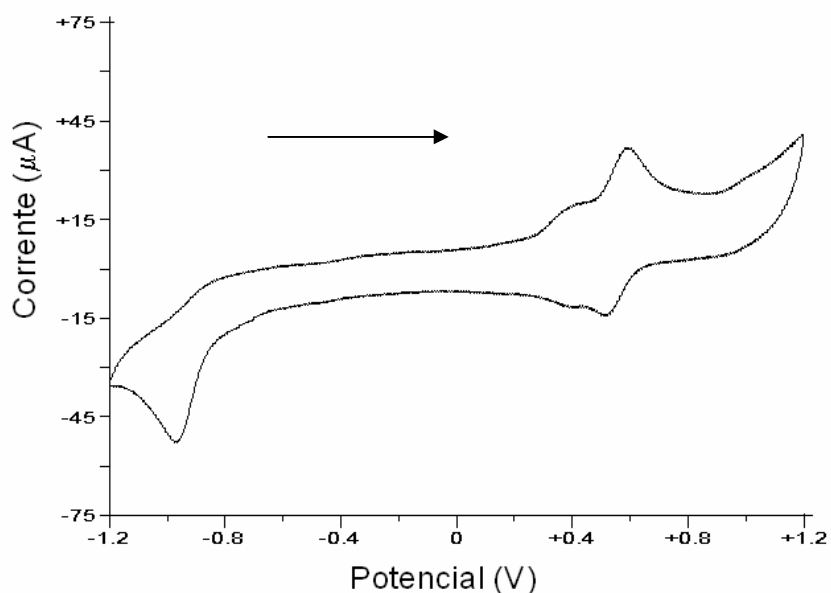
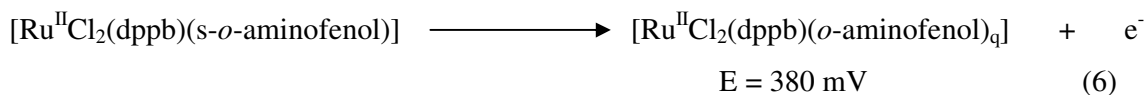
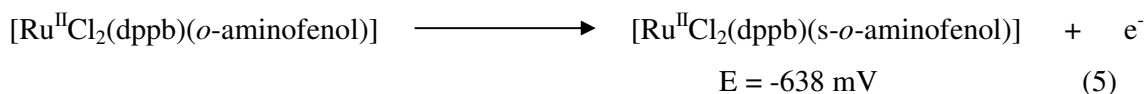


Figura 58 – Voltamograma cíclico do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)], 0,1 mol.L⁻¹ de PTBA em CH₂Cl₂, $\nu = 100$ mV/s

Lever *et al.*^[185] observaram para complexos formulados como *cis* e *trans*-[Ru(R-py)(DTBDiox)₂], onde R = 3-cloro, 4-metil, 4-fenil ou 4-butil e DTBDiox = 3,5-di-*t*-butilbenzosemiquinona, comportamento eletroquímico similar. Segundo os autores, diferenças no comportamento eletroquímico de isômeros *trans* e *cis* são decorrentes de mudanças na estrutura eletrônica das espécies.

O voltamograma de pulso diferencial do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(*o*-aminofenol)₄] encontra-se ilustrado na Figura 59 e apresenta três processos centrados em -638, 380 e 840 mV vs Ag/AgCl. Os processos ocorrendo a potenciais mais negativos são atribuídos como processos de transferência de elétrons envolvendo o ligante *o*-aminofenol, equações (5) e (6):



E o terceiro processo seria a oxidação do centro metálico de Ru(II) para Ru(III), equação (7):

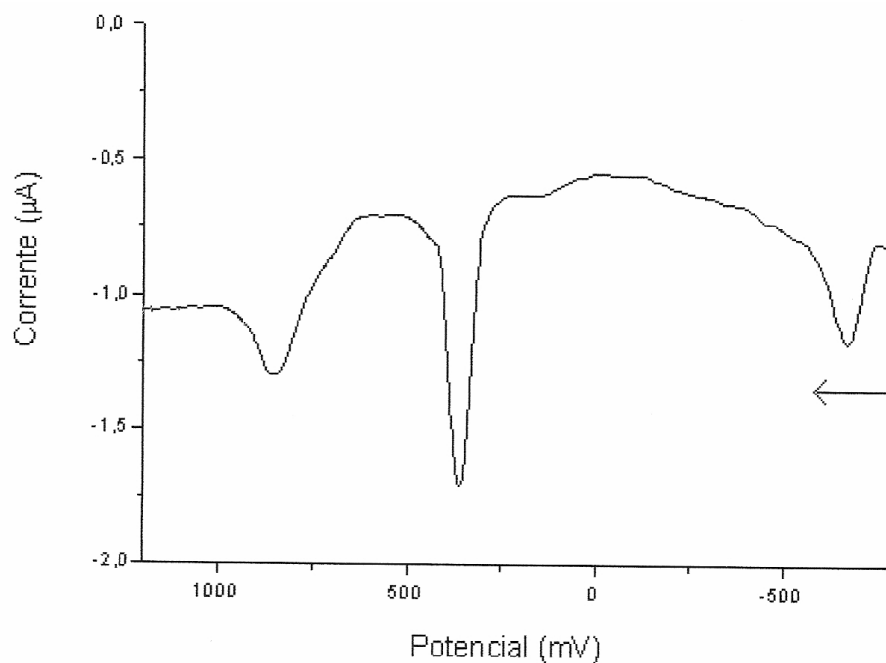
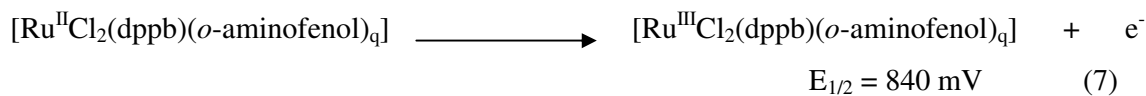
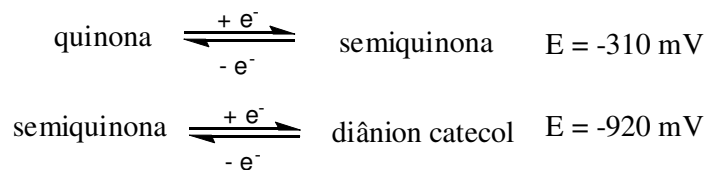


Figura 59 - Voltamograma de pulso diferencial do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(o\text{-aminofenol})_q]$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em CH_2Cl_2 , $v = 20 \text{ mV/s}$

Em meio aprótico (MeCN, PTBA/Pt, E vs SCE), os três estados de oxidação do ligante livre de coordenação catecol são observados voltametricamente^[186], segundo as equações abaixo:



Em soluções aquosas, o ligante livre dioxolênico na forma semiquinona sofre desproporcionamento formando uma mistura equimolar das formas quinona e catecol

protonada (H_2cat), levando a um comportamento eletroquímico um tanto quanto complicado, envolvendo reações químicas secundárias^[186].

O voltamograma de pulso diferencial do complexo *trans*- $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(quinona)]$ encontra-se ilustrado na Figura 60 e apresenta três processos centrados em -602, 407 e 1100 mV vs Ag/AgCl. Os processos ocorrendo em menores potenciais são atribuídos a processos de transferência de elétrons envolvendo o ligante catecol.

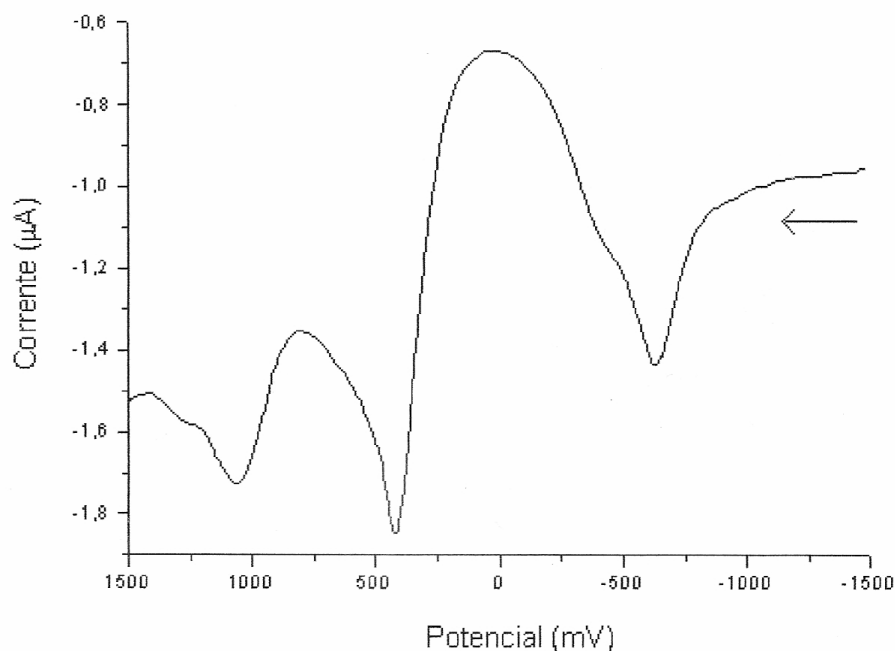


Figura 60 - Voltamograma de pulso diferencial do complexo *trans*- $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(quinona)]$, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em CH_2Cl_2 , $v = 5 \text{ mV/s}$

Para ligantes *o*-fenilênicos, à medida que os átomos de nitrogênio são substituídos por átomos de oxigênio, os potenciais eletroquímicos são deslocados para valores mais positivos. Tal fato é bem estabelecido para complexos de bispiridinas de rutênio contendo os ligantes catecol, *o*-aminofenol e *o*-fenilenodiamina. A Tabela 18^[16] relaciona os potenciais de meia onda vs SCE para complexos formulados como $[Ru(bpy)_2(Q)]^{2+}$, onde Q = catecol, *o*-aminofenol e *o*-fenilenodiamina.

Tabela 18 - Potenciais de meia onda (mV vs SCE) para complexos formulados como $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Q})]^{2+}$

Ligante (Q)	Ru(III)/(II)	Q/SQ	SQ/Cat
catecol	1650	560	-330
<i>o</i> -aminofenol	1480	50	-700
<i>o</i> -fenilenodiamina	1350	-470	-1150

Portanto, os potenciais observados para os complexos estudados neste trabalho, contendo os ligantes catecol, *o*-aminofenol e *o*-fenilenodiamina estão de acordo com o esperado para sistemas semelhantes. Desta forma, espera-se que o centro metálico de rutênio, frente à oxidação, seja mais estabilizado quando coordenado ao ligante catecol em sua forma quinona, que em relação ao ligante *o*-fenilenodiamina em sua forma bqdi. A Tabela 19 resume os potenciais observados para os três sistemas.

Tabela 19 – Valores de potencial (mV vs Ag/AgCl) para os processos anódicos nos complexos do tipo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{X})]$

Ligante (X)	Ru(II)/(III)	SQ/Q	Cat/SQ
catecol	1100	407	-602
<i>o</i> -aminofenol	840	380	-638
<i>o</i> -fenilenodiamina	476	334	-1037

O voltamograma cíclico do ligante livre dopamina encontra-se na Figura 61. Embora os estudos eletroquímicos de ligantes catecolatos e seus respectivos complexos sejam realizados em meio orgânico, a melhor resposta para o voltamograma do ligante dopamina foi obtido em meio aquoso, a pH 3,0. O ligante livre dopamina apresenta dois processos monoelétrônicos irreversíveis com potencial em 749 e 85 mV vs Ag/AgCl, conforme ilustra a Figura 62.

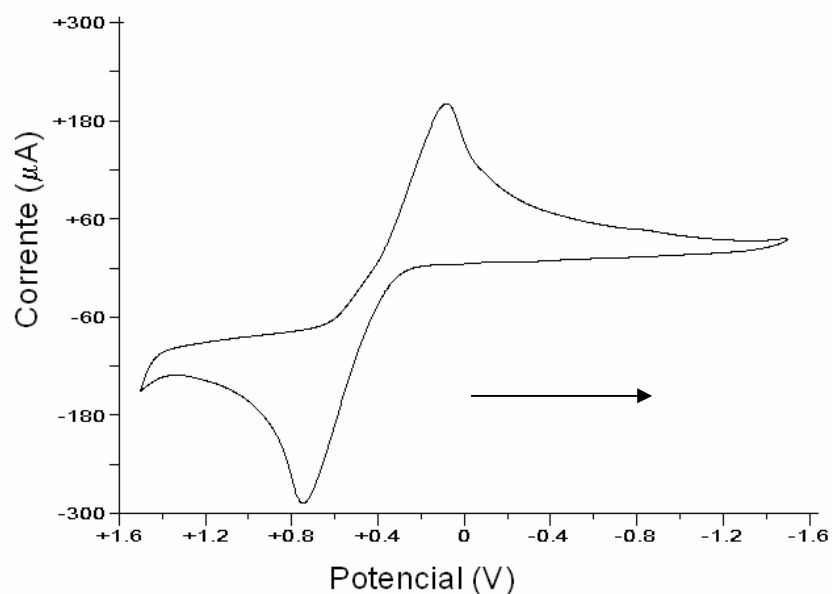


Figura 61 - Voltamograma cíclico do ligante livre dopamina, em meio aquoso NaTFA 0,01 M, pH 3,0, $v = 100$ mV/s

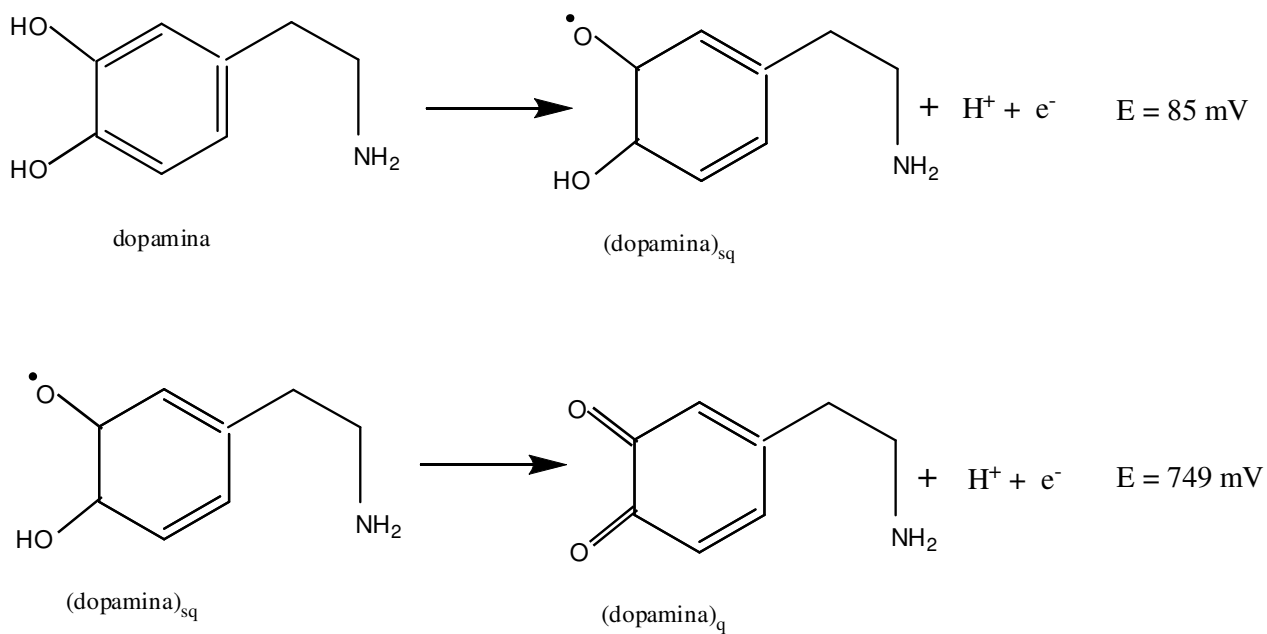


Figura 62 – Processos redox do ligante dopamina livre de coordenação

O voltamograma de pulso diferencial do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(dopamina)_q], encontra-se ilustrado na Figura 63 e apresenta três processos de oxidação em -905, 407 e 1366 mV vs Ag/AgCl. O potencial ocorrendo a potencial mais positivo é atribuído a oxidação do centro metálico de Ru(II) para Ru(III), enquanto os processos ocorrendo a potenciais mais negativos envolvem o ligante dopamina, que quando livre apresenta um único processo dieletrônico e quando coordenado apresenta dois processos monoelétrônicos.

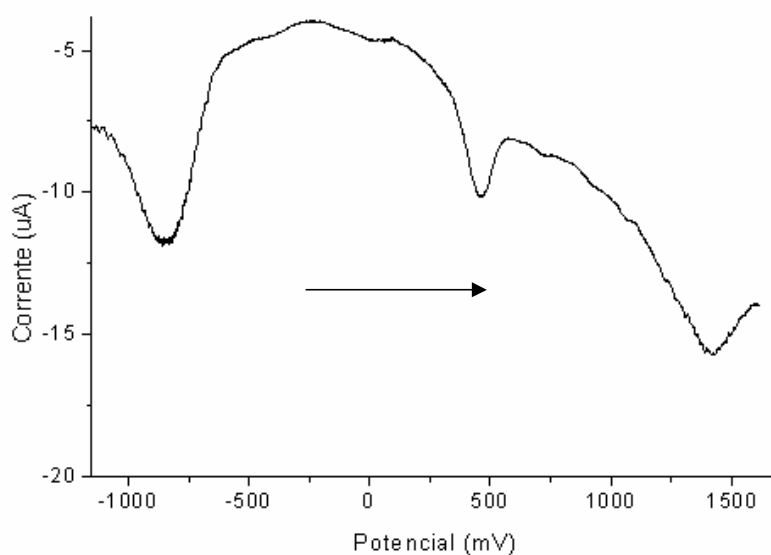


Figura 63 – Voltamograma de pulso diferencial do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(dopamina)_q], 0,1 mol.L⁻¹ de PTBA em CH₂Cl₂. $v = 20$ mV/s

4. Considerações Finais

Os experimentos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ confirmaram que o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$ é o único produto obtido da reação entre o complexo *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ e o ligante *o*-fenilenodiamina na presença de oxigênio. O processo de oxidação do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$ é lento e, sob atmosfera inerte, tal espécie pode ser facilmente isolada, com alto nível de pureza a partir da reação entre o complexo pentacoordenado $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$ e o ligante *o*-fenilenodiamina. Portanto, os dados coletados aqui sugerem que o complexo *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ é um precursor adequado para a conversão do ligante *opda* para *bqdi*, reforçando a possibilidade de aplicação do aqua-complexo *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ como um reagente de partida em uma ampla faixa de rotas sintéticas.

Os complexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$ e *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$ cristalizam no grupo espacial P1 triclinico e P2₁2₁2₁ ortorrômbico, respectivamente, com a coordenação sobre o centro metálico de rutênio adotando uma geometria octaédrica distorcida. Os ângulos de mordida de N-Ru-N 76,59(10)^o e 77,3(2)^o observados para os complexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$ e *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$, respectivamente, são consistentes com a coordenação bidentada do ligante. Os dados cristalográficos obtidos reforçam a atribuição previamente sugerida pelos experimentos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

O complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$ pode ser obtido por rotas diferentes: a partir da isomerização da mistura de complexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{X}]$, (X = *opda* e *bqdi*) em diclorometano ou a partir da dissolução do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})\text{opda}]$ em uma mistura de acetonitrila e diclorometano. Ambas as rotas necessitaram da presença de luz e oxigênio. O complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{o-aminofenol})_q]$ também foi obtido e devidamente caracterizado. Tais complexos podem, possivelmente, exercer algum tipo de atividade catalítica, devido à labilidade de dois cloros em posição *cis*. Entretanto, tal atividade ainda não foi testada.

Os espectros eletrônicos de todos os produtos obtidos entre o aqua-complexo *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ e os ligantes *o*-fenilênicos apresentaram bandas de transferência de carga do tipo MLCT na faixa de 550 a 700 nm, onde o centro metálico encontra-se no estado de oxidação (II) e o ligante *o*-fenilênico encontra-se em sua forma completamente oxidada. Entretanto tal banda não foi observada para o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$, uma vez que o ligante na forma *opda* não apresenta orbitais acessíveis para receber densidade

eletrônica do metal por interação do tipo π “back-bonding”. Observou-se que à medida que os ligantes *o*-fenilênicos tornam-se mais eletronegativos, as transições do tipo MLCT deslocam-se para maior energia, corroborando os resultados obtidos por técnicas eletroquímicas, isto é, ocorre maior interação entre os orbitais 4d do rutênio e os orbitais π^* do ligante catecol na forma quinona., que nos correspondentes complexos com o ligante *o*-fenilenodiamina na forma bqdi.

Nos espectros de infravermelho foram observados modos vibracionais em 1454 cm^{-1} atribuídos aos estiramentos simétricos C=N e em torno de 1600 cm^{-1} , atribuído ao estiramento C=O. Tais modos vibracionais são característicos de ligantes *o*-fenilênicos na forma completamente oxidada. Entretanto, tais bandas de absorção não foram observada para o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)], posto que o ligante *o*-fenilenodiamina no complexo encontra-se em seu estado completamente reduzido opda.

Por meio dos valores de potencial para o processo Ru(III/II), percebe-se que, para ligantes *o*-fenilênicos, à medida que os átomos de oxigênio são substituídos por átomos de nitrogênio, os potenciais eletroquímicos são deslocados para valores mais negativos. Portanto, o centro metálico de rutênio é mais estabilizado no estado reduzido quando coordenado ao ligante contendo hidroxilas que quando coordenado ao ligante contendo aminas.

Referências Bibliográficas

- 1 RUSANOVA, J., RUSANOV, E., GORELSKY, S. I., CHRISTENDAT, D., POPESCU, R., FARAH, A. A., BEAULAC, R., REBER, C., LEVER, A. B. P. **Inorg. Chem.**, 45, 6246, 2006.
- 2 MILIKEN, B., BORER, L., RUSSELL, J., BILICH, M., OLMSTEAD, M. M. **Inorg. Chim. Acta**, 348, 212, 2003.
- 3 GORELSKY, S. I., LEVER, A. B. P. **Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.**, 48, 1, 1, 2003.
- 4 REIN, F. N. ROCHA, R. C.;TOMA, H. E. **Electrochem. Commun.**, 4, 436, 2002.
- 5 MEDEROS, A., DOMÍNGUES, S., MOLINA, R. H., SANCHIZ, J, BRITO, F. **Coord. Chem. Rev.**, 193, 913, 1999.
- 6 WARREN, L. F. **Inorg. Chem.**, 16, 2814, 1977.
- 7 REINHOLD, J.; BENEDIX, R.; BIRNER, P.; HENNING, H. **Inorg. Chim. Acta**, 33, 209, 1979.
- 8 POPLE, J. A., SANTRY, D. P., SEGAL, G. A. **J. Chem. Phys.**, 43, S129, 1965.
- 9 ROSETE, R. O.; HAMILTON, J. C.; WILKINSON, G. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 1618, 1979.
- 10 BELSER, P.;VON ZELEWSKY, A.;ZEHNDER, M. **Inorg. Chem.**, 20, 3098, 1981.
- 11 YOSHINO, Y., KASAHARA, M., SAITO, M. **Polyhedron**, 4, 6, 1019, 1985.
- 12 PENG, S., CHENG, H. **Inorg. Chim. Acta**, 169, 23, 1990.
- 13 GRANDA, S. G., ROSETE, R. O., RUBIO, J. M., ANILLO, A. **Acta Crystallogr. Sect. C**, 46, 1990.
- 14 ANILLO, A., ROSETE, R. O., PELLINGHELLI, M. A., TIRIPICCHIO, A. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 2019, 1991.
- 15 CARUGO, O.; DIJINOVIC, K.; RIZZI, M.; CASTELLANI, C. B. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 1551, 1991.
- 16 MASUI, H.;LEVER, A. B. P. ;AUBURN, P. R. **Inorg. Chem.**, 30, 10, 2402, 1991.
- 17 CHATT, J., DUNCANSON, L. **J. Chem. Soc.**, 2939, 1953.
- 18 DEWAR, M. J. S. **Bull. Chim. Soc. Fr.**, C73, 1951.
- 19 MASUI, H.;LEVER, A. B. P. ;DODSWORTH, E. S. **Inorg. Chem.**, 32, 258, 1993.
- 20 METCALF, R. A.; LEVER, A. B. P. **Inorg. Chem.**, 36, 4762, 1997.
- 21 LEVER, A. B. P.;GORELSKY, S. I. **Coord. Chem. Rev.**, 208, 153, 2000.

- 22 GORELSKY, S. I., LEVER, A. B. P. **Journal of Organometallic Chemistry**, 635, 187, 2001.
- 23 CHAN, H. L., LIU, H. Q., TZENG, B. C., YOU, Y. S., PENG, S. M., YANG, M., CHE, C. M. **Inorg. Chem.**, 41, 12, 3161, 2002.
- 24 HEISTAND, R. H.; LAUFER, R. B.; FIKRIG, E.; QUE, L. **J. Am. Chem. Soc.**, 104, 2789, 1982.
- 25 RÖHRSCHEID, F.; BALCH, A. L.; HOLM, R. H. **Inorg. Chem.**, 5, 9, 1542, 1966.
- 26 BALCH, A. L. ;HOLM, R. H. **J. Am. Chem. Soc.**, 88, 5201, 1966.
- 27 HENRY, R. P.; MITCHELL, P. C. H.; PRUE, J. E. **J. Chem. Soc. A**, 3392, 1971.
- 28 WALKER, F. A.; SIGEL, H.; MCCORMICK, D. B. **Inorg. Chem.**, 11, 11, 2756, 1972.
- 29 GHEDINI, M.; DENTI, G.; DOLCETTI, G. **Inorg. Chem.**, 17, 2157, 1978.
- 30 RAYMOND, K. N. **Adv. Chem. Ser.**, 162, 33, 1977.
- 31 RAYMOND, K. N.; CARRANO, C. J. **Acc. Chem. Res.**, 12, 183, 1979.
- 32 BIEDEMANN, G; SCHIDLER, P. **Acta. Chem. Scand.**, 11, 731, 1957.
- 33 AVDEEF, A.; SOFEN, S. R.; BREGANTE, T. L.; RAYMOND, K. N. **J. Am. Chem. Soc.**, 100, 5362, 1978.
- 34 HARRIS, W. R.; RAYMOND, K. N. **J. Am. Chem. Soc.**, 101, 6534, 1979.
- 35 BROWN, D. G.;REINPRECHT, J. T.;VOGEL, G. C. **Inorg. Nucl. Chem. Lett.** 12, 399, 1976.
- 36 BROWN, D. G.; BECKMANN, L.; ASHBY, C. H.; VOGEL, G. C.; REINPRECHT, J. T. **Tetrahedron Lett.**, 1363, 1977.
- 37 MAGERS, K. D.; SMITH, C. G.; SAWYER, D. T. **Inorg. Chem.**, 17, 515, 1978.
- 38 PIERPONT, C. G.;BUCHANAN, R. M. **Coord. Chem. Rev.**, 38, 45, 1981.
- 39 PELL, S. D.;SALMONSEN, R. B.;ABELLEIRA, A.;CLARKE, M. J. **Inorg. Chem.**, 23, 4, 385, 1984.
- 40 GRIFFITH, W. P.; PUMPHREY, C. A.; RAINEY, T. A. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 1125, 1986.
- 41 HAGA, M. A.;DODSWORTH, E. S.;LEVER, A. B. P. **Inorg. Chem.**, 25, 447, 1986.
- 42 STUFKENS, D. J.;SNOECK, TH. L. ;LEVER, A. B. P. **Inorg. Chem.**, 27, 953, 1988.
- 43 LEVER, A. B. P.;AUBURN, P. R.;S., DODSWORTH. E.;HAGA, M.;LIU, W.;MELNIK, M.;NEVIN, W. A. **J. Am. Chem. Soc.**, 110, 8076, 1988.
- 44 AUBURN, P. R.;S., DODSWORTH. E.;HAGA, M.; LIU, W.;NEVIN, W.A.;LEVER, A. B. P. **Inorg. Chem.**, 30, 3502, 1991.

- 45 BHATTACHARYA, S.; PIERPONT, C. G. **Inorg. Chem.**, 31, 35, 1992.
- 46 BHATTACHARYA, S.; PIERPONT, C. G. **Inorg. Chem.**, 30, 1511, 1991.
- 47 BHATTACHARYA, S.; PIERPONT, C. G. **Inorg. Chem.**, 30, 2906, 1991.
- 48 PAW, W.; KEISTER, J. B.; LAKE, C. H.; CHURCHILL, M. R. **Organometallics**, 14, 767, 1995.
- 49 KURIHARA, M.; DANIELE, S.; TSUGE, K.; SUGIMOTO, H.; TANAKA, K. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 71, 4, 867, 1998.
- 50 REIN, F. N.; ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 494, 21, 2000.
- 51 SILVA, R. S.; GORELSKY, S. I.; DODSWORTH, E. S.; TFOUNI, E.; LEVER, A. B. **P. J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 4078, 2000.
- 52 PIERPONT, C. G. **Coord. Chem. Rev.**, 216, 99, 2001.
- 53 CHAUDHURI, P.; VERANI, C. N.; BILL, E.; BOTHE, E.; WEYHERMÜLLER, T.; WIERGHARDT, K. **J. Am. Chem. Soc.**, 123, 2213, 2001.
- 54 CHUN, H.; VERANI, C. N.; CHAUDHURI, P.; BOTHE, E.; BILL, E.; WEYHERMÜLLER, T.; WIEGHARDT, K. **Inorg. Chem.**, 40, 4157, 2001.
- 55 CHUN, H.; WEYHERMÜLLER, T.; BILL, E.; WIEGHARDT, K. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 40, 2429, 2001.
- 56 SUN, X.; CHUN, H.; HILDENBRAND, K.; BOTHE, E.; WEYHERMÜLLER, T.; NEESE, F.; WIEGHARDT, K. **Inorg. Chem.**, 41, 16, 4295, 2002.
- 57 CHUN, H.; BILL, E.; BOTHE, E.; WEYHERMÜLLER, T.; WIEGHARDT, K. **Inorg. Chem.**, 41, 20, 5091, 2002.
- 58 MORII, K.; MARUTA, G.; TAKEDA, S. **Polyhedron**, 24, 2607, 2005.
- 59 SIGOUIN, O.; REBER, C.; BEAUCHAMP, A. L. **Inorg. Chim. Acta**, 359, 2059, 2006.
- 60 ZANELLO, P.; CORSINI, M. **Coord. Chem. Rev.**, 250, 2000, 2006.
- 61 RANG, H. P.; DALE, M. M. **Pharmacology**. London: Churchill Livingstone, 2. ed., 1993.
- 62 SMYTHIES, J. **Behavioural Brain Research**, 99, 1, 1999.
- 63 BEAR, M. F.; CONNORS, B. W.; PARADISO, M. A. **Neurociências, desvendando o sistema nervoso**. Porto Alegre: Artmed, 2. ed., 2002.
- 64 LENT, R. **Cem bilhões de neurônios**. São Paulo: Atheneu, 2001.
- 65 KAPLAN, H. I.; SADOCK, B. J.; GEBB, J. A. **Compêndio de psiquiatria, ciência do comportamento e psiquiatria clínica**. Porto Alegre: Artmed, 7. ed., 1997.

- 66 GRAEFF, F. G.; BRANDÃO, M. L. **Neurobiologia das doenças mentais**. São Paulo: Lemos, 4. ed., 1997.
- 67 KANDEL, E. R.; SCHWARTZ, J. H.; JESSEL, T. M. **Fundamentos da neurociências e do comportamento**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2. reimpressão, 2000.
- 68 BERNE, R. M. **Fisiologia**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 4. ed., 2000.
- 69 SACKHEIM, G. I.; LEHAMAN, D. D. **Química e bioquímica para ciências biomédicas**. São Paulo: Manole, 8. ed., 2001.
- 70 WONG, A. H. C.; VAN TOL, H. H. M. **Neurosci. Biobehav. Rev.**, 27, 269, 2003.
- 71 BLEULER, M. **Am. J. Psychiatry**, 130, 991, 1973.
- 72 BLEULER, M.; BLEULER, R. **Brit. J. Psychiatry**, 149, 661, 1986.
- 73 CARLSSON, A.; WATERS, N.; WATERS, S.; CARLSSON, M. L. **Brain Res. Inter.**, 31, 342, 2000.
- 74 CARLSSON, A.; LINDQVIST, M. **Acta Pharmacol. Toxicol.**, 20, 140, 1963.
- 75 ABBOTT, A. **Nature**, 407, 661, 2000.
- 76 YANG, Y. K.; CHIU, N. T.; CHEN, C. C.; CHEN, M.; YEH, T. L.; LEE, I. H. **Psychiatry Res.**, 123, 191, 2003.
- 77 WILSON, J. M.; SANYAL, S.; VAN TOL, H. H.; **Eur. J. Pharmacol.**, 351, 273, 1998.
- 78 BRZUSTOWICZ, L. M.; HODGKINSON, K. A.; CHOW, E. W. C.; HONER, W. G.; BASSET, A. S.; **Science**, 288, 678, 2000.
- 79 OWENS, J. **Drug Disc. today**, 6, 443, 2001.
- 80 TEIXEIRA, S. **Dicionário Médico Stedman**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979.
- 81 FITTON, A.; HEEL, R. C. **Drugs**, 40, 722, 1990.
- 82 SEEMAN, P.; TALLERICO, T. **Am. J. Psychiatry**, 156, 876, 1999.
- 83 TSAI, S. J.; HONG, C. J. **Schizophr. Res.**, 63, 197, 2003.
- 84 COLLINS, M. A.; NEAFSEY, E. J. **Neurotoxicology and Teratotoxicology**, 24, 571, 2002.
- 85 TSUI, J. K. C.; LAI, B. C. L.; MARION, K.; TESCHKE, K. **Parkinsonism and Related Disorders**, 8, 297, 2002.
- 86 AUDUS, K. L. C., P. J.; MILLER, W. D.; THOMPSON, S. E.; BORCHARDT, R. T. **Adv. Drug Res.**, 23, 1, 1992.
- 87 MADRID, Y. L.; L. F.; BREM, H.; LANGER, R. **Adv. Pharmacol.**, 22, 299, 1991.

- 88 STERN, M. B. **Parkinsonism and Related Disorders**, 7, 27, 2001.
- 89 LLEDÓ, A. **Parkinsonism and Related Disorders**, 7, 51, 2001.
- 90 KOROLKOVAS, A. **Dicionário Terapêutico Guanabara**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A., 2000.
- 91 FORD, P. C.; LAVERMAN, L.; **Coord. Chem. Rev.**, 249, 391, 2005.
- 92 DUPONT, J. **Química organometálica: elementos do bloco d**. Porto Alegre: Bookman, 2005.
- 93 MCAULIFFE, C. A.; MACKIE, A. G. **P-donor ligands IN Encyclopedia of Inorganic Chemistry**. New York: King, R. B., Wiley Interscience, 1994.
- 94 TOLMAN, C. A. **Chemical Reviews**, 77, 313, 1977.
- 95 JUNG, C.H.; GARROW, P.E.; HOFFMAN, P.R.; CALTON, K.G. **Inorg. Chem.**, 23, 726, 1984.
- 96 PARSHALL, G. W.; ITTEL, S. D. **Homogeneous Catalysis**. New York: John Wiley & Sons, 2nd, 1992.
- 97 NAOTA, T.; TAKAYA, H.; MURAHASHI, S. I. **Chemical Reviews**, 98, 2599, 1998.
- 98 SUSSUCHI, E. M.; LIMA, A. A.; GIOVANI, W. F. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 259, 302, 2006.
- 99 POELHSITZ, G. V.; BOGADO, A. L.; SOUZA, D. G.; FILHO, E. R.; BATISTA, A. A.; ARAÚJO, M. P. **Inorg. Chem. Commun.**, 10, 133, 2007.
- 100 JAMES, B. R.; MCMILLAN, R. H.; WANG, D. K. W. **J. Adv. Chem. Serv.**, 167, 122, 1978.
- 101 FOGG, D. E.; JAMES, B. R.; KILNER, M. **Inorg. Chim. Acta**, 222, 85, 1994.
- 102 JOSHI, A. M.; MACFARLANE, K. S.; JAMES, B. R. **J. Organomet. Chem.**, 488, 161, 1995.
- 103 BOGADO, A. L.; SOUZA, R. F.; SCHUCHARDT, U.; BATISTA, A. A. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 203, 129, 2003.
- 104 ARAÚJO, M. P.; VALLE, E. M. A.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; SANTOS, E. N.; BATISTA, A. A. **Polyhedron**, 23, 3163, 2004.
- 105 CHATT, J. ;HAYTER, R. G. **J. Chem. Soc**, 896, 1961.
- 106 CHATT, J. ;HAYTER, R. G. **J. Chem. Soc.**, 2605, 1961.
- 107 BRESSAN, M.;RIGO, P. **Inorg. Chem.**, 14, 2286, 1975.
- 108 MASON, R.; MEEK, D. W.; SCOLARY, G. R. **Inorg. Chim. Acta**, 16, L-11, 1976.
- 109 SULLIVAN, B. P.; MEYER, T. J. **Inorg. Chem.**, 21, 1037, 1982.
- 110 JAMES, B. R.; WANG, D. K. W. **Inorg. Chim. Acta**, 19, L-17, 1976.

- 111 KHAN, M. M. T.; MOHIUDDIN, R; VANCHEESAN, S.; SWAMY, B. **Indian, J. Chem. Set. A.**, 20, 564, 1981.
- 112 SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. **Inorg. Chem.**, 17, 12, 3334, 1978.
- 113 QUEIROZ, S. L. **Síntese e Caracterização de Compostos de Rutênio (II) com Ligantes Nitrogenados e 1,4-bis(difenilfosfina)butano.** São Carlos -SP, Dissertação de Mestrado, UFSCar, 1991.
- 114 QUEIROZ, S. L. **Síntese e Caracterização e Ratividade de Isômeros *cis-trans*- de Ru (II)-Bifosfinas. Potenciais Catalisadores em Reações de Hidrogenação.** Araraquara - SP, Tese de Doutorado, UNESP, 1996.
- 115 QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A.; OLIVA, G.; GAMBARDELA, M. T. P.; SANTOS, R. H. A.; MACFARLANE, K. S.; RETTIG, S. J.; JAMES, B. R. **Inorg. Chim. Acta**, 267, 209, 1998.
- 116 DINELLI, L. R.; BATISTA, A. A. **19^a Reunião Anual da SBQ**, 1996.
- 117 THORBURN, I. S.; RETTING, S. J.; JAMES, B. R. **Inorg. Chem.**, 25, 234, 1986.
- 118 DINELLI, L. R.; BATISTA, A. A.; WOHN RATH, K.; ARAÚJO, M. P.; QUEIROZ, S. L.; BONFADINI, M. R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O. R.; CYR, P. W.; MACFARLANE, K. S.; JAMES, B. R. **Inorg. Chem.**, 38, 5341, 1999.
- 119 BATISTA, A. A.; PEREIRA, C.; WOHN RATH, K.; QUEIRÓZ, S. L.; SANTOS, R. H. A.; GAMBARDELLA, M. T. P. **Polyhedron**, 2079, 1999.
- 120 PINHEIRO, S. O.; SOUSA, J. R.; SANTIAGO, M. O.; CARVALHO, I. M. M.; SILVA, A. L. R.; BATISTA, A. A.; CASTELLANO, E. E.; ELLENA, J.; MOREIRA, I. S.; DIÓGENES, I. C. N. **Inorg. Chim. Acta**, 359, 391, 2006.
- 121 SANTIAGO, M. O.; SOUSA, J. R.; DIÓGENES, I. C. N.; LOPES, L. G. F.; MEYER, E.; CASTELLANO, E. E.; ELLENA, J.; BATISTA, A. A.; MOREIRA, I. S. **Polyhedron**, 25, 1543, 2006.
- 122 WOHN RATH, K.; ARAÚJO, M. P.; DINELLI, L. R.; BATISTA, A. A.; MOREIRA I. S. ; CASTELLANO, E. E.; ELLENA, J. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 19, 3383, 2000.
- 123 PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. **In Purification of Laboratory Chemicals.** Oxford: Pergamon Press, 3a Ed, 1998.
- 124 STEPHESON, T.A.; WILKINSON, G. **J. Inorg. Nucl. Chem**, 28, 945, 1966.
- 125 NONIUS, B. V. Delft. **Enraf-Nonius COLLECT.** 1997-2000.

- 126 OTWINOWSKI, Z.; MINOR, W. *HKL Denzo and Scalepack*. In *Methods in Enzymology*. Carter, J. C. W.; Sweet, R. M., 1997.
- 127 BLESSING, R.H. *Acta. Cryst.*, A51, 33, 1995.
- 128 SHELDRIK, G. M. *SHELXS-97; Program for Crystal Structure Resolution*. 1997.
- 129 SHELDRIK, G. M. *SHELXL-97; Program for Crystal Structure Analysis*. 1997.
- 130 FARRUGIA, L. J. *J. appl. Cryst.*, 30, 565, 1997.
- 131 BATISTA, A. A.;CORDEIRO, L. A. C.;OLIVA, G. *Inorg. Chim. Acta*, 203, 185, 1993.
- 132 VERKADE, J. G.; QUIN, L. D. *Phosphorus - 31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis - Organic Compounds and Metal Complexes*. Deerfield Beach: VCH Publishers, 1 Ed, 1987.
- 133 SILVA, A. L. R.; SANTIAGO, M. O.; DIÓGENES, I. C.N.; PINHEIRO, S. O.; CASTELLANO, E. E.; ELLENA, J.; BATISTA,;A. A.; NASCIMENTO, F. B.; MOREIRA, I. S. *Inorg. Chem. Commun.*, 8, 1154, 2005.
- 134 ARGÜELLO, E.; BOLAÑOS, A.; CUENU, F.; NAVARRO, M; HERRERA, V.; FUENTES, A.; DELGADO-SANCHES, R. A. *Polyhedron*, 15, 5, 909, 1996.
- 135 WOHNATH, K. *Aplicação do RuCl₃(dppb)H₂O na Obtenção de complexos Mono e Binucleares*. Araraquara, Tese de Doutorado, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, 1999.
- 136 JOSHI, A. M.; THORBURN, I. S.; RETTIG, S. J.; JAMES, B. R. *Inorg. Chim. Acta*, 198-200, 283, 1992.
- 137 MACFARLANE, K. S.; JOSHI, A. M.; RETTIG, S. J.; JAMES, B. R. *Inorg. Chem.*, 35, 7304, 1996.
- 138 GHOSH, B. K.; CHAKRAVORTY, A. *Coord. Chem. Rev.*, 95, 239, 1989.
- 139 POELHSITZ, G. V.; LIMA, R. C.; CARLOS, R. M.; FERREIRA, A., G.; BATISTA, A. A.; ARAÚJO, A. S.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E. *Inorg. Chim. Acta*, 359, 2896, 2006.
- 140 POELHSITZ, G. V.; ARAÚJO, M. P.; OLIVEIRA, L. A. A.; QUEIROZ, S. L.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; FERREIRA, A. G.; BATISTA, A. A. *Polyhedron*, 21, 2221, 2002.
- 141 LOPES, L. G. F.; CASTELLANO, E. E.; FERREIRA, A. G.; DAVANZO, C. U.; CLARKE, M. J.; FRANCO, D. W. *Inorg. Chim. Acta*, 358, 2883, 2005.

- 142 SANTIAGO, M. O.;BATISTA, A. A.;ARAÚJO, M. P.;DONNICI, C. L.;MOREIRA, I. S.;CASTELLANO, E. E.;ELLENA, J.;SANTOS-JR., DOS. **Trans. Metal Chem.**, 30, 170, 2005.
- 143 LADD, M. F. C.;PALMER, R. A. **Structure determination by X-ray crystallography**. New York: Plenum Press, 3^a ed., 1994.
- 144 MOTLAGH, M. K.; SAFARI, N.; PAMPLIN, C. B.; PATRICK, B. O.; JAMES, B. R. **Inorg. Chim. Acta**, 320, 184, 2001.
- 145 PAULING, L. **The Nature of the Chemical Bond**. N. Y.: Cornell University Press, Ithaca, 3rd ed, 1960.
- 146 CHRISTOPH, G. G.;GOEDKEN, V. L. **J. Am. Chem. Soc.**, 95, 3869, 1973.
- 147 PENG, S. M., CHEN, C.T.; LIAW, D. S.; CHEN, C.I.; WANG, Y. **Inorg. Chim. Acta**, 101, L31, 1985.
- 148 PENG, S. M., PETERS, K; PETERS, E. M. E SIMON, A. **Inorg. Chim. Acta**, 101, L35, 1985.
- 149 GORELSKY, S. I.; LEVER, A. B. P.; EBADI, M. **Coord. Chem. Rev.**, 230, 97, 2002.
- 150 ALLEN, F. H., KENNARD, O., WATSON, D. G., BRAMMER, L., ORPEN, A. G., TAYLOR, R. **J. Chem. Soc. Perkin Trans.**, 2, S1, 1987.
- 151 TAYLOR, R.; KENNARD, D. **Acta Crystallogr. Sect. B**, 39, 517, 1983.
- 152 CARUGO, O. **Inorg. Chim. Acta**, 215, 219, 1994.
- 153 SAHA, A., DAS, C., MITRA, K. N., PENG, S. M., LEE, G. H., GOSWAMI, S. **Polyhedron**, 21, 97, 2002.
- 154 CUNHA, C. J.;FIELDER, S. S.;STYNES, D. V.;MASUI, H.;AUBURN, P. R.;LEVER, A. B. P. **Inorg. Chim. Acta**, 242, 293, 1996.
- 155 MASUI, H.; FREDA, A. L.; ZERNER, M. C.; LEVER, A. B. P. **Inorg. Chem.**, 39, 141, 2000.
- 156 DAS, K. A.; PENG, S. M.; BHATTACHARYA, S. **Polyhedron**, 20, 327, 2001.
- 157 ROSSO, T. E.; ELLZY, M. W.; JENSEN, J. O.; HAMEKA, H. F., ZEROKA, D. **Spect. Acta Part A**, 55, 121, 1999.
- 158 DUFF, C. M.; HEATH, G. A. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 2401, 1991.
- 159 GORELSKY, S. I., DODSWORTH, E. S., LEVER, A. B. P., VLCEK, A. A. **Coord. Chem. Rev.**, 174, 469, 1998.
- 160 LEVER, A. B. P. **"Inorganic Electronic Spectroscopy"**. Amsterdam: Elsevier, 2nd ed., 1984.

- 161 REINHOLD, J., BENEDIX, R.; BIRNER, P.; HENNING, H. **Z. Chem.**, 17, 115, 1977.
- 162 SUSSUCHI, E. M.; LIMA, A. A.; GIOVANI, W. F. **Polyhedron**, 25, 1457, 2006.
- 163 REIN, F. N.; ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 541, 103, 2003.
- 164 VASCONCELLOS, L. C. G., OLIVEIRA, C. P., CASTELLANO, E. E., ELLENA, J., MOREIRA, I. S. **Polyhedron**, 20, 493, 2001.
- 165 HAGA, M.;S., DODSWORTH. E.;LEVER, A. B. P.;BOONE, S. R. ;PIERPONT, C. **J. Am. Chem. Soc.**, 108, 7413, 1986.
- 166 BHATTACHARYA, S.; BOONE, S. R.; FOX, G. A.; PIERPONT, C. G. **J. Am. Chem. Soc.**, 112, 1088, 1990.
- 167 BARRETO, W. J.;PONZONI, S.;SASSI, P. **Spect. Acta Part A**, 55, 65, 1999.
- 168 LIMA, R. G.; LEVER, A. B. P.; ITO, I. Y; SILVA, R. S. **Trans. Metal Chem.**, 28, 272, 2003.
- 169 KARPISHIN, T. B.; GEBHARD, M. S.; SOLOMON, E. I.; RAYMOND, K. N. **J. Am. Chem. Soc.**, 113, 2977, 1991.
- 170 LINERT, W.; JAMESON, R. F.; HERLINGER, E. **Inorg. Chim. Acta**, 187, 239, 1991.
- 171 SILVERSTEIN, R. M.; BLASSER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., 5^a ed., 1994.
- 172 SHELDRIK, W. S.; BRANDT, K. **Inorg. Chim. Acta**, 217, 51, 1994.
- 173 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound**. New York: Wiley, 4th ed., 1986.
- 174 DAASCH, L. W.; SMITH, D. C. **Analytical Chemistry**, 23, 6, 853, 1951.
- 175 KHAN, M. M. T.; REDDY, V. J. **J. Coord. Chem.**, 12, 71, 1982.
- 176 KOH, T. Y.; GREAVES, S. J.; GRIFFITH, W. P. **Spectrochimica Acta**, 50A, 5, 857, 1994.
- 177 METCALF, R. A.;VASCONCELLOS, L. C. G.;A., METCALF R.;MIRZA, H.;FRANCO, D. W. ;LEVER, A. B. P. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, 16, 2653, 1999.
- 178 RICCIARDI, G.;ROSA, A.;MORELLI, G.;LELJ, F. **Polyhedron**, 10, 955, 1991.
- 179 GIRGIS, A. Y.; SOHN, Y. S.; BALCH, A. L. **Inorg. Chem.**, 14, 10, 2327, 1975.
- 180 GRIFFITH, W. P.; KOH, T. Y. **Spectrochimica Acta**, 51A, 2, 253, 1995.

- 181 COATES, J. **Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach.** Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons Ltd., Chichester. 2000.
- 182 GREAVES, S. J.; GRIFFITH, W. P. **Spect. Acta Part A**, 47A, 1, 133, 1991.
- 183 MAGERS, K. D.; SMITH, C. G.; SAWYER, D. T. **Inorg. Chem.**, 19, 492, 1980.
- 184 DRYHURST, G.; KADISH, K. M.; SCHELLER, F.; RENNEBERG, R. **Biological Electrochemistry.** New York: Academic Press, 1982.
- 185 TSE, Y. H.; AUBURN, P. R. ; LEVER, A. B. P. **Can. J. Chem.**, 70, 1849, 1992.
- 186 STALLINGS, M. D.; MORRISON, M. M.; SAWYER, D. T. **Inorg. Chem.**, 20, 2665, 1981.