

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JULIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
Programa de Pós-Graduação em Química**

**COMPLEXOS CONTENDO O LIGANTE 2- MERCAPTOPYRIDINA
DERIVADOS DA SÉRIE $[RuCl_3(NO)(P-P)]$**

GUSTAVO VON POELHSITZ

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de Araraquara-UNESP, para
obtenção do título de Mestre em Química,
Área de Concentração: Química Inorgânica

Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista
Orientador

Prof. Dr. Luiz Antônio A. de Oliveira
Co-Orientador

ARARAQUARA
2001

DADOS CURRICULARES
GUSTAVO VON POELHSITZ

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nascimento: 10 de junho de 1977
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: Araraquara - SP
- 1.4. Estado civil: Solteiro
- 1.5. Filiação: Pai: Guilherme Von Poelhsitz Neto
Mãe: Divina Sentoma Von Poelhsitz
- 1.6. Profissão: Químico
- 1.7. Documento de Identidade: 27.092.961-7
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física (CIC): 264.121.588-80
- 1.9. Endereço: Rua Pedro Alvares Cabral, 1911 - 14801-390 - Araraquara - SP
- 1.10. Endereço Profissional: UFSCar - Departamento de Química - Rod. Washington Luís km 235, Caixa Postal 676 - 13560-970. São Carlos -SP

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1. Bacharel em Química
Curso de Bacharelado em Química, concluído em 14/12/1998, no Instituto de Química de Araraquara - UNESP.
- 2.2. Mestrado em Química
Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Química Inorgânica, em andamento, no Instituto de Química de Araraquara/UNESP.

*Aos meus pais, Guilherme e Divina,
irmãos, Gabriel e Giovanna, e tia Áurea,
pelas oportunidades oferecidas,
incentivo e amor dedicados*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista pela estrutura de trabalho oferecida, pela orientação segura e principalmente a amizade e liberdade que oferece aos alunos.

Ao Prof. Dr. Luiz Antônio Andrade de Oliveira (IQ - UNESP) pela ajuda nos primeiros relatórios.

À Prof. Margarida de Moraes pela oportunidade no estágio docência.

Aos Prof. Stanley I. Klein e Regina C. G. F. di Nardo pelas sugestões no exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castelano e ao Dr. Javier Elena pelo competente trabalho na resolução das estruturas cristalográficas.

À Seção de Pós-Graduação do IQ - UNESP pelo eficiente trabalho.

À Seção de Pós-Graduação do DQ - UFSCar pelas facilidades concedidas.

Aos amigos do laboratório: André, Barbosa, Jackson, Karen, Luizão, Makoto, Marcelo, Marcinho, Maria, Mônica, Queite, Renata, Salete, Túlio pelo agradável ambiente de trabalho propiciado e sempre disposição em colaborar.

Aos técnicos do DQ - UFSCar Luciana Vizotto, Paulo Lambertucci, Ademir Sartori e David pelos inúmeros atendimentos.

Aos amigos de república: Cléber, Estevan, Marcelo (Totó), Rogério (Mosca) e Toledo (Foca).

Aos eternos amigos da XXXIV turma do IQ - UNESP - Araraquara.

À CAPES pela bolsa concedida.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

<i>b</i>	sinal alargado (RMN)
bipy	2,2'-bipiridina
C _i	carbono ipso, ligado diretamente ao fósforo.
¹³ C{ ¹ H}	carbono-13 desacoplado de hidrogênio (RMN)
c-dppen	<i>cis</i> -1,2-Bis(difenilfosfina)etileno
dppm	bis(difenilfosfina)metano
dppe	1,2-Bis(difenilfosfina)etano
dppp	1,3-Bis(difenilfosfina)propano
dppb	1,4-Bis(difenilfosfina)butano
<i>d</i>	dubleto (RMN)
<i>dd</i>	duplo dubleto (RMN)
<i>dt</i>	duplo tripleto (RMN)
<i>dm</i>	duplo multipleteo (RMN)
<i>ddd</i>	duplo duplo dubleto (RMN)
E	potencial
E _{1/2}	potencial de meia-onda
E _{PA}	potencial de pico anódico
E _{PC}	potencial de pico catódico
f	banda de intensidade fraca no IV
F	banda de intensidade forte no IV
fac	isômero facial
Hz	Hertz, ciclos por segundo
¹ H{ ³¹ P}	hidrogênio-1 desacoplado de fósforo (RMN)
IV	infravermelho
J	constante de acoplamento, em Hz (RMN)
m	banda de intensidade média no IV
<i>m</i>	meta ou multipleteo (RMN)
M	átomo de metal central em um complexo
mer	isômero meridional
o	orto
<i>p</i>	para
P	fósforo

Ph	fenil, C ₆ H ₅
³¹ P{ ¹ H}	fósforo-31 desacoplado de hidrogênio (RMN)
P-P	fosfina dterciária, bifosfina
py	piridina
pySH	2-mercaptopiridina
<i>q</i> _{AB}	quarteto AB
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RPE	ressonância paramagnética eletrônica
<i>s</i>	singleto (RMN)
<i>t</i>	tripleto (RMN)
<i>t</i> _{AB}	tripleto AB
<i>tcc</i>	trans, cis, cis (cloretos, fósforos, oxigênios)
<i>td</i>	tripleto de dubletos (RMN)
TMS	tetrametilsilano
<i>ttt</i>	trans, trans, trans (cloretos, fósforos, oxigênios)
UV/vis	ultravioleta / visível
Å	angstrom, 10 ⁻⁸ centímetros
δ	deslocamento químico (ppm) em RMN / vibração de
deformação (IV)	
ε	coeficiente de extinção molar
β	vibração de deformação no plano (IV)
φ	grupo fenil
γ	vibração de deformação fora do plano (IV)
η ¹ -P-PO	representa uma bifosfina monocoordenada (via P) com
um dos átomos de P oxidado	
ν	vibração de estiramento (IV) ou frequência (cm ⁻¹)
∠	ângulo
(°)	grau

LISTA DE TABELAS

<u>TABELA I.1 - Cargas líquida nos átomos de N e O do grupo NO em alguns complexos $[M(NO)(CN)_5]^{2-}$ calculados pelo método SINDO</u>	9
<u>TABELA II.1 - Resultados de análise elementar e rendimentos para os precursores $[RuCl_3(NO)(P-P)]$</u>	21
<u>TABELA II.2 - Resultados de análise elementar e rendimentos para a série $[Ru(pyS)_2(P-P)]$</u>	22
<u>TABELA II.3 - Resultados de análise elementar e rendimentos dos complexos $[Ru(pyS)_2(NO)(\eta^1-P-PO)]PF_6$</u>	23
<u>TABELA III.1 - Freqüências (cm^{-1}) correspondentes às principais bandas e atribuições tentativas dos espectros IV da série de complexos $[RuCl_3(NO)(P-P)]$</u>	35
<u>TABELA III.2 - Resultados obtidos do espectro UV/Vis para a série $[RuCl_3(NO)(P-P)]$</u>	40
<u>TABELA III.3 - Valores dos deslocamentos químicos para os átomos de fósforo para a série de complexos $[RuCl_3(NO)(P-P)]$ e para as bifosfinas livres</u>	43
<u>TABELA III.4 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios do <i>mer</i>- $[RuCl_3(NO)(dppb)]$</u>	46
<u>TABELA III.5 - Deslocamentos químicos dos carbonos do <i>mer</i>-$[RuCl_3(NO)(dppb)]$</u>	49
<u>TABELA III.6 - Valores de potencial dos processos eletroquímicos para a série $[RuCl_3(P-P)NO]$</u>	56
<u>TABELA III.7 - Valores de distância (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação selecionados em complexos de rutênio que apresentam Cl <i>trans</i> ao NO</u>	59
<u>TABELA III.8 - Valores de distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligações selecionados em complexos de rutênio que apresentam P <i>trans</i> NO (<i>mer</i>-isômeros)</u>	59
<u>TABELA III.9 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do $[RuCl_3(NO)(c-dppen)]$</u>	63
<u>TABELA III.10 - Distâncias de ligação (Å) selecionadas para o $[RuCl_3(NO)(c-dppen)]$</u>	63
<u>TABELA III.11 - Ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o $[RuCl_3(NO)(c-dppen)]$</u>	63
<u>TABELA III.12 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do <i>fac</i>-$[RuCl_3(NO)(dppb)]$</u>	67
<u>TABELA III.13 - Distâncias de ligação (Å) selecionadas para o <i>fac</i>-$[RuCl_3(NO)(dppb)]$</u>	68
<u>TABELA III.14 - Ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o <i>fac</i>-$[RuCl_3(NO)(dppb)]$</u> ..	68
<u>TABELA III.15 - Freqüências (cm^{-1}) correspondentes às principais bandas e atribuições tentativas dos espectros IV da série de complexos $[Ru(pyS)_2(P-P)]$</u>	74
<u>TABELA III.16 - Resultados dos espectros UV/vis para a série $[Ru(pyS)_2(P-P)]$</u>	77
<u>TABELA III.17 - Deslocamentos químicos dos átomos de fósforo para a série $[Ru(pyS)_2(P-P)]$</u>	79
<u>TABELA III.18 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios do ligante 2-mercaptopiridina</u>	80
<u>TABELA III.19 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios da bifosfina dppp</u>	80
<u>TABELA III.20 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios para a série $[Ru(pyS)_2(P-P)]$</u>	81
<u>TABELA III.21 - Diferença entre os hidrogênios da 2-mercaptopiridina livre e na série $[Ru(pyS)_2(P-P)]$</u>	84
<u>TABELA III.22 - Deslocamentos químicos dos carbonos do ligante pySH</u>	85

TABELA III.23 - Deslocamentos químicos dos carbonos das bifosfinas livres. CHCl_3 – capilar D_2O .	85
TABELA III.24 - Deslocamentos químicos dos carbonos da série $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$.	87
TABELA III.25 - Valores de E_{PC} e E_{PA} para a série $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$.	91
TABELA III.26 - Comparação dos valores de $E_{1/2}$ entre as séries $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$ e $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2]$.	92
TABELA III.27 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do complexo $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{pySO})(\text{dppe})]$.	94
TABELA III.28 - Distâncias de ligação (Å) selecionadas para o $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{pySO})(\text{dppe})]$.	94
TABELA III.29 - Ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{pySO})(\text{dppe})]$.	94
TABELA III.30 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{pySO})(\text{dppp})]$.	95
TABELA III.31 - Distâncias de ligação (Å) selecionadas para o $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{pySO})(\text{dppp})]$.	95
TABELA III.32 - Ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{pySO})(\text{dppp})]$.	95
TABELA III.33 - Comprimentos (Å) e ângulos ($^\circ$) de ligação médios selecionados para complexos do tipo $[\text{RuL}_n(\text{pyS})_2]$ ($n = 1, 2$).	97
TABELA III.34 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{c-dppen})]$.	100
TABELA III.35 - Distâncias de ligação (Å) selecionadas para o $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{c-dppen})]$.	100
TABELA III.36 - Ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados para o $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{c-dppen})]$.	100
TABELA III.37 - Freqüências (cm^{-1}) correspondentes às principais bandas e atribuições para os espectros IV dos complexos $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-P-PO})]^+$.	108
TABELA III.38 - Resultados obtidos dos espectros UV/Vis para os compostos $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-P-PO})]\text{PF}_6$.	111
TABELA III.39 - Alguns valores de deslocamentos químicos de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de compostos com dppm e dppb.	112
TABELA III.40 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios para o $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppmO})]\text{PF}_6$.	115
TABELA III.41 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios para o $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppbO})]\text{PF}_6$.	116
TABELA III.42 - Deslocamentos químicos dos carbonos do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppmO})]\text{PF}_6$.	120
TABELA III.43 - Deslocamentos químicos dos carbonos do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppbO})]\text{PF}_6$.	122
TABELA III.44 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppmO})]\text{Cl}$.	127
TABELA III.45 - Distâncias de ligação selecionados para o $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppmO})]\text{Cl}$.	127
TABELA III.46 - Ângulos de ligação selecionados para o $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppmO})]\text{Cl}$.	128
TABELA III.47 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppbO})]\text{PF}_6$.	130
TABELA III.48 - Distâncias de ligação selecionados para o $[\text{Ru}(\eta^1\text{-dppbO})(\text{pyS})_2\text{NO}]\text{PF}_6$.	130
TABELA III.49 - Ângulos de ligação selecionados para o $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppbO})]\text{PF}_6$.	130

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Estrutura de Lewis para a molécula de NO.....	2
FIGURA 1.2 - Diagrama de orbital molecular para o NO.....	2
FIGURA 1.3 - Possíveis formas de coordenação do NO a um centro metálico.....	4
FIGURA 1.4 - Exemplos de nitrosotióis estáveis no estado sólido.....	5
FIGURA 1.5 - Esquema de possíveis reações envolvendo nitrosotióis (R-SNO).....	6
FIGURA 1.6 - Exemplos de complexos capturadores de NO.....	7
FIGURA 1.7 - Mecanismo proposto para a dissociação do nitroprussiato a óxido nítrico no tecido vascular.....	11
FIGURA 1.8 - 2-mercaptopiridina nas formas tiol (I), tiona (II) e tionato (III).....	11
FIGURA 2.1 - Isômeros meridional e facial dos complexos [RuCl₃(NO)(P-P)].....	20
FIGURA 3.1 - Espectro IV do complexo RuCl₃NO.....	29
FIGURA 3.2 - Espectro IV do complexo [RuCl₃(NO)(dppp)].....	30
FIGURA 3.3 - Sobreposição dos espectros IV dos isômeros facial e meridional do [RuCl₃(NO)(dppb)] mostrando as bandas de νRu-Cl.....	33
FIGURA 3.4 - Espectro UV/Vis [RuCl₃(NO)(dppe)]. Solvente: CH₂Cl₂. Caminho óptico = 1,0 cm. Concentração: 1,0 x 10⁻³ e 1,0 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹.....	39
FIGURA 3.5 - Espectro UV/vis da bifosfina dppb livre. Solução CH₂Cl₂. Concentração = 3,3 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹.....	39
FIGURA 3.6 - Influência do ligante <i>cis</i> no deslocamento químico no RMN ³¹P{¹H}.....	42
FIGURA 3.7 - Espectro de RMN ³¹P{¹H} do fac-[RuCl₃(NO)(dppb)].....	43
FIGURA 3.8 - Geometria do complexo <i>mer</i>-[RuCl₃(NO)(dppb)] com os hidrogênios (a) e carbonos (b) identificados.....	46
FIGURA 3.9 - Espectro de RMN ¹H do complexo <i>mer</i>-[RuCl₃(NO)(dppb)]. a) espectro inteiro; b) região de 7,0 a 8,0 ppm; c) região de 1,0 a 3,0 ppm.....	47
FIGURA 3.10 - Espectro de RMN ¹³C do complexo <i>mer</i>-[RuCl₃(NO)(dppb)]. a) região 127 a 135 ppm. b) região 20 a 35 ppm.....	49
FIGURA 3.11 - Voltamograma cíclico do <i>cis</i>-[RuCl(bipy)₂NO]²⁺ (51).....	51
FIGURA 3.12 - Voltamograma cíclico do <i>mer</i>-[Os(NO)Cl₃(acac)]⁻, em CH₃CN (0,1 mol.L⁻¹ TEAP). Eletrodo referência: Ag/AgNO₃. Concentração: 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹. 200 mV.s⁻¹ (71).....	52
FIGURA 3.13 - Voltamograma cíclico do <i>trans</i>-[RuCl(cyclam)NO]²⁺ em CH₃CN. Eletrodo referência: Ag/AgCl (73).....	52
FIGURA 3.14 - Voltamograma cíclico do <i>trans</i>-[Ru(NH₃)₄P(OEt)₃NO]³⁺, em solução aquosa. Eletrodo referência: calomelano (74).....	53
FIGURA 3.15 - Voltamograma cíclico do complexo [RuCl₃(NO)(dppe)]. Eletrólito: PTBA 0,1 mol.L⁻¹; solvente: CH₂Cl₂; referência: Ag/AgCl; velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹.....	54
FIGURA 3.16 - Voltamograma cíclico do complexo [RuCl₃(NO)(c-dppen)]. Eletrólito: PTBA 0,1 mol.L⁻¹; solvente: CH₂Cl₂; referência: Ag/AgCl; velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹.....	55
FIGURA 3.17 - Voltamogramas de pulso diferencial do [RuCl₃(NO)(dppm)]. Concentração: 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹; solvente: CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹ PTBA); Velocidade de varredura: 20 mV.s⁻¹. a) sentido catódico; b) sentido anódico.....	57
FIGURA 3.18 - Voltamogramas de pulso diferencial do [RuCl₃(NO)(c-dppen)]. Concentração: 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹; solvente: CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹ PTBA); Velocidade de varredura: 20 mV.s⁻¹. a) sentido catódico; b) sentido anódico.....	58

FIGURA 3.19 - Representações simplificadas de orbitais para complexos contendo o ligante nitrosil linear com diferentes tipos de ligantes <i>trans</i> . a) σ doador: NH_3 ; b) σ doador e π receptor: CN^- ; c) σ e π doador: Cl^- .	62
FIGURA 3.20 - Estrutura ORTEP do $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{c-dppen})]$ mostrando a unidade assimétrica formada por 4 moléculas independentes. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.	65
FIGURA 3.21 - Estrutura ORTEP do $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{c-dppen})]$ após aplicação da menor base translacional. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.	66
FIGURA 3.22 - Espectro IV do $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{c-dppen})]$. Região de 2000 a 1700 cm^{-1} , mostrando duas bandas de νNO .	67
FIGURA 3.23 - Estrutura ORTEP do <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.	68
FIGURA 3.24 - Geometrias simplificadas de complexos de Ru(III) contendo o pySH.	72
FIGURA 3.25 - Espectro IV do complexo $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{c-dppen})]$.	73
FIGURA 3.26 - Sobreposição dos espectros do $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppe})]$ (espectro superior) e $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppe})]$.	75
FIGURA 3.27 - Espectro UV/vis do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{c-dppen})]$. Solvente: CH_2Cl_2 . Concentração: $1,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-4}$ e $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Caminho óptico = 1,0 cm.	77
FIGURA 3.28 - Espectro UV/vis do ligante pySH em CH_2Cl_2 . Solução $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. (Valores de $\epsilon = 21647$ e $9137 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).	78
FIGURA 3.29 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{c-dppen})]$.	78
FIGURA 3.30 - Geometria da série $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$ com a indicação dos diferentes hidrogênios.	81
FIGURA 3.31 - Espectro de RMN ^1H do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{c-dppen})]$. Ampliação da região de 8,0 a 6,0 ppm.	82
FIGURA 3.32 - Geometria da série $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$ com a indicação dos diferentes carbonos.	86
FIGURA 3.33 - Espectro RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{c-dppen})]$. a) espectro inteiro. b) ampliação região 150 a 145 ppm. c) ampliação região 133 a 123 ppm. d) ampliação região 138 a 134 ppm.	88
FIGURA 3.34 - Voltamograma cíclico do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{c-dppen})]$. Velocidade de varredura: 100 mV.s^{-1} ; Concentração: $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; Solvente: CH_2Cl_2 .	91
FIGURA 3.35 - Estrutura ORTEP do $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{pySO})(\text{dppe})]$. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.	96
FIGURA 3.36 - Estrutura ORTEP do $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{pySO})(\text{dppp})]$. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.	96
FIGURA 3.37 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos cristais $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{pySO})(\text{P-P})]$. a) dppe; b) dppp. No detalhe ampliação mostrando a presença de dubletos.	99
FIGURA 3.38 - Estrutura ORTEP do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{c-dppen})]$ mostrando duas moléculas independentes. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.	101
FIGURA 3.39 - Gráfico de comprimento de ligação Ru-P versus deslocamento químico $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para complexos de Ru(II) contendo dppb. a) $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, b) <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{phen})]$, c) <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$, d) <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$, e) $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{dmsO})]$, f) $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{dppb})]$, g) $[\text{Ru}(\text{dppb})(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]_2$, h) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{C}_7\text{D}_8)][\text{PF}_6]$.	104
FIGURA 3.40 - Gráfico de comprimento da ligação Ru-P versus $\Delta\delta^{31}\text{P} = \delta_{\text{coordenada}} - \delta_{\text{livre}}$ para os complexos <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, P-P = c-dppen (1), dppe (2) e dppb (3), e $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$, P-P = c-dppen (4), dppe (5), dppb (5) e dppp (6).	105

FIGURA 3.41 - Espectro IV do cristal [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]Cl.	107
FIGURA 3.42 - Espectro IV do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]PF₆ (a) e [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆ (b).	108
FIGURA 3.43 - Espectros de absorção nas regiões do ultravioleta e visível dos complexos [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-P-PO)]PF₆. Solvente: CH₂Cl₂. Caminho óptico: 1 cm. Concentração: 1,0 x 10⁻³, 1,0 x 10⁻⁴ e 2,0 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹. a) dppm e b) dppb.	111
FIGURA 3.44 - Geometria simplificada do cátion complexo [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]⁺ com os hidrogênios identificados.	112
FIGURA 3.45 - Espectros de RMN ³¹P{¹H} dos compostos [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]PF₆ (a) e [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆ (b).	113
FIGURA 3.46 - Espectro de RMN ¹H do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]PF₆. a) espectro inteiro. b) região de 6,0 a 7,6 ppm. c) região de 3,6 a 3,8 ppm.	116
FIGURA 3.47 - Espectro de RMN ¹H do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆. a) região de 7,6 a 8,4 ppm. b) região de 5,9 a 7,6 ppm. c) região de 2,2 a 3,0 ppm.	117
FIGURA 3.48 - Geometria simplificada do cátion complexo [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]⁺ com os carbonos identificados.	120
FIGURA 3.49 - Espectro de RMN ¹³C{¹H} do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]PF₆. a) espectro inteiro. b) região de 127 a 135 ppm. região de 25 a 30 ppm.	121
FIGURA 3.50 - Espectro de RMN ¹³C{¹H} do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆. a) espectro inteiro. b) região de 140 a 180 ppm. c) região de 119 a 134 ppm. d) região de 22 a 30 ppm.	123
FIGURA 3.51 - Voltamogramas cíclicos dos complexos [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-P-PO)]PF₆. Velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹; Concentração: 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹; Solvente: CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹ PTBA); a) dppm; b) dppb.	125
FIGURA 3.52 - Estrutura ORTEP do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]Cl. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.	128
FIGURA 3.53 - Estrutura ORTEP do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.	131

RESUMO

Neste trabalho novos complexos nitrosilos de rutênio (II) contendo bifosfinas foram obtidos e caracterizados. A série de complexos $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ (1) foi utilizada como precursora na obtenção de compostos do tipo $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$ (2), P-P = dppe, c-dppen, dppp e dppb e $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-P-PO})]\text{PF}_6$ (3), P-P = dppm e dppb; pyS = 2-mercaptopiridina, em rendimentos e pureza satisfatórios. Utilizou-se as técnicas usuais para caracterização dos complexos, entre elas: espectroscopias IV, UV/vis e RMN multinuclear (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e análise elementar. A maioria dos compostos forneceu monocristais adequados para estudos por difração de raios-X. Os complexos do tipo (1) foram obtidos por rotas sintéticas já estabelecidas em nossos laboratórios. O inédito *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{c-dppen})]$ foi isolado e caracterizado, tendo inclusive a estrutura cristalográfica resolvida. Este fato permitiu a realização de interessantes comparações deste com o isômero *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$. Adicionalmente, obteve-se a estrutura cristalográfica do $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{c-dppen})]$ e realizou-se pela primeira vez ensaios eletroquímicos para toda a série (1) e experimentos de RMN multinuclear para o *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$. Assim, aproveita-se a oportunidade para algumas discussões adicionais, importantes para o melhor entendimento da série como um todo e para fins de comparação com os complexos derivados. Os produtos isolados nas reações com a pySH mostraram ser dependentes da bifosfina utilizada, já que o mesmo procedimento foi utilizado para obtenção dos derivados (2) e (3). A série (2) acima citada, com exceção do derivado com a c-dppen que é inédito, foi obtida anteriormente na literatura por rota de síntese diferente da aqui descrita. Apresenta-se a caracterização e discussão dos resultados procurando avaliar a influência da c-dppen na variação das propriedades dos complexos. O fato de maior interesse nestes derivados se refere à saída do NO talvez influenciada pela presença do grupo tiolato, um estudo mais amplo neste sentido precisa ser realizado. Os nitrosilos compostos (3) são inéditos e a completa caracterização é apresentada. Os resultados de RMN ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ indicam a não equivalência dos grupos pySHs, consistentes com os diferentes ligantes *trans* ao nitrogênio. A voltametria cíclica apresenta somente uma onda bem definida atribuída ao processo redox $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+ / \text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$.

ABSTRACT

In this work new nitrosyl complexes of ruthenium (II) containing diphosphines were obtained and characterized. The series of compounds $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ (1) was used as the precursor to obtain compounds of the type $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$ (2), P-P = dppe, c-dppen, dppp and dppb and $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-P-PO})]\text{PF}_6$ (3), P-P = dppm and dppb; pyS = 2-mercaptopyridine, in acceptable yields and purity. Standard techniques were used for characterization of the compounds, among them: infrared, visible-UV and multinuclear NMR (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) spectroscopies, cyclic voltammetry, pulse differential voltammetry and elemental analysis. Most of the studied complexes supplied crystals suitable for X-ray crystal structure analysis. Compounds of type (1) were obtained by synthetic routes previously established in our laboratories. The unpublished *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ was isolated, characterized and had its crystallographic structure solved. This fact allowed interesting comparisons with the geometrical isomer *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$. In addition, the crystallographic structure of the $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{c-dppen})]$ was obtained and electrochemical characterization for all series (1) as well as multinuclear NMR experiments for the *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ were carried out for the first time. These studies offer us the opportunity for some additional discussions about the precursor complexes important to the comparisons with the results for the derivative compounds. The isolated products of the reactions with 2-mercaptopyridine ligand showed to be dependent on the diphosphine from the precursor, since the same procedure was used for obtaining derivatives (2) and (3). The series (2), mentioned above, was described previously in the literature, except for the c-dppen derivative, utilizing another synthetic route. The characterization and discussion of the results are shown in order to evaluate the c-dppen influence on the variation of the compounds spectroscopies, crystallographic and electrochemical properties. The main interest in these derivatives refers to the exit of the NO perhaps influenced by the presence of the thiolate group, a wider study in this sense needs to be accomplished. The new nitrosyl compounds (3) were obtained and their complete characterization presented. The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR results are indicative of the non equivalence of the 2-mercaptopyridine groups, consistent with the different ligands *trans* to the nitrogen. The cyclic voltammograms exhibit only one well defined redox wave happening attributed by us to the $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+ / \text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$ redox process.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	2
1.1 - ASPECTOS GERAIS DO ÓXIDO NÍTRICO (NO)	2
1.2 - NITROSILOS COMPLEXOS METÁLICOS.....	3
1.3 - CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS NITROSOTIÓIS (R-SNO).....	4
1.4 - ENVOLVIMENTO FISIOLÓGICO DO ÓXIDO NÍTRICO E NITROSOTIÓIS	5
1.5 - REATIVIDADE DE NITROSILOS COMPLEXOS: NO COMO ELETRÓFILO	7
1.6 - ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE O LIGANTE 2-MERCAPTOPIRIDINA.....	11
1.7 - ESTUDO DA NITROSILAÇÃO DA 2-MERCAPTOPIRIDINA	12
1.8 - OBJETIVOS	13
2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	17
2.1 - ATMOSFERA INERTE, SOLVENTES, REAGENTES, LIGANTES E ÓXIDO NÍTRICO	17
2.1.1 - Obtenção da atmosfera de Argônio.....	17
2.1.2 - Solventes	17
2.1.3 - Reagentes químicos em geral.....	17
2.1.4 - Ligantes	17
2.1.5 - Monóxido de nitrogênio (NO).....	18
2.2 - SÍNTESE DOS COMPLEXOS PRECURSORES	18
2.2.1 - Síntese do Tricloronitrosiliorutênio(II) - [RuCl ₃ NO].....	18
2.2.2 - SÍNTESE DOS COMPLEXOS TRICLOROBIFOSFINANITROSILORUTÊNIO(II) DE FÓRMULA GERAL [RuCl ₃ (NO)(P-P)], P-P = DPPM, DPPE, C-DPPEN E DPPP.....	19
2.2.3 - Síntese do aquotricloro1,4-bis(difenilfosfina)butanoaquorutênio(III) – <i>mer</i> -[RuCl ₃ (H ₂ O)(dppb)]	19
2.2.4 - Síntese do tricloro1,4-bis(difenilfosfina)butanonitrosilorutênio(II) – <i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppb)].....	19
2.3 - REATIVIDADE DA SÉRIE [RuCl ₃ (NO)(P-P)] COM A 2-MERCAPTOPIRIDINA. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS [BIFOSFINA]-BIS(PÍRIDINA-2-TIOLATO)RUTÊNIO(II) DE FÓRMULA GERAL [Ru(PYS) ₂ (P-P)], P-P = DPPE, C-DPPEN, DPPP E DPPB	21
2.4 - REATIVIDADE DOS COMPLEXOS [RuCl ₃ (NO)(P-P)], P-P = DPPM E DPPB (MER- E FAC) COM A 2-MERCAPTOPIRIDINA. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS HEXAFLUORFOSFATO BIS(DIFENILFOSFINA MONO	

OXIDADA) BIS(PIRIDINA-2-TIOLATO)NITROSILO DE RUTÊNIO (II) - [Ru(PYS) ₂ (NO)(η ¹ -P-PO)]PF ₆	22
2.5 - INSTRUMENTAÇÃO E CONDUTA EXPERIMENTAL.....	23
2.5.1 - Microanálise.....	23
2.5.2 - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	23
2.5.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Vísivel (UV/vis).....	24
2.5.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H, ¹³ C{ ¹ H} e ³¹ P{ ¹ H}.....	24
2.5.5 - Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial.....	24
2.5.6 - Difração de Raios-X	25
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
3.1 - CARACTERIZAÇÃO DO RuCl ₃ NO	28
3.1.1 - Espectroscopia IV	29
3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL [RuCl ₃ (NO)(P-P)].....	30
3.2.1 - Espectroscopia IV	30
3.2.2 - Espectroscopia UV/vis.....	36
3.2.3 - Espectroscopia de RMN ³¹ P{ ¹ H}.....	40
3.2.3.1 - Propriedades estéricas e eletrônicas de fosfinas: considerações gerais	41
3.2.3.2 - Apresentação dos resultados.....	42
3.2.4 - Espectroscopia de RMN ¹ H e ¹³ C{ ¹ H}.....	44
3.2.4.1 - Considerações gerais.....	44
3.2.4.2 - Apresentação dos resultados de RMN ¹ H	46
3.2.4.3 - Apresentação dos resultados RMN ¹³ C{ ¹ H}.....	48
3.2.5 - Estudo Eletroquímico	50
3.2.5.1 Considerações Gerais	50
3.2.6 - Estruturas Cristalográficas	58
3.2.6.1 - Considerações gerais.....	58
3.2.6.2 - Estrutura cristalográfica do [RuCl ₃ (NO)(c-dppen)]	63
3.2.6.3 - Estrutura cristalográfica do <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppb)].....	67

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL	
[Ru(PYS)₂(P-P)], P-P = DPPE, C-DPPEN, DPPP E DPPB	71
3.3.1 - Espectroscopia IV	71
3.3.2 - Espectroscopia UV/vis.....	75
3.3.3 - Espectroscopia de RMN ³¹ P{ ¹ H}.....	78
3.3.4 - Espectroscopia de RMN ¹ H	79
3.3.5 - Espectroscopia de RMN ¹³ C{ ¹ H}	84
3.3.6 - Estudo Eletroquímico	91
3.3.7 - Estruturas Cristalográficas	92
3.3.7.1 - Estruturas cristalográficas do [Ru(pyS)(pySO)(dppe)] e [Ru(pyS)(pySO)(dppp)].....	93
3.3.7.2 - Estrutura cristalográfica do [Ru(pyS ₂)(c-dppen)]	99
3.3.7.3 - Comparações cristalográficas entre o [RuCl ₃ (NO)(c-dppen)] e o derivado [Ru(pyS ₂)(c-dppen)]	102
3.3.7.4 - Comparações cristalográficas entre os derivados [Ru(pyS ₂)(c-dppen)], [Ru(pyS)(pySO)(dppe)] e [Ru(pyS)(pySO)(dppp)]	102
3.3.7.5 - Relações entre deslocamento químico do fósforo e estruturas cristalográficas	103
3.4 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS - [Ru(PYS)₂(NO)(η¹-P-PO)]PF₆	107
3.4.1 - Espectroscopia IV	107
3.4.2 - Espectroscopia UV/vis.....	110
3.4.3 - Espectroscopia de RMN ³¹ P{ ¹ H}.....	112
3.4.4 - Espectroscopia de RMN ¹ H	114
3.4.5 - Espectroscopia de RMN ¹³ C{ ¹ H}	119
3.4.6 - Estudo Eletroquímico	124
3.4.7 - Estruturas Cristalográficas	126
3.4.7.1 - Estrutura cristalográfica do [Ru(pyS) ₂ (NO)(η ¹ -dppmO)]Cl.....	126
3.4.7.2 - Estrutura cristalográfica do [Ru(pyS) ₂ (NO)(η ¹ -dppbO)]PF ₆	129
4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	134
5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141
APÊNDICE	150

1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 - Aspectos gerais do óxido nítrico (NO)

O NO é a molécula paramagnética termicamente estável mais simples conhecida. É um gás (P.E. = $-151,7^{\circ}\text{C}$) monomérico, incolor e termodinamicamente instável ($\Delta H_f^0 = 90,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) com respeito à formação de N_2 e O_2 ⁽¹⁾.

A máxima solubilidade em água do NO (25°C e 1 atm) é aproximadamente 2 mM, pouco maior do que a observada para o O_2 . Devido a possuir uma certa característica lipofílica a solubilidade do NO em solventes não polares é aumentada de 6 a 8 vezes em relação à água. Desta maneira as velocidades de reações do NO em ambientes hidrofóbicos são aumentadas sobre as observadas em água ⁽²⁾.

Torna-se evidente da sua estrutura de Lewis que o NO tem um elétron desemparelhado e desta forma é formalmente uma espécie radical livre ⁽²⁾.

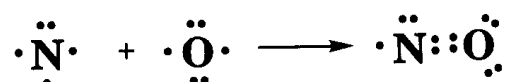


FIGURA 1.1 - Estrutura de Lewis para a molécula de NO.

A combinação dos orbitais atômicos do nitrogênio e oxigênio, para formar o NO, fornece o seguinte conjunto de orbitais moleculares.

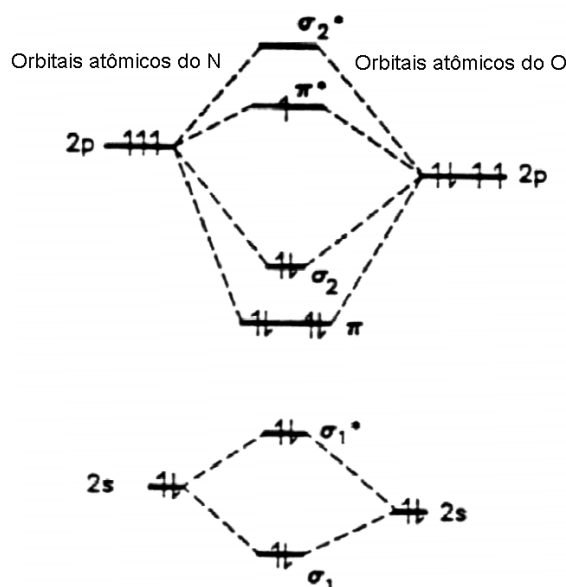


FIGURA 1.2 - Diagrama de orbital molecular para o NO.

Desde que o número total de elétrons de valência do NO é 11, os orbitais σ ligante e antiligante de menor energia junto com os orbitais ligantes π e σ estão todos preenchidos. Entretanto o último elétron deve ocupar um orbital π^* antiligante. Na terminologia de orbital molecular, a estrutura eletrônica do NO é: $KK(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{xy}^b)^4(\sigma_z^b)^2(\pi_{xy}^*)^1$. Assim a ordem de ligação líquida no NO é 2,5 já que um elétron ocupa orbital π^* antiligante ⁽²⁾.

1.2 - Nitrosilos complexos metálicos

A ligação do NO a um centro metálico proporciona uma química ímpar para ambos. Em princípio, a molécula de NO pode ligar-se ao centro metálico via nitrogênio ou oxigênio formando nitrosilos (M – NO) ou isonitrosilos (M – ON) complexos. Na prática a ligação da molécula de NO com centros metálicos é dominada pela primeira forma ⁽¹⁾.

O NO coordenado pode adotar duas diferentes geometrias (linear ou angular) refletindo as diferentes interações da ligação metal-NO ⁽¹⁾. A geometria linear é mais comum e consiste de doação σ do NO para o metal e retrodoação π dos orbitais d ocupados (de simetria adequada) do metal para o orbital π^* antiligante do NO. Na geometria angular o metal doa um elétron para o NO formando o NO^- , que então se liga ao metal por uma interação σ deixando um par de elétrons localizado em um orbital sp^2 do nitrogênio. Para propósitos de contagem de elétrons o ligante nitrosilo nos complexos de ligação linear é considerado ser o íon nitrosônio, NO^+ , e nos complexos angulares nitroxil, NO^- . Em outras palavras, na ligação linear o NO doa um elétron para o metal anteriormente à sua ligação (portanto NO^+), enquanto na ligação angular o metal doa um elétron para o NO (formando NO^-) que então se liga ao metal. Usando este formalismo, NO é considerado ser um doador de três elétrons (um elétron para o metal, formando NO^+ , e dois elétrons para formar a ligação M-NO) na ligação linear e doador de um elétron (dois elétrons para formar a ligação M-NO menos um doado do metal para o NO) na ligação angular. Deve ser percebido que estas atribuições são meramente um formalismo para a contagem de elétrons nestes complexos e nem sempre refletem as propriedades do ligante NO ⁽¹⁾.

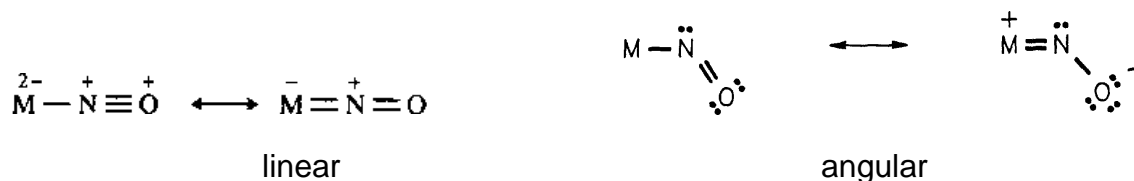


FIGURA 1.3 - Possíveis formas de coordenação do NO a um centro metálico.

A coordenação do NO aos metais na forma NO^+ ou NO^- pode atribuir características eletrofílicas ou nucleofílicas, respectivamente, a este grupo ⁽¹⁾. Mais adiante maiores detalhes deste tipo de reatividade serão fornecidos.

1.3 - Considerações gerais sobre os Nitrosotióis (R-SNO)

Os nitrosotióis, também conhecidos como tionitritos (R-SNO), formam uma classe de compostos orgânicos sulfurados caracterizada pela presença do grupo funcional S-nitroso, análogos aos bem conhecidos alquil nitritos (R-ONO). Estes compostos, quando estáveis, são normalmente líquidos de coloração verde ou vermelha e podem ser facilmente obtidos pelo tratamento de tióis com agentes nitrosilantes, ou seja, com geradores de NO^+ ⁽³⁾. Apresentam espectros eletrônicos bastante característicos com uma absorção no visível ao redor de 540 - 590 nm, com baixo coeficiente de extinção ($\epsilon = 10\text{-}20 \text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) para transição $n_{\text{N}} \rightarrow \pi^*$ e uma absorção no ultravioleta centrada ao redor de 340 nm ($n_{\text{O}} \rightarrow \pi^*$) com $\epsilon = 1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Esta última é responsável pela coloração vermelha e tem sido usada para monitorar estudos cinéticos, tanto de formação quanto de reações dos nitrosotióis. No espectro infravermelho existe a vibração de deformação axial do NO na região de 1480-1530 e outra entre 600-730 cm^{-1} atribuída à vibração C-S ⁽⁴⁾.

Muitos nitrosotióis são bastante instáveis na forma pura para serem isolados o que contribui para a falta de conhecimento da sua química quando comparados aos alquil nitritos. Recentemente, devido ao grande interesse despertado por esta classe de compostos, têm-se conseguido obter compostos suficientemente estáveis para permitir suas caracterizações estruturais. Em particular S-nitroso-N-acetilpenicilamina (SNAP) e a S-nitrosoglutationa (GSNO) são indefinidamente estáveis como sólidos a temperatura ambiente ⁽⁵⁾.

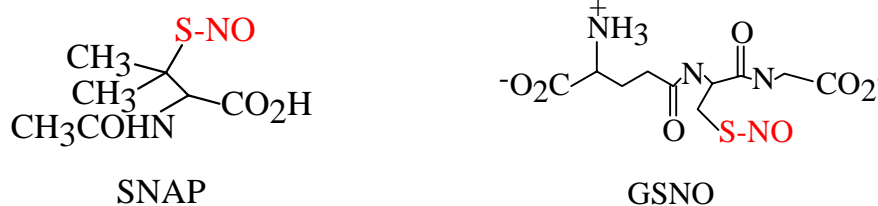


FIGURA 1.4 - Exemplos de nitrosotióis estáveis no estado sólido.

Muito tem sido descrito na literatura com relação à estabilidade destes compostos, sendo conhecido que a presença de íons cobre II leva a decomposição dos R-SNO formando NO, sem a ocorrência de radicais RS[•]. Esta última informação é indicativa de que o mecanismo não é homolítico, como freqüentemente assumido. Até o momento, o único processo homolítico envolvendo R-SNO ocorre via fotólise, sendo que forte incidência de luz é necessária ⁽⁶⁾.

1.4 - Envolvimento fisiológico do óxido nítrico e nitrosotióis

Durante muito tempo o NO foi conhecido apenas como uma substância tóxica que em grandes concentrações causava danos à natureza ⁽⁷⁾. A partir de 1987, com a descoberta de sua atuação no corpo humano como o fator relaxante derivado do endotélio (EDRF, do inglês *endothelium-derived relaxing factor*) ^(8,9), ocorreu um ressurgimento do interesse por esta molécula resultando na publicação de milhares de artigos anualmente. O NO foi escolhido como a molécula do ano pela revista Science em 1992 ⁽¹⁰⁾ e o Prêmio Nobel de medicina em 1998 foi para FURCHGOTT, IGNARRO e MURAD pelas suas descobertas relativas a atuação do NO como molécula sinalizadora no sistema cardiovascular ⁽¹¹⁾.

São expressivas as evidências de que o NO está envolvido na vasodilatação, no controle da pressão sangüínea e que atua como um mensageiro secundário no sistema nervoso periférico, no sistema imunológico e no cérebro nos processos de memória e aprendizagem ⁽¹²⁾.

Como parte da extensiva pesquisa bioquímica do NO foi demonstrado que S-nitrosotióis estão presentes em sistemas biológicos. Este fato levou ao aumento do interesse por esta classe de compostos principalmente no âmbito de sua participação fisiológica e estudos de formação e reatividade ⁽¹³⁾.

Alguns tipos de reações têm sido associados aos nitrosotióis em meio biológico, sendo as três a seguir as principais: liberação de NO, transnitrosilação e

S-tiologiação⁽⁶⁾. Para o primeiro caso, ou seja, liberação de NO, cita-se o exemplo da redução de um elétron do G-SNO (S-nitrosoglutathiona) formando NO livre. Acredita-se que qualquer agente capaz desta redução será hábil para ativar as propriedades miméticas do NO nos nitrosotióis.

A transnitrosilação pode ser definida como a transferência do grupo funcional nitroso de um nitrosotiol para um tiol via ataque nucleofílico do ânion tiolato sobre o nitrogênio do S-nitrosotiol. Acredita-se que este tipo de reação represente um importante modo de sinalização e controle celular.

A S-tiologiação envolve o ataque nucleofílico do enxofre do R-SNO por um ânion tiolato, formando dissulfeto e o ânion nitroxil (NO⁻). Há muito tempo esta reação tem sido relacionada como resposta intracelular ao estresse oxidativo e estudada com respeito aos caminhos dos sinalizadores oxidantes.

Adicionalmente a estes três caminhos reacionais, existe a possibilidade dos R-SNO possuírem efeitos diretos. Tem sido sugerido que SNAP pode estimular diretamente a guanilato ciclase através da interação com a heme enzima. Além disso, GSNO pode agir como um substrato / inibidor para muitas enzimas que utilizam GSH, tais como γ -glutamiltanspeptidase e glutathiona peroxidase.

A figura 1.5 ilustra as reações envolvendo a espécie RSNO comentadas anteriormente⁽⁶⁾:

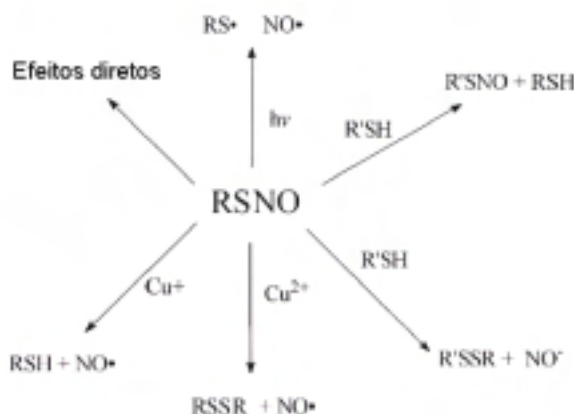


FIGURA 1.5 - Esquema de possíveis reações envolvendo nitrosotióis (R-SNO).

Devido ao grande envolvimento do NO em funções fisiológicas importantes não é de se estranhar que alterações no seu metabolismo levem a distúrbios, que estão relacionados a baixos ou altos níveis de NO circulando no sangue⁽¹²⁾. O primeiro caso ocorre, por exemplo, quando a enzima c-NOS (óxido nítrico sintetase constitutiva) tem sua atividade enfraquecida levando a hipertensão

essencial. Por outro lado superprodução de NO é um fator agravante em doenças como diabete, artrite, epilepsia e choque séptico. A produção excessiva ocorre, por exemplo, quando o nível de bactérias circulando no sangue está alto, estimulando a enzima i-NOS (óxido nítrico sintetase induzida) produzir NO ⁽¹²⁾.

Muito tem sido feito na procura por drogas que atuem junto ao NO. Para o caso de produção excessiva de NO ainda não existem drogas disponíveis comercialmente. Recentemente foram relatados resultados de testes utilizando os complexos de rutênio $K[Ru(Hedta)Cl]$ ^(12,14) (Hedta = ácido etilenodiaminotetraacético) e $[Ru_2(ttha)(H_2O)_2]^{2-}$ ⁽¹⁵⁾ (ttha = trietilenotetraminahexaacetato) como potenciais e eficientes capturadores de NO em sistemas biológicos.

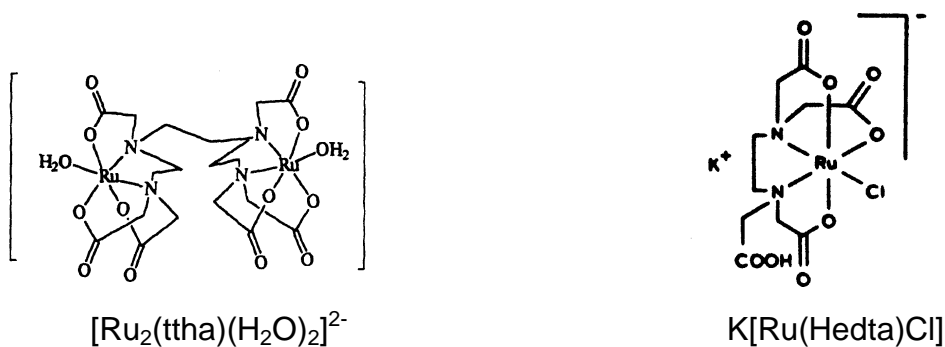


FIGURA 1.6 - Exemplos de complexos capturadores de NO.

Drogas vasodilatadoras há muito tempo são conhecidas (trinitrato de glicerila, nitroprussiato de sódio), mas apresentam efeitos colaterais sérios, fato que tem estimulado a busca por novos compostos com atividade vasodilatadora. Compostos bastante promissores para este fim são os nitrosotióis ⁽⁴⁾.

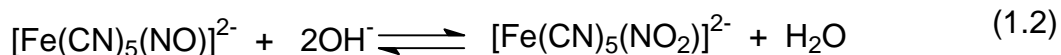
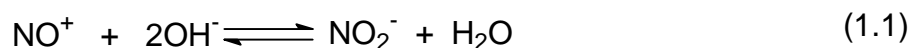
1.5 - Reatividade de nitrosilos complexos: NO como eletrófilo

A visão de que no modo de ligação linear o nitrosilo comporta-se como eletrófilo (NO^+) que sofre essencialmente ataque nucleofílico no átomo de nitrogênio ou, contrariamente, na ligação angular comportando-se como nucleófilo (NO^-) que sofre ataque eletrofílico no oxigênio tem sido freqüentemente útil no entendimento dos padrões de reatividade do grupo M-NO na maioria dos compostos de coordenação. Entretanto as reações do grupo M-NO com nucleófilos e eletrófilos são necessariamente bimoleculares. Então, em cada caso, as energias relativas e

constituições dos orbitais do grupo $M(\text{NO})_x$ e do reagente devem ser consideradas para assinalar a eletro ou nucleofilicidade de ambas as espécies ⁽¹⁾.

Uma grande variedade de reatividade tem sido observada para o grupo M-NO, variando de simples mudança de conformação até reações nos átomos de N ou O. Além disso, nas reações em que o NO permanece como espectador se observam padrões de reatividade que fornecem características únicas ao centro metálico. Neste item nos prenderemos às reações envolvendo ataque nucleofílico ao NO coordenado.

Em nitrosilos complexos o ataque nucleofílico ao NO normalmente procede-se via ataque inicial do nucleófilo ao nitrogênio, essencialmente linear. O íon nitroprussiato, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, é o mais estudado neste contexto. Apesar deste íon ter uma dupla carga negativa têm uma alta frequência de estiramento do NO, cerca de 1939 cm^{-1} . Interessantemente, uma analogia tem sido traçada entre a reatividade do íon nitrosônio livre, NO^+ , e aquela do NO coordenado ao nitroprussiato:



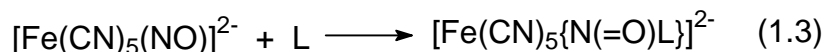
A habilidade do NO coordenado comportar-se como eletrófilo tem sido correlacionada com o νNO do complexo, e têm sido proposto que aqueles que tem $\nu\text{NO} > 1886 \text{ cm}^{-1}$ ou $F(\text{N-O}) > 13,8 \text{ m dyn. \AA}^{-1}$ se comportarão como eletrófilos ⁽¹⁾.

Cálculos para determinar a carga atômica líquida nos átomos de N e O do grupo nitrosilo coordenado foram feitos para complexos metálicos da primeira série de transição formando pentacianonitrosilos, $[\text{M}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$) ⁽¹⁶⁾, conforme mostrado na tabela I.1.

TABELA I.1 - Cargas líquida nos átomos de N e O do grupo NO em alguns complexos $[M(\text{NO})(\text{CN})_5]^{2-}$ calculados pelo método SINDO

Íon complexo	qN (e)	qO(e)	qNO(e)	vNO (cm ⁻¹)
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$	+0,503	-0,757	-0,254	1939
$[\text{Mn}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$	+0,334	-0,806	-0,472	1885
$[\text{Mn}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$	+0,192	-0,883	-0,691	1725
$[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$	+0,179	-0,887	-0,708	1645
$[\text{Cr}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{4-}$	+0,122	-0,941	-0,819	1515

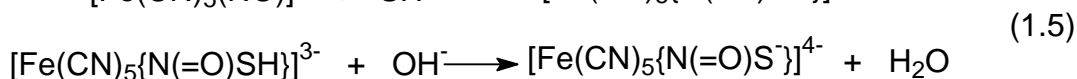
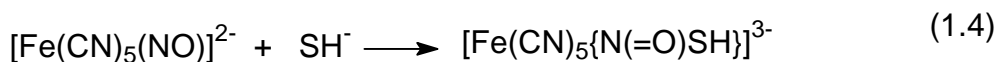
Observando a tabela acima se percebe que uma grande diminuição no νNO pode ser correlacionada com o aumento na transferência intramolecular de densidade eletrônica metal $\rightarrow \pi^*(\text{NO})$, que por sua vez é consistente com a significativa diminuição da carga líquida nos átomos de N e O do grupo NO. Este resultado é consistente com a observação experimental de que destes compostos, somente $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ e $[\text{Mn}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ são susceptíveis a ataque nucleofílico. Não é surpreendente, portanto, que a reação de nitroprussiato com nucleófilos (L) tais como aminas, mono e di-aminoácidos, carbânions, tióis e acetona processem via ataque inicial do nucleófilo no átomo de nitrogênio, isto é,



O grupo $\text{N}(\text{=O})\text{L}$ pode então ser removido da esfera de coordenação do metal, um processo que forma a base de várias reações de nitrosilação-diazotação bem conhecidas para o íon nitroprussiato. Este tipo de reatividade tem sido relacionado à atividade biológica deste íon ⁽¹⁾.

A reação de tiolatos com nitroprussiato leva a formação do correspondente tionitrito complexo, que é freqüentemente um precursor para transferência de elétrons formando o $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$ e o dissulfito correspondente. Tióis contendo grupos retiradores de elétrons moderados a fortes (tioglucose, tionitrocresol, tiocianato, tiouréia), que diminuem significativamente a nucleofilicidade do tiolato, não reagem com nitroprussiato.

Abaixo é apresentada uma típica reação de tiol com nitroprussiato:



Os análogos de Ru e Os do íon nitroprussiato exibem comportamentos similares em reações com OH^- e SH^- . Entretanto reações deste tipo não são observadas com outros nucleófilos tais como piperidina, $[\text{CH}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{CH}(\text{COMe})_2]^-$, MeS^- ou $[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$, que são conhecidos reagirem prontamente com o nitroprussiato. De fato, estas observações são consistentes com a concepção de que as energias relativas e constituições de orbitais de complexos MNO e dos reagentes tem que ser consideradas antes de predizer padrões de reatividade para o NO coordenado. Apesar disto, alcóxidos atacam o nitrosil no $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})_2(\text{py})]^{3+}$ fornecendo o alquil nitrito complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{py})\{\text{N}(\text{O})\text{OR}\}]^{2+}$ (R = Me, Et, *n*-Bu, *i*-Pr). Também, os complexos $[\text{M}(\text{NO})\text{XL}_4]^{2+}$ (M = Ru, Os; X = haletos; L = py, bpy) reagem com nucleófilos como cetonas, alquilidenoarilhidrazonas $\text{RCH}=\text{NNHR}$, aminas e sulfito ⁽¹⁾.

Diante do apresentado é interessante analisar o mecanismo de ação do nitroprussiato como vasodilatador. Em um ambiente aquoso, o ânion nitroprussiato, um complexo de coordenação de Fe^{2+} , libera óxido nítrico. A liberação de NO têm sido postulada ocorrer através de uma transferência de elétron do Fe^{2+} ou CN^- para o íon nitrosônio (NO^+). Este metabolismo, levando ao NO livre, fornece imediato alívio da alta pressão sanguínea por relaxamento da vasculatura coronária constricta. A redução do $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ fornece o $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{3-}$, que libera CN^- levando ao pentacoordenado $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{NO})]^{2-}$ que é a espécie libertadora do NO ⁽¹⁷⁾.

A característica que torna o nitroprussiato um bom exemplo no contexto deste trabalho é o fato de que algumas vezes o ânion tiolato, por exemplo, de uma cisteína localizada na parte exposta de uma proteína endógena ou peptídeo, reage com o NO deste ânion para formar um intermediário reativo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\{\text{N}(=\text{O})\text{SR}\}]^{3-}$. O esquema abaixo, figura 1.7, ilustra estes dois possíveis caminhos ⁽¹⁷⁾.

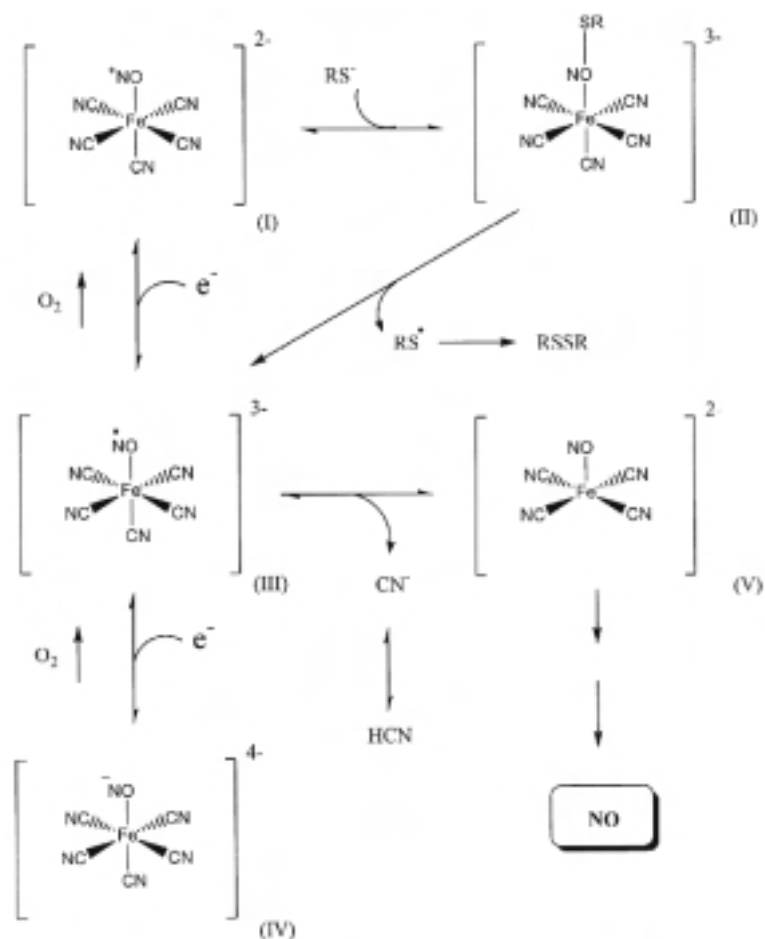


FIGURA 1.7 - Mecanismo proposto para a dissociação do nitroprussiato a óxido nítrico no tecido vascular.

1.6 - Algumas considerações sobre o ligante 2-mercaptopiridina

A 2-mercaptopiridina pertence a uma classe de compostos conhecidos como tionas heterocíclicas caracterizadas pelo tautomerismo tiona-tiol (I e II), vide figura 1.8. As moléculas relacionadas, tionatos heterocíclicos (III), são prontamente obtidos pela desprotonação da tiona correspondente. Possuem uma ampla faixa de aplicações e uma química de coordenação que faz uso do enxofre exocíclico em complexos convencionais e organometálicos ⁽¹⁸⁾.

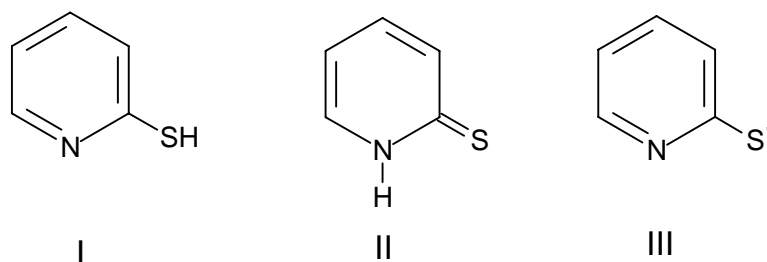


FIGURA 1.8 - 2-mercaptopiridina nas formas tiol (I), tiona (II) e tionato (III).

Os tionatos heterocíclicos (III) são ligantes ricos em elétrons e na maioria das vezes polifuncionais.

As tionas heterocíclicas caracterizam-se por serem ácidos fracos com pK_a na faixa de 5-11⁽¹⁸⁾. Especificamente a 2-piridinationa apresenta o pK_a de 9,72⁽¹⁹⁾.

A 2-piridinationa (pySH), que contém o grupo cromóforo $-N(H)-C(=S)$, é um composto modelo útil para análogos de purinas e bases pirimidínicas contendo enxofre. Em vista da potencial aplicação bioquímica a química de coordenação do pySH e derivados têm sido foco de interesse, particularmente na última década⁽²⁰⁾.

Vários modos de coordenação são observados, notadamente: ligação via S (η^1) na forma neutra (pySH); ligação via S (η^1), quelato N,S (η^2), ponte N,S (η^2), ponte S (η^2), S em ponte com N,S quelato (η^3) e N,S ponte com S ponte (η^3) na forma aniônica (pyS⁻).

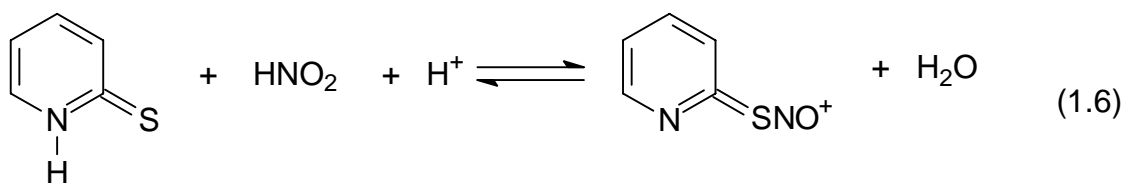
Recentemente, vários complexos com o ligante misto pySH e seus derivados N-óxidos foram relatados por LOBANA⁽²¹⁾. Encontrou-se que o modo de coordenação preferencial para Fe(II) e Cu(I) é através do átomo de enxofre na forma neutra (I ou II), enquanto que no Ru(II) a coordenação se dá via N,S na forma aniônica (III).

Complexos de Ru com a pyS⁻ são bem conhecidos da literatura, sendo que estruturas cristalinas dos complexos $[Ru(pyS)_2(PPh_3)_2]$, $[Ru(pyS)_2(PPh_3)(CO)_2]$ e $[Ru(pyS)_2(PPh_3)(CO)]$ são conhecidas desde meados da década de 80. Mais recentemente complexos do tipo $[Ru(pyS)_2(dppp)]$ e $[Ru(pyS)_2(dppe)]$ tiveram suas estruturas cristalinas determinadas^(21,22).

Estudos cristalográficos mostraram que no estado sólido este ligante existe na forma tiona (II), com uma distância C-S de 1,68 Å, consistente com 65% de caráter de dupla ligação⁽²³⁾. O valor esperado para uma ligação C=S é cerca de 1,62 Å enquanto a ligação simples possui cerca de 1,81 Å⁽²⁰⁾.

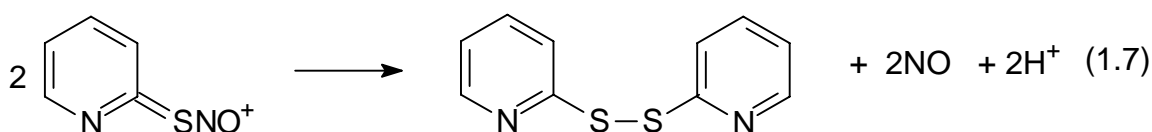
1.7 - Estudo da nitrosilação da 2-mercaptopiridina

AMADO et al.⁽²⁴⁾ estudaram a reação da pySH com nitrito de sódio em meio ácido e observaram a formação do íon instável S-nitroso em um processo reversível (equação 1.6). O grupo SNO⁺ foi detectado por duas bandas no espectro UV em 295 e 240 nm com coeficiente de extinção 9600 e 9300 L.mol⁻¹.cm⁻¹, respectivamente.



Quando a solução torna-se alcalina regenera-se a espécie pySH.

Em solução ácida SNO^+ decompõe-se em dissulfeto (2-2'-dipiridildissulfeto) e NO.



Foram encontradas claras evidências de que esta espécie SNO^+ pode agir como eficiente espécie nitrosilante: a adição de N-acetilcisteína em $\text{pH} = 6,15$ resultou na quase instantânea decomposição do SNO^+ . Adição de N-nitrosoanilina (NMA) em uma solução acidificada de SNO^+ resultou na formação quantitativa de N-metil-N-nitrosoanilina. Mostrou-se também que em condições diferentes esta espécie pode agir como fonte de $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$, NO ou NO^+ .

1.8 - Objetivos

Este trabalho faz parte de uma linha de pesquisa em desenvolvimento no nosso grupo que busca compostos de coordenação com potenciais aplicações em sistemas biológicos para fins antitumorais, vasodilatadores e imunológicos, entre outros. Dentro deste contexto os nitrosilos complexos desempenham papel fundamental devido às já largamente reconhecidas propriedades biológicas e bioquímicas associadas ao NO ^(1,2,11).

A química do NO continua a receber atenção na medida em que novas descobertas do seu envolvimento fisiológico são feitas. Entre elas destaca-se a participação dos tióis e dos adutos tiol-NO, os nitrosotióis, em importantes funções fisiológicas diretamente relacionadas à bioquímica do NO ^(4,5). Sabe-se que nitrosilos complexos metálicos estão envolvidos na bioquímica do NO e que são possíveis agentes farmacológicos para as patologias associadas ao NO ^(14,15,17) fato que nos estimula a buscar novos sistemas com tais habilidades.

O conhecimento de que o NO pode estar coordenado na forma NO^+ levou a um grande número de estudos envolvendo nucleófilos, tais como: álcoois, OH^- , tiolatos, azida, entre outros, em reações com o NO coordenado. Dependendo do nucleófilo e do grau de acidez do NO pode ocorrer labilização, redução ou oxidação do NO, formação de adutos nucleófilo-NO, além da formação de vários tipos de compostos orgânicos ⁽¹⁾. Sabe-se que redutores presentes em meio biológico são capazes de ativar a redução do NO^+ coordenado a centros metálicos ⁽¹⁷⁾.

Os tióis apresentam características nucleofílicas e em meio biológico existe uma série de agentes redutores contendo o grupo tiol, tal como a glutathiona ⁽²⁵⁾.

Os objetivos específicos desta dissertação são apresentados abaixo:

A série de complexos bifosfínicos nitrosilados de rutênio $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P}-\text{P})]$, P-P = dppm, dppe, c-dppen, dppp e dppb foi recentemente obtida em nossos laboratórios ⁽²⁶⁻²⁸⁾, sendo que alguns pontos ficaram em aberto na caracterização dos mesmos. Assim, é de nosso interesse investigar o comportamento eletroquímico de tais precursores bem como realizar estudos de RMN multinuclear para aqueles que apresentarem solubilidade adequada.

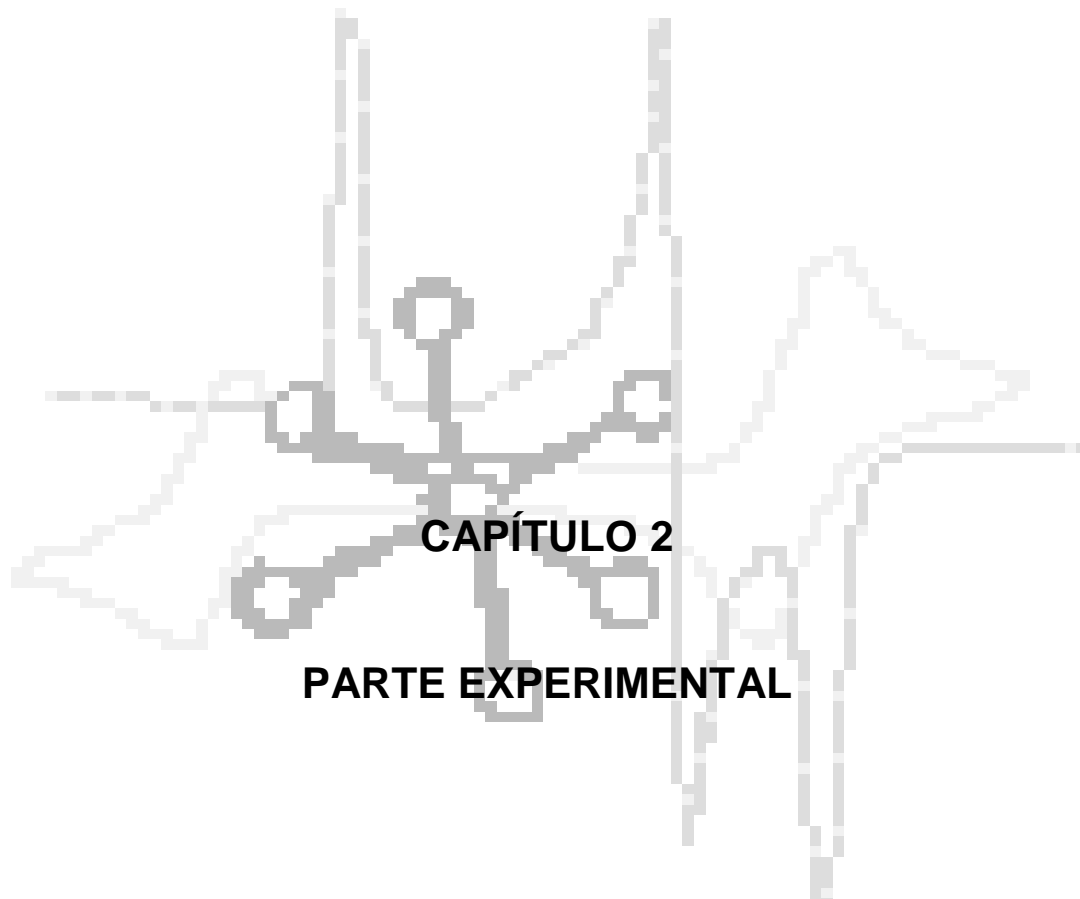
Sabendo-se que o complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ em solução sofre isomerização para o *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ ⁽²⁹⁾ é de nosso interesse isolar tal isômero. Assim, as propriedades do ligante nitrosilo e da bifosfina poderão ser avaliadas em função do isômero. As possíveis diferenças nas reações com variados ligantes poderão fornecer interessantes indícios do mecanismo envolvido.

Como contribuição inédita pretendemos reagir a série de precursores acima citada com a pySH na presença de trietilamina. O isolamento dos complexos formados permitirá facilmente a identificação da saída do NO através do espectro IV. A escolha deste tiol se baseia no fato de sua química de coordenação ser bastante conhecida, o que eventualmente facilitará a caracterização dos produtos obtidos ⁽¹⁸⁾. O fato dos precursores apresentarem νNO em torno de 1870 cm^{-1} é um indício de que o grupo nitrosilo pode ser descrito como NO^+ , sendo, portanto, sujeito a ataques nucleofílicos ^(1,25).

Os compostos isolados serão caracterizados tanto em solução quanto no estado sólido, o que permitirá avaliar a manutenção da estrutura quando da solubilização dos mesmos. Pretende-se utilizar uma gama de técnicas que

permitirão um bom entendimento dos sistemas isoladamente bem como interessantes comparações de propriedades entre precursores e derivados.

A utilização de diferentes bifosfinas com pode levar a interessantes diferenças reacionais, já que tem sido observado que aquelas com anéis tensos (quatro e sete membros) são passíveis de sofrerem labilização.



CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - ATMOSFERA INERTE, SOLVENTES, REAGENTES, LIGANTES E ÓXIDO NÍTRICO

2.1.1 - Obtenção da atmosfera de Argônio

Todas as preparações de complexos foram feitas sob atmosfera inerte. Esta foi obtida pela passagem de fluxo de argônio por um sistema de colunas contendo: sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador do tipo BTS - R - 3 - 11 (Fluka Chemika), sendo que a última foi mantida a 60°C para o catalisador permanecer ativado. Estes procedimentos foram necessários para desoxigenar e secar o gás comercial de procedência White Martins ou Aga.

2.1.2 - Solventes

Todos os solventes, Synth P.A., passaram por processos de purificação segundo os métodos usuais da literatura ⁽³⁰⁾. Os principais solventes utilizados foram: acetona, clorofórmio, diclorometano, éter etílico, metanol e n-hexano.

2.1.3 - Reagentes químicos em geral

Tricloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) de procedência Degussa S.A. ou Aldrich, foi utilizado como recebido.

Ácido nítrico (Merck P.A.), trietilamina, clorofórmio deuterado (CDCl_3 - >99% - Fluka Chemika), perclorato de tetrabutylamônio (PTBA) foram utilizados como recebidos.

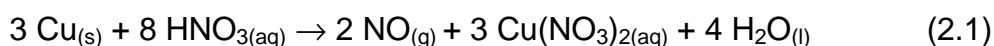
2.1.4 - Ligantes

As bifosfinas Bis(difenilfosfina)metano, 1,2-Bis(difenilfosfina)etano, *cis*-1,2-Bis(difenilfosfina)etileno, 1,3-Bis(difenilfosfina)propano e 1,4-Bis(difenilfosfina)butano de procedência Aldrich, grau de pureza 97%, foram

utilizadas como recebidas. A 2-mercaptopiridina, Aldrich (97%), também foi utilizada como recebida.

2.1.5 - Monóxido de nitrogênio (NO)

O gás foi gerado em frasco de Kipp pela redução do ácido nítrico 33% por cobre metálico, segundo a reação:



Em seguida foi passado por frasco lavador contendo solução concentrada de hidróxido de sódio, por um "trap" contendo sílica e finalmente por um frasco contendo cal sodada. Este procedimento foi necessário para eliminar vapores de ácido, umidade e NO₂, respectivamente e assim garantir que apenas NO chegasse à saída da linha de gás.

2.2 - SÍNTESE DOS COMPLEXOS PRECURSORES

2.2.1 - Síntese do Tricloronitrosilrutênio(II) - [RuCl₃NO]

O complexo acima citado foi obtido por modificação do método da literatura ⁽³¹⁾. Em um frasco tipo Schlenk com capacidade para 100 mL solubilizou-se 0,500 g (1,91 mmol) de RuCl₃.3H₂O em 30 mL de metanol previamente deaerado. A solução foi borbulhada com NO em fluxo lento por aproximadamente 1 hora, ao término do qual fez-se vácuo no sistema e injetou-se NO mantendo esta atmosfera por cerca de 1 hora. Novamente borbulhou-se NO, repetindo-se este procedimento 5 vezes.

A solução vermelha resultante foi transferida para balão com capacidade para 50 mL e roto-evaporada até secura. Armazenou-se o balão em dessecador contendo pentóxido de fósforo e manteve-se vácuo durante 48 h antes de utilizar o composto obtido em rendimento quantitativo (0,44 g).

2.2.2 - Síntese dos complexos triclorobis(difenilfosfina)nitrosilorutênio(II) de fórmula geral $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, P-P = dppm, dppe, c-dppen e dppp

Estes complexos foram obtidos segundo a síntese desenvolvida recentemente em nossos laboratórios ⁽²⁶⁻²⁸⁾.

Em um balão de duas bocas com capacidade para 50 mL contendo cerca de 25 mL de metanol previamente deaerado adicionaram-se 0,200 g (0,84 mmol) do $[\text{RuCl}_3\text{NO}]$ e 0,76 mmol da bifosfina, ou seja, uma proporção de 1 : 0,9. A mistura reacional foi aquecida sob refluxo por cerca de 6 h mantendo-se agitação magnética e atmosfera inerte. Os precipitados obtidos, com coloração variando de amarelo a laranja, foram filtrados em funil de placa sinterizada extrafina e lavados com metanol e éter etílico deaerados. Os compostos foram armazenados em dessecador e mantidos sob vácuo por 24 h antes de serem utilizados.

2.2.3 - Síntese do aquotricloro1,4-bis(difenilfosfina)butanorutênio(III) – *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{dppb})]$

Este complexo foi obtido pelo método descrito por DINELLI et al. ⁽³²⁾.

Solubilizou-se 0,5 g (0,31 mmol) do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ ⁽³³⁾ em aproximadamente 25 mL de metanol e borbulhou-se gás cloro gerado a partir da reação do ácido clorídrico com permanganato de potássio até obtenção de um sólido vermelho intenso (cerca de 1 hora), que em seguida foi filtrado, lavado com éter etílico e seco a vácuo. Rendimento: 73% (0,29 g).

Valores calculados para $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{P}_2\text{ORu}$: %calç (exp) C = 51,5 (51,6); H = 4,48 (4,64); Cl = 16,4 (16,8). IV (cm^{-1}): $\nu_{\text{OH}} = 3338$, $\delta_{\text{OH}} = 1615$, $\nu_{\text{P-C}} = 1089$, 730; $\delta_{\text{P-C}} = 514$; $\nu_{\text{Ru-Cl}} = 345$, 266; UV/Vis, λ_{max} nm ($\epsilon = \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 234 ($8,46 \times 10^4$), 258 ($8,39 \times 10^4$), 354 ($1,48 \times 10^3$), 422 ($1,11 \times 10^3$), 534 ($1,77 \times 10^3$); EPR: $g_1 = 18,245$, $g_2 = 1,522$, $g_3 = 1,119$; $\Lambda_m = 0,33 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

2.2.4 - Síntese do tricloro1,4-bis(difenilfosfina)butanonitrosilorutênio(II) - *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$

O complexo com a bifosfina dppb foi obtido por uma rota sintética alternativa desenvolvida por WONRATH et al. ⁽²⁷⁾ em nossos laboratórios, já que se

segundo o procedimento descrito em 2.2.2 obtém-se mistura de compostos. Em frasco tipo Schlenk adicionou-se 0,200 g do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{dppb})]$ sobre 10 mL de diclorometano previamente deaerado. O Schlenk foi adaptado a saída da linha do sistema gerador de NO, descrito no item 2.1.5, e manteve-se borbulhamento de NO e lenta agitação magnética por cerca de 6 horas. Observou-se que a solução passou de vermelho para esverdeada. O volume foi reduzido a cerca de 3 mL e a adição de éter etílico deaerado precipitou sólido verde, posteriormente lavado com éter.

Abaixo, na figura 2.1, são apresentadas as geometrias simplificadas dos isômeros meridional e facial dos complexos $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$:

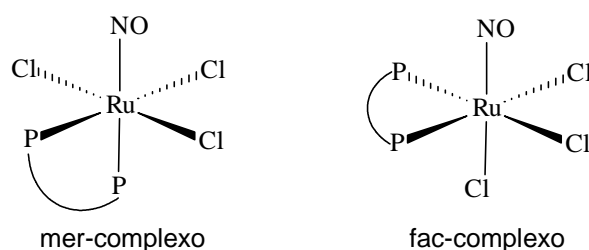


FIGURA 2.1 - Isômeros meridional e facial dos complexos $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$.

Mantendo-se 0,200 g do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ em aquecimento sob refluxo em metanol durante 4 horas obteve-se precipitado amarelo. Este foi filtrado em funil de placa sinterizada extrafina e lavado com éter etílico e metanol deaerados.

Desta maneira isolou-se o complexo *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ pela primeira vez. Este complexo havia sido observado em solução por WOHNATH⁽²⁹⁾, em um processo de isomerização do *mer*-complexo.

A tabela II.1 a seguir apresenta os resultados de análise elementar e de rendimentos das sínteses.

TABELA II.1 - Resultados de análise elementar e rendimentos para os precursores [RuCl₃(P-P)NO]

Complexo	Fórmula Empírica	%C exp (calc)	%H exp (calc)	%N exp (calc)	Rend. %
[RuCl ₃ (NO)(dppm)]	C ₂₅ H ₂₂ Cl ₃ P ₂ NORu	48,65 (48,29)	3,67 (3,57)	2,40 (2,25)	76
[RuCl ₃ (NO)(dppe)]	C ₂₆ H ₂₄ Cl ₃ P ₂ NORu	47,16 (49,11)	3,95 (3,80)	2,42 (2,20)	70
[RuCl ₃ (NO)(c-dppen)]	C ₂₆ H ₂₂ Cl ₃ P ₂ NORu	49,50 (49,27)	3,63 (3,50)	2,28 (2,21)	60
[RuCl ₃ (NO)(dppp)]	C ₂₇ H ₂₆ Cl ₃ P ₂ NORu	49,37 (49,90)	3,97 (4,03)	2,13 (2,16)	66
[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	C ₂₈ H ₂₈ Cl ₃ P ₂ NORu	51,31 (50,66)	4,45 (4,25)	2,21 (2,11)	95
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	C ₂₈ H ₂₈ Cl ₃ P ₂ NORu	50,82 (50,66)	4,45 (4,25)	2,03 (2,11)	76

2.3 - REATIVIDADE DA SÉRIE [RuCl₃(NO)(P-P)] COM A 2-MERCAPTOPIRIDINA. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS BIS(DIFENILFOSFINABIS(PIRIDINA-2-TIOLATO)RUTÊNIO(II) DE FÓRMULA GERAL [Ru(pyS)₂(P-P)], P-P = DPPE, C-DPPEN, DPPP E DPPB

Em um balão de duas bocas com capacidade para 50 mL contendo 20 mL de metanol deaerado adicionou-se 0,08 mmol (\cong 50 mg) do complexo precursor. Em um balão de uma boca adicionaram-se 5 mL de metanol e 0,3 mL de trietilamina, mantendo-se borbulhamento de argônio por 15 minutos antes da adição de 27,0 mg (0,24 mmol) da pySH. Após alguns minutos transferiu-se, via cânula, a solução de pySH para o balão de duas bocas contendo o precursor e manteve-se atmosfera inerte e aquecimento sob refluxo por 12 horas. Ao final notou-se a presença de sólido amarelo como corpo de fundo. Concentrou-se e filtrou-se a solução separando o sólido que foi lavado com éter etílico e metanol e armazenado em dessecador. Resultados semelhantes são obtidos sem a utilização de refluxo e deixando-se a reação por cerca de 24 h.

Cabe destacar que na reação com os isômeros contendo dppb obtém-se o complexo $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppb})]$ como sub-produto. Na verdade apenas a partir do *mer* obtém-se este composto em quantidade isolável. A seguir, na tabela II.2, são apresentados os resultados de análise elementar e rendimentos para estes derivados.

TABELA II.2 - Resultados de análise elementar e rendimentos para a série $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$

Complexo	Fórmula Empírica	%C exp (calc)	%H exp (calc)	%N exp (calc)	Rend. % (massa g)
$[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppe})]$	$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Ru}$	59,58 (60,07)	4,65 (4,48)	3,78 (3,89)	58 (0,033)
$[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{c-dppen})]$	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Ru}$	59,63 (60,24)	4,42 (4,21)	3,82 (3,90)	56 (0,031)
$[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppp})]$	$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Ru}$	58,95 (60,56)	4,32 (4,67)	4,07 (3,82)	55 (0,030)
$[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppb})]$	$\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{P}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Ru}$	60,52 (61,03)	4,63 (4,85)	3,65 (3,75)	15 (0,008)

2.4 - REATIVIDADE DOS COMPLEXOS $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, P-P = DPPM E DPPB (MER E FAC) COM A 2-MERCAPTOPIRIDINA. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS HEXAFLUORFOSFATO DE BIS(DIFENILFOSFINA MONO OXIDADA) BIS(PIRIDINA-2-TIOLATO)NITROSILO DE RUTÊNIO (II) - $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-P-PO})]\text{PF}_6$

Em um frasco Schlenk adicionou-se 0,08 mmol (\cong 50 mg) do complexo precursor sobre 10 mL de metanol deareado. Em um frasco borbulhador adicionaram-se 0,40 mmol (44,4 mg) do ligante pySH e cerca de 0,2 mL de trietilamina mantendo-se fluxo de Ar por cerca de 10 minutos. Posteriormente transferiu-se via cânula a solução do ligante sobre a suspensão do complexo. Manteve-se agitação por 24 horas. Concentrou-se a solução final, adicionou-se excesso de NH_4PF_6 e armazenou-se em geladeira. Após cerca de 48 h ocorre

formação de precipitado micro-cristalino de coloração vermelha em ambos os casos. O sólido foi filtrado e lavado exaustivamente com éter etílico e água deaerados.

A tabela II.3 abaixo apresenta os resultados de análise elementar e rendimentos para estes derivados.

TABELA II.3 - Resultados de análise elementar e rendimentos dos complexos $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-P-PO})]\text{PF}_6$

Complexo	Fórmula Empírica	%C exp (calc)	%H exp (calc)	%N exp (calc)	Rend. % (massa g)
$[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppmO})]\text{PF}_6$	$\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{RuPF}_6$	46,2 (46,9)	3,42 (3,37)	4,98 (4,69)	50 (0,035)
$[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppbO})]\text{PF}_6$	$\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2\text{RuPF}_6$	48,3 (48,6)	3,89 (3,87)	4,76 (4,48)	50 (0,038)

2.5 - INSTRUMENTAÇÃO E CONDUTA EXPERIMENTAL

Os compostos obtidos foram caracterizados tanto em solução como no estado sólido pelas técnicas convenientes da maneira abaixo descrita.

2.5.1 - Microanálise

As determinações dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas em um analisador CHN modelo EA 1108 da FISONs, no Laboratório de Microanálise do Departamento de Química da UFSCar ou Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo - USP.

2.5.2 - Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho foram obtidos em nossos laboratórios utilizando-se um espectrofotômetro BOMEM MICHELSON FT MB-102, na região compreendida entre 4000 e 200 cm^{-1} , utilizando-se técnica de pastilha e com as amostras sendo diluídas em Csl (Merck P.A.). Este foi mantido em estufa a 120° C e previamente triturado antes de ser utilizado.

2.5.3 - Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Vísivel (UV/vis)

Os espectros eletrônicos foram obtidos em nosso laboratório utilizando-se um espectrofotômetro UV/vis-NIR – Varian – Cary 500. Os compostos foram preparados em CH_2Cl_2 de modo a se obter soluções de concentração da ordem de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, sendo posteriormente diluídas para $1,0 \times 10^{-4}$ e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. As medidas foram feitas em cubetas com caminho óptico de 1 cm na faixa de 190 a 800 nm.

Os máximos de absorção (λ_{max}) e os valores das absorvidades molares (ϵ_{max}) foram determinados diretamente dos espectros.

2.5.4 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear foram obtidos em um espectrômetro BRUKER DRX 400 MHz ou em um ARX 200 MHz pertencentes ao Departamento de Química da UFSCar.

Para os espectros de RMN de ^1H utilizou-se como solvente CDCl_3 e os deslocamentos químicos foram determinados em relação ao tetrametilsilano (TMS). Os espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos em CDCl_3 ou em CHCl_3 comum, no segundo caso um capilar contendo D_2O era introduzido no tubo de ressonância para servir como referência interna. Os deslocamentos químicos também foram determinados em relação ao TMS. Para as amostras de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ também se introduziu o capilar contendo D_2O para a obtenção dos espectros e utilizou-se o solvente comum adequado (CH_2Cl_2 ou DMSO) com referência externa ao H_3PO_4 85%.

2.5.5 - Voltametria Cíclica e Voltametria de Pulso Diferencial

Os voltamogramas cíclicos e voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos empregando-se um potenciostato BAS-100B. Fez-se as medidas em uma célula eletroquímica de vidro, com capacidade para 3 mL, confeccionada na oficina de vidraria do Departamento de Química da UFSCar. Utilizou-se três eletrodos: um de referência Ag/AgCl em solução $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de PTBA em meio de CH_2Cl_2 mantido

no interior de um capilar de Luggin-Haber; e os eletrodos de trabalho e auxiliar constituídos de tarugo de platina. Preparou-se as soluções eletrolíticas (PTBA - 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂) de modo a se obter concentrações da ordem de 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹.

Os potenciais anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}) foram determinados diretamente dos voltamogramas. Calculou-se os potenciais redox ($E_{1/2}$) pela média aritmética entre os potenciais (E_{pa} e E_{pc}).

2.5.6 - Difração de Raios-X

Para estas medidas utilizou-se um difratômetro automático NONIUS KAPPA CCD utilizando radiação da linha K_{α} do molibdênio (0,71070 Å) a temperatura de 20°C. A única exceção foi o composto [Ru(dppp)(pyS)(pySO)] para o qual utilizou-se um difratômetro CAD-4 da Enraf-Nonius com radiação da linha K_{α} do cobre (1,54184 Å). Para todos os casos as dimensões da cela unitária e a orientação do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica foram determinadas a partir de 25 reflexões iniciais.

As estruturas foram resolvidas com o programa SHELXS 97⁽³⁴⁾ usando métodos diretos, sucessivos mapas de Fourier-Diferença permitiram a localização dos átomos não hidrogênios. Excetuando-se os átomos de hidrogênio, todos os demais foram refinados anisotropicamente. Os refinamentos foram feitos pelo método dos mínimos quadrados através do programa SHELXL 97⁽³⁵⁾. O maior valor de índice R foi de 5,95 % mas no geral os valores estiveram abaixo de 5,0 % mostrando que as estruturas obtidas são confiáveis.

Maiores detalhes dos dados cristalográficos e parâmetros de refinamento são fornecidos nas tabelas junto às discussões correspondentes a cada composto.

Todas as estruturas foram resolvidas pelo Grupo de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos - USP, pelo Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano e pelo Dr. Javier Elena.

Os cristais adequados para estes estudos foram crescidos de diferentes maneiras dependendo da solubilidade e estabilidade do complexo pretendido. Assim para os complexos precursores [RuCl₃(P-P)NO], P-P = c-dppen e dppb, tomou-se a água-mãe metanólica da reação de preparação dos mesmos,

concentrou-se até o limite de solubilidade e armazenou-se a baixa temperatura. Após cerca de uma semana os cristais amarelos foram recolhidos para caracterização.

Para os derivados $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$, P-P = dppe, c-dppen e dppp, solubilizou-se o sólido em diclorometano de tal maneira a preparar soluções relativamente concentradas (cerca de 2-3 mg por mL de solvente) e adicionou-se gotas de éter etílico. Preparou-se as soluções em duplicata deixando uma a baixa temperatura e outra a temperatura ambiente. Para ambos os casos ocorreram formação de mono-cristais.

Já os cristais para os derivados $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-P-PO})]^+$ foram obtidos pelo armazenamento da solução reacional metanólica em geladeira. Após 48 h recolheu-se cristais vermelhos para estudos cristalográficos.



CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se os resultados das caracterizações tanto dos complexos precursores quanto dos seus derivados. Utilizaram-se as diversas técnicas usuais em trabalhos de química de coordenação resguardando-se as características individuais dos complexos em estudo.

No primeiro item é apresentada uma breve discussão sobre o RuCl_3NO , composto que dá origem aos verdadeiros precursores: a série $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$. No item seguinte mostra-se a caracterização destes com ênfase em aspectos não abordados no trabalho inicial ⁽²⁸⁾. Os dois últimos itens são dedicados aos complexos derivados dos precursores contendo o ligante pySH. Para todos os itens se mantém a ordem de apresentação das técnicas, começando pelas espectroscópicas (IV, UV/vis e RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ^1H e ^{13}C), seguindo-se voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial e terminando com as análises cristalográficas.

Na medida do possível procurou-se comparar os resultados das diversas técnicas entre os complexos da série e também dos derivados com relação aos precursores. A busca de algumas relações entre as técnicas foi feita e são apresentadas. Também foi nossa preocupação comparar os resultados obtidos com alguns já descritos na literatura, sendo os mais relevantes apresentados no momento adequado.

3.1 - CARACTERIZAÇÃO DO RuCl_3NO

O nitrosilo complexo precursor RuCl_3NO é há muito tempo utilizado para a obtenção de complexos do tipo $[\text{RuCl}_3(\text{NO})\text{L}_2]$, onde L = fosfinas terciárias, arsinas, estibinas, aminas, entre outros ⁽³⁶⁻³⁸⁾. Recentemente nosso grupo obteve a série $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$, P-P = bifosfinas, a partir do RuCl_3NO ^(26,27). Na própria literatura existem dúvidas quanto a real composição deste precursor já que muitas formas hidratadas são conhecidas, mas da maneira pela qual o obtivemos deve-se tratar da forma tri-hidratada caracterizada pela coloração roxo-avermelhada e alta solubilidade em água e etanol. A única caracterização feita neste trabalho foi por espectroscopia IV, abaixo apresentada, mas em trabalho anterior ⁽²⁸⁾ fez-se análise por RPE sendo que nenhum sinal foi observado. Este fato indica que a coordenação

do NO provocou a redução do rutênio, $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru(II)}$, de tal maneira que este complexo pode ser descrito como sendo do tipo $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+$.

3.1.1 - Espectroscopia IV

O espectro IV do complexo RuCl_3NO está mostrado na figura 3.1 e as principais freqüências de absorção bem como as atribuições são apresentadas a seguir.

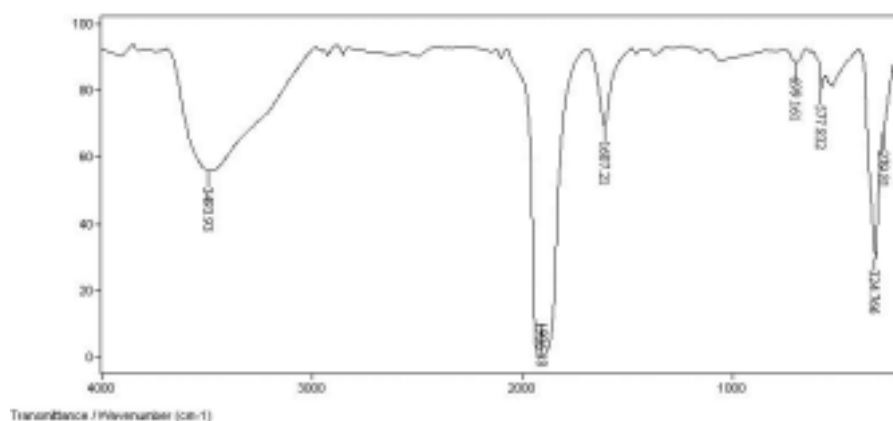


FIGURA 3.1 - Espectro IV do complexo RuCl_3NO .

O espectro IV apresenta um número reduzido de bandas tornando a atribuição bastante simples. A intensa e alargada banda de absorção em 1906 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação NO. Na região de $700\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ aparecem bandas correspondentes ao estiramento Ru-N e a deformação angular Ru-NO. A presença de cloretos é evidenciada pelas duas bandas características em $324\text{ e }280\text{ cm}^{-1}$. Observa-se ainda uma banda de estiramento de OH de água de hidratação em 3494 cm^{-1} e sua respectiva deformação angular em 1607 cm^{-1} .

3.2 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL [RuCl₃(NO)(P-P)]

Os complexos desta série, especificamente para P-P = dpmm, dppe, c-dppen e dppp, foram pela primeira vez obtidos por PEREIRA⁽²⁸⁾ em trabalho anterior de mestrado enquanto o *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] foi obtido por WOHRATH^(27,29) em trabalho de doutorado, ambos em nosso grupo. Apesar destes fatos optamos por fazer uma discussão aprofundada destes precursores, uma vez que no nosso modo de ver haviam alguns pontos em aberto e faltavam caracterizações por algumas técnicas. A obtenção do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)] pela primeira vez também justifica esta preocupação com os precursores. Daqui por diante todas as citações referentes aos complexos precursores serão feitas sem a identificação do isômero a não ser quando se tratar dos meridionais.

3.2.1 - Espectroscopia IV

A figura 3.2 abaixo mostra o espectro do complexo [RuCl₃(NO)(dppp)] como exemplo desta série. Na tabela III.1 são apresentadas as principais frequências de absorção bem como as atribuições. Para melhor visualização o espectro é apresentado na região de 2000-200 cm⁻¹, já que acima de 2000 cm⁻¹ aparecem apenas bandas referentes aos estiramentos dos grupos CH aromático e alifático e CH₂.

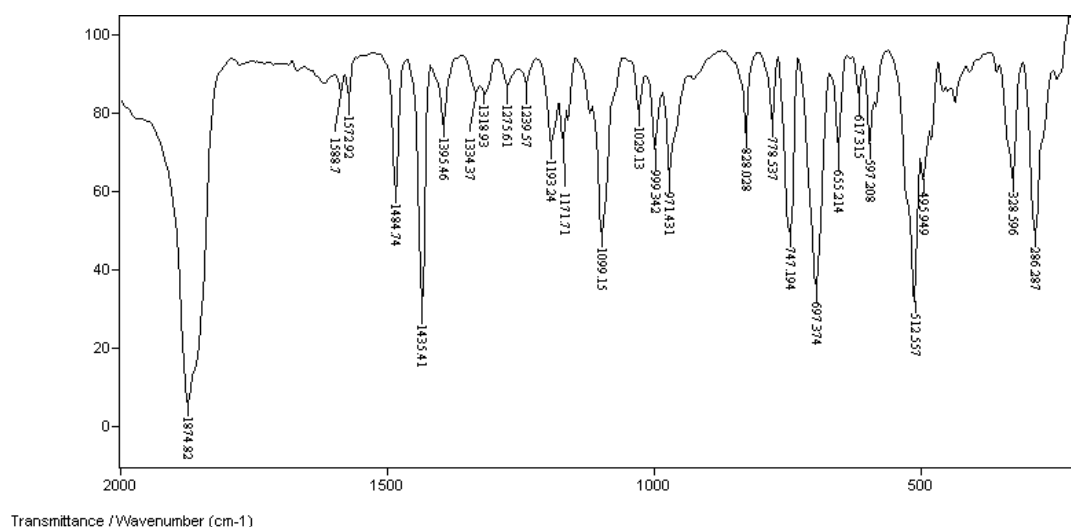


FIGURA 3.2 - Espectro IV do complexo [RuCl₃(NO)(dppp)].

Os espectros vibracionais dos complexos precursores apresentam modos vibracionais consistentes com as estruturas propostas. As atribuições foram feitas em comparação com os espectros do RuCl₃NO, das bifosfinas livres e de outros complexos descritos na literatura ⁽³⁹⁾ bem como se utilizando a literatura específica para compostos de fósforo ^(40,41) e de coordenação ⁽⁴²⁾. A maioria dos modos vibracionais dos compostos em estudo surge dos anéis aromáticos das bifosfinas sendo que estes foram detalhadamente investigados por WHIFFEN ⁽⁴³⁾ num clássico artigo sobre halobenzenos. Assim pode-se utilizar as atribuições deste autor para as bifosfinas já que estas são formadas por anéis monosubstituídos pelos fósforos, como feito por FREM ⁽⁴⁴⁾ em trabalho de doutorado.

Os cinco complexos com geometria facial, cuja diferença é o número de carbonos alifáticos da bifosfina, apresentam espectros bastante semelhantes entre si. As maiores diferenças são observadas no [RuCl₃(NO)(c-dppen)], que não possui grupos metílenos e conseqüentemente deixa de apresentar algumas bandas na região de 3000-2900 cm⁻¹. A presença do grupo etileno leva a presença de bandas características, por exemplo, a banda em 560 cm⁻¹ atribuída a δCH.

Partindo-se para um detalhamento do espectro temos as seguintes regiões características dos anéis aromáticos:

- região de 3100 a 2800 cm⁻¹: caracterizada por bandas de fraca intensidade correspondentes aos estiramentos dos grupos CH dos anéis fenílicos em maior energia e dos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos metileno ponte entre os fósforos;
- região de 1600-1400 cm⁻¹: apresenta bandas com intensidade variando de fraca a forte, características dos estiramentos C-C dos anéis fenílicos. As bandas em 1485 e 1437 cm⁻¹ ocorrem deslocadas 5 cm⁻¹ para maior energia quando comparadas com as observadas nos ligantes livres;
- região de 1300 a 1020 cm⁻¹: apresenta modos vibracionais característicos dos anéis aromáticos das bifosfinas. São pelo menos três bandas com intensidade variando de fraca a média e atribuídas a βCH (φ);
- região de 1000 cm⁻¹: uma banda de intensidade média típica de anel fenílico atribuída ao estiramento dos mesmos;
- região de 750-690 cm⁻¹: duas bandas de intensidade forte atribuídas às deformações angulares fora do plano de CH e CC (φ). A primeira, em torno de

740 cm⁻¹, apresenta maior sensibilidade em relação ao substituinte no anel, portanto pode ser considerada como característica de fosfinas;

- região de 400 a 250 cm⁻¹: difícil definir o número de bandas devido às fracas intensidades, mas são pelo menos quatro, atribuídas aos modos de deformações angulares envolvendo P-C-C, C-P-Ph e também deformações fora do plano dos anéis;

Os modos vibracionais envolvendo os estiramentos e deformações anel-P surgem em seis regiões dos espectros ^(43,44), enquanto para o estiramento P-C alifático sugere-se uma banda. Estes são abaixo descritos:

- região de 1100 cm⁻¹: uma banda de média intensidade atribuída ao estiramento P-φ;

- região de 720 cm⁻¹: uma banda de forte intensidade atribuída ao estiramento P-C alifático;

- região de 530-470 cm⁻¹: duas bandas de forte intensidade atribuídas às deformações angulares P-φ. Sofrem considerável deslocamento para maior energia em comparação com as fosfinas livres, o que de acordo com DEACON ^(45,46) serve como critério para demonstrar a sua coordenação ao centro metálico;

- região de 450 cm⁻¹: uma banda de média intensidade também designada como estiramento P-φ;

Uma das bandas de estiramento acaba sendo encoberta pela forte banda de deformação do anel na região de 700 cm⁻¹, e as outras duas bandas de deformação ocorrem abaixo de 250 cm⁻¹ com fraca intensidade sendo difícil atribuí-las.

Finalizando a análise destes espectros temos os modos vibracionais envolvendo o NO e aqueles referentes ao centro metálico e os ligantes, como descrito a seguir:

- região de 1870 cm⁻¹: a presença do grupo NO coordenado ao rutênio deveria levar ao surgimento de três bandas. Em maior energia uma banda de estiramento do grupo NO, uma de estiramento Ru-N e outra envolvendo a deformação angular Ru-NO ⁽⁴²⁾. A primeira é observada em uma região limpa dos espectros, sendo a banda mais intensa e surgindo em torno de 1870 cm⁻¹. Por comparação entre os espectros das bifosfinas e dos complexos atribui-se a banda de fraca intensidade em torno de

590 cm⁻¹ ao ν Ru-N. A deformação angular não se define, fato comum, na medida que pode ocorrer acoplada ao ν Ru-N devido à proximidade das frequências destes modos vibracionais ⁽⁴²⁾.

- Outras bandas esperadas para esta série envolvem as ligações Ru-P e Ru-Cl. A atribuição do ν Ru-P não é simples de se fazer na medida que as bifosfinas apresentam muitas bandas na região de baixa energia. Outra dificuldade nesta atribuição está relacionada aos efeitos de ligação π e σ que influenciam na constante de força M-P fazendo com que este estiramento e deformações ocupem uma larga faixa do espectro ⁽⁴²⁾.

Diferentemente da ligação Ru-P, as ligações Ru-Cl apresentam modos vibracionais bem definidos para estes compostos. Como esperado para uma geometria facial são observadas duas bandas ν Ru-Cl ⁽⁴²⁾ em torno de 330 e 290 cm⁻¹.

Um dos precursores, o [RuCl₃NO(dppb)], apresenta geometria facial e meridional. Como esperado os espectros IV destes isômeros possuem algumas diferenças: na região de 1100, 740 e 690 cm⁻¹ ocorrem desdobramentos de bandas indicando que existem diferentes efeitos eletrônicos sobre cada fósforo das bifosfinas provocado pelos diferentes ligantes *trans*. O número de bandas Ru-Cl passa de 2 para 3 no isômero mer, conforme esperado ⁽⁴²⁾. Uma destas bandas ocorre 10 cm⁻¹ deslocada para maior energia, comparando-se com os *fac*-complexos, sendo característica de Cl *trans* Cl (figura 3.3).

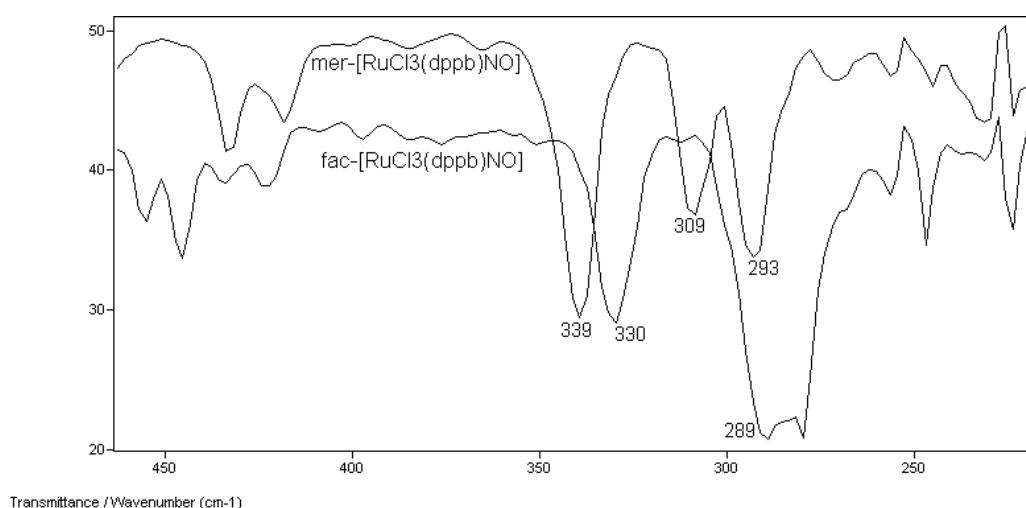


FIGURA 3.3 - Sobreposição dos espectros IV dos isômeros facial e meridional do [RuCl₃(NO)(dppb)] mostrando as bandas de ν Ru-Cl.

Um comentário adicional deve ser feito com relação à banda de νNO , que é alargada nos espectros dos complexos precursores chegando até a aparecer como duas bandas no [RuCl₃(NO)(c-dppen)]. Este fato nos causou estranheza levando-nos a pensar na impureza dos compostos o que não se confirmava em outras técnicas. Acreditamos que a solução deste problema foi encontrada com a resolução da estrutura cristalográfica do [RuCl₃(NO)(c-dppen)]. Esta mostrou ser constituída por duas estruturas independentes com a mesma geometria, mas com os anéis aromáticos das bifosfinas ocupando diferentes posições levando a presença de dois grupos NO diferentes. Este fato justificaria as duas bandas observadas no IV. O apresentado encontra apoio na observação de RICHER-ADDO ⁽¹⁾ de que à presença de diferentes conformações de um nitrosilo complexo levam a bandas de νNO com pequena diferença de energia. Maiores detalhes desta estrutura serão fornecidos no item 3.2.6.2.

TABELA III.1 - Freqüências (cm⁻¹) correspondentes às principais bandas e atribuições tentativas dos espectros IV da série de complexos [RuCl₃(NO)(P-P)]

3.2.2 - Espectroscopia UV/vis

Os espectros de absorção nas regiões do ultravioleta e visível dos complexos precursores [RuCl₃(NO)(P-P)] foram obtidos com o intuito de se obter maiores informações a respeito das energias associadas aos diferentes arranjos dos elétrons de valência que permitirão o melhor entendimento dos espectros dos complexos derivados destes. Considerando a série de compostos é de interesse verificar os efeitos da variação da bifosfina nas propriedades eletrônicas, bem como comparar as possíveis diferenças entre os isômeros *mer* e *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)].

Levando-se em conta as características eletrônicas dos ligantes e do centro metálico envolvidos nestes complexos pode-se, de maneira geral, prever algumas das transições eletrônicas esperadas.

As fosfinas são compostos que apresentam orbitais *d* vazios e de baixa energia^(49,50), de tal maneira que transições de transferência de carga metal-ligante são esperadas quando ligadas a metais em baixo estado de oxidação. Além destas, deve ser observado em maior energia, uma banda já presente na bifosfina livre, ou seja, uma transição intraligante.

A presença do ligante nitrosilo na forma NO⁺ também traz a possibilidade de transições de transferência de carga do metal para os orbitais π antiligantes vazios do NO, conforme descrito na literatura, para complexos do tipo [Ru(bipy)₂CINO]²⁺, [RuCl(NH₃)₄NO]²⁺, entre outros⁽⁵¹⁻⁵⁴⁾. Adicionalmente, espera-se encontrar na região de menor energia bandas associadas a transições de campo-ligante (d-d). Estas são caracterizadas pelo baixo coeficiente de absorção molar (ϵ) por serem proibidas pelas regras de seleção.

Com estas idéias em mente e utilizando-se os espectros das bifosfinas livres, bem como de complexos descritos na literatura, foram atribuídas as transições observadas.

Passando-se a analisar os espectros temos que na região do ultravioleta aparece uma banda e um ombro em energias muito próximas e com alto valor de ϵ ($> 18000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Tais bandas ocupam uma larga faixa dos espectros, cerca de 60 nm.

Na região próxima ao visível são observadas bandas com valores de ϵ entre 2000 e 5000 $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, com exceção dos complexos com dppp e o *fac*-dppb nos quais não são observadas.

A região do visível apresenta bandas bastante largas na região de 450 nm com valores de $\epsilon < 1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Tomando-se os espectros das bifosfinas livres temos uma única banda alargada em 253 nm com ϵ ao redor de $18000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, exceção feita a *c-dppen* cuja banda surge em 258 nm. Atribuí-se estas bandas a transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ características de anéis aromáticos ligados a grupos retiradores de densidade eletrônica. A diferença de 5 nm para menor energia na *c-dppen* pode ser justificada pela presença do grupo etileno entre os fósforos. A presença de orbitais $p\pi$ ocupados cria um sistema de elétrons π conjugado que baixa a energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Neste ponto já se pode imaginar que a complexação desta trará características próprias aos complexos formados.

Nos complexos as bandas correspondentes às transições intraligantes apresentam variabilidade de energias não observadas nos ligantes livres. De modo geral, as transições são deslocadas para menor energia (máximo de 17 nm para *dppp* e *dppb*). Como esperado o *c-dppen* complexo apresenta diferente comportamento e a banda desloca-se 15 nm para maior energia. Um fato bastante conhecido de fosfinas quelantes é que ao se coordenarem a um centro metálico promovem deslocalização eletrônica, sendo que quanto maior esta capacidade, mais energética espera-se que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ se torne. De fato é o que se observa nos espectros: *c-dppen* > *dppe* > *dppp* \approx *dppb* > *dppm* (ordem de energia). Com a *dppm* o quelato formado possui quatro membros sendo muito tenso de tal maneira que outros fatores devem estar envolvidos para justificar a baixa energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

Para todos os precursores foi observado um ombro embutido na transição intraligante fosfínico. Baseados na atribuição de BARTCZAK et al. ⁽⁵⁵⁾ para o complexo $[\text{ReCl}_2(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2]$, atribui-se este ombro na região de 276 nm a transferência de carga dos orbitais *d* de simetria adequada para orbitais π antiligantes do NO ($d_{t_{2g}} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$). Outros autores têm atribuído bandas com alto valor de ϵ a este tipo de transição ⁽⁵⁶⁾.

Utilizando-se concentrações da ordem de $1,0 \times 10^{-3}$ foi possível observar bandas bem definidas na região próxima do visível. Considerando o valor relativamente alto de ϵ tais bandas são atribuídas a transições do tipo TCML dos orbitais $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow 3p\sigma^* d\pi$ ^(57,58). Dos complexos estudados, aqueles com *dppp* e *fac-*

dppb não apresentaram esta banda, fato bastante intrigante no começo das investigações. Uma possível explicação baseia-se novamente na menor capacidade de deslocalização eletrônica da dppp e dppb coordenadas. Assim, os orbitais dos fósforos apresentam-se mais ocupados na dppp e dppb do que na dppm, dppe e c-dppen tornando a transição de TCML mais energética e fazendo-a ficar encoberta pelos processos intraligantes.

Na região do visível são observadas bandas alargadas com baixo valor de ϵ . Estas são atribuídas a transições entre os diferentes níveis de energia correspondentes a redistribuição de elétrons em orbitais *d* parcialmente preenchidos, ou seja, são transições de campo ligante (d-d). Todos os precursores apresentam esta banda variando entre 450 e 515 nm.

Finalizando a análise dos espectros UV/vis cabe ressaltar as diferenças encontradas entre os isômeros *fac* e *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)]. A banda de transição intraligante ocorre com 19 nm de diferença, sendo a do *mer* mais energética. Considerando que um dos fósforos está posicionado *trans* ao forte π receptor NO, ocorrerá diminuição da retrodoação Ru \rightarrow P. O fósforo compensará esta diminuição, drenando densidade eletrônica dos anéis aromáticos, levando ao aumento da energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$. A presença da banda de TCML no *mer* complexo também pode ser entendida considerando a menor população de elétrons nos orbitais do fósforo, facilitando a transição.

Na tabela III.2, abaixo, são apresentados os comprimentos de onda em que as bandas aparecem com suas respectivas absortividades molares (ϵ). Também se apresentam as possíveis transições responsáveis pelas bandas. As figuras 3.4 e 3.5 contém os espectros do [RuCl₃(NO)(dppe)] e da bifosfina dppb livre, respectivamente. Os demais espectros são mostrados na figura A2 do apêndice.

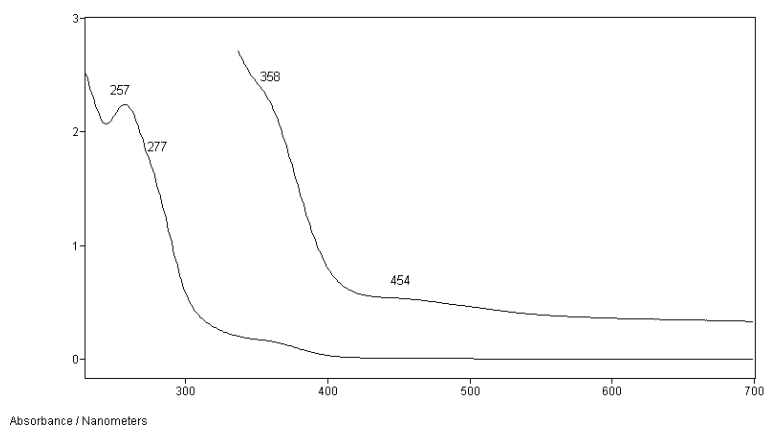


FIGURA 3.4 - Espectro UV/Vis [RuCl₃(NO)(dppe)]. Solvente: CH₂Cl₂. Caminho óptico = 1,0 cm. Concentração: $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹.

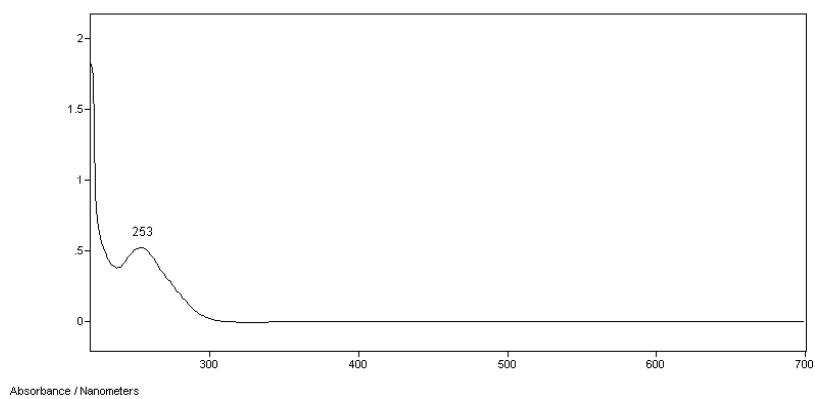


FIGURA 3.5 - Espectro UV/vis da bifosfina dppb livre. Solução CH₂Cl₂. Concentração = $3,3 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹.

TABELA III.2 - Resultados obtidos do espectro UV/Vis para a série [RuCl₃(NO)(P-P)]

Complexo	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Transição
[RuCl ₃ (NO)(dppm)]	267	61290	$\pi \rightarrow \pi^*$
	275	53327	$d_{Ru} \rightarrow \pi^* NO$
	377	5355	$d\pi \rightarrow 3p\sigma^* d\pi$
	515	865	d-d
[RuCl ₃ (NO)(dppe)]	257	28000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	277	21188	$d_{Ru} \rightarrow \pi^* NO$
	358	2370	$d\pi \rightarrow 3p\sigma^* d\pi$
	454	540	d-d
[RuCl ₃ (NO)(c-dppen)]	243	33654	$\pi \rightarrow \pi^*$
	277	17661	$d_{Ru} \rightarrow \pi^* NO$
	353	1919	$d\pi \rightarrow 3p\sigma^* d\pi$
	492	210	d-d
[RuCl ₃ (NO)(dppp)]	269	19226	$\pi \rightarrow \pi^*$
	276	18720	$d_{Ru} \rightarrow \pi^* NO, d\pi \rightarrow 3p\sigma^* d\pi$
	450	98	d-d
[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	269	18593	$\pi \rightarrow \pi^* / \pi \rightarrow 3d$
	276	17545	$d_{Ru} \rightarrow \pi^* NO, d\pi \rightarrow 3p\sigma^* d\pi$
	465	89	d-d
	251	22019	$\pi \rightarrow \pi^* / \pi \rightarrow 3d$
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	276	15373	$d_{Ru} \rightarrow \pi^* NO$
	334	3096	$d\pi \rightarrow 3p\sigma^* d\pi$
	436	187	d-d

3.2.3 - Espectroscopia de RMN ³¹P{¹H}

Antes da apresentação dos resultados de RMN ³¹P{¹H} propriamente ditos, serão feitas algumas considerações sobre as propriedades eletrônicas e estéricas das fosfinas e suas relações com deslocamento químico em RMN. Estas serão úteis para o melhor entendimento dos espectros dos precursores bem como dos derivados apresentados nos itens seguintes.

3.2.3.1 - Propriedades estéricas e eletrônicas de fosfinas: considerações gerais

Sabe-se que mudanças nos substituintes do ligante fósforo podem causar sensíveis alterações no comportamento do ligante livre e nos seus complexos de metais de transição. Estas mudanças são dependentes de efeitos estéricos tanto quanto de efeitos eletrônicos e em alguns casos o primeiro pode ser dominante. Uma simples definição destes termos é apresentada ⁽⁵⁹⁾:

efeito: mudanças nas propriedades moleculares como resultado de uma mudança em parte da molécula.

eletrônico: como resultado da transmissão de elétrons ao longo da ligação química.

estérico: como resultado de forças físicas (usualmente não ligantes) entre partes da molécula.

É útil perceber que efeitos estéricos podem ter conseqüências eletrônicas importantes e vice-versa. Por exemplo, aumentando os ângulos entre os substituintes do fósforo aumentará a porcentagem de caráter *s* do par de elétrons isolados do fósforo. Mudando a eletronegatividade dos átomos ligados ao fósforo pode também afetar ângulos e distâncias de ligação. Assim, efeitos eletrônicos e estéricos estão intimamente relacionados, sendo difícil separar em qualquer modo puro.

Especificamente para deslocamento químico no RMN ³¹P{¹H} a eletronegatividade dos substituintes no fósforo e os ângulos entre eles são as duas variáveis mais importantes, que determinam o deslocamento químico e as constantes de acoplamento. Analisando-se uma tabela de deslocamentos químicos dos fósforos de fosfinas observa-se uma ampla faixa de valores o que é surpreendente, em vista da similaridade da eletronegatividade dos substituintes. A variação pode ser entendida em termos da abertura do ângulo SPS (substituinte-fósforo-substituinte) pelo impedimento estérico dos substituintes. Os ângulos de cone (definido pela maior distância metal-ligante) também aumentam com o deslocamento $\delta(^{31}\text{P})$ para campo mais baixo ⁽⁵⁹⁾.

Deslocamento químico com a coordenação ($\Delta = \delta_{\text{complexo}} - \delta_{\text{livre}}$) depende da natureza do metal e da mudança de ângulo SPS na coordenação. Maior abertura de ângulo na coordenação é consistente com o usualmente observado deslocamento para campo mais baixo.

Para complexos de bifosfinas quelantes o efeito estérico é mais pronunciado do que para as não-quelantes na medida que as primeiras ocupam grandes porções da esfera de coordenação do centro metálico. Para estes casos Δ depende do tamanho do anel, em um efeito conhecido como contribuição de anel. Assim anéis de quatro membros são fortemente protegidos; os de cinco membros desprotegidos e de seis membros tem comportamento variável. Uma explicação baseada em ângulos de ligação parece a mais óbvia, mas existem dados conflitantes neste ponto ^(60,61).

Um dado adicional é que o ligante *cis* ao fósforo tem grande influência no deslocamento químico em RMN ³¹P{¹H}, algumas vezes até maior do que o ligante *trans*. O exemplo abaixo ilustra o comentado ⁽⁶²⁾.

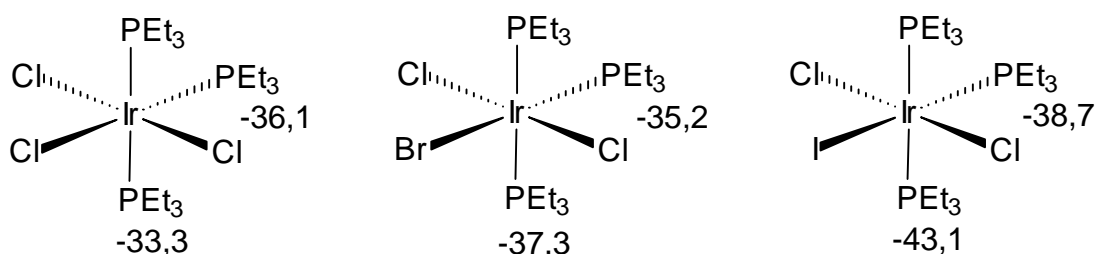


FIGURA 3.6 - Influência do ligante *cis* no deslocamento químico no RMN ³¹P{¹H}.

No exemplo o fósforo *cis* ao ligante que está sendo trocado (Cl, Br e I) sofre efeito muito mais pronunciado do que o *trans* (cerca de 9,8 ppm de proteção *versus* 2,6 ppm).

3.2.3.2 - Apresentação dos resultados

Os espectros de RMN ³¹P{¹H} da série [RuCl₃(NO)(P-P)] apresentam apenas um singleto, consistente com a equivalência magnética dos dois núcleos de fósforo das bifosfinas, ou seja, ambos estão em posição *trans* a átomos iguais. A exceção é o complexo *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] que apresenta dois dubletos em $\delta = 13,6$ e $10,1$ ppm com constante de acoplamento $^2J_{P-P} = 37,5$ Hz. Um valor de $^2J_{P-P}$ na faixa de 30-40 Hz é típico para constante de acoplamento entre núcleos de fósforo não equivalentes ocupando posição *cis* em complexos de rutênio (II) contendo fosfinas terciárias ⁽⁶³⁾. Um valor dez vezes maior é esperado para

acoplamento entre fósforos *trans* ⁽⁶⁴⁾, mas este não é o caso para complexos contendo apenas uma bifosfina.

Como descrito na parte experimental, foi possível isolar pela primeira vez o isômero *fac* do complexo [RuCl₃(NO)(dppb)], e este apresentou um singlete em 22,8 ppm no espectro de RMN ³¹P{¹H}. Este composto foi anteriormente observado em solução no processo de isomerização do *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] ⁽²⁹⁾.

A figura 3.7 abaixo mostra um espectro desta série e a tabela III.3 resume os valores de deslocamento químico dos fósforos nos complexos, bem como nas bifosfinas livres. Os demais espectros são apresentados na figura A3 do apêndice.

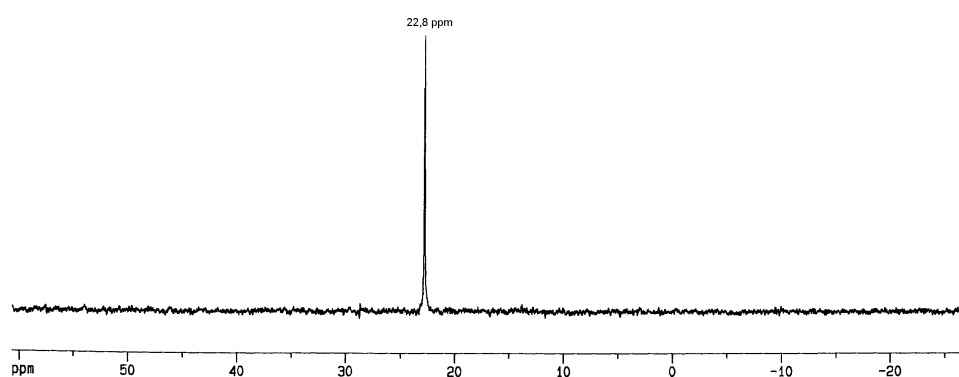


FIGURA 3.7 - Espectro de RMN ³¹P{¹H} do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)].

TABELA III.3 - Valores dos deslocamentos químicos para os átomos de fósforo para a série de complexos [RuCl₃(NO)(P-P)] e para as bifosfinas livres

Complexo	δ (ppm)	Bifosfina livre	δ (ppm)
[RuCl ₃ (NO)(dppm)]	-15,3	dppm	-22,0
[RuCl ₃ (NO)(dppe)]	46,9	dppe	-11,7
[RuCl ₃ (NO)(c-dppen)]	55,3	c-dppen	-22,4
[RuCl ₃ (NO)(dppp)]	15,6	dppp	-17,7
[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	22,8	dppb	-16,2
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	13,6; 10,1	dppb	-16,2

Nos ligantes livres observa-se uma pequena faixa de variação dos deslocamentos químicos dos fósforos, entre -22,4 e -11,7 ppm. As bifosfinas dppm e c-dppen são as que apresentam os fósforos mais protegidos e justifica-se este fato

através do efeito anisotrópico diamagnético. Na primeira o efeito se deve aos anéis fenílicos de um fósforo protegendo o outro fósforo. Isto ocorre nesta bifosfina pela menor mobilidade devido à presença de apenas um átomo de carbono entre os fósforos e também pela menor distância anel-fósforo.

Na *c*-dppen o efeito anisotrópico mais pronunciado se deve aos elétrons π da dupla ligação carbono-carbono que deixam os fósforos em uma região de proteção.

As bifosfinas dppe, dppp e dppb são mais desprotegidas que as primeiras apresentadas já que nenhum efeito adicional de blindagem ocorre, mas entre elas a dppe apresenta os fósforos acentuadamente mais desprotegidos. Atribuí-se esta característica ao efeito anisotrópico, mas neste caso os fósforos encontram-se na região de desblindagem provocada pelos anéis aromáticos.

Analisando-se os deslocamentos químicos dos fósforos nos complexos observa-se, de maneira geral, acentuada desproteção dos fósforos, que pode ser entendida pela deslocalização eletrônica provocada pela formação de um quelato quando da coordenação da bifosfina ao rutênio. Comparando-se com as bifosfinas livres observa-se a mesma ordem de proteção, exceção feita ao complexo com a *c*-dppen, que quando livre apresentava os fósforos mais protegidos e após a coordenação é a que apresenta os fósforos mais desprotegidos. Justifica-se esta característica pela maior capacidade de deslocalização eletrônica da *c*-dppen devido à presença da dupla ligação entre os carbonos.

Merece comentários a pequena desproteção dos fósforos da dppm ao coordenar-se, cerca de 7 ppm em relação aos mais de 30 ppm encontrados para as outras bifosfinas, fato comum para os quelatos de quatro membros.

Comportamento semelhante em termos de deslocamento químico do fósforo tem sido observado para outras séries de complexos, como [Pd(S₂CNEt₂){P-P}]⁺ ⁽⁶⁵⁾ e *trans*-[RuCl₂(P-P)₂] ⁽⁶⁶⁾.

3.2.4 - Espectroscopia de RMN ¹H e ¹³C{¹H}

3.2.4.1 - Considerações gerais

Os complexos precursores apresentam baixa solubilidade na maioria dos solventes orgânicos usuais. São, por exemplo, praticamente insolúveis em

metanol e pouco solúveis em diclorometano e clorofórmio. O derivados com dppb são exceção, apresentando considerável solubilidade nos solventes clorados, sendo que o *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] apresenta solubilidade suficiente para a obtenção de bons espectros de RMN de ¹H e ¹³C{¹H}. Tais análises não foram feitas anteriormente ⁽²⁶⁻²⁸⁾ o que justifica a apresentação e discussão dos resultados neste trabalho. É de interesse também a possibilidade de comparação dos espectros de RMN deste precursor com seus derivados, conforme apresentado mais adiante.

Antes da discussão dos resultados propriamente ditos são necessários alguns comentários sobre o procedimento adotado para a interpretação deste e de outros espectros de RMN ¹H apresentados neste trabalho. Espectros de RMN ¹H de compostos contendo fosfinas apresentam um fator complicador na atribuição da multiplicidade dos sinais devido ao acoplamento entre os núcleos de ³¹P e ¹H. Especificamente para complexos metálicos contendo bifosfinas quelantes existe ainda a possibilidade de acoplamento com ambos os ³¹P, com diferentes valores para a constante de acoplamento tornando os sinais ainda mais complexos. Desta maneira não houve preocupação em atribuir todas as constantes de acoplamento.

Uma atribuição detalhada deste tipo de sinal pode ser feita com a utilização de algumas ferramentas como o RMN ¹H{³¹P}, isto é, ressonância de hidrogênio desacoplado dos núcleos de fósforos, permitindo então uma simplificação dos sinais. A obtenção de espectros deste tipo não é procedimento simples e como, em princípio, não traria informações relevantes para nosso trabalho optamos por não realizar tais medidas. Considerando o RMN de ¹³C{¹H} uma atribuição mais detalhada pode ser feita já que os sinais são muito melhores resolvidos. Devido ao acoplamento com o núcleo de ³¹P os sinais dos carbonos das bifosfinas aparecem como dubletos ou tripletos AB, tornando os espectros bastante interessantes.

O maior interesse no RMN ¹H e ¹³C{¹H} se concentra nos compostos das séries [Ru(pyS)₂(P-P)] e [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-P-PO)]PF₆. Para estes a identificação do ligante pySH coordenado é facilmente feita pela utilização desta técnica.

Em trabalho anterior em nosso grupo ^(67,68) os complexos *tcc*-[RuCl₂(dppmO)₂] e *ttt*-[RuCl₂(dppmO)₂]CO foram eficientemente caracterizados por RMN multinuclear, inclusive ¹H{³¹P} e experimentos bidimensionais como HMQC ³¹P x ¹H, de tal maneira que nos foi possível basear algumas atribuições nestes compostos.

3.2.4.2 - Apresentação dos resultados de RMN ¹H

Os resultados de RMN de ¹H para o *mer* - [RuCl₃(NO)(dppb)] estão resumidos na tabela III.4 e a figura 3.9 apresenta o espectro e algumas ampliações para melhor visualização.

TABELA III.4 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios do *mer*- [RuCl₃(NO)(dppb)]

Hidrogênio	δ (ppm)	Acoplamentos H-P (Hz)
CH ₂ (A)	1,93 <i>dm</i>	³ J _{H-P} = 12
CH ₂ (A')	1,76 <i>dm</i>	³ J _{H-P} = 22
CH ₂ (B)	3,06 <i>dm</i>	² J _{H-P} = 68
CH ₂ (B')	2,70 <i>dm</i>	² J _{H-P} = 83
H _o (A, B)	7,73 <i>dm</i>	³ J _{H-P} = 31
H _m (A, B)	7,30 <i>dm</i>	⁴ J _{H-P} = 26
H _p (A)	7,63 <i>m</i>	não observado
H _p (B)	7,40 <i>m</i>	não observado

A figura abaixo apresenta a identificação dos hidrogênios e carbonos conforme as tabelas e espectros.

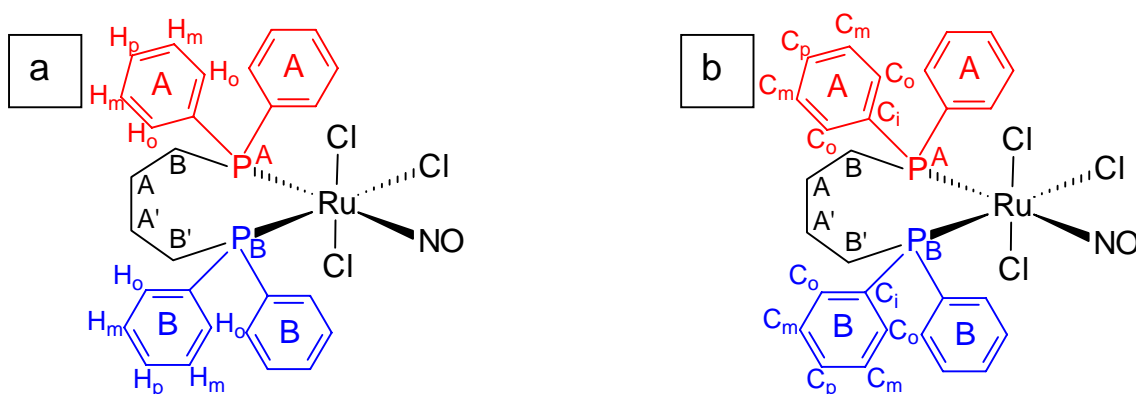


FIGURA 3.8 - Geometria do complexo *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] com os hidrogênios (a) e carbonos (b) identificados.

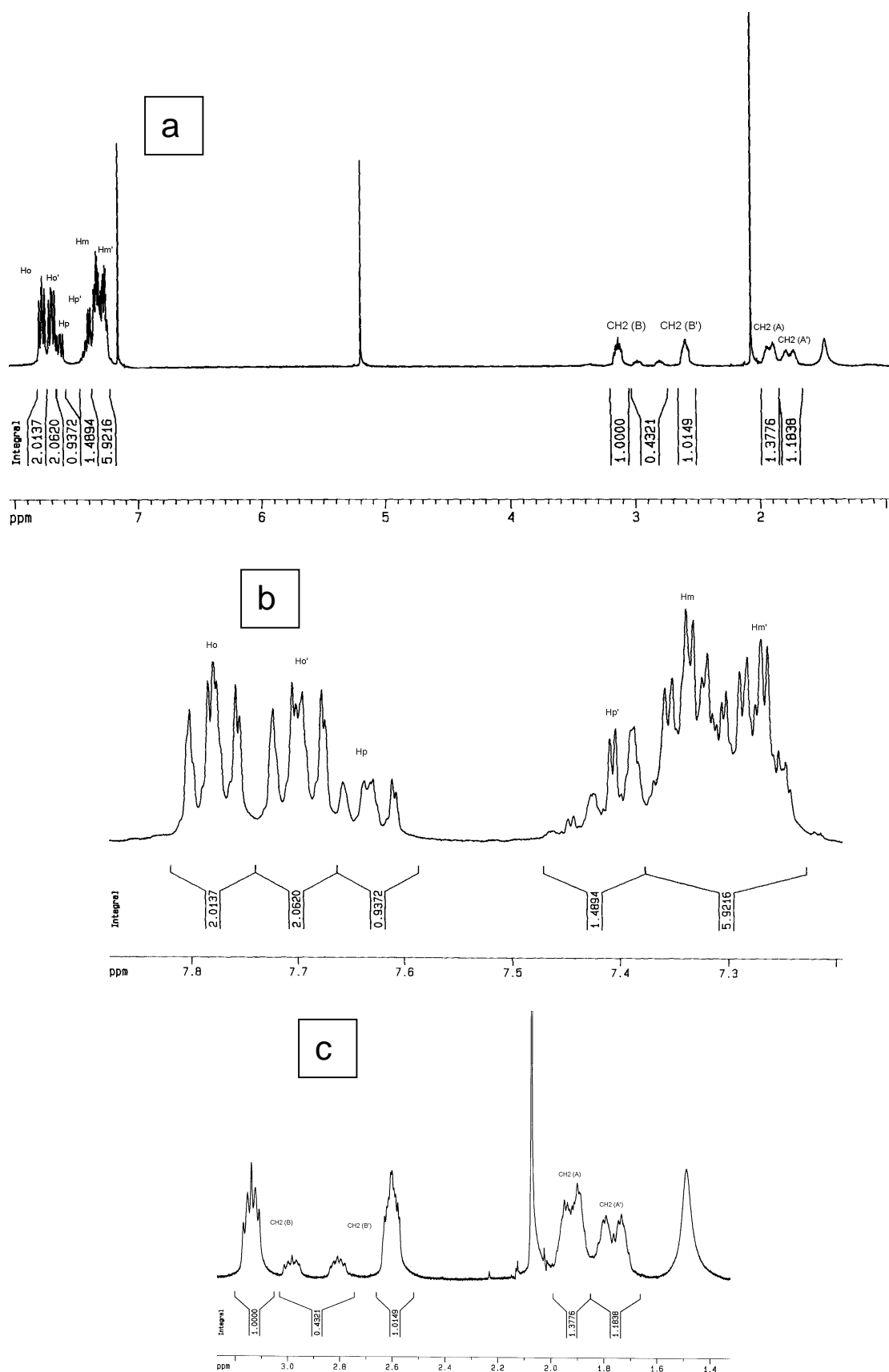


FIGURA 3.9 - Espectro de RMN ¹H do complexo *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)]. a) espectro inteiro; b) região de 7,0 a 8,0 ppm; c) região de 1,0 a 3,0 ppm.

Dos espectros acima são observados na região dos hidrogênios aromáticos seis conjuntos de sinais correspondentes aos diferentes tipos de hidrogênios dos anéis aromáticos da bifosfina. Seriam esperados três conjuntos de sinais se os átomos de fósforo fossem magneticamente equivalentes. Este não é o caso, pois os fósforos estão em posição *trans* a diferentes ligantes. Assim, os hidrogênios *orto*, *meta* e *para* dos anéis ligados ao mesmo fósforo são magneticamente equivalentes, mas diferentes dos ligados ao outro fósforo.

Conforme esperado os H_o ocupam posição mais desprotegida no espectro devido a maior proximidade em relação aos fósforos. Os H_p aparecem em seguida caracterizando-se pela menor multiplicidade dos sinais devido ao não acoplamento com o fósforo. Dos hidrogênios aromáticos os H_m aparecem mais protegidos caracterizando-se pela maior multiplicidade dos sinais devido ao acoplamento com os outros dois tipos de H e com o fósforo.

Os outros H deste composto são os alifáticos dos grupos metilenos entre os fósforos. A presença de diferentes átomos de P torna os H dos quatro CH₂ diferentes levando a quatro conjuntos de sinais na região de campo alto. Os sinais apresentam alta multiplicidade e total entendimento das características destes não foram feitas. Os H vizinhos aos P são deslocados para campo baixo em relação aos posicionados no centro da cadeia e apresentam maior multiplicidade possivelmente devido ao acoplamento com ambos os fósforos da molécula.

Para todos os sinais acima discutidos os H próximos ao P *trans* ao NO são deslocados para campo baixo em relação aos próximos ao P *trans* Cl. Este efeito pode ser entendido pela alta acidez π do NO que ao competir pela densidade eletrônica do Ru com o P acaba “ganhando”. Para compensar o P retira densidade eletrônica dos anéis aromáticos e da cadeia alifática, o que explica a proteção deste P em relação ao *trans* Cl e desproteção dos outros núcleos.

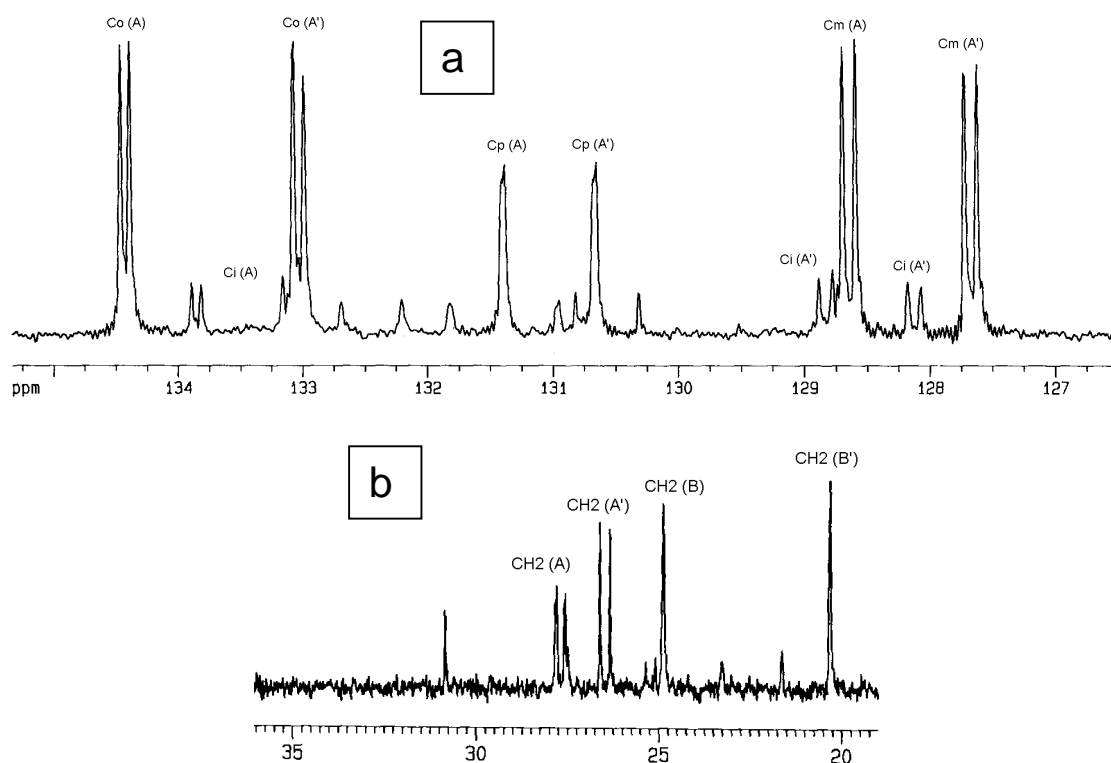
3.2.4.3 - Apresentação dos resultados RMN ¹³C{¹H}

Passando-se a analisar os resultados de RMN de ¹³C para o *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] apresenta-se os valores de deslocamento químico e atribuições na tabela III.5 e mostra-se o espectro na figura 3.10 abaixo.

TABELA III.5 - Deslocamentos químicos dos carbonos do *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)]

Carbono	δ (ppm)	Acoplamentos P-C (Hz)	Carbono	δ (ppm)	Acoplamentos P-C (Hz)
CH ₂ (A)	27,7 <i>d</i>	¹ J _{P-C} = 24	C _o (A)	134,4 <i>d</i>	² J _{P-C} = 7,3
CH ₂ (A')	26,5 <i>d</i>	¹ J _{P-C} = 28	C _o (B)	133,0 <i>d</i>	² J _{P-C} = 8,6
CH ₂ (B)	24,9 <i>s</i>	não observado	C _m (A)	128,5 <i>d</i>	³ J _{P-C} = 10,3
CH ₂ (B')	20,3 <i>s</i>	não observado	C _m (B)	127,8 <i>d</i>	³ J _{P-C} = 10,1
C _i [*] (A)	133,5 <i>dd</i>	¹ J _{P-C} = 74 / ² J _{P-C} = 7,6	C _p (A)	131,9 <i>s</i>	não observado
C _i [*] (B)	128,5 <i>dd</i>	¹ J _{P-C} = 71 / ² J _{P-C} = 10,4	C _p (B)	130,7 <i>s</i>	não observado

* carbonos quaternários

FIGURA 3.10 - Espectro de RMN ¹³C do complexo *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)]. a) região 127 a 135 ppm. b) região 20 a 35 ppm.

Os sinais dos carbonos da dppb apresentam interessante multiplicidade devido ao acoplamento com os núcleos de fósforo. Na região de deslocamento típico de carbonos de anéis aromáticos são observados sinais dubletos, duplo-dubletos e singletos que podem ser entendidos como segue. O carbono mais desprotegido é o que ocupa a posição *orto*, o dubleto observado

corresponde ao acoplamento a duas ligações com o fósforo. A existência de dois dubletos para C_o se justifica pela presença de fósforos magneticamente não equivalentes. Semelhante comportamento apresenta o C_m, mas sendo estes os mais protegidos entre os aromáticos. O C_p devido à distância de quatro ligações não acopla com o P e são observados como dois sinais singletos. Maior diferença em multiplicidade é encontrada para os C_i (aqueles ligados diretamente ao P e, portanto quaternários) que aparecem como duplos-dubletos. Justifica-se estes sinais pelo acoplamento com ambos os P da bifosfina que surge devido a maior proximidade destes. O fato de serem quaternários justifica a baixa intensidade observada. Outra interessante característica é que a maior diferença no deslocamento químico entre carbonos ocupando a mesma posição nos anéis A e B (figura 3.8) ocorre para o C_i (aproximadamente 4 ppm *versus* 1 a 1,5 ppm do C_o, C_m e C_p), justificado pela ligação direta deste ao fósforo.

Na região de campo alto surgem os sinais correspondentes aos grupos metilenos ponte entre os fósforos. São observados dois dubletos e dois singletos, sendo os primeiros deslocados para campo baixo em relação aos últimos. Dubletos surgem pelo acoplamento a uma ligação com o fósforo, acoplamento não observado a duas ligações. Em termos da diferença de deslocamento químico justifica-se da mesma maneira que para os sinais do RMN ¹H, ou seja, a presença do ligante NO *trans* ao P causa desproteção dos anéis e cadeia alifática.

3.2.5 - Estudo Eletroquímico

O comportamento eletroquímico destes precursores não foi estudado anteriormente, exceção feita ao *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] avaliado por WOHNATH⁽²⁹⁾. Desta maneira nos pareceu interessante complementar a caracterização destes pelo uso das técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial e claro, para fins de comparação com os complexos derivados apresentados nos próximos itens.

3.2.5.1 - Considerações Gerais

Nitrosilos complexos de rutênio, do tipo {RuNO}⁶, têm sido largamente estudados por técnicas eletroquímicas e comportamentos variados foram observados. Um dos estudos de maior repercussão sobre o assunto foi realizado por

MEYER et al. ⁽⁵¹⁾ para a série [Ru(bipy)₂(NO)L]ⁿ⁺ (n = 2 para L = N₃⁻, Cl⁻, NO₂⁻; n = 3 para L = NH₃, py, CH₃CN) com o ligante L *cis* ao NO. Os voltamogramas apresentaram duas ondas catódicas, a primeira na faixa de 0,1 a 0,6 V reversível e outra entre -0,35 e - 1,0 V irreversível ambas envolvendo um elétron, conforme ilustrado na figura abaixo.

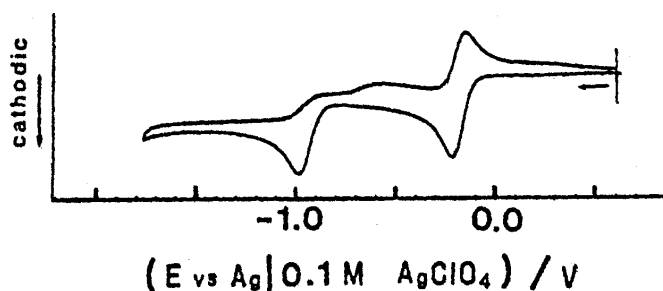


FIGURA 3.11 - Voltamograma cíclico do *cis*-[RuCl(bipy)₂NO]²⁺ ⁽⁵¹⁾.

A onda reversível é atribuída a redução do NO coordenado, segundo a reação: [Ru^{II}-NO⁺]ⁿ⁺ + e⁻ → [Ru^{II}-NO]⁽ⁿ⁻¹⁾⁺.

O processo irreversível em potencial mais catódico foi sugerido vir de uma segunda redução sobre o NO formando [Ru^{II}-NO⁻]⁽ⁿ⁻²⁾⁺ sendo que esta espécie reagiria rapidamente com quantidades traço de oxigênio ou mesmo com outro nitrosilo complexo levando a um nitrito complexo. Esta idéia baseou-se na formação do [Ru(bipy)₂(NO₂⁻)(CH₃CN)]⁺ após duas reduções sucessivas do [Ru(bipy)₂(NO⁺)(CH₃CN)]³⁺.

Até o início da década de 80 os relatos envolvendo eletroquímica de nitrosilos do tipo {M-NO}⁶ mostravam apenas processos de redução envolvendo o ligante nitrosilo. Nesta época TOCHER et al. mostraram que complexos do tipo [M(NO)Cl₅]²⁻ (M = Ru e Os) exibiam uma oxidação reversível envolvendo um elétron formando o [M(NO)Cl₅]⁻, que se acredita conter a unidade [M^{III}(NO⁺)] ^(69,71).

O mesmo comportamento foi observado para complexos do tipo *mer*-[M(NO)Cl₃(acac)]⁻, acac = acetilacetato; M = Ru ou Os, conforme apresentado abaixo. Neste caso observa-se uma oxidação reversível em 1,46 e 1,12 V e uma redução irreversível ocorre em -1,08 e -1,60 V, respectivamente para Ru e Os. O processo redox tem sido atribuído ao centro metálico com a formação de [M^{III}-NO⁺], sendo o processo catódico não atribuído pelos autores ⁽⁷¹⁾.

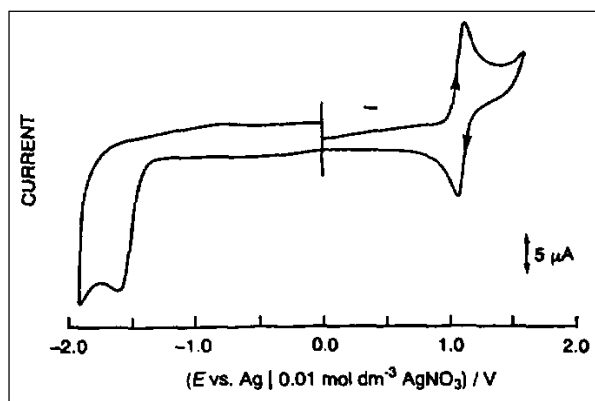


FIGURA 3.12 - Voltamograma cíclico do *mer*-[Os(NO)Cl₃(acac)]⁻, em CH₃CN (0,1 mol.L⁻¹ TEAP). Eletrodo referência: Ag/AgNO₃. Concentração: 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹. 200 mV.s⁻¹ (71).

Complexos do tipo *trans*-[RuCl(cyclam)NO]²⁺ e *trans*-[Ru(NH₃)₄L(NO)]³⁺, L = N-heterocíclicos apresentam somente um par redox envolvendo o ligante nitrosilo sugerindo que o centro de rutênio seja eletroativo apenas em potenciais mais positivos (72). Seguindo-se a varredura para potenciais mais negativos observa-se processo irreversível atribuído a redução do NO⁰ a NO⁻, e conseqüente perda deste último. Abaixo se apresenta o voltamograma do *trans*-[RuCl(cyclam)NO]²⁺ (73).

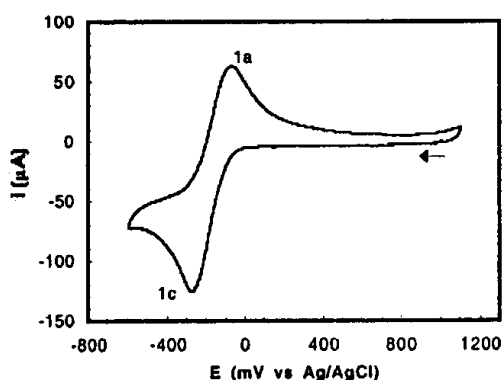


FIGURA 3.13 - Voltamograma cíclico do *trans*-[RuCl(cyclam)NO]²⁺ em CH₃CN. Eletrodo referência: Ag/AgCl (73).

Comportamento diferente foi observado para complexos do tipo *trans*-[Ru(NH₃)₄P(OEt)₃NO]³⁺ (74), com variados substituintes no ligante fosfito. Neste caso processo redox envolvendo o NO⁺ coordenado não é bem definido e observam-se dois processos adicionais, o par redox associado à espécie sem NO gerada em

solução e perto de +0,8 V um processo irreversível atribuído à oxidação do NO livre ⁽⁷⁵⁾.

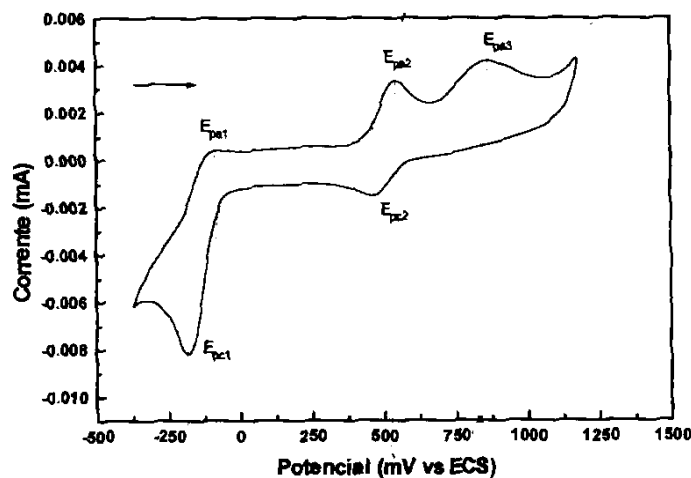


FIGURA 3.14 - Voltamograma cíclico do *trans*-[Ru(NH₃)₄P(OEt)₃NO]³⁺, em solução aquosa. Eletrodo referência: calomelano ⁽⁷⁴⁾.

Baseados nestes resultados da literatura foram feitas às atribuições e discussões envolvendo eletroquímica dos nitrosilos precursores e de seus derivados. Cabe ressaltar que não existe consenso na literatura quanto à atribuição de alguns processos envolvendo o NO, principalmente em relação à redução irreversível e os produtos dela gerados.

O perfil de voltamograma encontrado para os precursores se assemelha ao da figura 3.14 na região de redução do NO. Dos seis precursores apenas o [RuCl₃(NO)(c-dppen)] apresenta comportamento diferente, conforme será mostrado.

Assim de maneira geral os voltamogramas cíclicos não apresentam processo anódico na primeira varredura. Continuando a varredura para potencial catódico surge um processo bem definido variando entre -700 e -1000 mV para a série. Após a redução observa-se um processo de oxidação pouco intenso, sendo aparentemente o par do processo catódico. Adicionalmente surgem pelo menos três outras ondas anódicas pouco definidas. O voltamograma do [RuCl₃(NO)(dppe)] é mostrado na figura 3.15, ilustrando o comentado.

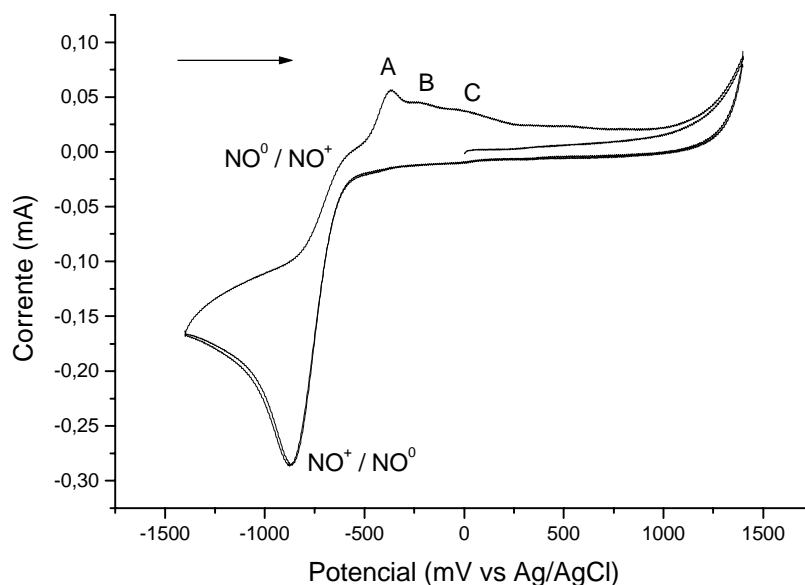


FIGURA 3.15 - Voltamograma cíclico do complexo [RuCl₃(NO)(dppe)]. Eletrólito: PTBA 0,1 mol.L⁻¹; solvente: CH₂Cl₂; referência:Ag/AgCl; velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹.

O processo catódico é atribuído a redução do NO⁺ a NO⁰. A baixa reversibilidade do processo está relacionada à instabilidade do complexo contendo a unidade {Ru^{II}-NO⁰}. Assim a primeira onda anódica pouco intensa é atribuída a oxidação do NO⁰ a NO⁺ gerando a espécie de partida. A saída do NO gerando novos complexos e a própria presença de NO livre em solução devem ser as responsáveis pelos processos anódicos adicionais (A, B e C). Tais processos já foram relatados por MEYER et al. ⁽⁵¹⁾ e outros autores sendo as atribuições sugeridas bastante incertas.

Para o complexo [RuCl₃(NO)(c-dppen)], mostrado na figura 3.16, a diferença é a presença de um processo redox bem definido com E_{1/2} = 930 mV. Seguindo-se a varredura após a redução observa-se pelo menos duas ondas anódicas (A e B) adicionais na região de 1000 mV. O processo redox mostrou-se independente da redução do NO⁺ sendo atribuído à oxidação do centro metálico, segundo a reação: {Ru^{II}-NO⁺} → {Ru^{III}-NO⁺}⁺ + e⁻.

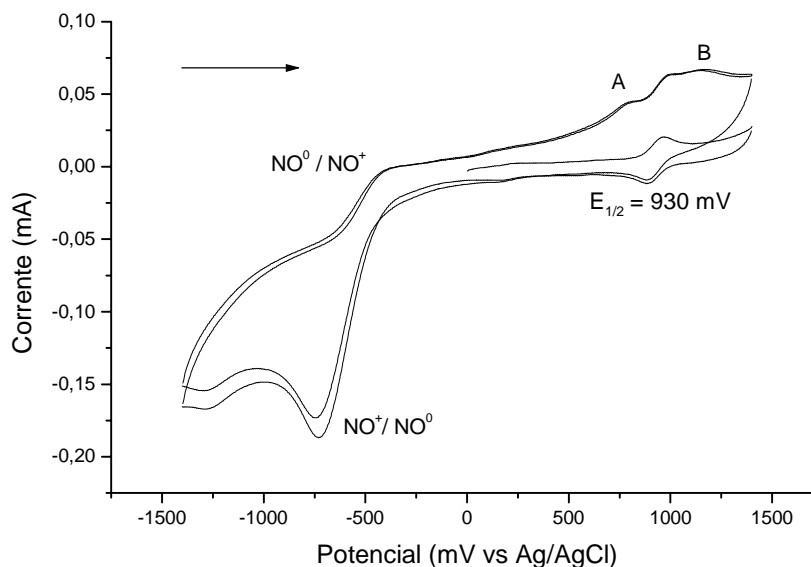


FIGURA 3.16 - Voltamograma cíclico do complexo [RuCl₃(NO)(c-dppen)]. Eletrólito: PTBA 0,1 mol.L⁻¹; solvente: CH₂Cl₂; referência: Ag/AgCl; velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹.

Tem sido sugerido por alguns autores que o rutênio, em nitrosilos complexos, só é eletroativo em potenciais superiores a +1,4 V, mas este não é o caso do [RuCl₃(NO)(c-dppen)]. O alto potencial é justificado pelo domínio que a acidez π do NO impõem em seus complexos, levando a diminuição da densidade eletrônica sobre o metal e consequente estabilização.

A observação de um processo redox envolvendo o Ru justamente para o complexo com a bifosfina que mais estabiliza o centro metálico é surpreendente. Esta característica vai de encontro ao menor valor encontrado para a redução do NO neste complexo, cerca de - 735 mV, indicando a menor retrodoação Ru \rightarrow NO devido a menor disponibilidade de elétrons. Estas características deveriam elevar o potencial de oxidação do Ru (II).

É interessante destacar a diferença no potencial de redução do NO⁺ entre os isômeros *mer* e *fac* [RuCl₃(NO)(dppb)], respectivamente - 800 e - 920 mV. A presença de um ligante receptor π (o fósforo) *trans* ao NO no *mer* derivado deve deixar o NO com menor densidade eletrônica tornando a redução mais acessível.

A tabela III.6 a seguir resume os valores de potenciais para a série de complexos.

TABELA III.6 - Valores de potencial dos processos eletroquímicos para a série [RuCl₃(P-P)NO]

Complexo	Potencial do processo (mV)		
	Ru ^{II} -NO ⁺ → Ru ^{II} -NO ⁰ #	Ru ^{II} -NO ⁺ → Ru ^{II} -NO ⁰ *	Ru ^{II} -NO ⁰ → Ru ^{II} -NO ⁺ *
[RuCl ₃ (NO)(dppm)]	-795	-638	-565
[RuCl ₃ (NO)(dppe)]	-870	-760	-733
[RuCl ₃ (NO)(c-dppen)]	-735	-579	-530
[RuCl ₃ (NO)(dppp)]	-850	-644	-600
[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	-920	-723	-659
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	-800	-570	-546

resultados de voltametria cíclica ; *resultados de voltametria de pulso diferencial

A voltametria de pulso diferencial foi utilizada para a melhor observação dos processos anódicos e para fins de comparação são apresentados os voltamogramas para ambos os sentidos de varredura.

Partindo-se de potenciais anódicos e varrendo até a região negativa observa-se apenas um processo na região de - 600 a - 800 mV, conforme observado na voltametria cíclica, mas com potenciais deslocados para a região anódica.

Por outro lado partindo-se de potenciais catódicos observa-se um processo de oxidação associado ao NO deslocado para potenciais mais positivos em relação à redução e com intensidade de corrente menor. Seguindo-se a varredura são observados de três a cinco processos ainda pouco intensos, mas melhores definidos que na voltametria cíclica.

Para o c-dppen complexo observa-se o processo redox definido em alto potencial como observado na voltametria cíclica, além da redução do NO⁺. Nota-se, entretanto, que a relação entre as intensidades dos dois processos é maior, ou seja, é um indício de que o processo redox é real e ocorre no mesmo composto que sofre a redução.

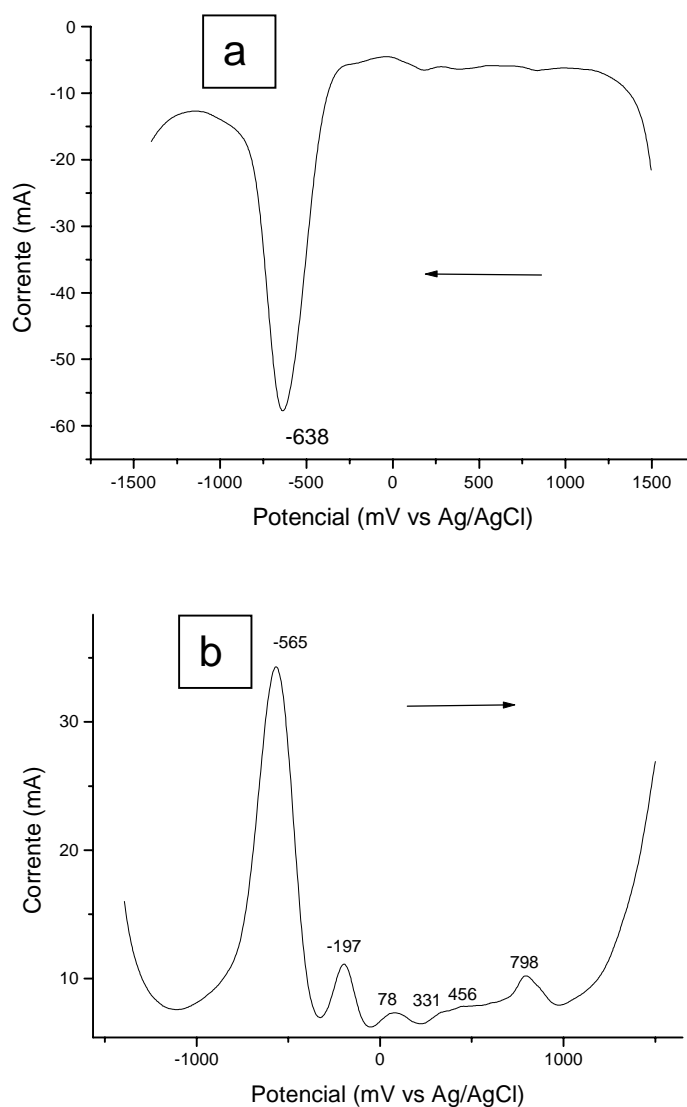
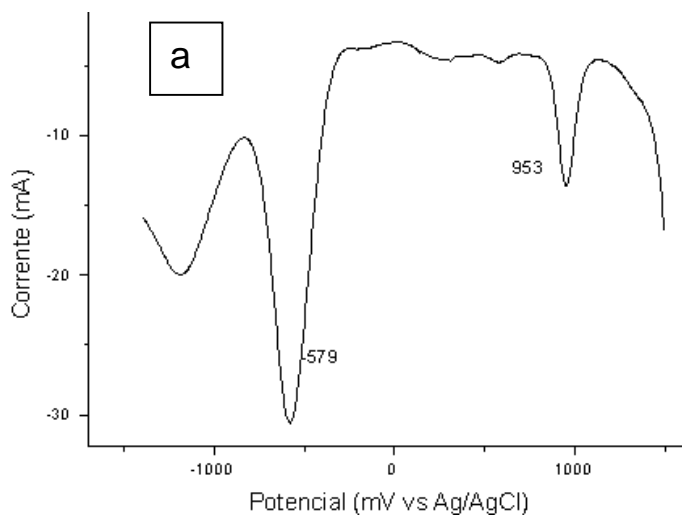


FIGURA 3.17 - Voltamogramas de pulso diferencial do [RuCl₃(NO)(dppm)]. Concentração: $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹; solvente: CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹ PTBA); Velocidade de varredura: 20 mV.s⁻¹. a) sentido catódico; b) sentido anódico.



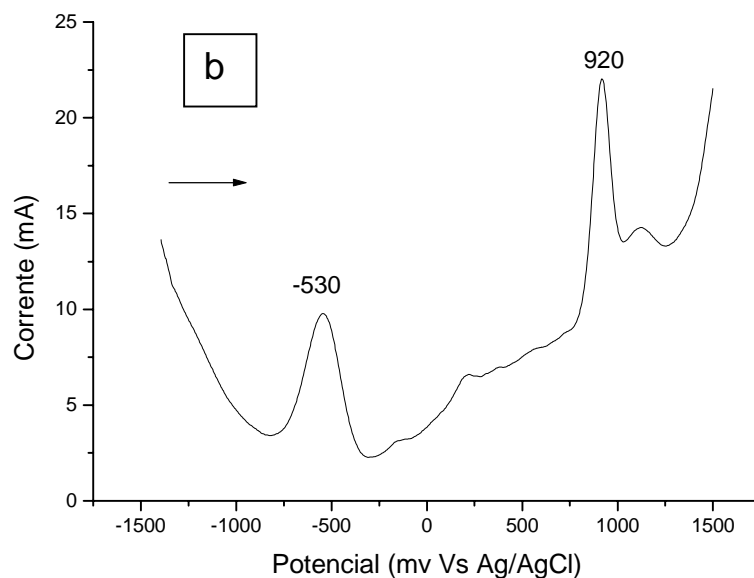


FIGURA 3.18 - Voltamogramas de pulso diferencial do [RuCl₃(NO)(c-dppen)]. Concentração: 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹; solvente: CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹ PTBA); Velocidade de varredura: 20 mV.s⁻¹. a) sentido catódico; b) sentido anódico.

3.2.6 - Estruturas Cristalográficas

Anteriormente a este trabalho os complexos [RuCl₃(NO)(dppm)], *mer*-[RuCl₃(NO)(dppp)] e *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] tiveram suas estruturas cristalográficas resolvidas ^(26,27). Concomitante a este ZAMPIERI ⁽⁷⁶⁾ em trabalho de mestrado em nosso laboratório obteve mono-cristal do [RuCl₃(NO)(dppe)]. Adicionalmente a estes obtivemos os cristais do [RuCl₃(NO)(c-dppen)] e *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)]. Aproveita-se a oportunidade para uma ampla discussão envolvendo os resultados cristalográficos de toda a série.

3.2.6.1 - Considerações gerais

A diversidade dos modos de coordenação postulados para a molécula de NO (NO⁰, NO⁺ e NO⁻) estimulou uma série de trabalhos visando estabelecer as estruturas de nitrosilos complexos. Dentre as diversas técnicas empregadas para estas atribuições, a difratometria de raios-X permanece como a mais adequada e confiável para amostras no estado sólido. Embora não sejam diretas as correlações entre as propriedades químicas e os parâmetros estruturais, tais trabalhos têm

contribuído significativamente, em conjunto com as investigações teóricas, para o entendimento das ligações nesta classe de complexos ⁽⁷⁷⁾.

As estruturas obtidas neste trabalho juntamente com as anteriormente resolvidas permitem fazer um estudo bastante interessante da série [RuCl₃(NO)(P-P)], na medida que se têm quatro estruturas de complexos faciais e duas de meridionais resolvidas. Sendo que um deles tem os dois isômeros resolvidos (*fac* e *mer* dppb). Adiante será apresentado um completo detalhamento das estruturas procurando-se justificar as variações observadas.

TABELA III.7 - Valores de distância (Å) e ângulos (°) de ligação selecionados em complexos de rutênio que apresentam Cl *trans* ao NO (*fac*-isômeros)

Composto	Ru-Cl	Ru-NO	N-O	∠Ru-N-O	νNO
[RuCl ₃ (NO)(PPh ₃) ₂] ⁷⁸	2,353(2)	1,737(7)	1,142(8)	180	1881
[RuCl ₃ (NO)(AsPh ₃) ₂] ⁷⁹	2,346(2)	1,729(7)	1,151(9)	180,0(3)	1869
[RuCl ₃ (NO)(dppm)] ²⁷	2,345(3)	1,716(8)	1,14(1)	176,8(8)	1874
[RuCl ₃ (NO)(dppe)] ⁷⁶	2,349(1)	1,742(3)	1,130(4)	178,4(4)	1874
[RuCl ₃ (NO)(c-dppen)] ^{80/a}	2,3499(13) /	1,738(4) /	1,143(6) /	179,0(4) /	1884 /
	2,3514(13)	1,786(5)	1,051(6)	175,7(5)	1876
[RuCl ₃ (NO)(dppb)] ^a	2,355(3)	1,731(8)	1,124(10)	171,8(8)	1868

^a este trabalho

TABELA III.8 - Valores de distâncias (Å) e ângulos (°) de ligações selecionados em complexos de rutênio que apresentam P *trans* NO (*mer*-isômeros)

Complexo	Ru-P	Ru-NO	N-O	Ru-Cl	∠Ru-N-O	νNO
[RuCl ₃ (NO)(dppp)] ²⁶	2,460(1) [*]	1,880(4)	0,906(7)	2,376(2)	172,0(6)	1846
	2,436(2)			2,354(2)		
				2,366(2)		
[RuCl ₃ (NO)(dppb)] ²⁹	2,498(3) [*]	1,748(8)	1,18(2)	2,383(2)	157.(1)	1867
	2,412(2)		1,15(2)	2,374(3)	160.(1)	
				2,395(2)		

^a este trabalho / ^{*}P *trans* NO / #Cl *trans* NO

A distância Ru-N deve refletir a extensão da retrodoação entre os centros de Ru e NO envolvidos. Deste modo era de se esperar que d(Ru-N)

diminuísse na medida que a intensidade desta ligação aumentasse. Embora a principal característica da interação Ru-NO seja o seu efeito sinérgico, o aumento da densidade π no ligante NO excede o aumento da sua basicidade σ , a exemplo do que acontece com o CO. Isto implica que um acúmulo de densidade eletrônica sobre o orbital π^* NO deveria significar uma diminuição da energia ν NO e dificultar o ataque de nucleófilos a este centro. A relação entre ν NO e ataque nucleofílico foi mostrada anteriormente por BOTTOMLEY e colaboradores ⁽⁸¹⁾ quando propuseram que nitrosilos complexos apresentando ν NO > 1886 cm⁻¹, seriam susceptíveis ao ataque no átomo de N coordenado por nucleófilos, tais como OH⁻, NH₃, N₃⁻, RS⁻, entre outros. Como evidenciado pelos resultados das tabelas III.7 e III.8 não há correlação entre valores de ν NO e d(Ru-N) para esta série de complexos.

Outro parâmetro que deveria servir de indicador do modo de coordenação do NO é o ângulo de ligação \angle Ru-N-O. As tabelas III.7 e III.8 evidenciam também a falta de correlação entre os valores de ν NO e os ângulos \angle Ru-N-O.

A espectroscopia IV tem sido uma técnica bastante empregada na distinção entre os modos de coordenação linear e angular do NO já que nenhuma estrutura angular foi reportada com valor de ν NO superior a 1720 cm⁻¹.

De qualquer maneira, as distâncias interatômicas encontradas para os nitrosilos complexos apresentados nas tabelas III.7 e III.8 são mais curtas que as esperadas para duplas ligações. Assim, todas as distâncias referentes ao fragmento Ru-NO dos complexos citados são consistentes com o caráter NO⁺ e indicam a existência de retrodoação entre os centros Ru(II) e NO ($d\pi \rightarrow \pi^*$ NO). Estes resultados estão em concordância com os valores de ν NO para estes compostos e com o fato de não apresentarem sinais de RPE, sugerindo o caráter de NO⁺ nestes complexos.

Toda a observação feita acima para complexos bifosfínicos nitrosilados foram também encontradas para a série *trans*-[Ru(NH₃)₄LNO]X_n ⁽⁸²⁾.

Analisando-se os dados das tabelas III.7 e III.8 pode-se observar alguns efeitos interessantes, principalmente em se tratando das distâncias de ligação envolvendo o átomo *trans* ao NO. Assim para todos os complexos *fac* a distância Ru-Cl (Cl *trans* NO) é menor do que a observada para os outros dois cloros: de modo geral em torno de 2,35 Å para Ru-Cl *trans* NO e 2,43 Å para Ru-Cl

trans P. Curiosamente para os *mer* complexos as distâncias Ru-Cl (Cl *trans* Cl e Cl *trans* P) são menores que quando *trans* a P nos *fac* complexos. O contrário disso ocorre nos dois complexos *mer*, nos quais o átomo *trans* ao NO é o P e cuja distância Ru-P (*trans*) é maior do que a Ru-P *cis*.

Têm-se justificado tais efeitos com base na aproximação orbital molecular que racionalizou um grande número de aparentes contradições e forneceu uma vista unificada da química do nitrosil. Nesta aproximação a descrição hexacoordenada, linear, {RuNO}⁶ implica que os orbitais $d_{xz}(\text{Ru}) + \pi^*(\text{NO})$, $d_{yz}(\text{Ru}) + \pi^*(\text{NO})$ e $d_{xy}(\text{Ru})$ estão preenchidos, com os orbitais antiligantes $d_{z^2}(\text{Ru}) - n(\text{NO})$, $d_{yz}(\text{Ru}) - \pi^*(\text{NO})$, $d_{xz}(\text{Ru}) - \pi^*(\text{NO})$ e $d_{x^2-y^2}(\text{Ru})$ vazios. Esta aproximação enfatiza o papel extremamente importante do orbital $\pi^*(\text{NO})$ na transferência de carga do Ru para o NO e, portanto, seu papel na ligação metal-ligante. Outro resultado interessante surge: os orbitais π do NO são agora polarizados tal que existe um aumento de densidade eletrônica especialmente sobre o átomo de O⁽⁸¹⁾.

A importância da interação d_{xz} , $d_{yz}(\text{Ru}) + \pi^*(\text{NO})$ para a ligação nos complexos {RuNO}⁶ é também ilustrada pelos dados de distância de ligação Ru-L, *cis* e *trans* ao NO. É observado, para ligantes L que não são π receptores, que as distâncias *trans* Ru-L são significativamente mais curtas do que as *cis* Ru-L. Tais resultados são encontrados somente para o NO. Nenhum ligante análogo (N₂, CO, RN₂) apresenta o encurtamento *trans*. Os resultados podem ser explicados simplifadamente considerando que o NO age como bom π receptor e pobre σ doador e que preferencialmente sobre a competição entre NO e o ligante L *trans* pelos mesmos orbitais existe mútuo fortalecimento quando L é um bom σ doador e pobre π receptor, por exemplo, Cl ou OH⁽⁸¹⁾. As distâncias Ru-NO e Ru-*trans*-L ficam mais curtas, o que tem sido descrito na literatura como efeito *trans* inverso⁽⁸³⁾.

Um tratamento mais sofisticado baseado em cálculos de orbitais moleculares indica que a ligação π Ru-Cl (*trans* NO) no [RuCl₅(NO)]²⁻ (cloro agindo como π doador) é mais intensa do que a ligação π Ru-Cl (*cis* NO), por causa da retirada de densidade eletrônica do Ru para o NO. Portanto a ligação Ru-*trans*-Cl é fortalecida, em relação a *cis* por ambos os efeitos (σ e π) apesar do efeito σ ser mais importante⁽⁸¹⁾.

Esta idéia sugere que a diferença entre as ligações *cis* e *trans* Ru-NH₃ no [Ru(NH₃)₅(NO)]³⁺ pode não ser tão perceptível porque o efeito de ligação π não ocorre com o ligante NH₃.

Apesar de ser afirmado que o NO⁺ sempre causará efeito *trans* inverso⁽⁸¹⁾, este claramente não é o caso, haja visto o observado para os complexos com P *trans* NO. Considera-se que ligantes π receptores têm sua distância de ligação aumentada, quando *trans* ao NO, devido à competição por densidade eletrônica π . Isto pode explicar a instabilidade de complexos com NO *trans* NO ou a outro π receptor forte como o CO⁽⁸³⁾.

A figura 3.19 abaixo ajuda a entender as diferenças observadas para diferentes tipos de ligantes *trans* ao NO⁺.

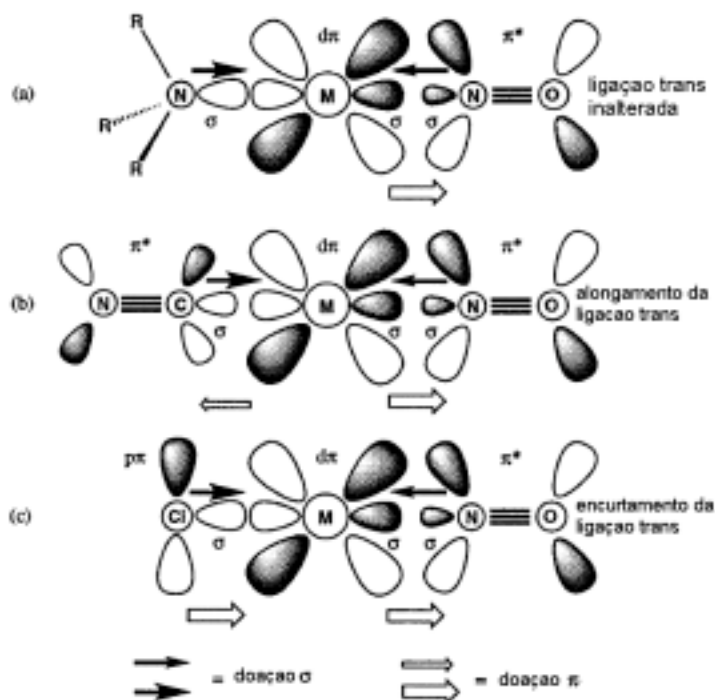


FIGURA 3.19 - Representações simplificadas de orbitais para complexos contendo o ligante nitrosil linear com diferentes tipos de ligantes *trans*. a) σ doador: NH₃ ; b) σ doador e π receptor: CN⁻ ; c) σ e π doador: Cl⁻.

As figuras (b) e (c) acima demonstram o efeito *trans* (aumento da distância) e o efeito *trans* inverso (encurtamento da distância), respectivamente. No caso específico dos complexos bifosfínicos, o efeito é o mesmo do representado em (b), considerando as características σ doadora e π receptora do fósforo.

3.2.6.2 - Estrutura cristalográfica do [RuCl₃(NO)(c-dppen)]

Do composto título foram pela primeira vez obtidos cristais adequados para estudos por difração de raios-X. A resolução da estrutura cristalina forneceu um resultado bastante interessante já que se trata de sistema super-cela / sub-cela. As tabelas III.9 a III.11 abaixo apresentam os principais dados cristalográficos para este sistema e segue-se discussão sobre a resolução da estrutura.

TABELA III.9 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do [RuCl₃(NO)(c-dppen)]

	Super-Cela		Sub-Cela	
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₂₂ Cl ₃ N O P ₂ Ru			
Peso Molecular	633.81			
Sistema Cristalino	Triclínico			
Grupo Espacial	P1 (No. 2)			
Dimensões da cela unitária	<i>a</i> = 16.3710(6) Å	α = 103.908(2)°	<i>a</i> = 16.3710(6) Å	α = 88.081(2)°
	<i>b</i> = 18.1210(5) Å	β = 97.384(2)°	<i>b</i> = 11.3549(5) Å	β = 86.673(2)°
	<i>c</i> = 18.7200(5) Å	γ = 92.283(2)°	<i>c</i> = 14.5076(5) Å	γ = 82.084(2)°
Volume	5331.5(3) Å ³		2665.8(2) Å ³	
Densidade (calculada)	1.579 Mg/m ³			
Índices R Final [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0682, wR2 = 0.1588		R1 = 0.0423, wR2 = 0.1184	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.1432, wR2 = 0.2284		R1 = 0.0627, wR2 = 0.1582	

TABELA III.10 - Distâncias de ligação (Å) selecionadas para o [RuCl₃(NO)(c-dppen)]

Ru(1)-N(11)	1.738(4)	Ru(2)-N(21)	1.786(5)
Ru(1)-P(12)	2.3438(12)	Ru(2)-P(21)	2.3476(12)
Ru(1)-P(11)	2.3480(12)	Ru(2)-P(22)	2.3496(13)
Ru(1)-Cl(11)	2.3499(13)	Ru(2)-Cl(23)	2.3514(13)
Ru(1)-Cl(13)	2.4268(12)	Ru(2)-Cl(21)	2.4185(14)
Ru(1)-Cl(12)	2.4534(13)	Ru(2)-Cl(22)	2.4280(13)
O(11)-N(11)	1.143(6)	O(21)-N(21)	1.051(6)

TABELA III.11 - Ângulos de ligação (°) selecionados para o [RuCl₃(NO)(c-dppen)]

N(11)-Ru(1)-P(12)	92.61(14)	N(21)-Ru(2)-P(21)	93.82(14)
N(11)-Ru(1)-P(11)	93.37(14)	N(21)-Ru(2)-P(22)	91.94(14)
P(12)-Ru(1)-P(11)	84.26(4)	P(21)-Ru(2)-P(22)	84.45(4)

N(11)-Ru(1)-Cl(11)	176.67(14)	N(21)-Ru(2)-Cl(23)	175.14(14)
P(12)-Ru(1)-Cl(11)	87.49(5)	P(21)-Ru(2)-Cl(23)	84.94(4)
P(11)-Ru(1)-Cl(11)	83.33(5)	P(22)-Ru(2)-Cl(23)	83.27(5)
N(11)-Ru(1)-Cl(13)	93.14(14)	N(21)-Ru(2)-Cl(21)	95.13(15)
P(12)-Ru(1)-Cl(13)	90.53(4)	P(21)-Ru(2)-Cl(21)	90.68(5)
P(11)-Ru(1)-Cl(13)	171.84(5)	P(22)-Ru(2)-Cl(21)	171.67(5)
Cl(11)-Ru(1)-Cl(13)	90.18(5)	Cl(23)-Ru(2)-Cl(21)	89.59(5)
N(11)-Ru(1)-Cl(12)	89.33(14)	N(21)-Ru(2)-Cl(22)	88.15(15)
P(12)-Ru(1)-Cl(12)	175.73(5)	P(21)-Ru(2)-Cl(22)	177.80(5)
P(11)-Ru(1)-Cl(12)	91.83(5)	P(22)-Ru(2)-Cl(22)	94.52(5)
Cl(11)-Ru(1)-Cl(12)	90.36(5)	Cl(23)-Ru(2)-Cl(22)	93.02(5)
Cl(13)-Ru(1)-Cl(12)	93.16(5)	Cl(21)-Ru(2)-Cl(22)	90.12(5)
O(11)-N(11)-Ru(1)	179.0(4)	O(21)-N(21)-Ru(2)	175.7(5)

Abaixo segue discussão do modo que a estrutura foi resolvida, procurando-se mostrar simplificada como se chegou na estrutura super e sub-cela.

O composto [RuCl₃(NO)(c-dppen)] cristalizou no grupo espacial triclinico P1 (No. 2). A solução da estrutura levou a quatro moléculas do complexo por unidade assimétrica (Figura 3.20), resultando em 134 átomos independentes (sem contar hidrogênios). As vizinhanças dos íons Ru formam octaedros distorcidos no qual os dois fósforos das bifosfinas e os dois cloretos formam o plano equatorial, enquanto os outros íons cloretos estão em posições *trans* aos grupos NO. O fator R do último ciclo do refinamento não foi muito bom (R= 0.0682). Uma análise do conteúdo da cela unitária mostrou que duas moléculas do modelo poderiam ser obtidas por simples translação das outras duas, se for ignorada a diferença de orientação de apenas dois grupos aromáticos dos ligantes fosfínicos.

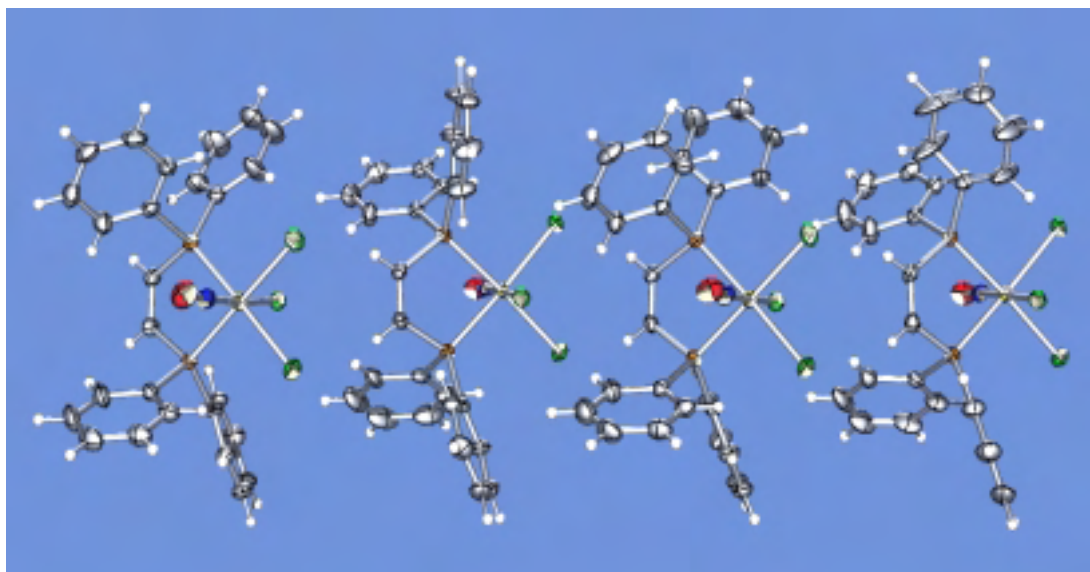


FIGURA 3.20 - Estrutura ORTEP do [RuCl₃(NO)(c-dppen)] mostrando a unidade assimétrica formada por 4 moléculas independentes. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.

Analisando as intensidades das reflexões achou-se que aquelas com índices hkl com $k+l = 2n+1$ eram sistematicamente fracas. Estes dois fatos indicam a presença de um sistema estrutura–superestrutura os quais diferem entre si apenas pela orientação de uma pequena parte da densidade eletrônica na unidade assimétrica. Resulta, portanto, muito mais simples, a descrição da estrutura na menor base translacional, tratando a pequena diferença entre moléculas como simples desordem. A transformação de eixos aplicada foi $a' = a$, $b' = -\frac{1}{2}b - \frac{1}{2}c$, $c' = \frac{1}{2}b - \frac{1}{2}c$.

Na nova cela, de metade do volume, a estrutura tem só duas moléculas por unidade assimétrica, resultando em 68 átomos independentes (sem contar hidrogênios). As diferentes conformações orientacionais dos anéis aromáticos que dão origem ao sistema cela-supercela foram refinadas como desordem (figura 3.22). Assim, tanto o anel aromático ligado a fósforo P12 como aquele ligado ao P22 refinaram com uma ocupação de 53% numa posição e de 47% na outra. O ângulo entre os planos médios dos átomos nas duas posições foi, no caso do anel ligado ao P12 de 36(1)°, e no caso do anel ligado ao P22 de 58.8(5)°.

Os grupos NO apresentam-se coordenados linearmente ($\angle \text{Ru-N-O} = 175.7(5)$ e $179.0(4)$ °) sendo a distância N-O de 1,143(6) e 1,051(6) Å. Estes resultados são consistentes com a presença de NO⁺ coordenado^(1, 25-27). O ângulo entre as linhas que passam por ligações NO e os planos médios através do Ru, os P

e os Cl que formam os planos equatoriais é de 42.4(5) e 43.4(7)°. O efeito *trans* fortalecedor do NO foi observado já que a distância Ru-Cl (1), 2,3499(13) Å, é menor que o comprimento das ligações Ru-Cl(2) e Ru-Cl(3), respectivamente, 2,4268(12) e 2,4534(13) Å.

Estes resultados são similares aos valores observados no [RuCl₃(NO)(PPh₃)₂] ⁽⁷⁸⁾, um dos mais fundamentais nitrosilos complexos de rutênio (II) contendo ligante fosfínico. Esta semelhança se estende para toda a série [RuCl₃(NO)(P-P)] obtida em nosso laboratório ^(26,27).

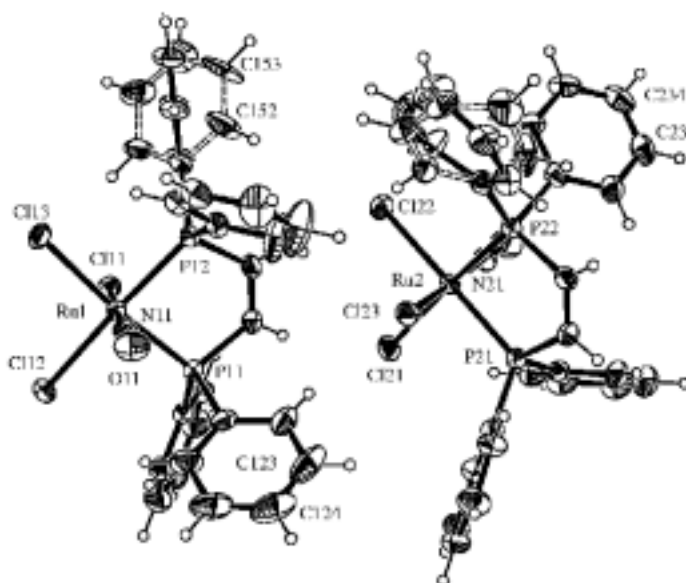


FIGURA 3.21 - Estrutura ORTEP do [RuCl₃(NO)(c-dppen)] após aplicação da menor base translacional. Elipsóides térmicos com 50% de probabilidade.

Os resultados acima apresentados permitiram entender a largura da banda do estiramento ν N-O no espectro IV dos complexos [RuCl₃(NO)(P-P)], P-P = dppe, dppe, c-dppen e dppp. Para o complexo com a c-dppen é nítida a presença de duas bandas de ν N-O (figura 3.22), podendo-se justificar este fato pela presença de moléculas com os anéis aromáticos das fosfinas ocupando posições diferentes causando alterações no ligante NO. Acreditamos que são efeitos estéricos, ou seja, interações de repulsão de um dos anéis com o NO coordenado, deixando o NO menos linear e conseqüentemente aumentando a retrodoação metal-NO, levando a presença de diferentes grupos NO.

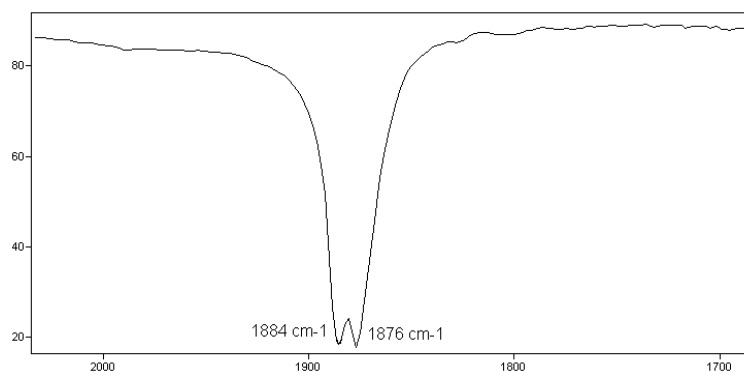


FIGURA 3.22 - Espectro IV do [RuCl₃(NO)(c-dppen)]. Região de 2000 a 1700 cm⁻¹, mostrando duas bandas de ν NO.

3.2.6.3 - Estrutura cristalográfica do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)]

Do complexo título isolado pela primeira vez foram obtidos, a partir da água-mãe metanólica, cristais laranjados adequados para estudos por difratometria de raios-X.

As tabelas III.12 a III.14 abaixo apresentam os principais dados cristalográficos para este complexo.

TABELA III.12 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)]

Fórmula empírica	C ₂₈ H ₂₈ Cl ₃ N O P ₂ Ru
Peso Molecular	663.87
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P21/n
Dimensões da cela unitária	$a = 11.4530(7) \text{ \AA}$ $b = 14.7870(11) \text{ \AA}$ $\beta = 103.394(4)^\circ$ $c = 17.2260(8) \text{ \AA}$
Volume	2838.0(3) \AA^3
Densidade (calculada)	1.554 Mg/m ³
Índices R Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1585
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.1371, wR2 = 0.2298

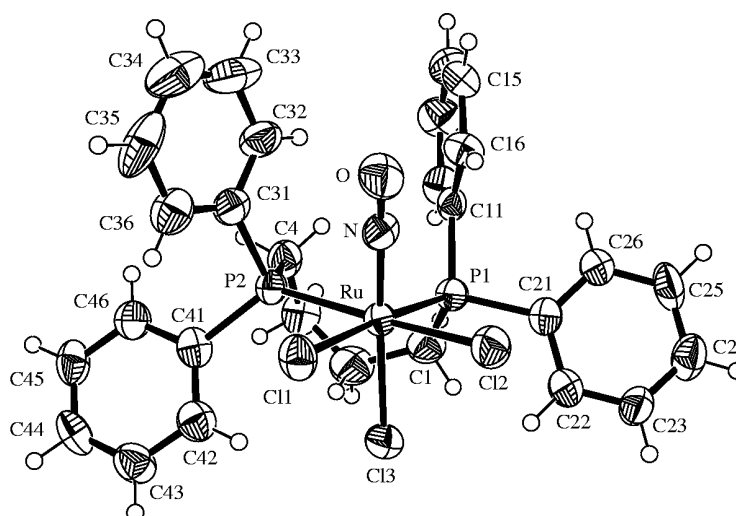
TABELA III.13 - Distâncias de ligação (Å) selecionadas para o *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)]

Ru-N	1.731(8)	Ru-P(2)	2.420(2)
Ru-Cl(3)	2.355(3)	Ru-P(1)	2.405(2)
Ru-Cl(1)	2.418(2)	O-N	1.124(10)
Ru-Cl(2)	2.434(3)		

TABELA III.14 - Ângulos de ligação (°) selecionados para o *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)]

N-Ru-Cl(3)	171.7(3)	P(1)-Ru-P(2)	92.36(8)
N-Ru-P(1)	98.5(3)	Cl(1)-Ru-P(2)	87.02(9)
Cl(3)-Ru-P(1)	86.45(9)	N-Ru-Cl(2)	86.4(3)
N-Ru-Cl(1)	86.5(3)	Cl(3)-Ru-Cl(2)	86.67(10)
Cl(3)-Ru-Cl(1)	88.65(9)	P(1)-Ru-Cl(2)	91.98(9)
P(1)-Ru-Cl(1)	174.94(10)	Cl(1)-Ru-Cl(2)	88.99(9)
N-Ru-P(2)	89.3(3)	P(2)-Ru-Cl(2)	174.34(9)
Cl(3)-Ru-P(2)	97.24(9)	O-N-Ru	171.8(8)

Foi possível observar dos resultados cristalográficos que o grupo NO apresenta-se coordenado linearmente (\angle Ru-N-O = 171,8(8)°) e que a distância N-O é de 1,124(10) Å. Estes resultados são consistentes com a presença de NO⁺ coordenado^(1, 25-27). A distância Ru-Cl(3) é consideravelmente mais curta do que a dos outros dois cloretos presentes nesta molécula, Ru-Cl(1) e Ru-Cl(2), respectivamente 2,355(3), 2,418(2) e 2,434(3) Å, evidenciando o efeito *trans* fortalecedor do NO.

FIGURA 3.23 - Estrutura ORTEP do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)]. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.

Nas tabelas III.7 e III.8 comparativas entre vários nitrosilos complexos percebem-se que os valores cristalográficos encontrados para o complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)] são similares aos dos complexos conhecidos da literatura e também aos dos análogos obtidos neste e em outros trabalhos do grupo.

Outras comparações podem ser feitas considerando apenas os complexos da série [RuCl₃(NO)(P-P)], P-P = dppe, dppe, c-dppen e dppb, cuja diferença é o número de grupos metílicos entre os fósforos. As diferenças mais pronunciadas entre estes compostos ocorrem nos ângulos de ligação envolvendo o centro metálico e os átomos de fósforo, cloro, nitrogênio e carbono, sendo que as distâncias de ligação são pouco afetadas. Algumas destas variações serão abaixo discutidas.

Uma das alterações mais pronunciadas ocorre no ângulo P(1)-Ru-P(2), que com o aumento da cadeia carbônica varia de 72,34(9)^o(dppe), 84,26(4)^o(c-dppen), 84,45(4)^o(c-dppen), 85,05(3)^o (dppe) e 92,36(8)^o(dppb) o que é esperado na medida que os átomos de fósforo estão se afastando um do outro com o aumento da cadeia, exceção feita ao c-dppen que apresenta dois carbonos ligados por dupla ligação e portanto apresenta ângulo menor que o dppe complexo (2 carbonos mas ligados por simples ligação). O oposto do anteriormente descrito ocorre nos ângulos ∠P-Ru-Cl, que variam de aproximadamente 98,1^o (dppe), 91,3^o(dppe), 91,2^o (c-dppen), 92,6^o (c-dppen) e 89,5^o (dppb), já que os átomos de fósforo estão se afastando um do outro eles se aproximam dos cloretos refletindo na diminuição do ângulo. Como último exemplo cita-se a variação do ângulo ∠C-P-Ru (C alifático), que aumenta de cerca de 94,7^o(dppe), 105,7^o (dppe), 106,1^o e 106,8^o (c-dppen) e 115,6^o (dppb) que também se justifica pelo aumento da cadeia carbônica.

É interessante comparar os resultados cristalográficos para os isômeros *fac* e *mer* [RuCl₃(NO)(dppb)]. Os comentários referentes às distâncias Ru-P e Ru-Cl foram feitos anteriormente e não serão repetidos.

Com relação a ângulos e distâncias de ligação envolvendo o NO percebe-se que o ∠Ru-N-O apresenta-se mais linear no *fac* complexo (171,8 versus 160^o)⁽²⁷⁾. Justifica-se esta diferença pela repulsão entre o orbital extensivo molecular do NO e os anéis fenílicos do fósforo no caso do *mer* complexo, tornando o ângulo menor. Comparando-se com os outros *fac* complexos o ∠Ru-N-O do dppb é menos linear. Pode-se entender esta diferença com base no maior número de carbonos entre os fósforos no dppb deixando os anéis fenílicos mais próximos do NO.

Um resultado interessante é que o $\nu_{\text{N-O}}$ para os isômeros *fac* e *mer* [RuCl₃(NO)(dppb)] ocorrem na mesma frequência, ou seja, 1868 cm⁻¹, apesar de apresentarem ângulos diferentes $\angle\text{Ru-N-O}$, distâncias Ru-N e N-O. Sugere-se que existem dois efeitos opostos que fazem com que a banda permaneça na mesma região. A menor linearidade do NO no *mer* faz aumentar a retrodoação Ru-NO o que diminuiria a frequência do estiramento NO. No caso do *fac* complexo a presença de um átomo bom doador (cloreto) *trans* ao NO aumenta a retrodoação acarretando no mesmo efeito. Desta maneira ocorre a coincidência das bandas do ν_{NO} apesar das diferentes propriedades estéricas e eletrônicas envolvidas.

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE FÓRMULA GERAL [Ru(pyS)₂(P-P)], P-P = DPPE, C-DPPEN, DPPP E DPPB

Os complexos apresentados a seguir foram em parte descritos anteriormente por LOBANA em dois artigos ^(20,21). A exceção é o [Ru(pyS)₂(c-dppen)] que foi pela primeira vez obtido neste trabalho. Ressalta-se que a intenção inicial não foi reproduzir os resultados da literatura e sim investigar as reações entre nitrosilos complexos e tióis, no caso a pySH. Desta maneira as rotas sintéticas são diferentes. Para ilustrar o comentado cita-se o método da literatura para obter o [Ru(pyS)₂(dppp)], que consiste na reação do [RuCl₂(dppp)₂] com excesso de 2 vezes do ligante piridínico, em benzeno, refluxando-se por 6 horas. Já o complexo [Ru(pyS)₂(dppe)] foi obtido pela reação entre [Ru(pyS)₂(PPh₃)₂] e a de dppe, em tolueno e refluxo por 48 horas ⁽²¹⁾.

Outro fato que nos chamou a atenção foi à ausência de alguns resultados nos artigos, que geraram dúvidas iniciais sobre a identidade dos nossos compostos.

Juntando-se as considerações acima nos parece válido a apresentação e discussão das caracterizações destes complexos. Naturalmente maior ênfase será dada ao complexo inédito.

3.3.1 - Espectroscopia IV

Os espectros IV dos compostos de fórmula geral [Ru(pyS)₂(P-P)] apresentam-se bastantes semelhantes entre si. Comparando-os com os precursores [RuCl₃(NO)(P-P)] percebe-se que a unidade “Ru(P-P)” é a única que se mantém. De fato, ao analisarmos os espectros, as bandas coincidentes são aquelas referentes aos vários modos vibracionais das bifosfinas. De modo geral apresentam-se pouco deslocadas e com a mesma intensidade que nos precursores. O detalhamento destas bandas foi apresentado junto com os precursores e não será novamente apresentada.

A perda dos ligantes cloretos e do NO, grupos que apresentam bandas características, é evidenciada pela ausência da banda de intensidade forte na região de 1870 cm⁻¹ e das bandas em torno de 330 e 290 cm⁻¹, correspondentes ao νNO e aos νRu-Cl, respectivamente.

Nesta parte nos prenderemos a discussão dos modos vibracionais associados ao ligante pySH, já que a entrada destes na esfera de coordenação do Ru faz surgir bandas características.

O grupo tioamida (N-C-S) presente no pySH livre apresenta quatro bandas características ⁽¹⁹⁾ em 1367, 1256, 1139 e 742 cm⁻¹. Outras bandas observadas correspondem a modos vibracionais do anel, 1614, 1495 e 1440 cm⁻¹. Na região de menor energia ocorrem as deformações angulares de C-H e C-C, em 616, 487 e 446 cm⁻¹.

A identificação da coordenação do pySH ao metal pode ser avaliada pelas bandas do grupo tioamida e outras características deste ligante que se tornam melhores definidas com a coordenação, principalmente devido a perda do hidrogênio. Assim, de modo geral, têm-se em torno de 1577 cm⁻¹ uma banda de intensidade média característica do νC=N. O anel piridínico apresenta νC-C em regiões características, evidenciadas pelas bandas em 1544 e, principalmente, 1419 cm⁻¹. A banda em 1367 desaparece nos complexos, e aquelas em 1256 e 1139 ocorrem levemente deslocadas, a primeira na região de 1261 e a outra em torno de 1135 cm⁻¹. A banda em 742 cm⁻¹ ocorre na mesma região de modos vibracionais das bifosfinas.

A banda na região de 1135 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento C-S ^(19,21) com certo grau de dupla ligação, conforme será visto nos resultados cristalográficos. Esta banda mostrou ser pouco sensível a coordenação do enxofre ao metal, provavelmente pela capacidade do rutênio (II), via retrodoação, manter densidade eletrônica sobre a ligação C-S.

É de interesse comparar este resultado com o observado por TOMA para complexos de rutênio (III) contendo o ligante pySH ⁽¹⁹⁾, abaixo mostrados.

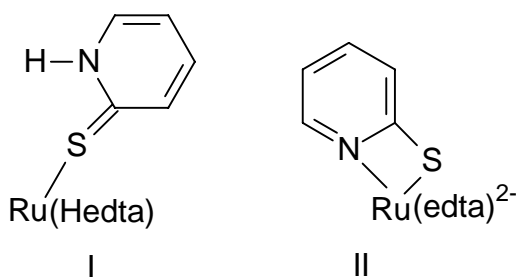


FIGURA 3.24 - Geometrias simplificadas de complexos de Ru(III) contendo o pySH.

Em relação ao ligante livre observou-se uma diminuição da intensidade da banda correspondente ao estiramento C-S em I e o quase desaparecimento desta em II, consistente com a diminuição do caráter de dupla ligação.

Na região de menor energia espera-se encontrar bandas de intensidade fraca correspondentes aos $\nu_{\text{Ru-N}}$ e $\nu_{\text{Ru-S}}$. Fazendo-se comparações entre os espectros dos complexos análogos e os seus precursores e com alguns dados da literatura ⁽⁴²⁾ atribuiu-se estas bandas em torno de 420 e 375 cm^{-1} , respectivamente.

A figura 3.25, a seguir, apresenta o espectro do [Ru(pyS)₂(c-dppen)] na região de 2000 a 200 cm^{-1} . Os outros espectros são apresentados na figura B1 do apêndice. Na tabela III.15 são resumidas as principais frequências e atribuições das bandas para a série.

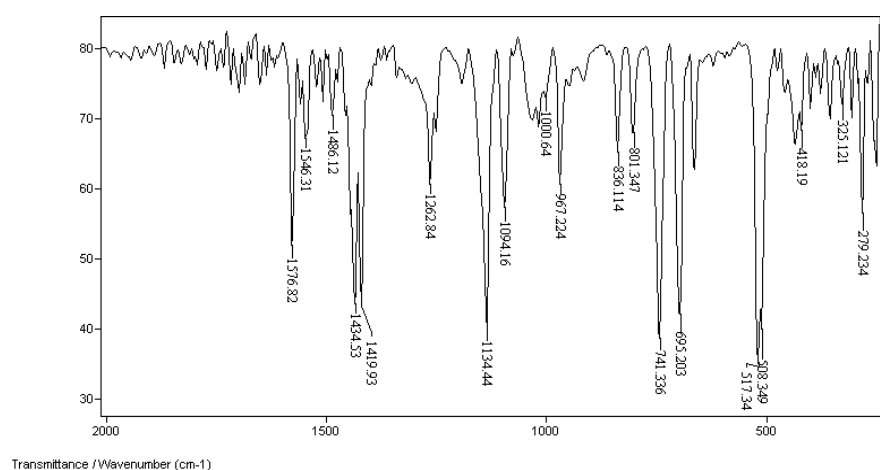


FIGURA 3.25 - Espectro IV do complexo [Ru(pyS)₂(c-dppen)].

TABELA III.15 - Freqüências (cm⁻¹) correspondentes às principais bandas e atribuições tentativas dos espectros IV da série de complexos [Ru(pyS)₂(P-P)]

A figura a seguir mostra a sobreposição dos espectros IV do precursor [RuCl₃(NO)(dppe)] e do derivado [Ru(pyS)₂(dppe)], onde é possível perceber as alterações anteriormente citadas. As bandas assinaladas no espectro inferior, [Ru(pyS)₂(dppe)], correspondem aos seguintes modos vibracionais: νC=N, νC-C, νC-C, νC-S, νRu-N e νRu-S, respectivamente de maior para menor energia. No espectro superior estão identificadas as bandas do νNO e dos estiramentos Ru-Cl, sendo nítido o desaparecimento destas no tiolato complexo.

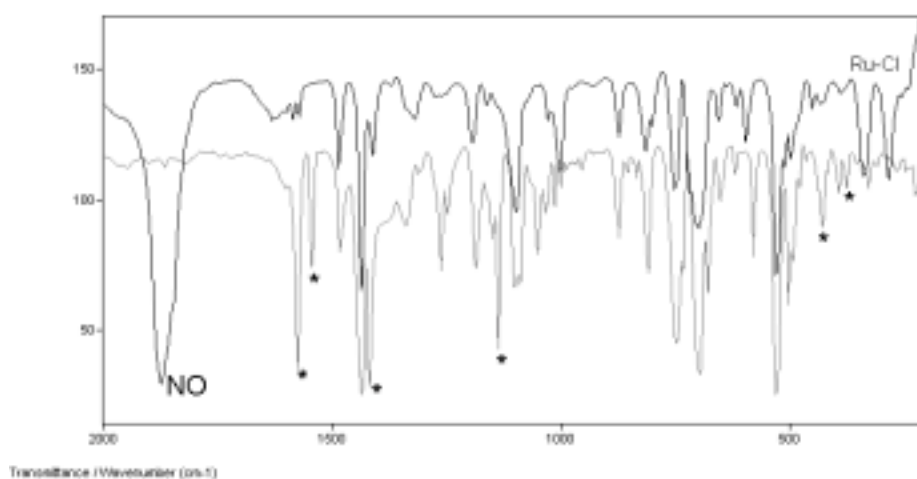


FIGURA 3.26 - Sobreposição dos espectros do [RuCl₃(NO)(dppe)] (espectro superior) e [Ru(pyS)₂(dppe)].

3.3.2 - Espectroscopia UV/vis

Os espectros UV/vis dos complexos [Ru(pyS)₂(P-P)] são bastante semelhantes entre si, tanto em número e formato de bandas, quanto em energia e valores de absorvidade molar. As atribuições foram feitas comparativamente aos espectros dos precursores e do ligante pySH, este último apresentado na figura 3.28.

Como esperado estes derivados apresentam espectros bastante diferentes dos seus precursores já que unidade “Ru(P-P)” é a única remanescente. Desta maneira devemos esperar a ausência de bandas relacionadas ao grupo NO e o aparecimento de bandas características de ligantes piridínicos, ou seja, uma transição intraligante e uma transição de TCML para os orbitais π* vazios e de baixa energia.

Assim, numa análise superficial, são observadas uma banda e um ombro na região do ultravioleta e dois ombros na região do visível.

Considerando a presença de duas bandas no ligante pySH livre estas devem ser também observadas nos complexos. A principal delas aparece em torno de 320 nm ocupando uma larga faixa do espectro (em torno de 80 nm), sendo atribuída a uma transição intraligante ($\pi \rightarrow \pi^*$) do grupo C-S. Esta atribuição encontra apoio no grande deslocamento sofrido por esta banda quando comparada com o ligante livre, cerca de 60 nm para maior energia. Ao coordenar-se via S a ordem de ligação C-S deve diminuir como consequência da transferência de elétrons para o Ru. Assim a densidade eletrônica em orbitais ligantes é diminuída e a excitação torna-se mais energética.

Outra transição é observada como um ombro, com alto valor de ϵ na região de 254 nm. Este deve ser proveniente de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligante piridínico também deslocada para maior energia por cerca de 40 nm quando comparada com o ligante livre. Nos precursores eram observadas bandas $\pi \rightarrow \pi^*$ intraligante fosfínico na região de 260-270 nm diferentemente do observado para seus derivados. Estas bandas possivelmente estão deslocadas para região de alta energia além do limite de utilização do solvente CH₂Cl₂. A presença do ligante π receptor (piridina) *trans* aos átomos de P justifica o aumento de energia destas transições.

O ombro na região do visível em torno de 390 nm para os quatro compostos é atribuído a transição de TCML dos orbitais $d\pi$ do Ru(II) para os orbitais π^* da pySH. Os valores de ϵ encontrados são característicos para transições de transferência de carga. Tal transição é comumente observada para compostos contendo ligantes piridínicos, por exemplo, na série [RuCl(pdma)(N-N)L]PF₆, (N-N = bipy ou fen; L = PPh₃, dmsO, CH₃CN, py, etc) ⁽⁸⁴⁾.

A banda em menor energia ocorre em torno de 440 nm com valor de ϵ típicos para transições de campo-ligante (d-d).

A tabela III.16 mostra os valores das bandas de absorção com seus respectivos valores de absortividade molar, bem como as possíveis transições eletrônicas responsáveis pelas bandas.

TABELA III.16 - Resultados dos espectros UV/vis para a série [Ru(pyS)₂(P-P)]

Complexo	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Transição
[Ru(pyS) ₂ (dppe)]	255	25128	$\pi \rightarrow \pi^*$
	318	13601	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C-S)
	392	2405	d π Ru $\rightarrow \pi^*$ (2-pyS)
	445	681	d-d
[Ru(pyS) ₂ (c-dppen)]	252	31170	$\pi \rightarrow \pi^*$
	311	13542	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C-S)
	390	2799	d π Ru $\rightarrow \pi^*$ (2-pyS)
	440	867	d-d
[Ru(pyS) ₂ (dppp)]	254	25052	$\pi \rightarrow \pi^*$
	322	10262	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C-S)
	390	1914	d π Ru $\rightarrow \pi^*$ (2-pyS)
	441	698	d-d
[Ru(pyS) ₂ (dppb)]	254	27944	$\pi \rightarrow \pi^*$
	324	10183	$\pi \rightarrow \pi^*$ (C-S)
	396	1426	d π Ru $\rightarrow \pi^*$ (2-pyS)
	446	485	d-d

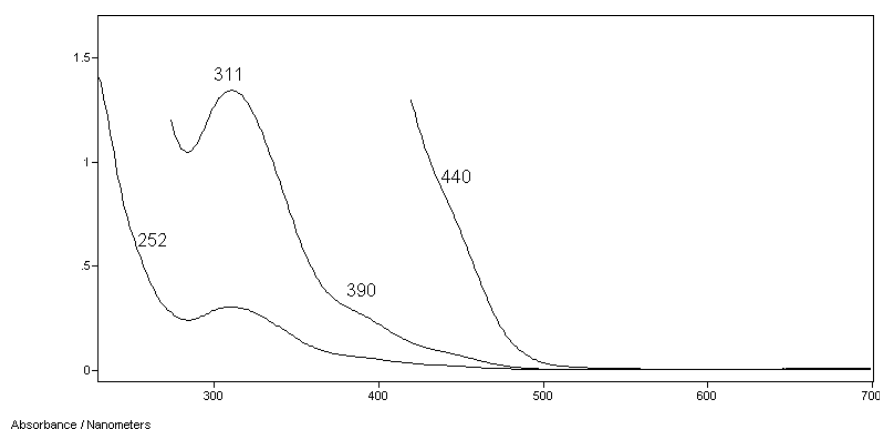


FIGURA 3.27 - Espectro UV/vis do [Ru(pyS)₂(c-dppen)]. Solvente: CH₂Cl₂. Concentração: 1,0 x 10⁻³; 1,0 x 10⁻⁴ e 2,0 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹. Caminho óptico = 1,0 cm.

Abaixo é apresentado o espectro do ligante pySH livre para fins de comparação com os espectros dos complexos.

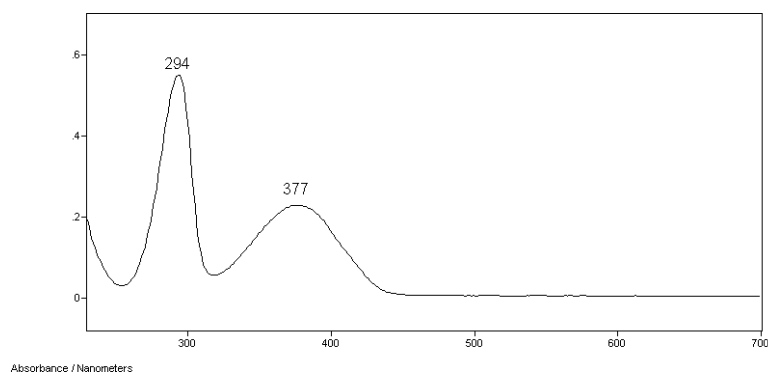


FIGURA 3.28 - Espectro UV/vis do ligante pySH em CH₂Cl₂. Solução 2,5 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹. (Valores de ε = 21647 e 9137 L.mol⁻¹.cm⁻¹).

3.3.3 - Espectroscopia de RMN ³¹P{¹H}

Os espectros de RMN ³¹P{¹H} da série de complexos [Ru(pyS)₂(P-P)] apresentam, como seus precursores, apenas um singlete, mostrando a equivalência magnética dos núcleos de fósforo coordenados. A figura 3.29 mostra o espectro do [Ru(pyS)₂(c-dppen)], típico para estes complexos.

A tabela III.17 resume os valores de deslocamentos químicos para esta série.

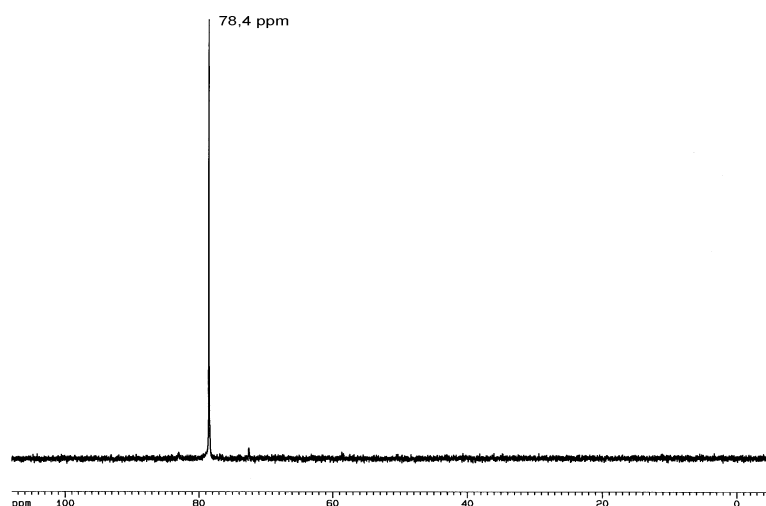


FIGURA 3.29 - Espectros de RMN ³¹P{¹H} do [Ru(pyS)₂(c-dppen)].

TABELA III.17 - Deslocamentos químicos dos átomos de fósforo para a série [Ru(pyS)₂(P-P)]

Complexo	δ (ppm)
[Ru(pyS) ₂ (dppe)]	74,0
[Ru(pyS) ₂ (c-dppen)]	78,4
[Ru(pyS) ₂ (dppp)]	42,1
[Ru(pyS) ₂ (dppb)]	49,1

Comparando-se com os precursores observa-se que os complexos do tipo [Ru(pyS)₂(P-P)] apresentam os átomos de fósforo sensivelmente mais desprotegidos por cerca de 27 ppm. Sabe-se que tanto os fatores eletrônicos quanto os estéricos determinam o ambiente químico do fósforo, mas neste caso, considerando que a variação é praticamente constante para as diferentes bifosfinas o efeito eletrônico deve ser predominante. Explicando, a mudança do ligante *trans* ao fósforo é o responsável pela desproteção dos mesmos. Pode-se justificar este efeito considerando a menor habilidade doadora do nitrogênio da pySH em relação aos cloretos dos precursores, levando a diminuição da densidade eletrônica sobre os fósforos e conseqüentemente desprotegendo-os.

Uma comparação interessante pode ser feita entre o composto [Ru(pyS)₂(dppb)] e o *trans*-[RuCl₂(dppb)(py)₂], o deslocamento dos fósforos sendo 40,2 ppm para o segundo. A proteção de quase 9 ppm pode ser entendida pelos ligantes melhores doadores cloretos neste complexo em relação aos enxofres do composto em estudo.

Valores de deslocamento químico de fósforos são fortemente dependentes do comprimento da ligação metal-fósforo. Após apresentação das estruturas cristalinas estas relações serão mostradas.

3.3.4 - Espectroscopia de RMN ¹H

O espectro de RMN de ¹H do [Ru(pyS)₂(c-dppen)] é apresentado na figura 3.31. A tabela III.20 resume os valores de deslocamentos químicos e as respectivas atribuições dos picos observados para toda a série. Os demais espectros são mostrados nas figuras B4 a B6 do apêndice.

Inicialmente são apresentados nas tabelas III.18 e III.19 os deslocamentos químicos dos hidrogênios para os ligantes pySH e a bifosfina dppp, para facilitar a discussão dos resultados obtidos para os complexos.

Neste ponto cabe uma observação sobre a ausência de tabelas de deslocamento químico dos hidrogênios das bifosfinas dppe, c-dppen e dppb. Tentou-se obter os espectros e os resultados não foram satisfatórios, na literatura também não foram encontrados estes resultados e assim as comparações feitas entre complexos e bifosfinas livres, no que se refere a RMN de ¹H, serão feitas com base nos resultados encontrados para a dppp ⁽²¹⁾.

TABELA III.18 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios do ligante pySH

Hidrogênio	δ (ppm)	Acoplamentos (Hz)
H (6)	7,56 <i>ddd</i>	J _{H5} = 6,3; J _{H4} = 1,6; J _{H3} = 0,8
H(4)	7,34 <i>ddd</i>	J _{H3} = 8,7; J _{H5} = 7,0; J _{H6} = 1,8
H(3)	7,49 <i>dt</i>	J _{H4} = 8,7; J _{H5} = 0,8; J _{H6} = 0,8
H(5)	6,73 <i>td</i>	J _{H4} = 6,7; J _{H6} = 6,7; J _{H3} = 1,2

TABELA III.19 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios da bifosfina dppp

Hidrogênio	δ (ppm)	Acoplamentos (Hz)
CH ₂ (A)	1,52 <i>m</i>	---
CH ₂ (B)	2,10 <i>t</i>	² J _{H-P} = 7,8
o-H	7,27 <i>m</i>	não observado
m-H	7,19 <i>m</i>	---
p-H	7,19 <i>m</i>	---

A figura abaixo apresenta a geometria simplificada dos complexos em questão. Os hidrogênios aparecem identificados com os códigos que os identificam na tabela, nos espectros e na discussão dos mesmos.

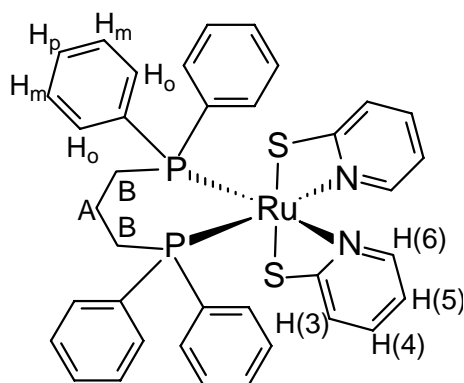


FIGURA 3.30 - Geometria da série [Ru(pyS)₂](P-P) com a indicação dos diferentes hidrogênios.

TABELA III.20 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios para a série [Ru(pyS)₂](P-P)

	CH₂ (² J _{H-H}) (² J _{H-P})	CH₂ (² J _{H-P})	H_o (³ J _{H-P})	H_m	H_p	H(3) (¹ J _{H4})	H(4) (¹ J _{H3/H5}) (² J _{H6})	H(5) (¹ J _{H4/H6})	H(6) (¹ J _{H5})
	2,39 <i>t</i>								
1	(6,6)	---	7,16 <i>dm</i>	7,41 <i>m</i>	7,32 <i>m</i>	6,37 <i>d</i>	7,02 <i>dt</i>	6,52 <i>t</i>	8,08 <i>d</i>
	2,67 <i>dd</i>		(28)			(8,1)	(7,7)	(6,4)	(5,2)
	(8,1)						(1,7)		
2	(26)								
	7,66 * #		7,09 <i>dm</i>			6,28 <i>d</i>	6,95 <i>dt</i>	6,44 <i>t</i>	8,04 <i>d</i>
	(7,8)	---	(38)	7,20 <i>m</i>	7,25 <i>m</i>	(8,2)	(7,7)	(6,3)	(7,2)
3	(60)						(1,6)		
			6,98 <i>dm</i>			6,33 <i>d</i>	6,77 <i>dt</i>	5,99 <i>t</i>	6,97 <i>d</i>
	1,80 <i>m</i>	2,63 <i>dm</i>	(73)	7,32 <i>m</i>	7,19 <i>m</i>	(8,1)	(7,7)	(6,3)	(7,2)
4		(122)					(1,7)		
							6,84 <i>dt</i>	6,02 <i>b</i>	7,56 <i>d</i>
	1,68 <i>m</i>	2,64 <i>dm</i>	7,01 <i>dm</i>	7,45 <i>m</i>	7,03 <i>m</i>	6,25 <i>b</i>	(7,6)	(---)	(4,2)
	(133)	(67)				(---)	(1,4)		

* HC=CH. 1 - dppe; 2 - c-dppen; 3 - dppp; 4 - dppb

multiplicidade não entendida.

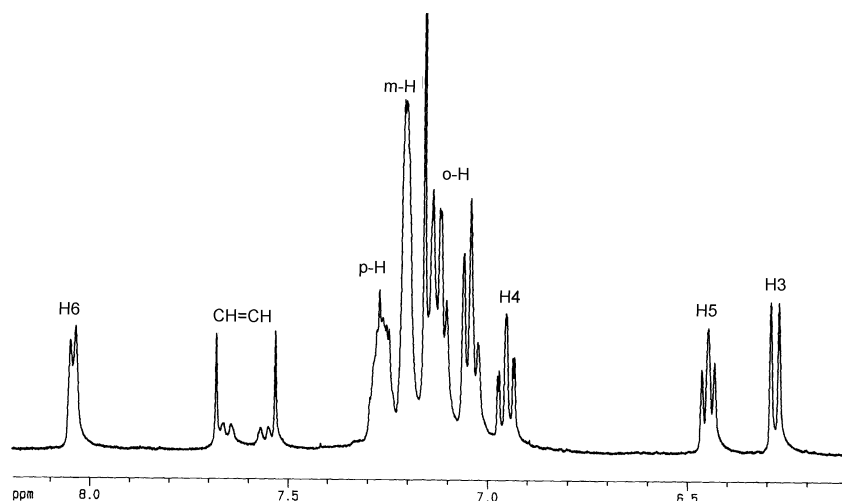


FIGURA 3.31 - Espectro de RMN ¹H do [Ru(pyS)₂(c-dppen)]. Ampliação da região de 8,0 a 6,0 ppm.

Alguns comentários gerais podem ser feitos sobre os espectros de RMN ¹H destes complexos. Pode-se dividir os hidrogênios em três tipos: a) os hidrogênios alifáticos (ponte entre os fósforos); b) os pertencentes aos anéis aromáticos das bifosfinas e c) os das pySH coordenadas. A seguir serão feitos os comentários sobre os sinais observados, comparando-se estes com os dos ligantes livres e também fazendo comparações entre os complexos.

De maneira geral observa-se o mesmo comportamento nos espectros, com os hidrogênios alifáticos (ponte entre os fósforos) aparecendo em campo alto e com sinais de alta multiplicidade devido aos acoplamentos com o ³¹P (J_{H-P}). A exceção é o complexo com a c-dppen, no qual os hidrogênios estão ligados a carbonos sp² e apresentam-se fortemente desblindados e conseqüentemente deslocados para campo baixo. Em relação as bifosfinas livres ocorre desproteção destes hidrogênios bem como um aumento da multiplicidade dos sinais, tal fato é explicado pela perda de simetria das bifosfinas coordenadas, devido à presença dos outros ligantes. Também é provável que ocorra, além do acoplamento $^1J_{H-P}$, o acoplamento a 4 ligações dos hidrogênios CH₂(B) com os fósforos do outro lado da molécula. Este acoplamento é facilitado pela presença dos orbitais d do rutênio⁽⁸⁵⁾.

Os sinais referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos das bifosfinas aparecem como multipletos, algumas vezes pouco definidos. Os valores das integrais foram importantes para a diferenciação dos hidrogênios em posição *para* (apenas quatro) dos em posição *orto* e *meta* (oito para cada). Em relação as

bifosfinas livres observa-se que ocorre um desdobramento dos sinais dos hidrogênios *orto*, passando de um multiplete para um duplo multiplete, decorrente do acoplamento com o P (³J_{H-P}). Este acoplamento não é observado nas bifosfinas livres possivelmente, devido à liberdade de movimento que estas possuem. Ao se coordenarem ocorre um travamento da estrutura e o acoplamento passa a ocorrer. Em termos de deslocamento químico a tendência é de uma leve desproteção destes hidrogênios devido à coordenação dos fósforos ao centro metálico e conseqüente deslocalização de densidade eletrônica.

Por fim os hidrogênios dos anéis piridínicos coordenados apresentam deslocamento químico fora do encontrado para os anéis das bifosfinas o que, juntamente com os valores das integrais, permitiu a atribuição inequívoca destes. Comparando-se com o ligante livre é interessante observar a simplificação dos sinais, ou seja, os acoplamentos a longa distância entre os hidrogênios deixam de ocorrer com a coordenação.

O hidrogênio H(6) vizinho ao nitrogênio é o que se apresenta mais desprotegido fato explicado pelo efeito retirador de densidade eletrônica do nitrogênio. Em relação ao ligante livre os complexos com a dppe e c-dppen apresentam o H(6) mais desprotegido, o com dppp tem H(6) mais protegido e no dppb não ocorreu variação. Acredita-se que esta diferença se deve a efeitos eletrônicos dos anéis das bifosfinas sobre os hidrogênios das pySH. No caso da dppe e c-dppen os H(6) ficam numa posição tal, em relação aos anéis das bifosfinas, que ocorre desproteção destes hidrogênios. Com o aumento da cadeia metilênica entre os fósforos, no dppp, faz com que o H(6) ocupe uma posição blindada pela presença dos anéis da bifosfina. Este efeito é conhecido como anisotropia diamagnética.

Os hidrogênios H(3), H(4) e H(5) apresentam-se, para os quatro complexos, mais protegidos que no ligante livre. Entre os complexos o com dppp e dppb são os que apresentam o H(4) e H(5) mais protegidos, sendo que no H(3) a diferença é muito pequena (< 0,1 ppm) entre todos eles. Nestes casos deve-se levar em conta os efeitos da retrodoação Ru → N, que deixa o anel piridínico mais rico em elétrons, protegendo os H(3), H(4) e H(5). Os efeitos de blindagem ou desblindagem provocado pelos anéis das bifosfinas passam a ser secundários e causam o efeito de proteção dos H(5) e H(4) nos complexos com dppp e dppb em relação aos com

dppe e c-dppen. No H(3) não se observa este efeito, já que está em posição oposta ao H(6).

É interessante comparar o $\Delta\delta$ (livre - coordenado) dos hidrogênios da pySH. A tabela abaixo apresenta os valores.

TABELA III.21 - Diferença entre os hidrogênios da pySH livre e na série [Ru(pyS)₂(P-P)]

Complexo	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)
[Ru(pyS) ₂ (dppe)]	+1,12	+0,32	+0,21	-0,52
[Ru(pyS) ₂ (c-dppen)]	+1,21	+0,39	+0,29	-0,48
[Ru(pyS) ₂ (dppp)]	+1,16	+0,57	+0,74	+0,59
[Ru(pyS) ₂ (dppb)]	+1,24	+0,50	+0,71	+0,0

O sinal positivo indica proteção em relação ao ligante livre. Analisando a tabela acima fica claro que o complexo com a dppp apresenta em geral os hidrogênios sensivelmente mais protegidos, seguido pelo dppb complexo. Também se nota que o complexo com a c-dppen apresenta os 4 hidrogênios mais protegidos que o com dppe.

3.3.5 - Espectroscopia de RMN ¹³C{¹H}

O espectros de RMN de ¹³C{¹H} do [Ru(pyS)₂(c-dppen)] é apresentado na figura 3.33. A tabela III.24 resume os valores de deslocamentos químicos e as respectivas atribuições dos picos observados. Os demais espectros são mostrados nas figuras B7 a B9 no apêndice.

Inicialmente são apresentados nas tabelas III.22 e III.23 os deslocamentos químicos dos carbonos para os ligantes pySH e as bifosfinas dpmm, dppe, c-dppen, dppp e dppb, para facilitar a discussão dos resultados obtidos para a série [Ru(P-P)(pyS₂)], bem como do precursor *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] e dos derivados [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-P-PO)]PF₆.

TABELA III.22 - Deslocamentos químicos dos carbonos do ligante pySH

Carbono	δ (ppm)
C(2)	175,6
C(6)	137,0
C(4)	135,9
C(5)	132,8
C(3)	113,4

TABELA III.23 - Deslocamentos químicos dos carbonos das bifosfinas livres. CHCl₃ - capilar D₂O

Bifosfina	CH ₂ (A) (¹ J _{P-C})	CH ₂ (B) (¹ J _{P-C})	C _i (¹ J _{P-C})	C _o (² J _{P-C})	C _m (³ J _{P-C})	C _p
dppm	27,8 <i>t</i> (24)	---	138,6 <i>t</i> (3,3)	132,6 <i>t</i> (10)	128,2 <i>t</i> (3,4)	128,5 <i>s</i>
dppe	23,6 <i>s</i>	---	137,8 <i>t_{AB}</i> (6,3 e 6,6)	132,6 <i>t_{AB}</i> (9,3 e 14)	128,2 <i>t_{AB}</i> (3,2 e 2,9)	128,4 <i>s</i>
c-dppen	146,3* <i>t_{AB}</i> (7,8 e 7,9)	---	138,3 <i>t_{AB}</i> (3,6 e 3,4)	132,5 <i>t_{AB}</i> (14 e 9,9)	128,1 <i>s</i>	128,2 <i>s</i>
dppp	22,0 <i>t</i> (17)	29,2 <i>t</i> (12)	138,2 <i>d</i> (13)	132,3 <i>d</i> (18)	128,0 <i>d</i> (6,6)	128,1 <i>s</i>
dppb	27,2 <i>d</i> (15)	27,5 <i>d</i> (12)	138,6 <i>d</i> (13)	132,5 <i>d</i> (19)	128,1 <i>d</i> (8,3)	128,2 <i>s</i>

Considerando os deslocamentos químicos dos carbonos das bifosfinas livres nota-se para os carbonos dos anéis um efeito de proteção com o afastamento dos fósforos, ou seja, carbono para ≅ carbono meta > carbono orto > carbono ipso. Entre as cinco bifosfinas os valores são muito próximos.

É interessante notar a diferença na multiplicidade dos sinais dos mesmos carbonos em diferentes bifosfinas, assim, por exemplo, o C_m aparece como tripleto na dppm, tripleto AB na dppe, como singlete na c-dppen e como um dubleto na dppp.

A figura 3.32 abaixo apresenta a geometria simplificada dos complexos em questão. Os carbonos aparecem identificados com os códigos que os identificam na tabela, nos espectros e na discussão a seguir.

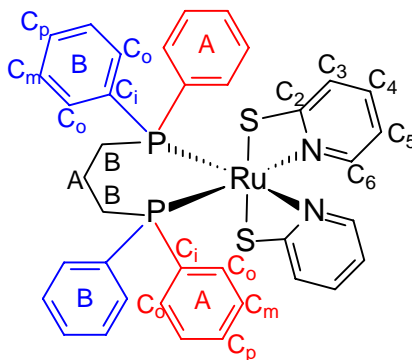


FIGURA 3.32 - Geometria da série $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$ com a indicação dos diferentes carbonos.

TABELA III.24 - Deslocamentos químicos dos carbonos da série [Ru(pyS)₂(P-P)]

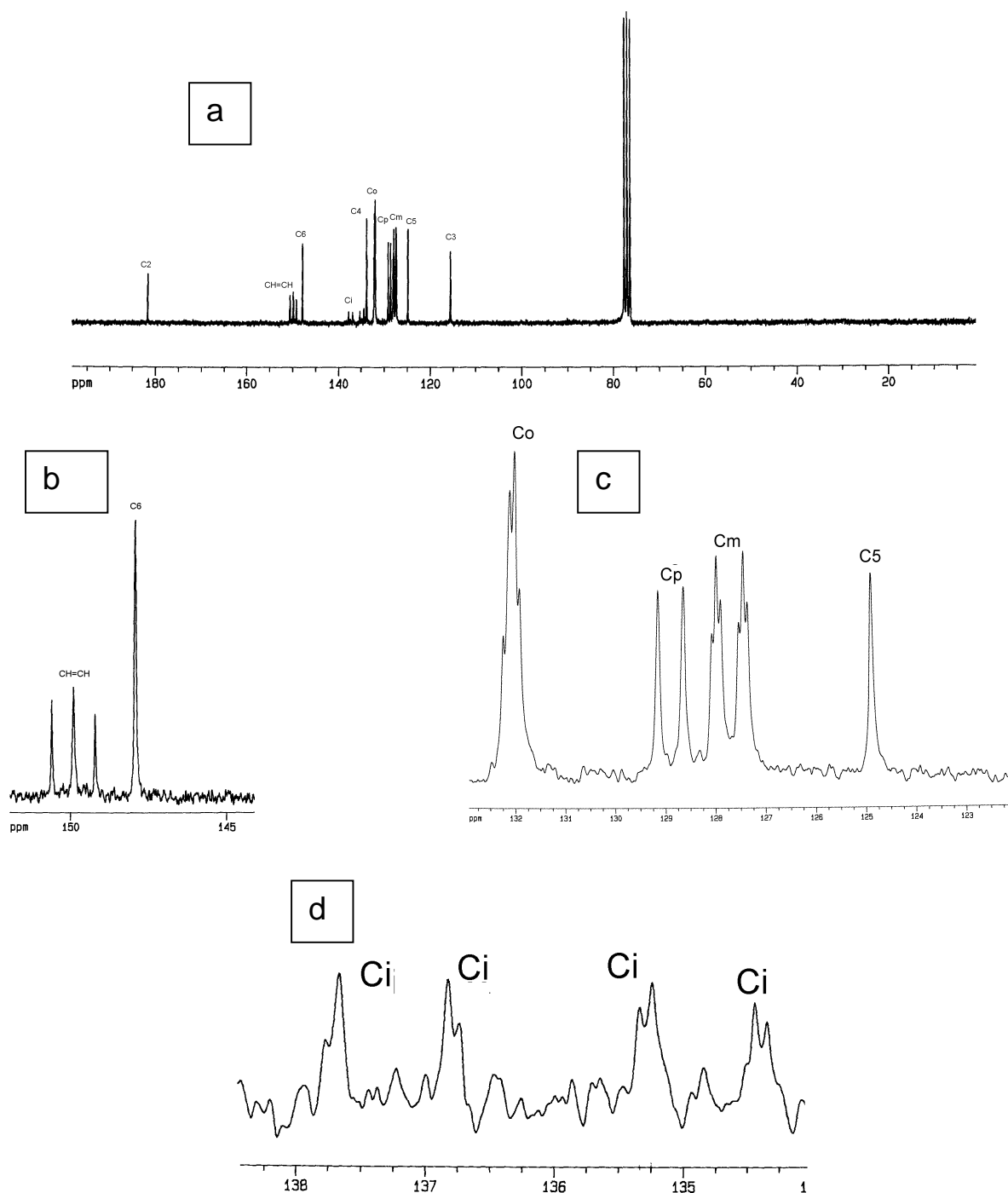


FIGURA 3.33 - Espectro RMN ¹³C{¹H} do [Ru(pyS)₂(c-dppen)]. a) espectro inteiro. b) ampliação região 150 a 145 ppm. c) ampliação região 133 a 123 ppm. d) ampliação região 138 a 134 ppm.

Os espectros de RMN de ¹³C{¹H} destes compostos são bastante interessantes já que é possível observar os acoplamentos ¹³C-³¹P que deixam os espectros aparentemente mais complexos. De maneira geral os quatro compostos apresentam os mesmos tipos de sinais e para facilitar a interpretação também pode-

se dividir os carbonos em três tipos, como feito para os hidrogênios: a) os carbonos alifáticos (ponte entre os fósforos); b) os carbonos dos anéis aromáticos das bifosfinas e c) os das pySH.

Os carbonos do primeiro tipo apresentam-se em campo alto, exceção feita ao complexo com a c-dppen cujo carbono é sp². O complexo com a dppe, apresenta um duplo dubleto (tripleto AB), ou seja, os carbonos acoplam com ambos os fósforos com constantes diferentes. Isto deveria resultar em um duplo dubleto, mas como a diferença de ambiente químico é pequena ocorre sobreposição do duplo dubleto resultando em um sinal com aparência de tripleto, mas cujas intensidades não são características de tripleto (1:2:1), este tipo de sinal é conhecido como tripleto AB. O mesmo ocorre para os complexos com dppp e dppb, ou seja, os carbonos ligados aos fósforos aparecem como tripletos AB. A diferença neste caso é a presença de um ou dois grupos metilênicos a mais na cadeia alifática entre os fósforos, estes aparecem como singletos em campo mais alto que os ligados aos fósforos. No caso do complexo com a c-dppen observa-se um tripleto AB e justifica-se da mesma maneira, ou seja, os carbonos acoplam com os dois fósforos. A diferença é a região em que os sinais aparecem (\cong 150 ppm), desprotegidos mais de 120 ppm dos sinais dos carbonos sp³ dos complexos com dppe, dppp e dppb.

Nota-se que existem variações na multiplicidade dos sinais dos complexos em relação as bifosfinas livres, mas fica difícil fazer uma generalização do comportamento já que para cada complexo em relação as bifosfinas livres ocorrem situações distintas. Por exemplo, o CH₂ da dppe livre aparece como singlete e no complexo como um tripleto AB enquanto na dppp livre o CH₂(A) é um tripleto e no complexo um singlete. Em termos de deslocamento químico, nos complexos com dppe, c-dppen e dppb estes carbonos são mais desprotegidos do que nas bifosfinas livres, enquanto com a dppp ocorre o contrário.

Analisando-se os carbonos correspondentes aos anéis aromáticos das bifosfinas encontramos que C_i, C_o e C_m aparecem como tripletos AB cada um, devido aos acoplamentos com os fósforos, tal fato facilita a identificação destes nos espectros. Para os C_p o acoplamento não é observado, pois os átomos estão a quatro ligações de distância do fósforo. Outra característica interessante é o fato dos sinais parecerem duplicados, ou seja, são observados dois conjuntos de sinais para os C_i, dois para os C_o, e outros dois para os C_m e dois singletos para os C_p. Pode-se justificar esta multiplicidade dos sinais da seguinte maneira: os anéis ligados ao

mesmo fósforo não são magneticamente equivalentes (não apresentam o mesmo ambiente químico) e mais que isso, os carbonos C_i, C_O e C_m acoplam com ambos os fósforos, assim esperaríamos observar dois duplos dubletos para cada um, que na realidade aparecem como dois tripletos AB. No caso dos C_p o acoplamento não ocorre e são observados dois singletos (um para os anéis A e outro para os anéis B).

Comparando-se estes carbonos dos anéis aromáticos nos complexos nota-se o mesmo comportamento em multiplicidade e deslocamento químico, exceção feita ao C_i do complexo com a c-dppen cujos sinais aparecem como dois duplos dubletos (vide figura 3.32 d) mostrando que os quatro C_i são magneticamente equivalentes dois a dois. Este comportamento vem comprovar a idéia apresentada anteriormente de que os anéis aromáticos das bifosfinas coordenadas são equivalentes dois a dois e que os sinais com aparência de tripleto são na verdade duplos dubletos que coalesceram.

Em relação as bifosfinas livres nota-se que os deslocamentos químicos destes carbonos sofrem pouca variação com a complexação. Observa-se, como mencionado anteriormente, um aumento da multiplicidade dos sinais.

Por último passamos a analisar os carbonos das pySH coordenadas. Inicialmente percebe-se que as duas moléculas deste ligante são equivalentes na medida em que existe apenas um sinal para cada carbono.

Entre os quatro complexos os sinais observados estão em deslocamento químico muito próximo. O C(2) é o mais desprotegido por estar diretamente ligado ao átomo de enxofre eletronegativo. O C(6), vizinho ao nitrogênio, é o segundo mais desprotegido, devido ao efeito retirador de elétrons do nitrogênio. Os outros carbonos aparecem em regiões mais protegidas.

Com relação ao ligante livre, C(2) e C(6) são mais desprotegidos nos complexos por estarem ligados aos átomos que se coordenam ao rutênio, respectivamente S e N. Assim, o metal ao drenar densidade eletrônica do S e N, faz com que estes retirem dos carbonos vizinhos tornando-os mais desprotegidos.

É interessante o fato dos carbonos C(2) a C(6) do complexo com dppp serem levemente mais protegidos do que os encontrados para os outros três complexos. Tal fato esta em concordância com o espectro de RMN de ¹H, no qual os hidrogênios H(3) a H(6) do complexo com dppp são mais protegidos que seus análogos nos outros complexos. Pode-se atribuir esta proteção nos carbonos da mesma maneira que nos hidrogênios, ou seja, ao efeito de anisotropia diamagnética,

mas no caso dos carbonos o efeito é muito menos pronunciado devido à distância entre o anel aromático da bifosfina e os carbonos piridínicos.

3.3.6 - Estudo Eletroquímico

Os voltamogramas cíclicos dos complexos foram obtidos na faixa de -1,0 a 1,2 V, varrendo-se da região catódica para a anódica. Observou-se a presença de um processo redox para toda a série.

Na figura 3.34 é apresentado o voltamograma do [Ru(pyS)₂(c-dppen)] e na tabela III.25 mostram-se os valores de potenciais de pico catódico e anódico.

Analisando-se os voltamogramas encontrou-se um comportamento semelhante para os quatro complexos, podendo-se assumir que o processo redox ocorre devido ao par Ru^{II} / Ru^{III}, tratando-se de um processo essencialmente reversível envolvendo um elétron.

TABELA III.25 - Valores de E_{PC} e E_{PA} para a série [Ru(pyS)₂(P-P)]

Complexo	E _{PC} , E _{PA} (mV)
[Ru(pyS) ₂ (dppe)]	279, 429
[Ru(pyS) ₂ (c-dppen)]	336, 489
[Ru(pyS) ₂ (dppp)]	263, 400
[Ru(pyS) ₂ (dppb)]	255, 415

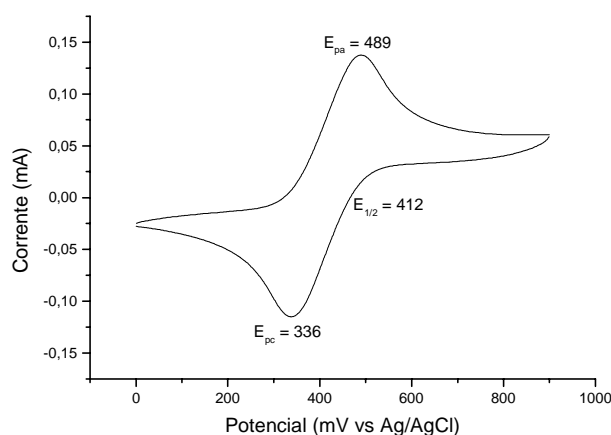


FIGURA 3.34 - Voltamograma cíclico do [Ru(pyS)₂(c-dppen)]. Velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹; Concentração: 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹; Solvente: CH₂Cl₂.

Os valores de potenciais de meia-onda ($E_{1/2}$) encontrados para os pares redox Ru^{III} / Ru^{II} nos complexos [Ru(pyS)₂(P-P)] seguem a tendência observada para a série *trans*-[RuCl₂(P-P)₂] ⁽⁶⁶⁾, conforme apresentado na tabela III.26.

TABELA III.26 - Comparação dos valores de $E_{1/2}$ entre as séries [Ru(pyS)₂(P-P)] e *trans*-[RuCl₂(P-P)₂]

Complexo	$E_{1/2}$ (mV)	Complexo	$E_{1/2}$ (mV)
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppe)]	380	[Ru(pyS) ₂ (dppe)]	354
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (c-dppen)]	540	[Ru(pyS) ₂ (c-dppen)]	412
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppp)]	330	[Ru(pyS) ₂ (dppp)]	331
---	---	[Ru(pyS) ₂ (dppb)]	335

Observa-se da tabela acima que a bifosfina c-dppen é a que mais estabiliza o centro metálico, seguido da dppe e dppp \cong dppb. Justifica-se esta ordem com base na capacidade de deslocalização eletrônica dos quelatos formados com a coordenação das bifosfinas. Tem sido proposto que o anel de cinco membros é mais eficiente na deslocalização eletrônica e a presença de uma dupla ligação na c-dppen aumenta ainda mais esta capacidade justificando o maior valor de $E_{1/2}$ para os compostos com esta fosfina.

Comparando-se os valores da série [Ru(P-P)(pyS)₂] por nós obtidos com os apresentados na literatura ⁽²¹⁾ para os compostos com dppe (440 mV), dppp (550 mV) e dppb (510 mV) não se observa a mesma ordem de variação do $E_{1/2}$. A utilização de mistura CH₂Cl₂-CH₃CN (1:1, v/v) pelos autores justificam as significativas diferenças de $E_{1/2}$ observadas mas não explicam o fato do dppp complexo ser o mais estabilizado.

3.3.7 - Estruturas Cristalográficas

Dos complexos desta série descritos na literatura aqueles com dppe, dppp e dppb têm a estrutura cristalográfica determinada ^(21,22,86). Em nossos estudos iniciais havia dúvidas quanto à estrutura dos compostos formados, o que levou a tentativa de obter mono-cristais. A resolução de duas estruturas revelou que não se tratavam de compostos inéditos. Posteriormente obtivemos a estrutura do inédito

[Ru(pyS)₂(c-dppen)]. Ainda assim, os cristais obtidos com dppe e dppp são interessantes, pois apresentam uma pequena diferença em relação aos da literatura. Durante o processo de formação dos cristais ocorreu oxidação de um dos enxofres da pySH, de tal maneira que são melhores representados por [Ru(pyS)(pySO)(P-P)]. Os cristais forneceram espectros de RMN ³¹P{¹H} bastante interessantes que também serão apresentados neste item.

3.3.7.1 - Estruturas cristalográficas do [Ru(pyS)(pySO)(dppe)] e [Ru(pyS)(pySO)(dppp)]

Os cristais dos compostos acima citados foram resolvidos, encontrando-se que cada cela unitária contém duas estruturas independentes diferenciando-se apenas pela presença de um dos enxofres oxidados em uma delas. Assim na discussão a seguir analisaremos as estruturas com enxofres oxidados, na medida que a presença dos oxigênios pouco afeta o restante da molécula.

Os dados dos cristais e os parâmetros interatômicos selecionados são apresentados nas tabelas III.27 a III.32, respectivamente para os derivados com dppe e dppp. As figuras 3.35 e 3.36 mostram as estruturas moleculares do [Ru(pyS)(pySO)(dppe)] e [Ru(pyS)(pySO)(dppp)] junto com o esquema de numeração utilizado. As estruturas cristalinas são compostas de unidades moleculares discretas e não existem contatos intermoleculares próximos na rede. As geometrias sobre os centros metálicos são octaedros distorcidos com os ligantes quelatos pyS⁻ e as bifosfinas; os átomos de enxofre ocupam as posições *trans* enquanto os pares de átomos P e N estão em posição *cis*.

TABELA III.27 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do complexo [Ru(pyS)(pySO)(dppe)]

Fórmula empírica	C ₃₆ H ₃₂ N ₂ OP ₂ S ₂ Ru
Peso Molecular	735.77
Sistema Cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	P2 ₁ /n
Dimensões da cela unitária	a = 11.4520(2) Å b = 22.3900(4) Å β = 91.661(1)° c = 12.8710(2) Å
Volume	3298.9(1) Å ³
Densidade (calculada)	1.481 Mg/m ³
Índices R Final [I>2σ(I)]	R1 = 0.0446, wR2 = 0.1193
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0789, wR2 = 0.1516

TABELA III.28 - Distâncias de ligação (Å) selecionadas para o [Ru(pyS)(pySO)(dppe)]

Ru-N(11)	2.143(3)	Ru-S(2)	2.396(1)
Ru-N(21)	2.146(3)	Ru-S(1)	2.419(1)
Ru-P(1)	2.277(1)	S(2)-O(22)	1.35(1)
Ru-P(2)	2.279(1)	S(2)-O(21)	1.480(9)

TABELA III.29 - Ângulos de ligação (°) selecionados para o [Ru(pyS)(pySO)(dppe)]

N(11)-Ru-N(21)	87.4(1)	P(2)-Ru-S(1)	95.81(4)
N(11)-Ru-P(1)	168.51(8)	S(2)-Ru-S(1)	155.82(4)
N(21)-Ru-P(1)	96.23(9)	P(1)-Ru-P(2)	84.40(4)
N(11)-Ru-P(2)	93.55(8)	N(11)-Ru-S(2)	97.84(8)
N(21)-Ru-P(2)	171.82(8)	N(21)-Ru-S(2)	67.45(8)
N(11)-Ru-S(1)	67.33(8)	P(1)-Ru-S(2)	93.61(4)
N(21)-Ru-S(1)	92.06(8)	P(2)-Ru-S(2)	104.38(4)
P(1)-Ru-S(1)	101.58(3)	O(22)-S(2)-O(21)	119.1(5)

TABELA III.30 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do [Ru(pyS)(pySO)(dppp)]

Fórmula empírica	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ O P ₂ S ₂ Ru	
Peso Molecular	749.79	
Sistema Cristalino	Triclínico	
Grupo Espacial	P -1	
Dimensões da cela unitária	a = 8.818(5) Å	α = 83.16(2)°
	b = 10.245(4) Å	β = 81.36(3)°
	c = 20.136(3) Å	γ = 70.12(4)°
Volume	1686.7(12) Å ³	
Densidade (calculada)	1.476 Mg/m ³	
Índices R Final [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0893	
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0435, wR2 = 0.0956	

TABELA III.31 - Distâncias de ligação (Å) selecionadas para o [Ru(pyS)(pySO)(dppp)]

Ru(1)-N(1)	2.127(3)	Ru(1)-S(2)	2.3730(12)
Ru(1)-N(2)	2.142(3)	Ru(1)-S(1)	2.4507(12)
Ru(1)-P(1)	2.2771(10)	S(2)-O(1)	1.367(8)
Ru(1)-P(2)	2.2819(16)	S(2)-O(2)	1.467(9)

TABELA III.32 - Ângulos de ligação (°) selecionados para o [Ru(pyS)(pySO)(dppp)]

N(1)-Ru(1)-N(2)	85.07(11)	P(1)-Ru(1)-S(2)	89.98(4)
N(1)-Ru(1)-P(1)	172.38(8)	P(2)-Ru(1)-S(2)	96.62(5)
N(2)-Ru(1)-P(1)	92.44(9)	N(1)-Ru(1)-S(1)	66.91(8)
N(1)-Ru(1)-P(2)	93.60(8)	N(2)-Ru(1)-S(1)	90.86(9)
N(2)-Ru(1)-P(2)	163.73(8)	P(1)-Ru(1)-S(1)	105.99(4)
P(1)-Ru(1)-P(2)	90.78(5)	P(2)-Ru(1)-S(1)	103.57(5)
N(1)-Ru(1)-S(2)	95.69(8)	S(2)-Ru(1)-S(1)	153.85(4)
N(2)-Ru(1)-S(2)	67.45(9)	O(1)-S(2)-O(2)	119.1(5)

As distorções de uma geometria octaédrica ideal surgem do pequeno ângulo de “mordedura” (*bite angle*) do pyS⁻ (∠ N-Ru-S = 67 °) e do impedimento estérico do ligante bifosfínico.

Os ligantes pyS⁻ tem distâncias de ligação C-S da ordem de 1,74 e 1,76 Å, que são significativamente maiores do que à distância de dupla ligação C=S

1,62 Å, porém mais curtas do que uma ligação simples C-S de 1,81 Å, sugerindo um caráter parcial de dupla ligação no complexo, provavelmente devido ao efeito de retrodoação $\text{Ru} \rightarrow \text{S}$.

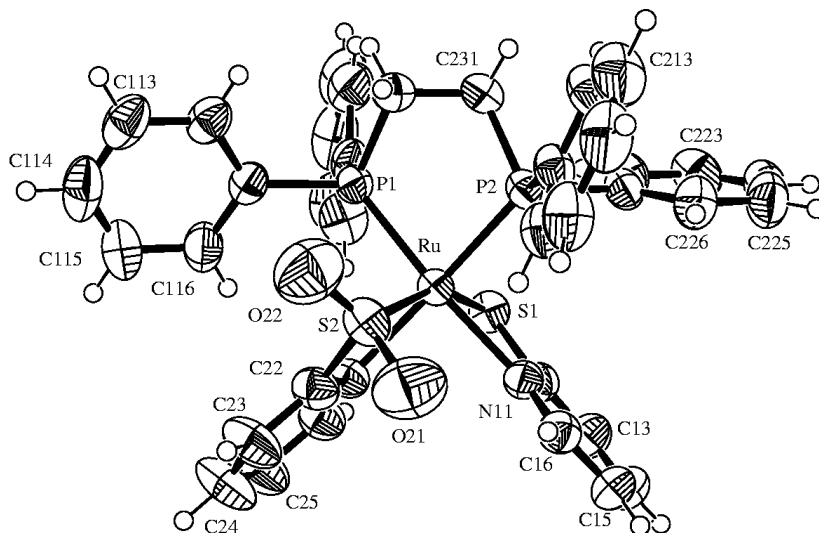


FIGURA 3.35 - Estrutura ORTEP do $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{pySO})(\text{dppe})]$. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.

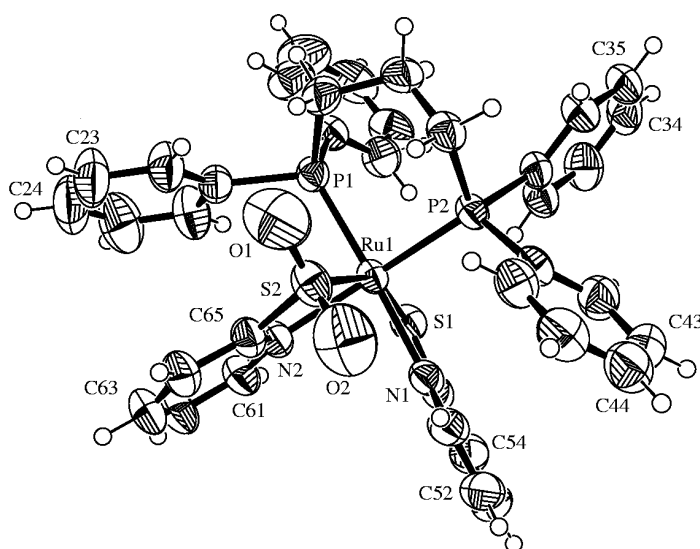


FIGURA 3.36 - Estrutura ORTEP do $[\text{Ru}(\text{pyS})(\text{pySO})(\text{dppp})]$. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.

A tabela III.33 mostra ângulos e distâncias de ligação de complexos de rutênio (II) homólogos. A maior distância de ligação Ru-P no [Ru(pyS)₂(PPh₃)₂] sugere uma maior basicidade dos ligantes bifosfínicos comparado ao PPh₃, claro que não se pode descartar a diferença entre uma monofosfina e uma bifosfina coordenadas (a formação do quelato nas bifosfinas aproxima o P do metal). Similarmente, a mais curta distância de ligação Ru-N no complexo com PPh₃ está em acordo com as superiores propriedades π receptoras dos ligantes bifosfínicos, que alongam as ligações Ru-N (diminuição da retrodoação Ru → N). Considerando ângulos de ligação, especificamente N-Ru-N e P-Ru-P, ocorrem significativas mudanças. No complexo com PPh₃, o maior ângulo P-Ru-P se deve ao impedimento estérico dos grupos fenílicos ligados aos fósforos e também a maior flexibilidade do ligante monodentado PPh₃. Mudando o comprimento da cadeia (CH₂)_n de n=2 para n=4, os ângulos de “mordedura” das bifosfinas aumentam e o comportamento contrário é observado para o ângulo N-Ru-N.

TABELA III.33 - Comprimentos (Å) e ângulos (°) de ligação médios selecionados para complexos do tipo [RuL_n(pyS)₂] (n = 1, 2)

Complexo	Ru-N	Ru-S	Ru-P	∠S-Ru-S	∠N-Ru-N	∠P-Ru-P
[Ru(pyS) ₂ (PPh ₃)] ²¹	2,124	2,436	2,326	154,7	80,9	96,8
[Ru(pyS) ₂ (dppe)] ²¹	2,134	2,421	2,248	155,0	87,5	84,1
[Ru(pyS) ₂ (pySO)(dppe)] ^a	2,144	2,408	2,278	155,82	87,4	84,40
[Ru(pyS) ₂ (c-dppen)] ^{a*}	2,134	2,424	2,257	153,83	85,3	84,40
[Ru(pyS) ₂ (dppp)] ²¹	2,131	2,421	2,277	153,9	84,5	90,7
[Ru(pyS)(pySO)(dppp)] ^a	2,135	2,412	2,280	153,85	85,07	90,78
[Ru(pyS) ₂ (dppb)] ²¹	2,143	2,422	2,276	155,6	82,3	94,3

^a este trabalho / *média das duas estruturas independentes

A oxidação de um dos átomos de enxofre coordenados ocorreu durante o processo de formação do cristal, já que a solução de cristalização não foi mantida em atmosfera inerte. Comparando-se com os cristais [Ru(pyS)₂(dppe)] e [Ru(pyS)₂(dppp)] descritos na literatura observam-se variações pouco significativas nos principais ângulos e distâncias de ligação, bem como nos parâmetros de cela. As distâncias de ligação S-O são da ordem de 1,35 e 1,48 Å, enquanto os ângulos

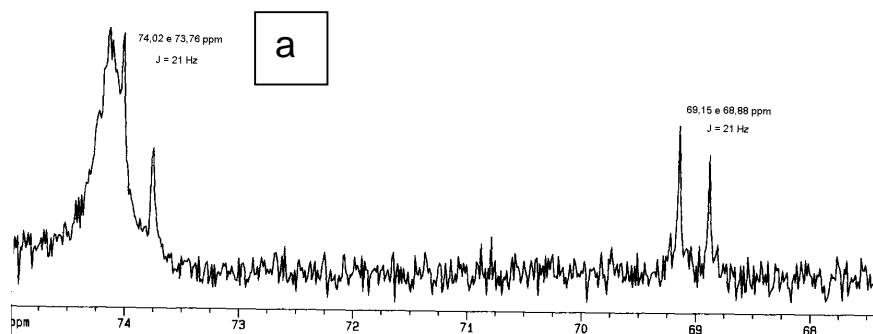
de ligação \angle Ru-S-O são aproximadamente 120 e 114 °, os ângulos \angle C-S-O estão em torno de 110 e 100 ° e os ângulos \angle O-S-O são perto de 120 °.

As distâncias de ligação Ru-S(oxidado) de 2,3730(12) e 2,396(1), respectivamente para o dppp e dppe complexos, são menores que as outras ligações Ru-S, que medem 2,4507(12) e 2,419(1).

Deve-se fazer um comentário adicional em relação ao enxofre oxidado destas estruturas. Existem dois modos de visualizar as celas unitárias: no primeiro, cada molécula de complexo apresenta um enxofre com um oxigênio e este se liga ao enxofre de outro complexo. De outro modo a cada duas moléculas uma possui o enxofre com os dois oxigênios e outra não apresenta oxigênio. Naturalmente a primeira opção é a quimicamente correta, apesar das estruturas estarem mostrando dois oxigênios por molécula do complexo. A grande diferença entre as distâncias S-O indica o comentado.

Os espectros de RMN ³¹P{¹H} destes cristais apresentam além dos singletos originais em 74 e 42 ppm, respectivamente para o dppe e dppp derivados, pares de dubletos. No dppe derivado, estes surgem em 73,8 e 69,0 ppm com ²J_{P-P} = 21 Hz enquanto no dppp os valores são 41,9 e 37,9 ppm com ²J_{P-P} = 45 Hz.

Os espectros são mostrados nas figura 3.37 abaixo.



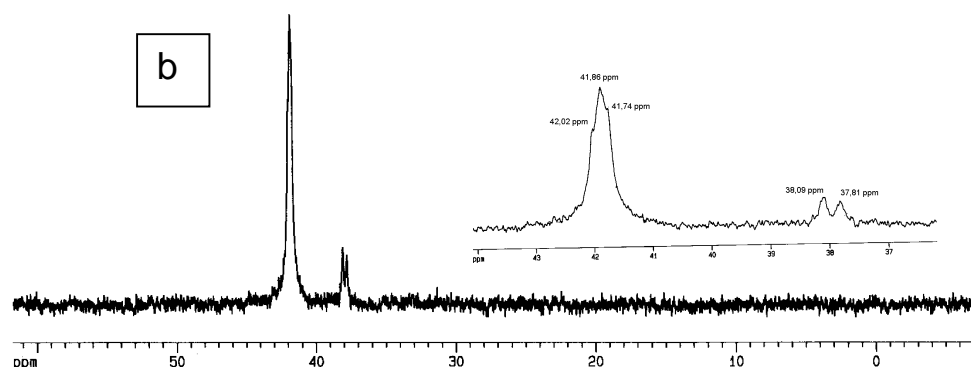


FIGURA 3.37 - Espectros de RMN ³¹P{¹H} dos cristais [Ru(pyS)(pySO)(P-P)]. a) dppe; b) dppp. No detalhe ampliação mostrando a presença de dubletos.

Nos espectros acima os sinais intensos em 41,9 (b) e 74,1 (a) ppm correspondem aos compostos do tipo [Ru(pyS)₂(P-P)], P-P = dppe e dppp. Junto a estes se encontram um dos dubletos relacionado aos fósforos do composto com enxofre oxidado, o par deste duplete ocorre levemente mais protegido por cerca de 4 a 5 ppm. Os P2 *trans* ao N da pySH com enxofre oxidado são os que se apresentam mais desprotegidos.

As diferenças de ambientes químicos dos fósforos das bifosfinas devem ser provocadas pela proximidade do oxigênio a um dos fósforos, ou seja, os fósforos perdem a equivalência por fatores estéricos.

3.3.7.2 - Estrutura cristalográfica do [Ru(pyS₂)(c-dppen)]

Do composto título, preparado pela primeira vez, foram obtidos cristais adequados para estudos por raios-X, através de recristalização em CH₂Cl₂ / éter, a temperatura ambiente. A unidade assimétrica revelou ser constituída por 2 moléculas independentes, formadas pelos mesmos átomos, mas diferenciando-se pela conformação orientacional dos anéis aromáticos das bifosfinas.

A estrutura molecular do [Ru(pyS)₂(c-dppen)] é mostrada na figura 3.38 e os parâmetros interatômicos selecionados são dados nas tabelas III.34 a III.36. A estrutura do cristal é compreendida por unidades moleculares discretas do [Ru(pyS)₂(c-dppen)], não existindo contatos intermoleculares próximos na rede.

O átomo de Ru existe em uma geometria octaédrica distorcida definida pelo ligante quelante c-dppen e dois ânions bidentados pyS⁻ tais que existe um

conjunto de doadores N₂P₂S₂. Os átomos de S ocupam posições aproximadamente *trans* entre eles e os pares de átomos de P e N são *trans* um ao outro. Distorções da geometria ideal surgem como resultado do restrito ângulo de “mordedura” de ambos os tipos de ligantes, mas em particular do ligante pyS⁻ : ∠ P-Ru-P = 84,40(3) e ∠ N-Ru-S = 67,34(7) e 67,66(7)°.

TABELA III.34 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do [Ru(pyS)₂(c-dppen)]

Fórmula empírica	C ₇₂ H ₆₀ N ₄ S ₄ P ₄ Ru ₂
Peso Molecular	1435.50
Sistema Cristalino	Triclínico
Grupo Espacial	P -1
Dimensões da cela unitária	$a = 11.5080(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 91.063(1)^\circ$ $b = 12.2020(2) \text{ \AA}$ $\beta = 91.275(1)^\circ$ $c = 23.1460(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 92.407(1)^\circ$
Volume	3245.89(7) Å ³
Densidade (calculada)	1.469 Mg/m ³
Índices R Final [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.1055
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0690, wR2 = 0.1393

TABELA III.35 - Distâncias de ligação (Å) selecionadas para o [Ru(pyS)₂(c-dppen)]

Ru(1)-N(12)	2.126(2)	Ru(2)-N(22)	2.127(3)
Ru(1)-N(11)	2.129(3)	Ru(2)-N(21)	2.155(3)
Ru(1)-P(11)	2.2563(8)	Ru(2)-P(22)	2.2514(9)
Ru(1)-P(12)	2.2594(9)	Ru(2)-P(21)	2.2597(9)
Ru(1)-S(11)	2.4287(9)	Ru(2)-S(21)	2.4013(9)
Ru(1)-S(12)	2.4304(9)	Ru(2)-S(22)	2.4371(9)

TABELA III.36 - Ângulos de ligação (°) selecionados para o [Ru(pyS)₂(c-dppen)]

N(12)-Ru(1)-N(11)	85.3(1)	N(22)-Ru(2)-N(21)	85.3(1)
N(12)-Ru(1)-P(11)	171.46(7)	N(22)-Ru(2)-P(22)	97.40(8)
N(11)-Ru(1)-P(11)	97.67(7)	N(21)-Ru(2)-P(22)	166.15(7)
N(12)-Ru(1)-P(12)	93.92(7)	N(22)-Ru(2)-P(21)	173.35(8)
N(11)-Ru(1)-P(12)	172.95(8)	N(21)-Ru(2)-P(21)	94.15(7)

P(11)-Ru(1)-P(12)	84.06(3)	P(22)-Ru(2)-P(21)	84.73(3)
N(12)-Ru(1)-S(11)	94.28(7)	N(22)-Ru(2)-S(21)	90.53(8)
N(11)-Ru(1)-S(11)	67.03(9)	N(21)-Ru(2)-S(21)	67.65(7)
P(11)-Ru(1)-S(11)	94.25(3)	P(22)-Ru(2)-S(21)	98.67(3)
P(12)-Ru(1)-S(11)	106.08(4)	P(21)-Ru(2)-S(21)	95.39(3)
N(12)-Ru(1)-S(12)	67.51(7)	N(22)-Ru(2)-S(22)	67.81(8)
N(11)-Ru(1)-S(12)	92.55(9)	N(21)-Ru(2)-S(22)	94.29(7)
P(11)-Ru(1)-S(12)	104.28(3)	P(22)-Ru(2)-S(22)	99.30(3)
P(12)-Ru(1)-S(12)	93.64(3)	P(21)-Ru(2)-S(22)	105.66(3)
S(11)-Ru(1)-S(12)	154.26(3)	S(21)-Ru(2)-S(22)	153.39(4)

Dentro do ligante pyS no [Ru(pyS)₂(c-dppen)] as distâncias de ligação C-S de 1,737(3) e 1,747(3) Å são essencialmente as mesmas dos análogos da literatura. Alguma deslocalização de densidade eletrônica π dentro dos anéis heterocíclicos é indicada pelo maior grau de ligação múltipla nas ligações N-C e C-C, evidenciado pelo encurtamento destas distâncias comparadas com seus valores médios em compostos semelhantes ⁽⁸⁷⁾.

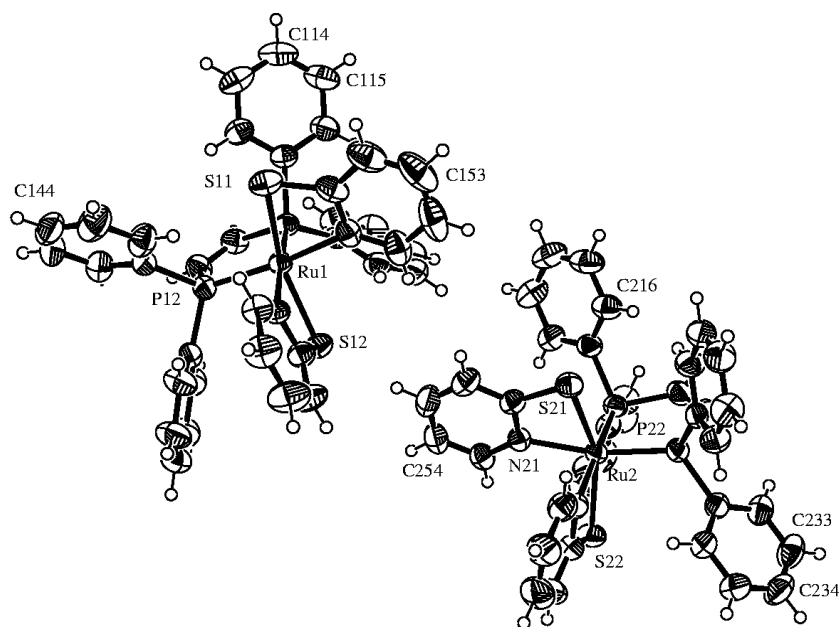


FIGURA 3.38 - Estrutura ORTEP do [Ru(pyS)₂(c-dppen)] mostrando duas moléculas independentes. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.

3.3.7.3 - Comparações cristalográficas entre o [RuCl₃(NO)(c-dppen)] e o derivado [Ru(pyS₂)(c-dppen)]

Algumas considerações podem ser feitas com relação a distâncias e ângulos de ligação envolvendo a unidade P-Ru-P nestes complexos, já que o ligante bifosfínico é o único remanescente do precursor no tiolato derivado.

A distância média Ru-P para o nitrosilo complexo é 2,34 Å enquanto para o tiolato é 2,25 Å, fato justificado pela alteração de cloretos por nitrogênios piridínicos como átomos *trans* aos fósforos. Os cloretos sendo melhores doadores de densidade eletrônica que os nitrogênios diminuem a necessidade de doação dos fósforos, refletindo na maior distância Ru-P dos nitrosilos. Compensando a menor distância Ru-P nos tiolatos, a distância média das ligações P-C são ligeiramente mais longas do que nos nitrosilos, conforme indicado pelos valores: 1,823 *versus* 1,804 e 1,839 *versus* 1,816, respectivamente P-C(alcano) e P-C(anel).

Passando-se a interpretar os ângulos de ligação envolvidos encontra-se que os ângulos médios ∠Ru-P-C(alcano) e ∠Ru-P-C(anel) são um pouco maiores no tiolato complexo, respectivamente 109,7 e 106,5 e 120,3 e 116,9°. Como reflexo do aumento anterior, os ângulos ∠C(anel)-P-C(anel) e ∠C(anel)-P-C(alcano) são menores no tiolato complexo, respectivamente 100,5 e 105,4 e 101,5 e 105,0°. Acredita-se que as alterações de ângulos citadas anteriormente se devam a presença dos anéis piridínicos dos ligantes pyS⁻ que interagem de maneira repulsiva com os anéis da bifosfina causando alterações dos ângulos da maneira citada. Este efeito também deve estar envolvido na sensível desproteção dos átomos de fósforo observada no RMN ³¹P{¹H}.

3.3.7.4 - Comparações cristalográficas entre os derivados [Ru(pyS₂)(c-dppen)], [Ru(pyS)(pySO)(dppe)] e [Ru(pyS)(pySO)(dppp)]

Entre os três tiolatos derivados observam-se variações significativas somente nas distâncias e ângulos de ligação envolvendo a unidade bifosfina-metal. Neste item descrevem-se brevemente algumas destas variações.

As variações são decorrentes das diferenças na cadeia alifática entre os átomos de fósforo. Observa-se que a distância de ligação média Ru-P é maior nos complexos com dppp e dppe, cerca de 2,280 em relação aos 2,257 Å no c-

dppen, reflexo da maior capacidade de deslocalização eletrônica desta última. Variações mais significativas são encontradas nos ângulos \angle N-Ru-P (*trans*), \angle N-Ru-P e \angle P-Ru-P. Os dois primeiros ângulos citados são maiores no complexo com c-dppen, enquanto o último é maior para o dppp complexo, o dppe derivado apresenta valores intermediários. O afastamento dos fósforos com o aumento da cadeia carbônica justificam estas observações.

Os ângulos e distâncias de ligação dentro dos ligantes dppe, c-dppen e dppp são similares aos relatados para complexos fosfínicos. Os ângulos Ru-P-C(ipso) e Ru-P-C(alcano) apresentam alguma variação, entretanto não são grandes e são esperadas tendo em vista as diferenças na cadeia carbônica entre os fósforos, por exemplo, para o \angle Ru-P-C(alcano) no dppp fica em torno de 114° e no dppe e c-dppen é da ordem de 109°. A média das distâncias de ligação P-C(ipso) e P-C(alcano) são praticamente idênticas para os três compostos, cerca de 1,83 a 1,85 Å.

É interessante notar a distância de ligação média dos carbonos ponte entre os fósforos, no dppp e dppe complexos são da ordem de 1,52 Å enquanto no c-dppen é 1,319 Å. Os valores são consistentes com ligações simples C-C no primeiro caso e dupla ligação no segundo, como esperado para as fosfinas utilizadas.

3.3.7.5 - Relações entre deslocamento químico do fósforo e estruturas cristalográficas

É descrito na literatura que o deslocamento químico de fósforo possui dependência inversa da distância Ru-P⁽⁸⁸⁾. Assim, por exemplo, encontrou-se o gráfico abaixo para complexos de Ru (II) contendo dppb⁽⁸⁸⁾.

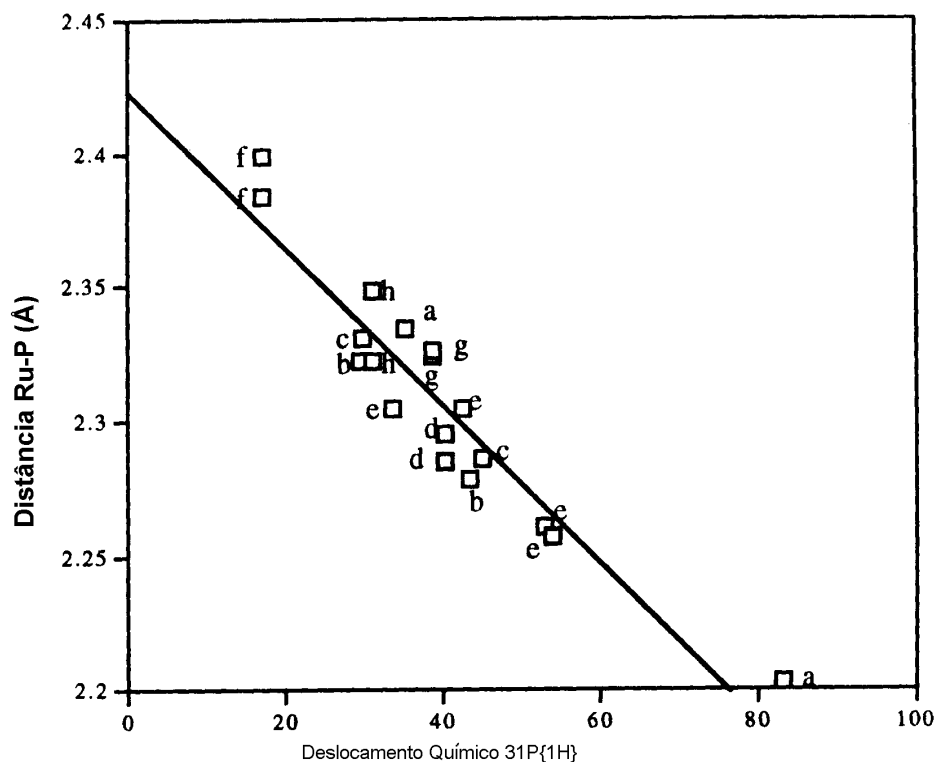


FIGURA 3.39 - Gráfico de comprimento de ligação Ru-P *versus* deslocamento químico $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para complexos de Ru (II) contendo dppb. a) $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, b) *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{phen})]$, c) *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$, d) *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$, e) $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{dmsso})]$, f) $[\text{RuCl}_2(\text{nbd})(\text{dppb})]$, g) $[\text{Ru}(\text{dppb})(\text{MeCN})_4][\text{PF}_6]_2$, h) $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{C}_7\text{D}_8)][\text{PF}_6]$

Então, fazendo uma analogia com os resultados ora apresentados, pode-se imaginar o encurtamento desta ligação nos complexos $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$ em relação aos $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$. De fato isto é observado, com as distâncias médias sendo 2,276⁽²¹⁾ e 2,41 Å, respectivamente, para P-P = dppb. Também é interessante verificar se estes valores concordam com o gráfico apresentado. Os deslocamentos químicos para o $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppb})]$ é 49,1 e do $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ é 22,8 ppm. Buscando no gráfico a distância Ru-P correspondente a 49,1 ppm encontra-se um valor de aproximadamente 2,28 Å e para 22,8 ppm a distância esperada é 2,36 Å. Comparando-se com os valores experimentais o primeiro é coincidente enquanto o segundo é menor do que o encontrado. Pode-se entender esta diferença pela presença do ligante NO que retirando densidade eletrônica do rutênio diminui a retrodoação para os átomos de fósforo alongando a ligação Ru-P.

Considerando somente as propriedades eletrônicas dos ligantes envolvidos (P, Cl e N piridínico) o encurtamento da ligação Ru-P não seria esperado

uma vez que o ligante Cl possui características apenas π doadoras enquanto o N além de σ doador apresenta-se como π receptor (concorrendo com os P pela densidade eletrônica do Ru), assim com os P *trans* a Cl deveria ocorrer um encurtamento da distância Ru-P e o contrário disso quando *trans* ao N. Percebe-se então que a fosfina compensa a diminuição de densidade eletrônica sobre o Ru doando mais via σ para este (já que a fosfina é melhor doadora que a piridina). Este fato encurta a distância Ru-P e neste ponto os fatores estéricos parecem estar envolvidos. Os anéis aromáticos não acompanham o fósforo em direção ao centro metálico, conseqüentemente as distâncias P-C são aumentadas e os ângulos C-P-C diminuídos. A alteração dos ângulos entre os substituintes e o fósforo é fator importante para o deslocamento químico do mesmo. O efeito estérico (repulsão) ainda deve justificar a distância Ru-N ser maior quando *trans* ao P do que quando *trans* ao NO.

Considerando os complexos com diferentes bifosfinas pode-se fazer semelhante relação, mas deve-se utilizar a diferença entre os deslocamentos químicos da fosfina complexada e da fosfina livre ($\Delta\delta^{31}\text{P} = \delta_{\text{coordenada}} - \delta_{\text{livre}}$). Assim, para os complexos *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)] e [Ru(pyS)₂(P-P)], têm-se o seguinte gráfico:

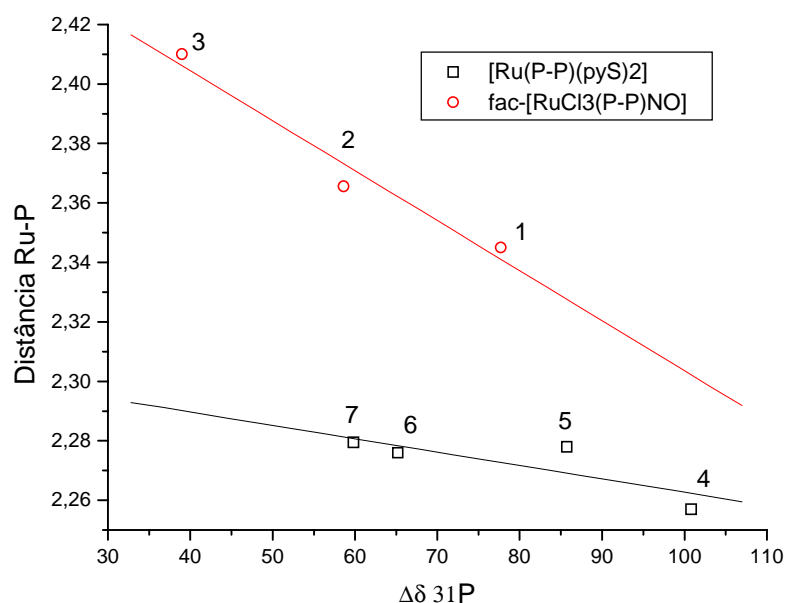


FIGURA 3.40 - Gráfico de comprimento da ligação Ru-P versus $\Delta\delta^{31}\text{P} = \delta_{\text{coordenada}} - \delta_{\text{livre}}$ para os complexos *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], P-P = c-dppen (1), dppe (2) e dppb (3), e [Ru(pyS)₂(P-P)], P-P = c-dppen (4), dppe (5), dppb (5) e dppp (6).

No gráfico anterior se observa uma razoável linearidade para ambos os tipos de compostos. Como notado anteriormente, os complexos nitrosilos apresentam a distância Ru-P consideravelmente maior e existe a relação inversa entre deslocamento químico do fósforo e a distância Ru-P. Foi necessário descartar um ponto para os *fac*-[RuCl₃(NO)(P-P)], já que o dppm derivado apresenta um $\Delta\delta$ ³¹P abaixo do esperado para a distância Ru-P observada, mas considerando os efeitos de proteção adicionais para anéis de quatro membros entende-se a diferença.

3.4 - CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS - [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-P-PO)]PF₆

3.4.1 - Espectroscopia IV

Os espectros IV destes derivados são interessantes na medida que devem apresentar bandas características tanto dos precursores [RuCl₃(NO)(P-P)] quanto dos derivados [Ru(pyS)₂(P-P)]. Para o composto com a dppm são apresentados dois espectros: um do sólido obtido na forma de cristal e que teve sua estrutura determinada como [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]Cl e outro do composto obtido com o ânion PF₆ de contra-íon. O primeiro foi obtido com a amostra muito diluída de tal maneira que algumas bandas não se definem, estas são melhores observadas no segundo espectro.

Abaixo, nas figuras 3.41 e 3.42, são apresentados os espectros e a tabela III.37 resume as frequências e atribuições das principais bandas.

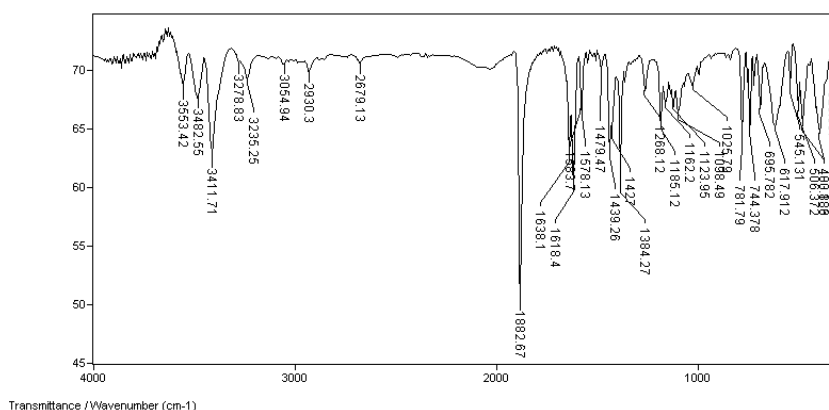
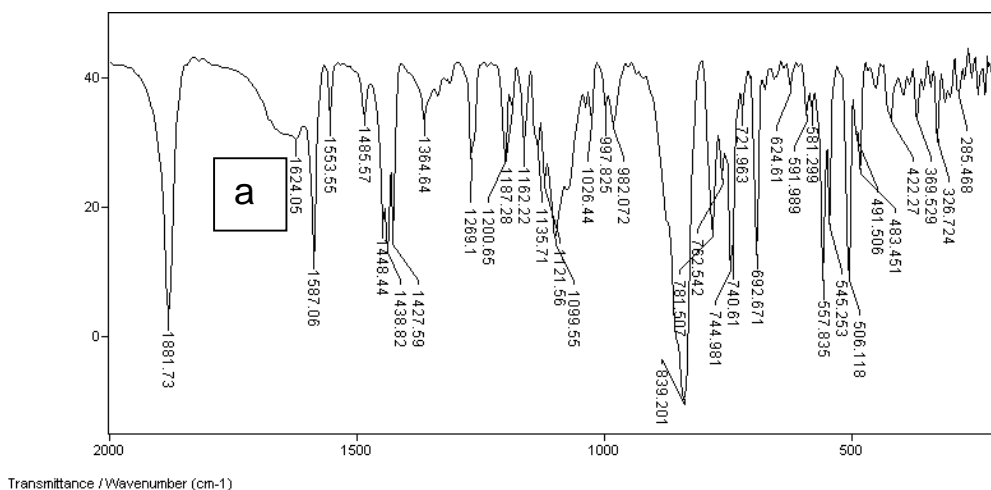


FIGURA 3.41 - Espectro IV do cristal [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]Cl.



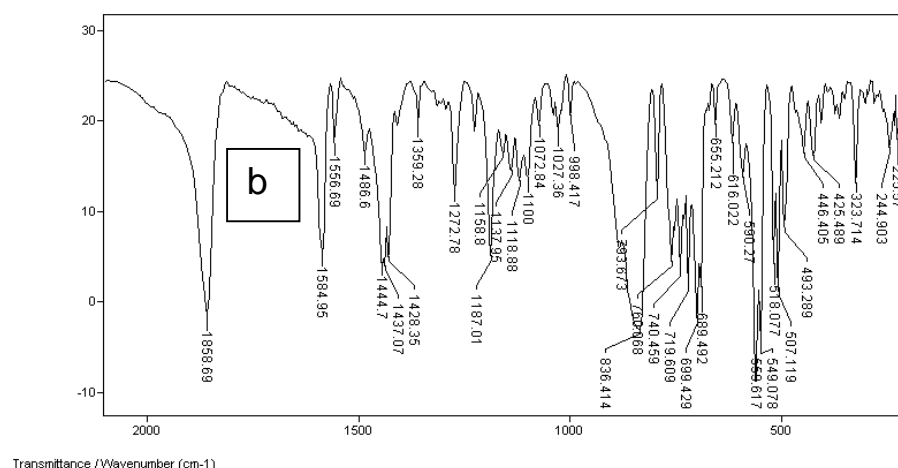


FIGURA 3.42 - Espectro IV do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]PF₆ (a) e [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆ (b).

TABELA III.37 - Freqüências (cm⁻¹) correspondentes às principais bandas e atribuições para os espectros IV dos complexos [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-P-PO)]⁺

Atribuição (intensidade)	Complexo			Ref.
	dppm (cristal)	dppm	dppb	
vCH (φ) (f)	3132; 3095; 3062; 3054;	3111; 3090; 3064;	3105; 3058; 3018;	47,48
	3032; 3006	3057; 3028; 3012;	3012	
v _{as} CH ₂ (f)	2931	2959	2931; 2904	47,48
v _s CH ₂ (f)	2875; 2834	2918; 2904	2890; 2869; 2829	47,48
vNO (F)	1883	1882	1858	1, 42
vC=N (m)	1584; 1578	1587	1590; 1585	48
vC-C (φ) (f)	1480; 1439	1554; 1486; 1449;	1557; 1487; 1445;	43,44
		1439	1437	
vC-C (py) (F)	1428	1428	1429	48
βC-H(φ) (m)	1187; 1162;	1187; 1162;	1187; 1158;	43,44
vP-C(φ) (m)	1100	1100	1100	43,44
vP=O (f)	1185	1200	1187	48,67
vC-S (f)	1140	1141; 1136	1144; 1139	21,48
vPF ₆ (F)	---	839; 741; 557	836; 738; 559	42
δCH ₂	783	783	795	43,44
γCH (φ)	762; 744	763; 745	759; 740	43,44
vP-C _{alif} (m)	724	721	719	39,44
γanel (m)	696	692	700; 690	43,44
vRu-NO (f)	---	592	596	42
δP-C(φ) (m)	545; 508	506; 482	549; 518; 507; 492	43,44
vRu-N (f)	---	422	425	42
vRu-S (f)	---	368	365	42

Numa comparação geral entre os espectros IV dos dois derivados observam-se muitas semelhanças na intensidade e valores de frequência das bandas. Fazendo-se uma análise mais detalhada pode-se destacar as bandas correspondentes aos modos vibracionais das bifosfinas ocorrendo nas mesmas regiões que nos precursores, algumas delas desdobradas devido aos diferentes fósforos das bifosfinas. Bastante nítida é a presença de duas bandas na região de 1440 cm⁻¹ atribuídas ao νC-C(φ). Outra banda adicional corresponde ao νP=O surgindo como uma banda de média intensidade na região de 1190 cm⁻¹ (41,67). O detalhamento das bandas das bifosfinas foi apresentado anteriormente.

O ligante pySH apresenta banda característica na região de 1580 cm⁻¹ atribuída ao νC=N. Especificamente para os compostos aqui discutidos esta banda aparece ligeiramente alargada sendo possível perceber a presença de duas bandas. A presença de diferentes ligantes *trans* ao nitrogênio piridínico justifica esta observação.

Outras bandas características são observadas em 1428 e 1135 cm⁻¹ correspondendo ao νC-C(py) e νC-S, respectivamente.

A banda mais característica destes espectros é a de forte intensidade ocorrendo em 1882 e 1858 cm⁻¹, respectivamente para o dppm e dppb complexos. Como nos precursores estas banda é atribuída ao νNO. É de interesse analisar a diferença de frequência entre estes dois compostos e também com relação aos seus precursores, já que comportamento oposto é observado (no dppb a banda desloca para menor energia enquanto no dppm ocorre o contrário). Tais diferenças podem ser justificados por efeitos estéricos do anel aromático da bifosfina sobre o NO.

Outras bandas esperadas para estes compostos envolvem o νRu-N (NO), νRu-N(py) e νRu-S. Fazendo-se uma análise comparativa com os espectros precursores e os [Ru(pyS)₂(P-P)] e utilizando-se a literatura (42) atribui-se tais bandas em torno de 590, 420 e 370 cm⁻¹, respectivamente.

A presença do PF₆ é evidenciada pela banda intensa ao redor de 840 cm⁻¹, além de bandas em 740 e 560 cm⁻¹ (42).

O espectro do cristal [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]Cl mostrado na figura 3.39 apresenta bandas na região de 3500 e 1630 cm⁻¹, estas são características de νOH e δOH de H₂O, respectivamente. A presença de água co-cristalizada foi observada na resolução da estrutura cristalina e justifica a presença destas bandas.

3.4.2 - Espectroscopia UV/vis

Os complexos derivados dos precursores com dppm e dppb apresentam a interessante característica de possuírem tanto o ligante nitrosilo quanto o ligante piridínico. Assim seus espectros nas regiões do ultravioleta e do visível devem apresentar características dos precursores [RuCl₃(NO)(P-P)] e também dos derivados [Ru(pyS)₂(P-P)]. Baseou-se a atribuição das transições nos espectros destes complexos.

As bandas dos compostos [Ru(pyS)₂(NO)(η^1 -P-PO)]PF₆ são mais definidas do que a dos outros complexos aqui estudados. São observados duas bandas e um ombro na região do ultravioleta e uma banda larga no visível. A única diferença entre os dois análogos é a definição de uma banda em 247 nm no dppb derivado, o restante dos espectros apresentam bandas com praticamente a mesma energia e valores de absorvidade molar.

As bandas em alta energia como anteriormente atribuído correspondem a transições intraligante ($\pi \rightarrow \pi^*$). Tanto o ligante pySH quanto o bifosfínico apresentam bandas com ϵ elevado ($> 20000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) nesta região. No caso do dppb complexo estas bandas ocorreram com uma certa separação de energia e foi possível observar as duas transições no espectro diferentemente do encontrado para o dppm onde provavelmente as bandas ocorrem sobrepostas.

O ombro observado em 282 nm para ambos os compostos é atribuído a uma transição de TCML dos orbitais *d* de simetria adequada do rutênio para os orbitais π antiligantes do NO. Tal ombro foi também observado nos precursores [RuCl₃(NO)(P-P)].

Na região de 320 nm uma banda com relativamente alto valor de ϵ é observado ($7000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Esta é a mesma observada na série [Ru(pyS)₂(P-P)] e é atribuída a uma transição intraligante do ligante pySH ($\pi \rightarrow \pi^*$ (C-S)), aqui também deslocada para maior energia quando comparada com o ligante livre.

No visível uma banda alargada, mas bem definida, é observada em 420 nm. Esta tem sido observada em todos os complexos aqui estudados e é atribuída a transições de campo ligante (d-d). Para estes dois complexos esta banda ocorre em região um pouco mais energética por cerca de 20-30 nm.

A tabela III.38 resume os valores das bandas observadas nos espectros, os valores do coeficiente de absorvidade molar e a atribuição das mesmas. A figura 3.43 mostra os espectros dos compostos.

TABELA III.38 - Resultados obtidos dos espectros UV/Vis para os compostos [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-P-PO)]PF₆

Complexo	λ_{\max} (nm)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	Transição
[Ru(pyS) ₂ (NO)(η ¹ -dppmO)]PF ₆	264	47200	$\pi \rightarrow \pi^*$
	282	26250	$d_{Ru} \rightarrow \pi^* NO$
	321	7500	$\pi \rightarrow \pi^* (C-S)$
	424	535	d-d
	247	49368	$\pi \rightarrow \pi^*$
[Ru(pyS) ₂ (NO)(η ¹ -dppbO)]PF ₆	260	48762	$\pi \rightarrow \pi^*$
	282	28225	$d_{Ru} \rightarrow \pi^* NO$
	323	7110	$\pi \rightarrow \pi^* (C-S)$
	424	560	d-d

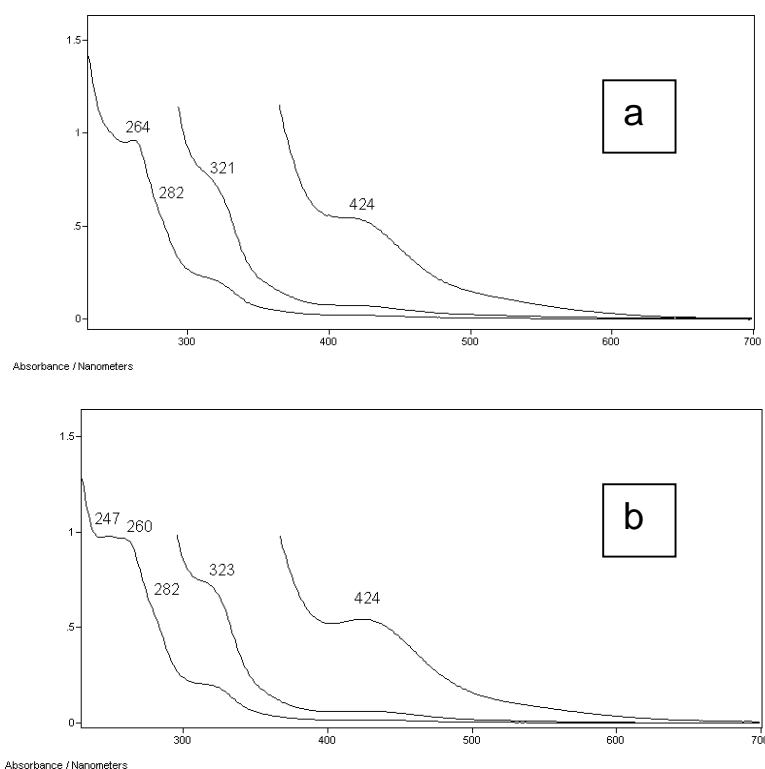


FIGURA 3.43 - Espectros de absorção nas regiões do ultravioleta e visível dos complexos [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-P-PO)]PF₆. Solvente: CH₂Cl₂. Caminho óptico: 1 cm. Concentração: 1,0 x 10⁻³, 1,0 x 10⁻⁴ e 2,0 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹. a) dppm e b) dppb.

3.4.3 - Espectroscopia de RMN ³¹P{¹H}

A técnica de RMN ³¹P{¹H} para estes derivados apresentou resultados interessantes e que permitem alguma discussão sobre os efeitos envolvidos no deslocamento químico dos átomos de fósforo. A diferença marcante entre os compostos aqui discutidos e seus precursores [RuCl₃(NO)(P-P)] e os complexos da série [Ru(pyS)₂(P-P)] é a presença da bifosfina coordenada por apenas um dos fósforos. Tal fato deixa os fósforos magneticamente não equivalentes gerando os espectros mostrados na figura 3.45. Na tabela III.39 são apresentados os valores de deslocamento químico dos complexos, de seus precursores, das bifosfinas mono e dioxidadas. Abaixo é mostrada a geometria simplificada do dppb derivado para melhor entendimento da não equivalência dos fósforos.

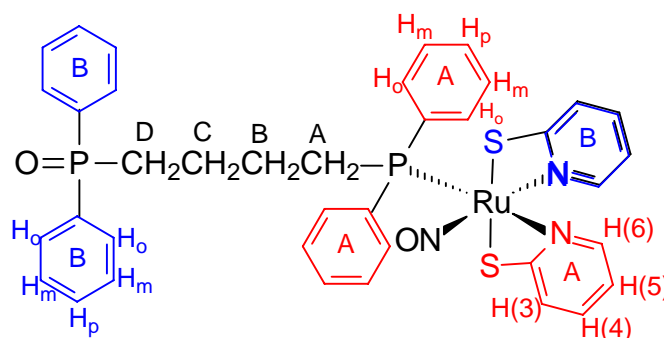


FIGURA 3.44 - Geometria simplificada do cátion complexo [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]⁺ com os hidrogênios identificados.

TABELA III.39 - Alguns valores de deslocamentos químicos de ³¹P{¹H} de compostos com dppm e dppb

Composto	δ (ppm)
[Ru(pyS) ₂ (NO)(η ¹ -dppmO)]PF ₆	24,5 (d) J = 4,3 Hz ; 31,5 (d) J = 3,8Hz
[RuCl ₃ (NO)(dppm)]	-15,3
dppm mono-oxidada	-27,7 (d) J = 47,6 Hz ; 28,1 (d) J = 49,6 Hz
dppm di-oxidada	24,0
[Ru(pyS) ₂ (NO)(η ¹ -dppbO)]PF ₆	31,4 ; 35,9
fac-[RuCl ₃ (NO)(dppb)]	22,8
[Ru(pyS) ₂ (dppb)]	49,1
dppb mono-oxidada	-16,2 ; 31,3
dppb di-oxidada	32,3

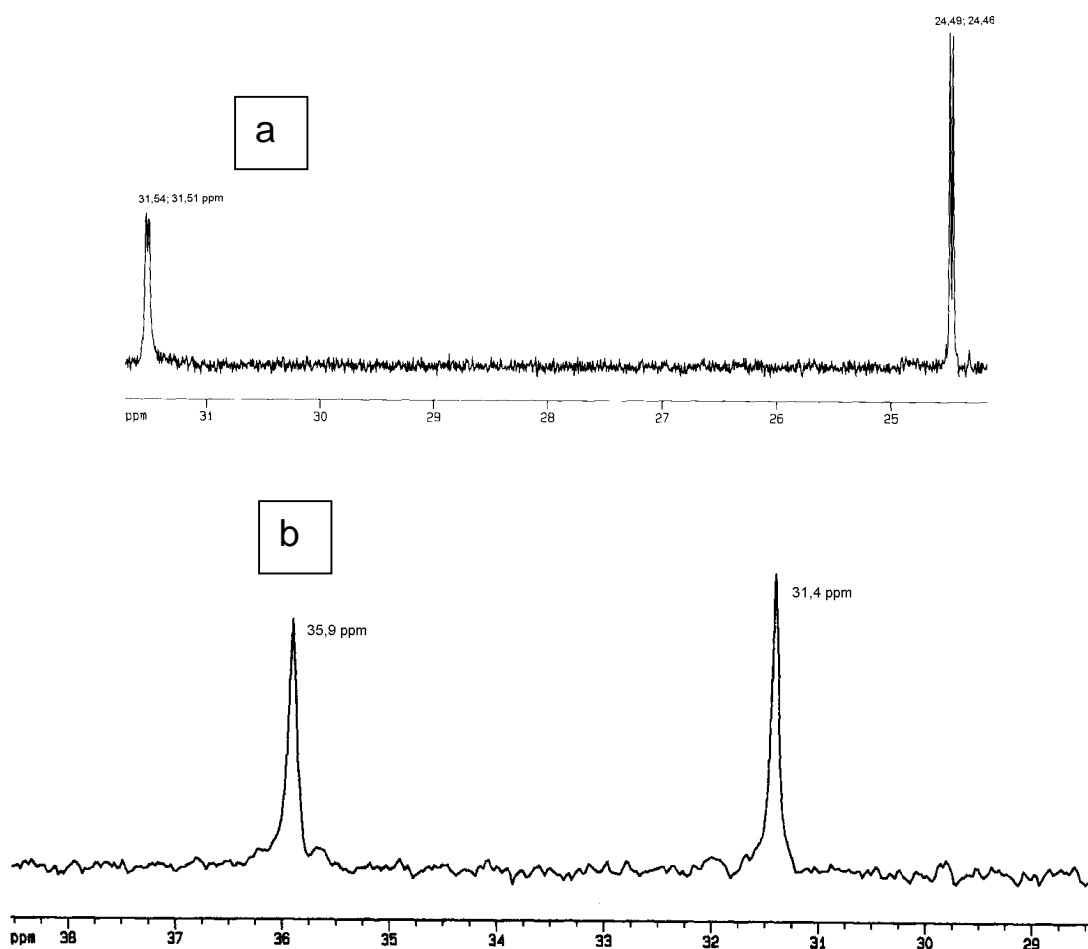


FIGURA 3.45 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos compostos $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppmO})]\text{PF}_6$ (a) e $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppbO})]\text{PF}_6$ (b).

A presença de dois sinais é consistente com as estruturas obtidas por difração de raios-X, na medida que os fósforos encontram-se em ambientes químicos diferentes. Para o derivado com dppm são observados dois dubletos em 24,5 e 31,5 ppm (tabela III.39) devido ao acoplamento a duas ligações entre os diferentes fósforos. O valor da constante de acoplamento, cerca de 4 Hz, é baixo quando comparado ao encontrado para bifosfinas queladas com fósforos magneticamente não equivalentes. Esta diferença demonstra a importante participação dos orbitais d do metal no acoplamento P-P⁽⁸⁵⁾.

Já o composto com dppb apresenta dois sinais singletos em 31,4 e 35,9 ppm. A presença de quatro grupos metílenos entre os fósforos justifica o não acoplamento destes.

Para ambos os casos o sinal mais protegido é atribuído ao fósforo oxidado, tal fato é embasado ao se tomar os valores de deslocamento químico das bifosfinas dppm e dppb livre dioxidadas 24,0 e 32,3 ppm, ou seja, muito próximos dos sinais encontrados para os complexos. O sinal mais desprotegido é, naturalmente, atribuído ao fósforo coordenado. Comparando-se com os precursores nota-se um deslocamento para campo baixo indicando a importância do fator quelato para a proteção dos fósforos nas bifosfinas. Maior diferença é encontrada entre o precursor [RuCl₃NO(dppm)], -15,3 ppm, e o seu derivado com a dppm mono-coordenada, 31,5 ppm, já que este ligante apresenta efeitos adicionais de proteção quando na forma bidentada, conforme descrito na literatura ⁽⁶¹⁾.

3.4.4 - Espectroscopia de RMN ¹H

Os espectros de RMN ¹H dos complexos [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-P-PO)]PF₆ apresentam algumas peculiaridades em relação aos da série [Ru(pyS)₂(P-P)] e mesmo ao precursor *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)]. Numa análise superficial os espectros são mais complicados que os anteriormente apresentados.

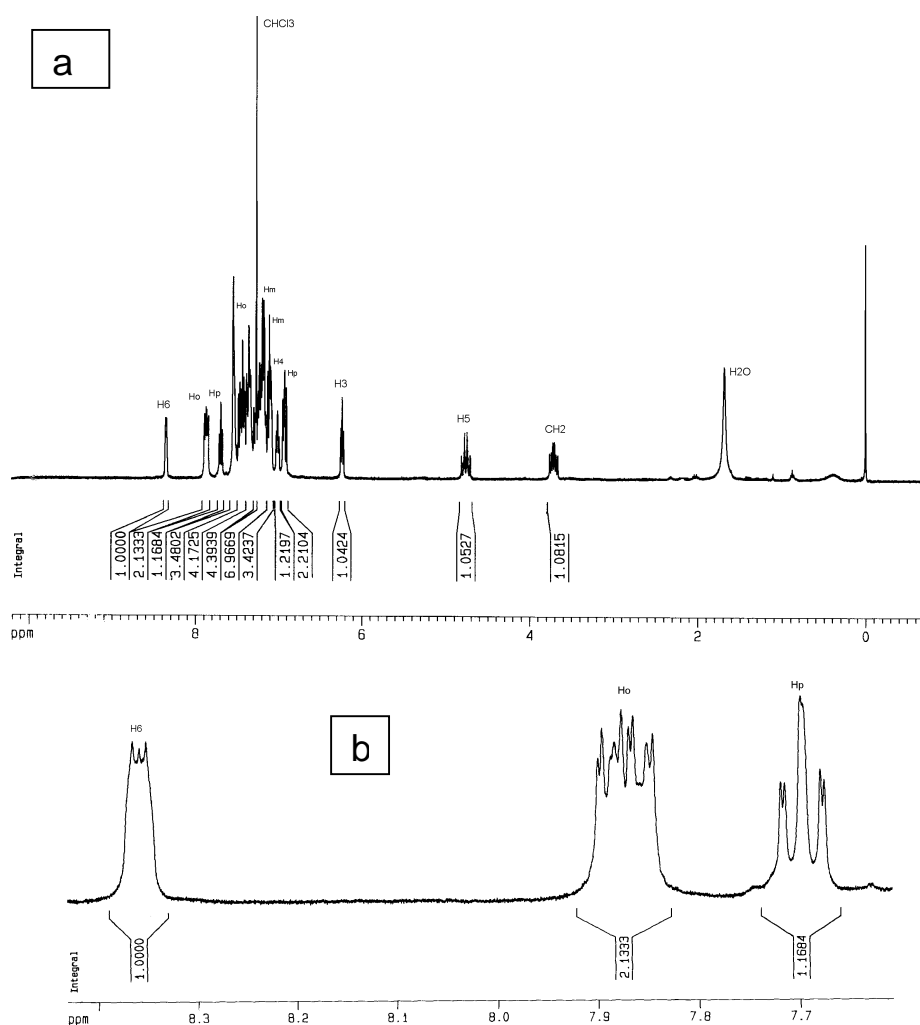
Atribuíram-se os sinais comparativamente aos espectros do ligante pySH livre e aos compostos da série [Ru(pyS)₂(P-P)]. Os valores da integração dos sinais contribuíram significativamente para estas atribuições.

As diferenças nestes espectros em relação aos anteriores são entendidas considerando a perda da equivalência dos hidrogênios das bifosfinas, ou seja, estas se tornam assimétricas pela labilização de um dos fósforos e os hidrogênios da pySH também perdem a equivalência já que os efeitos eletrônicos dos ligantes *trans* ao nitrogênio piridínico são diferentes. Devem também ser considerados os efeitos envolvidos na perda do quelato e a presença do ligante nitrosilo dominando as propriedades de retrodoação dos compostos.

A figura 3.44 anteriormente mostrada apresenta a geometria simplificada para o composto com dppb com os hidrogênios identificados com os códigos das tabelas III.40 e III.41 que contém os valores de deslocamento químico e atribuições dos mesmos. Os espectros são apresentados nas figuras III.43 e III.44 a seguir.

TABELA III.40 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios para o [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]PF₆

Hidrogênio	δ (ppm)	Acoplamentos (Hz)	Hidrogênio	δ (ppm)	Acoplamentos (Hz)
CH ₂	3,71 <i>dois t</i>	² J _{H-P} = 15	p-H (B)	6,93 <i>m</i>	---
o-H (A)	7,87 <i>ddd</i>	³ J _{H-P} = 26 ; J _{H-H} = 8 e 2,4	H (3)	6,23 <i>dois t</i>	² J _{H-H} = 6
m-H (A)	7,70 <i>dd</i>	J _{H-H} = 8 e 1,5	H (4)	7,01 <i>m</i>	² J _{H-H} = 6
p-H (A)	7,13 <i>m</i>	---	H (5)	4,76 <i>dois t</i>	² J _{H-H} = 15
o-H (B)	7,39 <i>dm</i>	³ J _{H-P} = 30	H (6)	8,36 <i>m</i>	---
m-H (B)	7,20 <i>m</i>	---			



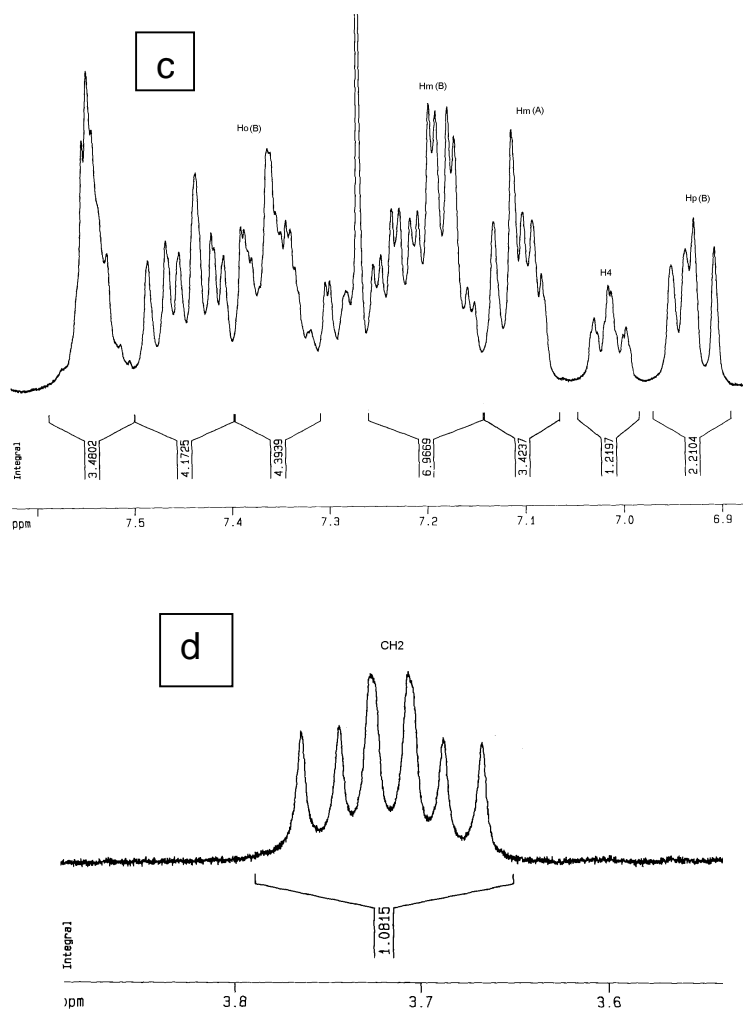


FIGURA 3.46 - Espectro de RMN ¹H do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]PF₆. a) espectro inteiro. b) região de 7,6 a 8,4 ppm. c) região de 6,0 a 7,6 ppm. c) região de 3,6 a 3,8 ppm.

TABELA III.41 - Deslocamentos químicos dos hidrogênios para o [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆

Hidrogênio	δ (ppm)	Acoplamentos (Hz)	Hidrogênio	δ (ppm)	Acoplamentos (Hz)
CH ₂ (A)	2,44 <i>dm</i>	² J _{H-P} = 15	m-H (B)	7,37 <i>m</i>	---
CH ₂ (D)	2,83 <i>dm</i>	² J _{H-P} = 12	p-H (B)	7,03 <i>d</i>	J _{H-H} = 8,4
CH ₂ (B) e (C)	2,24 <i>dm</i>	---	H (3)	6,74 <i>dt</i>	J _{H-H} = 8,3 e J _{H-H} = 1,0
o-H (A)	7,70 <i>dm</i>	³ J _{H-P} = 20	H (4)	6,99 <i>ddt</i>	J _{H-H} = 6,5 e J _{H-H} = 1,3
m-H (A)	7,48 <i>dm</i>	---	H (5)	6,42 <i>ddd</i>	J _{H-H} = 6,6 e J _{H-H} = 1,2
p-H (A)	7,64 <i>m</i>	---	H (6)	8,36 <i>m</i>	---
o-H (B)	7,40 <i>m</i>	---	---	---	---

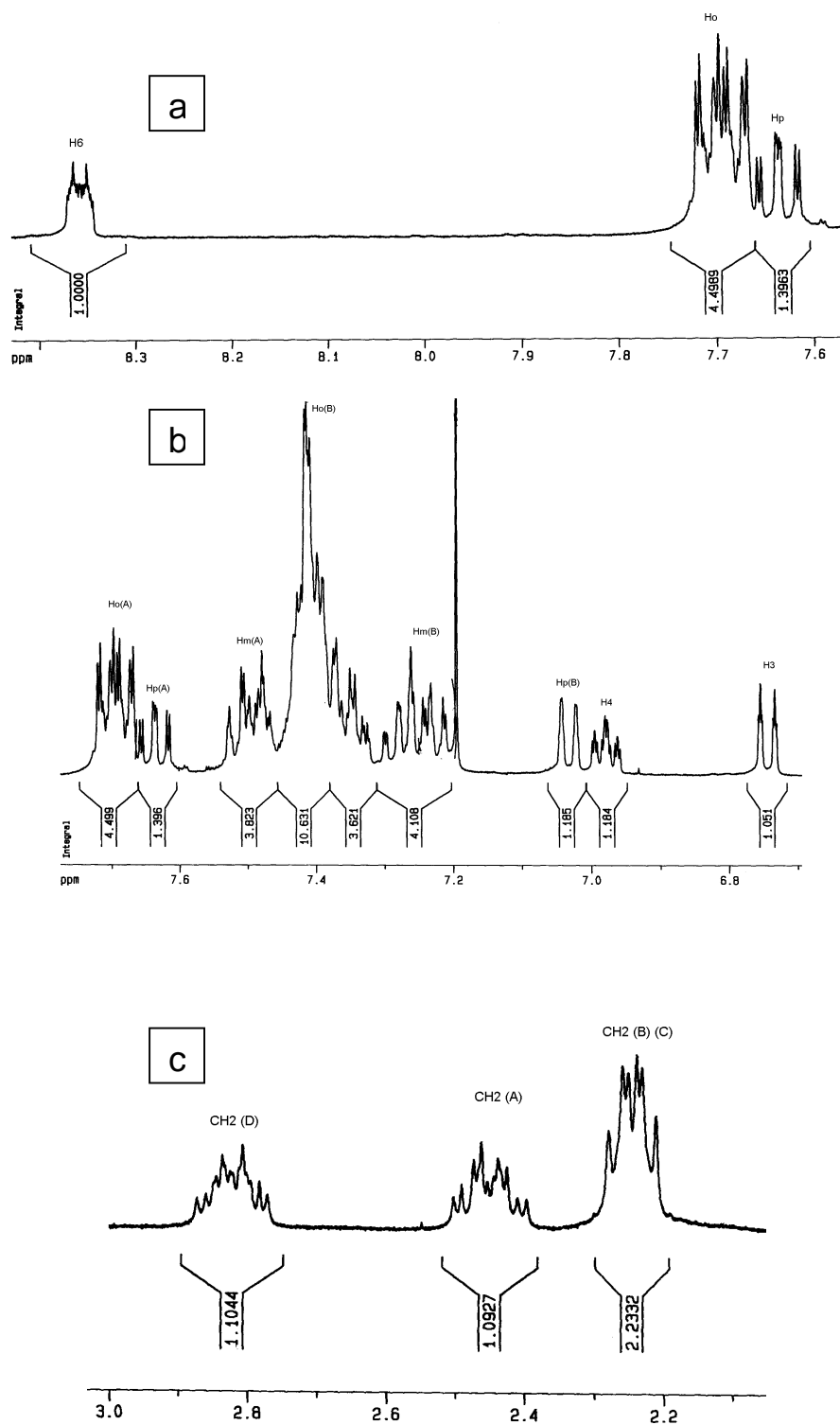


FIGURA 3.47 - Espectro de RMN ¹H do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆. a) região de 7,6 a 8,4 ppm. b) região de 5,9 a 7,6 ppm. c) região de 2,2 a 3,0 ppm.

Para facilitar a discussão e entendimento dos resultados também é interessante separar os hidrogênios em três tipos: os alifáticos ponte entre os fósforos, aqueles dos anéis aromáticos das bifosfinas e os dos derivados piridínicos.

Iniciando-se a análise dos espectros temos na região de campo alto os hidrogênios dos grupos metilenos ponte entre os fósforos. Estes ocorrem com alta multiplicidade devido aos acoplamentos com os fósforos. Especificamente para o dppm complexo é observado um sinal com seis linhas centrado em 3,71 ppm, indicativo de que os dois hidrogênios não são equivalentes. Se fosse este o caso seria observado um duplo dubleto. Então tal sinal pode ser entendido como dois tripletos que coalesceram. Já no derivado com dppb estes hidrogênios surgem como três conjuntos de sinais. Os H posicionados no meio da cadeia aparecem como um duplo multipletos em região de campo alto. Aqueles próximos aos fósforos também aparecem como duplos multipletos separados por cerca de 0,4 ppm. O sinal mais desprotegido corresponde aos hidrogênios próximos ao fósforo oxidado.

Passando-se para os hidrogênios dos anéis fenílicos das bifosfinas temos como característica geral sinais melhores definidos que na série [Ru(pyS)₂(P-P)] e ocupando um intervalo de 1,0 ppm de deslocamento químico *versus* apenas 0,3 ppm da série citada. Estes fatos são esperados já que os anéis devem ser equivalentes dois a dois já que ocupam ambientes químicos diferentes. Também se espera que a perda do quelato elimine a possibilidade de acoplamento com ambos os fósforos, contribuindo para a melhor visualização dos sinais.

Seriam esperados três conjuntos de sinais para cada par de anéis, e de fato é o que se encontra considerando os duplos multipletos como um conjunto.

O problema que surge com relação a estes sinais são os valores de integrais indicando um excesso destes hidrogênios em relação aos alifáticos. Talvez esta característica esteja associada aos diferentes estados de oxidação dos fósforos, P(III) e P(V), e sua influência nas constantes de acoplamento H-P. Esta idéia é apenas especulativa e um experimento de RMN ¹H{³¹P} ajudaria a entender os sinais mas infelizmente não foi possível realizá-los. Apesar dos valores de integral anormais acreditamos na pureza dos compostos na medida que todos os outros experimentos são consistentes com as formulações propostas.

Desta maneira, os conjuntos de sinais em campo baixo são atribuídos aos hidrogênios ligados ao fósforo coordenado ao rutênio. Já na região mais próximo de 7,0 ppm são encontrados os três conjuntos de sinais dos anéis do

fósforo oxidado. Um completo assinalamento da multiplicidade e constantes de acoplamento não pôde ser feito devido a complexidade dos sinais.

Finalmente, se tem os oito hidrogênios piridínicos. Observa-se que os sinais apresentam maior multiplicidade do que na série [Ru(pyS)₂(P-P)]. Na verdade ocorrem sobreposições dos sinais dos hidrogênios que ocupam a mesma posição e que são levemente diferentes uns dos outros.

Entre os dois complexos os sinais surgem em aproximadamente mesmo deslocamento químico e com multiplicidade semelhante. A maior diferença ocorre no H5 que surge como dois tripletos coalescidos centrados em 4,75 ppm no dppm derivado enquanto no dppb este sinal aparece em 6,42 ppm.

Os H6 vizinhos aos nitrogênios que se coordenam apresentam-se bastante desprotegidos em relação ao ligante livre (cerca de 0,8 ppm) e também aos derivados [Ru(pyS)₂(P-P)] por 0,3 ppm, possivelmente pela presença do NO. Outra característica desse sinal é a maior multiplicidade, indicando a não equivalência dos hidrogênios entre os dois grupos piridínicos coordenados. O H4 é o próximo em ordem de desproteção sendo o sinal com mais alta multiplicidade, ou seja, dois duplos tripletos coalescidos. No caso do dppm os sinais são menos definidos e caem junto dos hidrogênios das fosfinas, ainda assim é possível identificá-lo. O H3, aquele mais próximo do enxofre, caracteriza-se pela menor multiplicidade em relação aos H4 e H5 aparecendo como dois tripletos no dppb e coalescidos no dppm.

3.4.5 - Espectroscopia de RMN ¹³C{¹H}

A obtenção e interpretação destes espectros para os compostos [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-P-PO)]PF₆ são dificultadas, em relação aos da série [Ru(pyS)₂(P-P)] devido a não equivalência dos carbonos das bifosfinas bem como das pySH. Este fato diminui a intensidade relativa dos sinais (menos grupos absorvendo em mesmo deslocamento químico) obrigando a utilização de grandes quantidades de amostra e aumento dos tempos de aquisição e mesmo assim os sinais dos carbonos quaternários são difíceis de observar. A atribuição dos carbonos dos anéis aromáticos das bifosfinas é bastante dificultada já que a região em torno de 130 ppm apresenta-se congestionada.

A figura 3.48 abaixo apresenta a geometria simplificada para estes compostos identificado-se os carbonos com os códigos das tabelas III.42 e III.43 que contém os valores de deslocamento químico e atribuições dos mesmos.

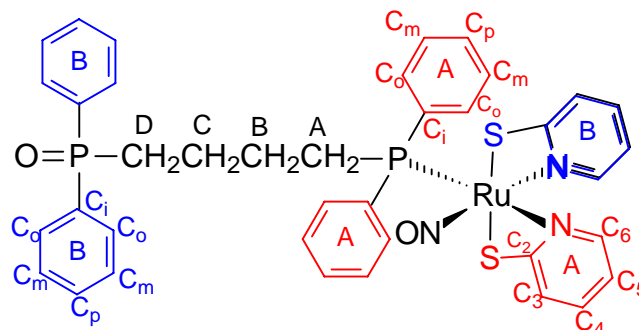


FIGURA 3.48 - Geometria simplificada do cátion complexo [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]⁺ com os carbonos identificados.

TABELA III.42 - Deslocamentos químicos dos carbonos do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]PF₆

Carbono	δ (ppm)	Acoplamentos (Hz)	Carbono	δ (ppm)
CH ₂ (A)	26,7 <i>dd</i>	¹ J _{P-C} = 26	C2* (A)	173,4
C _i * (A)	125,6 <i>d</i>	¹ J _{P-C} = 52	C2* (B)	179,2
C _o (A)	132,4 <i>d</i>	¹ J _{P-C} = 15	C6 (A)	143,2
C _m (A)	128,8 <i>m</i>	----	C6 (B)	145,5
C _p (A)	128,7 <i>dois s</i>	---	C4 (A)	139,2
C _i * (B)	133,7 <i>d</i>	² J _{P-C} = 64	C4 (B)	140,1
C _o (B)	133,6 <i>d</i>	² J _{P-C} = 11	C5 (A)	127,3
C _m (B)	130,4 <i>m</i>	---	C5 (B)	127,6
C _p (B)	131,6 <i>dois s</i>	---	C3 (A)	119,1
---	----	---	C3 (B)	119,9

* carbonos quaternários

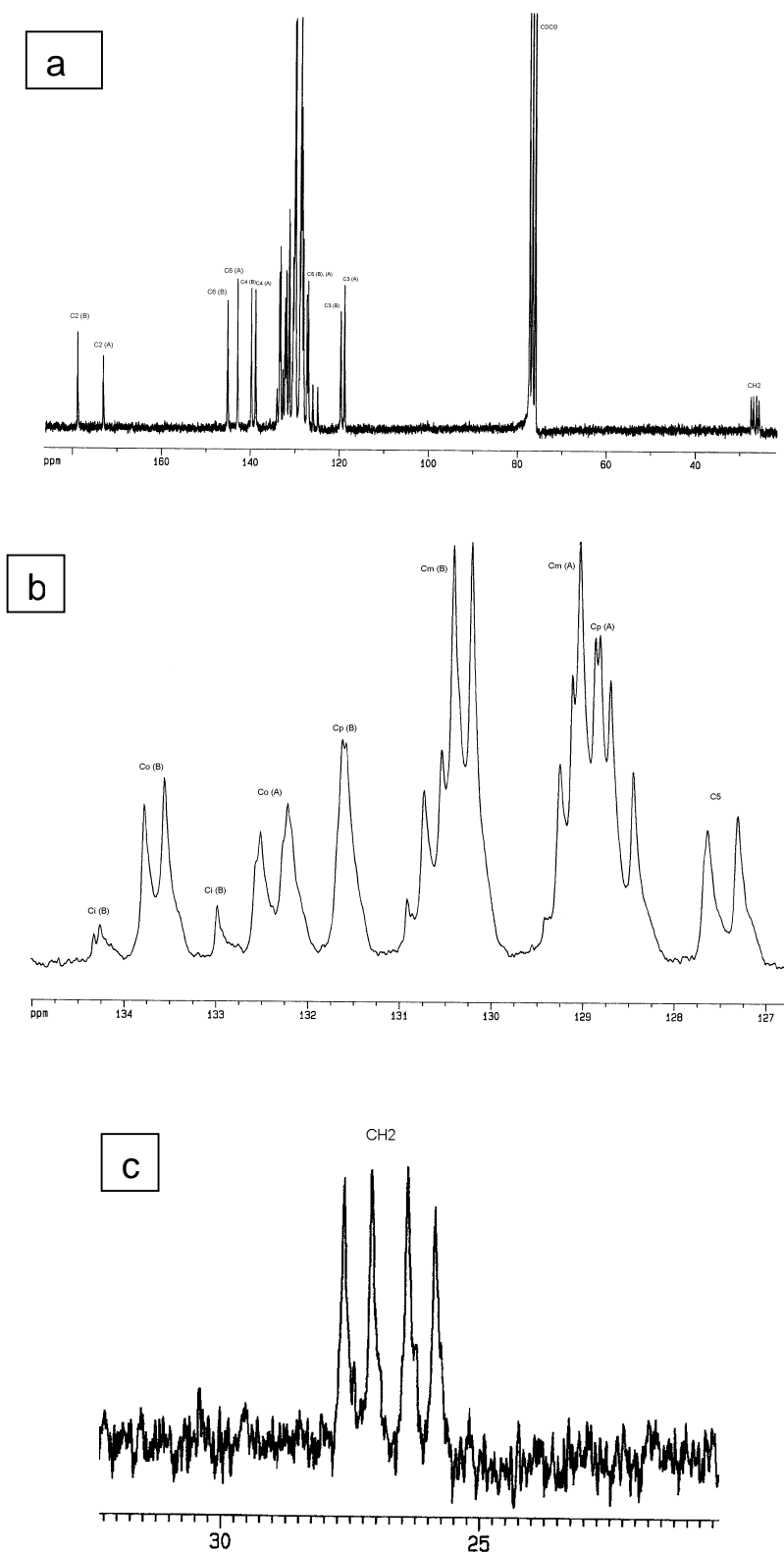
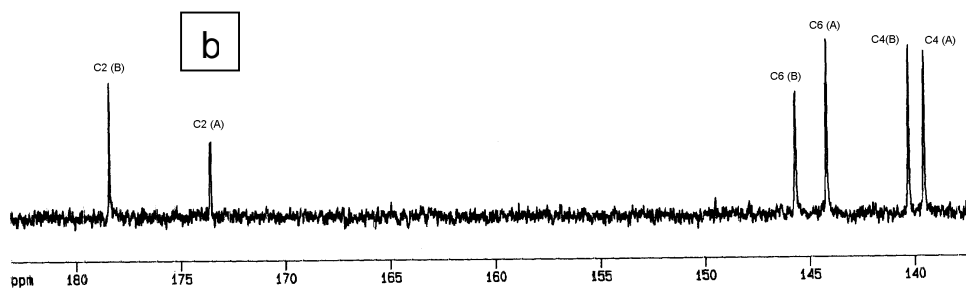
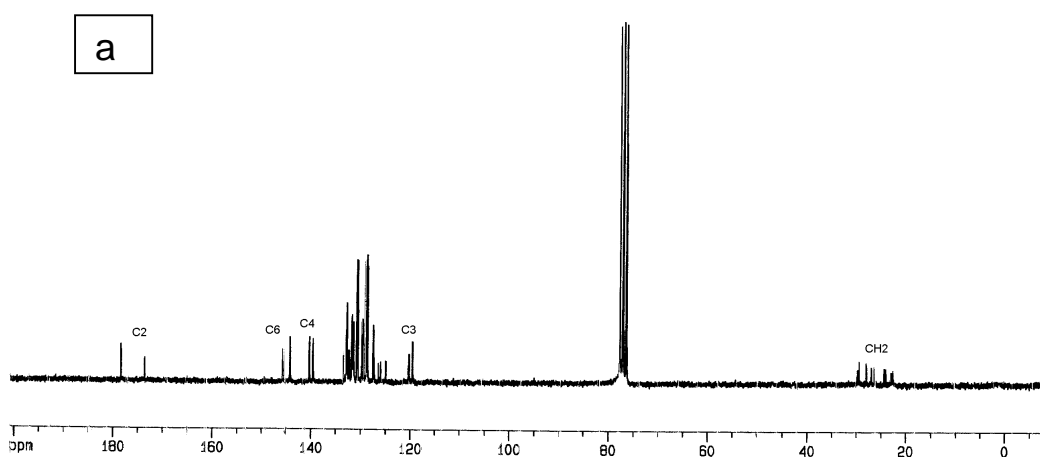


FIGURA 3.49 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppmO})]\text{PF}_6$. a) espectro inteiro. b) região de 127 a 135 ppm. c) região de 25 a 30 ppm.

TABELA III.43 - Deslocamentos químicos dos carbonos do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆

Carbono	δ (ppm)	Acoplamentos (Hz)	Carbono	δ (ppm)
CH ₂ (A)	26,5 <i>d</i>	¹ J _{P-C} = 33	C2* (A)	173,6
CH ₂ (B)	22,7 <i>dd</i>	² J _{P-C} = 17 e ³ J _{P-C} = 4	C2* (B)	178,4
CH ₂ (C)	24,2 <i>d</i>	² J _{P-C} = 14	C6 (A)	144,2
CH ₂ (D)	28,5 <i>d</i>	¹ J _{P-C} = 72	C6 (B)	145,7
C _i * (A)	125,7 <i>d</i>	¹ J _{P-C} = 74	C4 (A)	139,6
C _o (A)	131,5 <i>d</i>	² J _{P-C} = 9	C4 (B)	140,3
C _m (A)	128,8 <i>d</i>	³ J _{P-C} = 12	C5 (A)	127,4
C _p (A)	129,5 <i>d</i>	⁴ J _{P-C} = 2	C5 (B)	127,5
C _i * (B)	133,4 <i>d</i>	¹ J _{P-C} = 57	C3 (A)	119,5
C _o (B)	132,8 <i>d</i>	² J _{P-C} = 10	C3 (B)	120,2
C _m (B)	130,7 <i>d</i>	³ J _{P-C} = 10	---	---
C _p (B)	129,8 <i>d</i>	⁴ J _{P-C} = 2	---	---

* carbonos quaternários



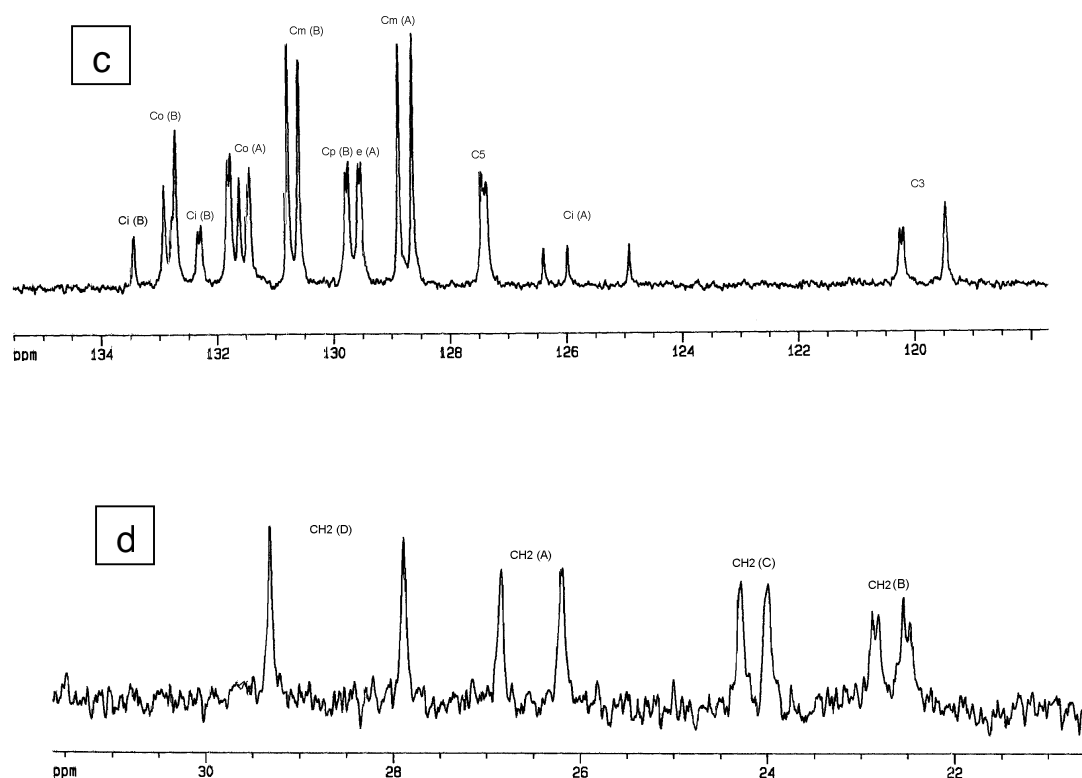


FIGURA 3.50 - Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-dppbO})]\text{PF}_6$. a) espectro inteiro. b) região de 140 a 180 ppm. c) região de 119 a 134 ppm. d) região de 22 a 30 ppm.

Para facilitar a discussão dos espectros é útil separar os carbonos em três conjuntos, a saber: os alifáticos ponte entre os fósforos, os dos anéis aromáticos das bifosfinas e os das pySH.

Na região de campo alto surgem os carbonos do primeiro conjunto. Caracterizam-se pela baixa intensidade e alta multiplicidade, ambas características devido ao acoplamento com os núcleos de fósforo. No dppm complexo o grupo metileno surge como um duplo dubleto já que os fósforos não são equivalentes e, portanto, existem duas constantes de acoplamento $^{13}\text{C}\text{-}^{31}\text{P}$. Para o dppb derivado os quatro grupos metileno são observados como quatro conjuntos de sinais no RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. O dubleto mais desprotegido corresponde ao carbono vizinho ao fósforo oxidado enquanto o dubleto seguinte vem do carbono ligado ao fósforo coordenado. Já os carbonos do meio da cadeia têm a possibilidade de acoplarem com ambos os fósforos (a duas e três ligações), mas somente o CH₂ (B) é visto como duplo-dubleto.

Já na região característica de carbonos de anel aromático são encontrados os dos anéis das bifosfinas. Observam-se sinais singletos e dubletos nesta região. Os C_i são facilmente identificados pela baixa intensidade que possuem, mas a multiplicidade pode ser maior do que os duplos-dubletos observados, já que alguns sinais podem ter sido encobertos.

A análise dos sinais dos carbonos piridínicos é facilitada por aparecerem em regiões deslocadas em relação aos anéis fenílicos. A característica marcante destes sinais é que são dois sinais para cada carbono piridínico, mostrando claramente a não equivalência dos anéis piridínicos coordenados. A ordem de proteção é a mesma observada para a série [Ru(P-P)(pyS)₂], com o C2 ocupando a posição mais desprotegida por estar diretamente ligado ao enxofre. Segue-se o C6 vizinho ao nitrogênio e o C4. Os sinais para o C3 e C5, em região mais protegida são mais difíceis de atribuir, mas considerando os complexos anteriores sugere-se que o primeiro seja o sinal mais desprotegido dos espectros e o C5 aquele mais próximo aos carbonos dos anéis fenílicos. É interessante discutir a qual pySH correspondem os carbonos mais desprotegidos. Assim, considerando as propriedades eletrônicas dos ligantes *trans* as piridinas sugere-se que aquela *trans* ao NO apresente os carbonos mais desprotegidos. Naturalmente a diferença é maior para os carbonos C2 e C6 que estão mais próximos aos átomos coordenantes.

3.4.6 - Estudo Eletroquímico

Os dois complexos contendo os ligantes nitrosilo e pySH foram estudados por voltametria cíclica, sendo os resultados a seguir apresentados. Comparando-se com os nitrosilos precursores [RuCl₃(NO)(P-P)] observa-se comportamento distinto, justificado pelas grandes alterações na esfera de coordenação do rutênio. Apesar das diferenças os processos eletroquímicos observados ocorrem em orbitais possuindo grande caráter π* (NO) para ambos os tipos de complexos ⁽⁵¹⁾.

Os voltamogramas são caracterizados por um processo reversível na região de -400 mV, sendo atribuído ao processo eletroquímico $[Ru^{II}NO^+] + e^- \rightarrow [Ru^{II}NO]$.

Alguns comentários sobre eletroquímica de nitrosilos {MNO}⁶ foram apresentados anteriormente no item 3.2.5.1. A figura 3.50 abaixo mostra os voltamogramas.

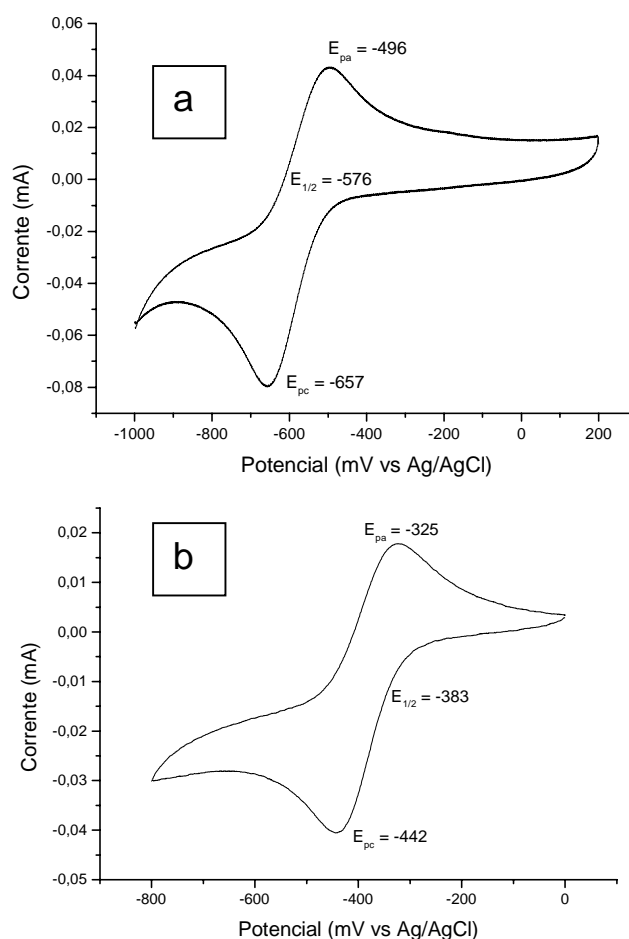


FIGURA 3.51 - Voltamogramas cíclicos dos complexos [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-P-PO)]PF₆. Velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹; Concentração: 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹; Solvente: CH₂Cl₂ (0,1 mol.L⁻¹ PTBA); a) dppm; b) dppb .

É descrito na literatura que o potencial reversível associado ao NO⁺ está relacionado com o estiramento do NO no espectro IV. Assim, aumento do potencial de meia onda está associado ao mais alto ν_{NO} , na medida que a diminuição da extensão retrodoação diminui a densidade eletrônica levando ao aumento da força oxidante⁽⁵¹⁾.

Entre os dois análogos em questão a diferença de cerca de 200 mV não pode ser relacionada com a diferença no estiramento do NO, já que o composto com potencial mais catódico é o que apresenta a banda em maior frequência.

É de interesse comparar estes derivados com os precursores nos quais não são observados potenciais reversíveis para o grupo NO⁺ coordenado. Naturalmente os compostos apresentam muitas diferenças na esfera de coordenação, mas se tomarmos os valores de νNO veremos que existem poucas diferenças entre os dois conjuntos de complexos. A diferença fundamental entre os compostos se refere aos tipos de ligantes coordenados. Para a série [RuCl₃(NO)(P-P)] os ligantes são todos saturados enquanto que a presença de dois grupos pySH nos derivados estabilizam o complexo nitrosilo reduzido. A presença de uma carga positiva nos derivados em relação aos precursores neutros também deve afetar a disponibilidade de densidade eletrônica dπ sobre o NO⁽⁴⁴⁾.

3.4.7 - Estruturas Cristalográficas

Durante a tentativa de preparação do composto da série [Ru(pyS)₂(P-P)] com a bifosfina dpmm, a partir do nitrosilo [RuCl₃(NO)(dpmm)] obtiveram-se cristais vermelhos adequados para estudos por raios-X do composto título. Posteriormente percebeu-se que este composto era o produto principal da reação e otimizou-se a síntese conforme descrito na parte experimental.

A resolução da estrutura mostrou-se bastante interessante na medida em que possuía ligantes comuns aos precursores [RuCl₃(NO)(P-P)] e aos derivados [Ru(pyS)₂(P-P)]. Diferentemente do observado para os compostos com dppe, c-dppen e dpmp um dos fósforos foi labilizado e oxidado e o NO permaneceu coordenado, resultando no complexo [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dpmmO)]Cl. A estrutura obtida confirmou os resultados das demais técnicas espectroscópicas nos quais existiam dúvidas quanto à obtenção de composto puro, principalmente o RMN de ³¹P{¹H}.

Posteriormente observou-se que a mesma reação envolvendo o precursor [RuCl₃(NO)(dppb)] levava a um complexo análogo do qual também foram obtidos cristais adequados para estudos por difração de raios-X.

Estas estruturas serão apresentadas e discutidas a seguir.

3.4.7.1 - Estrutura cristalográfica do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dpmmO)]Cl

O composto cristalizou no sistema cristalino tetragonal ocupando o grupo espacial P4₁2₁2. A presença de um cloro como contra-íon confirma o caráter

catiônico do complexo justificado pelas três cargas positivas da unidade {Ru^{II}-NO⁺} e das duas cargas negativas dos ligantes pyS⁻. Também foi observado que o composto cristalizou com ½ molécula de água por molécula do complexo.

O centro metálico é caracterizado pela geometria octaédrica distorcida definida pelos ânions bidentados pyS⁻, o ligante NO na forma nitrosônio e um átomo de fósforo. Os átomos de S ocupam posição aproximadamente *trans* um ao outro (\angle S-Ru-S = 156,45(9)°) e os átomos de N estão *trans* a diferentes átomos, ou seja, fósforo e nitrogênio do ligante NO. Distorções da geometria ideal surgem devido ao restrito ângulo de “mordedura” do pyS⁻, cerca de 67,9(2) e 68,18(19)°.

As tabelas III.44 a III.46 resumem os principais dados cristalográficos deste complexo.

TABELA III.44 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]Cl

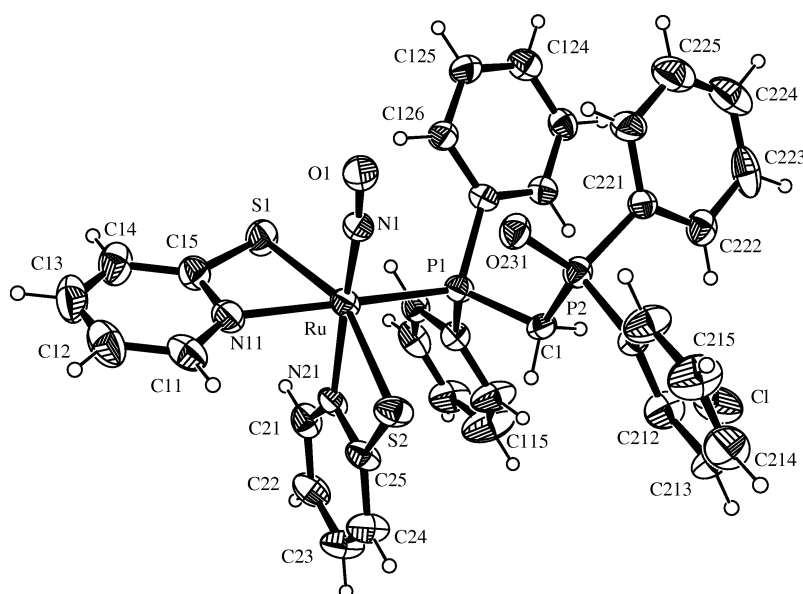
Fórmula empírica	[C ₃₅ H ₃₀ N ₃ O ₂ P ₂ S ₂ Ru]. Cl. ½H ₂ O
Peso Molecular	814.22
Sistema Cristalino	Tetragonal
Grupo Espacial	P4 ₁ 2 ₁ 2
Dimensões da cela unitária	$a = 10.9470(4) \text{ \AA}$ $b = 10.9470(4) \text{ \AA}$ $c = 60.647(2) \text{ \AA}$
Volume	7267.7(5) Å ³
Densidade (calculada)	1.488 Mg/m ³
Índices R Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1112
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.1159, wR2 = 0.1661

TABELA III.45 - Distâncias de ligação selecionados para o [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]Cl

Ru-N(1)	1.737(8)	P(2)-O(231)	1.496(6)
Ru-N(21)	2.080(7)	P(1)-C(121)	1.817(8)
Ru-N(11)	2.142(7)	P(1)-C(1)	1.820(8)
Ru-P(1)	2.381(2)	P(1)-C(111)	1.822(9)
Ru-S(1)	2.404(2)	P(2)-C(211)	1.799(8)
Ru-S(2)	2.405(2)	P(2)-C(221)	1.802(9)
O(1)-N(1)	1.147(8)	P(2)-C(1)	1.810(9)

TABELA III.46 - Ângulos de ligação selecionados para o [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]Cl

N(1)-Ru-N(21)	169.7(3)	N(21)-Ru-S(1)	93.6(2)
N(1)-Ru-N(11)	91.2(3)	N(11)-Ru-S(1)	67.9(2)
N(21)-Ru-N(11)	86.9(3)	P(1)-Ru-S(1)	102.23(8)
N(1)-Ru-P(1)	96.4(2)	N(1)-Ru-S(2)	102.0(2)
N(21)-Ru-P(1)	87.2(2)	N(21)-Ru-S(2)	68.18(19)
N(11)-Ru-P(1)	168.1(2)	N(11)-Ru-S(2)	95.3(2)
N(1)-Ru-S(1)	95.0(2)	P(1)-Ru-S(2)	92.01(8)
O(1)-N(1)-Ru	174.2(7)	S(1)-Ru-S(2)	156.45(9)

FIGURA 3.52 - Estrutura ORTEP do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]Cl. Elipsóides térmicos com 50% de probabilidade.

Analisando-se as os ângulos e distâncias de ligação envolvendo o centro metálico e os ligantes podem-se fazer as seguintes considerações. As distâncias Ru-S da ordem de 2,40 Å são essencialmente as mesmas observadas para os complexos [Ru(pyS)₂(P-P)]. O mesmo não se observa para as distâncias Ru-N (pyS⁻) que são diferentes entre si, respectivamente 2,080(7) e 2,142(7) Å para os átomos *trans* ao NO e P. Numa comparação mais rigorosa percebe-se que o valor de 2,080 Å encontrado para a distância Ru-N *trans* ao NO no [Ru(η¹-dppmO)(pyS)₂NO]PF₆ é a mesma observada para N piridínico *trans* a Cl e outros ligantes que não apresentam efeito *trans*. Por exemplo no *mer*-[RuCl₃(NO)(bipy)] as

distâncias de ligação Ru-N são 2,079(6) e 2,100(6) Å respectivamente para N *trans* Cl e NO. Outra observação é que a distância Ru-N piridínico *trans* ao P situa-se em torno de 2,14 Å. Desta maneira pode-se concluir que não é o NO que encurta a distância Ru-N no [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]PF₆ (na verdade esta distância é a mesma que quando *trans* a outros ligantes) e sim o P *trans* que alonga a distância Ru-N *trans*.

As observações acima são consistentes com o pequeno efeito *trans* exercido pelo NO quando *trans* a moderados π receptores, como a piridina. Por outro lado fosfinas terciárias exibem moderado efeito *trans* quando *trans* a piridinas⁽⁸³⁾.

A distância Ru-P é maior do que o encontrado para a série [Ru(pyS)₂(P-P)] e para o [RuCl₃(NO)(dppm)], respectivamente 2,381(2), 2,28 e 2,33 Å^(21,27). Justifica-se tal comportamento pela perda do quelato de quatro membros.

Com relação ao ligante N-O a distância Ru-N de 1,737(8) Å, a distância N-O de 1,147(8) Å e o ângulo Ru-N-O de 174,2(7)^o são essencialmente os mesmos observados para os precursores [RuCl₃(NO)(P-P)] e outros nitrosilos contendo a unidade {Ru^{II}-NO⁺}.

Interessantes observações podem ser feitas nas distâncias de ligação do ligante bifosfínico, principalmente aquelas envolvendo os fósforos e carbonos. As distâncias P-C do fósforo coordenado apresentam a tendência de serem mais longas que a do fósforo oxidado, respectivamente P-C_{arom} = 1,817(8) e 1,822(9) / P-C_{alif.} = 1,820(8) e P-C_{arom} = 1,799(8) e 1,802(9) / P-C_{alif.} = 1,810(9). Estas distâncias refletem a observação de que o fósforo mais protegido é o oxidado.

A distância P=O de 1,496(6) Å é a mesma observada em outros trabalhos⁽⁶⁷⁾.

3.4.7.2 - Estrutura cristalográfica do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆

O composto cristalizou no sistema cristalino ortorrômbico ocupando o grupo espacial Pna2₁. A presença de uma molécula de PF₆⁻ como contra-íon confirma o caráter catiônico do complexo, conforme seu análogo anteriormente descrito.

O centro metálico é caracterizado pela geometria octaédrica distorcida definida pelos ânions bidentados pyS⁻, o ligante NO na forma nitrosônio e um átomo de fósforo. Os átomos de S ocupam posição aproximadamente *trans* um ao outro

(\angle S-Ru-S = 154,88(10)^o) e os átomos de N estão *trans* a diferentes átomos, ou seja, fósforo e nitrogênio do ligante NO. Distorções da geometria ideal surgem devido ao restrito ângulo de “mordedura” do pyS⁻, cerca de 68,2(3) e 68,6(3)^o. As tabelas III.47 a III.49 apresentam os principais valores cristalográficos e a figura 3.53 a estrutura ORTEP do dppb derivado.

TABELA III.47 - Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆

Fórmula empírica	[C ₃₈ H ₃₆ N ₃ O ₂ P ₂ S ₂ Ru].PF ₆
Peso Molecular	938.80
Sistema Cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	Pna2 ₁
Dimensões da cela unitária	$a = 13.6400(5) \text{ \AA}$ $b = 26.2180(5) \text{ \AA}$ $c = 11.6330(11) \text{ \AA}$
Volume	4160.1(4) Å ³
Densidade (calculada)	1.499 Mg/m ³
Índices R Final [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0571, wR2 = 0.1172
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.1317, wR2 = 0.1585

TABELA III.48 - Distâncias de ligação selecionados para o [Ru(η¹-dppbO)(pyS)₂NO]PF₆

Ru-N(1)	1.714(9)	P(2)-O(241)	1.469(7)
Ru-N(21)	2.074(8)	P(1)-C(131)	1.826(9)
Ru-N(11)	2.140(9)	P(1)-C(111)	1.825(10)
Ru-P(1)	2.383(3)	P(1)-C(121)	1.816(10)
Ru-S(1)	2.407(3)	P(2)-C(221)	1.783(11)
Ru-S(2)	2.418(3)	P(2)-C(231)	1.793(10)
O(1)-N(1)	1.154(10)	P(2)-C(211)	1.799(10)

TABELA III.49 - Ângulos de ligação selecionados para o [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆

N(1)-Ru-N(21)	171.3(4)	N(21)-Ru-S(1)	91.6(2)
N(1)-Ru-N(11)	95.7(4)	N(11)-Ru-S(1)	68.2(3)
N(21)-Ru-N(11)	86.7(3)	P(1)-Ru-S(1)	101.51(11)
N(1)-Ru-P(1)	93.5(3)	N(1)-Ru-S(2)	102.9(4)

N(21)-Ru-P(1)	85.5(2)	N(21)-Ru-S(2)	68.6(3)
N(11)-Ru-P(1)	166.9(2)	N(11)-Ru-S(2)	94.5(3)
N(1)-Ru-S(1)	97.0(4)	P(1)-Ru-S(2)	92.49(11)
O(1)-N(1)-Ru	178.5(11)	S(1)-Ru-S(2)	154.88(10)

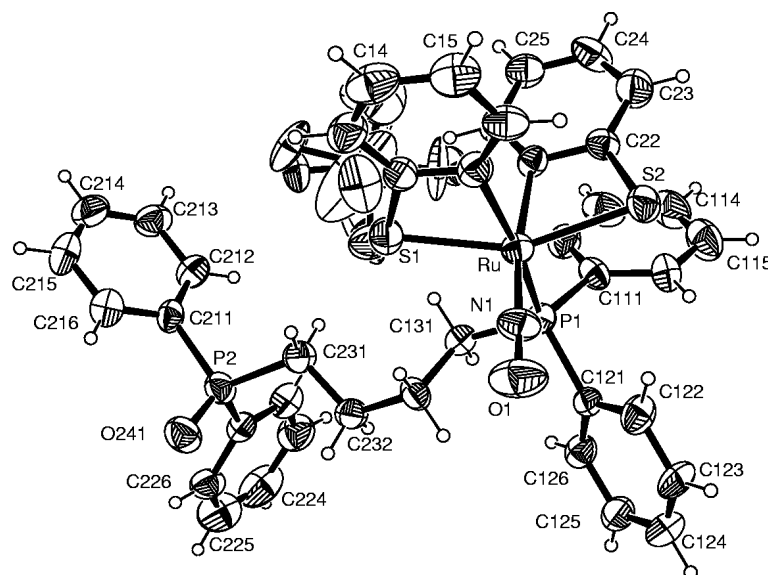


FIGURA 3.53 - Estrutura ORTEP do [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppbO)]PF₆. Elipsóides térmicas com 50% de probabilidade.

A tendência observada para ângulos e distâncias de ligação é o mesmo do análogo [Ru(pyS)₂(NO)(η¹-dppmO)]PF₆ descrito anteriormente. Assim, as distâncias Ru-N (pyS⁻) são diferentes entre si, respectivamente 2,074(8) e 2,140(9) Å para os átomos *trans* ao NO e P.

A distância Ru-P é maior do que o encontrado para o [Ru(pyS)₂(dppb)], respectivamente 2,383(3) e 2,276 Å⁽²¹⁾ mas menor que a média de 2,41 Å do *fac*-[RuCl₃(NO)(dppb)].

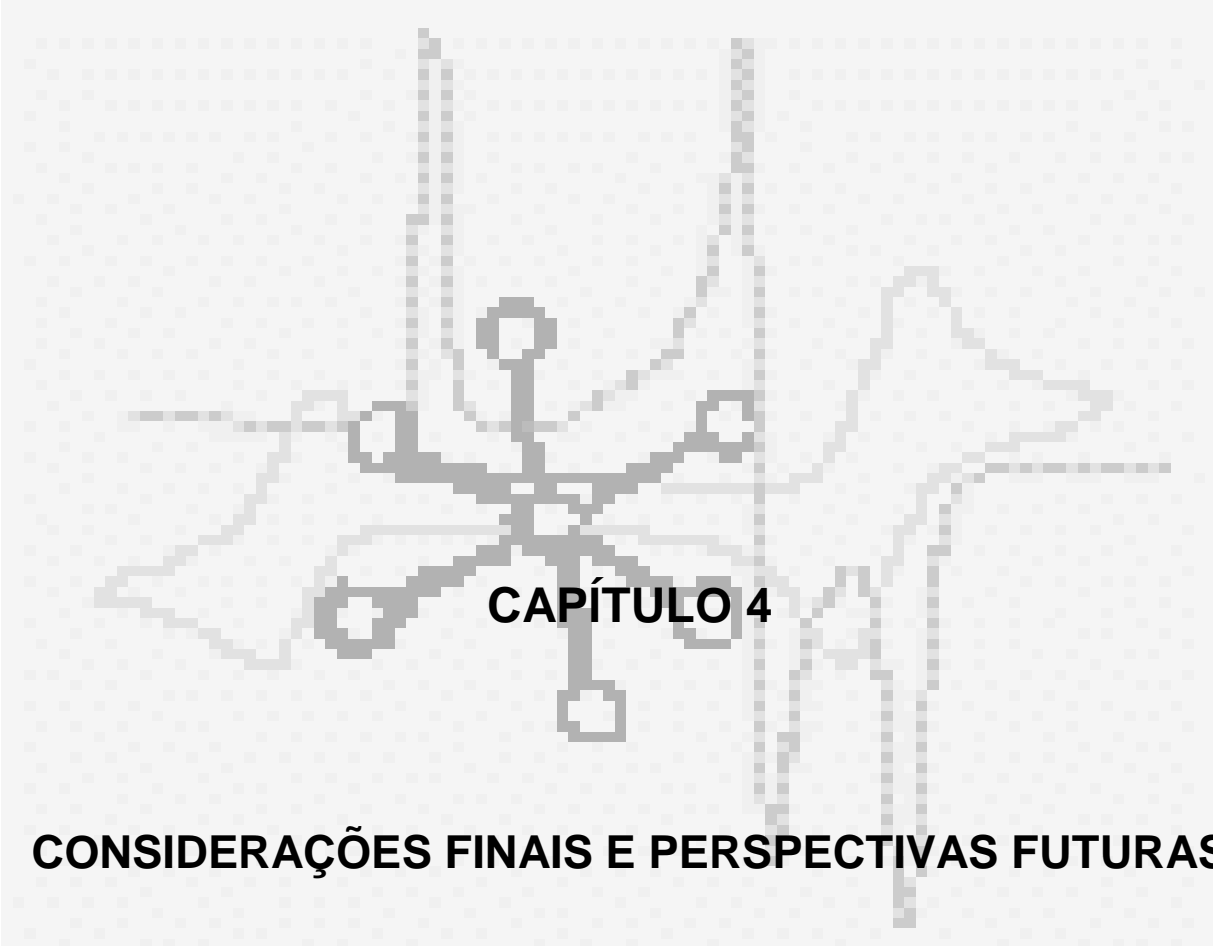
Com relação ao ligante N-O a distância Ru-N de 1,714(9) Å, a distância N-O de 1,154(10) Å e o ângulo Ru-N-O de 178,5(11)^o são essencialmente os mesmos observados para os precursores [RuCl₃(NO)(P-P)] e outros nitrosilos contendo a unidade {Ru^{II}-NO⁺}.

Interessantes observações podem ser feitas nas distâncias de ligação do ligante bifosfínico, principalmente aquelas envolvendo os fósforos e carbonos. As distâncias P-C do fósforo coordenado apresentam a tendência de serem mais longas que a do fósforo oxidado, respectivamente P-C_{arom} = 1,816(10) e 1,825(10) / P-C_{alif.} =

1,826(9) e P-C_{arom} = 1,783(11) e 1,799(10) / P-C_{alif.} = 1,793(10). Nas distâncias C-C alifáticas observa-se o mesmo comportamento, isto é, a mais próxima ao fósforo oxidado é cerca de 0,03 Å mais curta.

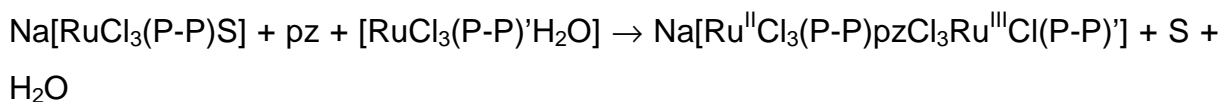
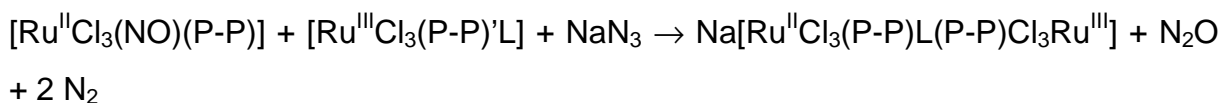
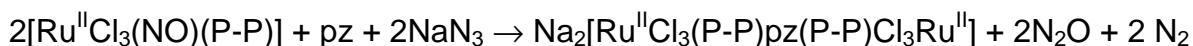
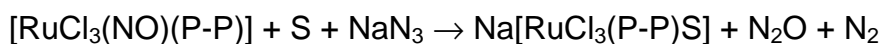
Com relação à distância P=O de 1,469(7) Å é a mesma observada em outros trabalhos ⁽⁶⁷⁾.

Nota-se que as distâncias e ângulos de ligações são muito semelhantes entre os dois complexos. Algumas diferenças são encontradas no grupo NO. Assim, a distância Ru-NO é cerca de 0,02 Å maior no dppm derivado enquanto no dppb apresenta-se 4,0° mais linear. Estas diferenças são refletidas na frequência do νNO no espectro IV.



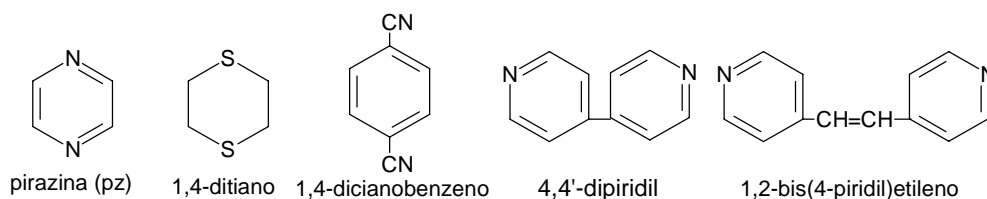
CAPÍTULO 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS



(P-P = dpmm, dppe, c-dppen, dppp ou dppb ; P-P' = dppb ou diop ; Pz = pirazina)

Outros ligantes ambidentados abaixo mostrados poderão ser utilizados nas reações acima. A variação deste ligante poderá fornecer interessantes resultados no estudo da banda de intervalência (para o caso dos compostos Ru^{II} / Ru^{III}) correlacionando a energia de transição com o comprimento da cadeia do ligante ambidentado, a exemplo do obtido recentemente por MEYER e colaboradores ⁽⁹⁰⁾.



As reações apresentadas demonstram o potencial sintético da série $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ utilizando-se do caráter ácido do nitrosilo.

Com relação aos compostos do tipo $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$ é interessante comentar o papel da trietilamina adicionada ao meio reacional. Esta base é comumente utilizada em reações nas quais é necessário abstrair hidrogênios. Assim, em nosso caso, a base desprotona a pySH , deixando o ligante na forma aniônica (tionato). O fato interessante é que a trietilamina protonada atua como retirador de cloretos, ocorrendo a formação do sal $\text{Et}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-$ que é observado ao se concentrar a água-mãe da reação.

O fator fundamental que nos despertou interesse nestas reações foi o fato do NO ter saído da esfera de coordenação do rutênio, o que pode ser consequência de um ataque nucleofílico via enxofre do ligante piridínico. Neste caso haveria formação da espécie intermediária piridina-SNO que foi um dos propósitos iniciais deste projeto. Buscando um melhor entendimento deste sistema utilizou-se a

4-mercaptopiridina em reações análogas às apresentadas. Os compostos obtidos apresentam NO coordenado, indicado pelo espectro IV, entretanto maiores detalhes não foram obtidos por outras técnicas. Considerando a diferença entre a 2 e a 4-mercaptopiridina pode-se pensar que o enxofre não interage com o NO, a não ser quando ocorre coordenação da piridina via N. No caso da 2-mercaptopiridina a posição do enxofre é favorável para interagir com o NO, diferentemente da 4-mercaptopiridina na qual o enxofre ocupa posição oposta ao nitrogênio.

Os complexos obtidos foram caracterizados por uma série de técnicas: IV, RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, UV/vis e voltametria cíclica e é interessante observar as relações existentes entre os resultados e entender os efeitos eletrônicos envolvidos nestes complexos.

É possível relacionar os valores de $E_{1/2}$ com o deslocamento químico dos átomos de fósforo. Assim o c-dppen derivado possui os fósforos mais desprotegidos sendo o que apresenta o rutênio mais estabilizado (maior valor de $E_{1/2}$), o que se justifica pela deslocalização eletrônica provocada pela dupla ligação na ponte entre os fósforos. O contrário é observado para o complexo com dppp, que possui os fósforos mais protegidos e conseqüentemente, é um pior receptor π , deixando o rutênio rico em elétrons, diminuindo o $E_{1/2}$.

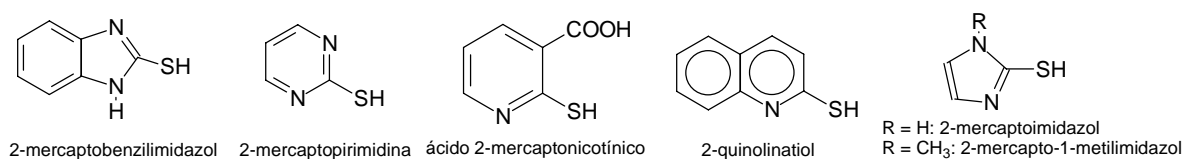
Em termos de espectroscopia UV/vis, a banda atribuída a transições eletrônicas do grupo C-S ($\pi \rightarrow \pi^*$) varia entre os quatro complexos. A ordem segue a tendência observada para o RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e valores de $E_{1/2}$, ou seja, c-dppen > dppe > dppp \cong dppb (ordem de energia da transição). Uma possível explicação para este fato seria o encurtamento da ligação Ru-S no complexo com o rutênio mais estabilizado (c-dppen), que levaria a separação dos níveis de energia entre os orbitais π e π^* .

Analisando-se os valores dos deslocamentos químicos dos hidrogênios e carbonos das pySH coordenadas, observa-se que o dppp complexo apresenta uma tendência de proteção em relação aos complexos com dppe, c-dppen e dppb. Este fato pode ser simplifcadamente entendido pela maior capacidade de retrodoação (Ru \rightarrow N) do rutênio menos estabilizado (dppp e dppb) levando a uma proteção em todo o anel piridínico. A observação de que o dppb complexo é o segundo na ordem de hidrogênios mais protegidos corrobora esta idéia.

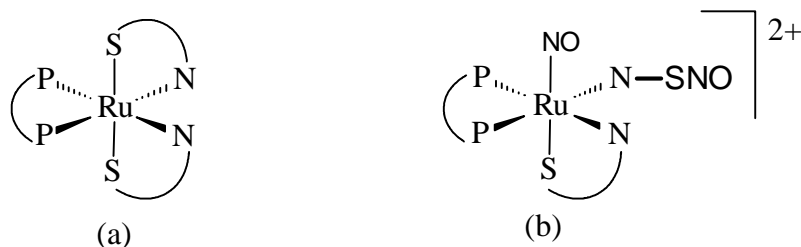
Os resultados obtidos por RMN multinuclear permitem inferir que a estrutura em solução mantém os quelatos de cinco a sete membros, o que está de acordo com a estrutura do estado sólido que mostra iguais distâncias Ru-P.

Com o conhecimento prévio de que os compostos da série [RuCl₃(NO)(P-P)] reagem com a 2-mercaptopiridina pretendemos ampliar este estudo com a utilização de ligantes análogos, ou seja, potencialmente bidentados via N e S. Será nosso interesse buscar maiores informações de como se procede esta reação.

Os seguintes ligantes são candidatos para estas reações:



Também nos parece interessante estudar a interação do NO com os complexos formados nestas reações (a), pois tem sido descrito que a principal característica de tiolatos coordenados é a sua nucleofilicidade. Desta maneira acreditamos que intermediários como mostrado na figura (b) serão obtidos ^(91,92).



Os cristais do tipo [Ru(pyS)(pySO)(P-P)], P-P = dppe e dppp, por nós obtidos são interessantes pois mostram que o enxofre do pySH coordenado pode ser oxidado. LOBANA observou que os compostos [Ru(pyS)₂(P-P)] tornavam-se verdes em solução na presença de luz solar e que esta solução apresentava sinal no RPE, mas não foi feita nenhuma sugestão sobre o que ocorria com o complexo ⁽²¹⁾. Provavelmente as estruturas por nós resolvidas se referem ao observado por este autor. Curiosamente tentativas de forçar tal oxidação deixando a amostra exposta ao ar e luz solar não forneceram resultados positivos conforme observado por RMN de ³¹P{¹H}, ou seja, os compostos permaneceram estáveis em solução por período superior a uma semana.

Os derivados do tipo $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-P-PO})]\text{PF}_6$, P-P = dppm e dppb, forneceram resultados espectroscópicos bastante interessantes e a resolução das estruturas cristalográficas mostrou a presença do nitrogênio piridínico *trans* ao NO, o que não é comum⁽³⁶⁾. Tentou-se monitorar a reação por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ encontrando-se que desde o início (cerca de 5-10 minutos de reação) já se observa sinal correspondente a fosfina oxidada, apesar da reação ser mantida em atmosfera inerte. Deve-se verificar em trabalho futuro se existe participação do NO nesta oxidação.

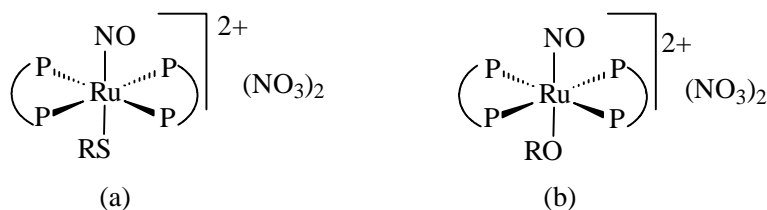
Comparando-se os nitrosilos precursores $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ com os derivados $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-P-PO})]\text{PF}_6$ observa-se distinto comportamento eletroquímico apesar dos processos ocorrerem sobre o NO^+ . A diferença demonstra a importância dos outros ligantes na estabilização do NO reduzido. Assim, a presença dos ligantes cloretos saturados nos primeiros torna o potencial mais negativo.

Uma técnica muito utilizada por nós foi o RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e um comentário geral a respeito desta pode ser feito a partir dos resultados aqui apresentados. Esta técnica é muito útil na elucidação estrutural (identificação de isômeros, por exemplo), mas deve-se tomar cuidado na interpretação de variações observadas no deslocamento químico, já que além do efeito do ligante *trans* ao fósforo, o ligante *cis* e efeitos estéricos determinam a densidade eletrônica sobre o fósforo. Assim para cada caso deve-se avaliar um conjunto de fatores para posteriormente analisar o problema apresentado. Podemos verificar isso no complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ no qual o fósforo *trans* ao NO é o mais protegido e no derivados $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{NO})(\eta^1\text{-P-PO})]\text{PF}_6$, nos quais os fósforos oxidados são mais protegidos que os coordenados.

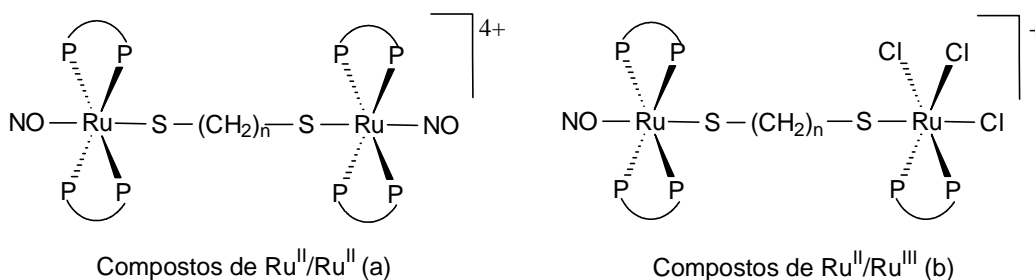
Como última sugestão para trabalhos futuros nos parece atraente utilizar nitrosotióis como agentes nitrosilantes de complexos fosfínicos, assim, a série $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2]$ pode ser utilizada visando coordenar o grupo NO *trans* ao tiolato, na posição axial.

Pretendemos obter complexos catiônicos de fórmula geral $[\text{Ru}(\text{P-P})_2(\text{NO})(\text{SR})]\text{X}_2$, P-P = dppm, dppe, c-dppen e dppp; R = alquil ou derivados biológicos; X = NO_3^- ou PF_6^- (a).

Uma alternativa a este método é gerar um nitrosilo alcóxido complexo e posteriormente substituir o grupo OR pelo tiolato (b).



Utilizando-se ditiolatos como $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ pode-se obter complexos binucleares simétricos do tipo $[\text{Ru}(\text{P-P})_2\text{NO}]_2(\mu\text{-S-S})$ (a) ou de valência mista $[\text{Ru}(\text{P-P})_2\text{NO}]_2\mu\text{-S-S}[\text{Ru}(\text{P-P}')\text{Cl}_3]$, $\text{P-P}' = \text{dppb}$ (b).



Sabendo-se que o ligante CO é facilmente substituído por NO¹⁷, poderemos também utilizar a série $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{P-P})_2]\text{X}$ ⁽⁶⁶⁾ para fazer as reações acima mencionadas.

O conhecimento por nós adquirido de reatividade dos precursores usados neste trabalho permitirá um melhor planejamento para a preparação de novos complexos, levando-se em conta a possibilidade de saída do NO e labilização dos fósforos no dppm e dppb derivados. Além do mais pôde-se perceber que a química básica do NO ainda apresenta interessantes desafios e precisa ser explorada na busca por compostos com atividades farmacológicas.

5 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - RICHTER-ADDO, G. B. & LEGZDINS, P. *Metal Nitrosyls*, Oxford University Press - New York - 1992.
- 2 - IGNARRO, L.J. "Nitric oxide: biology and pathobiology" - 2000.
- 3 - OAE, S. & SHINHAMA, K. "Organic thionitrites and related substances - a review". *Org. Prep. Proced. Int.*, 15:(3), 165, 1983.
- 4 - WILLIAMS, D. L. H. "The mechanism of nitric oxide formation from S-nitrosothiols (thionitrites)". *Chem. Commun.*, 10:1085, 1996.
- 5 - DICKS, A. P.; SWIFF, H. R.; WILLIAMS, D. L. H.; BUTLER, A. R.; AL-SA'DONI, H. H. & COX, B. G. "Identification of Cu^+ as the effective reagent in nitric oxide formation from S-nitrosothiols (RSNO)". *J. Chem. Soc. Perk T.*, (4):481, 1996.
- 6 - HOGG, N. "Biological chemistry and clinical potential of S-nitrosothiols" *Free Radical Bio. Med.*, 28:(10), 1478, 2000.
- 7 - PANDEY, K .K. "Transition metal nitrosyls in organic synthesis and in pollution control". *Coord. Chem. Rev.*, 51:69, 1983.
- 8 - PALMER, R.M.J.; FERRIGE, A.G. & MONCADA, S. "Nitric oxide release accounts for the biological-activity of endothelium derived relaxing factor". *Nature*, 327:524, 1987.
- 9 - IGNARRO, L.J; BUGA, G.M; WOOD, K.S. & BYRNS, R.E. "Endothelium-derived relaxing factor from pulmonary-artery and vein possesses pharmacological and chemical properties identical to those of nitric-oxide radical". *Circ. Res.*, 61:(6), 866, 1987.
- 10 - CULOTTA, E. & KOSHLAND, Jr De; "NO news is good news". *Science*, 258:1862, 1992.
- 11 - IGNARRO, L.J. "Nitric oxide: A unique endogenous signaling molecule in vascular biology (Nobel lecture)". *Angew. Chem. Int. Edit.*, 38:(13-14), 1882, 1999.
- 12 - FRICKER, S. P.; "Ruthenium, Nitric Oxide and Disease". *Platinum Metal Rev.*, 39:(4), 150, 1995.
- 13 - ARULSAMY, N.; BOHLE, D.S.; BUTT, J.A.; IRVINE, G. J.; JORDAN, P. A. & SAGAN, E. "Interrelationships between conformational dynamics and the redox chemistry of S-nitrosothiols". *J. Am. Chem. Soc.*, 121:(30), 7115, 1999.

- 14 - FRICKER, S.D; SLADE, E.; POWELL, N.A; VAUGHAN, O.J.; HENDERSON, G.R; MURRER, B.A.; MEGSON, S.L.; BISLAND, S.K. & FLITNEY, F.W. "Ruthenium complexes as nitric oxide scavenger: a potential therapeutic approach to nitric oxide-mediated diseases". *Brit. J. Pharmacol.*, 122:1441, 1997.
- 15 - CHEN, Y.; & SHEPHERD, E.; "[Ru^{II}(ttha)(H₂O)]²⁺ Is a Rapid NO Scavenger (ttha⁶⁻ = triethylenetetraminehexaacetate)". *J. Inorg. Biochem.*, 68:(3),183, 1997.
- 16 - WASIELEWSKA, E. "Sindo studies on reactivity of [FE(CN)5NO]N-, [MN(CN)5NO]N-, [CR(CN)5NO]N- complex-ions". *Inorg.Chim.Acta*, 113:(2), 115,1986.
- 17 - BAKHTIAR, R. & OCHIAI, R. E. I. "Pharmacological applications of inorganic complexes". *Gen. Pharmacol.*, 32: 525, 1999.
- 18 - RAPER, E.S. "Complexes of heterocyclic thionates. Part 1. Complexes of monodentate and chelating ligands". *Coord. Chem. Rev.* 153:199, 1996.
- 19 - TOMA, H.E. et al. "Kinetics, electrochemistry and resonance raman spectra of the (2-mercaptopyridine)(edta)ruthenium(III) complex". *Polyhedron*, 6:(3), 603, 1987.
- 20 - LOBANA, T.S. & SINGH, R., "Chemistry of pyridinethiols and related ligands -4. Complexes of bis(pyridine-2-thiolato- or 1-oxopyridine-2-thione)ruthenium(II) with bis(diphenylphosphino)alkanes", *Polyhedron*, 14:(7), 907, 1995.
- 21 - LOBANA, T.S.; VERMA R.; SINGH, R. & CASTINEIRAS, A. "The chemistry of pyridine thiols and related ligands, Part 6. The crystal and molecular structure of [1,3-bis(diphenylphosphino)-propane][bis(pyridine-2-thiolato)ruthenium (II). A comparison with solution phase behavior", *Transit. Met. Chem.*, 23:25, 1998.
- 22 - TIEKINK, E.R.T.; LOBANA, T.S. & SINGH, R. "Crystal structure os [bis 1,2-(diphenylphosphino)ethane]-bis(pyridine-2-thiolato)ruthenium(II)", *J. Cryst. Spectrosc.*, 21:(2), 205, 1991.
- 23 - PENFOLD, B.R. "The crystal structure of alpha-thiopyridone". *Acta Cryst.*, 6:(8-9) 707, 1953.
- 24 - AMADO, S.; DICKS, A.P. & WILLIAMS, D.L.H. "Kinetics and mechanism of the nitrosation of 2-mercaptopyridine [pyridine-2(1H)-thione]", *J. Chem. Soc. Perk. T.*, 2: (9), 1869, 1998.
- 25 - FONTECAVE, M. & PIERRE, J. L. " The basic chemistry of nitric oxide and its possible biological reactions". *B. Soc. Chim. Fr.* 131:(6), 620, 1994.
- 26 - BATISTA, A. A.; PEREIRA, C.; QUEIROZ, S. L.; OLIVEIRA, L. A. A.; SANTOS, R. H. A. & GAMBARDELLA, M. T. P. "Nitrosyl ruthenium complexes with general

formula $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$ ($\text{P-P} = \{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}$, $n = 1-3$ and $\{\text{PPh}_2\text{-CH=CH-PPh}_2\}$). X-ray structure of $[\text{RuCl}_3(\text{NO})\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}]$ ". *Polyhedron*, 16:(6), 927, 1997.

27 - BATISTA, A. A.; PEREIRA, C.; WOHNATH, K.; QUEIROZ, S. L.; SANTOS, R. H. A.; & GAMBARDELLA, M. T. P.; "Synthesis and characterization of the *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ isomer. X-ray structures of the: *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppm})]$, *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2]$ and *mer*- $[\text{RuCl}_3\text{NO}(\text{dppb})]$ [$\text{dppm} = 1,2\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{methane}$ and $\text{dppb} = 1,4\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{butane}$]"'. *Polyhedron*, 18:2079, 1999.

28 - PEREIRA, C. *Complexos Bifosfínicos Nitrosilados de Rutênio (II)*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1996. Dissertação de mestrado, 107 p.

29 - WOHNATH, K. *Utilização do $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ na Obtenção de Complexos Mono e Binucleares*. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – Unesp, 1999. Tese de doutorado, 235 p.

30 - PERRIN, D.D., ARMARENGO, W.L. & PERRIN, D.P. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3^a ed., New York - Pergamon Press, 1976.

31 - FAIRY, M.B. & IRVING, R.J. "Complexes of ruthenium nitrosyl trihalides". *J. Chem. Soc. (A)*, (5):476, 1966.

32 - DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WOHNATH, K.; de ARAUJO, M.P.; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R.; CYR, P.W.; MACFARLANE, K.S. & JAMES, B.R. "Synthesis and characterization of $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})(\text{H}_2\text{O})]$ complexes; $\text{P-P} = \text{achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands}$ ". *Inorg. Chem.*, 38:(23), 5341, 1999.

33 - BRESSAN, M. & RIGO, P. "Five-coordinate complexes of ruthenium (II) with di(tertiaryphosphine)". *Inorg. Chem.*, 14:(9), 2286, 1975.

34 - SHELDRIK, G.M. *SHELXS-97*. Program for Crystal Structure Resolution. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

35 - SHELDRIK, G.M. *SHELXL-97*. Program for Crystal Structures Analysis. Univ. of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

36 - SUZUKI, Y.; TOMIZAWA, H. & MIKI, E. "Reaction of hydrous nitrosylruthenium trichloride with 2-pyridinemethanol". *Inorg. Chim. Acta.* 290:(1), 36, 1999.

37 - ISHIYAMA, T. & MATSUMURA, T. "Preparation of potassium glycinatotrihydroxynitrosylruthenate (II)". *B. Chem. Jpn.*, 52:(2), 619, 1979.

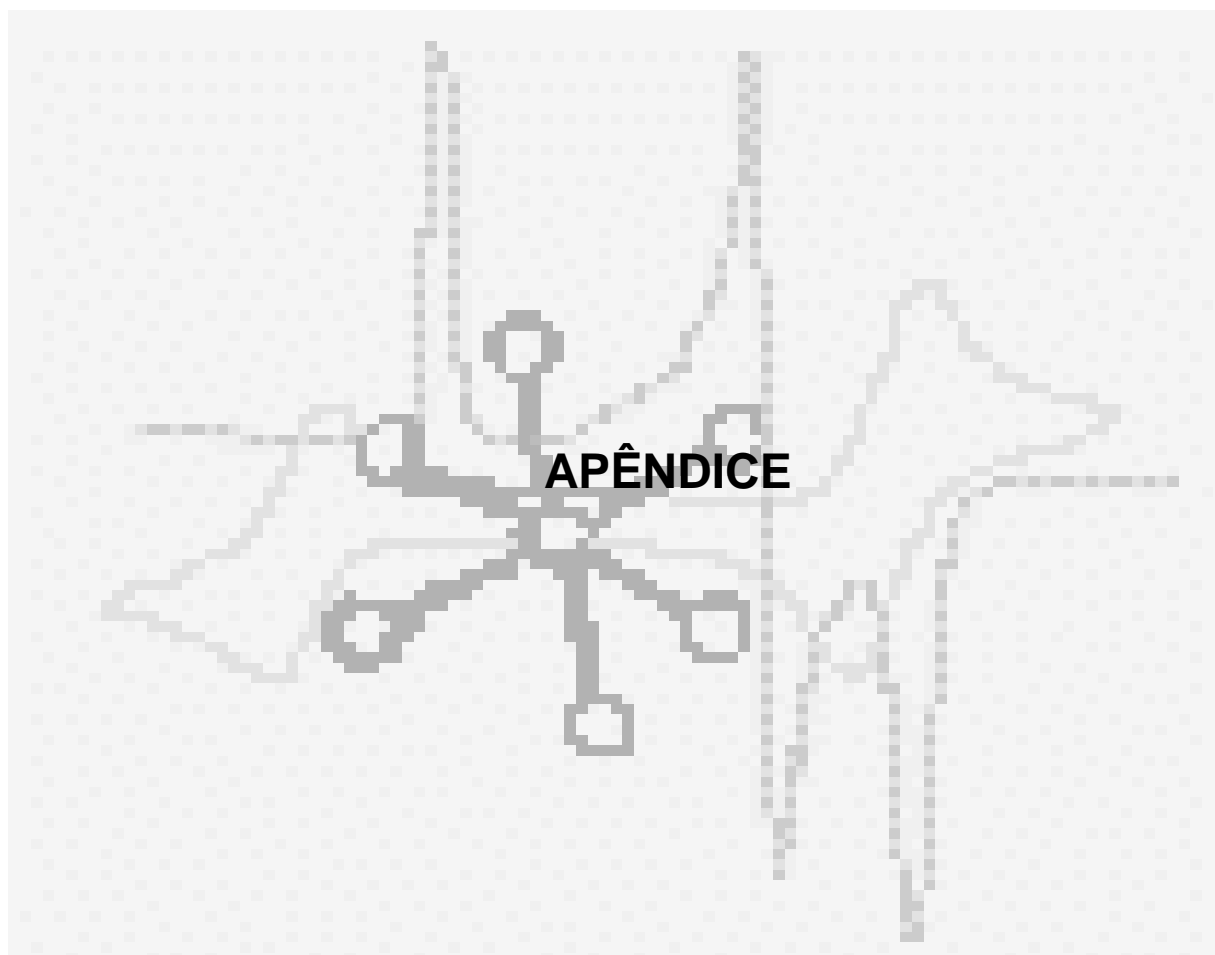
- 38 - SLOCIK, J.M. & SHEPHERD, R.E. "Coordination of Ru(NO)Cl₃ to the tripeptides gly-gly-gly and gly-gly-his: N-terminal amine-amide and C-terminal imidazole-amide functionalities in bidentate chelation". *Inorg. Chim. Acta*, 311:80, 2000.
- 39 - DZIEGIELEWSKI, J.O.; JEZOWSKA-TRZEBIATOWSKA, B.; GIL-BORTNOWSKA, R. & GRZYBEK, R. "Radiation-chemical processes as disclosure of electronic states in a bis(dinitrogen)molybdenum complex". *Polyhedron*, 5:(3), 833, 1986.
- 40 - DAASCH, L.W. & SMITH, D.C. "Infrared spectra of phosphorus compounds" *Anal. Chem.*, 23:(6), 853, 1951.
- 41 - THOMAS, L.C. "Interpretation of the infrared spectra of organophosphorus compounds" – Hieden & Son Ltd., 1974.
- 42 - NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* - 4^a ed. - John Wiley & Sons, 1986.
- 43 - WHIFFEN, D.H. "Vibrational frequencies and thermodynamic properties of fluoro-, chloro-, bromo-, and iodo-benzene". *J. Chem. Soc.* 1350, 1956.
- 44 - FREM, R.C.G. *Complexos de Níquel (0): Síntese, Reatividade e Fotoquímica*. Araraquara, Curso de Pós-Graduação em Química, Área de concentração: Química Inorgânica, UNESP - 1992. Tese de doutorado, 252 p.
- 45 - DEACON, G.B. & GREEN, J.H.S. "Vibrational spectra of ligands and complexes- 2 infra-red spectra (3650-375 CM⁻¹) of triphenylphosphine triphenylphosphine oxide and their complexes". *Spectrochim. Acta, A-M A*, 24:7, 845, 1968.
- 46 - EGOROVA, M.B.; DROBACHENKO, A.V. & POPOV, A.M. "Synthesis of mixed-ligand chelates of ruthenium (II) with 2,2'-bipyridyl and bidentate phosphines". *Koord. Khimya*, 13:(4), 541, 1987.
- 47 - SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. & MORRIL, T.C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos* - 3^o ed. - Editora Guanabara - Rio de Janeiro, 1987.
- 48 - COLTHUP, N.B.; DALY, L.H. & WIBERLEY S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* – 3^a ed. - Academic Press, Inc., 1990.
- 49 - ALLMAN, T. & GOEL, R. G. "The basicity of phosphines". *Can. J. Chem.*, 60:716, 1982.
- 50 - RAHMAN, M. M.; LIU, H. Y. ; ERIKS, K.; PROCK, A. & GIERING, W.P. "Separation of phosphorus (III) ligands into pure σ -donors and σ -donors/ π -acceptors: comparison of basicity and σ -donicity". *Organometallics*, 8:(1), 1, 1989.

- 51 - CALLAHAN, R.W. & MEYER, T.J. "Reversible electron transfer in ruthenium nitrosyl complexes". *Inorg. Chem.* 16:(3), 574, 1977.
- 52 - CHENEY, R.P. & ARMOR, J.N. "Reactivity of coordinated nitrosyls. 6. Preparation, characterization, and reduction of nitrosylpenta-aquoruthenium (3+) and reduction of various ruthenium ammine nitrosyls". *Inorg. Chem.* 16:(12), 3338, 1977.
- 53 - PIPES, D.W. & MEYER, T.J. "Comparisons between polypyridyl nitrosyl complexes of Osmium (II) and Ruthenium (II)". *Inorg. Chem.*, 23:2466, 1984.
- 54 - GORELSKY, S. I.; da SILVA, S.C.; et al. "Electronic spectra of trans-[Ru(NH₃)₄(L)NO]^{3+/2+} complexes". *Inorg. Chim. Acta*, 300-302:698, 2000.
- 55 - BARTCZAK, T.J.; CZURAK, W.; DZIEGIELEWSKI, J.O.; MACHURA, B.; JANKOWSKA, A.; KUSZ, J. & WARCZEWSKI, J. "New synthetic routes to some nitrosyl rhenium complexes. Crystal, molecular and electronic structure of [ReCl₃(NO)(PPh₃)₂] and [ReCl₂(CO)(NO)(PPh₃)₂] complexes". *Polyhedron*, 18:2313, 1999.
- 56 - OYAMA, D.; MIURA, Y.; KANAZAWA Y; HOWELL, F.S.; NAGAO, N.; MUKAIDA, M.; NAGAO, H. & TANAKA, K. "Synthesis, characterization, structure and redox behavior of *cis*-[Ru(NO)X(bpy)(py)₂]^z (X = monodentate) type complexes of nitrosylruthenium (II) and their related complexes". *Inorg. Chim. Acta*, 237, 47, 1995.
- 57 - HOSSAIN, M.; MAJI, M.; et al. "Synthesis, characterization and reactivity of *cis*-Ru(L)(PPh₃)Cl₂; L = 2-pyridyl-N-(2'-methylthiophenyl)methyleneimine): crystal structure of *cis*-Ru(L)(PPh₃)Cl₂ and [Ru(L)(PPh₃)(bpy)](ClO₄)₂". *Polyhedron*, 17: (11-12), 1897, 1998.
- 58 - MAJUMDER, K.; & BHATTACHARYA, S. "Amino acid complexes of ruthenium: synthesis, characterization and cyclic voltammetric studies". *Polyhedron*, 18:3669, 1999.
- 59 - TOLMAN, C.A. "Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis". *Chem. Rev.*, 77:(3), 313, 1977.
- 60 - BRUCKMANN, J. & KRÜGER, C. "Chelating organophosphines: the use of comparative structural investigations to determine ligand properties" *J. Organomet. Chem.*, 465:536, 1997.
- 61 - GARROU, P.E. "Delta-R ring contributions to ³¹P NMR parameters of transition metal phosphorus chelate complexes". *Chem. Rev.*, 81:(3), 229, 1981.
- 62 - MANN, B.E., MASTERS, C. et al. "Prediction of changes in P-31 NMR shifts of tertiary phosphines on coordination". *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7:(9), 881, 1971.

- 63 - BRIGGS, J.C., McAULIFFE, C.A. & DYER, G. "Octahedral trigonal-bipyramidal complexes of ruthenium(II) with bidentate phosphine ligands". *J. Chem. Soc. Dalton* 3:423-427, 1984.
- 64 - COLQUHOUN, I.J. & McFARLANE, W. "Studies of phosphorus-phosphorus nuclear-spin coupling in species with phosphorus-nitrogen bonds". *J. Chem. Soc. Dalton*, 17:1674, 1977.
- 65 - EXARCHOS, G.; ROBINSON, D.; & STEED, J.W.; "The synthesis and characterisation of $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNET}_2)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]^+$ salts of some chlorometallate anions ($n = 1,3,4$): X-ray crystal structures of the salts $[\text{Pd}(\text{S}_2\text{CNET}_2)\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2\}]_2[\text{MCl}_4]$ ($n = 1,4$); $\text{M} = \text{Cd}$; $n = 3$; $\text{M} = \text{Hg}$ ". *Polyhedron*, 19:1511, 2000.
- 66 - CORDEIRO, L. A. C. *Estudo Eletroquímico de Complexos Fosfínicos Mono e Binucleares de Rutênio*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 1994. Tese de doutorado, 250 p.
- 67 - FELICÍSSIMO, M.P. *Complexos Bifosfínicos Hemilábeis de Rutênio II e III. Aplicação em Processos Catalíticos de Oxidação*. Programa de Pós-graduação em Química - UFSCar, 1998. Dissertação de mestrado. 107 p.
- 68 - MAGALHÃES, A. *Estudo Cinético e Elucidação Estrutural de Complexos de Rutênio(II) Contendo Fosfinas Mono e Bidentadas Utilizando RMN e Voltametria*. Programa de Pós-graduação em Química - UFSCar, 1998. Dissertação de mestrado. 73 p.
- 69 - COOMBE, V.T.; HEATH, G.A.; COOMBE, V. T., HEATH, G. A. STEPHENSON, T. A. & TOCHER, D. A. "Electrochemical one-electron oxidation of $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ - spectroscopic and magnetic evidence for the (T2G5) ruthenium (III) pentachloro nitrosyl complex monoanion $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^-$ ". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (6):303, 1983.
- 70 - SVETLOV, A.A.; SINISTSYN, M.N.; KRAVCHENKO, V. V. "Manifestation OF specific interactions in $[\text{OsNO}(\text{NH}_3)_3 \text{X}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ AND $[(\text{OsNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O}))\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ osmium trans-amminoaquonitroso complexes". *ZH. NEORG. KHIM+*, 35:(2), 336, 1990.
- 71 - OYAMA, D., NAGAO, N.; NAGAO, H.; SUGIMOTO, Y.; HOWELL, F. S.; MUKAIDA, M. "One-electron oxidation behavior of $\{\text{M-NO}\}^6-$ type complexes having acetylacetonato ligand, $[\text{M}(\text{NO})\text{Cl}_{5-2n}(\text{acac})_n]^m$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $n = 1,2$; $\text{acac} = \text{acetylacetonato}$)". *Inorg. Chim. Acta*, 261:(1), 45, 1997.

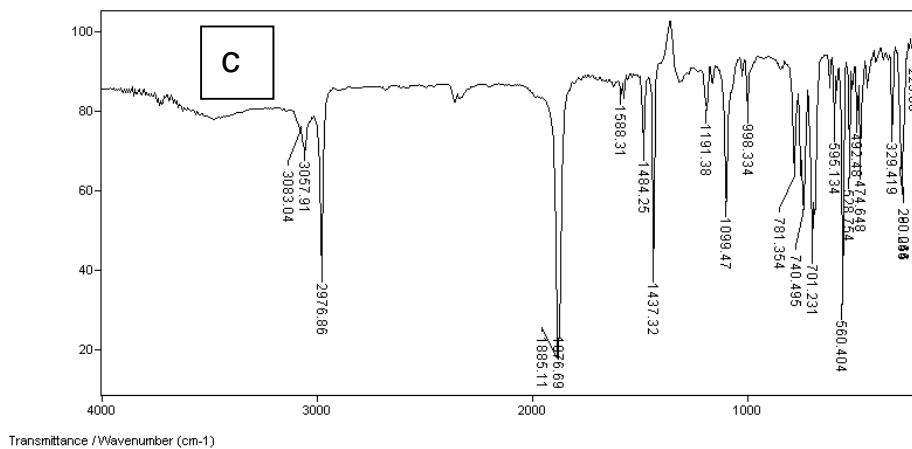
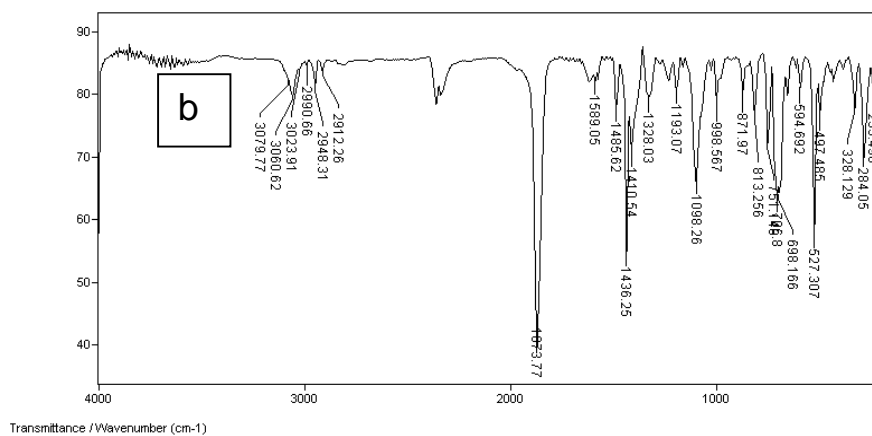
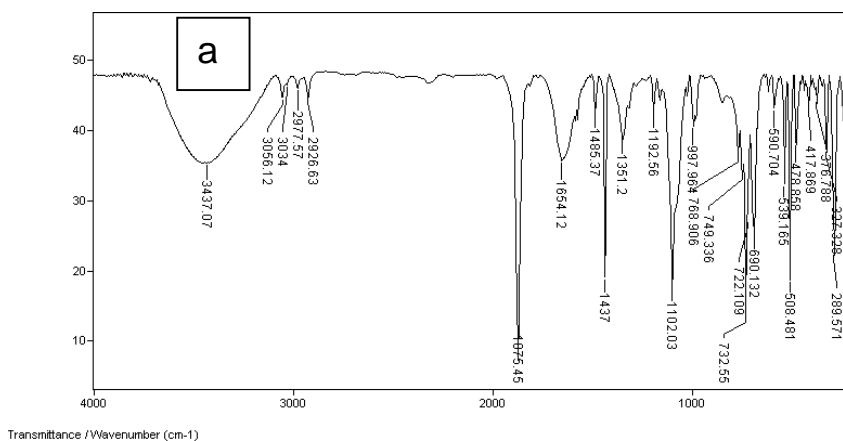
- 72 - BORGES, S.D.S.; DAVANZO, C. U.; CASTELLANO, E. E.; Z-SCHPECTOR, J., SILVA, S. C. & FRANCO, D. W. "Ruthenium Nitrosyl Complexes with N-Heterocyclic Ligands". *Inorg. Chem.*, 37:(11), 2670, 1998.
- 73 - LANG, D.R., DAVIS, J.A., et al. "Controlled NO-releasing Compound: Synthesis, Molecular Structure, Spectroscopy, Electrochemistry, and Chemical Reactivity of R,R,S,S-*trans*-[RuCl(NO)(cyclam)]²⁺ (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)". *Inorg. Chem.*, 39:(11), 2294, 2000.
- 74 - LOPES, L.G.F. *Controle da Reatividade do NO no trans-Nitrosiltriethylfosfitotetraminrutênio(II)*. São Carlos, Programa de Pós-graduação - IQSC -USP, 1997. Tese de doutorado, 95p.
- 75 - BEDIQUI, F.; TRÉVIN, S. & DEVYNCK, J. "The use of gold electrodes in the electrochemical detection of nitric-oxide in aqueous-solution" *J.Electroan. Chem.* 377(1-2): 295 , 1994.
- 76 - ZAMPIERI, R.C.L, POELHSITZ, G.V., BATISTA, A.A., ELLENA, J. & CASTELLANO, E.E. "[RuClNO(dppe)(gly)]ClO₄ a novel nitrosyl ruthenium (II) complex containing aminoacid, dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane) and gly = glycine". - X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry - Florianópolis, SC - 28/09 a 01/10 - 2000.
- 77 - MINGOS, M. P. & SHERMAN, D. J. "Transition metal nitrosyl complexes" – *Advances in Inorganic Chemistry*, vol. 34.
- 78 - HAYMORE, B.L. & IBERS, J.A. "Comparision of linear nitrosyl and singly bent aryldiazo complexes of ruthenium – structures of RuCl₃(NO(P(C₆H₅)₃)₂) and RuCl₃(P-NNC₆H₄CH₃)(P(C₆H₅)₃)₂.CH₂Cl₂". *Inorg. Chem.* , 14:3060, 1975.
- 79 - SOUZA, D.H.F.; OLIVA, G.; TEIXEIRA, A. & BATISTA A.A. "The structure of the nitrosyl [RuCl₃(NO)(AsPh₃)₂] complex". *Polyhedron*, 14:1031, 1995.
- 80 - ELLENA, J., CASTELLANO, E.E., POELHSITZ, G. V. & BATISTA, A.A. "Crystal Structure-superstructure of [RuCl₃(dppe)(NO)] Complexes where dppe= 1,2-Bis(diphenylphosphino)-ethylene". SBCr 2000 - Reunião da Sociedade Brasileira de Cristalografia. Campinas,SP,7/2000.
- 81 - BOTTOMLEY, F. "Nitrosyl complexes of ruthenium", *Coord. Chem. Rev.* 26:7, 1978.
- 82 - BEZERRA, C.W.B *Manifestações da Ligação π em Aminas de Rutênio*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Química - USP-IQSC, 1999. Tese de doutorado,113 p.

- 83 - COE, B. J. & SUSAN J. GLENWRIGHT, S. J. "Trans-effects in octahedral transition metal complexes". *Coordi. Chem. Rev.* , 203: 5, 2000.
- 84 - COE, B. J., MCDONALD, C. I. et. al. "Axial ligand substitution and photoisomerization reactions in ruthenium(II) *trans* mixed-chelate complexes containing the ligands 1,2-phenylenebis(dimethylarsine) and 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline". *Polyhedron* 19: 1193, 2000.
- 85 - VERKADE, J.G. *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis (methods in stereochemical analysis, vol. 8)*, VCH Pub., 1987. Cap. 15.
- 86 - HORN, E., et al. "Crystal-structure of [bis-1,4-(diphenylphosphino)butane] bis(pyridine-2-thiolato)ruthenium (II), $C_{38}H_{36}N_2P_2RuS_2$ ". *Z. Kristallogr.* 205:291, Part 2, 1993.
- 87 - Cambridge Structural Database System April 2000 Release Allen, F. H.; Kennard, O.; Taylor, R. *Acc. Chem. Res.* 1983, 16, 146-153.
- 88 - MACFARLANE, K.S. "Synthesis, characterization, and reactivity of ruthenium (II) - diphosphine complexes for catalytic homogeneous hydrogenation". Departamento de Química - Universidade de British Columbia, 1995. Tese de doutorado, 293 p.
- 89 - MAHON, M.F.; WHITTLESEY, M.K. & WOOD, P.T. "Synthesis and structures of organometallic aquo complexes of ruthenium (II)". *Organometallics*, 18:(20), 406, 1999.
- 90 - COE, B.J.; MEYER, T.J. & WHITE, P.S. "Synthetic and structural studies of *trans*-tetrapyridine complexes of ruthenium (II)". *Inorg. Chem.*, 34(3), 593, 1995.
- 91 - ROOT, M.J. & DEUTSCH E. "Nucleophilicity of thiolato sulfur when coordinated to ruthenium (II) - kinetics of the alkylation of (8-mercaptoquinolinato)bis(2,2'bypiridine)ruthenium (II) by iodomethane". *Inorg. Chem.*, 23:(5), 622, 1984.
- 92 - CAPPS, K.B., BAUER, A., ABBOUD, K.A. & HOFF, C.D. "Reaction of center dot NO thiolate and thiol complexes: elimination of PhSNO from $W(phen)(CO)(2)(SPh)(2)$, CO from $W(phen)(CO)(2)(-S)(2)(arene)$, and HNO from $W(phen)(CO)(3)(RSH)$ ". *Inorg.Chem.*, 38:(26), 6212, 1999.



APÊNDICE

A - RESULTADOS PARA A SÉRIE [RuCl₃(NO)(P-P)]



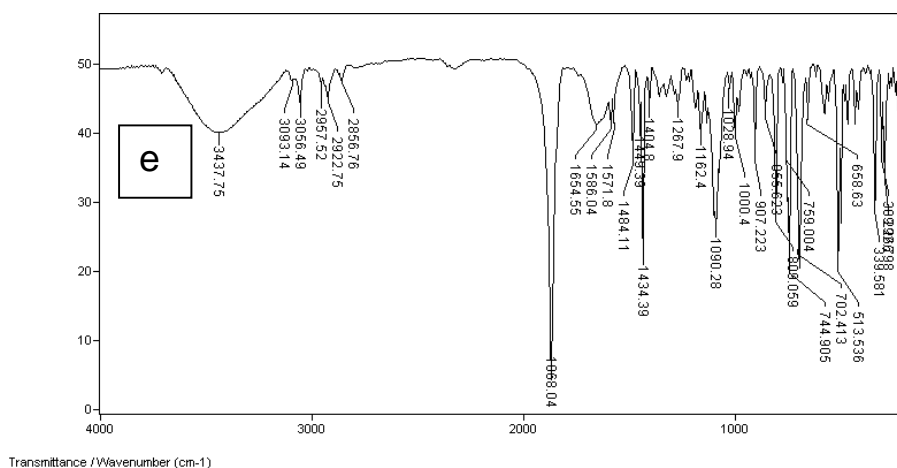
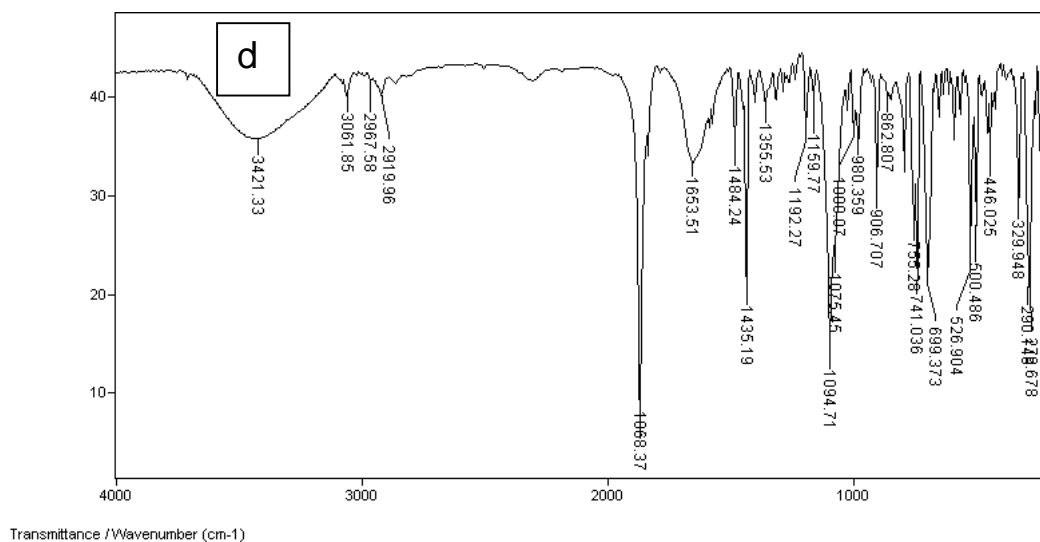
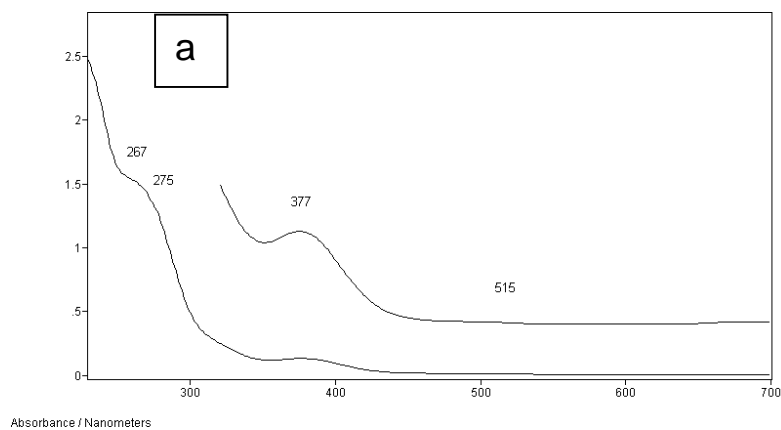
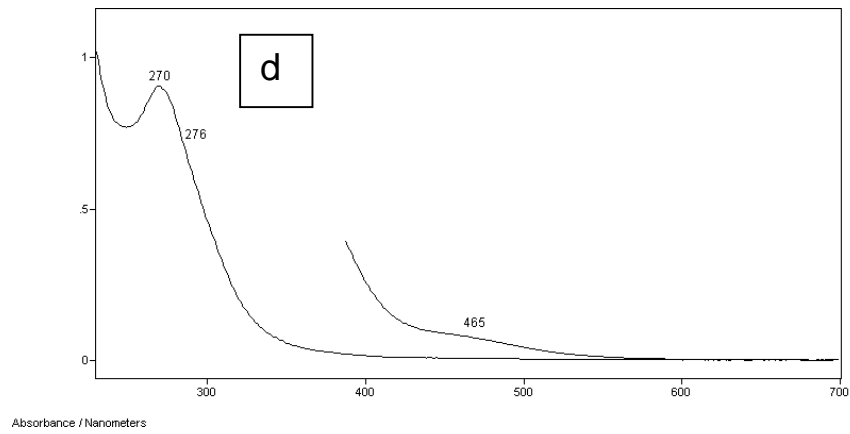
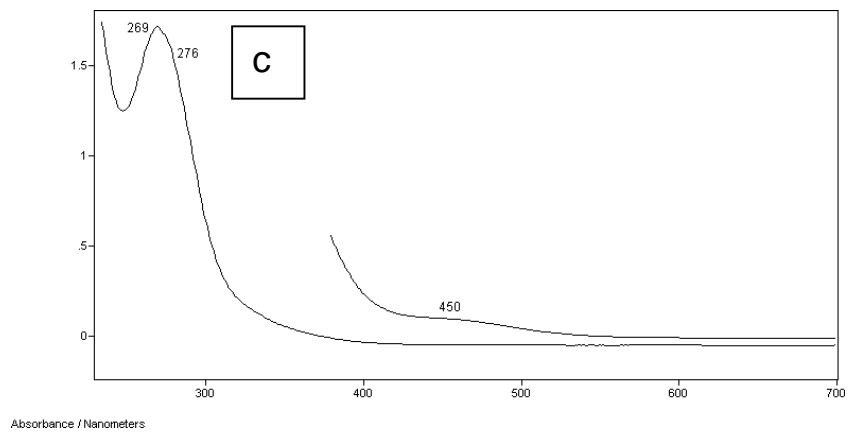
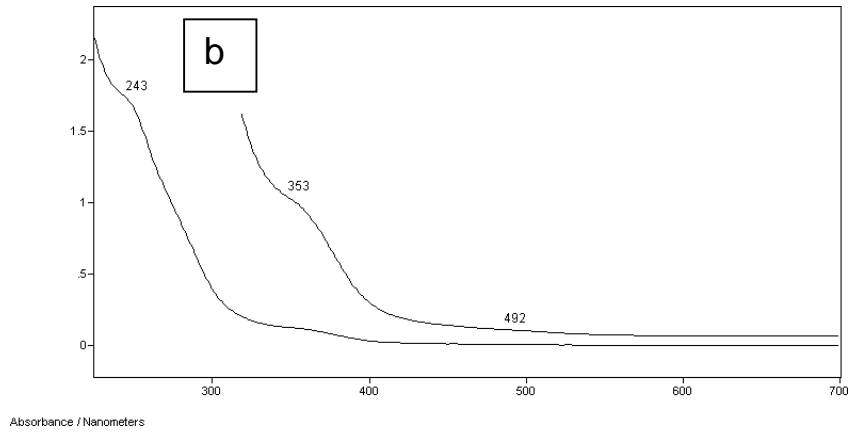


FIGURA A1 - Espectros IV da série $[RuCl_3(NO)(P-P)]$. a) dppm; b) dppe; c) c-dppen; d) dppb; e) *mer*-dppb





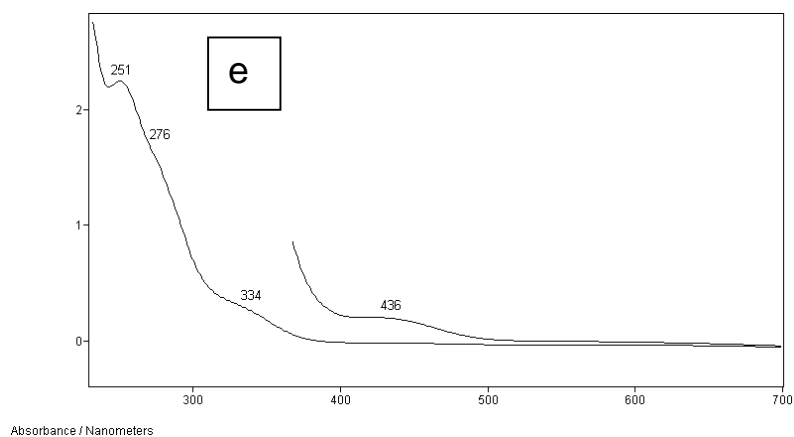
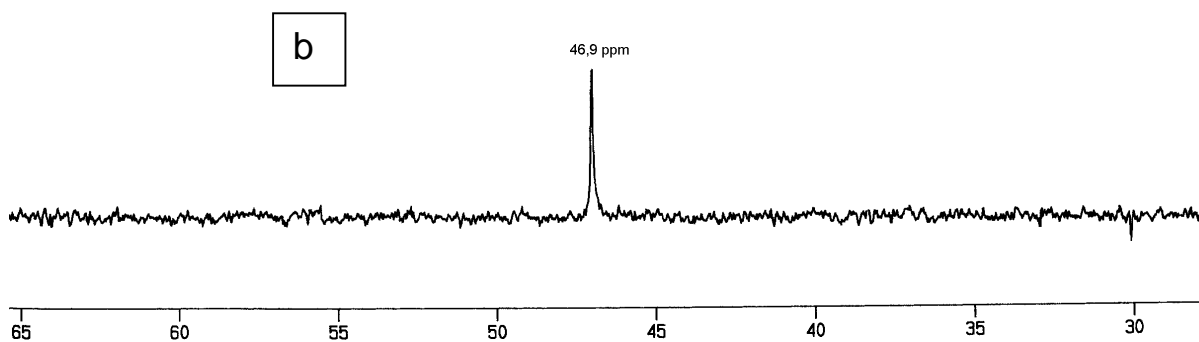
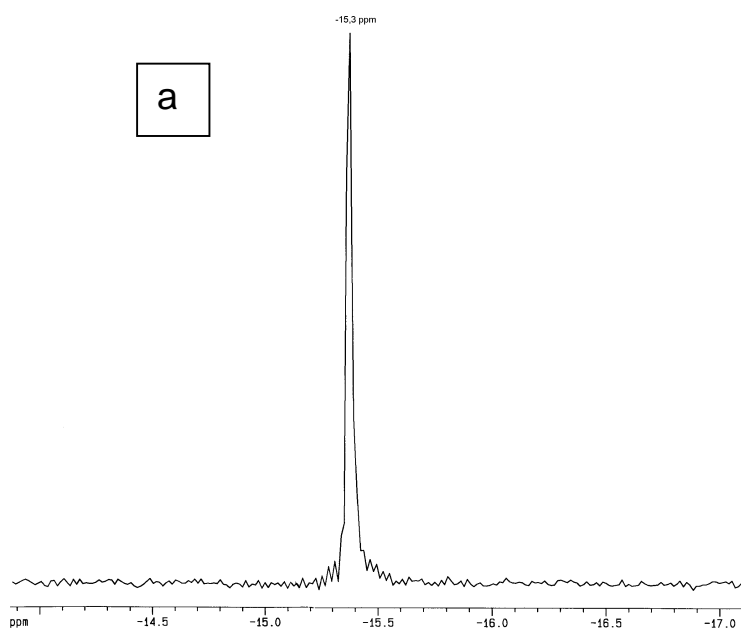
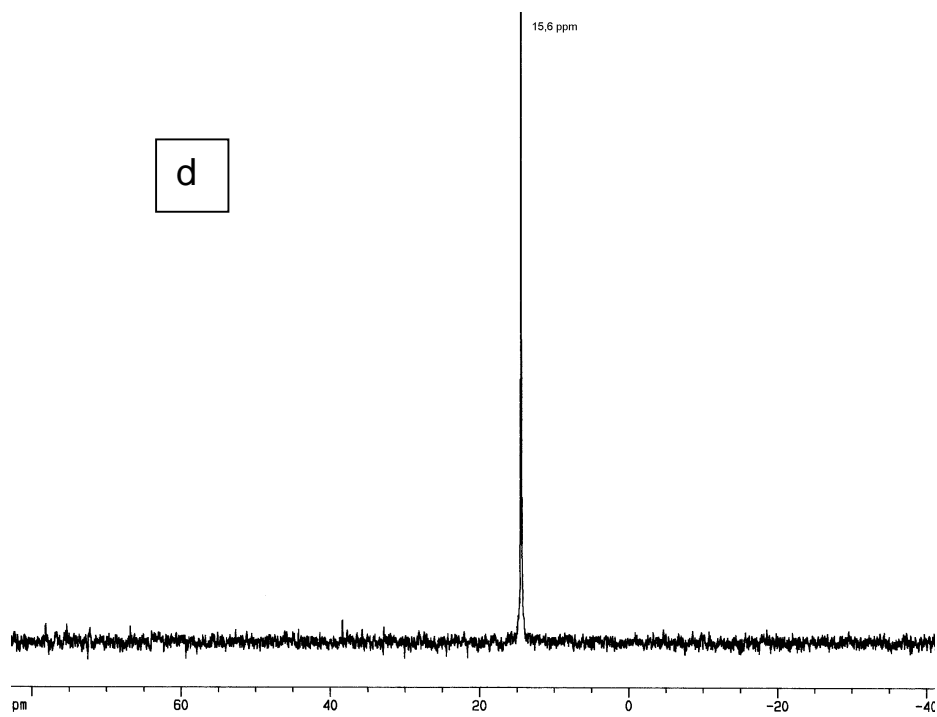
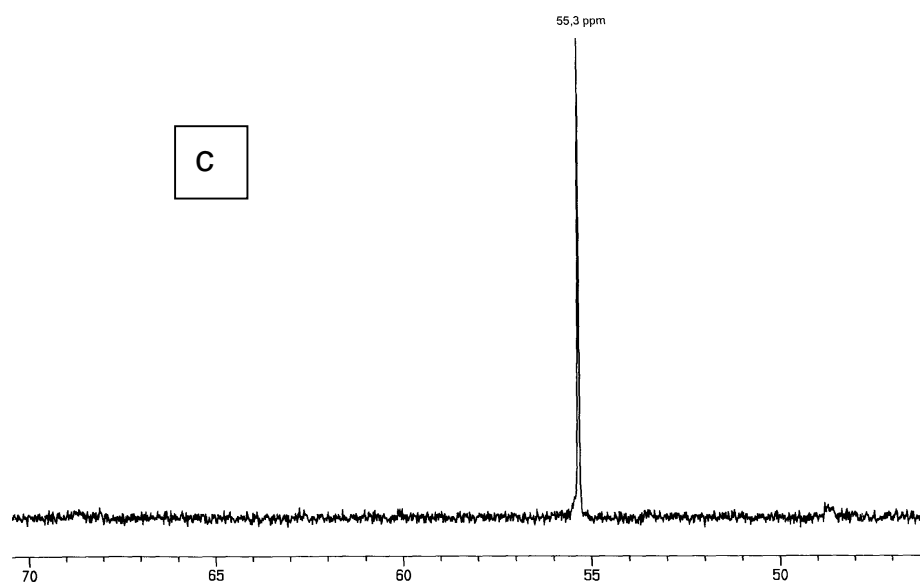


FIGURA A2 - Espectros UV-visível dos complexos $[RuCl_3(NO)(P-P)]$, a) *dppm*; b) *c-dppen*; c) *dppp*; d) *dppb*; e) *mer-dppb*. Solvente: CH_2Cl_2 . Caminho óptico = 1,0 cm. Concentração: $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-4}$ M. Exceção *dppm*: $5,0 \times 10^{-4}$ e $3,0 \times 10^{-5}$ M.





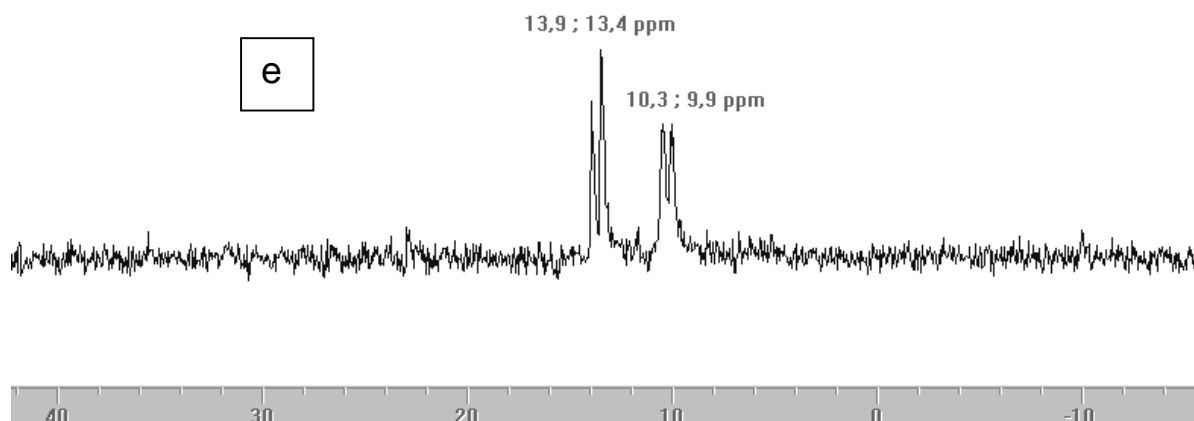


FIGURA A3 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da série $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$. a) dppm; b) dppe; c) c-dppen; d) dppp; e) *mer*-dppb

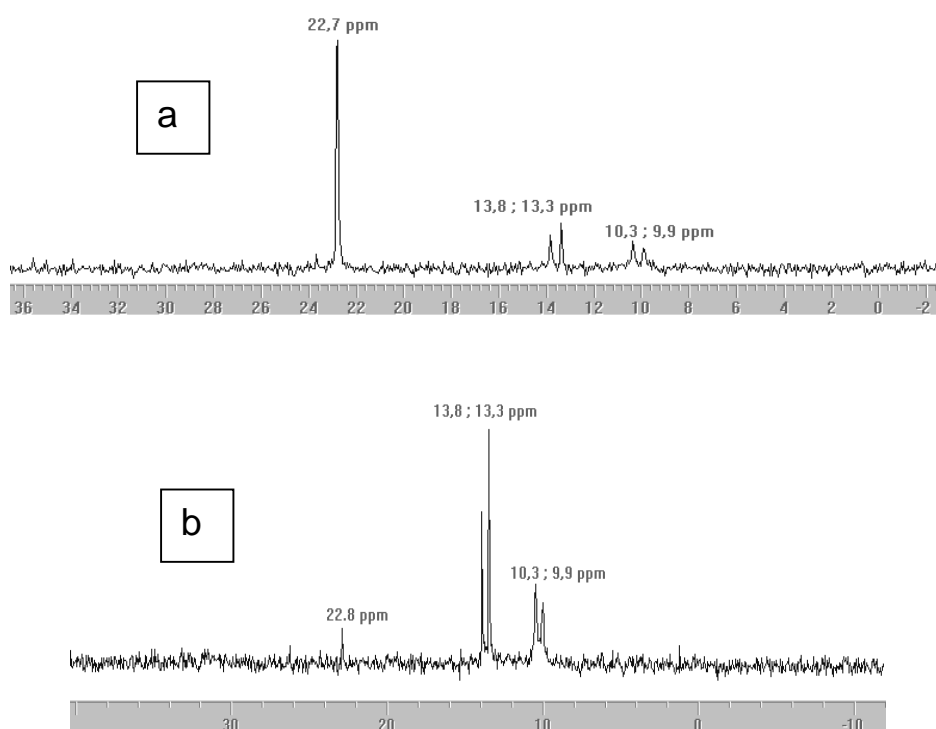


FIGURA A4 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrando a isomerização do *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$ a *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{dppb})]$

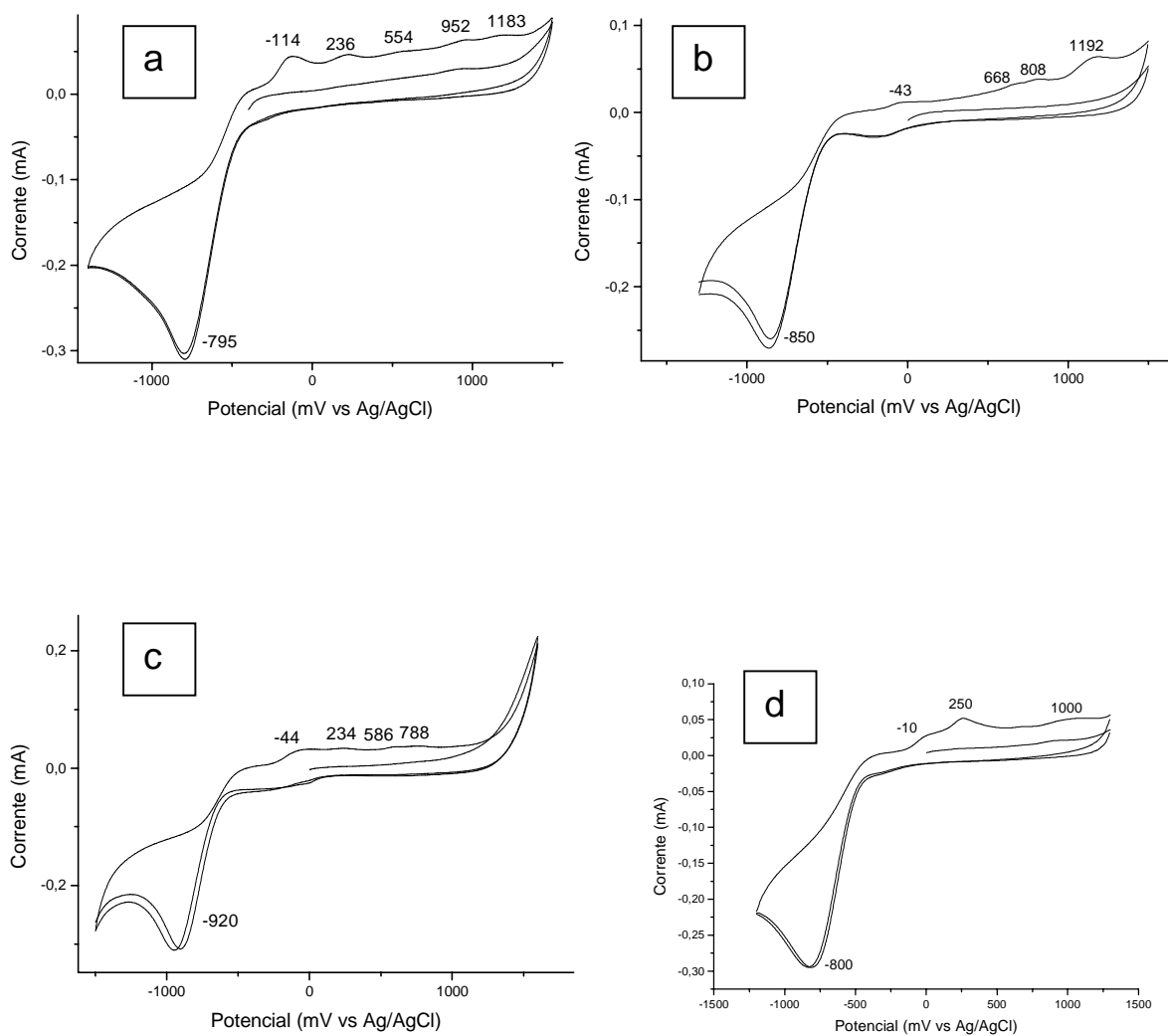


FIGURA A5 - Voltamogramas cíclicos dos precursores $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-P})]$. a) dppm; b) dppp; c) dppb; d) *mer*-dppb.

B - RESULTADOS PARA A SÉRIE [Ru(pyS)₂(P-P)]

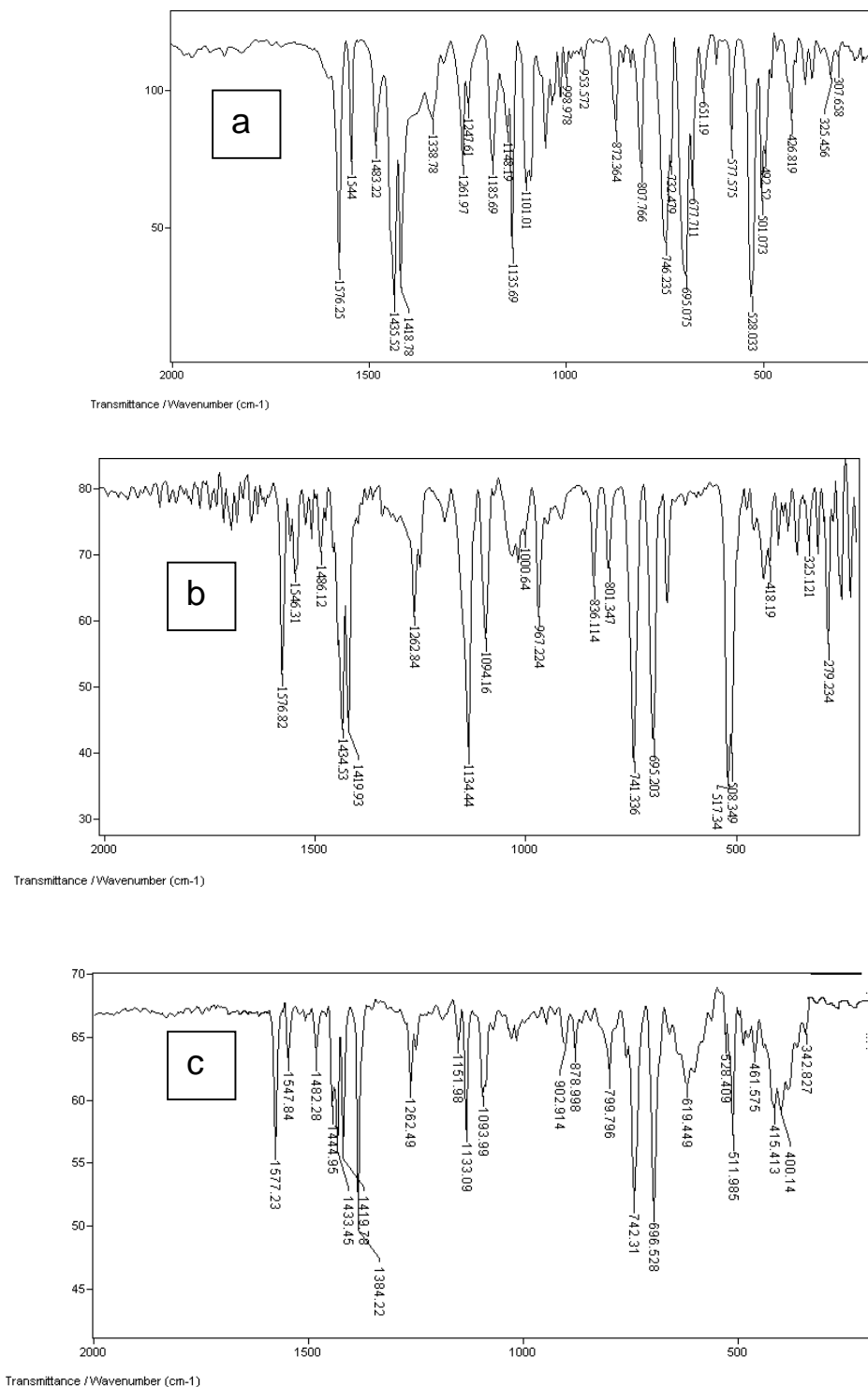


FIGURA B1 - Espectros IV da série [Ru(pyS)₂(P-P)]. a) dppe; b) dppp; c) dppb.

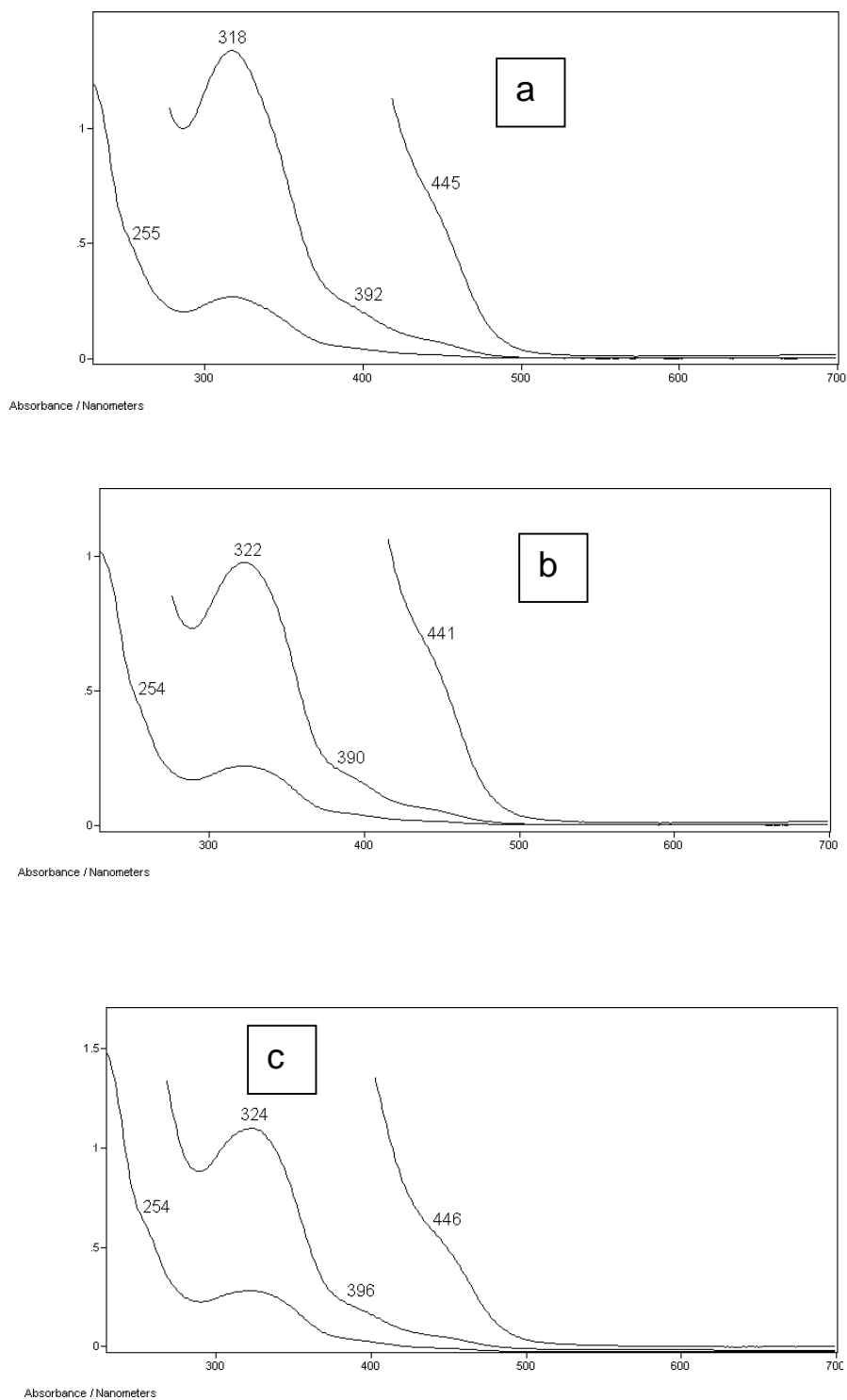


FIGURA B2 - Espectros UV-visível da série $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$. Solvente: CH_2Cl_2 . Concentração: $1,0 \times 10^{-3}$; $1,0 \times 10^{-4}$ e $2,0 \times 10^{-5}$ mol.L $^{-1}$. Caminho óptico = 1,0 cm. a) dppe; b) dppp ; c) dppb

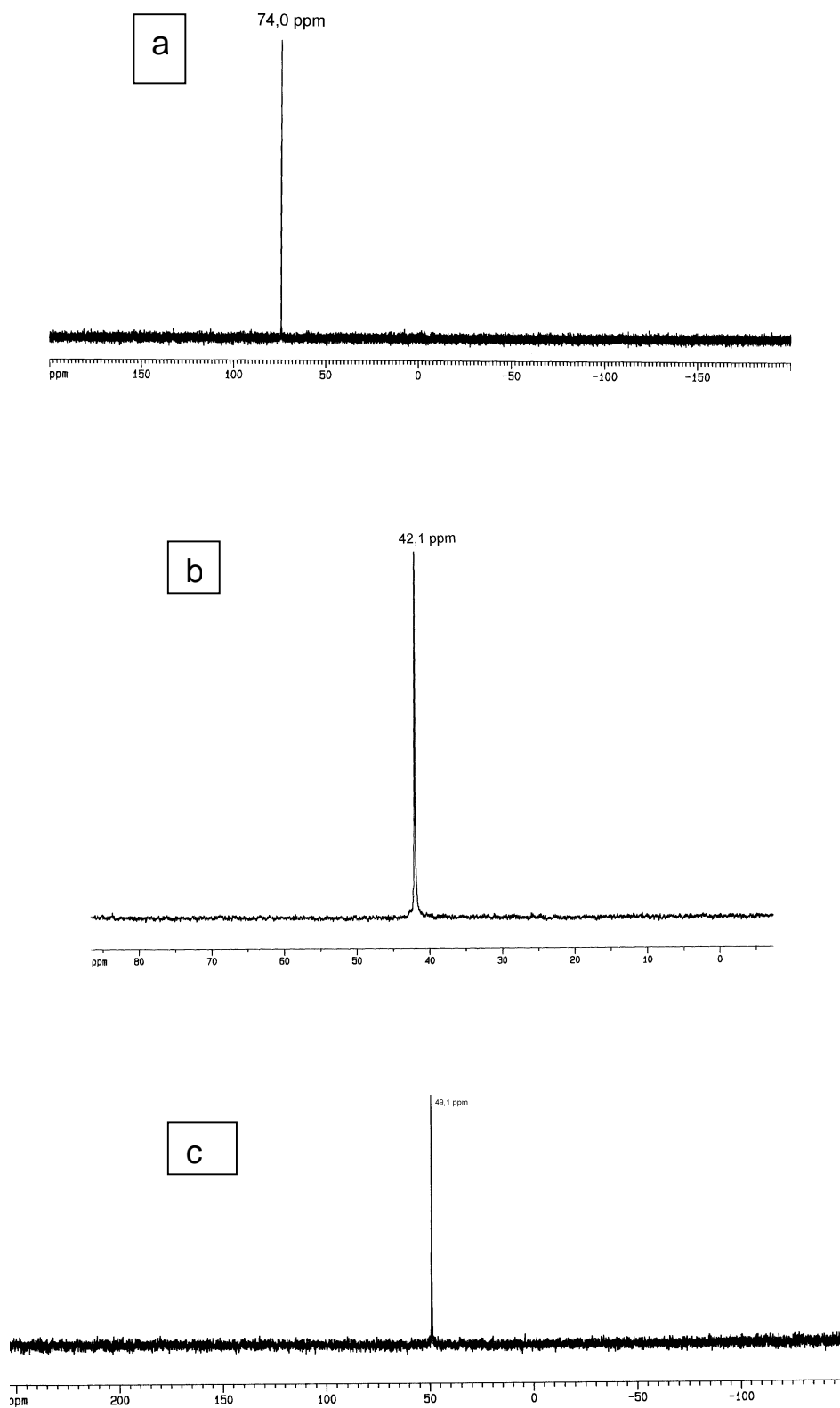


FIGURA B3 - Espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da série $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{P-P})]$. a) P-P = dppe; b) P-P = dppp; c) P-P = dppb

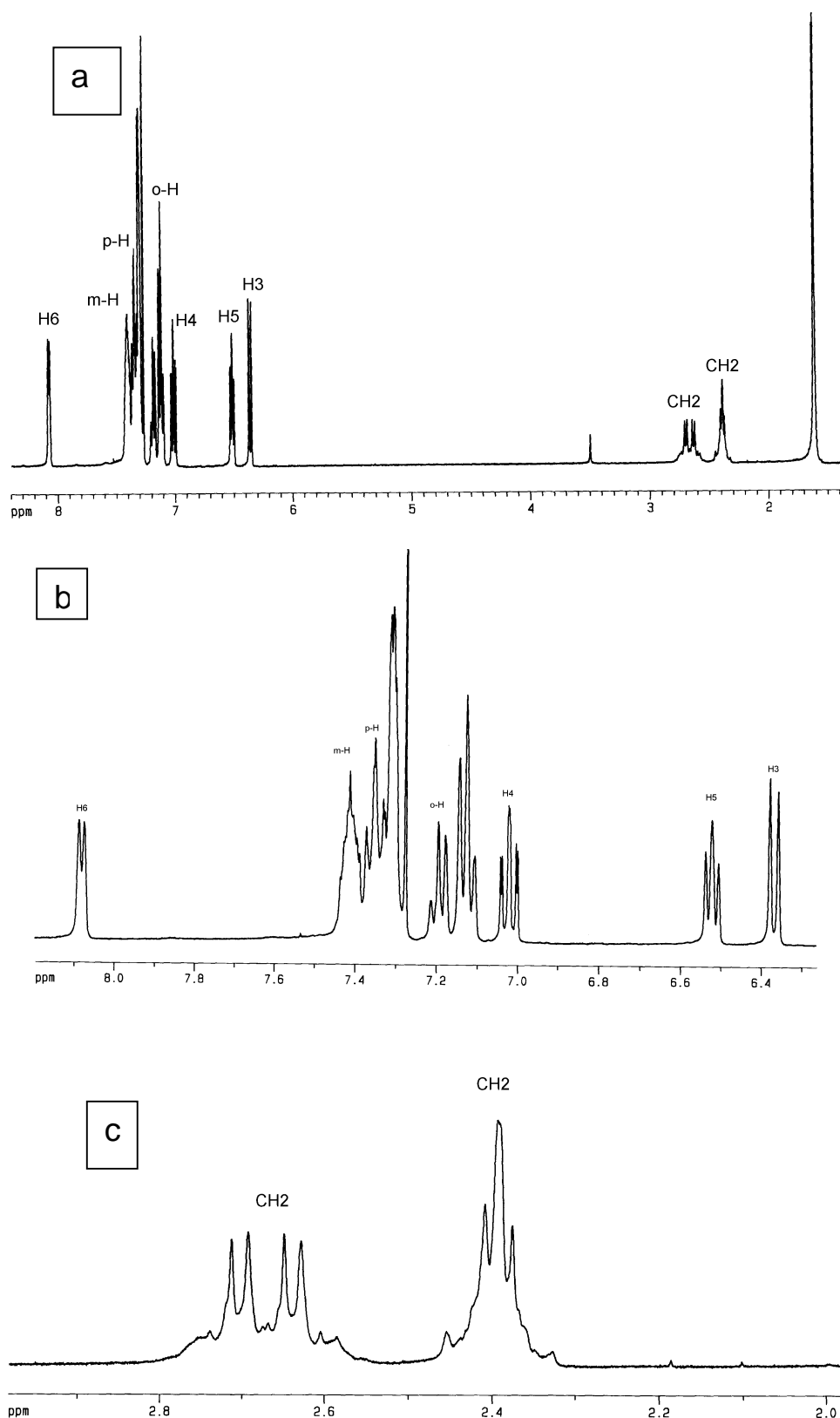


FIGURA B4 - Espectro de RMN ^1H do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppe})]$. a) Espectro inteiro. b) ampliação da região dos hidrogênios aromáticos. c) ampliação da região dos hidrogênios alifáticos.

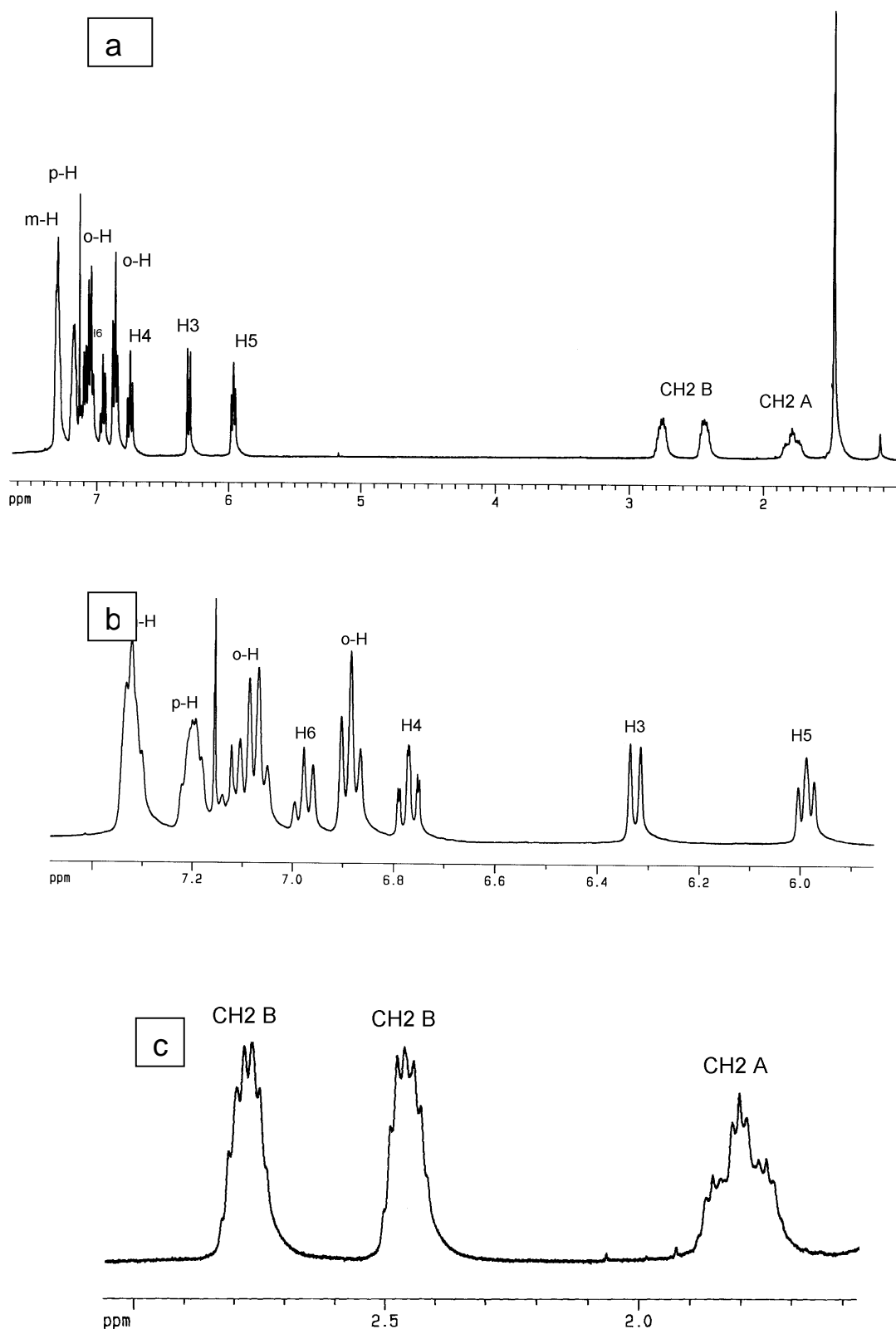
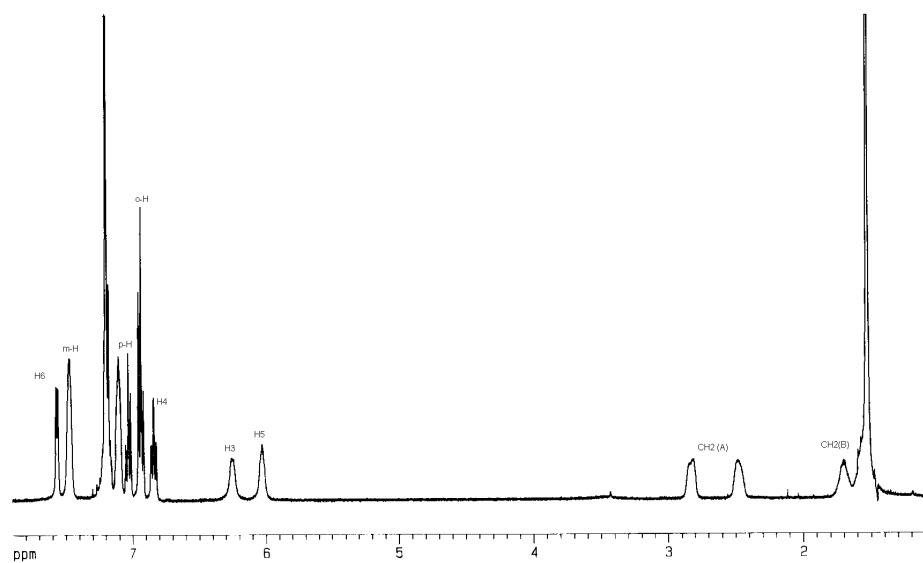
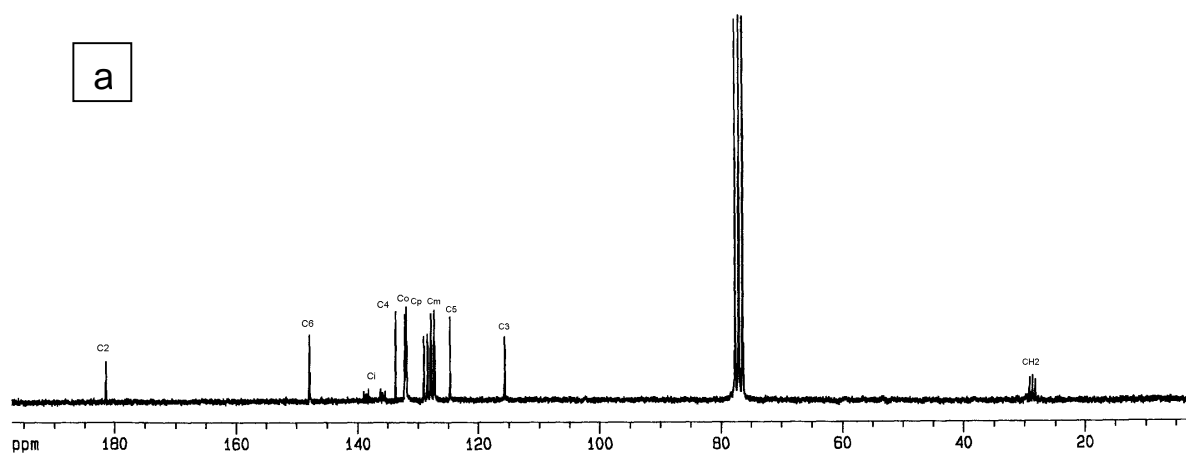


FIGURA B5 - Espectro de RMN ^1H do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppp})]$. a) espectro inteiro. b) ampliação da região dos hidrogênios aromáticos. c) ampliação da região dos hidrogênios alifáticos.

FIGURA B6 - Espectro de RMN ^1H do $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppb})]$.

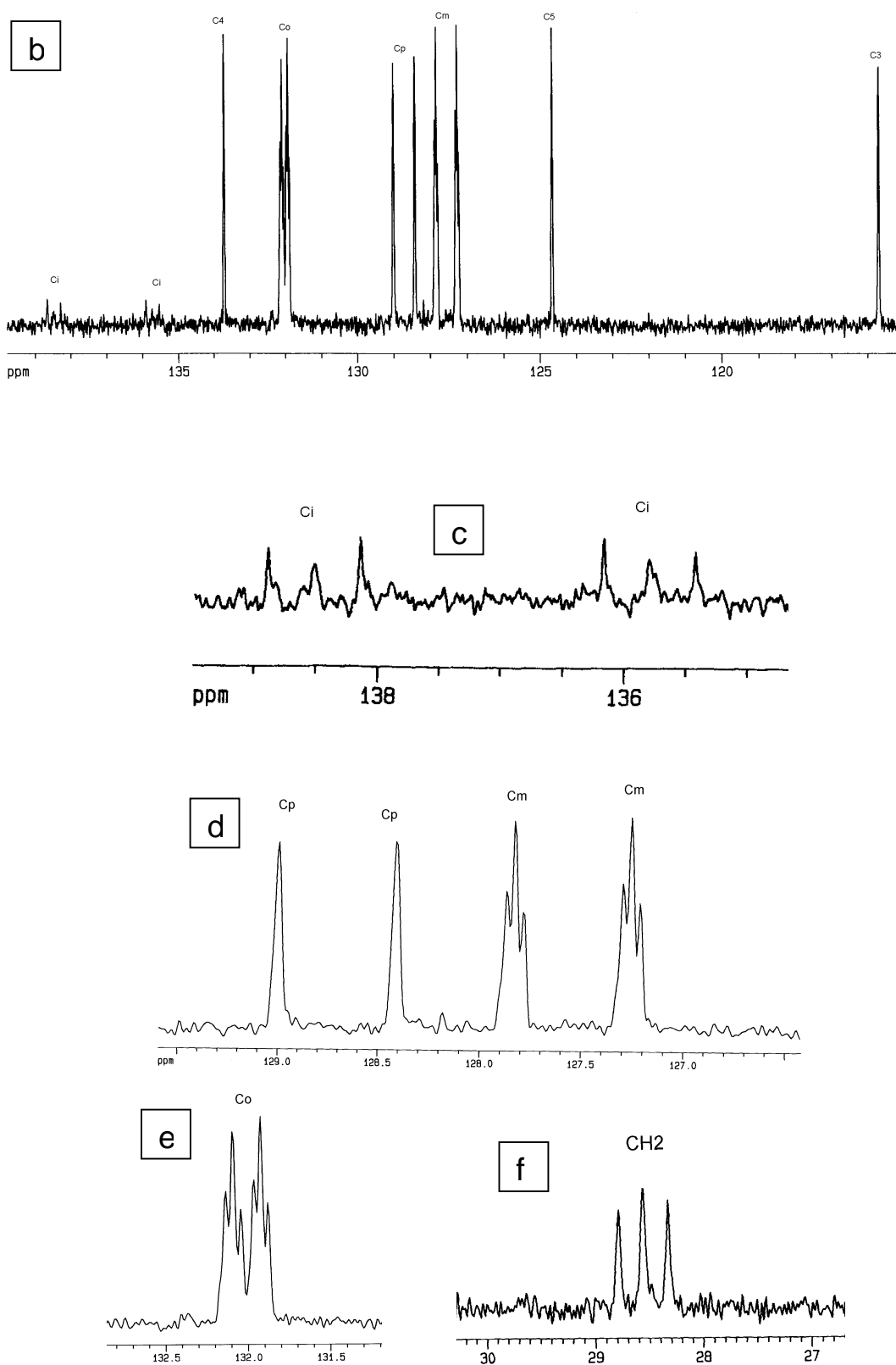
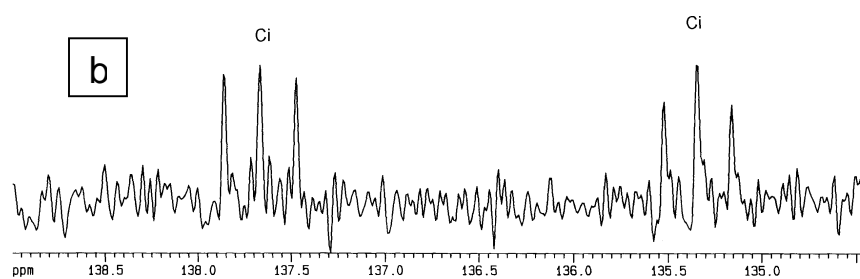
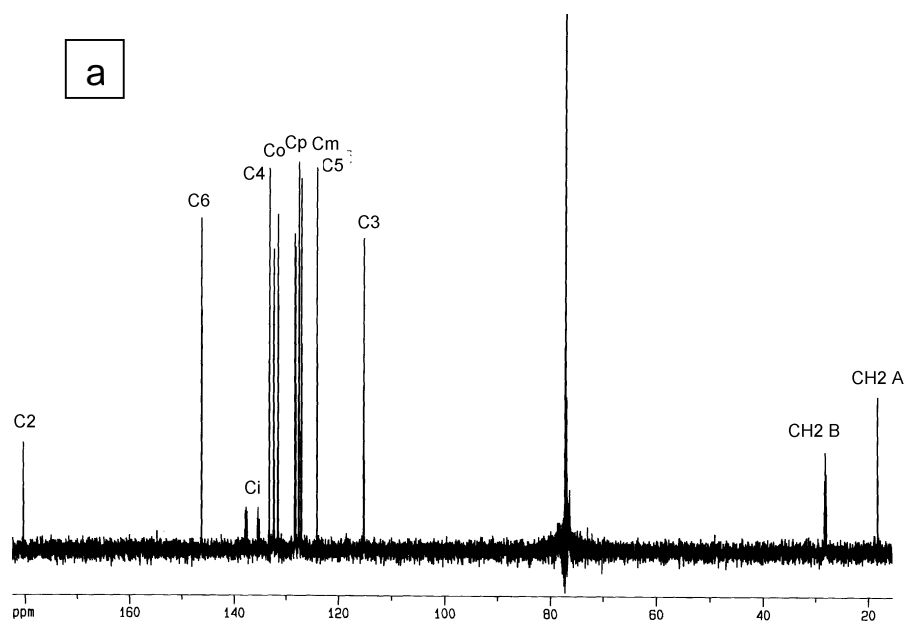


FIGURA B7 - Espectro de RMN ^{13}C do complexo $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppe})]$. a) espectro inteiro. b) ampliação região 140 a 115 ppm. c) ampliação região 139 a 135 ppm. d)

ampliação região 130 a 126. e) ampliação região 133 a 131 ppm. f) ampliação região 30 a 27 ppm.



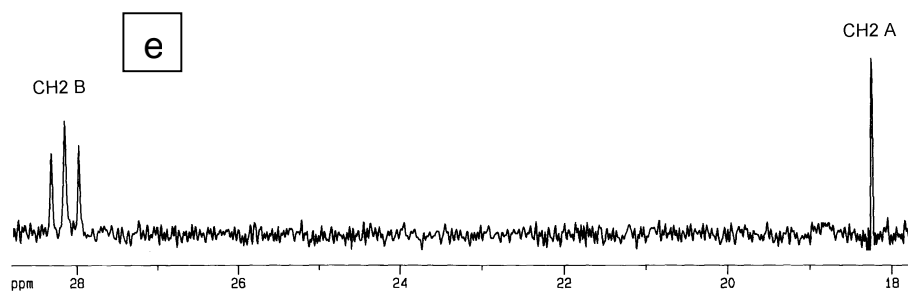
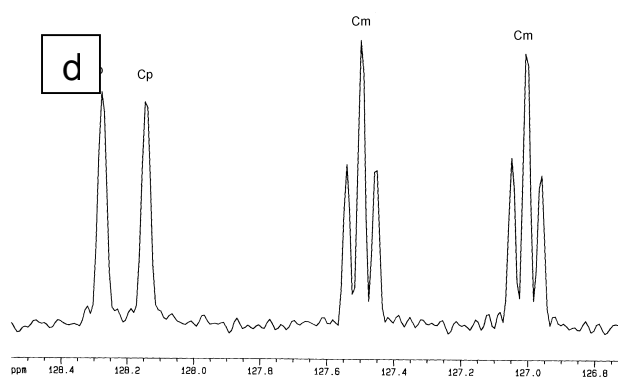
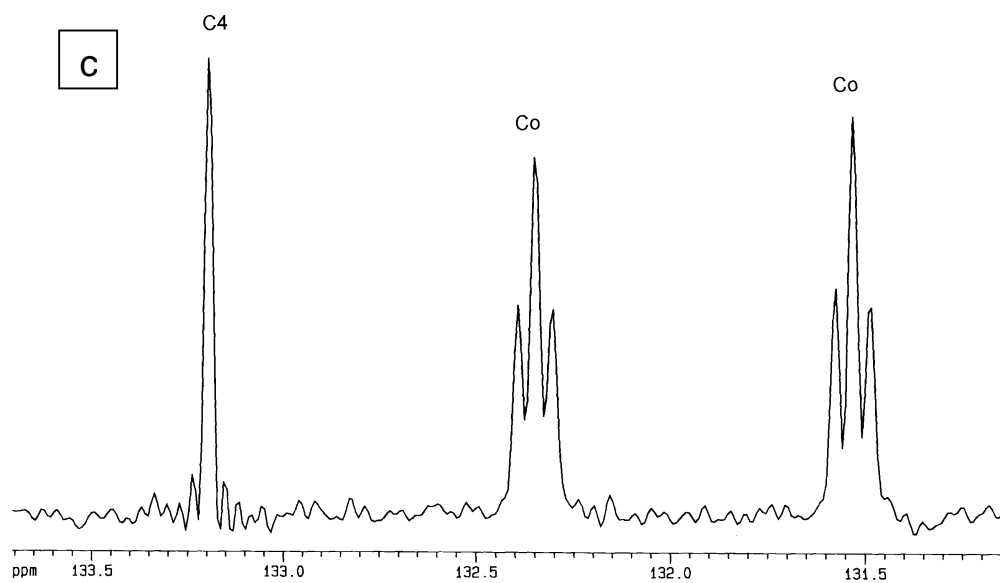


FIGURA B8 - Espectro de RMN ^{13}C do complexo $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppp})]$. a) espectro inteiro. b) ampliação região 139 a 134 ppm. c) ampliação região 131 a 128 ppm. d) ampliação região 128 a 126 ppm. e) ampliação região 30 a 18 ppm.

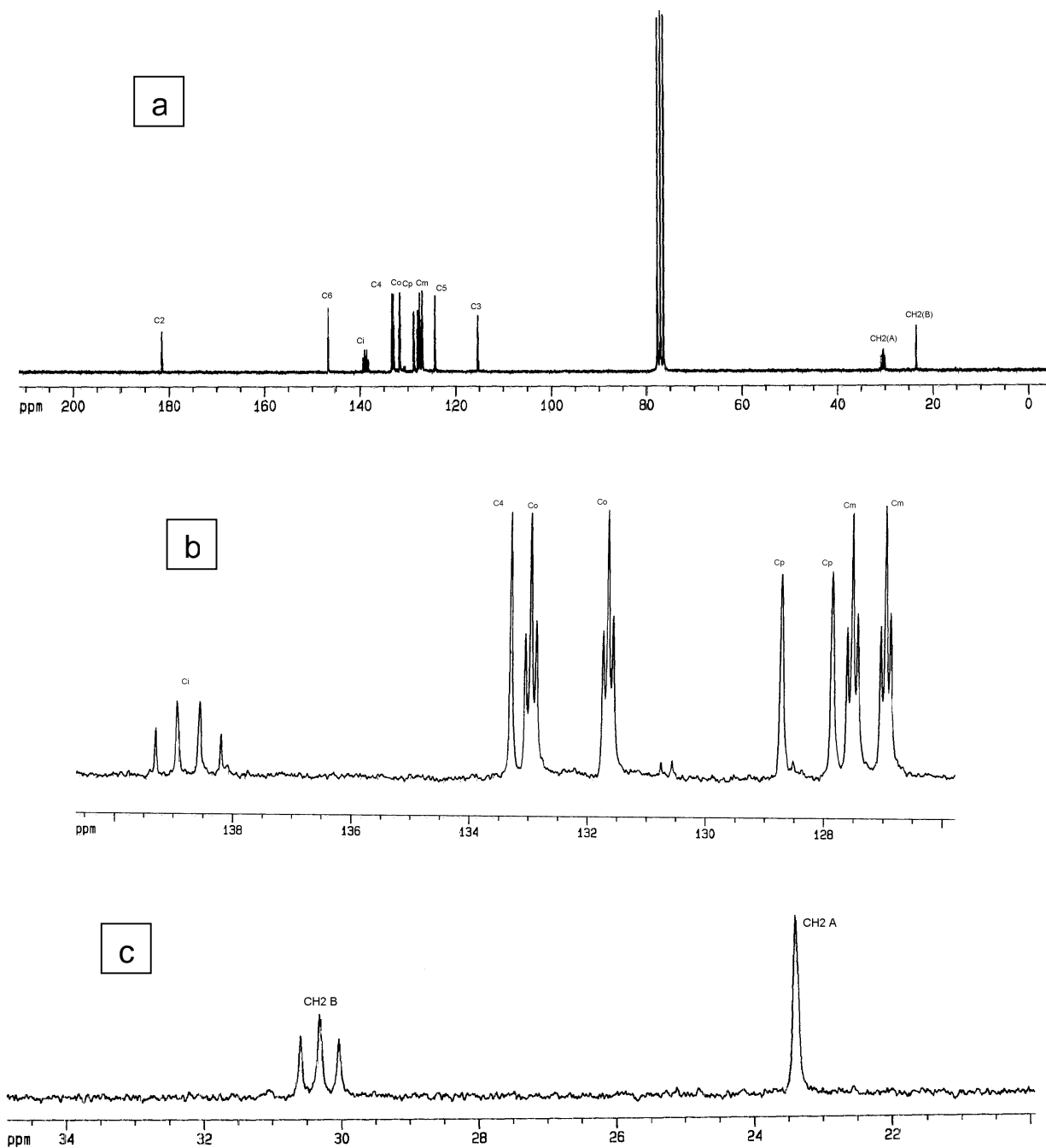


FIGURA B9 - Espectro de RMN ^{13}C do complexo $[\text{Ru}(\text{pyS})_2(\text{dppb})]$. a) espectro inteiro. b) ampliação região 139 a 134 ppm. c) ampliação região 131 a 127 ppm. d) ampliação região 128 a 126 ppm. e) ampliação região 34 a 20 ppm.

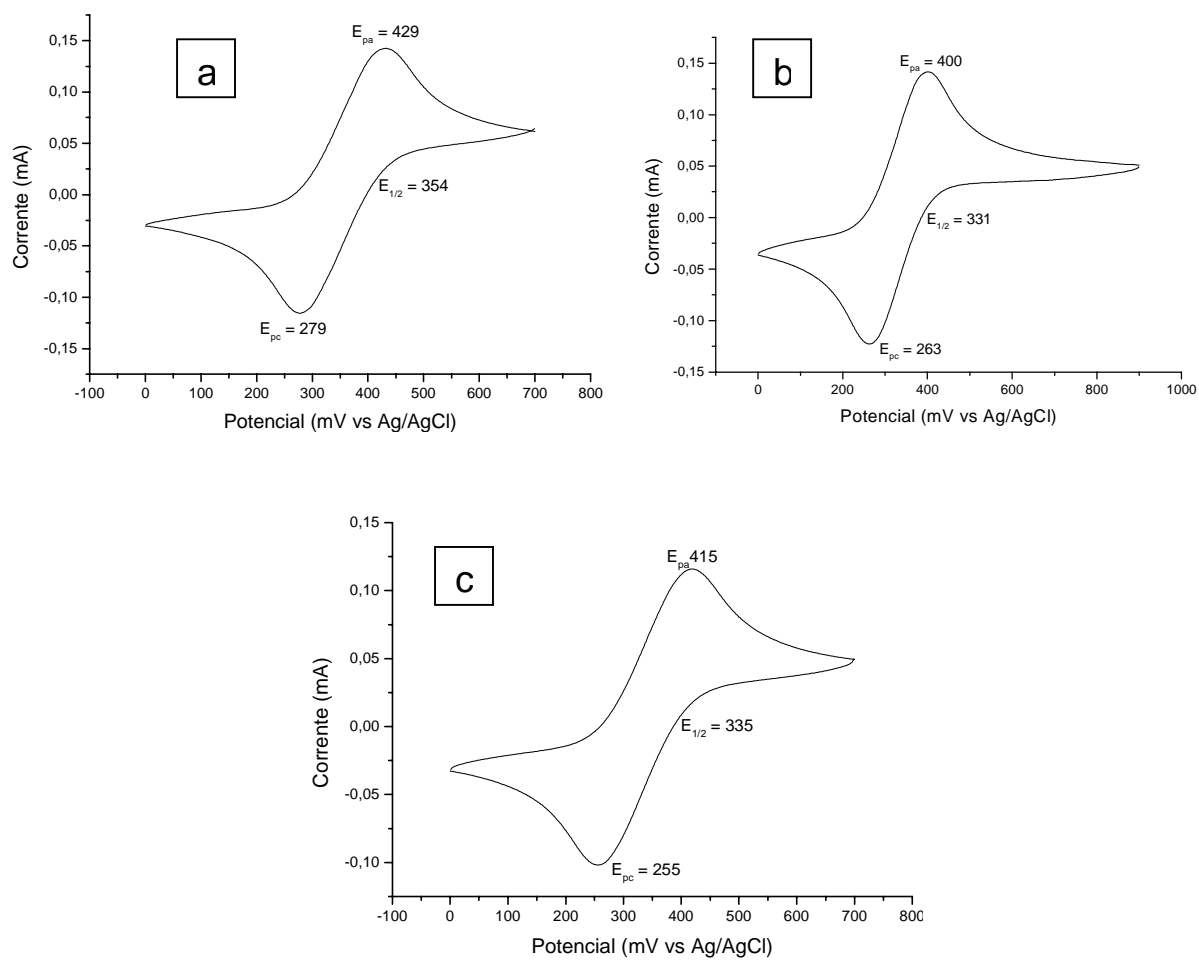


FIGURA B10 - Voltamogramas cíclicos da série [Ru(pyS)₂(P-P)]. Velocidade de varredura: 100 mV.s⁻¹; Concentração: 1,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹; Solvente: CH₂Cl₂. a) dppe; b) dppp; c) dppb.
