



Universidade Federal do Ceará

Centro de Ciências

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica

Curso de Pós-Graduação em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica

**Complexos Fosfínicos de Rutênio com Ligantes *o*-fenilênicos:
Síntese, Caracterização e Aplicação como Catalisadores em
Reação de Hidrogenação.**

Thiago dos Santos Francisco

Orientadora: Prof^a Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes

Fortaleza

Fevereiro de 2010



Universidade Federal do Ceará

Centro de Ciências

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica

Curso de Pós-Graduação em Química

Área de Concentração: Química Inorgânica

**Complexos Fosfínicos de Rutênio com Ligantes *o*-fenilênicos:
Síntese, Caracterização e Aplicação como Catalisadores em
Reação de Hidrogenação.**

Thiago dos Santos Francisco

Orientadora: Prof^a. Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes

Dissertação submetida à comissão do Curso de Pós-Graduação em Química, como um dos requisitos para a obtenção do título de mestre em química, área de Concentração em Química Inorgânica.

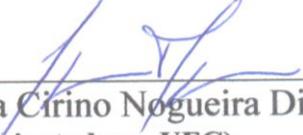
Fortaleza, Fevereiro de 2010

Esta Dissertação foi apresentada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, com área de concentração em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará, e em cuja Biblioteca Central encontra-se à disposição dos interessados.



Thiago dos Santos Francisco

Dissertação aprovada em: 26/02/2010.



Dra. Izaura Cirino Nogueira Diógenes
(Orientadora -UFC)



Dr. Alzir Azevedo Batista
(UFSCar)



Dra. Elisane Longhinotti
(UFC)

À Deus, por me abençoar com mais essa conquista.

Aos meus pais: Severino e Irene, que sempre me ensinaram os verdadeiros valores da vida e são os meus maiores exemplos de dignidade, respeito, honestidade, companheirismo, humildade e generosidade. Pelo apoio e incentivos sempre constantes durante toda minha vida.

Ao meu irmão, Rafael, que sempre acreditou e incentivou.

A minha futura esposa, Rakanya, por todo apoio, incentivo, cobrança, paciência e carinho que me cedeu tão generosamente no desenrolar deste trabalho. Por tudo isso, dizer que tu fostes essencial para a realização dessa conquista é muito pouco. Essa foi a forma que encontrei de dizer obrigado, por ter a oportunidade de estar ao seu lado, você que a cada dia me oferece tanto amor e carinho quanto uma pessoa pode receber.

Agradecimentos

A Prof^a Dra. Izaura Cirino N. Diógenes pela orientação sempre constante, pela oportunidade e confiança depositadas. Por todos os ensinamentos que com certeza contribuíram muito para minha formação pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista e a Prof^a Dra. Elisane Longhinotti por terem aceitado tão prontamente participar da banda e por todas as valiosas observações e correções realizadas.

Ao Prof. Dr. Ícaro de Sousa Moreira (*in memoriam*) pelo exemplo de pesquisador, de educador e administrador. Seus ensinamentos irão permanecer na memória de todos que tiveram o enorme prazer de conhecê-lo e seu legado continuará através daquilo que nos ensinou com suas ações.

Aos professores Marcelo Oliveira Santiago e Ana Lúcia Rodrigues de Sousa que muito colaboraram para o meu crescimento acadêmico e profissional.

Aos demais professores (as) do Grupo de Bioinorgânica: Alda Karine, Audísio Filho, Eduardo Henrique, Idalina Maria, Jackson Rodrigues, Luiz Gonzaga.

As alunas de iniciação científica (IC's) que tive o prazer de co-orientar: Dayane Oliveira, Yana Luck, e Natanna Azevedo de Aguiar ("*As Mariazinhas*"). Espero que vocês tenham aprendido comigo, tanto quanto, eu aprendi ao co-orientá-las.

Aos amigos que fazem parte de Laboratório de Bioinorgânica, Aldenor, Amanda, André Florênico, Aparecida, Florênico, André Luiz, Auridéia, Gilmara, José Marcos, Manuela, Nayara Syndel, Socorro, Solange e Ticyano.

Aos amigos que fazem parte de Laboratório de Bioinorgânica, em especial, Adilson Sales, Arquimedes, Dieric Abreu, Éder, Elis Cristina, Fernando Barroso, Jefferson Saraiva, Michele Pinho, Natanna Aguiar, Ordelei Nascimento, Pedro Hermano, Sérgio e Tércio de Freitas pelas discussões científicas e pelos inúmeros momentos de descontração que sempre fizeram parte de nossa vida acadêmica.

Agradecimentos

Ao CENAUREM, na pessoa do Prof. Dr. Edilberto Rocha Silveira pela disponibilidade em ceder os equipamentos para a realização dos experimentos de Ressonância Magnética Nuclear, que formam fundamentais na realização desse trabalho.

A FUNCAP e CNPq, pelo suporte financeiro.

A todos aqueles que foram involuntariamente esquecidos neste agradecimento e que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

O Meu Muito Obrigado a Todos!!!!

SUMÁRIO

Lista de Abreviações.....	i
Resumo.....	vi
Abstract.....	vii
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Complexos de Rutênio.....	1
1.2. Ligantes Fosfínicos.....	2
1.3. Ligantes o-fenilênicos.....	3
1.4. Aplicação de Complexos de Rutênio como Catalisadores.....	7
2. OBJETIVOS.....	11
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	13
3.1. Reagentes e Soluções.....	13
3.2. Síntese dos Precursores.....	14
3.3. Instrumentação e Técnicas Experimentais.....	15
3.3.1 Ressonância Magnética Nuclear RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	15

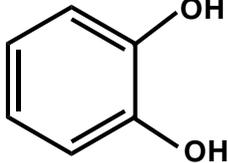
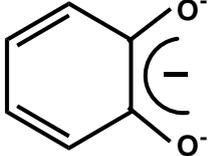
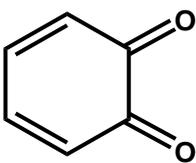
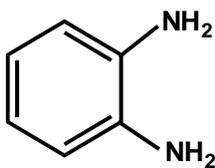
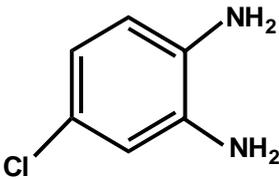
3.3.2. Difração de Raios X.....	15
3.3.3. Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e Visível.....	17
3.3.4. Medidas Eletroquímicas.....	17
3.3.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	18
3.3.6. Cromatografia Gasosa Acoplada a um Espectrômetro de massa (CG-MS).....	18
3.3.7. Experimento Cinético (Stopped-Flow).....	18
3.4. Síntese dos Complexos do tipo $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(X)]$	19
3.4.1. Complexos do tipo <i>cis/trans</i> - $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(opda-Cl)]$	19
3.4.2. Complexo <i>trans</i> - $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(tab_{q,cat})]$	23
3.4.3. Complexo <i>cis</i> - $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(tab_{q,cat})]$	24
3.4.4. Complexo <i>trans</i> - $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(tab_{cat,cat})]$	25
3.4.5. Complexo <i>trans</i> - $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(bzditiol_{cat})]$	26
3.4.6. Complexo <i>trans</i> - $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(fenantr_q)]$	27
3.5. Metodologia dos Experimentos Catalíticos.....	28
3.5.1. Sistema Utilizando a molécula de Acetofenona (C_8H_8O)	28
3.5.2. Metodologia para a utilização de Padrão Interno.....	31
3.6. Metodologia dos Experimentos Cinéticos (Stopped-Flow).....	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1. Ressonância Magnética Nuclear RMN de $^{31}P\{^1H\}$	30
4.2. Difração de Raios X do complexo <i>cis</i> - $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(opda-Cl_q)]$	46

4.3. Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e Visível.....	49
4.4. Medidas Eletroquímicas.....	59
4.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	65
4.6. Ensaio Catalítico de Conversão da molécula de acetofenona ao álcool feniletanol.....	77
4.7. Experimento Cinético (Stopped-Flow).....	86
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	95
6. REFERÊNCIAS.....	96

Lista de Abreviações, Símbolos e Estruturas.

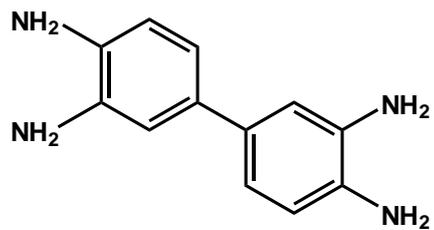
Nome	Abreviação
Ressonância Magnética Nuclear	RMN
Fósforo Desacoplado de Próton	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia	HOMO
Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia	LUMO
Transição de Transferência de Carga do Metal para o Ligante	MLCT
Transição de Transferência de Carga do Ligante para o Metal	LMCT
Eletrodo Normal de Hidrogênio	ENH
Potencial de pico anódico	E_a
Potencial de pico catódico	E_c
Potencial formal de meia-onda	$E_{1/2}$
Frequência de estiramento	ν
Deformação angular assimétrica no plano	δ
Deformação angular assimétrica fora do plano	γ
Absortividade molar	ε

Lista de Abreviações, Símbolos e Estruturas.

Nome	Abreviação	Estrutura
catecol	cat	
semiquinona	sq	
quinona	q	
1,2-fenilenodiamina	opda	
4-cloro-1,2-fenilenodiamina	opda-Cl _{cat}	

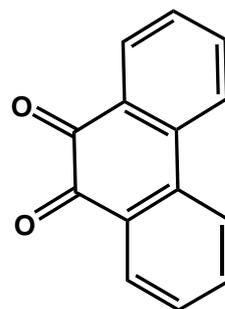
3,3',4,4'-tetraaminobifenil

tab_{cat,cat}



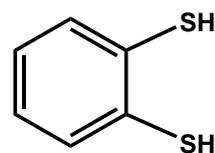
9,10-fenantrequinona

fenant_q



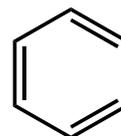
benzenoditiol

bzditiol_{cat}



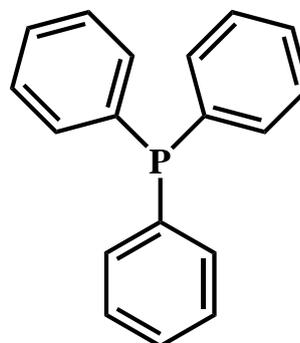
fenil

Ph



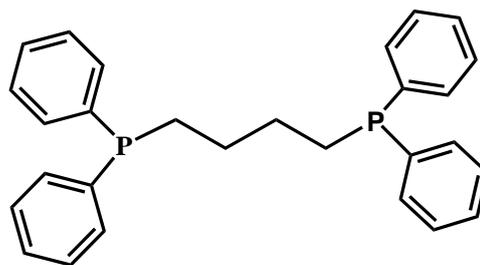
trifenilfosfina

PPh₃



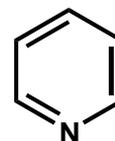
1,4-
bis(difenilfosfina)butano

dppb



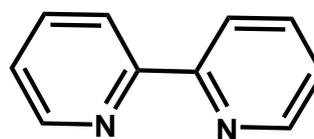
Piridina

py



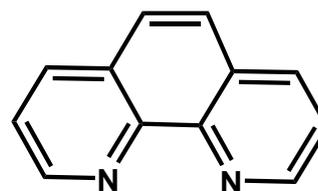
2,2'-bipiridina

bipy



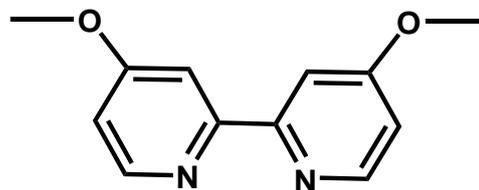
1,10-fenantrolina

phen



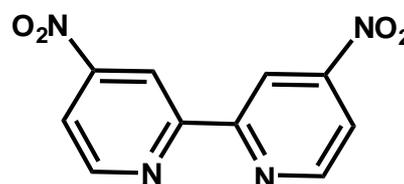
4,4'-dimetóxi-2,2'-bipiridina

MeO-bipy

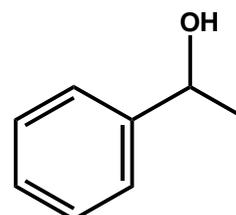


4'-dinitro-2,2'-bipiridina

NO₂-bipy4

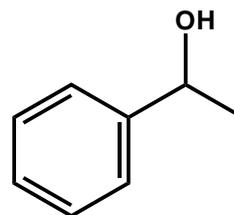


Acetofenona

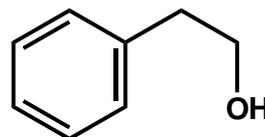


Lista de Abreviações

1-Feniletanol

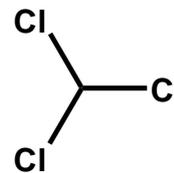


2-Feniletanol



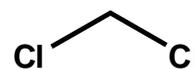
Clorofórmio Deuterado

CDCl_3



Diclorometano

CH_2Cl_2



Resumo

A influência das condições reacionais na formação de complexos fosfínicos de rutênio com ligantes *o*-fenilênicos foram estudadas neste trabalho. A reação dos complexos *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] e [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)], onde dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano e PPh₃ = trifenilfosfina, e os ligantes *o*-fenilênicos 4-cloro-1,2-fenilenodiamina (opda-Cl_{cat}), 3,3',4,4'-tetraaminobifenil (tab_{cat,cat}), benzenoditiol (bzditio_{cat}) e 9,10-fenantrequinona (fenant_q) resultaram na formação dos complexos *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(Bzditio_{cat})] e *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)]. A caracterização destas espécies foi realizada por técnicas eletroquímicas, espectroscopias eletrônica e vibracional e ressonância magnética nuclear de ³¹P{¹H}. A técnica de RMN ³¹P{¹H} permitiu a identificação dos isômeros *cis* e *trans* dos complexos sintetizados através de comparação com dados da literatura e com espectros obtidos para os produtos isolados a partir do complexo reduzido, [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)]. A proposta mecanística para a reação entre o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] e o ligante opda-Cl_{cat} foi baseada em experimentos cinéticos obtidos através da técnica de *stopped-flow*. De acordo com os resultados cinéticos, há a sugestão de formação de um intermediário binuclear cujos centros metálicos são reduzidos através de um processo de transferência de elétrons intramolecular onde o ligante sofre oxidação. Esta conclusão reforça os resultados reportados na literatura para o ligante opda. Todos os complexos sintetizados apresentaram atividade catalítica em relação à reação de hidrogenação da molécula de acetofenona sendo que, de acordo com os ensaios realizados, os complexos *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] e *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] apresentaram uma conversão de 100%. Embora seja necessário um estudo mais criterioso, este resultado sugere que estes compostos podem atuar como catalisadores de reação de redução de duplas ligações polares.

Abstract

The dependence on the experimental conditions of the production of phosphine ruthenium complexes containing *o*-phenylene ligands was analyzed in this work. The reaction between *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] and [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] starting complexes, where dppb = 1,4-bis(diphenylphosphine)butane and PPh₃ = triphenylphosphine, and 4-chloro-1,2-phenylenediamine (opda-Cl_{cat}), 3,3',4,4'-tetraaminebiphenyl (tab_{cat,cat}), benzenedithiol (bzditio_{cat}), and 9,10-phenantrenequinone (fenant_q) species resulted in the production of *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(Bzditiol_{cat})], and *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)] complexes. These compounds were characterized by means of electrochemical techniques, electronic and vibrational spectroscopies, and ³¹P{¹H} nuclear magnetic resonance. The ³¹P{¹H} NMR technique allowed the determination of the *cis* and *trans* isomers based on correlation with previously reported data and with the isolated compounds from the syntheses made from the [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] reduced starting complex. The mechanistic scheme for the reaction between the *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] complex and the opda-Cl_{cat} ligand was proposed based on kinetics experiments acquired by using stopped-flow technique. In accordance with the kinetic results, there is the suggestion of the formation of a binuclear intermediate whose metal centers are reduced through an intra-molecular electron transfer process where the ligand is oxidized. This conclusion reinforces the results reported in the literature for the opda ligand. All the synthesized complexes presented catalytic activity toward the hydrogenation reaction of acetophenone molecule. Among these, based on preliminary results, the *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], and *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] complexes presented a conversion of 100%. Although a more careful study should be done, this result suggests that these compounds are able to act as catalysts in reduction reaction of polar double bonding.

Índice de Figuras

Figura 1.	Possíveis estados de oxidação de moléculas da classe das ortobenzoquinonas.....	5
Figura 2.	Estado de oxidação do ligante $\text{tab}_{\text{cat,cat}}$	6
Figura 3.	Esquema catalítico generalizado para a hidrogenação de duplas polares.....	8
Figura 4.	Esquema catalítico para a hidrogenação de duplas polares pelo mecanismo assistido por ligantes auxiliares.....	9
Figura 5.	Estrutura dos complexos $\text{mer-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$	11
Figura 6.	Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto obtido da reação da reação entre o ligante $\text{opda-Cl}_{\text{cat}}$ e o complexo $\text{mer-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$, em CDCl_3	20
Figura 7.	Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_{\text{cat}})]$, em CDCl_3	21
Figura 8.	Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_{\text{q}})]$, em CDCl_3	21
Figura 9.	Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_{\text{cat}})]$, em CDCl_3	22
Figura 10.	Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{q,cat}})]$, em CDCl_3	23
Figura 11.	Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{q,cat}})]$, em CDCl_3	24
Figura 12.	Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{cat,cat}})]$, em CDCl_3	25

Figura 13.	Estrutura do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bzditiol _{cat})], em CDCl ₃	26
Figura 14.	Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(fenant _q)], em CDCl ₃	27
Figura 15.	Reação de hidrogenação da molécula de acetofenona.....	28
Figura 16.	Curva de calibração para a molécula de acetofenona na faixa de concentração de 8,60 x 10 ⁻³ e 8,56 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	33
Figura 17.	Possíveis isômeros geométricos de complexos do tipo [RuCl ₂ (P-P)(N-N)], sendo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (P-P)(N-N)] (a) e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (P-P)(N-N)] (b).....	35
Figura 18.	Descrição dos produtos isolados na realização da rota 1 (etapas 1 e 2).....	41
Figura 19.	Estrutura cristalográfica <i>ORTEP</i> ^[52-57] do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _q)].....	46
Figura 20.	Espectro eletrônico do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _{cat})], em diclorometano.....	50
Figura 21.	Espectro eletrônico do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _q)], em diclorometano.....	51
Figura 22.	Espectro eletrônico do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})], em diclorometano.....	52
Figura 23.	Espectro eletrônico do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})], em diclorometano.....	53
Figura 24.	Espectro eletrônico do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{cat,cat})], em diclorometano.....	54
Figura 25.	Espectro eletrônico do complexo <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bzditiol _{cat})], em diclorometano.....	54

- Figura 26.** Espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)], em diclorometano.....55
- Figura 27.** Voltamogramas cíclicos do eletrodo carbono vítreo a 100 mV/s em solução de CH₂Cl₂ contendo PTBA 0,1 mol.L⁻¹ e os complexos *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})](a), *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)](b), *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})](c), *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})](d) e *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{cat,cat})](e) em CH₂Cl₂ versus ENH.....60
- Figura 28.** Voltamograma cíclico do eletrodo carbono vítreo a 100 mV/s em solução de CH₂Cl₂ contendo PTBA 0,1 mol.L⁻¹ e o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditiol_{cat})] em CH₂Cl₂ versus ENH.....62
- Figura 29.** Voltamograma cíclico do eletrodo carbono vítreo a 100 mV/s em solução de CH₂Cl₂ contendo PTBA 0,1 mol.L⁻¹ e o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)] em CH₂Cl₂ versus ENH.....63
- Figura 30.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo precursor *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] em pastilha de KBr.....65
- Figura 31.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo precursor [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] em pastilha de KBr.....66
- Figura 32.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], em pastilha de KBr.....68
- Figura 33.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], em pastilha de KBr.....69
- Figura 34.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], em pastilha de KBr.....70
- Figura 35.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], em pastilha de KBr.....70
- Figura 36.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{cat,cat})], em pastilha de KBr.....71

- Figura 37.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditioI_{cat})], em pastilha de KBr.....72
- Figura 38.** Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)], em pastilha de KBr.....72
- Figura 39.** Cromatograma da mistura dos compostos feniletanol, acetofenona e 2-feniletanol, com os respectivos tempos de retenção em varias concentrações.....78
- Figura 40.** Espectro de massas obtido com ionização por impacto de elétrons para a molécula acetofenona.....78
- Figura 41.** Espectro de massas obtido com ionização por impacto de elétrons para a molécula feniletanol.....79
- Figura 42.** Espectro de massas obtido com ionização por impacto de elétrons para a molécula 2-feniletanol.....79
- Figura 43.** Caminho de fragmentação de alguns íons para as moléculas acetofenona, feniletanol e 2-feniletanol.....81
- Figura 44.** Cromatograma do experimento catalítico utilizando como catalisador os complexos *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] e *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})].....82
- Figura 45.** Cromatograma do experimento catalítico utilizando como catalisador os complexos *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditioI_{cat})] e *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenatrequinona_q)].....83
- Figura 46.** Proposta mecanística para a obtenção de uma mistura de complexos a partir da reação do *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante 4-cloro-1,2-fenilenodiamina (opda-Cl_{cat})^[68].....87

- Figura 47.** Espectro eletrônico do acompanhamento cinético da reação do complexo $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ com o ligante $opda-Cl_{cat}$, em metanol(a) Experimento realizado em 0,1s e (b) experimento realizado em 1000s.....89
- Figura 48.** Espectro eletrônico do acompanhamento cinético da reação do complexo $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ com o ligante $opda-Cl_{cat}$, em metanol. Expansão do experimento realizado em 0,1s com a obtenção de 1000 espectros.....90
- Figura 49.** Espectro eletrônico do acompanhamento cinético da reação do complexo $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ com o ligante $opda-Cl_{cat}$, em metanol. Expansão do experimento realizado em 1000s, com a obtenção de 1000 espectros.....90
- Figura 50.** Curva cinética de formação da banda em 660 nm, obtida em um tempo de 0,6 s para a reação do complexo $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ com o ligante $opda-Cl_{cat}$, em metanol.....91
- Figura 51.** Curva cinética de decaimento da banda em 660 nm e curva cinética de formação da banda em 550, obtidas em um tempo de 1000 s para a reação do complexo $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ com o ligante $opda-Cl_{cat}$, em metanol.....92
- Figura 52.** Relação entre a razão complexo ($mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$) / ligante ($opda-Cl_{cat}$) e a constante de formação do intermediário 1.....94

Índice de Tabelas

Tabela 1.	Dados cristalográficos, parâmetros de raio X e resultados de refinamento da estrutura do complexo <i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _q)].	16
Tabela 2.	Rampa de temperatura utilizada para eluição dos componentes.	29
Tabela 3.	Especificações técnicas do CG-MS.	30
Tabela 4.	Valores obtidos na construção da curva de calibração.	32
Tabela 5.	Valores de deslocamento químico bem como a sugestão de estrutura dos complexos sintetizados e similares.	36
Tabela 6.	Deslocamento químico de RMN de ³¹ P{ ¹ H} para os complexos sintetizados.	45
Tabela 7.	Comprimento de ligação [Å] e ângulo de ligação [°].	48
Tabela 8.	Valores obtidos por espectroscopia eletrônica em diclorometano para alguns complexos fosfínicos de rutênio.	57
Tabela 9.	Valores de comprimento de onda máximo das bandas de transferência de carga para os complexos sintetizados em diclorometano, acetonitrila e dimetilformamida.	58
Tabela 10.	Valores obtidos por voltamograma cíclico para os complexos sintetizados.	64
Tabela 11.	Tentativa de atribuição das principais freqüências vibracionais para os complexos precursores <i>mer</i> -[Ru ^{III} Cl ₃ (dppb)(H ₂ O)] e [Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(PPh ₃)] em pastilha de KBr.	67
Tabela 12.	Tentativa de atribuição das principais freqüências vibracionais para os complexos sintetizados.	73

Tabela 13.	Valores de tempo de retenção.....	77
Tabela 14.	Percentuais de conversão catalíticas da reação de hidrogenação do substrato acetofenona utilizando os complexos sintetizados..	85
Tabela 15.	Valores de constante de formação do intermediário 1 obtidos para cada razão complexo (<i>mer</i> -[Ru ^{III} Cl ₃ (dppb)(H ₂ O)]) / ligante (opda-Cl _{cat}).....	93

1. INTRODUÇÃO

1.1. Complexos de Rutênio

O átomo de rutênio destaca-se, entre os metais de transição, por sua capacidade de formar complexos assumindo diversos estados de oxidação, principalmente (II) e (III). Esta versatilidade confere ao átomo de rutênio uma química muito diversificada em que ocorre a fácil interconversão entre as configurações eletrônicas d^6 - d^5 , estabilizando compostos penta e hexacoordenados, preferencialmente^[1].

O interesse pela química do átomo de rutênio pode ser constatado quando se tem um resultado de 156 itens na busca por “ruthenium complexes” e “review” no “web of science”. Destes, 45 são de 2009. A capacidade do átomo de rutênio de formar ligações do tipo sigma (σ) ou σ e pi (π) torna sua química interessante e atrativa, já que a configuração eletrônica muito versátil permite a interação com ligantes doadores e receptores^[1]. Desse modo, o átomo de rutênio com configuração eletrônica d^6 possui 2 orbitais vazios (e_g), ávidos por elétrons (que podem se ligar a ligantes σ -doadores), e três orbitais d preenchidos (t_{2g}) (que podem interagir com orbitais de simetrias adequadas, no orbital π^* , de ligantes π -receptores). Embora a interação do átomo de rutênio com ligantes doadores e receptores seja dependente da valência do metal, a mudança no estado de oxidação não altera obrigatoriamente a esfera de coordenação, apresentando assim uma oportunidade de estudar a reatividade de ligantes π -insaturados com essa mudança. Um grande número de estudos envolvendo sínteses, caracterizações, reatividades e aplicações de complexos inorgânicos de rutênio tem sido desenvolvidos^[1-16].

Especificamente, um grande número de complexos de rutênio com ligantes insaturados (organonitrilas, benzonitrilas, N-heterocíclicos e o-fenilênicos, por exemplo) tem sido extensivamente estudados^[17-23]. Os ligantes o-fenilênicos, em particular, podem variar suas propriedades físicas e químicas com suas estruturas. Uma das características destas substâncias é a possibilidade de mimetizar estruturas biológicas que possuem propriedades particulares no metabolismo geral, tais como ácidos nucleicos, proteínas, enzimas e alcalóides^[24]. Os complexos de rutênio com estes ligantes são,

também, muito estudados devido ao seu envolvimento em catálise redox^[18,19] e reações de transferência eletrônica^[25]. Podemos citar estudos de reatividade catalítica, homogênea ou heterogênea, envolvendo reações de hidrogenação, oxigenação, carbonilação, hidroformilação, isomerização, polimerização e decarbonilação de substratos orgânicos ou biológicos^[18,19,23,26]. Estes estudos apresentam, geralmente, complexos contendo grupos fosfínicos em sua constituição.

Os estudos de compostos de coordenação vêm se multiplicando rapidamente devido à síntese de complexos com uma mistura de ligantes como diiminas simétricas e assimétricas e/ou com ligantes que estejam coordenados ao átomo de rutênio através de outros átomos que não o nitrogênio (C, P, O, S e halogênios)^[1,27]. Quando ligantes bifosfínicos quelantes são usados, suas propriedades estéricas exercem grande influência na geometria desses complexos. Desta forma, tem-se observado que a combinação de fatores eletrônicos e estéricos determinam a reatividade e estabilidade do centro metálico^[1,28].

1.2. Ligantes Fosfínicos

Ligantes fosfínicos são ligantes neutros e doadores de um par de elétrons que se caracterizam por estabilizar estados de oxidação variados de metais de transição^[29]. A ligação dos ligantes fosfínicos com o metal envolve o componente de doação σ do par de elétrons isolados para o orbital vazio do metal, bem como a retrodoação do metal para o orbital vazio do ligante fosfínico, sendo assim os ligantes fosfínicos possuem um par de elétrons capaz de formar ligações σ estáveis e orbitais híbridos, do tipo $3p\sigma^*d\pi$ vazios, capazes de receber elétrons π ^[30,31]. Uma visão mais recente invoca a retrodoação a partir dos orbitais d preenchidos do centro metálico para os orbitais moleculares σ^* das ligações P-R. Os efeitos eletrônicos dos ligantes fosfínicos estão diretamente ligados à natureza eletrônica dos grupos R, por exemplo, à medida que a eletronegatividade dos grupos R aumenta o caráter π -receptor dos ligantes fosfínicos também aumentar, pois o orbital π^* é estabilizado^[31]. Esta observação tem sido atribuída tanto ao envolvimento de

reações de transferência de elétrons quanto à formação das interações de retrodoação entre o metal e o ligante fosfínico.

Ligantes fosfínicos têm desempenhado um importante papel na química organometálica^[32], devido a possibilidade de modulação de suas propriedades eletrônicas e estéricas e, por consequência, do complexo como um todo. Os grupos ligados ao átomo de fósforo podem variar desde grupamentos alquil ou aril até grupamentos orgânicos mais complexos, como derivados de terpenos^[31].

Dentro desse contexto, ligantes mono e bifosfínicos podem coordena-se fortemente a muitos metais de transição em vários estados de oxidação e exercer alterações fundamentais sobre a reatividade do centro metálico, tais como labilização da posição *trans*, estabilização de estados de oxidação mais baixos e aumento da solubilidade em solventes orgânicos^[26,29,33]. Por estas razões, complexos de rutênio contendo ligantes fosfínicos são amplamente usados no estudo de catálise de hidrogenação^[4,19,22,26,33,34], tendo uma crescente importância na área de catálise homogênea e em uma variedade de reações envolvidas nos processos catalíticos^[4,7,19,21-23].

1.3. Ligantes *o*-fenilênicos

Um crescente interesse no estudo de complexos metálicos que contêm ligantes *o*-fenilênicos vem sendo observado^[24,25], pois existe a possibilidade de interações eletrônicas entre o metal e essa classe de ligantes. O comportamento eletrônico desses complexos depende do grau de superposição entre os orbitais do metal e do ligante. Essa superposição, por sua vez, depende da energia e simetria dos orbitais envolvidos, já que os ligantes *o*-fenilênicos possuem orbitais $p\pi$ antiligantes vazios e um par de elétrons capaz de formar ligações σ fortes, sendo adequados à retrodoação. Por tanto, esses ligantes doam elétrons através da ligação σ e recebem elétrons do metal através dos orbitais $p\pi$ antiligantes vazios^[35].

Os ligantes 4-cloro-1,2-fenilenodiamina ($opda-Cl_{cat}$) e 3,3',4,4'-tetraaminobifenil ($tab_{cat,cat}$), benzenoditiol ($bzditiol_{cat}$) e 9,10-fenantrequinona ($fenant_q$) pertencem a uma classe de moléculas denominadas

ortobenzoquinonas e merecem atenção especial devido às suas estruturas, suas propriedades eletroquímicas e sua importância para sistemas biológicos^[36]. Classe essa que tem sido utilizada na química de coordenação do átomo do rutênio^[37,38,39,40], pois dependendo das condições reacionais, tais ligantes podem apresentar três estados de oxidação diferentes: a forma completamente reduzida, a parcialmente oxidada e a completamente oxidada, as quais, por analogia a molécula 1,2-dihidroxifenol, são denominadas de forma catecol (cat), semiquinona (sq) e quinona (q)^[24,41], respectivamente, conforme ilustrações da Figura 1 e 2.

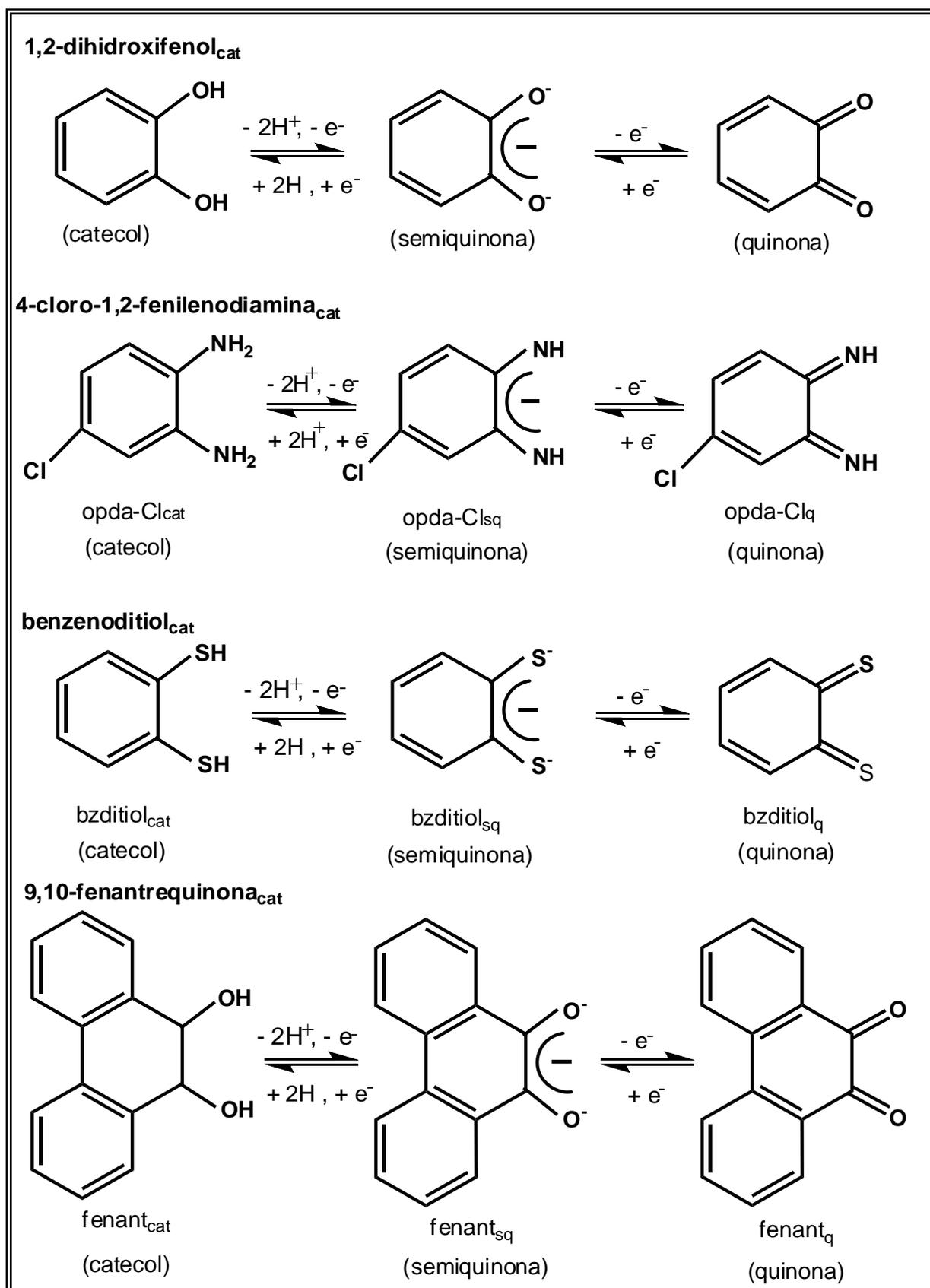


Figura 1. Possíveis estados de oxidação de moléculas da classe das ortobenzoquinonas.

Já para o ligante 3,3',4,4'-tetraaminobifenil ($\text{tab}_{\text{cat,cat}}$), se observa que cada metade da molécula pode apresentar três estados de oxidação^[9,18]. Este ligante, portanto, possui seis possíveis estados de oxidação: (cat,cat); (cat,sq); (cat,q); (sq,sq); (sq,q) e (q,q) sendo que a forma (sq,sq) é altamente instável por envolver radicais livres e, portanto, não é observado experimentalmente. Os estados de oxidação do ligante ($\text{tab}_{\text{cat,cat}}$) estão descritos na Figura 2.

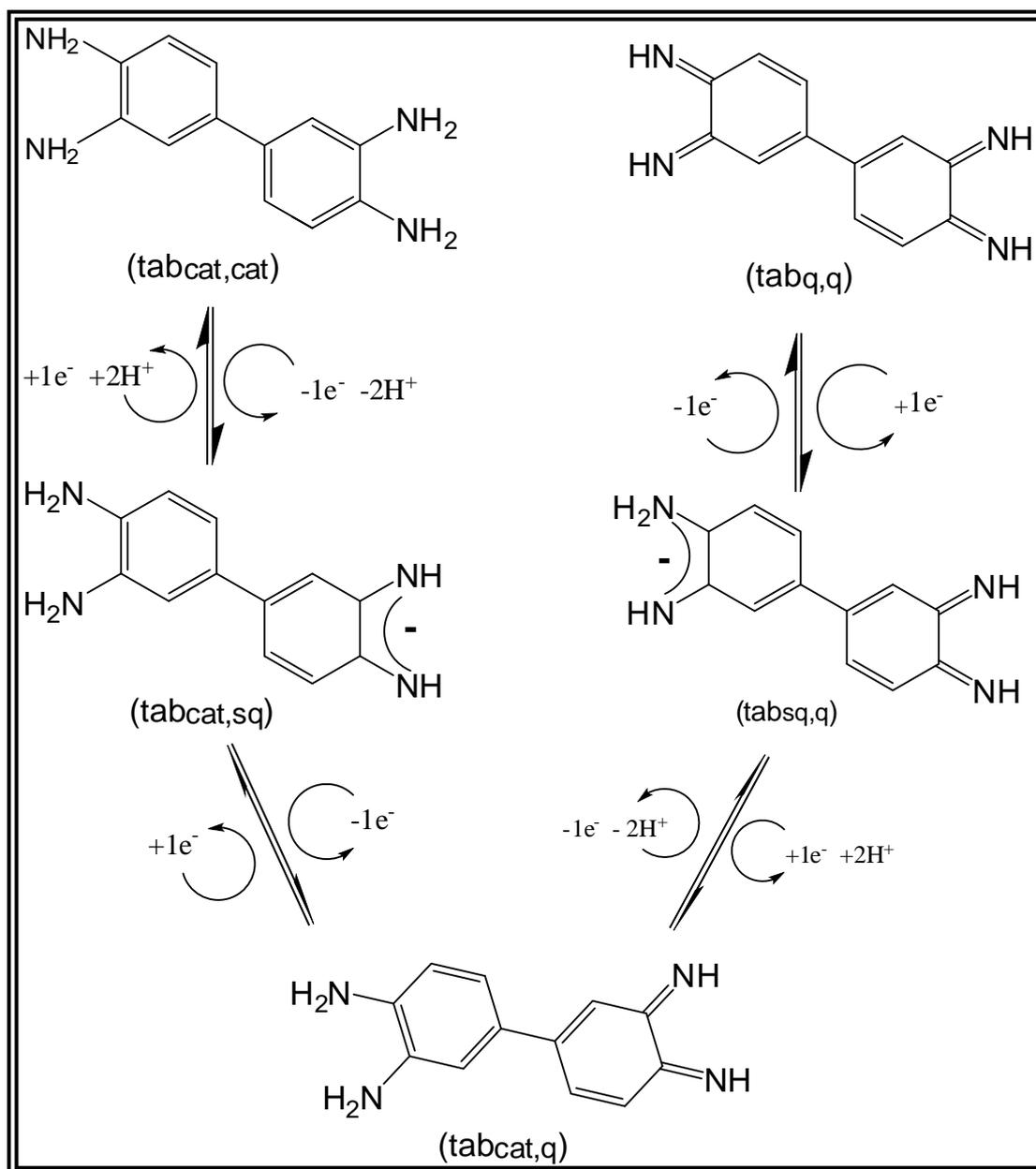


Figura 2. Estados de oxidação do ligante $\text{tab}_{\text{cat,cat}}$.

1.4. Aplicação de Complexos de Rutênio como Catalisadores

A pesquisa em catálise envolve diversas áreas, tais como: materiais, cinética química, organometálicos, química de coordenação, química de sólidos e de superfície, química supramolecular, modelagem e química teórica, nanotecnologia e biotecnologia dentre outras. A aplicação de complexos como catalisadores na indústria é bastante diversificada, podendo-se citar a síntese da amônia, oxidações seletivas, síntese do metanol, produção de olefinas, dentre outras. Nestes casos, os catalisadores são usados em reações de hidrogenação, desidrogenação, hidrogenólise, oxigenações, clivagem, isomerização, oligomerizações e oxiclorações^[42].

Muitos trabalhos têm demonstrado a aplicação de complexos de rutênio como uma espécie ativa na hidrogenação de duplas polares e não polares com visões acadêmicas e industriais^[43-45]. Como resultado, podem-se citar complexos de rutênio contendo hidrogênio na esfera de coordenação (mono e dihidreto), assim como dicloretos complexos contendo rutênio que são ativos e promotores de reações de hidrogenação^[43-51].

Um dos mais importantes mecanismos de hidrogenação de iminas e cetonas foi proposto por Noyori^[52,53]. Algumas importantes contribuições foram apresentadas por Morris^[43,54,55], usando complexos de rutênio contendo fosfinas e diaminas. Dentre várias proposições mecanística da atuação de complexos como catalisadores destacam-se para sistemas similares ativos na hidrogenação de duplas polares o mecanismo de hidrogenação que envolve a coordenação da cetona ao metal central, através da dissociação do cloreto^[43], como ilustrado na Figura 3.

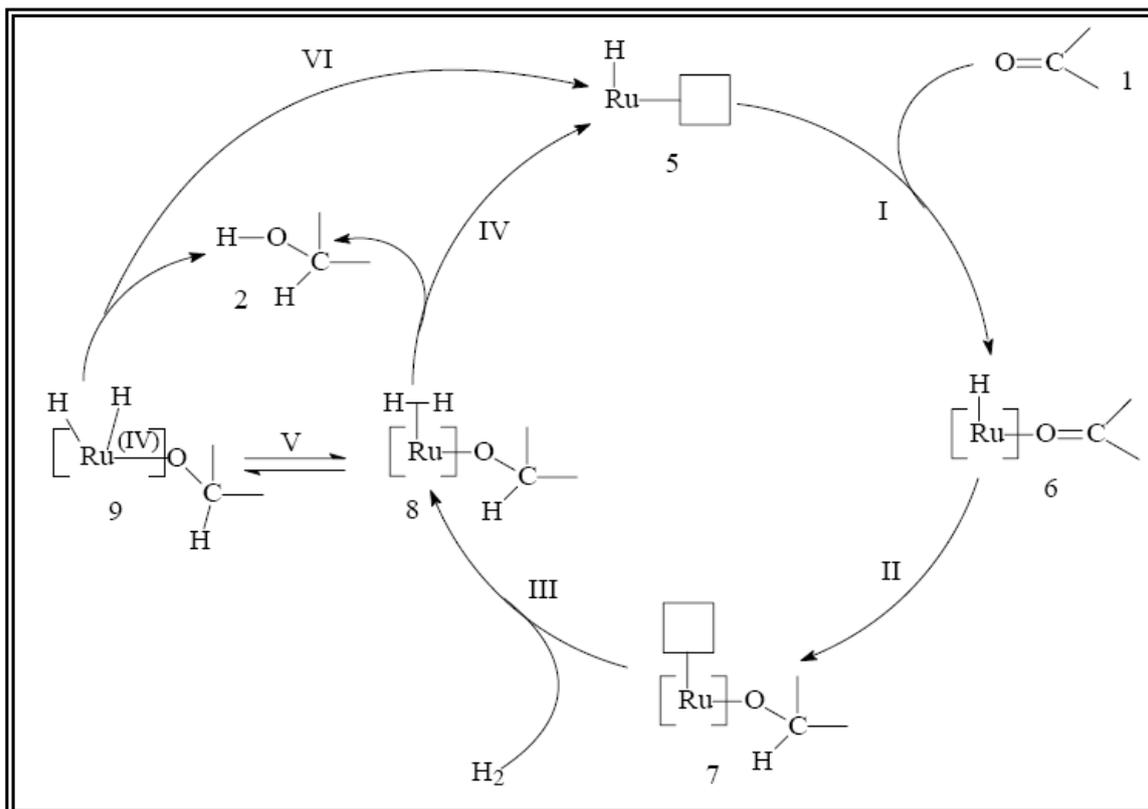


Figura 3. Esquema catalítico generalizado para a hidrogenação de duplas polares^[43].

O ciclo começa com a adição de um substrato (1) que se coordena na espécie 5, fornecendo o complexo intermediário 6 (etapa I). A espécie hidreto 5 é usualmente formada a partir do precursor catalítico no começo da reação e muitas vezes não é possível isolar o mesmo. A migração do hidreto (etapa II) fornece uma nova espécie insaturada de rutênio 7, que pode aceitar uma molécula de hidrogênio (etapa III) para gerar 8. A inserção do substrato (etapa I) e a migração do hidreto (etapa II) são usualmente muito rápidas e apenas o produto 7 pode ser observado em alguns casos. A partir da espécie 8, podem-se seguir dois caminhos: Por um lado, a coordenação do substrato fornece o produto 2 permitindo a regeneração da espécie catalítica 5 (etapa IV). Por outro lado, o dihidrogênio coordenado pode se adicionar oxidativamente no centro de Ru(II) promovendo uma espécie dihidreto rutênio (etapa V), seguido pela eliminação do produto 2 e regeneração da espécie catalítica 5. É importante observar que é praticamente impossível experimentalmente distinguir entre o caminho IV e o caminho V – VI^[43].

Outro mecanismo de hidrogenação que envolve o auxílio do ligante foi descrito por Morris^[43], no qual a espécie catalítica deve ter um ligante auxiliar coordenado, assistindo a transferência de hidrogênio para o substrato. Esse ligante auxiliar deve conter grupos NH ou OH, como ilustrado na Figura 4.

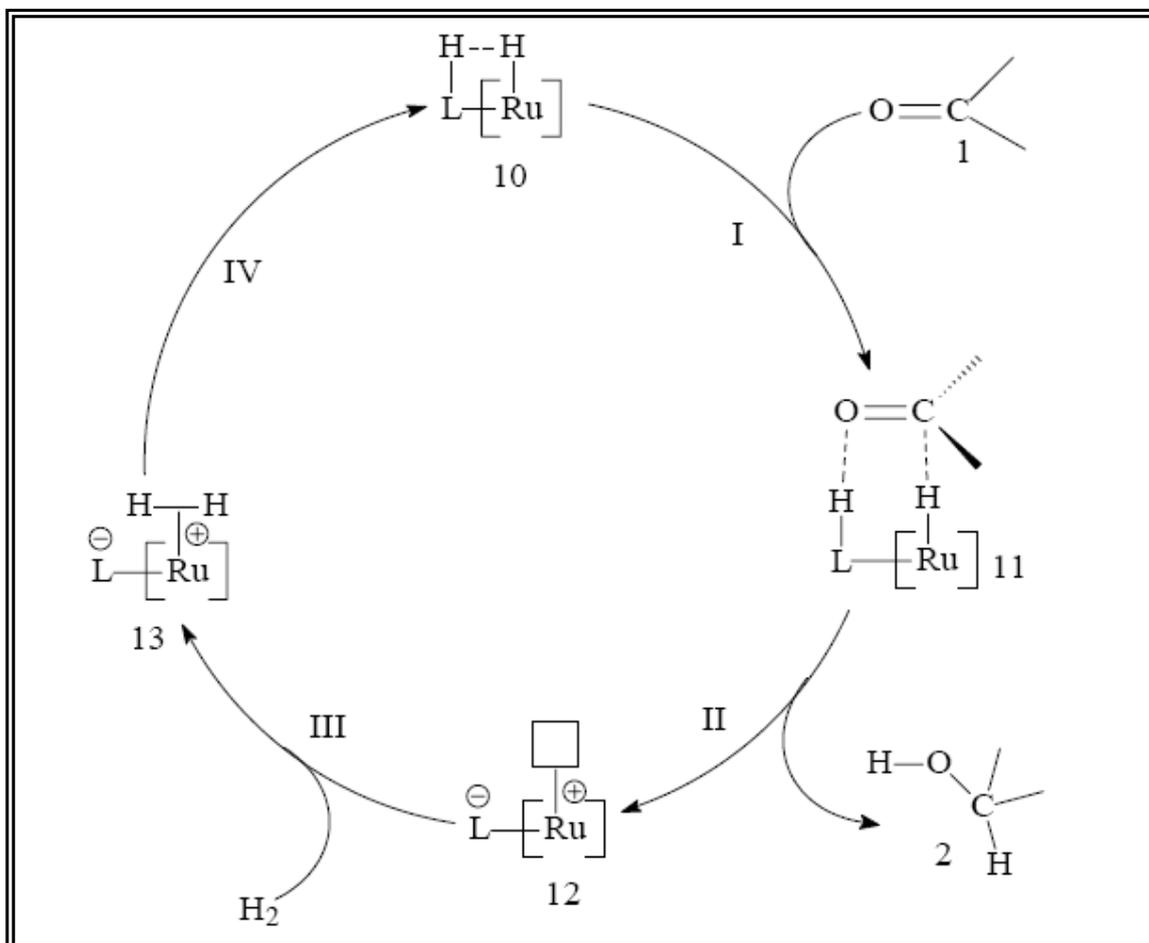


Figura 4. Esquema catalítico para a hidrogenação de duplas polares pelo mecanismo assistido por ligantes auxiliares^[43].

Este mecanismo envolve um hidreto coordenado na espécie catalítica de rutênio e um próton em um dos ligantes auxiliares para formar uma interação próton – hidreto (estrutura 10). O substrato 1 é “coordenado” através de uma interação entre a ligação polar do substrato e o próton e hidreto no complexo 11 (etapa I). Essa interação permite a transferência simultânea do hidreto e do próton (etapa II) produzindo o substrato hidrogenado 2 e o complexo de rutênio com um sítio de coordenação livre, espécie 12. Hidrogênio molecular pode se

coordenar neste sítio (etapa III) produzindo um complexo intermediário contendo dihidrogênio, ou o estado de transição 13. A clivagem heterolítica regenera a espécie catalítica 10 (etapa IV).

2. OBJETIVOS

É relevante, portanto, compreender a interação entre compostos de rutênio que contêm grupos fosfínicos com ligantes *o*-fenilênicos, particularmente para complexos que apresentam efeitos sinérgicos em relação à atividade catalítica entre o metal e os ligantes. Neste sentido, propõe-se o estudo de complexos fosfínicos de rutênio com os ligantes 4-cloro-1,2-fenilenodiamina ($opda-Cl_{cat}$), 3,3',4,4'-tetraaminobifenil ($tab_{cat,cat}$), benzenoditiol ($bzditiol_{cat}$) e 9,10-fenantrequinona ($fenant_q$).

O objetivo central é a síntese e caracterização de compostos formados a partir das reações dos complexos $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ e $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(PPh_3)]$, onde $dppb = 1,4$ -bis(difenilfosfina)butano e $PPh_3 =$ trifenilfosfina (cujas estruturas encontram-se ilustradas na Figura 5) com os ligantes *o*-fenilênicos: $opda-Cl_{cat}$, $tab_{cat,cat}$, $bzditiol_{cat}$ e $fenant_q$. Adicionalmente, será avaliada a atividade dos complexos sintetizados como catalisadores da reação de hidrogenação da molécula acetofenona.

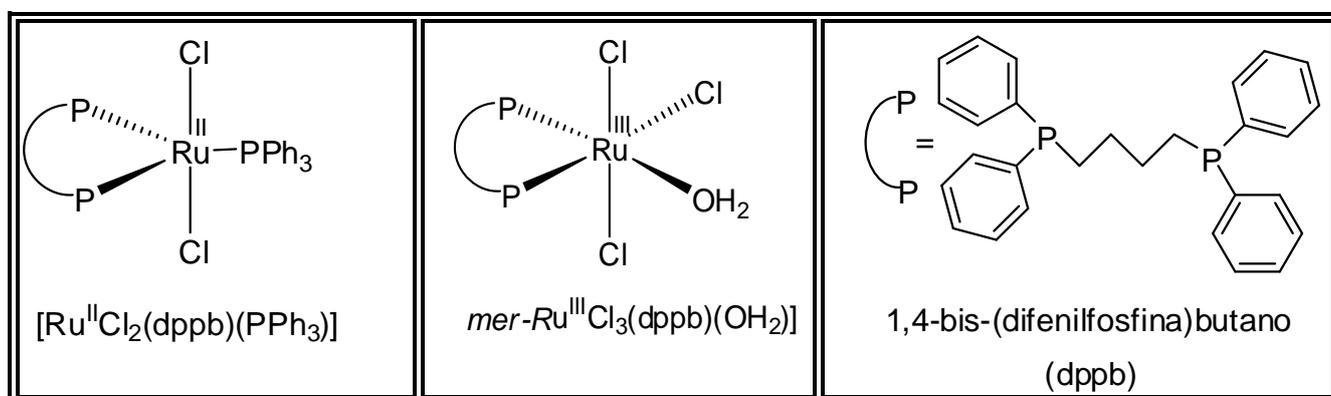


Figura 5. Estrutura dos complexos $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$, $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(PPh_3)]$ e $dppb$.

Especificamente, os objetivos deste trabalho foram divididos nas seguintes etapas:

1. Síntese e caracterização de complexos fosfínicos com ligantes *o*-fenilênicos ($opda-Cl_{cat}$, $tab_{cat,cat}$, $bzditiol_{cat}$ e $fenant_q$), utilizando como precursores os complexos $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ e $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(PPh_3)]$.
2. Utilização de diferentes rotas sintéticas a fim de avaliar a influência de fatores como: temperatura, tempo de reação, atmosfera do meio reacional e mudanças nas relações estequiométricas.
3. Estudo da atividade catalítica dos complexos formados como catalisadores da reação de hidrogenação da acetofenona.
4. Proposição mecanística utilizando o precursor $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ e ligantes *o*-fenilênicos nas formas reduzidas.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Soluções

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.

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^[56]. Metanol procedente da Merck foi utilizado sem prévia purificação.

Solução de Cr^{2+}

A solução contendo íons Cr^{2+} utilizada no frasco lavador do sistema de argônio foi obtida pela redução do Cr^{3+} de uma solução 0,3 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.

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.

Perclorato de tetrabutilamônio

Perclorato de tetrabutilamônio ($(C_4H_9)_4N^+(ClO_4)^-$ (PTBA), de procedência Fluka, foi utilizado como eletrólito suporte nos experimentos eletroquímicos.

Os ligantes

Os ligantes trifenilfosfina (PPh_3), 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb), 4-cloro-1,2-fenilenodiamina ($opda-Cl_{cat}$), 3,3',4,4'-tetraaminobifenil ($tab_{cat,cat}$), benzenoditiol ($bzditiol_{cat}$) e 9,10-fenantrequinona ($fenant_q$) de procedência Aldrich, foram utilizados sem qualquer purificação prévia.

Tricloreto de Rutênio

O composto $RuCl_3 \cdot 3(H_2O)$, de procedência Aldrich, foi utilizado nas sínteses dos precursores.

3.2. Síntese dos Precursores

Os complexos precursores $[Ru^{II}Cl_2(PPh_3)_3]^{[57]}$, $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(PPh_3)]^{[58]}$, e $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]^{[59]}$ foram preparados de acordo com procedimento descrito na literatura.

3.3. Instrumentação e Técnicas Experimentais

3.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Os experimentos de ressonância magnética nuclear foram obtidos a fim de determinar as estruturas dos completos sintetizados. Algumas amostras foram analisadas em um espectrômetro BRUKER DRX 500, a 500 MHz. Na obtenção dos espectros de fósforo utilizou-se clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente. Os deslocamentos químicos foram determinados em relação ao composto H_3PO_4 (85%, padrão do equipamento), tais medidas foram realizadas no Centro Nordeste de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREM/UFC), sob a coordenação do Prof. Dr. Edilberto Nascimento Rocha, a quem agradeço pela disponibilidade.

Algumas amostras foram analisadas em um espectrômetro EFT-60, Varian Anaspect, a 60 MHz. Na obtenção dos espectros de fósforo utilizou-se clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente.

3.3.2. Difração de raios X^[60-65]

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 o cristal, as dimensões da célula unitária e a orientação do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica, foram determinadas a partir das reflexões medidas^[60-65]. As estruturas foram resolvidas pelo Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Campus de São Carlos. Os principais parâmetros cristalográficos encontram-se na Tabela 1.

A coleta de dados foi realizada usando o programa *COLLECT*^[61]. A integração e escala das reflexões foram efetuadas com o sistema de programas *HKL Denzo – Scalepack*^[62]. As correções de absorção foram efetuadas usando-se o método “multi-scan”^[60]. As estruturas foram resolvidas com o programa *SHELXS-97*^[63] por métodos diretos. Os modelos foram refinados pelo método dos mínimos quadrados por meio do programa *SHELXL-97*^[64]. Todos os átomos de hidrogênio foram posicionados estereoquimicamente e refinados com um modelo rígido^[65].

Tabela 1. Dados cristalográficos, parâmetros de raio X e resultados de refinamento da estrutura do complexo cis-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)]^[60-65].

Fórmula empírica	C ₃₄ H ₃₃ N ₂ OP ₂ Cl ₃ Ru
Fórmula química	[Ru(C ₃₄ H ₃₁ N ₂ P ₂ Cl ₃)].H ₂ O
Massa molar	754.98
Temperatura	100(2) K
Comprimento	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c
Unidade e dimensões da célula unitária	$a = 35.683(2) \text{ \AA} // b = 9.6362(7) \text{ \AA}$ $c = 20.8657(11) \text{ \AA}$
Volume	7131.3(8) Å ³
Célula Unitária, Z	8
Densidade (calculada)	1.479 Mg/m ³
Coeficiente de absorção	0.791 mm ⁻¹
F(000)	3256
Dimensões do cristal	0.29 x 0.07 x 0.02 mm ³
Limites de θ para col. de dados	2.96 to 25.71°
Razão de h, k, l	$-43 \leq h \leq 43, -9 \leq k \leq 11, -25 \leq l \leq 25$
Reflexões coletadas	18016
Reflexões independentes	6734 [R(int) = 0.1560]
Correlação de absorção ^[63]	Gaussian
Máx. e mín. de transmissão	0.980 e 0.854
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F ^[61]
Computação	COLLECT ^[61] , HKL Denzo and Scalepack ^[62] SHELXS-97 ^[63] , SHELXL-97 ^[64]
Índice Final R [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0667, wR2 = 0.1556
Índice R	R1 = 0.1438, wR2 = 0.1931

3.3.3. Espectroscopia Eletrônica nas Regiões do Ultravioleta e Visível

Os espectros eletrônicos dos complexos sintetizados foram obtidos a fim de se atribuir a capacidade de interação “ π -back-bonding” dos complexos, através da análise das bandas de transferência de carga. Os espectros 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.

3.3.4. Medidas Eletroquímicas

A diferença entre os potenciais de pico anódico (E_a) e catódico (E_c), $\Delta E_p = E_a - E_c$, o potencial formal de meia onda, $E_{1/2} = (E_a + E_c)/2$, a razão entre as correntes de pico anódica (i_a) e catódica (i_c), $|i_a/i_c|$, e a dependência de i_c com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial (i_c vs $v^{1/2}$), descritos^[66] como parâmetros de reversibilidade de sistemas redox, foram determinados por voltametria cíclica. Estas medidas foram obtidas em um sistema eletroquímico da *Bioanalytical System - BASI* modelo Epsilon, a temperatura ambiente em solução de diclorometano contendo perclorato de tetrabutylamônio (PTBA) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: prata cloreto de prata como eletrodo de referência, platina como eletrodo auxiliar e carbono vítreo de trabalho. O eletrodo de referência foi preparado a partir da imersão de um fio de prata recoberto com sal de cloreto de prata (AgCl) em diclorometano contendo perclorato de tetrabutylamônio. O potencial formal de meia onda para o sistema ferroceno ($\text{Fc}^{0/+}$) foi observado em $0,351 \text{ V}$ vs ENH. A fim de fazer correlações com dados à literatura, os valores foram convertidos ao eletrodo normal de hidrogênio, ENH, tomando-se por base o valor de referência de $0,734 \text{ V}$ vs ENH^[67], a 25°C . Desta forma, aos experimentos obtidos somou-se a diferença entre o valor experimental de ($0,351$) e o valor de referência de ($0,734$), $0,383 \text{ V}$. O eletrodo de trabalho, antes das varreduras de potencial, era submetido a

um processo de polimento com alumina até obtenção de uma superfície macroscopicamente especular.

3.3.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos a partir de amostras dispersas em partilhas de brometo de potássio (KBr), utilizando-se um espectrômetro modelo FTLA 2000 - ABB, com janela espectral de 400 a 4000 cm^{-1} .

3.3.6. Cromatografia Gasosa Acoplada a um Espectrômetro de Massa (CG-MS)

As análises cromatográficas foram realizadas em um equipamento Shimadzu, modelo CGMS-QP2010 acoplado a uma interfase gráfica, software Shimadzu GC-MS-Glass. Foi utilizada uma coluna capilar de fase apolar (DB5) de composta de 5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano de procedência Supelco, com inserção direta das amostras (faixa de concentração: $7,56 \times 10^{-5}$ - $8,60 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) solubilizadas em isopropanol.

3.3.7. Experimento Cinético (Stopped-Flow)

Os espectros foram obtidos em um equipamento Photophysics, stopped-flow modelo SX20. As amostras foram analisadas em soluções de metanol, devido a limitações do equipamento.

3.4. Síntese dos complexos do tipo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{X})]$ ^[17-20,68]

Os complexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_{\text{cat}})]$, *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_{\text{q}})]$, *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{q,cat}})]$, *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{q,cat}})]$, *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{Bzditiol}_{\text{cat}})]$ e *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{fenant}_{\text{q}})]$, foram sintetizados de acordo com procedimentos descritos na literatura^[17-20,68] para compostos similares, com algumas modificações, tais como: tempo de reação, variação de temperatura e atmosfera do meio reacional.

3.4.1. Complexos do tipo *cis/trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl})]$

Os complexos foram obtidos por rotas distintas como descrito a seguir.

Rota 1: (Complexo precursor: mer- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$)

Etapas 1

0,31mmol (200 mg) do complexo *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ foram dissolvidos em metanol previamente deaerado. Após a completa dissolução, adicionou-se ao meio reacional uma quantidade equimolar do ligante *opda-Cl*_{cat} (44,2 mg). Imediatamente a solução passou de vermelha escura para violeta. A mistura reacional foi agitada por 24 horas na ausência de luz e sob atmosfera de argônio. Em seguida, foi concentrada por rotoevaporação a aproximadamente 1 mL. Para promover a precipitação, adicionou-se éter etílico gelado. O sólido resultante foi coletado, lavado com éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. O material isolado apresentou um rendimento de 78%, constituído, todavia, de uma mistura de compostos, conforme sugerido pelo espectro de RMN ³¹P{¹H} (Figura 6).

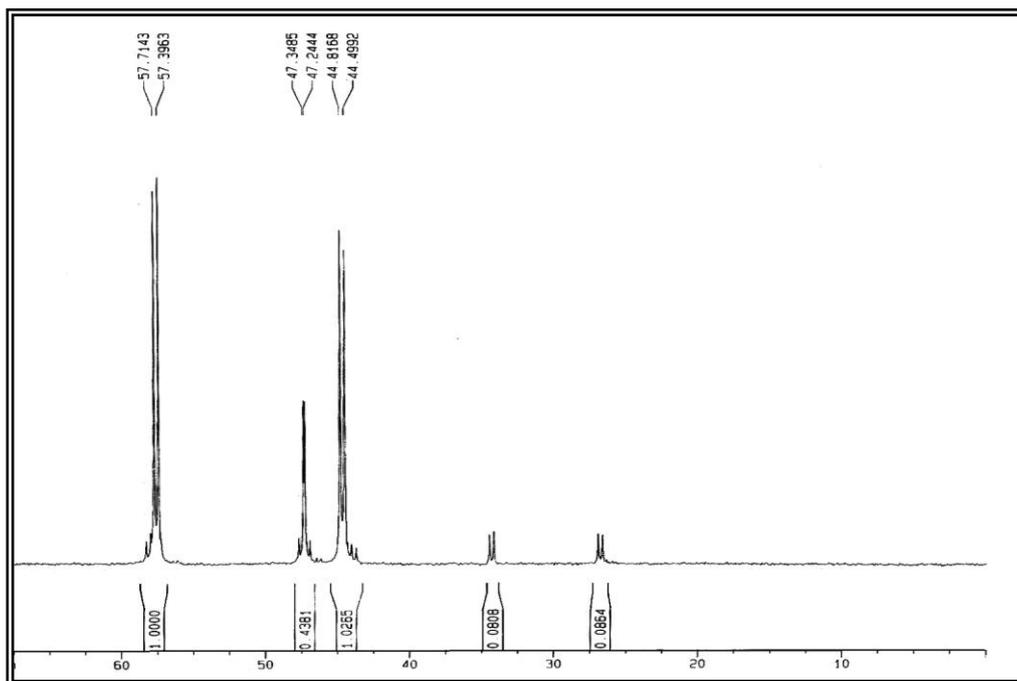


Figura 6. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto obtido da reação entre o ligante $\text{opda-Cl}_{\text{cat}}$ e o complexo $\text{mer-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$, em CDCl_3 .

Etapa 2: A mistura obtida foi dividida em duas partes (*a* e *b*) as quais foram distintamente tratadas.

Parte (a):

80 mg da mistura obtida foram dissolvidas em diclorometano e colocadas sob refluxo durante 72 horas na presença de luz e sob vigorosa agitação. Em seguida, foi concentrada a aproximadamente 1 mL. Para promover a precipitação, adicionou-se éter etílico gelado. O sólido resultante foi coletado, lavado com éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. Obteve-se, assim, um composto puro de acordo com o espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ilustrado na Figura 7 (Rendimento = 65%).

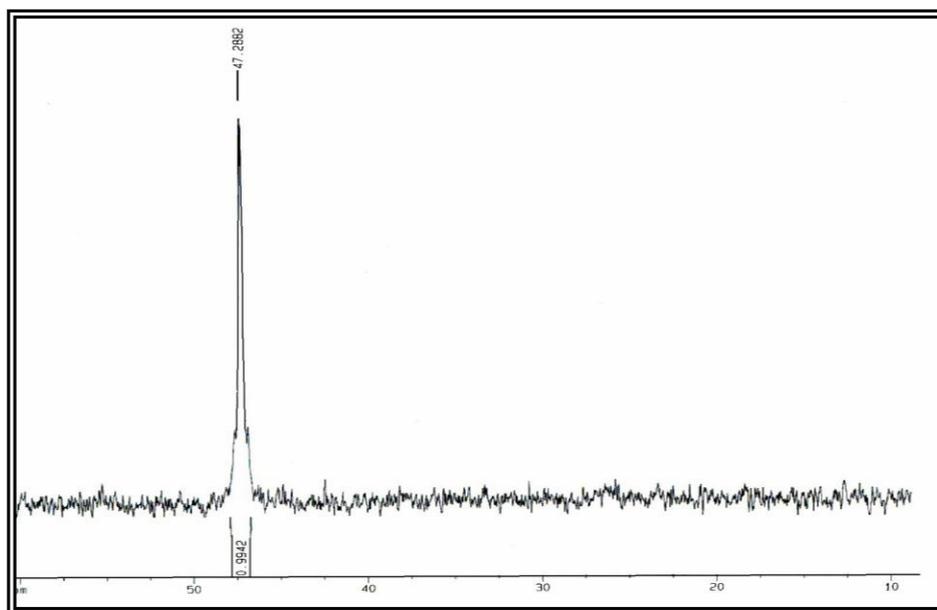


Figura 7. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_{\text{cat}})]$, em CDCl_3 .

Parte (b): 80 mg da mistura de complexos descrita anteriormente foram dissolvidas em clorofórmio em um tubo de ensaio na presença de luz com agitação e sem aquecimento. Após 24 horas rotoevaporou-se a solução para aproximadamente 1 mL. Para promover a precipitação, adicionou-se éter etílico gelado. O sólido resultante foi coletado, lavado com éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtido e ilustrado na Figura 8, indica o isolamento de um composto puro.

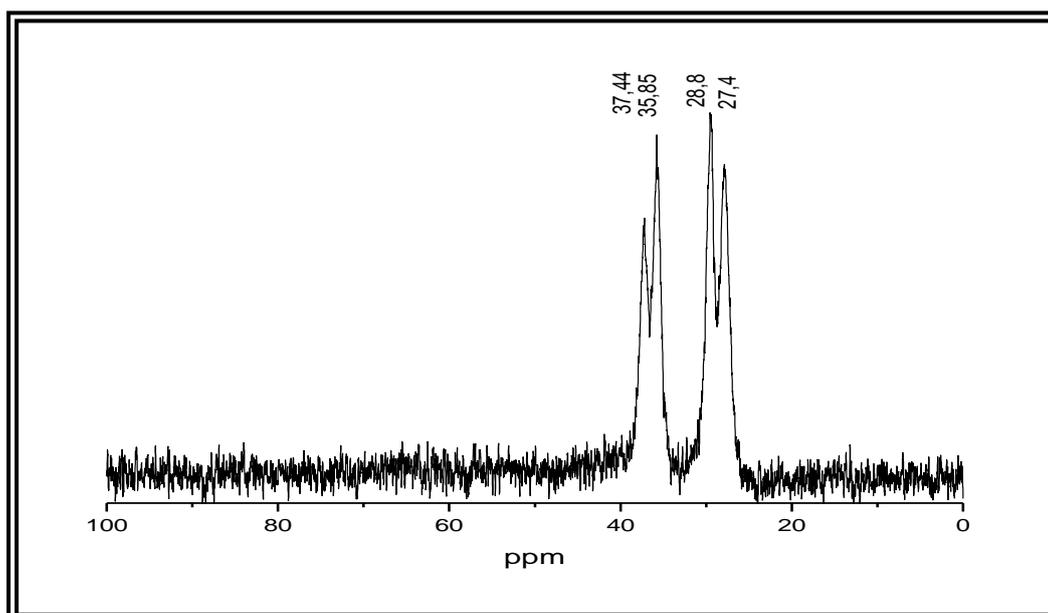


Figura 8. Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_q)]$, em CDCl_3 .

Rota 2: (Complexo precursor: [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)])

A fim de se determinar o mecanismo de redução do átomo de rutênio utilizou-se, para a síntese do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], um complexo precursor com o centro metálico já reduzido, o complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)].

0,16 mmol do ligante (opda-Cl_{cat}) foram adicionados a uma solução contendo uma quantidade equimolar do complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] em diclorometano 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 por rotoevaporação 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. O espectro de RMN ³¹P{¹H} obtido e ilustrado na Figura 9, indica o isolamento de um composto puro. Esta síntese apresentou um rendimento de 81%.

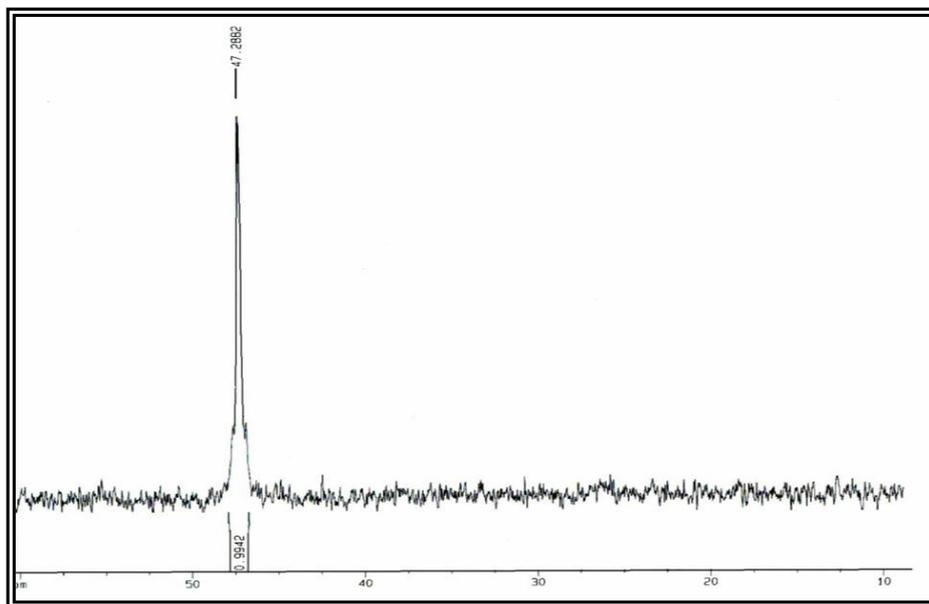


Figura 9. Espectro de RMN ³¹P{¹H} do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], em CDCl₃.

3.4.2. Complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})]

0,15 mmol do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] foram dissolvidos em tolueno previamente deaerado. Após a completa dissolução adicionou-se ao meio reacional uma quantidade equimolar do ligante tab_{cat,cat}. A reação permaneceu sob vigorosa agitação na presença de luz e temperatura ambiente por 8 horas. Em seguida, foi concentrada por rotoevaporação a aproximadamente 1 mL. Para promover a precipitação, adicionou-se éter etílico gelado. O sólido resultante foi coletado, lavado com éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida. O espectro de RMN ³¹P{¹H} obtido encontra-se ilustrado na Figura 10 e indica o isolamento de um composto puro, com um rendimento de 88%.

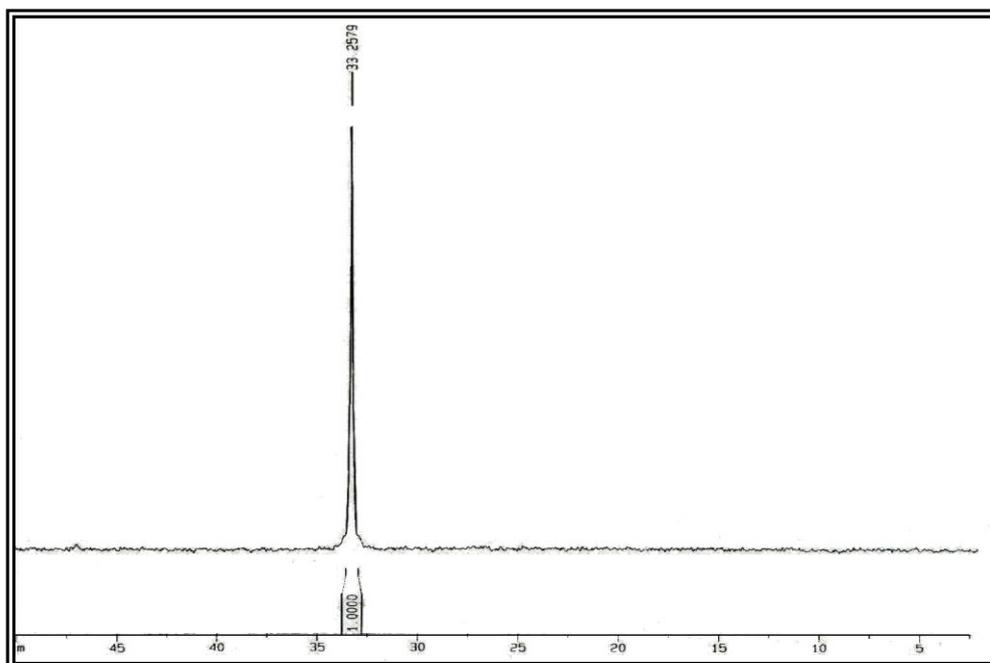


Figura 10. Espectro de RMN ³¹P{¹H} complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], em CDCl₃.

3.4.3. Síntese do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})]

0,15 mmols do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] foram dissolvidos em tolueno. Após a completa dissolução adicionou-se ao meio reacional uma quantidade equimolar do ligante tab_{cat,cat}. A reação permaneceu sob refluxo, vigorosa agitação e na presença de luz por 48 horas. Em seguida, foi concentrada por rotoevaporação a aproximadamente 1 mL. Para promover a precipitação, adicionou-se éter etílico gelado. O sólido resultante foi coletado, lavado com éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida, com um rendimento de 88%. A Figura 11 ilustra o espectro de RMN ³¹P{¹H} do material isolado.

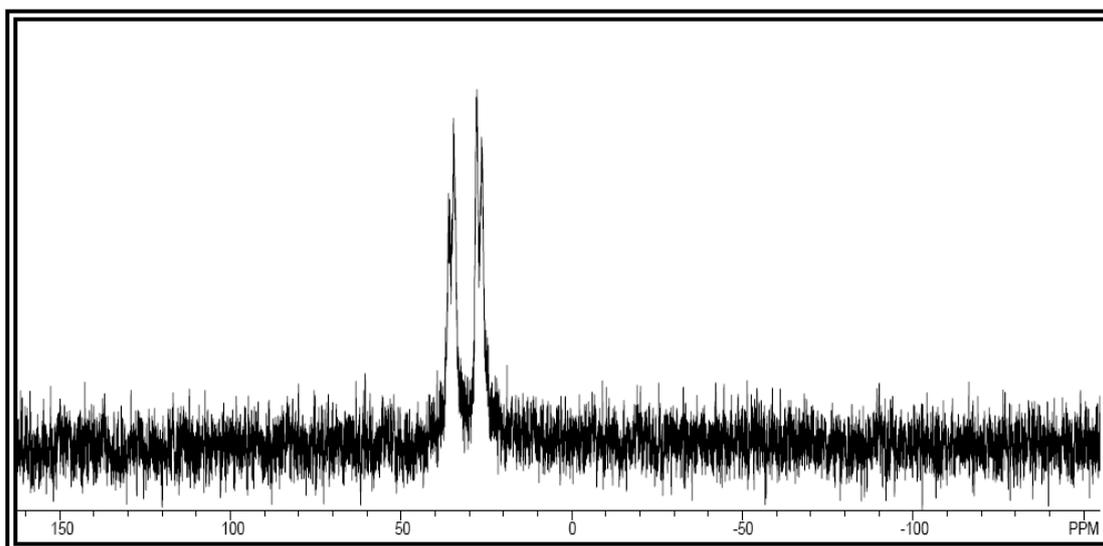


Figura 11. Espectro de RMN ³¹P{¹H} do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], em CDCl₃.

3.4.4. Síntese do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{cat,cat})]

A fim de se determinar o mecanismo de redução de átomo de rutênio utilizou-se, para a síntese do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{cat,cat})], um complexo precursor com o centro metálico já reduzido, o complexo [Ru^ICl₂(dppb)(PPh₃)].

0,16 mmol do ligante (tab_{cat,cat}) foram adicionadas a uma solução contendo uma quantidade equimolar do complexo [Ru^ICl₂(dppb)(PPh₃)] em tolueno 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 por rotoevaporação 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. O espectro de RMN ³¹P{¹H} obtido e ilustrado na Figura 12 indica o isolamento de um composto puro. Esta síntese apresentou um rendimento de 87%.

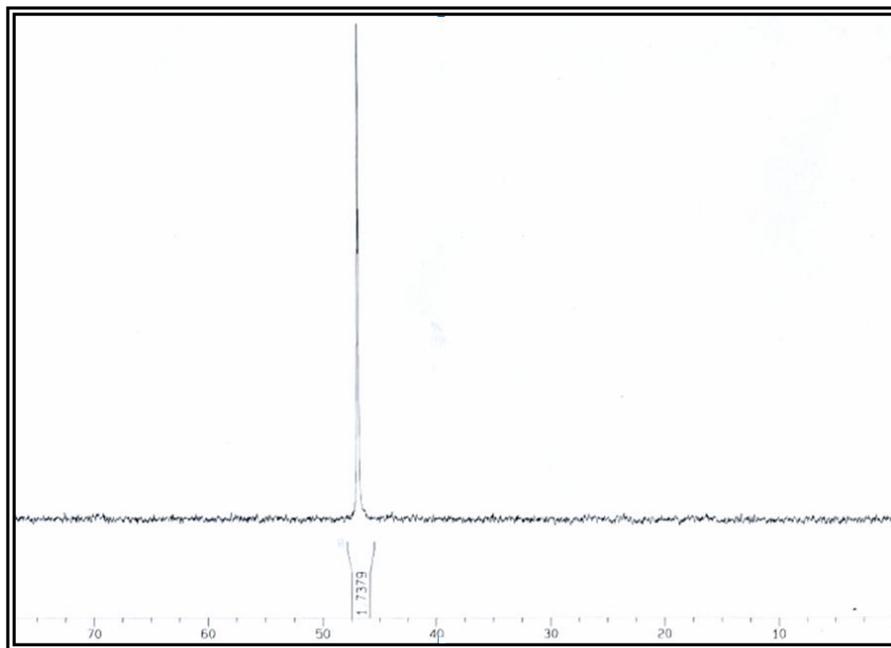


Figura 12. Espectro de RMN ³¹P{¹H} complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{cat,cat})], em CDCl₃.

3.4.5. Síntese do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzdtiol_{cat})]

0,15 mmols do complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] foram dissolvidas em diclorometano. Após a completa dissolução adicionou-se ao meio reacional uma quantidade equimolar do ligante bzdtiol_{cat}. A reação permaneceu sob vigorosa agitação e na ausência de luz por 1 hora. Em seguida, foi concentrada por rotoevaporação a aproximadamente 1 mL. Para promover a precipitação, adicionou-se éter etílico gelado. O sólido resultante foi coletado, lavado com éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida, com um rendimento de 76%. A Figura 13 ilustra o espectro de RMN ³¹P{¹H} do material isolado.

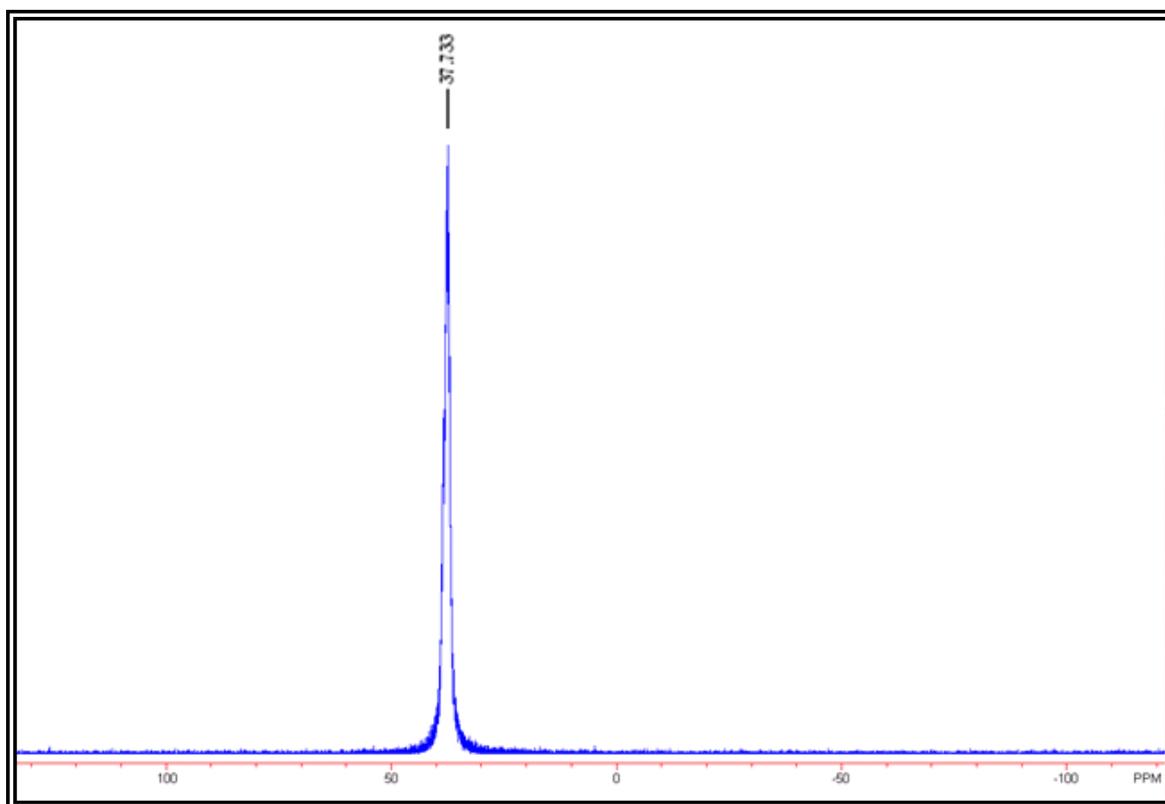


Figura 13. Estrutura do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzdtiol_{cat})], em CDCl₃.

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

0,15 mmols do complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] foram dissolvidas em diclorometano. Após a completa dissolução adicionou-se ao meio reacional uma quantidade equimolar do ligante fenant_q. A reação permaneceu sob vigorosa agitação e na ausência de luz por 1 hora. Em seguida, foi concentrada por rotoevaporação a aproximadamente 1 mL. Para promover a precipitação, adicionou-se éter etílico gelado. O sólido resultante foi coletado, lavado com éter etílico e seco em dessecador sob pressão reduzida, com um rendimento de 67%. A Figura 14 ilustra o espectro de RMN ³¹P{¹H} do material isolado.

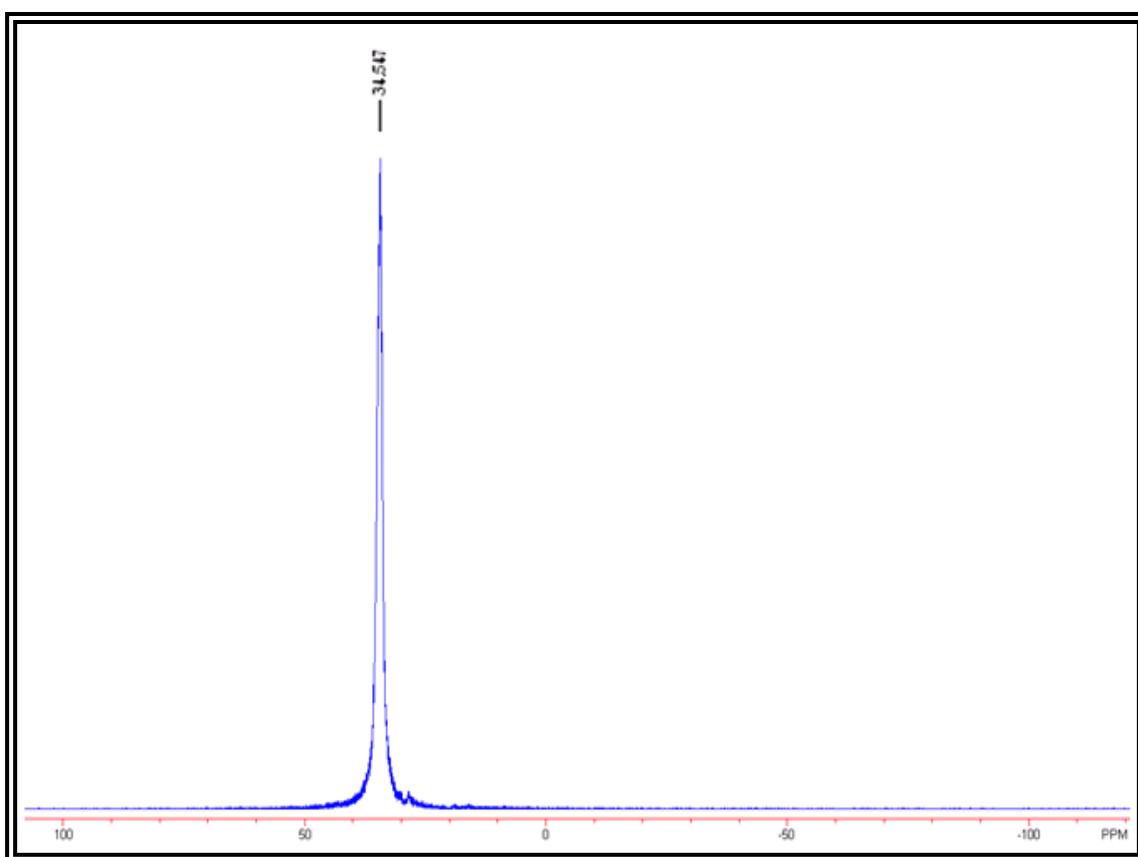


Figura 14. Espectro de RMN ³¹P{¹H} do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)], em CDCl₃.

3.5. Metodologia dos Experimentos Catalíticos

3.5.1. Sistema Utilizando a molécula de Acetofenona (C₈H₈O)

A fim de verificar a atividade catalítica dos complexos sintetizados realizou-se experimentos catalíticos utilizando a molécula de acetofenona. Esta molécula foi escolhida como padrão por se tratar de um sistema bastante conhecido na literatura^[19,23]. A reação em estudo trata da hidrogenação da molécula de acetofenona ao álcool feniletanol, ou seja, uma reação de redução do substrato acetofenona, como ilustrado na Figura 15.

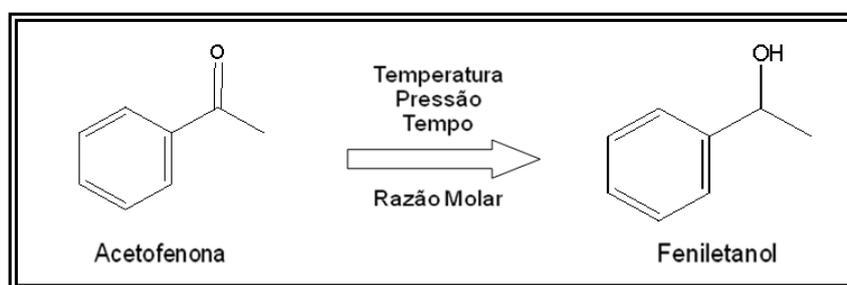


Figura 15. Reação de hidrogenação da molécula de acetofenona.

Em um frasco schlenk foram adicionados os complexos sintetizados (10 μmol) em 4 mL de isopropanol. Em seguida adicionou-se 1 mL de hidróxido de potássio (KOH, 0,02 mol L⁻¹) e, por fim, acetofenona (85,6 μmol , 10 μL), estabelecendo-se uma proporção catalisador/base/substrato na razão de 1:2:8,56. O frasco foi, então, evacuado e preenchido com argônio (três vezes). Posteriormente, o argônio foi removido e adicionou-se hidrogênio por três vezes, fazendo-se a purga. Em seguida, adicionou-se hidrogênio (1 atm) e o frasco schlenk foi aquecido a 80°C por 3 horas. Após 3 horas de reação, a mistura foi separada por centrifugação. A conversão da molécula de acetofenona (C₈H₈O) para feniletanol (C₈H₁₀O) foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa, utilizando a molécula 2-feniletanol (C₈H₁₀O, 12,2 μL , C_{PI} = 1,02x10⁻³ mol L) como padrão interno.

As temperaturas de eluição dos componentes analisados encontram-se sumarizadas na Tabela 2 e as especificações encontram-se descritas na Tabela 3.

Tabela 2. Rampa de temperatura utilizada para eluição dos componentes.

Sistema Catalítico	Rampa
<i>Acetofenona // Feniletanol // 2-Feniletanol (PI)</i>	90°C – 0 min 10°C/min – 129,9°C – 2 min

Tabela 3. Especificações técnicas do CG-MS.

Componentes	Descrição	Especificação
Coluna	Modelo	DB-5 (apolar) 95% dimetilpolisiloxano e 5% fenil
	Comprimento	20,0 m
	Diâmetro	0.18 mm
	Espessura da fase líquida	0.40 µm
Injetor	Modo split	-----
Fluxo	Modo de controle do fluxo	Velocidade linear
	Pressão	80,1 KPa
	Fluxo total	24,0 mL/min
	Fluxo da coluna	0,45 mL/min
	Velocidade linear	30,5 cm/sec
	Fluxo de purga	3,0 mL/min
Temperatura	Injetor	280 °C
	Detector	230 °C
	Temperatura inicial	90 °C
Detector	Temperatura da fonte de íons	230 °C
	Temperatura da interface	300 °C
	Tempo de corte do solvente	3 min
	Modo	scan
	Relação massa/carga (m/z) inicial	18
	Relação massa/carga (m/z) final	800

3.5.2. Metodologia para a utilização de Padrão Interno

O procedimento envolve a análise de uma amostra em que não se conhece a quantidade específica de cada componente. Conhece-se apenas uma quantidade pré-determinada de padrão interno. A metodologia exige, entretanto, que a área do pico seja proporcional a quantidade do componente eluído, ou seja, que exista uma relação linear entre a concentração e a área do pico. Para testar a linearidade de resposta do detector cromatográfico, preparou-se cinco soluções de concentrações conhecidas, na faixa de interesse dos experimentos catalíticos ($7,56 \times 10^{-5}$ - $8,60 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), para eventuais cálculos de conversão. Escolheu-se a substância 2-feniletanol (C₈H₁₀O, 12,2 µL, C_{PI} = $1,02 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) como padrão interno por ser uma molécula pouco reativa, totalmente solúvel no meio reacional e apresentar similaridade estrutural. Manteve-se a concentração do padrão interno em $1,48 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ (10 µL) em todas as soluções padrões e as injeções foram realizadas em triplicata. A linearidade de resposta foi obtida grafando-se os dados de área versus concentração, onde a área real (A_r) das amostras injetadas é dada por:

$$A_{\text{real}} = A_{\text{acetofenona}} / A_{\text{PI}}$$

onde:

A_{real} = Área experimentalmente obtida pela injeção das amostras de concentração conhecida de acetofenona.

A_{acetofenona} = Área do pico referente à molécula acetofenona em cada injeção das amostras de concentração conhecida de acetofenona.

A_{PI} = Área do pico referente ao padrão interno (2-feniletanol).

Assim, pede-se plotar uma curva de calibração, utilizando o substrato (acetofenona) com os valores de A_{real} versus concentração de acetofenona

($C_{\text{acetofenona}}$), cujos valores estão descritos na Tabela 4 e no gráfico apresentado na Figura 16.

Tabela 4. Valores obtidos na construção da curva de calibração.

Curva de Calibração	
A_{real} ($A_{\text{acetofenona}} / A_{\text{P.I.}}$)	$C_{\text{acetofenona}}$ (mol L^{-1})
7,943	$8,60 \times 10^{-3}$
7,697	$7,70 \times 10^{-3}$
6,470	$6,90 \times 10^{-3}$
5,656	$6,00 \times 10^{-3}$
5,070	$5,20 \times 10^{-3}$
4,136	$4,30 \times 10^{-3}$
3,262	$3,50 \times 10^{-3}$
2,522	$2,60 \times 10^{-3}$
1,775	$1,80 \times 10^{-3}$
0,976	$9,59 \times 10^{-4}$
0,627	$5,96 \times 10^{-4}$
0,452	$4,28 \times 10^{-4}$
0,104	$8,56 \times 10^{-5}$

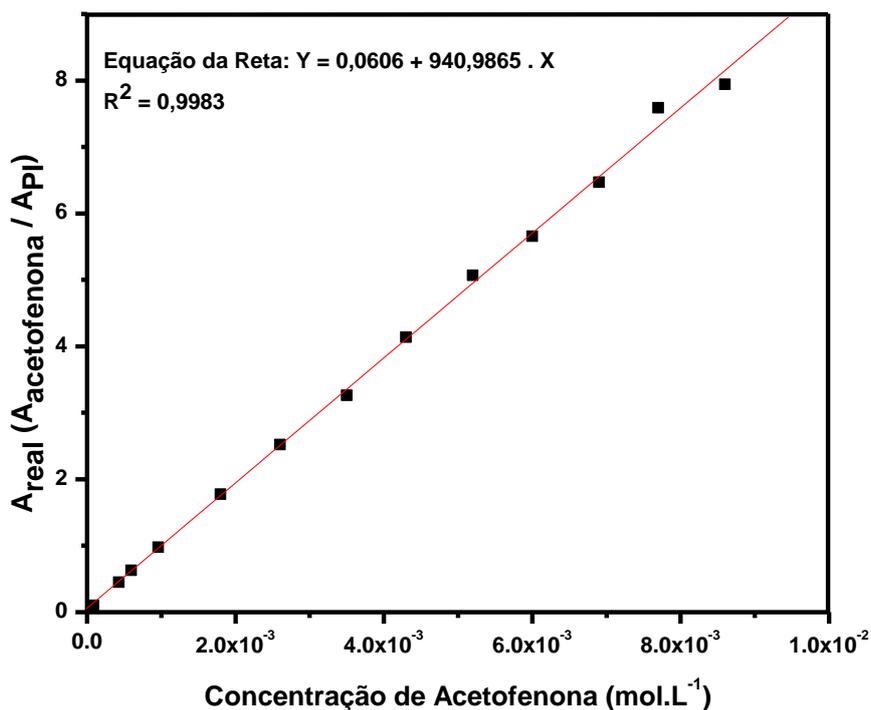


Figura 16. Curva de calibração para a molécula de acetofenona na faixa de concentração de $8,60 \times 10^{-3}$ e $8,56 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

A partir da construção da curva de calibração pode-se verificar que as amostras analisadas apresentam resposta linear ao detector nesta faixa de concentração.

3.6. Metodologia dos Experimentos Cinéticos (Stopped-Flow)

A fim de colaborar com a elucidação do mecanismo de reação sugerido por Moreira *et al.*^[68] para a reação do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante *o*-fenilenodiamina (opda) e visando a confirmação da formação dos intermediários realizou-se experimentos utilizando a técnica de stopped-flow.

Foram preparadas varias soluções de concentração conhecida do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] ($5,25 \times 10^{-4}$ a $2,28 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e uma solução de concentração conhecida do ligante opda-Cl ($1,22 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) que foi mantida constante durante a realização do experimento. Todas as amostras foram analisadas em soluções de metanol, devido a limitações do equipamento, que não permite a utilização de solventes que possam degradar o material orgânico polimérico interno. Dessa forma pode-se realizar experimentos cinéticos analisando a razão ligante / complexo nos tempos de 0,1 e 1000s, obtendo-se assim as curvas cinéticas de decaimento e surgimento nos respectivos tempos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ressonância Magnética Nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ é uma poderosa ferramenta para a caracterização de complexos fosfínicos^[19,20,68-77]. O arranjo estereoquímico 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.

Complexos com ligantes bifosfínicos apresentam, normalmente, dois isômeros geométricos (Figura 17) caracterizados por apresentarem os átomos de cloro em posição *trans* (a) ou *cis* (b). Com a técnica de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ é possível distinguir facilmente os isômeros. A estrutura (a) apresenta os átomos de fósforos equivalentes, sendo, geralmente, a mais estável cineticamente e por isso obtida em menor tempo de reação. A estrutura (b), por sua vez, é normalmente a mais estável do ponto de vista termodinâmico. A isomerização do complexo *trans* para a forma *cis*, normalmente observada sob a incidência de luz em solução (reação fotoquímica) ou sob ação da temperatura (reação térmica), pode ser facilmente acompanhada por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ^[19,20,68-77].

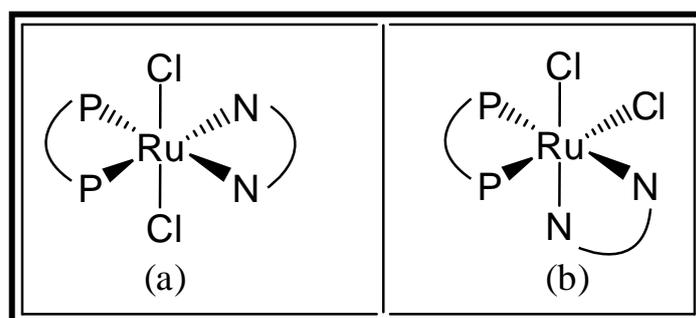
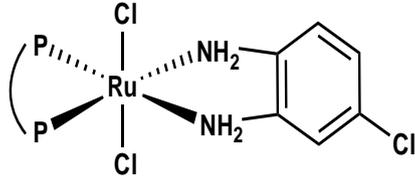
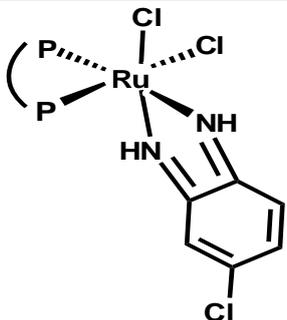
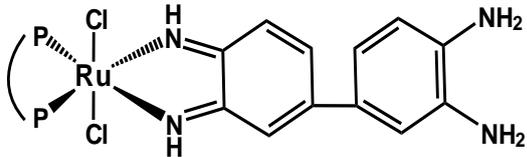
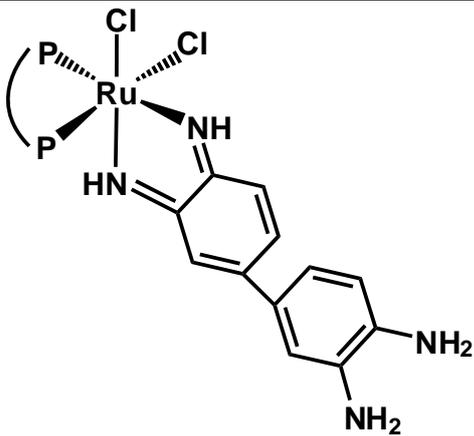
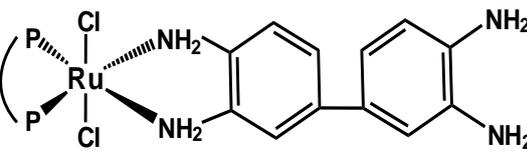


Figura 17. Possíveis isômeros geométricos de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$, sendo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ (a) e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ (b).

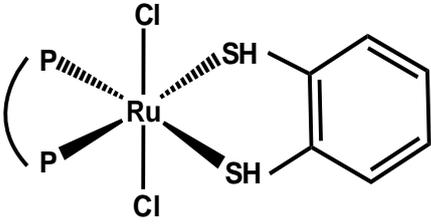
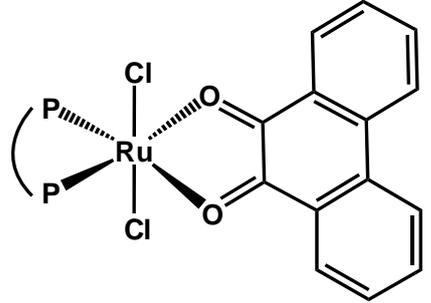
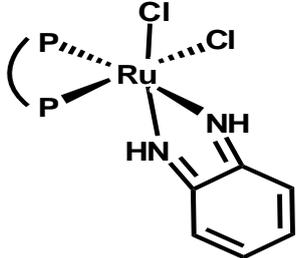
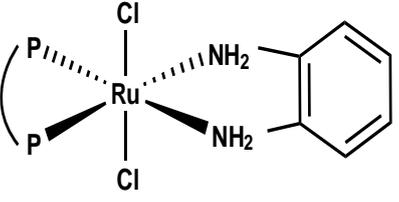
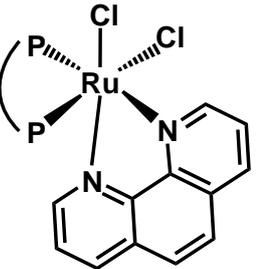
A Tabela 5 apresenta os valores de deslocamento químico bem como a sugestão de estrutura dos complexos sintetizados. A atribuição das estruturas foi sugerida com base em estudos de complexos similares^[19,20,68-77], alguns dos quais incluídos na Tabela 5, para fins de correlação.

Tabela 5. Valores de deslocamentos químicos bem como a sugestão de estrutura dos complexos sintetizados e similares.

Complexo	Deslocamento químico (ppm)	Estrutura	Ref.
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _{cat})]	47 (singleto)		[*]
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _q)]	28 e 36 (dois dubletos)		[*]
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	33 (singleto)		[*]
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	27 e 35 (dois dubletos)		[*]
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{cat,cat})]	47 (singleto)		[*]

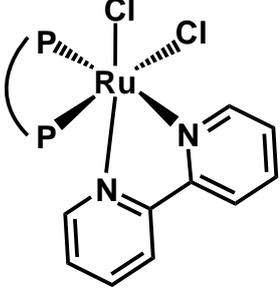
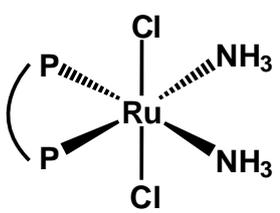
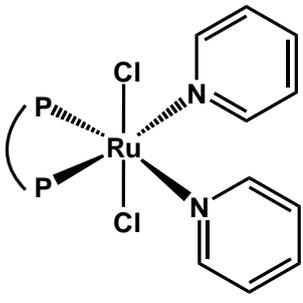
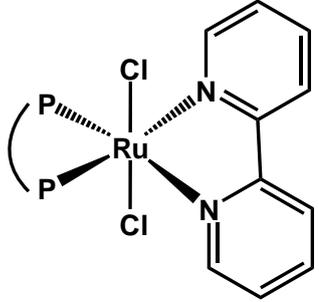
[*] Este trabalho.

Continuação da Tabela 5. Valores de deslocamentos químicos bem como a sugestão de estrutura dos complexos sintetizados e similares.

<i>trans</i> - [Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bzditiol _{cat})]	37 (singleto)	 The structure shows a central Ru atom coordinated to two Cl atoms in a trans configuration, a bidentate phosphine ligand (dppb) with two P atoms, and a bidentate sulfur ligand (bzditiol _{cat}) with two SH groups.	[*]
<i>trans</i> - [Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(fenant _q)]	34,5 (singleto)	 The structure shows a central Ru atom coordinated to two Cl atoms in a trans configuration, a bidentate phosphine ligand (dppb) with two P atoms, and a bidentate oxygen ligand (fenant _q) with two O atoms.	[*]
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bqdi)]	27 e 35 (dois dubletos)	 The structure shows a central Ru atom coordinated to two Cl atoms in a cis configuration, a bidentate phosphine ligand (dppb) with two P atoms, and a bidentate nitrogen ligand (bqdi) with two NH groups.	68
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda)]	47,0 (singleto)	 The structure shows a central Ru atom coordinated to two Cl atoms in a trans configuration, a bidentate phosphine ligand (dppb) with two P atoms, and a bidentate nitrogen ligand (opda) with two NH ₂ groups.	68
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(phen)]	29,6 e 45,1 (dois dubletos)	 The structure shows a central Ru atom coordinated to two Cl atoms in a cis configuration, a bidentate phosphine ligand (dppb) with two P atoms, and a bidentate nitrogen ligand (phen) with two N atoms.	77

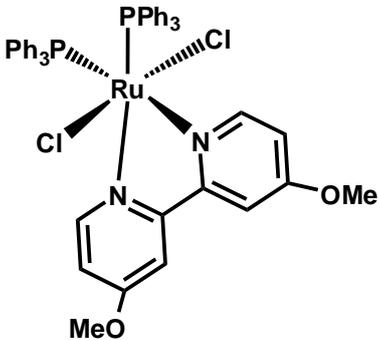
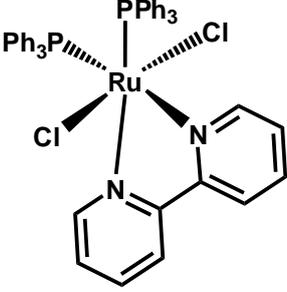
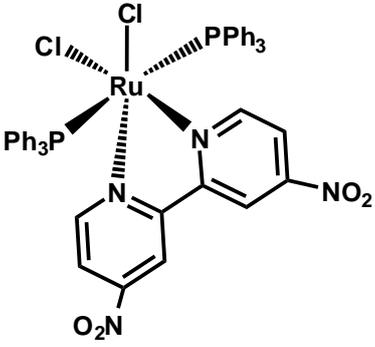
[*] Este trabalho.

Continuação da Tabela 5. Valores de deslocamentos químicos bem como a sugestão de estrutura dos complexos sintetizados e similares.

<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bipy)]	29,8 e 43,5 (dois dubletos)		77
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(NH ₃) ₂]	40,4 (singleto)		77
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(py) ₂]	40,4 (singleto)		77
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bipy)]	32,6 (singleto)		77

[*] Este trabalho.

Continuação da Tabela 5. Valores de deslocamentos químicos bem como a sugestão de estrutura dos complexos sintetizados e similares.

<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (PPh ₃)(MeO-bipy)]	21,83 (singlete)		70
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (PPh ₃)(bipy)]	21,53 (singlete)		70
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (PPh ₃)(NO ₂ -bipy)]	19,66 (singlete)		70

[*] Este trabalho.

Dependendo das condições reacionais, o complexo de partida *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] pode conter derivados oxidados ou reduzidos de ligantes *o*-fenilênicos^[18,68]. De fato, a reação de quantidades equimolares do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] e do ligante opda-Cl (inicialmente na forma catecol, ou seja, reduzido (opda-Cl_{cat})) em metanol a temperatura ambiente sob agitação e argônio por 24 horas produz um material cujo espectro de RMN de

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 6, Tabela 5) sugere uma mistura de compostos. Esta sugestão é reforçada pelos deslocamentos químicos observados quando esta mistura é tratada de duas formas distintas (rota 1, etapa 2 (a) e (b)). No procedimento (a) da etapa 2 da rota 1, a mistura é dissolvida em diclorometano e mantida sob refluxo por 72 horas sem proteção de luz. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtido (Figura 7, Tabela 5) apresenta apenas um singlete com $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtido (Figura 7, Tabela 5) apresenta apenas um singlete com deslocamento químico em 47 ppm, indicando que os átomos de fósforo são equivalentes entre si, o que evidencia a formação de uma espécie na forma *trans* em relação aos átomos de nitrogênio. Adicionalmente, o valor do deslocamento químico indica, de acordo com a literatura^[68], que o ligante opda-Cl se encontra na forma completamente reduzida. No procedimento (b) da etapa 2 da rota 1, a mistura é dissolvida em diclorometano e mantida sob agitação por 24 horas sem aquecimento. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto isolado apresenta dois dubletos com deslocamento químico em aproximadamente 28 e 36 ppm (Figura 8, Tabela 5). A observação de dois dubletos é indicativa^[19,20,68-77] de que os átomos de fósforo do ligante dppb estão em posição *cis* em relação a um dos átomos de cloro. A descrição dos produtos isolados na realização da rota 1 (etapas 1 e 2), encontram-se ilustradas na Figura 18.

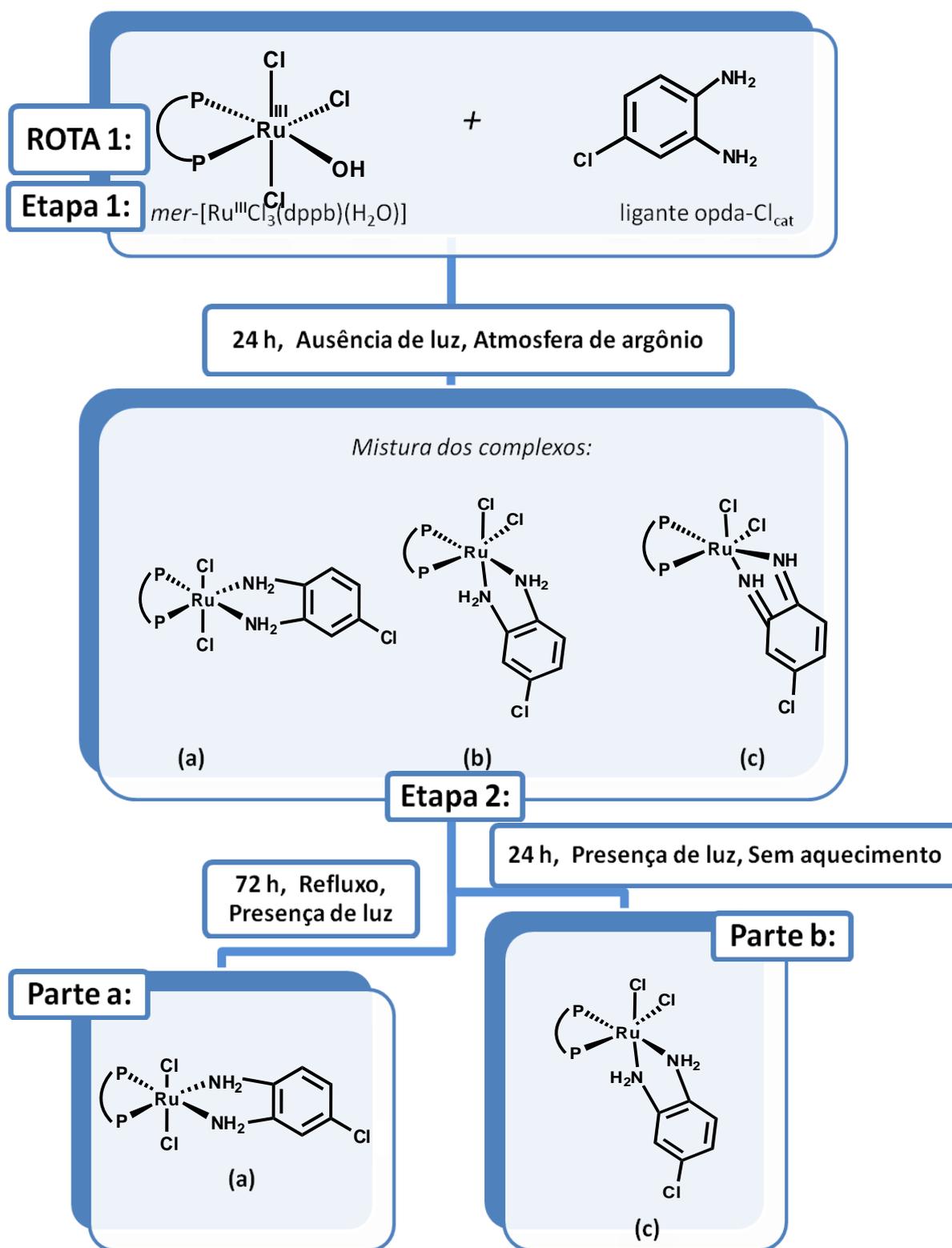


Figura 18. Descrição dos produtos isolados na realização da rota 1 (etapas 1 e 2).

A fim de determinar o estado de oxidação dos ligantes *o*-fenilênicos nos complexos *cis* e *trans* obtidos, procedeu-se a reação do ligante $\text{opda-Cl}_{\text{cat}}$ com o complexo de partida $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$. Neste caso, ambos os reagentes encontram-se no estado reduzido o que impossibilita a ocorrência de processos de transferência de elétrons intra e/ou inter-molecular. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto obtido, Figura 9, apresenta um singlete em 47 ppm. Este resultado indica não apenas a configuração *trans* do composto, mas, também, que o deslocamento químico dos átomos de fósforo *trans* aos átomos de nitrogênio nesta região deve-se ao estado reduzido do ligante opda-Cl . Baseando-se neste resultado é possível, portanto, atribuir os deslocamentos químicos observados nos compostos *cis* e *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl})]$ e o estado de oxidação do ligante *o*-fenilênico. Desta forma para o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl})]$, o singlete observado em 47 ppm é atribuído ao átomo do fósforo *trans* ao átomo de nitrogênio do ligante opda-Cl na forma reduzida, $\text{opda-Cl}_{\text{cat}}$. Para o complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl})]$, o dubleto com deslocamento químico em 27 ppm pode ser atribuído ao átomo de fósforo que se encontra em posição *trans* ao átomo de nitrogênio do ligante opda-Cl_q , essa configuração torna o átomo de fósforo mais protegido devido ao efeito competitivo entre dois ligantes π receptores fortes^[19,20,68-77] (P do ligante dppb e N do ligante opda-Cl_q). Adicionalmente, este deslocamento químico sugere que o ligante encontra-se na forma completamente oxidada, opda-Cl_q ^[68]. O dubleto com deslocamento químico em 36 ppm, por sua vez, é atribuído ao átomo de fósforo localizado em posição *trans* ao átomo de cloro. Esta atribuição fundamenta-se na tendência observada dentre várias séries de compostos do tipo $\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{L}$, compostos com configuração *trans* apresentam deslocamento químico em 46,7; 40,4 e 32,6 ppm quando $\text{L} = \text{NH}_3$, py e bipy (Tabela 5), respectivamente^[77]. Comportamento semelhante é observado para outras séries na literatura^[70,78]. Conclui-se, desta forma, que ligantes N-doadores com capacidade π -retiradora deslocam o sinal do átomo de fósforo *trans* ao átomo de nitrogênio para campo baixo. Desta forma, no isômero *cis*, quando se tem a observação de dubletos, aquele de menor campo é atribuído ao átomo de fósforo em posição *trans* ao átomo de nitrogênio dos ligantes N-heterocíclicos. Comparativamente a estes ligantes, os ligantes *o*-fenilênicos,

quando na forma quinona (totalmente oxidada), apresentam uma capacidade π -retiradora ainda mais forte. Esta observação justifica o valor de deslocamento químico (27 ppm) comparativamente menor. Esta explicação é reforçada pelos valores de deslocamento químico observados para os complexos *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bqdi)] e *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)], em 26 e 47 ppm, respectivamente^[68].

A reação entre o complexo de partida *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] e o ligante tab_{cat,cat}, não apresentou mistura de compostos como observado para o ligante opda-Cl. Dependendo das condições experimentais, todavia, os isômeros geométricos *cis* e *trans* foram isolados conforme discussão a seguir. Seguindo-se o procedimento descrito no item 3.4.2 (temperatura ambiente) obtém-se um composto cujo espectro de RMN de ³¹P{¹H} apresenta um singlete em 37 ppm, Figura 10 e Tabela 5, indica ser o isômero *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{cat,cat})]. Comparativamente ao complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})] (singlete, 47 ppm), o valor em 33 ppm indica que a parte coordenada do ligante tab encontra-se na forma oxidada, tab_{q,cat}. Quando a síntese é realizada sob refluxo (item 3.4.3.) o isômero *cis* é isolado, de acordo com o espectro de RMN de ³¹P{¹H} obtido, Figura 11 e Tabela 5. Os dubletos observados em 27 e 35 ppm são atribuídos, respectivamente, aos átomos de fósforo *trans* a nitrogênio e cloro, conforme discutido anteriormente. A fim de reforçar as atribuições feitas anteriormente sobre o estado de oxidação dos ligantes o-fenilênicos nos complexos *cis* e *trans* obtidos, procedeu-se a reação do ligante tab_{cat,cat} com o complexo de partida [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)]. Neste caso, ambos os reagentes encontram-se no estado reduzido o que impossibilita o ocorrência de processos de transferência de elétrons intra e/ou inter-molecular. O espectro de RMN de ³¹P{¹H} do produto obtido, Figura 12, apresenta um singlete em 47 ppm (Tabela 5). Este resultado indica não apenas a configuração *trans* do composto, mas, também, que o deslocamento químico dos átomos de fósforo *trans* aos átomos de nitrogênio nesta região deve-se ao estado reduzido do ligante tab_{cat,cat}, comportamento semelhante ao observado para o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})].

Os complexos $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditiol_{cat})] e $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)], foram obtidos a partir da reação entre o complexo de partida [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] e os ligantes bzditiol_{cat} e fenant_q, respectivamente. A reação de 1 hora a temperatura ambiente resultou em compostos puros e de isomeria $trans$, conforme indicado a partir dos espectros de RMN de ³¹P{¹H}, Figuras 13 e 14 e na Tabela 5. Como os reagentes de partida encontram-se no estado reduzido, na síntese do complexo $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditiol_{cat})], o valor de 37 ppm é atribuído aos átomos de fósforo $trans$ aos átomos de enxofre do ligantes *o*-fenilênico no estado reduzido. Comparativamente aos complexos $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})] (47 ppm), $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{cat,cat})] (47 ppm) e $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda)]^[68], o valor de 37 ppm observado para o complexo $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditiol_{cat})] é relativamente mais baixo. Por analogia ao comportamento observado para os complexos do tipo $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(L)], onde L são ligantes N-doadores, sugere-se que o ligante bzditiol_{cat}, mesmo no estado reduzido, permite através dos orbitais d vazios dos átomos de enxofre, uma interação de retrodoação. Como o complexo de partida encontra-se no estado reduzido e o ligante fenant_q na forma oxidada, a síntese do complexo $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)], resultou em um singleto no valor de 34,5 ppm, atribuído aos átomos de fósforo $trans$ aos átomos de oxigênio do ligantes *o*-fenilênico no estado oxidado. Comparativamente aos complexos, $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] (33 ppm) e $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] (35 ppm), o valor de 34,5 ppm observado para o complexo $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)], reforça a atribuição de que o ligante encontra-se na forma oxidada.

Os dados de deslocamento químico dos complexos sintetizados encontram-se descritos na Tabela 6.

Tabela 6. Deslocamento químico de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos sintetizados.

Complexo	Deslocamento químico (ppm)
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _{cat})]	47 (singleto)
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _q)]	28,36 (dois dubletos)
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	33 (singleto)
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	27,35 (dois dubletos)
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{cat,cat})]	47 (singleto)
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bzditiol _{cat})]	37 (singleto)
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(fenant _q)]	34,5 (singleto)

4.2. Difração de Raios X do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)]

Os cristais do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)] foram obtidos por evaporação lenta de uma solução de diclorometano e éter etílico a baixa temperatura (5°C). A obtenção destes cristais possibilitou a realização de estudos cristalográficos que foram essenciais para a confirmação da estrutura proposta. A Figura 19 mostra a estrutura *ORTEP*^[65] do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)] e a Tabela 7 apresenta os principais valores de comprimento e ângulo de ligação^[68,72-76]. O complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)] cristaliza no grupo espacial C₂ monoclinico em *cis*, com ângulo Cl-Ru-Cl de 88,21°. O desvio da geometria octaédrica ideal pode ser observado através dos ângulos P(2)-Ru-P(1) igual a 93,45°, N(2)-Ru-N(1) e Cl(1)-Ru-Cl(2) nos valores de 83,0° e 88,21°, respectivamente^[68,72-76].

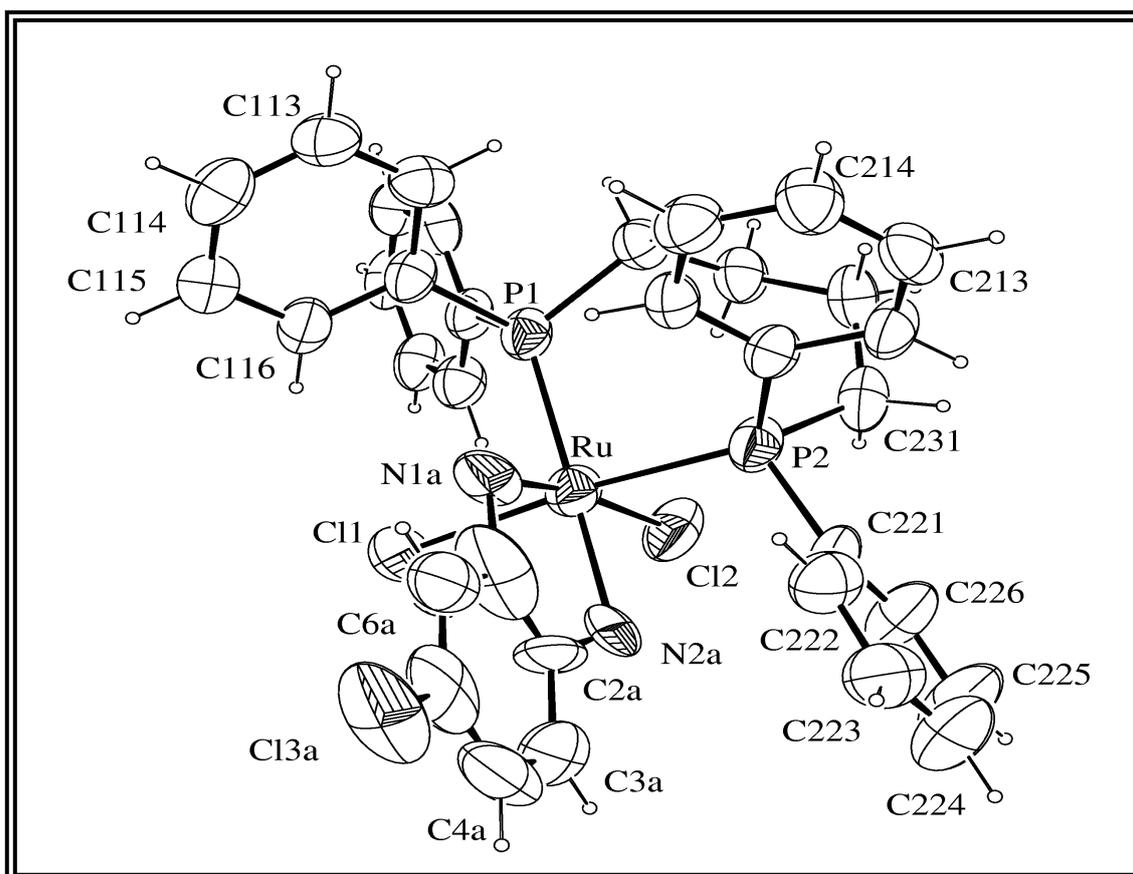


Figura 19. Estrutura cristalográfica *ORTEP*^[60-65] do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)].

O ângulo de mordida do ligante opda-Cl_q é tal que o ângulo N1a-Ru-N2a é de 88,21°, indicando a coordenação bidentada do ligante. As distâncias médias Ru-Cl(2) (2,423) e Ru-P(2) (2,318) estão dentro da faixa de valores estabelecido para complexos de Ru (II) contendo ligantes fosfínicos^[68,72-75]. A menor distância média de ligação Ru-N (2,020) em relação à Ru-P (2,318) no complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)] é particularmente interessante, uma vez que sugere um maior acoplamento entre o centro metálico de rutênio (II) e o ligante opda-Cl_q, comparativamente ao ligante dppb. Adicionalmente, a distância Ru-N é menor do que àquela observada em complexos com ligantes N-doadores em que não há interação de retrodoação π ^[68,79]. Esta diminuição relativa na distância Ru-N indica, portanto, uma forte interação π entre o centro metálico e o fragmento diimina do ligante *o*-fenilênico sugerindo que esta espécie encontra-se no estado oxidado, opda-Cl_q. Portanto, os resultados obtidos reforçam a atribuição previamente sugerida pelos experimentos de RMN ³¹P{¹H}.

Tabela 7. Comprimento de ligação [Å] e ângulo de ligação [°]^[60-68].

Comprimento de ligação [Å]		Ângulo de ligação [°]	
Ru-N(1a)	2,02 (4)	N(1a)-Ru-Cl(1)	90,9 (10)
Ru-N(2a)	2,05 (5)	N(2a)-Ru-Cl(1)	89,8 (7)
Ru-P(2)	2,318 (2)	P(2)-Ru-Cl(1)	173,47 (9)
Ru-P(1)	2,320 (2)	P(1)-Ru-Cl(1)	91,41 (7)
Ru-Cl(2)	2,423 (3)	Cl(2)-Ru-Cl(1)	88,21 (8)
Ru-Cl(1)	2,4508 (19)	N(1a)-Ru-P(1)	92,9 (7)
N(1a)-C(1a)	1,38 (3)	N(2a)-Ru-P(1)	175,7 (17)
N(2a)-C(2a)	1,31 (6)	P(2)-Ru-P(1)	93,45 (8)
Cl(3a)-C(5a)	1,754 (17)	N(1a)-Ru-Cl(2)	171,2 (7)
P(1)-C(131)	1,817 (7)	N(2a)-Ru-Cl(2)	88,2 (16)
P(1)-C(121)	1,845 (8)	N(1a)-Ru-N(2a)	83,0 (18)
P(1)-C(111)	1,846 (8)	N(1a)-Ru-P(2)	93,2 (10)
P(2)-C(211)	1,829 (9)	N(2a)-Ru-P(2)	85,7 (6)
P(2)-C(221)	1,834 (8)	C(131)-P(1)-C(121)	99,6(4)
P(2)-C(231)	1,848 (9)	C(131)-P(1)-C(111)	103,5(4)

A distância média das ligações diimínicas C(1a)-N(1a) de 1,38 Å no anel quelato para o complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)] está dentro da faixa de valores previamente publicados^[68,72-76] para complexos análogos (1,291-1,358 Å). Os comprimentos das ligações C-N para os ligantes diimínicos coordenados são significativamente maiores que para os ligantes diimínicos livres de coordenação (1,279 Å)^[68], o que é de se esperar devido à 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^[68].

4.3. Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta e Visível

O espectro eletrônico do complexo precursor *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)]^[59] em diclorometano apresenta três máximos na região do visível^[59] em 352 ($\epsilon = 1,75 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), 420 ($\epsilon = 1,29 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 534nm ($\epsilon = 1,65 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$). Além de bandas na região do ultravioleta com máximos em 234 ($\epsilon = 8,6 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 258 nm ($\epsilon = 8,4 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), atribuídas às transições eletrônicas internas do ligante bifosfínico, provenientes das transições $\pi^* \leftarrow \pi$ nos grupos aromático^[59,80,81]. Como o metal no estado de oxidação +3 apresenta uma configuração $(t_{2g})^5$, baixo spin, as transições de transferência de carga esperadas são as do tipo ligante-metal (LMCT)^[80,81].

As bandas em 352 e 420 nm são atribuídas às transições transferência de carga dos orbitais híbridos $3p\sigma^*d\pi$ (com maior percentagem de σ^*) do ligante dppb para o orbital $d\pi$ do metal ($d\pi (\text{Ru(III)}) \leftarrow 3p\sigma^*d\pi (\text{dppb})$)^[59,74,81]. A banda em 534 nm, de menor energia, é atribuída à transição do tipo LMCT, $d\pi (\text{Ru(III)}) \leftarrow p\pi (\text{Cl})$ ^[74], cuja transição é comum para complexos do tipo [RuCl₃(L)₃] (L = ligantes neutros)^[82].

O espectro eletrônico do complexo precursor [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)]^[58], apresenta um ombro em 342 nm ($\epsilon = 1,9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) atribuída à transição intraligante $\pi^* \leftarrow \pi$ dos grupos aromáticos dos ligantes fosfínicos^[58,68,81,82]. Além da transição intraligante, o espectro apresenta dois máximos em 457 ($\epsilon = 8,64 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 682 nm ($\epsilon = 6,50 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), atribuídos a transições de transferência de carga do metal para os ligantes fosfínicos^[58,68,74,81].

O estudo do comportamento eletrônico dos complexos obtidos se fez necessário para a avaliação do comportamento estrutural dos complexos já que os ligantes *opda*-Cl_{cat}, *tab*_{cat,cat}, *bzditiol*_{cat} e *fenant*_q nas suas formas completamente reduzidas, não possuem orbitais π^* acessíveis para aceitar densidade eletrônica do metal. Estas espécies, na forma completamente

reduzida, se comportam como ligantes π -inocentes, não permitindo a ocorrência de transições do tipo MLCT. Na forma completamente oxidada, entretanto, há orbitais π^* acessíveis para aceitar densidade eletrônica do metal, permitindo interações de retrodoação.

O espectro eletrônico do complexo $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], encontra-se ilustrado na Figura 20.

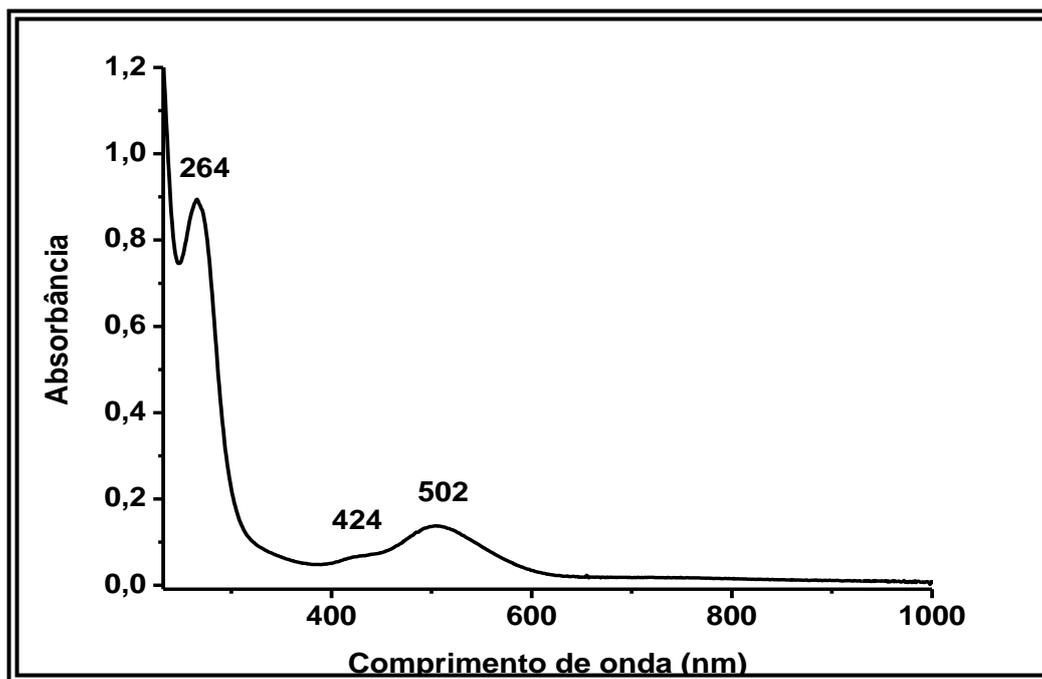


Figura 20. Espectro eletrônico do complexo $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], em diclorometano.

No espectro eletrônico do complexo $trans$ -[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], assim como para complexos similares com ligantes da classe das benzoquinonas^[37,83-85] na forma completamente reduzida não se observa banda do tipo MLCT para o ligante benzoquinona ((opda-Cl_{cat}) \leftarrow $d\pi$ (Ru)). Entretanto, no espectro ilustrado na Figura 20, observa-se uma banda em 502 nm ($\epsilon = 7,50 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) que é atribuída a transferência de carga do metal para o ligante dppb, pois o átomo de rutênio encontra-se reduzido possibilitando a ocorrência de bandas desta natureza para o ligante bifosfínico^[74,81]. Esta transição é esperada, já que ligantes fosfínicos possuem um par de elétrons capaz de formar ligações σ estáveis e orbitais híbridos do

tipo $3p\sigma^*d\pi$ vazios capazes de receber elétrons $\pi^{[30]}$ sendo, portanto, adequados à interações de retrodoação. O espectro apresentou duas bandas em 264 nm ($\epsilon = 1,02 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 424 nm ($\epsilon = 2,03 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) atribuídas às transições internas dos grupos aromáticos do ligante bifosfínico e $\text{opda-Cl}_{\text{cat}}^{[37,68,74,81,83-85]}$.

O espectro eletrônico do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_q)]$ ilustrado na Figura 21.

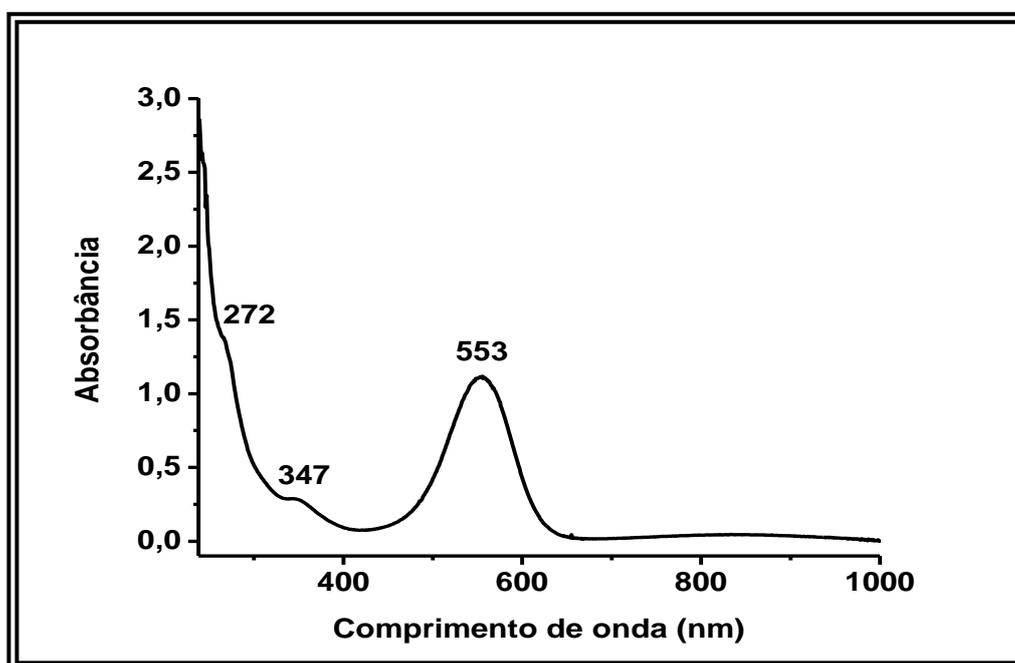


Figura 21. Espectro eletrônico do complexo $\text{cis-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_q)]$, em diclorometano.

Apresenta três absorções sendo um ombro em 272 nm ($\epsilon = 1,58 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) referente à transição interna $\pi^* \leftarrow \pi$ dos grupos aromáticos do ligante bifosfínico^[74,81], e uma banda em 347 nm ($\epsilon = 3,54 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) atribuída a transições intraligantes do ligante $\text{opda-Cl}_q^{[37,68,83-85]}$. A absorção em 553 nm ($\epsilon = 1,47 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) é atribuída à transições MLCT, (opda-Cl_q) $p\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$. Neste complexo, o ligante encontra-se na forma completamente oxidada apresentando, portanto, orbitais π^* acessíveis para aceitar densidade eletrônica do metal^[37,68,83-85].

O espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] encontra-se ilustrado na Figura 22.

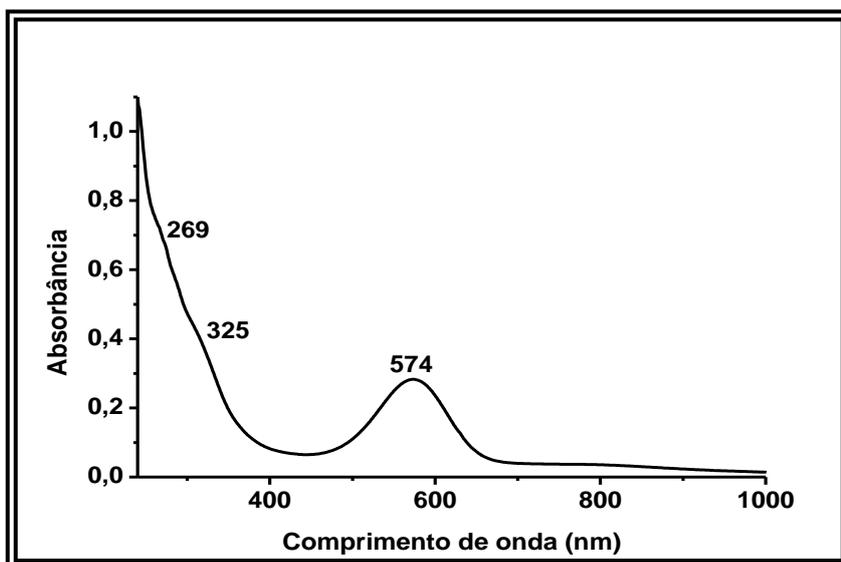


Figura 22. Espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], em diclorometano.

O espectro apresentou dois ombros em 269 nm ($\epsilon = 6,33 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 325 nm ($\epsilon = 1,29 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) referentes à transições interna $\pi^* \leftarrow \pi$ dos grupos aromáticos do ligante bifosfínico^[74,81] e a transições intraligantes do ligante tab_{q,cat}^[37,68,83-85]. O espectro apresentou, ainda, uma absorção em 574 nm ($\epsilon = 1,30 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) atribuída à transição MLCT, (tab_{q,cat}) $p\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$. De acordo com os resultados de RMN de ³¹P{¹H}, esta atribuição baseia-se na consideração de que a porção do ligante coordenada ao metal encontra-se completamente oxidada, possuindo assim orbitais π^* acessíveis para aceitar densidade eletrônica do metal.

O espectro eletrônico do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] encontra-se ilustrado na Figura 23. O espectro apresentou duas bandas em 265 nm ($\epsilon = 3,71 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 312 nm ($\epsilon = 4,58 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) referentes à transições internas $\pi^* \leftarrow \pi$ dos grupos aromáticos do ligante bifosfínico^[37,74] e do ligante tab_{q,cat}^[37,68,83-85], respectivamente. Em 567 nm ($\epsilon = 1,51 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) é observada uma absorção atribuída à transição MLCT, (tab_{q,cat}) $p\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$ ^[37,68,83-85]. A observação desta transição em valor de

energia inferior para o complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] em relação ao complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] sugere um maior grau de superposição entre os orbitais de simetria apropriada do átomo de rutênio e do ligante tab_{q,cat} no complexo de configuração *trans*, comparativamente ao de configuração *cis*.

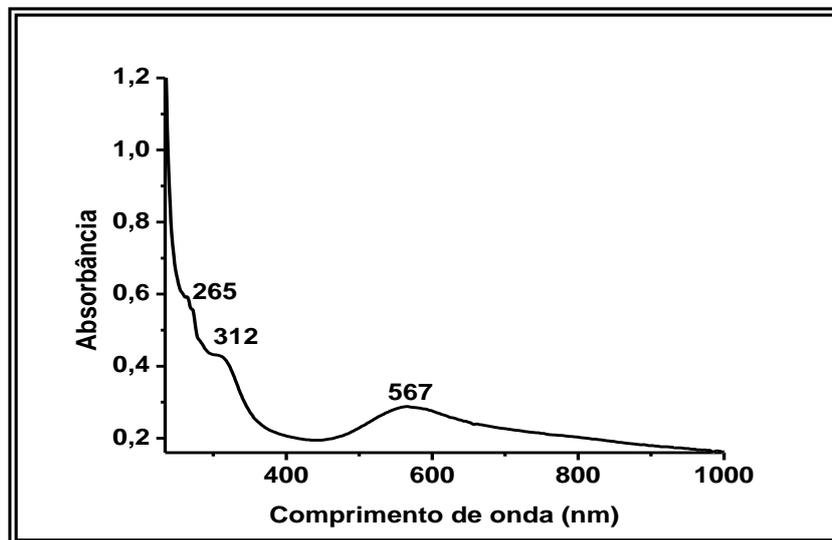


Figura 23. Espectro eletrônico do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], em diclorometano.

O espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{cat,cat})] encontra-se ilustrado na Figura 24. O espectro apresentou duas bandas em 278 nm ($\epsilon = 9,04 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 315 nm ($\epsilon = 7,58 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) referentes à transições internas $\pi^* \leftarrow \pi$ dos grupos aromáticos do ligante bifosfínico^[37,74] e do ligante tab_{q,cat}^[37,68,83-85], respectivamente.

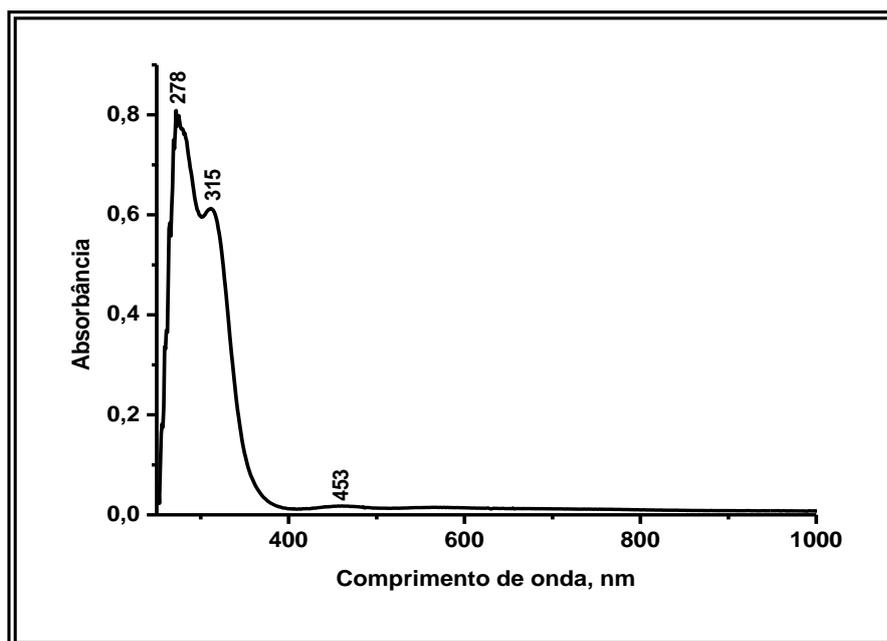


Figura 24. Espectro eletrônico do complexo $trans-[Ru^{II}Cl_2(dppb)(tab_{cat,cat})]$, em diclorometano.

O espectro eletrônico do complexo $trans-[Ru^{II}Cl_2(dppb)(bzditioI_{cat})]$ encontra-se ilustrado na Figura 25.

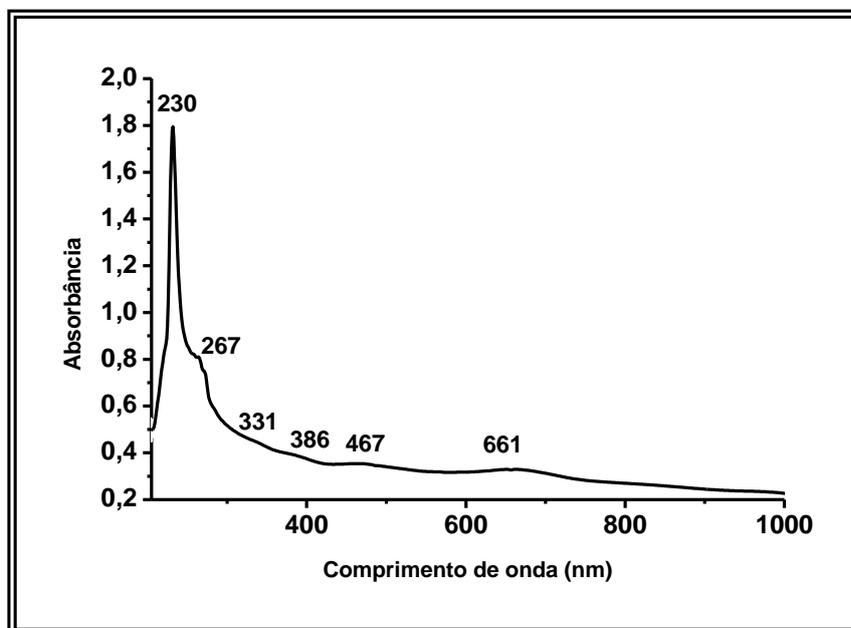


Figura 25. Espectro eletrônico do complexo $trans-[Ru^{II}Cl_2(dppb)(bzditioI_{cat})]$, em diclorometano.

No espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditiol_{cat})], assim como para complexos similares com ligantes da classe das benzoquinonas^[83-85] na forma completamente reduzida, não se observa banda do tipo MLCT para o ligante benzenoditiol_{cat} ((bzditiol_{cat}) ← dπ(Ru)). Entretanto, no espectro ilustrado na Figura 25, observam-se bandas em 467 ($\epsilon = 4,46 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 661 nm ($\epsilon = 4,26 \times 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) que são atribuídas a transferência de carga do metal para o ligante dppb, pois o átomo de rutênio encontra-se reduzido possibilitando este tipo de transição^[74,81]. O espectro apresentou uma banda em 230 nm ($\epsilon = 8,41 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 267 nm ($\epsilon = 4,76 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) atribuídas a transições internas dos grupos aromáticos do ligante bifosfínico^[74,81] e outra banda em 386 nm ($\epsilon = 4,46 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) atribuída a transições do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$ do ligante bzditiol_{cat}^[37,68,83-85].

O espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)] encontra-se ilustrado na Figura 26.

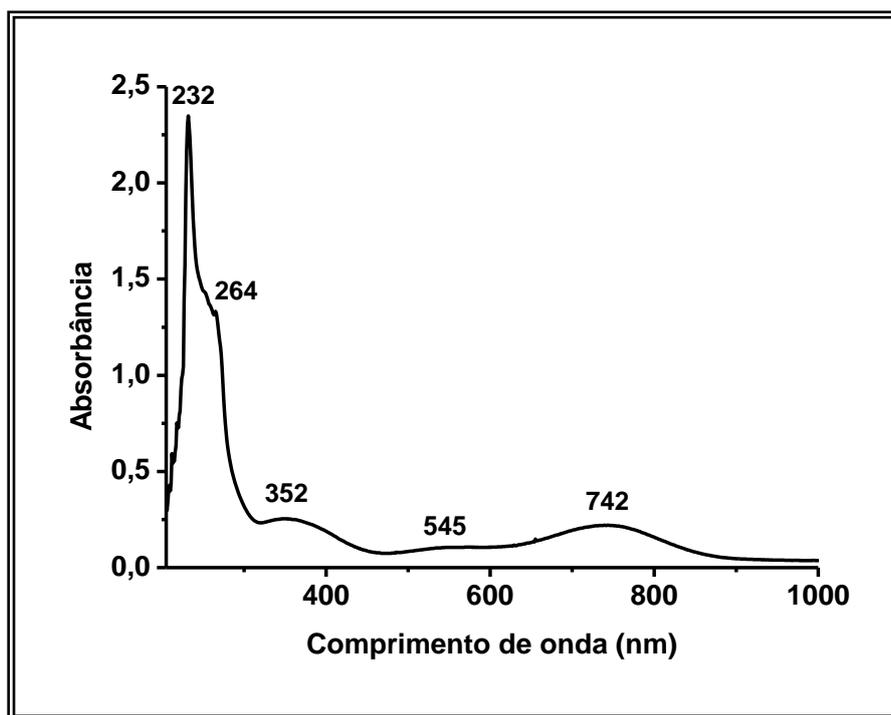


Figura 26. Espectro eletrônico do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)], em diclorometano.

O espectro apresentou três bandas em 232 nm ($\epsilon = 4,28 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), 264 nm ($\epsilon = 1,83 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 352 nm ($\epsilon = 3,63 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) referentes às transições internas $\pi^* \leftarrow \pi$ dos grupos aromáticos do ligante bifosfínico e do ligante opda-Cl_q. As bandas em menor energia, 545 nm ($\epsilon = 1,46 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$) e 742 nm ($\epsilon = 2,82 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), são atribuídas à transições MLCT, (fenant_q) $p\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$ ^[37,68,74,81,83-85].

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para os complexos precursores e os sintetizados, assim como para complexos similares para fins de correlação^[37,68,74,81,83-85].

Tabela 8. Valores obtidos por espectroscopia eletrônica em diclorometano para alguns complexos fosfínicos de rutênio.

Complexos	λ (nm) / ϵ (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	Atribuição
<i>mer</i> -[Ru ^{III} Cl ₃ (dppb)(H ₂ O)]	234 (8,6x10 ⁴) e 258 (8,6x10 ⁴) 354 (1,75x10 ³) e 420 (1,29x10 ³) 534 (1,65x10 ³)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb) LMCT (Ru ^{III}) $d\pi \leftarrow 3p\sigma^*d\pi$ (dppb) LMCT (Ru ^{III}) $d\pi \leftarrow p\pi$ (Cl)
[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(PPh ₃)]	342 (1,90x10 ³) 457 (8,64x10 ²) e 682 (6,50x10 ²)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb, PPh ₃) $3p\sigma^*d\pi$ (dppb,PPh ₃) \leftarrow MLCT (Ru ^{II}) $d\pi$
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _{cat})]	264 (1,02 x 10 ⁴) e 424 (2,03 x 10 ²) 502 (7,50 x 10 ²)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb, opda-Cl _{cat}) MLCT (dppb) $p\pi^* \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _q)]	272 (1,58x10 ⁴) e 347 (3,54x10 ³) 553 (1,47x10 ⁴)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb, opda-Cl _q) MLCT (opda-Cl _q) $p\pi^* \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	269 (6,33x10 ⁴) e 325 (1,29x10 ⁴) 574 (1,30x10 ⁴)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb, tab _{q,cat}) MLCT (tab _{q,cat}) $p\pi^* \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	265 (3,71x10 ⁴) e 312 (4,58x10 ³) 574 (1,51x10 ⁴)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb, tab _{q,cat}) MLCT (tab _{q,cat}) $p\pi^* \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{cat,cat})]	278 (9,04x10 ³) e 315 (7,58x10 ³) 453 (1,51x10 ²)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb, tab _{cat,cat}) $3p\sigma^*d\pi$ (dppb) \leftarrow MLCT (Ru ^{II}) $d\pi$
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bzditiol _{cat})]	230 (8,41x10 ³), 267 (4,76x10 ³) 386 (4,46x10 ³) 467 (4,46 x 10 ²) e 661 (4,26 x 10 ²)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb, bzditiol _{cat}) $\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb, bzditiol _{cat}) $3p\sigma^*d\pi$ (dppb) \leftarrow MLCT (Ru ^{II}) $d\pi$
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(fenant _q)]	232 (4,28x10 ⁴), 264 (1,83x10 ⁴) 352 (3,63x10 ³) 545 (1,46x10 ³) e 742 (2,82x10 ³)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb, fenant _q) $\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb, fenant _q) MLCT (fenant _q) $p\pi^* \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda _{cat})]	320 (3,21x10 ³) 476 (1,20x10 ³)	$\pi^* \leftarrow \pi$ (dppb, opda _{cat}) MLCT (opda _{cat}) $p\pi^* \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})

A fim de reforçar as atribuições feitas para as transições do tipo LMCT e MLCT realizou-se o estudo de solvatocromismo, pois apenas as transições de transferência de carga são sensíveis à mudança de solvente. Os valores obtidos para os complexos sintetizados estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9. Valores de comprimento de onda máximo das bandas de transferência de carga para os complexos sintetizados em diclorometano, acetonitrila e dimetilformamida.

Complexos	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)		
	Diclorometano	Acetonitrila	Dimetilformamida
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _{cat})]	502	500	499
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _q)]	553	562	557
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	574	586	582
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	567	543	542
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{cat,cat})]	453	450	449
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bzditiol _{cat})]	467 e 661	463 e 658	459 e 660
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(fenant _q)]	545 e 742	543 e 739	540 e 738

4.4. Eletroquímica

Técnicas eletroquímicas permitem a avaliação da energia necessária para efetuar a oxidação ou redução de determinadas espécies químicas. Para compostos de coordenação, essa energia, em forma de potencial, fornece entendimentos adicionais ao estudo das propriedades receptoras e/ou doadoras dos ligantes, pelo fato de estarem diretamente relacionados à densidade eletrônica nas camadas de valência do metal.

Os voltamogramas cíclicos dos complexos formados apresentaram duas ondas atribuídas ao processo redox $Ru^{III/II}$. As curvas obtidas para os complexos *trans*- $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(opda-Cl_{cat})]$, *cis*- $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(opda-Cl_q)]$, *trans*- $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(tab_{q,cat})]$, *cis*- $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(tab_{q,cat})]$ e *trans*- $[Ru^{II}Cl_2(dppb)(tab_{cat,cat})]$ encontram-se ilustradas nas Figuras 27. Os valores dos potenciais formais de meia-onda ($E_{1/2}$) dos complexos sintetizados foram calculados a partir da média dos valores de potencial anódico (E_a) e catódico (E_c), $E_{1/2} = (E_a + E_c)/2$. Observou-se, que os complexos com configuração *cis* apresentaram valores de $E_{1/2}$ relativamente mais positivos que seus isômeros *trans* indicando uma maior estabilidade do átomo de rutênio no estado reduzido. Considerando que em complexos polipiridínicos de rutênio, o orbital HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia) encontra-se centrado sobre o metal^[86] pode-se concluir que, em uma configuração *cis*, o grau de superposição entre os orbitais de simetria apropriada é mais efetivo. Dessa forma, tem-se uma redução de energia do orbital HOMO o que dificulta o processo de oxidação do centro metálico.

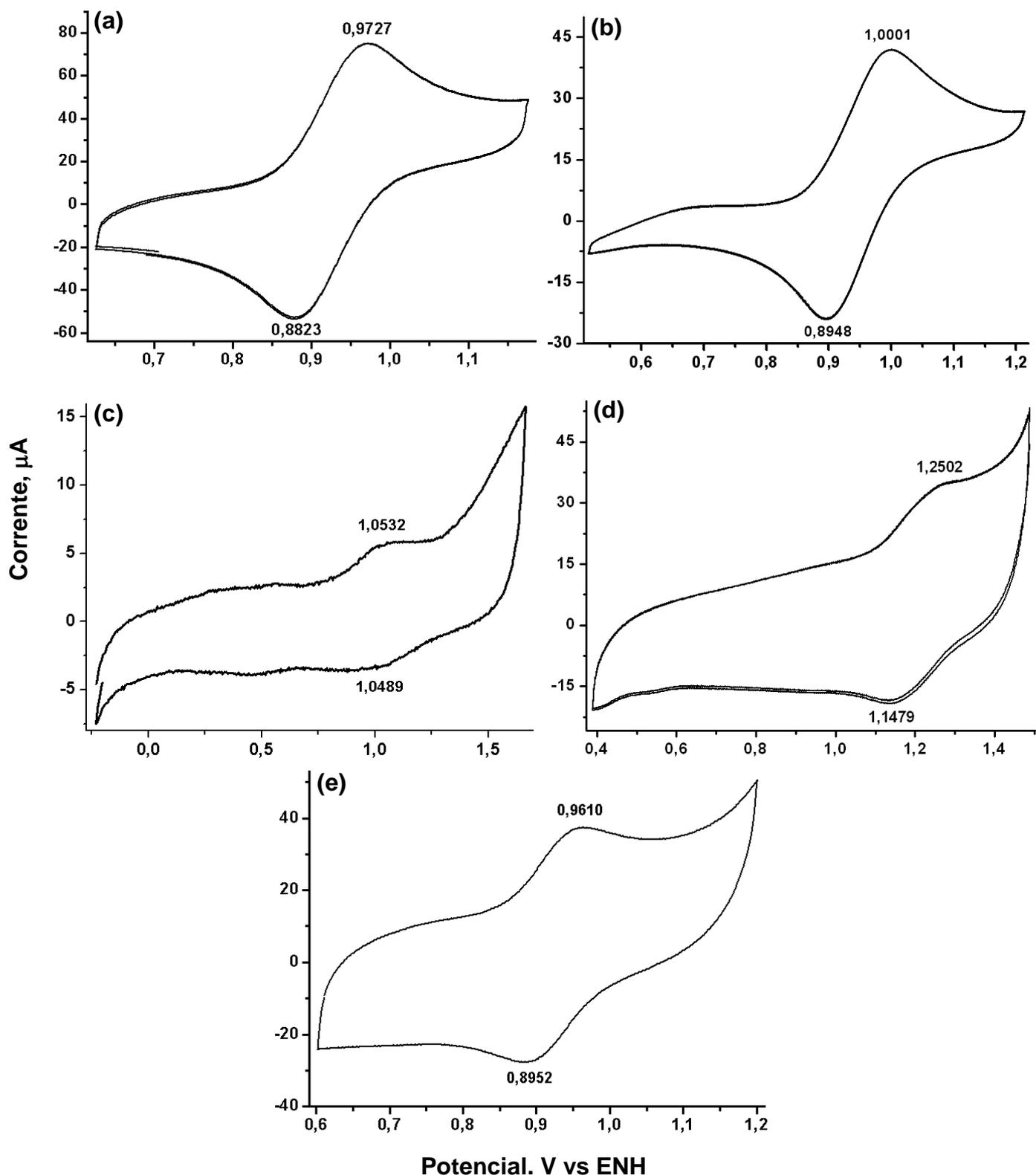


Figura 27. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de carbono vítreo a 100 mV/s em solução de CH_2Cl_2 contendo PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e os complexos $\text{trans-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_{\text{cat}})]$ (a), $\text{cis-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_{\text{q}})]$ (b), $\text{trans-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{q,cat}})]$ (c), $\text{cis-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{q,cat}})]$ (d) e $\text{trans-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{cat,cat}})]$ (e) em CH_2Cl_2 versus ENH.

A Tabela 10 mostra os valores de $E_{1/2}$ obtidos para os complexos sintetizados bem como de outros compostos similares para fins de comparação. Comparativamente aos complexos que contêm o ligante opda-Cl ($\text{opda-Cl}_{\text{cat}}$ e $\text{opda-Cl}_{\text{q}}$), os complexos *cis* e *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{q,cat}})]$ apresentam valores de $E_{1/2}$ mais positivos indicando uma maior estabilização relativa do átomo de rutênio no estado reduzido quando coordenado ao ligante $\text{tab}_{\text{q,cat}}$. Sugere-se que esta observação deve-se a maior similaridade de energia entre os orbitais t_{2g} do átomo de rutênio e os orbitais vazios de simetria π do ligante $\text{tab}_{\text{q,cat}}$ comparativamente ao ligante $\text{opda-Cl}_{\text{q}}$. Quanto aos complexos que contêm o ligante o opda-Cl ($\text{opda-Cl}_{\text{cat}}$ e $\text{opda-Cl}_{\text{q}}$), o menor valor de $E_{1/2}$ observado para o isômero *trans* é atribuído a duas razões: (1) a configuração *trans*, (2) a forma reduzida do ligante que não permite interações de retrodoação. De modo similar, é observado para o complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{cat,cat}})]$, onde o menor valor de $E_{1/2}$ comparativamente, aos complexos contendo o ligante tab , é atribuído à forma reduzida do ligante ($\text{tab}_{\text{cat,cat}}$) que não permite interações de retrodoação. A análise comparativa entre os valores de $E_{1/2}$ dos complexos que contêm o ligante opda-Cl e do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]^{[68]}$ ilustra o efeito da substituição no ligante *o*-fenilênico sobre o processo redox do metal. A substituição de um hidrogênio (opda) por um átomo de cloro (opda-Cl) aumenta o efeito retirador do ligante intensificando a interação de retrodoação.

As curvas obtidas para os complexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bzditiol}_{\text{cat}})]$ e *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{fenant}_{\text{q}})]$ encontram-se ilustradas nas Figuras 28 e 29.

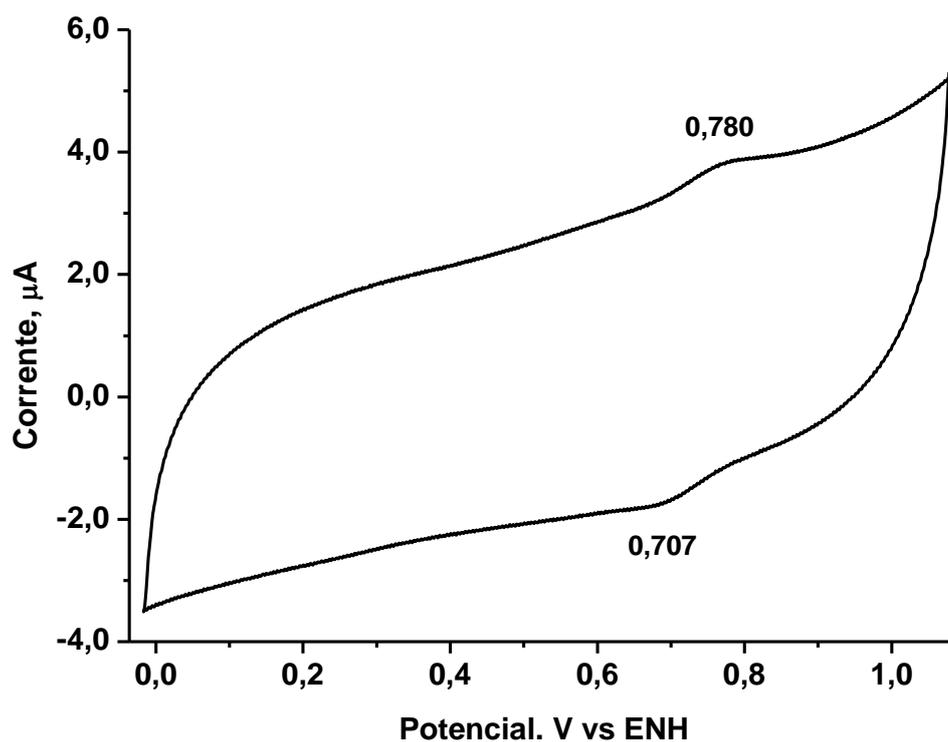


Figura 28. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo a 100 mV/s em solução de CH_2Cl_2 contendo PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e o complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bzditiol}_{\text{cat}})]$ em CH_2Cl_2 versus ENH.

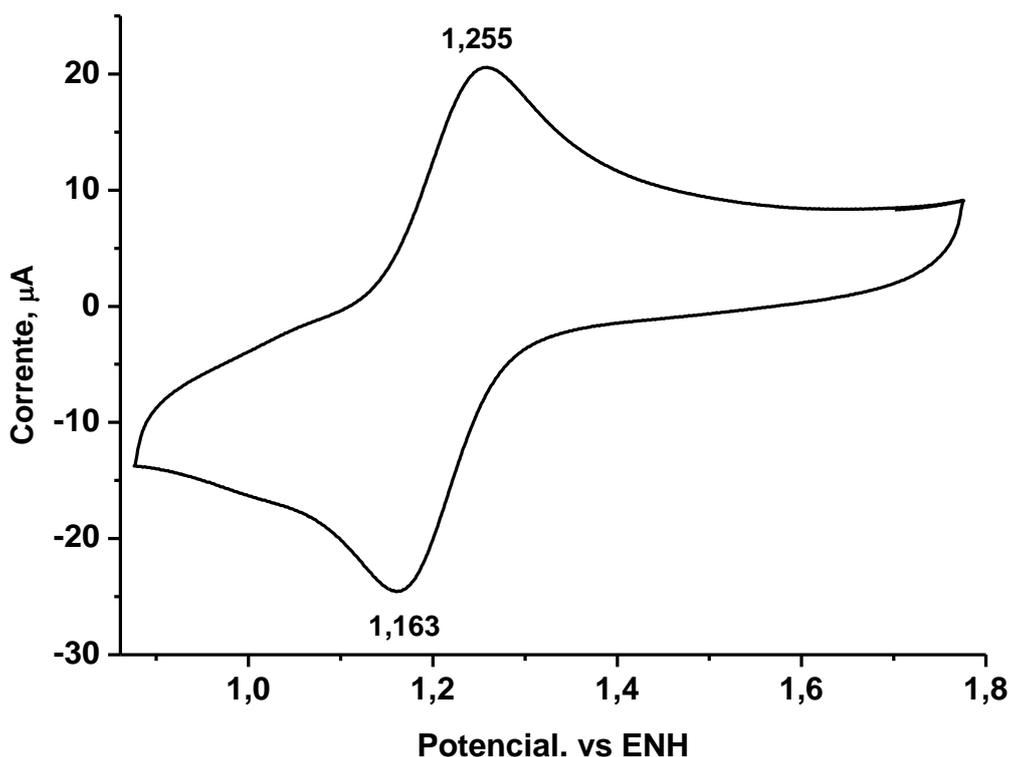


Figura 29. Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo a 100 mV/s em solução de CH_2Cl_2 contendo PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e o complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{fenant}_q)]$ em CH_2Cl_2 versus ENH.

O menor valor de $E_{1/2}$ do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bzditiol}_{\text{cat}})]$ comparativamente, aos outros complexos sintetizados comprova a coordenação do ligante bzditiol forma reduzida ($\text{bzditiol}_{\text{cat}}$), pois, não permite interações de retrodoação. O valor de $E_{1/2}$ mais positivo do complexo $\text{trans-}[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{fenant}_q)]$ indica uma maior estabilização relativa do átomo de rutênio no estado reduzido quando coordenado ao ligante fenant_q . Sugere-se que esta observação deve-se a maior similaridade de energia entre os orbitais t_{2g} do átomo de rutênio e os orbitais vazios de simetria π do ligante fenant_q comparativamente aos outros ligantes utilizados. Portanto, ao substituir os átomos de nitrogênio por átomos de oxigênio, os potenciais eletroquímicos são deslocados para valores mais positivos. Esta tendência também é observada para complexos bipyridínicos de rutênio contendo ligantes *o*-fenilênicos^[24].

Tabela 10. Valores obtidos por voltamograma cíclico para os complexos sintetizados.

Complexos	(Ru^{II}/Ru^{III})(V)	Referência
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _{cat})]	0,9275	Este trabalho
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _q)]	0,9475	Este trabalho
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	1,0510	Este trabalho
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	1,1991	Este trabalho
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{cat,cat})]	0,9281	Este trabalho
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bzditiol _{cat})]	0,7432	Este trabalho
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(fenant _q)]	1,2091	Este trabalho
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda _{cat})]	0,740	[68]

4.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A espectroscopia vibracional foi utilizada para a caracterização dos complexos formados, pois essa técnica constitui-se em uma importante ferramenta na determinação estrutural^[87,88].

Os espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para os complexos precursores *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] e [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] encontram-se ilustrados nas Figuras 30 e 31. As respectivas atribuições estão relacionadas na Tabela 11.

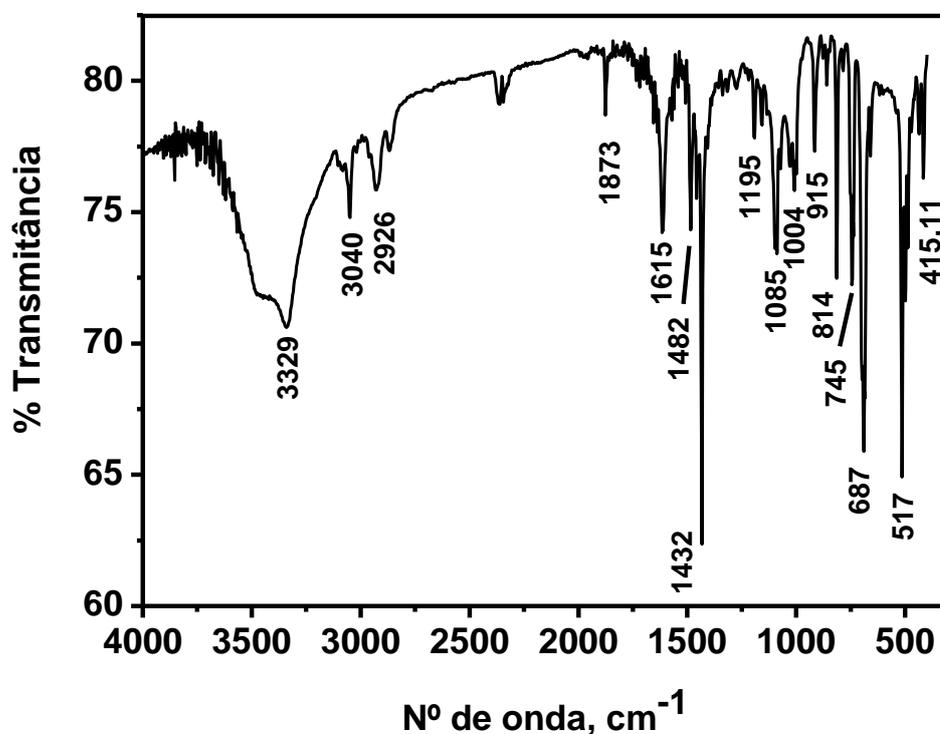


Figura 30. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo precursor *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] em pastilha de KBr.

A presença do grupo bifosfínico (dppb) coordenado ao átomo de rutênio no complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] é evidenciada pela observação das bandas relativas à frequência do estiramento da ligação fósforo-carbono_{aromático} (ν (P-C)_{aromático}) em 1482 (média), 1195 (fraca), 1085 (média) e 1004 cm⁻¹ (fraca), além da banda em 415 cm⁻¹ (fraca) referente à frequência do estiramento da ligação fósforo-carbono_{alifático} (ν (P-C)_{alifático})^[87-91]. Observa-se ainda a presença das bandas em 1432 cm⁻¹ (forte) atribuída à frequência do

estiramento da ligação carbono-hidrogênio (ν (C-H)) e as bandas em 814 (média) e 687 cm^{-1} (forte), atribuída à deformação angular assimétrica no plano (δ (C-H)) e deformação angular assimétrica fora do plano (γ (C-H))^[87,88,92]. As bandas de média intensidade observadas em 3329 (média) e 1615 cm^{-1} (média) são atribuídas à frequência de estiramento oxigênio-hidrogênio (ν (O-H)) e a deformação angular de água coordenada (δ (O-H)).

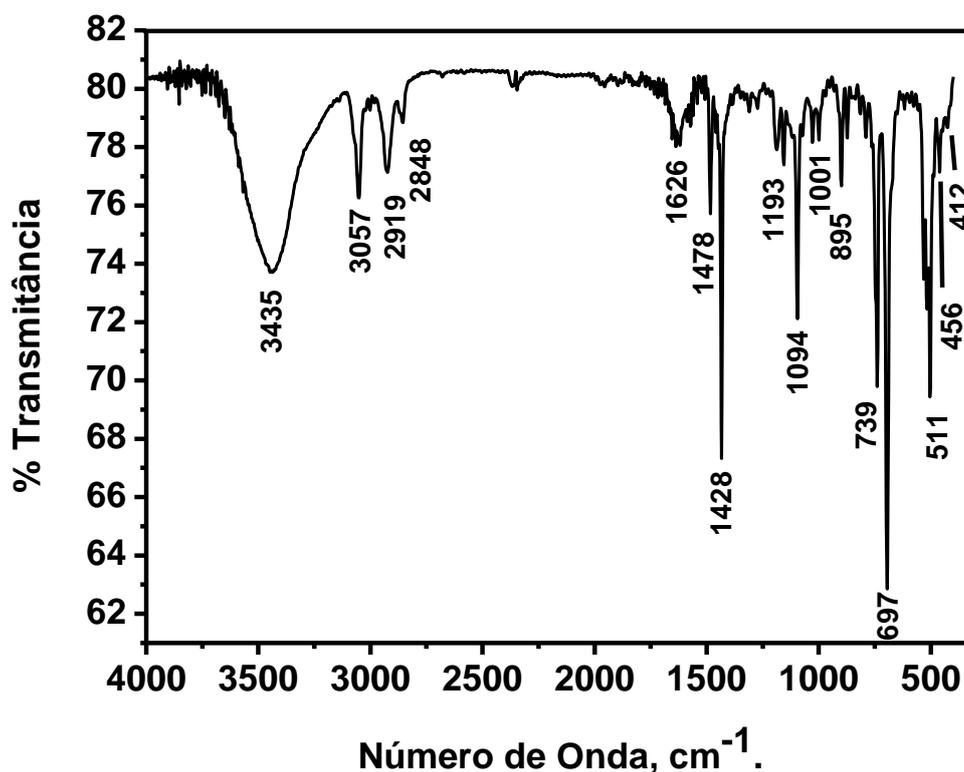


Figura 31. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo precursor $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ em pastilha de KBr.

A presença do grupo bifosfínico (dppb) coordenado ao átomo de rutênio no complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ é evidenciada pela observação das bandas relativas ao modo (ν (P-C)_{aromático}) em 1478 (média), 1193 (fraca), 1094 (média) e 1001 cm^{-1} (fraca), além da banda em 412 cm^{-1} (fraca) referente (ν (P-C)_{alifático}). Observa-se ainda a presença das bandas em 1428 e 687 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, aos (ν (C-H))^[87-92].

Tabela 11. Tentativa de atribuição das principais frequências vibracionais para os complexos precursores *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] e [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] em pastilha de KBr.

Frequências Vibracionais (cm ⁻¹) (Intensidade) Complexo <i>mer</i> -[Ru ^{III} Cl ₃ (dppb)(H ₂ O)]	Frequências Vibracionais (cm ⁻¹) (Intensidade): Complexo [Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(PPh ₃)]	Tentativas de Atribuição	Referência
2926 (f)	2919 (f)	v _s (C-H) alif.	[87,88,92]
1482 (m), 1195 (f), 1085 (m), 1004 (f)	1478 (m), 1193 (f), 1094 (m), 1001 (f)	v (P-C) arom.	[87-91]
1428 (F)	1428 (F)	v (C-H) arom.	[87,88,92]
814 (m)	816 (f)	δ anel arom.	[87,88,92]
745 (m)	739 (F)	γ (C-H) arom.	[87-90]
511 (m)	511 (F)	v (Ru-P)	[89,90,93]

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

Os espectros vibracionais na região do infravermelho obtidos para os complexos *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{cat,cat})], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditiol_{cat})] e *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenatrequinona_q)] encontram-se apresentados nas Figuras 32-38, respectivamente, e os principais valores de frequências vibracionais estão descritos na Tabela 12.

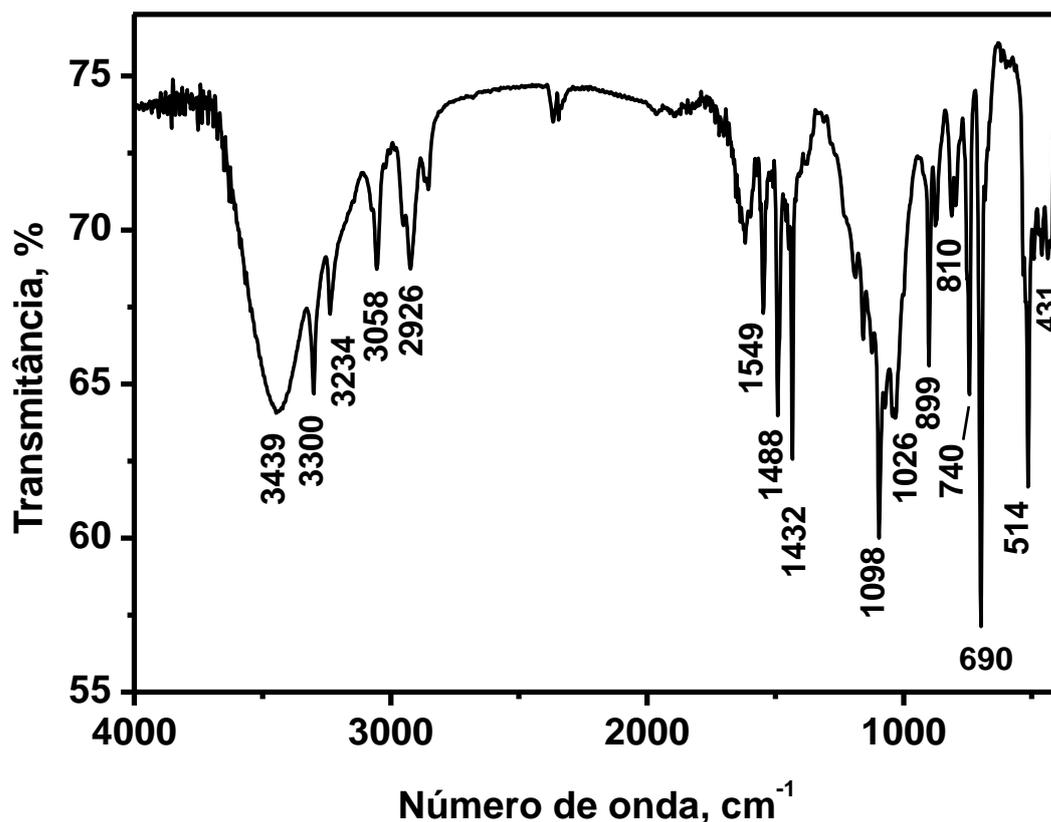


Figura 32. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], em pastilha de KBr.

A presença do grupo bifosfínico (dppb) coordenado ao átomo de rutênio no complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})], é evidenciada pela observação das bandas relativas ao modo vibracional (ν (P-C)_{aromático}) em 1488 (média), 1163 (fraca), 1098 (forte) e 1026 cm⁻¹ (média), além da banda em 431 cm⁻¹ (fraca) referente à frequência do estiramento da ligação rutênio-nitrogênio (ν (Ru-N))^[38,89,90]. Observa-se ainda a presença das bandas em 1432 cm⁻¹ (forte) atribuída à frequência do estiramento da ligação carbono-hidrogênio (ν (C-H)) e a banda em 690 cm⁻¹ (forte), atribuída à deformação angular assimétrica fora do plano (γ (C-H))^[38,87,88,92]. Os modos vibracionais (ν (C-H)) e (γ (C-H)) são observados em 1432 e 690 cm⁻¹, respectivamente.

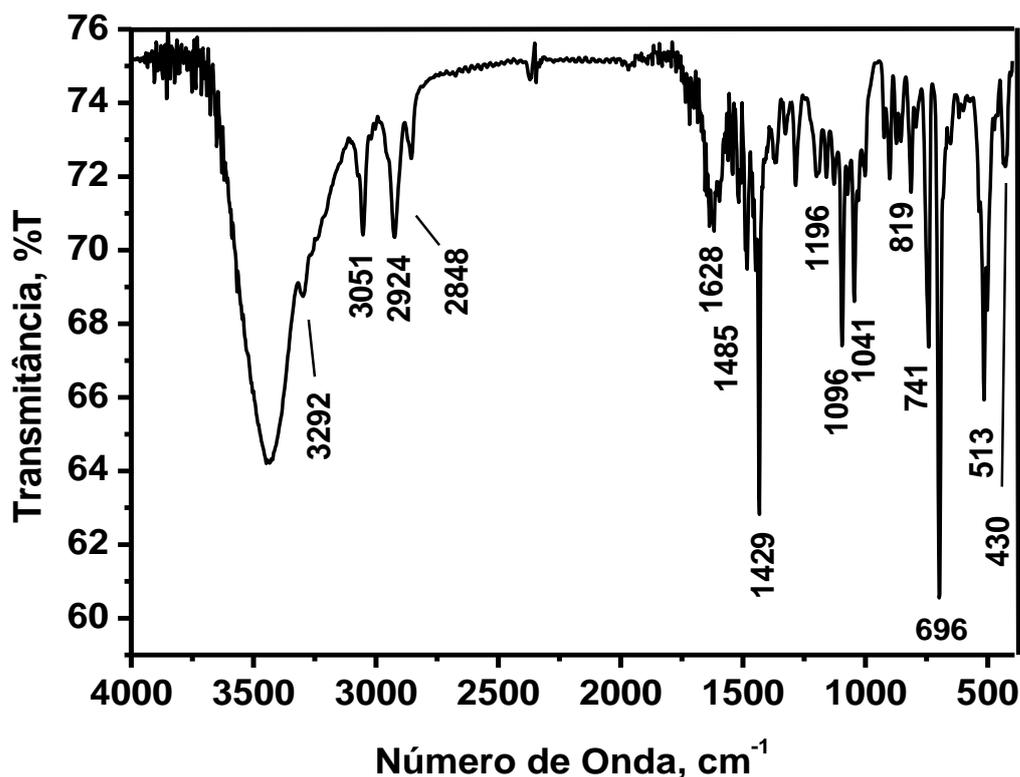


Figura 33. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], em pastilha de KBr.

A presença do grupo bifosfínico (dppb) coordenado ao átomo de rutênio no complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], é evidenciada pela observação das bandas relativas à frequência do estiramento da ligação fósforo-carbono_{aromático} (ν (P-C)_{aromático}) em 1485 (média), 1157 (fraca), 1096 (média) e 1041 cm⁻¹ (média), além da banda em 430 cm⁻¹ (fraca) referente à frequência do estiramento da ligação rutênio-nitrogênio (ν (Ru-N))^[38,89,90]. Observa-se ainda a presença das bandas em 1429 cm⁻¹ (forte) atribuída à frequência do estiramento da ligação carbono-hidrogênio (ν (C-H)) e a banda em 696 cm⁻¹ (forte), atribuída à deformação angular assimétrica fora do plano (γ (C-H))^[87,88,92].

De modo análogo aos complexos *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})] e *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)] todos os complexos sintetizados possuem comportamento espectral na região do infravermelho muito semelhante, com uma grande quantidade de bandas, as principais atribuições estão descritas na Tabela 12.

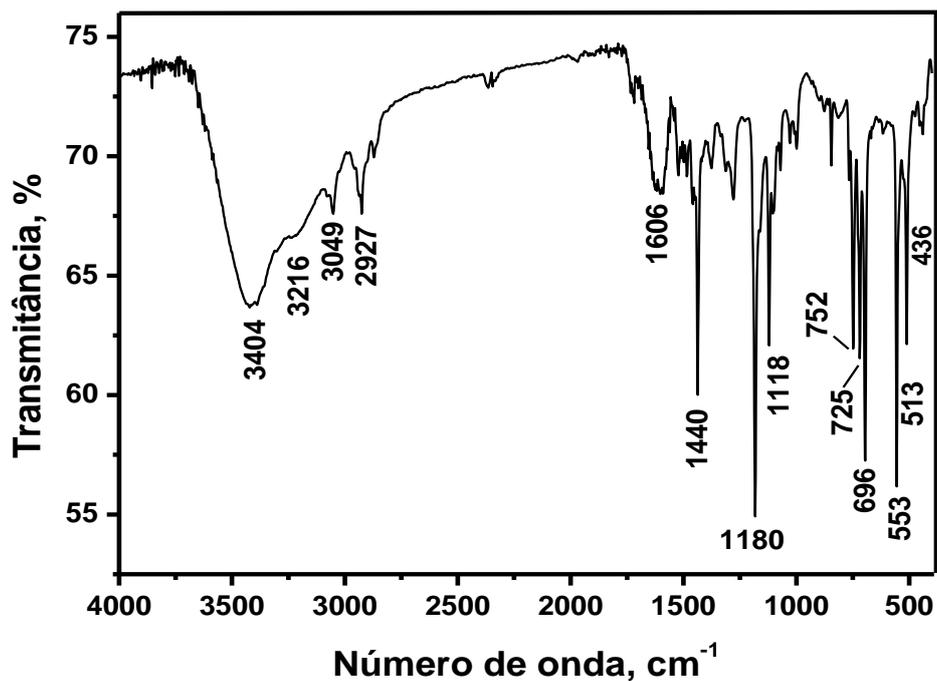


Figura 34. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], em pastilha de KBr.

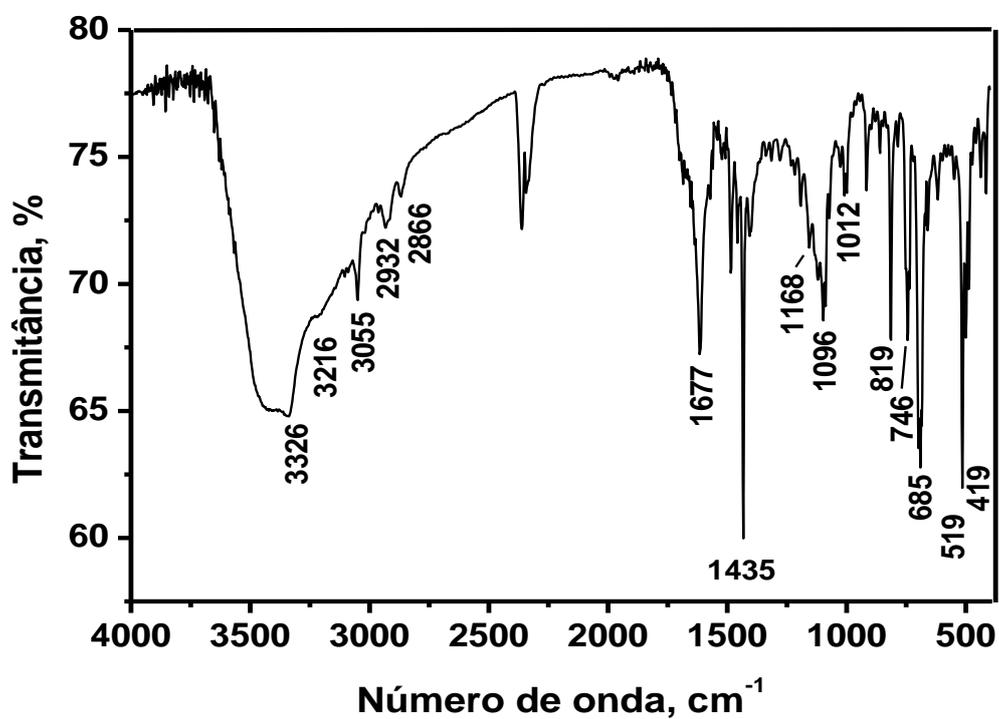


Figura 35. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], em pastilha de KBr.

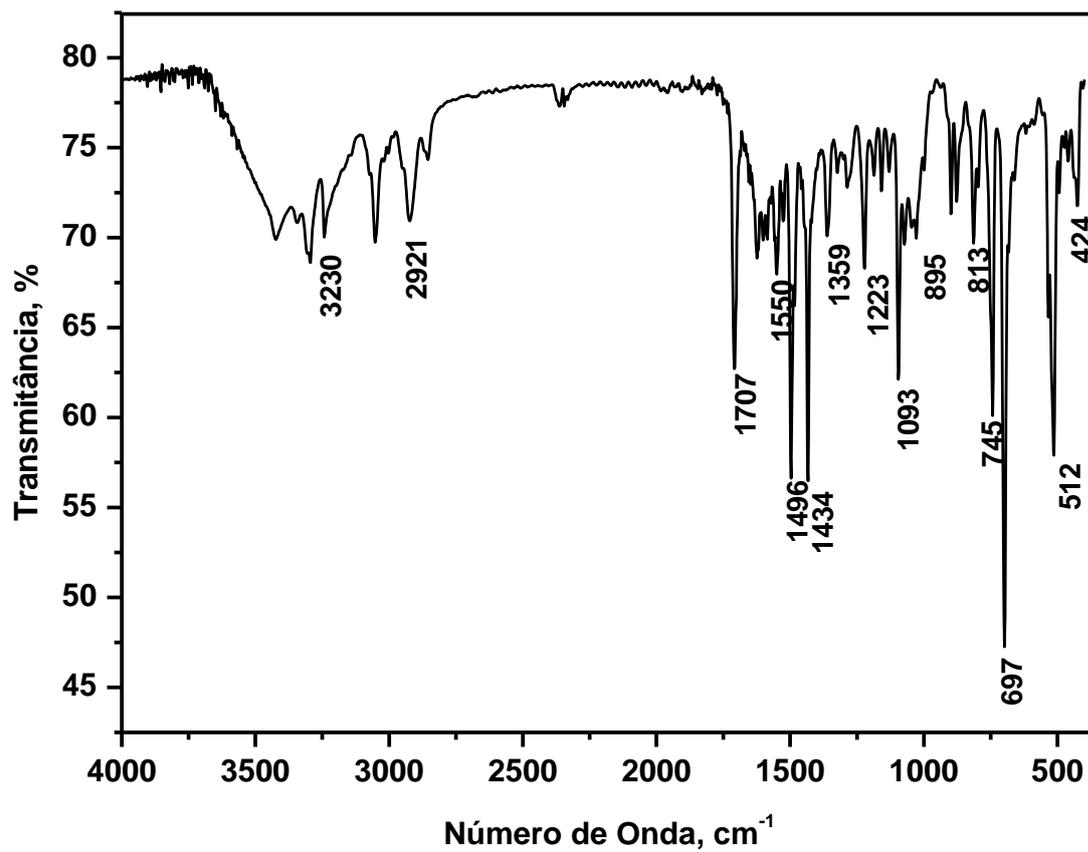


Figura 36. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{cat,cat})], em pastilha de KBr.

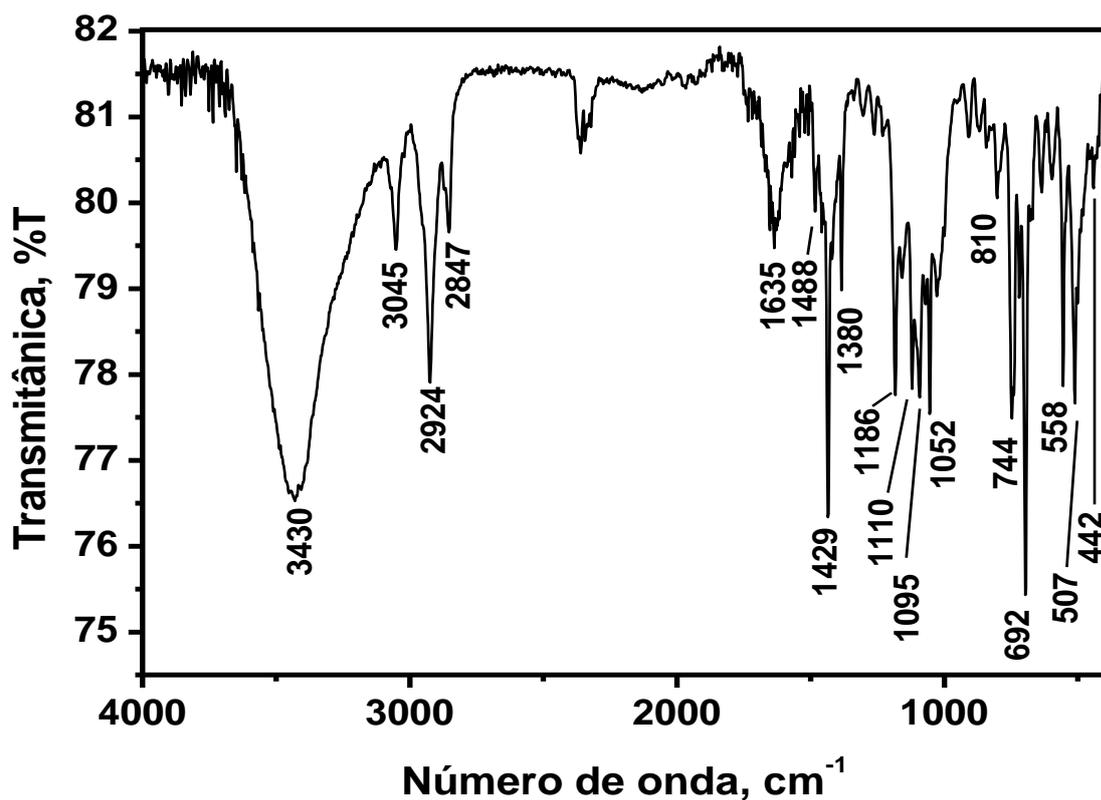


Figura 37. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditiol_{cat})], em pastilha de KBr.

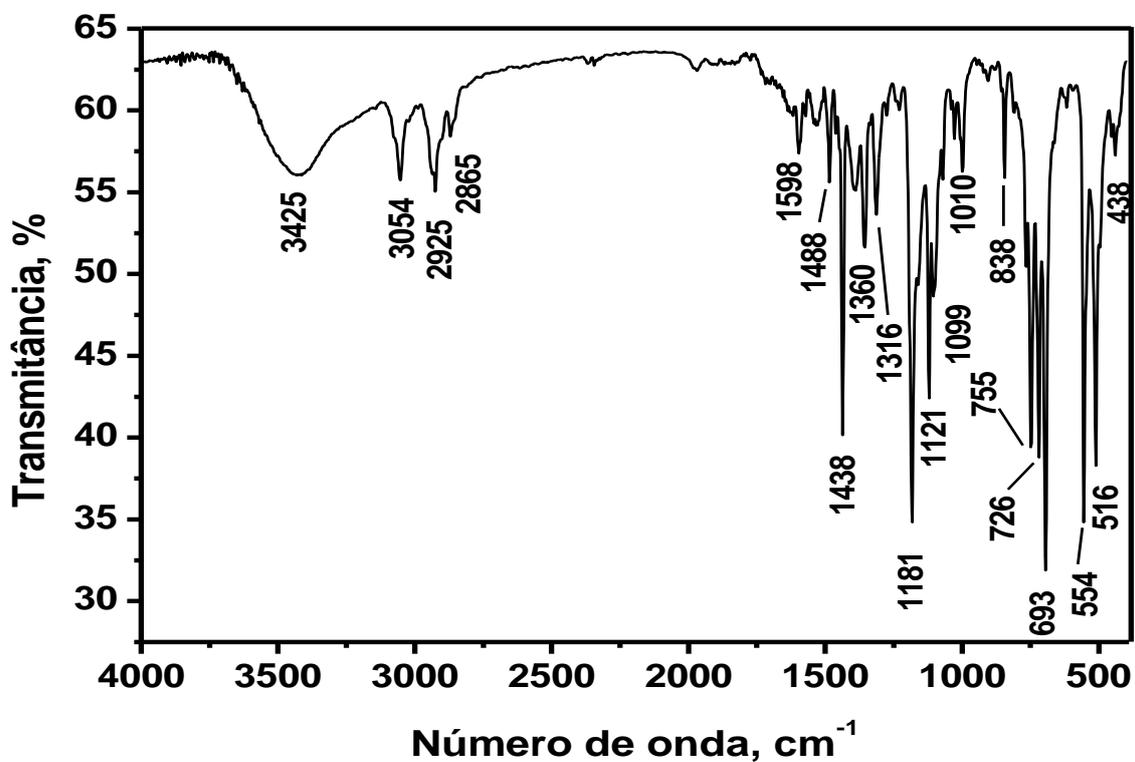


Figura 38. Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)], em pastilha de KBr.

Tabela 12. Tentativa de atribuição das principais frequências vibracionais para os complexos sintetizados.

Frequências Vibracionais (cm⁻¹) (Intensidade)	Tentativas de Atribuição	Referência
<i>trans</i>-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})]		
3234 (f)	v (N-H)	[38, 87, 88, 92]
2926 (m)	v _s (C-H) alifático	[87, 88, 92]
1488 (F), 1163 (f), 1098 (F), 1026 (m)	v (P-C) aromático	[87-91]
1432 (F)	v (C-H) aromático	[87, 88, 93]
810 (f)	δ anel aromático	[87, 88]
740 (m)	γ (C-H) aromático	[87-90]
514 (F)	v (Ru-P)	[89, 90, 93]
431 (f)	v (Ru-N)	[38]
<i>cis</i>-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)]		
3292 (f)	v (N-H)	[38, 87, 88, 92]
2924 (m)	v _s (C-H) alifático	[87, 88, 92]
1485 (m), 1196 (f), 1096 (m), 1041 (m)	v (P-C) aromático	[87-91]
1429 (F)	v (C-H) aromático	[87, 88, 93]
819 (m)	δ anel aromático	[87, 88]
741 (m)	γ (C-H) aromático	[87-90]
513 (F)	v (Ru-P)	[89, 90, 93]
430 (f)	v (Ru-N)	[38]

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

Continuação da Tabela 12. Tentativa de atribuição das principais frequências vibracionais para os complexos sintetizados.

Frequências Vibracionais (cm⁻¹) (Intensidade)	Tentativas de Atribuição	Referência
<i>trans</i>-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})]		
3216 (f)	v (N-H)	[38, 87, 88, 92]
2927 (f)	v _s (C-H) alifático	[87, 88, 92]
11810 (F), 1090 (f), 1019 (f)	v (P-C) aromático	[87-91]
1440 (F)	v (C-H) aromático	[87, 88, 93]
835 (f)	δ anel aromático	[87, 88]
752 (m)	γ (C-H) aromático	[87-90]
513 (F)	v (Ru-P)	[89, 90, 93]
436 (f)	v (Ru-N)	[38]
<i>cis</i>-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})]		
3216 (f)	v (N-H)	[38, 87, 88, 92]
2932 (f)	v _s (C-H) alifático	[87, 88, 92]
1490 (m), 1168 (f), 1099 (f), 1012 (m)	v (P-C) aromático	[87-91]
1435 (F)	v (C-H) aromático	[87, 88, 93]
819 (m)	δ anel aromático	[87, 88]
746 (F)	γ (C-H) aromático	[87-90]
519 (F)	v (Ru-P)	[89, 90, 93]
419 (f)	v (Ru-N)	[38]

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

Continuação da Tabela 12. Tentativa de atribuição das principais frequências vibracionais para os complexos sintetizados.

Frequências Vibracionais (cm⁻¹) (Intensidade)	Tentativas de Atribuição	Referência
<i>trans</i>-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{cat,cat})]		
3230 (f)	v (N-H)	[38, 87, 88, 92]
2921 (m)	v _s (C-H) alifático	[87, 88, 92]
1496 (f), 1165 (m), 1093 (F), 1025 (m)	v (P-C) aromático	[87-91]
1434 (F)	v (C-H) aromático	[87, 88, 93]
813 (f)	δ anel aromático	[87, 88]
745 (F)	γ (C-H) aromático	[87-90]
512 (m)	v (Ru-P)	[89, 90, 93]
424 (f)	v (Ru-N)	[38]
<i>trans</i>-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditiol_{cat})]		
673 (m)	v (C-S)	[38, 87, 88, 92]
2924 (m)	v _s (C-H) alifático	[87, 88, 92]
1488 (f), 1186 (m), 1095 (F), 1052 (m)	v (P-C) aromático	[87-91]
1429 (F)	v (C-H) aromático	[87, 88, 93]
810 (f)	δ anel aromático	[87, 88]
744 (F)	γ (C-H) aromático	[87-90]
507 (m)	v (Ru-P)	[89, 90, 93]
442 (f)	v (Ru-N)	[38]

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

Continuação da Tabela 12. Tentativa de atribuição das principais frequências vibracionais para os complexos sintetizados.

<i>trans</i>-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)]		
3220 (f)	ν (C-O)	[69, 70, 74, 76]
2925 (f)	ν_s (C-H) alifático	[69, 70, 74]
1488 (m), 1181 (F), 1099 (F), 1010 (f)	ν (P-C) aromático	[69-73]
1438 (F)	ν (C-H) aromático	[69, 70, 75]
838 (f)	δ anel aromático	[69, 70]
755 (F)	γ (C-H) aromático	[69-72]
516 (F)	ν (Ru-P)	[71, 72, 75]
438 (f)	ν (Ru-N)	[76]

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

4.6. Ensaio Catalítico de Conversão da molécula de acetofenona ao álcool feniletanol

A Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa (CG-MS) foi uma das primeiras técnicas associadas e é, até hoje, uma das técnicas de espectrometria mais usadas. Esta técnica foi utilizada neste trabalho para avaliar o grau de conversão da molécula de acetofenona ao álcool feniletanol através de uma reação de hidrogenação^[4,19,22,23,26,33,34,90]. Pode-se, desta forma, identificar o rendimento catalítico e a viabilidade da utilização dos complexos formados como catalisadores na reação de hidrogenação. Os complexos sintetizados foram utilizados como catalisadores na redução da molécula de acetofenona sob as mesmas condições (descritas no item 3.5). Inicialmente, obteve-se o cromatograma e o espectro de massa para as amostras puras de 2-feniletanol (padrão interno), acetofenona (substrato) e feniletanol (produto esperado da reação de hidrogenação) (Figura 39). A Tabela 13 descreve os valores de tempo de retenção destas amostras, que foram obtidos com injeção de cada amostra separadamente.

Tabela 13. Valores de tempo de retenção.

Amostras	Tempo de Retenção (min)
Feniletanol	4,50
Acetofenona	4,64
2-Feniletanol	5,31

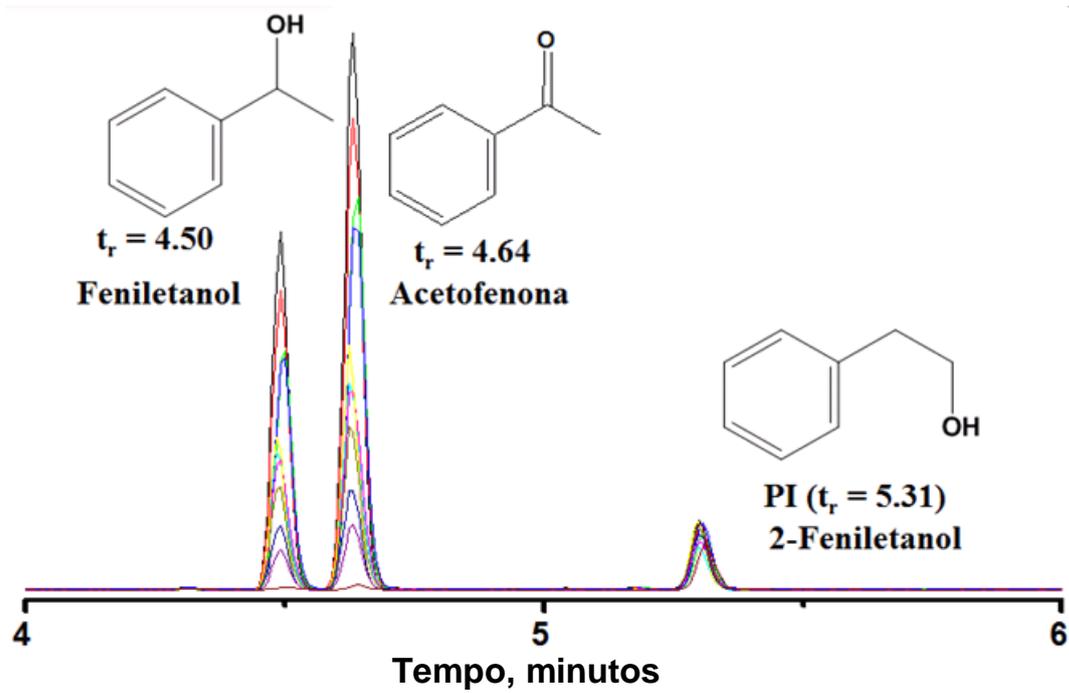


Figura 39. Cromatograma da mistura dos compostos feniletanol, acetofenona e 2-feniletanol, com os respectivos tempos de retenção em varias concentrações.

Os espectros de massas obtidos para as moléculas analisadas encontram-se ilustrados nas Figuras 40, 41 e 42.

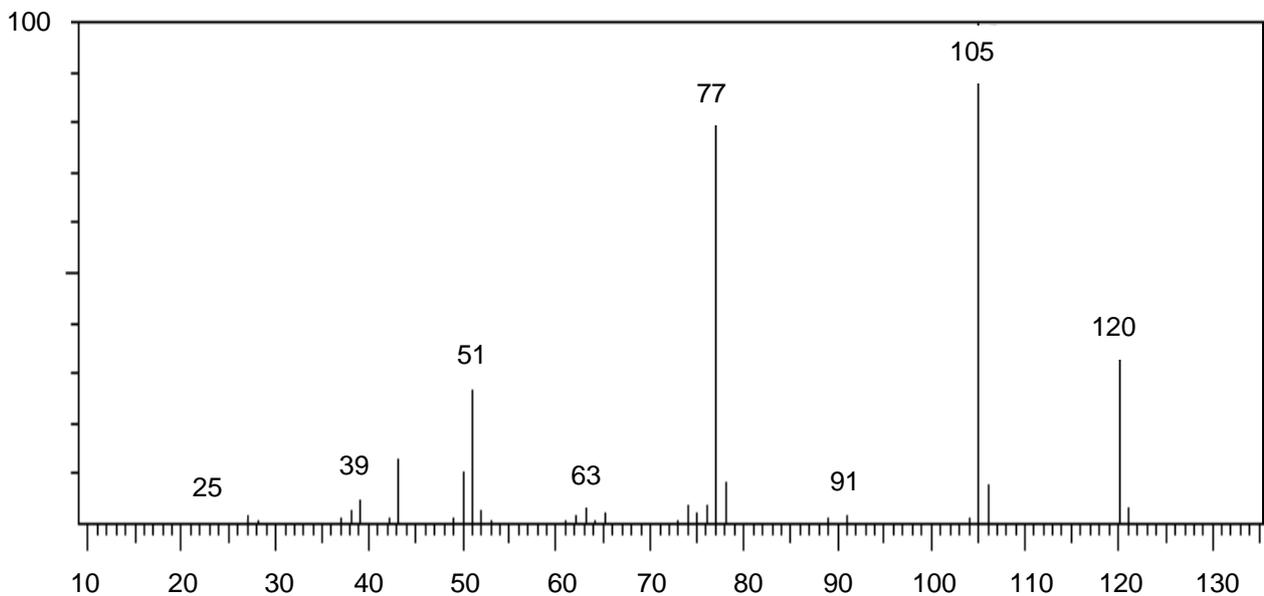


Figura 40. Espectro de massas obtido com ionização por impacto de elétrons para a molécula acetofenona.

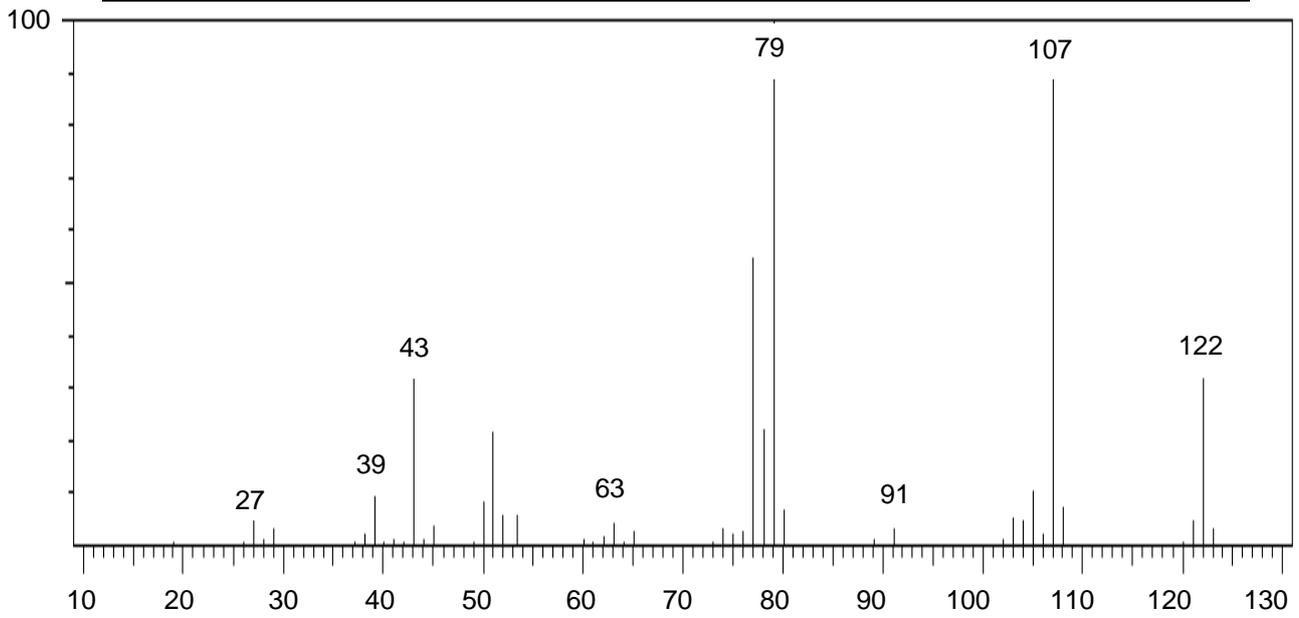


Figura 41. Espectro de massas obtido com ionização por impacto de elétrons para a molécula feniletanol.

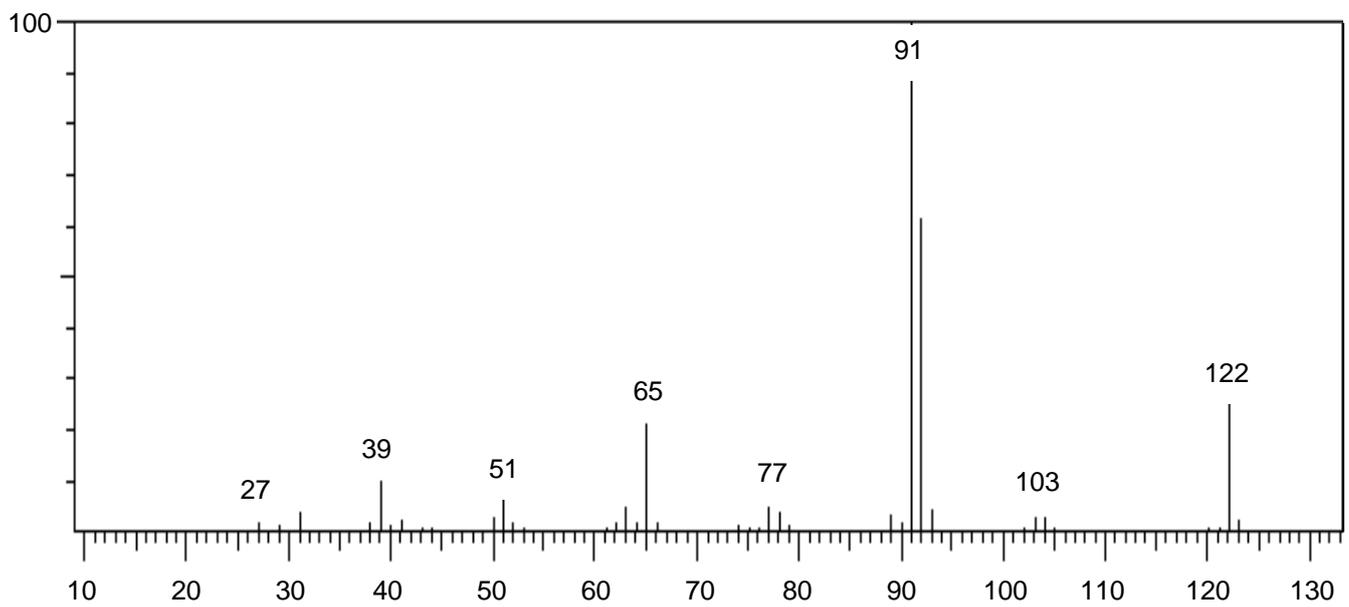


Figura 42. Espectro de massas obtido com ionização por impacto de elétrons para a molécula 2-feniletanol.

A fim de, identificar os picos obtidos nos espectros de massas mostrados anteriormente, realizou-se a identificação do caminho de fragmentação de alguns íons, como mostrado nas Figuras 43.

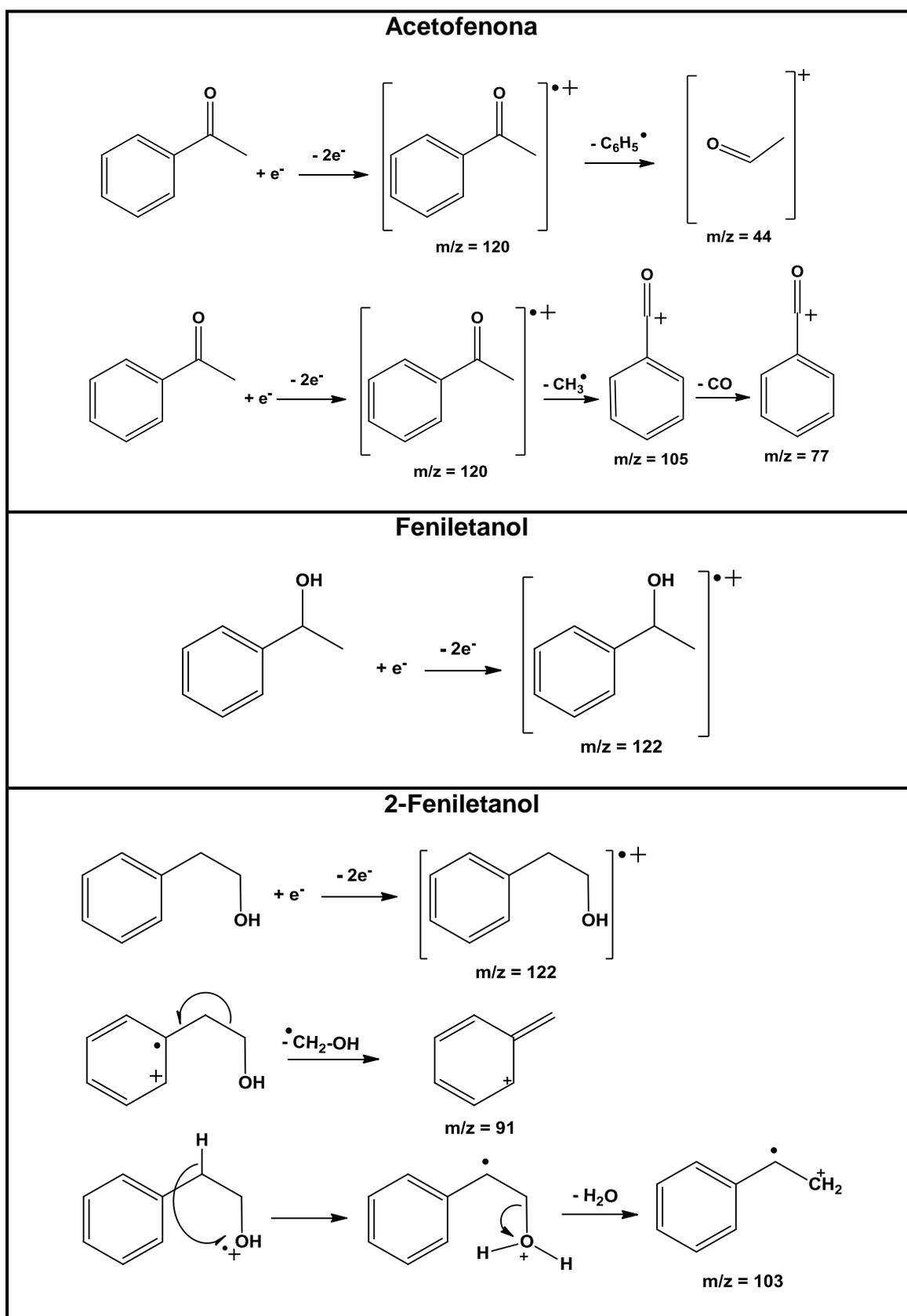


Figura 43. Caminho de fragmentação de alguns íons para as moléculas acetofenona, feniletanol e 2-feniletanol.

Quando o procedimento padrão (descrito no item 3.5) foi aplicado para os complexos sintetizados, (*trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditiol_{cat})] e *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenatrequinona_q)] pode-se observar que todos os complexos proporcionaram uma conversão catalítica.

Os complexos *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] e *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] apresentaram uma conversão catalítica de 100%. Essa conversão foi evidenciada pela ausência do pico referente à molécula de acetofenona nos cromatogramas, semelhante ao amostrado na Figura 44. Este resultado é reforçado pela ausência do espectro de massa da molécula de acetofenona.

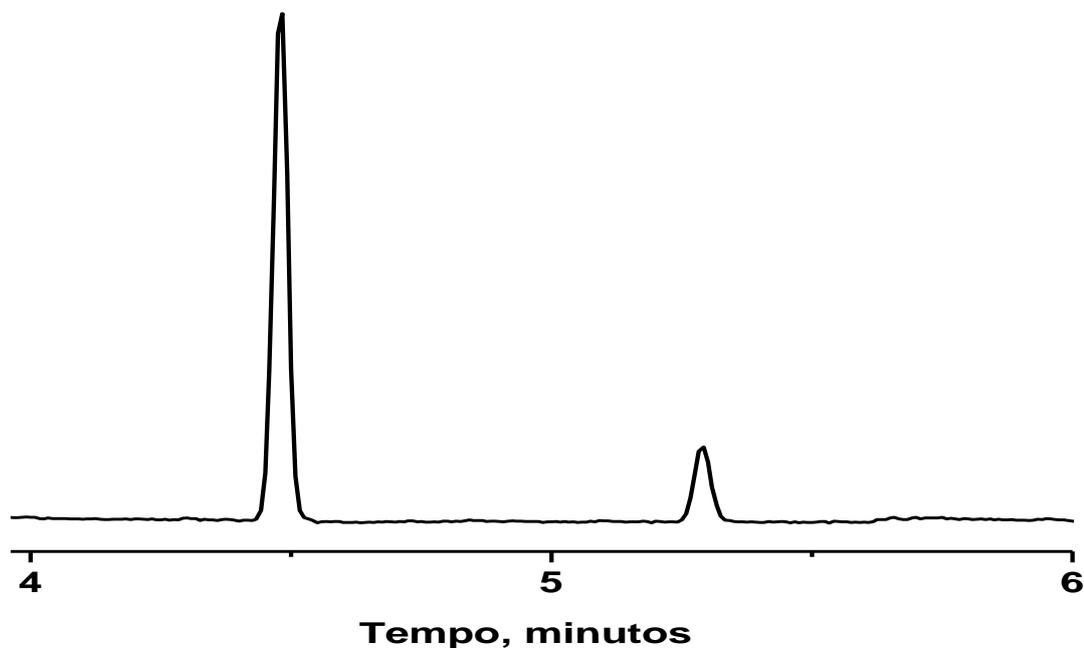


Figura 44. Cromatograma do experimento catalítico utilizando como catalisador os complexos *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] e *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})].

Os complexos $trans\text{-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_{\text{cat}})]$, $trans\text{-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bzditiol}_{\text{cat}})]$ e $trans\text{-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{fenatrequinona}_q)]$ não apresentaram conversão total sendo, portanto, necessário à utilização da curva de calibração descrita no item 3.5 para identificar o grau de conversão induzido por estes complexos. O cromatograma do experimento catalítico utilizando para esses complexos foram semelhantes ao mostrado na Figura 45.

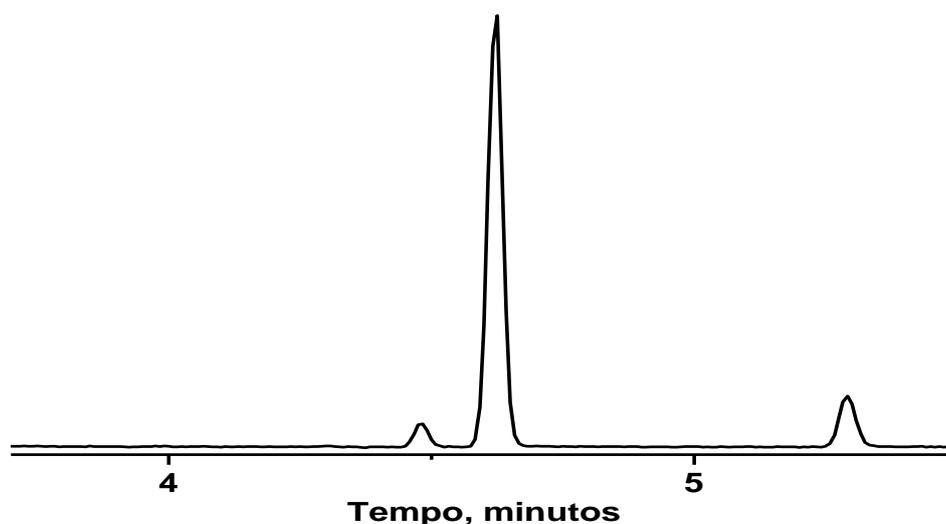


Figura 45. Cromatograma do experimento catalítico utilizando como catalisador os complexos $trans\text{-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_{\text{cat}})]$, $trans\text{-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bzditiol}_{\text{cat}})]$ e $trans\text{-[Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{fenatrequinona}_q)]$.

Foi observado o pico referente à molécula de acetofenona, sendo, portanto, necessário calcular a área relativa à quantidade de acetofenona no meio, para, em seguida, obter o percentual de conversão catalítico, como mostrado a seguir:

$$A_{\text{acetofenona no meio}} = A_{\text{acetofenona}} / A_{\text{PI}}$$

onde $A_{\text{acetofenona}}$ e $A_{\text{P.I.}}$ são fornecidas automaticamente, pelo programa do software.

Logo,

$$A_{\text{acetofenona no meio}} = C_{\text{acetofenona no meio}}$$

$$C_{\text{acetofenona convertida}} = C_{\text{acetofenona inicial}} - C_{\text{acetofenona final}}$$

$$C_{\text{acetofenona inicial}} \text{ ----- } 100\% \text{ de acetofenona}$$

$$C_{\text{acetofenona inicial}} \text{ ----- } P_{\text{percentual de conversão catalítica}}$$

A partir da curva de calibração descrita no item 3.5 é possível obter a concentração da molécula de acetofenona correspondente. Portanto, a concentração acetofenona residual em cada reação de hidrogenação utilizando como catalisador os complexos sintetizados, e em seguida, calcular o percentual de conversão.

Os percentuais de conversão catalíticas dos complexos sintetizados encontram-se descritos na Tabela 14.

Tabela 14. Percentuais de conversão catalíticas da reação de hidrogenação do substrato acetofenona utilizando os complexos sintetizados.

Complexos	Conversão (%)	Referência
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _{cat})]	14,04	Este trabalho
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(opda-Cl _q)]	100	Este trabalho
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	100	Este trabalho
<i>cis</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(tab _{q,cat})]	100	Este trabalho
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(bzditiol _{cat})]	33,30	Este trabalho
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(fenant _q)]	14,24	Este trabalho
<i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₂ (dppb)(1,2-diaminaetano)] ^(*)	95,0	[8]

(*) Condição Experimental: T = 80°C, P = 1 atm (H₂), tempo = 24horas.

A conversão total do substrato quando utilizados os complexos *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)], *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] e *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(tab_{q,cat})] como catalisadores sugere a necessidade da realização de novos experimentos em condições mais brandas, a fim de verificar em quais condições mínimas de temperatura, pressão e tempo de reação essa conversão total ocorre, já que é observado a ocorrência de reações sucessivas à formação do álcool feniletanol. Os testes preliminares, entretanto, mostraram que estes complexos possuem atividade como catalisadores para a reação de hidrogenação da molécula de acetofenona.

4.7. Experimento Cinético (Stopped-Flown)

A fim de reforçar a proposição mecanística sugerida por Moreira *et al.*^[68] para a reação do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante *o*-fenilênico, *o*-fenilenodiamina (opda), realizou-se experimentos utilizando a técnica de stopped-flow, cuja metodologia encontra-se descrita no item 3.6. Na reação descrita por Moreira *et al.*^[68] é obtida uma mistura de complexos que contém o ligante *o*-fenilenodiamina nas formas reduzida (opda) e oxidada (bqdi), semelhante à obtenção de uma mistura de complexos descrita no item 3.4.1 deste trabalho. Sugerindo com a proposição mecanística, que o ligante opda é oxidado a bqdi durante a reação.

Portanto, é provável que a reação entre o complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante 4-cloro-1,2-fenilenodiamina (opda-Cl_{cat}) (item 3.4.1) apresente o mesmo mecanismo reacional, havendo assim a oxidação do ligante opda-Cl_{cat} para a forma opda-Cl_q conforme ilustrado no mecanismo a seguir (Figura 46).

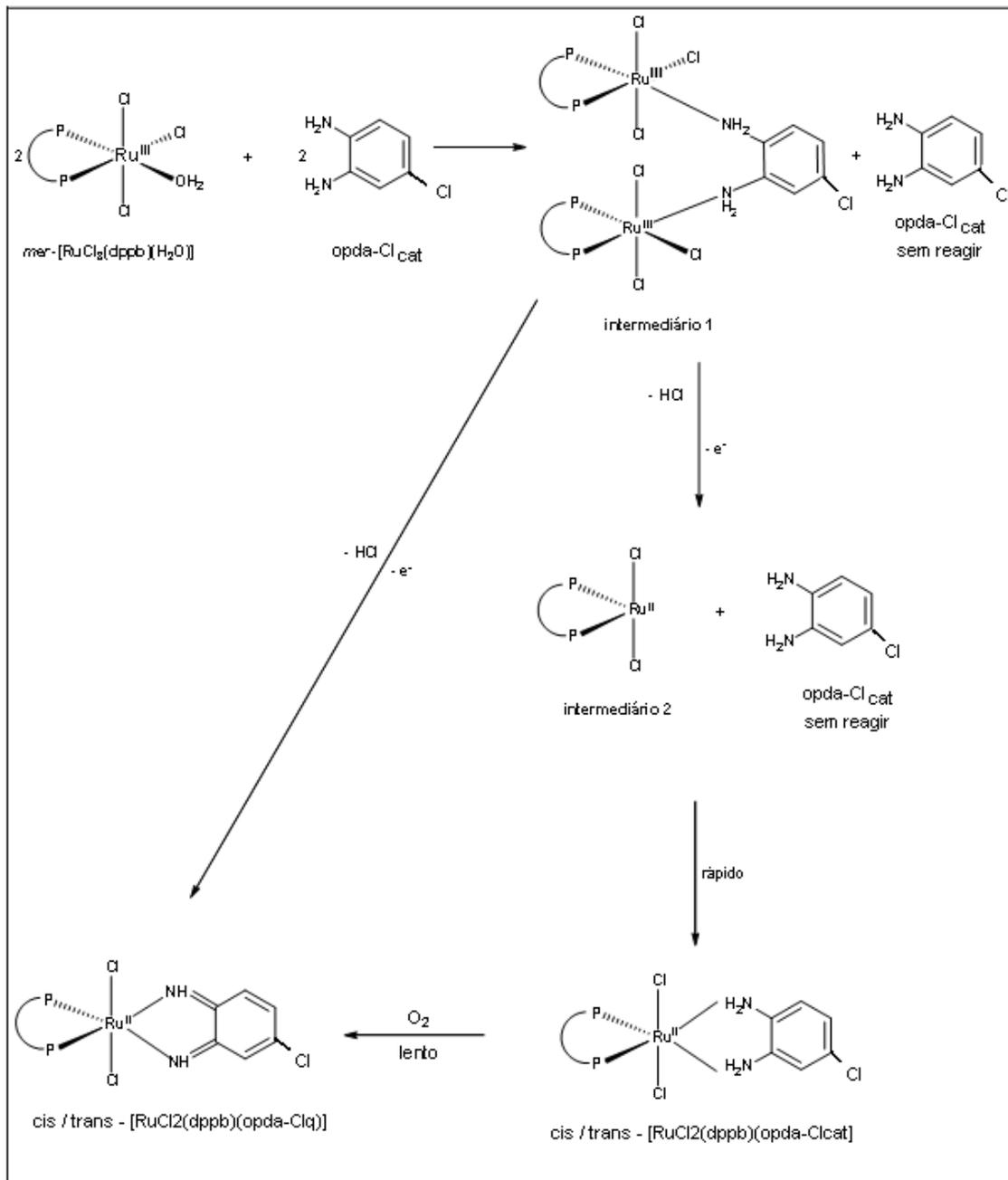


Figura 46. Proposta mecanística para a obtenção de uma mistura de complexos a partir da reação do $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ com o ligante 4-cloro-1,2-fenilenodiamina ($opda-Cl_{cat}$)^[68].

De acordo com o esquema proposto por similaridade a Moreira *et al.*^[68] o processo descrito envolve quatro etapas:

Etapa 1: Formação rápida do intermediário 1 na presença do ligante 4-cloro-1,2-fenilenodiamina (opda-Cl_{cat}).

Etapa 2: Formação rápida do(s) complexo(s) *cis/trans*-[RuCl₂(dppb)(opda-Cl_q)] em consequência da redução monoelétrica do centro metálico, a oxidação do ligante opda-Cl_{cat} a opda-Cl_q e a dissociação de um átomo de cloro.

Etapa 3: Redução do centro metálico e dissociação de um átomo de cloro com formação lenta de um intermediário 2.

Etapa 4: Formação do(s) complexo(s) *cis/trans*-[RuCl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})].

Com o intuito de reforçar o mecanismo proposto realizou-se experimentos cinéticos visando à confirmação da formação de intermediários, através do acompanhamento cinético da reação do complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] com o ligante opda-Cl_{cat} em proporções variadas. Deste modo foi possível observar a formação do intermediário no tempo de 0,1s (a) e 1000s (b) como ilustrado na Figura 47, cuja expansão contendo um maior número de espectros encontra-se ilustrado nas Figuras 48 e 49.

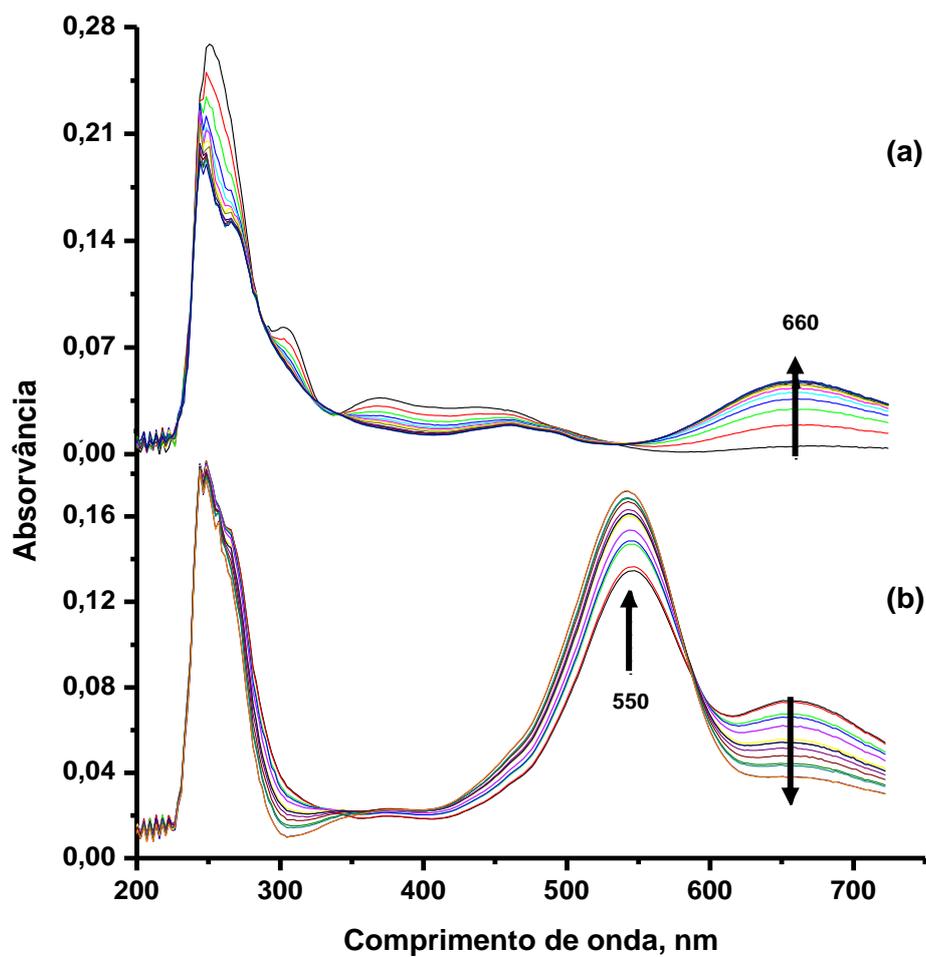


Figura 47. Espectro eletrônico do acompanhamento cinético da reação do complexo $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ com o ligante $opda-Cl_{cat}$, em metanol. (a) Experimento realizado em 0,1s e (b) experimento realizado em 1000s.

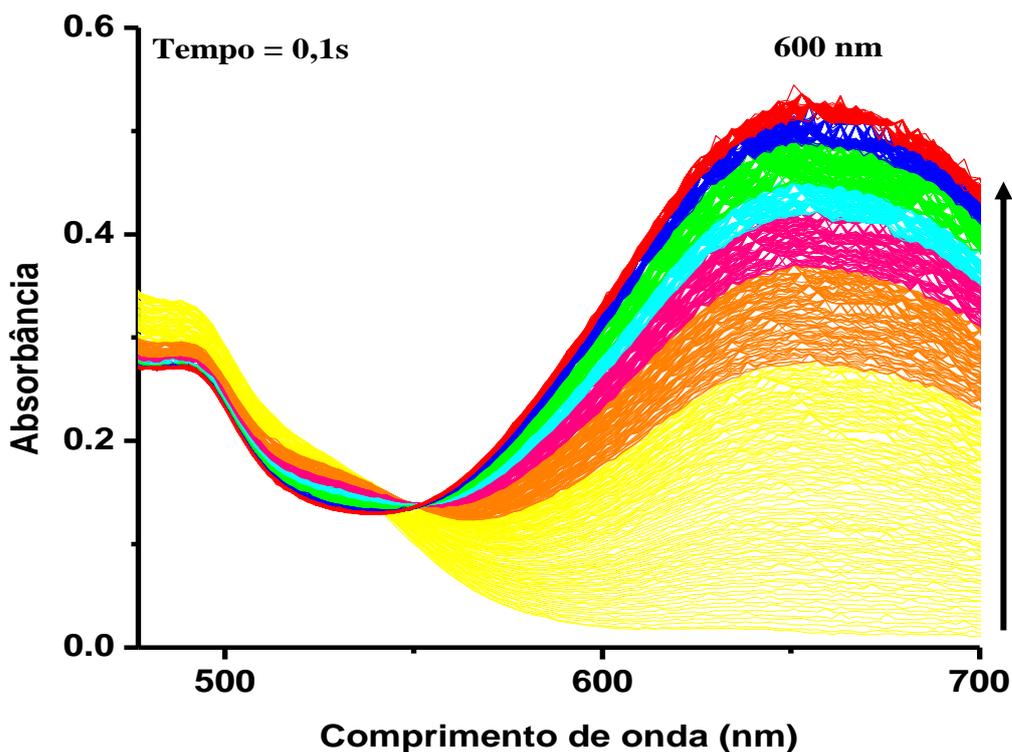


Figura 48. Espectro eletrônico do acompanhamento cinético da reação do complexo $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ com o ligante $opda-Cl_{cat}$, em metanol. Expansão do experimento realizado em 0,1s com a obtenção de 1000 espectros.

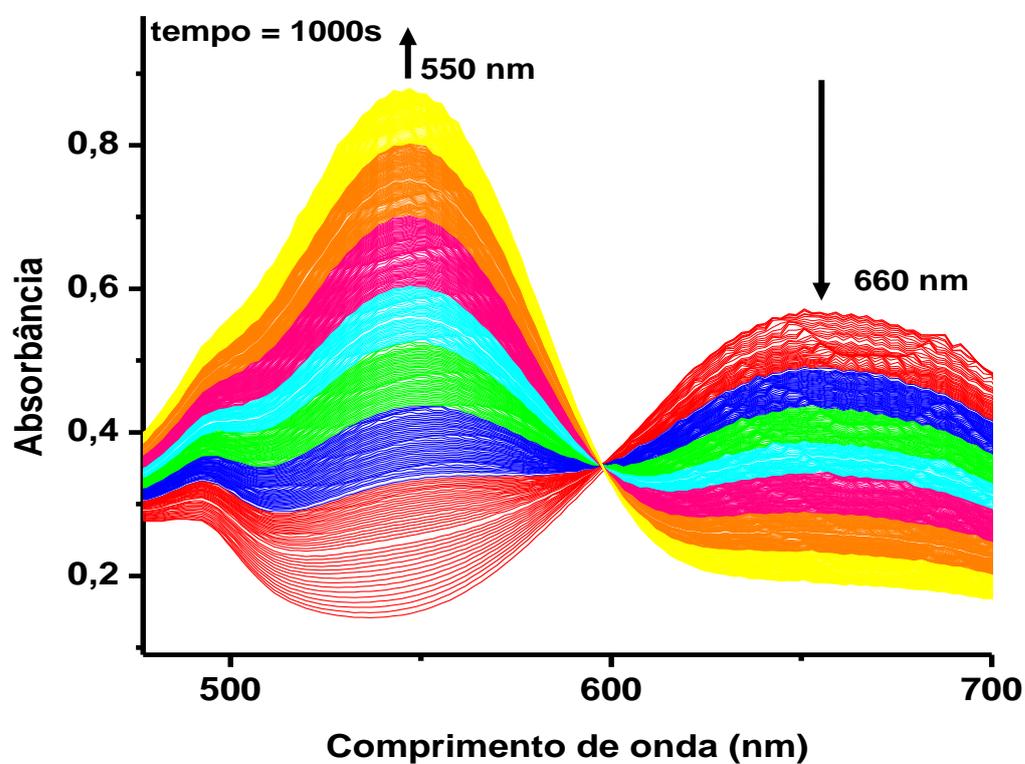


Figura 49. Espectro eletrônico do acompanhamento cinético da reação do complexo $mer-[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$ com o ligante $opda-Cl_{cat}$, em metanol. Expansão do experimento realizado em 1000s, com a obtenção de 1000 espectros.

Observa-se a formação de uma banda com máximo em 660 nm, que foi atribuída ao intermediário 1 ilustrado na proposição mecanística^[68]. Essa atribuição é reforçada pelo desaparecimento desta banda e o surgimento de uma banda em 550 nm observada ao realizar o experimento com tempo de 1000s, e é atribuída a transição de transferência de carga do tipo metal-ligante MLCT, (opda-Cl_q) $p\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$, como ilustrado na Figura 48. Atribuição que é reforçada pela comparação com o espectro eletrônico do complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_q)]$ ilustrado na Figura 21, a banda em 502 nm do complexo *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda-Cl}_{\text{cat}})]$ não é observada, provavelmente porque está encoberta pela banda em 550 nm.

A curva cinética de formação da banda em 660 nm, atribuída a formação do intermediário 1 foi obtida em um tempo de 0,6 s e encontra-se ilustrada na Figura 50.

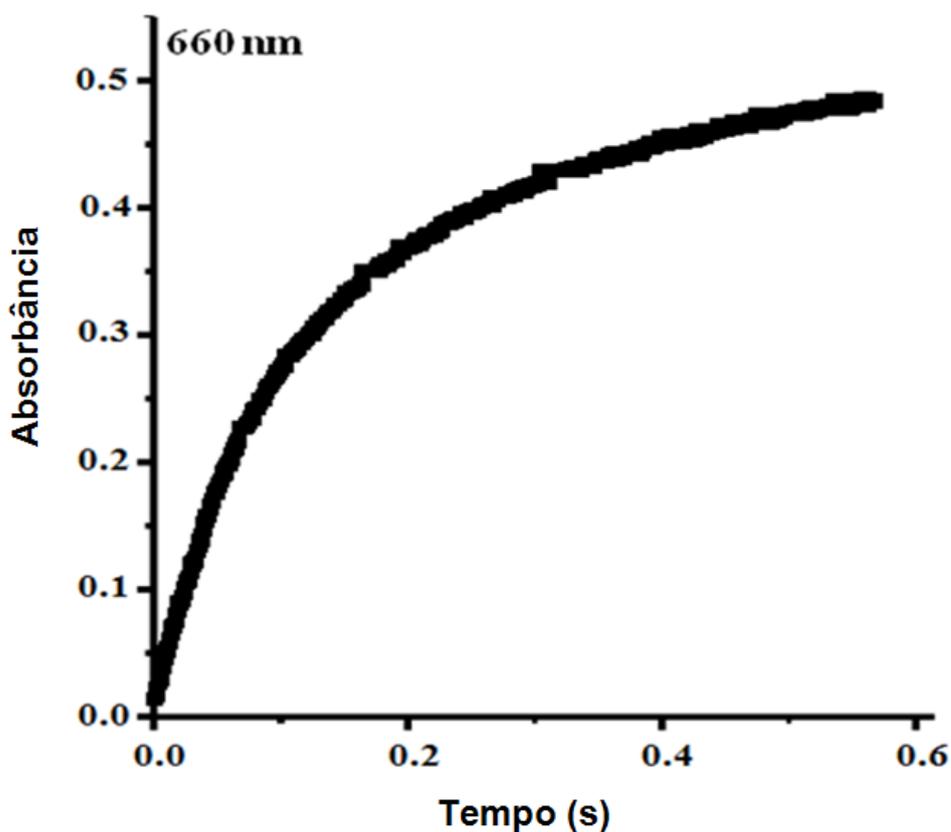


Figura 50. Curva cinética de formação da banda em 660 nm, obtida em um tempo de 0,6 s para a reação do complexo *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante $\text{opda-Cl}_{\text{cat}}$, em metanol.

A curva cinética de decaimento da banda em 660 nm (decomposição do intermediário 1) e a curva cinética de formação da banda em 550 nm encontram-se ilustradas na Figura 51.

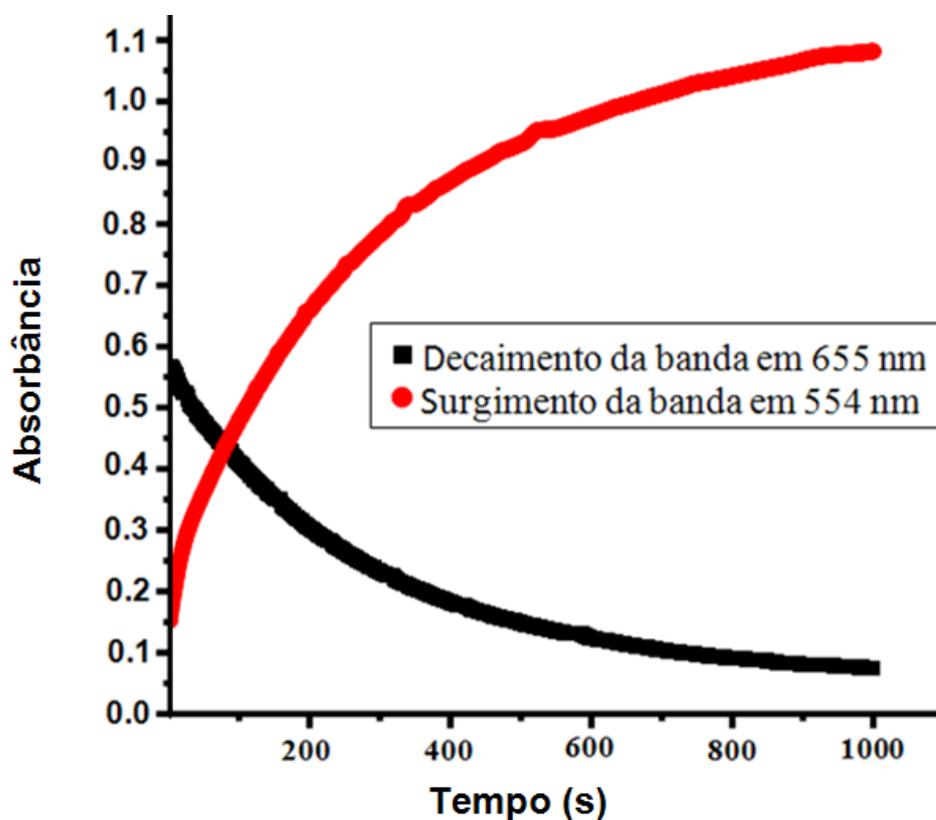


Figura 51. Curva cinética de decaimento da banda em 660 nm e curva cinética de formação da banda em 550, obtidas em um tempo de 1000 s para a reação do complexo $mer\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ com o ligante $opda\text{-Cl}_{\text{cat}}$, em metanol.

Os valores de constante de formação do intermediário 1 obtidos para cada razão complexo ($mer\text{-}[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$) / ligante ($opda\text{-}Cl_{cat}$) estão descritos na Tabela 15 e o gráfico de correlação encontra-se ilustrada na Figura 52.

Tabela 15. Valores de constante de formação do intermediário 1 obtidos para cada razão complexo ($mer\text{-}[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$) / ligante ($opda\text{-}Cl_{cat}$).

Razão ($mer\text{-}[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$) / ($opda\text{-}Cl_{cat}$)	Constante de Formação (K_f, s^{-1})
0,43	$354,50 \pm 8,430$
0,68	$171,00 \pm 2,960$
0,78	$109,80 \pm 1,810$
0,88	$81,48 \pm 1,170$
1,00	$63,54 \pm 0,760$
1,12	$50,69 \pm 0,719$
1,28	$36,62 \pm 0,464$
1,45	$25,00 \pm 0,289$
1,65	$15,07 \pm 0,190$
1,88	$14,96 \pm 0,208$

* Concentração do ligante $opda\text{-}Cl$ constante.

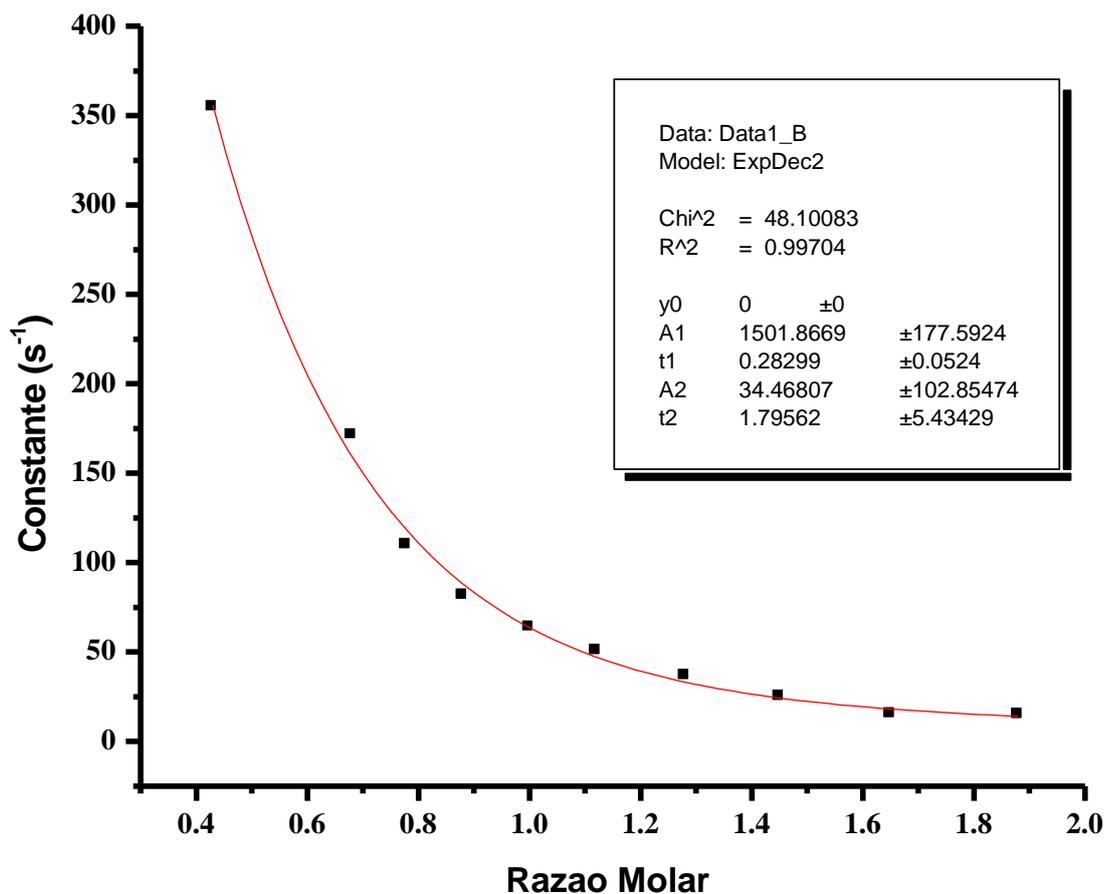


Figura 52. Relação entre a razão complexo ($mer\text{-}[Ru^{III}Cl_3(dppb)(H_2O)]$) / ligante ($opda\text{-}Cl_{cat}$) e a constante de formação do intermediário 1.

A dependência da constante com a razão molar observada confirma a influência da proporção de ligante na constante de formação do intermediário 1, já que o ligante é o responsável pela redução do átomo de rutênio, como mostrado na proposição mecanística.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese de compostos fosfínicos de rutênio com ligantes *o*-fenilênicos, a partir de diferentes complexos precursores e diferentes rotas sintéticas evidência a influência dos processos de transferência de elétrons intra e/ou inter-molecular para a formação de complexos com características e propriedades distintas.

Os experimentos de RMN ^{31}P confirmaram as estruturas propostas para cada complexo sintetizado, sendo observados para os complexos *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda}-\text{Cl}_{\text{cat}})]$, *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{q,cat}})]$, *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{cat,cat}})]$, *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{bzditioI}_{\text{cat}})]$ e *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{fenant}_{\text{q}})]$ um único sinal com deslocamento químico em 47, 33, 47, 37 e 34,5 ppm, respectivamente, comprovando a configuração *trans*. Para os complexos *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda}_{\text{q}}-\text{Cl})]$, *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{q,cat}})]$, observou-se um par de dubletos com deslocamento químico de aproximadamente 37 e 35 ppm e de 27 e 33 ppm, respectivamente. A obtenção de cristais do complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda}-\text{Cl}_{\text{q}})]$ foram de fundamental importância para a confirmação definitiva da estrutura proposta. Os valores de energia das absorções atribuídas às transições de transferência de carga do tipo MLCT bem como dos potenciais formais de meia onda permitiram a análise do grau de interação com as espécies constituintes da esfera de coordenação dos complexos isolados. Os ensaios catalíticos mostraram que todos os complexos sintetizados apresentam atividade catalítica para a reação de redução da molécula de acetofenona. Adicionalmente, os complexos *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{opda}-\text{Cl}_{\text{q}})]$, *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{q,cat}})]$ e *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{tab}_{\text{q,cat}})]$ apresentaram uma conversão catalítica de 100%, demonstrando que estes compostos podem atuar como catalisadores de reação de redução de duplas polares.

Os experimentos cinéticos realizados reforçam a proposição mecanística para a reação do complexo *mer*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ com ligantes *o*-fenilênicos, sendo possível observar a formação rápida de um intermediário e a posterior o desaparecimento da banda atribuída ao intermediário.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SEDDON, E. A.; SEDDON, K. R. *The Chemistry of Ruthenium*, New York, Elsevier Publishing Company, **1984**.
2. HUANG, Y.; HUANG, W.; LIN, Y.; HUANG, S. *Organometallics*, **2010**, 29, 38.
3. FABRELLO, A.; BACHELIER, A.; URRUTIGOITY, M.; KALCK, P. *Coordination Chemistry Reviews*, **2010**, 254, 273.
4. WANG, Y.; DELONG, L.; MENG, Q.; ZHANG, W. *Tetrahedron: Asymmetry*, **2009**, 20, 2510.
5. KARNAHI, M.; KRIECK, S.; GORLS, H.; TSCHIERLEI, S.; SCHMITT, M.; POPP, J.; CHARTRAND, D.; HANAN, G. S.; GROARKE, R.; VOS, J. G.; RAU, S. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, 33, 4962.
6. GHOSH, S. C.; MUTHAIAH, S.; ZHANG, Y.; XU, X.; HONG, H. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2009**, 351, 2643.
7. TANAKA, S.; SEKI, T.; KITAMURA, M. *Angewandte Chemie International Edition*, **2009**, 48, 8948.
8. JIMÉNEZ, S.; LÓPEZ, J. A.; CIRIANO, M. A.; TEJEL, C.; MARTÍNEZ, A.; SÁNCHEZ-DELGADO, R. A. *Organometallics*, **2009**, 28, 3193.
9. THERRIEN, B. *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 493.
10. MOUCHERON, C. *New Journal of Chemistry*, **2009**, 33, 235.
11. LUNARDI, C. N.; SILVA, R. S.; BENDHACK, L. M. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, **2008**, 42, 87.
12. DIXON, I. M.; LEBON, E.; SUTRA, P. *Chemical Society Reviews*, **2009**, 38, 1621.
13. CHEN, Y.; DU, K. J.; CHAO, H. *Progress in Chemistry*, **2009**, 21, 836.
14. CHATTERJEE, D. *Catalysis Surveys from Asia*, **2009**, 13, 132.
15. ALCARAZ, G.; GRELLIER, M.; SABO-ETIENNE, S. *Accounts of Chemical Research*, **2009**, 42, 1640.
16. THERRIEN, B.; SUSS-FINK, G. *Coordination Chemistry Reviews*, **2009**, 253, 21.
17. VALLE, E. M. A.; LIMA, B. A. V.; FERREIRA, A. G.; NASCIMENTO, F. B.; DEFLON, V. M.; DIÓGENES, I. C. N.; ABRAM, U.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; BATISTA, A. A. *Polyhedron*, **2009**, 28, 3473.

18. BOYER, J. L.; ROCHFORD, J.; TSAI, M.; MUCKERMAN, J. T.; FUJITA, E. *Coordination Chemistry Reviews*, **2010**, 254, 309.
19. GALLATTI, F. T.; BOGADO, A. L.; VON, P. G.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; BATISTA, A. A.; ARAUJO, M. P. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2007**, 692, 5447.
20. 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*, **2006**, 25, 1543.
21. WARAD, I.; EICHELE, K.; MAYER, A. H.; LINDNER, E. *Inorganica Chimica Acta*, **2004**, 357, 1847.
22. LINDNER, E.; WARAD, I.; EICHELE, K.; MAYER, A. H. *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 350, 49.
23. MA, G.; MCDONALD, R.; FERGUSON, M.; CAVELL, R. G.; PATRICK, B. O.; JAMES, B. R.; HU, T. Q. *Organometallics*. **2007**, 26, 846.
24. LEVER, A. B. P.; MASUI, H.; PAMELA, R. A. *Inorganic Chemistry*, **1991**, 30, 2402.
25. LEVER, A. B. P.; GORELSKY, S. I. *Coordination Chemistry Review*, **2000**, 208, 153.
26. BOSNICH, B.; KING, R. B. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, **1994**, 219.
27. KLASSEN, D. M.; DELPUP, R. V. *Inorganic Chemistry*. **2001**, 41, 3155.
28. LENERO, K. A.; KRANENBURG, M.; GUARI, Y.; KAMER, P. C. J.; VAN-LEEUVEN, P. W. N. M.; SABO, E. S.; CHAUDRET, B. *Inorganic Chemistry*, **2002**, 42, 2859.
29. MCAULIFFE, C. A.; MACKIE, A. G.; King, R. B. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, **1994**, 2989.
30. MARYNICK, D. S. *Journal of the American Chemical Society*, **1984**, 106, 4064.
31. DUPONT, J. *Química Organometálica: Elementos do Bloco d*. Porto Alegre, Bookman, **2005**.
32. FORD, P. C.; LAVERMAN, L. *Coordination Chemistry Reviews*, **2005**, 249, 391.
33. PARSHALL, G. W.; ITTEL, S. D. *Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons. 2nd, **1992**.

34. ABDUR-RASHID, K.; CLAPHAM, S. E.; HADZOVIC, A.; HARVEY, J. N.; LOUGH, A. J.; MORRIS, R. H. *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 15104.
35. HANNAY, C.; DUFLOT, D.; FLAMENT, J. P.; HUBIN-FRANSKIN, M. J. *Journal of Chemical Physics*, **1999**, 110, 5610.
36. HEISTAND, R. H.; LAUFER, R. B.; FIKRIG, E.; QUE, L. *Journal of the American Chemical Society*, **1982**, 104, 2789.
37. RUSANOVA, J.; RUSANOV, E.; GORELSKY, S. I.; CHRISTENDAT, D.; POPESCU, R.; FARAH, A. A.; BEAULAC, R.; REBER, C.; LEVER, A. B. P. *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45, 6246.
38. MILIKEN, B.; BORER, L.; RUSSELL, J.; BILICH, M.; OLMSTEAD, M. M. *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 348, 212.
39. GORELSKY, S. I.; LEVER, A. B. P. *Canadian Journal Analytical Sciences and Spectroscopy*, **2003**, 1, 1.
40. REIN, F. N.; ROCHA, R. C.; TOMA, H. E. *Electrochemistry Communications*, **2002**, 4, 436.
41. HARTL, F.; SNOECK, T. L.; STUFKENS, D. J. *Inorganic Chemistry*, **1995**, 34, 3887.
42. SANTOS, E. N.; LAGO, R. M. *Química Nova*, **2007**, 30, 1480.
43. CLAPHAM, S. E.; HADZOVIC, A.; MORRIS, R. H. *Coordination Chemistry Reviews*, **2004**, 248, 2201.
44. JAKEL, C.; PACIELLO, R. *Chemistry Reviews*, **2006**, 106, 2912.
45. SABO-ETIENE, S.; CHAUDRET, B. *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, 381, 178.
46. ARAUJO, M. P.; FIGUEIREDO, A. T.; BOGADO, A. L.; VON, P. G.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; DONNICI, C. L.; COMASSETO, J. V.; BATISTA, A. A. *Organometallics*, **2005**, 24, 6159.
47. BARATTA, W.; HERDTWECK, E.; SIEGA, K.; TONIUTTI, M.; RIGO, P. *Organometallics*, **1998**, 24, 1660.
48. BARATTA, W.; CHELUCCI, G.; GLADIALI, S.; SIEGA, K.; TONIUTTI, M.; ZANETTE, M.; YANGRANDO, E.; RIGO, P. *Angewandte Chemie International Edition*, **2005**, 44, 6214.

49. ABBEL, R.; ABUR-RASHID, K.; FAATZ, M.; HADZOVIC, A.; LOUGH, A. J.; MORRIS, R. H. *Journal of the American Chemical Society*, **2005**, 127, 1870.
50. ABUR-RASHID, K.; ABBEL, R.; HADZOVIC, A.; LOUGH, A.; MORRIS, R. H. *Inorganic Chemistry*, **2005**, 44, 2483.
51. AMOROSO, D.; JABRI, A.; YAP, G. P. A.; GUSEV, D. G.; SANTOS, E. N.; FOGG, D. E. *Organometallics*, **2004**, 23, 4047.
52. NOYORI, R.; HASHIGUCHI, S. *Accounts of Chemical Research*, **1997**, 30, 97.
53. NOYORI, R.; OHKUMA, T. *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40, 40.
54. ABUR-RASHID, K.; LOUGH, A.; MORRIS, R. H. *Organometallics*, **2001**, 20, 1047.
55. ABUR-RASHID, K.; CLAPHAN, S. E.; HADZOVIC, A.; HARVEY, J. N.; LOUGH, A.; MORRIS, R. H. *Journal of the American Chemical Society*, **2002**, 124, 15104.
56. PERRIN, D. D.; ARMAREGO, W. L. F. *In Purification of Laboratory Chemicals*, Oxford: Pergamon Press. 3a Ed, **1998**.
57. STEPHESON, T. A.; WILKINSON, G. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **1966**, 28, 945.
58. JUNG, C. H.; GARROW, P. E.; HOFFMAN, P. R.; CALTON, K. G. *Inorganic Chemistry*, **1984**, 23, 726.
59. DINELLI, L. R.; BATISTA, A. A.; WOHNATH, K.; ARAÚJO, M. P.; QUEIROZ, S. L.; BONFADINI, M. R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O. R.; CYR, P. W.; MACFARLANE, K. S.; JAMES, B. R. *Inorganic Chemistry*, **1999**, 38, 5341.
60. COPPENS, P.; LEISEROWITZ, L.; & RABINOVICH, D. *Acta Crystallographica*, **1965**, 1035.
61. ENRAF, N.; COLLECT. NONIUS B. V.; *The Netherlands (1997-2000)*.
62. OTWINOWSKI, Z.; MINOR, W. *In Methods in Enzymology*, **1997**, 276, 307.
63. SHELDRIK, G. M.; *SHELXS-97. Program for Crystal Structure Resolution*, Univ. de Göttingen; Göttingen, Germany, **1997**.

64. SHELDRIK, G. M.; *SHELXL-97. Program for Crystal Structures Analysis*, Univ. of Göttingen; Göttingen, Germany, **1997**.
65. FARRUGIA, L. J.; *ORTEP. Journal of Applied Crystallography*, **1997**, 30, 565.
66. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. In *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. **1980**.
67. KOELLE, U.; KHOUZAMI, F. *Angewandte Chemie International Edition Engl*, **1980**, 19, 640.
68. SILVA, A. L. R.; SANTIAGO, M. O.; DIÓGENES, I. C. N.; PINHEIRO S. O.; CASTELLANO, E. E.; ELLENA, J.; BATISTA, A. A.; NASCIMENTO, B. F.; MOREIRA, I. S. *Inorganic Chemistry Communications*, **2005**, 8, 1154.
69. BATISTA, A. A.; SANTIAGO, M. O.; DONNICI, C. L.; MOREIRA, I. S.; HEALY, P. C.; BERNERS, S. J.; QUEIROZ, S. L.; *Polyhedron*, **2001**, 20, 2123.
70. SANTIAGO, M. O.; BATISTA, A. A.; ARAÚJO, M. P.; DONNICI, C. L.; MOREIRA, I. S.; CASTELLANO, E. E.; ELLENA, J.; JUNIOR, S. S. *Transition Metal Chemistry*, **2005**, 30, 170.
71. SANTIAGO, M.O.; FILHO, C. L. D.; MOREIRA, S. I.; CARLOS, R. M.; QUEIROZ, S. L.; BATISTA. A. A. *Polyhedron*, **2003**, 22, 3205.
72. FELICISSIMO, M. P.; BATISTA, A. A.; FERREIRA, A. G.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; *Polyhedron*, **2005**, 24, 1063.
73. VALLE, E. M. A.; NASCIMENTO, F. B.; FERREIRA, A. G.; MONTEIRO, M. C. R.; MACHADO, S. P.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; AZEVEDO, E. R.; BATISTA. A. A.; *Química Nova*, **2008**, 31, 807.
74. LINDNER, E.; WARAD, I.; EICHELE, K.; MAYER, H. A. *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 305, 47.
75. LINDNER, E.; WARAD, I.; EICHELE, K.; MAYER, H. A. *Inorganica Chimica Acta*, **2004**, 357, 1847.
76. 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.; DÍOGENES, I. C. N. *Inorganica Chimica Acta*, **2006**, 359, 391.

77. QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A.; OLIVA, G.; GAMBARDELLA, M. T. P.; SANTOS, R. H. A.; MACFARLANE, K. S.; RETTIG, S. J.; JAMES, B. R. *Inorganica Chimica Acta*, **1998**, 267, 209.
78. ROMUALDO, L. L.; BOGADO, A. L.; VALLE, E. M. A.; MOREIRE, I. S.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A. *Polyhedron*, **2008**, 27, 53.
79. KUMAR, P.; SINGH, A. K.; SHARMA, S.; PANDEY, D. S. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2009**, 694, 3643.
80. ARGÜELLO, E.; BOLAÑOS, A.; CUENU, F.; NAVARRO, M.; HERRERA, V.; FUENTES, A.; SANCHEZ-DELGADO, R. A. *Polyhedron*, **1996**, 15, 909.
81. SUSSUCHI, E. M.; LIMA, A. A.; DE GIOVANI, W. F. *Polyhedron*, **2006**, 25, 1457.
82. DUFF, C. M.; HEATH, G. A. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, **1991**, 2401.
83. GORELSKY, S. I.; LEVER, A. B. P. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2001**, 635, 187.
84. GORELSKY, S. I.; EBADI, M.; LEVER, A. B. P. *Coordination Chemistry Reviews*, **2002**, 230, 97.
85. GORELSKY, S. I.; DODSWORTH, E. S.; VLCEK, A. A.; LEVER, A. B. P. *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, 174, 469.
86. VOGLER, L. M.; BREWER, K. J. *Inorganic Chemistry*, **1996**, 35, 818.
87. SILVERSTEIN, R. M.; BASLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, **1994**.
88. NAKAMOTO, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5 ed, New York: John Wiley & Sons, **1997**.
89. GRAMINHA, A. E.; BATISTA, A. A.; MENDES, I. C.; TEIXEIRA, L. R.; BERALDO, H. *Spectrochimica Acta, Parte A*, **2008**, 69, 1277.
90. GRAMINHA, A. E.; BATISTA, A. A.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; TEIXEIRA, L. R.; MENDES, I. C.; BERALDO, H. *Journal of Molecular Structure*, **2008**, 875, 219.
91. SHELDRIK, W. S.; BRANDT, K. *Inorganica Chimica Acta*, **1994**, 217, 51.

92. RUSANOVA, J.; RUSANOV, E.; GORELSKY, S. I.; CHRISTENDAT, D.; POPESCU, R.; FARAH, A. A.; BEAULAC, R.; REBER, C.; LEVER, A. B. P. *Inorganic Chemistry*, **2006**, 45, 6246.
93. KHAN, M. M.T.; REDDY, V. *Journal Coordination Chemistry*, **1982**, 12, 71.
94. WONG, O. A.; SHI, Y. *Chemical Reviews*, **2008**, 108, 3958.