
UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho"

Instituto de Química de Araraquara

UNESP

"Aplicação do $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ na Obtenção de Complexos Mono e Binucleares"

Karen Wohnrath

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara para a obtenção do título de Doutor em Química, na área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof.Dr. Alzir Azevedo Batista

Araraquara

1999

DADOS CURRICULARES

KAREN WOHNDRATH

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Nascimento: 11/03/1968
- 1.2. Nacionalidade: brasileira
- 1.3. Naturalidade: Santo André - SP
- 1.4. Estado Civil: casada
- 1.5. Filiação:
Pai: Dorival Wohnrath
Mãe: Rute Dalla Wohnrath
- 1.6. Profissão: química
- 1.7. Documento de Identidade: 17.717.746-9
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física: 9790008-64
- 1.9. Endereço:
Av. das Orquídeas, nº 830, apto. 34,
CEP 13566-520; Cidade Jardim - São Carlos, SP.
- 1.10. Endereço Profissional:
Rodovia Washington Luiz, km 235
São Carlos, SP.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1. Bacharel e Licenciada em Química
Curso de Licenciatura e Bacharelado em Química concluído em 27/02/1993,
na Universidade Federal do Paraná.
- 2.2. Mestre em Química Inorgânica
Curso de Pós-Graduação em Química
Área de Concentração: Química Inorgânica, concluído em 23/03/1995,
na Universidade Federal de São Carlos.
- 2.3. Doutora em Ciências
Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Química
Inorgânica, concluído em 23/06/1999, no Instituto de Química de Araraquara -
UNESP.

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

- 3.1. WOHNDRATH, K.; BATISTA, A.A.; FERREIRA, A.G.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; OLIVEIRA, L.A. de; CASTELLANO, E.E. Physico-chemical parameter correlations in the $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)_2]$ complexes (L= N-heterocycles). *Polyhedron*, **16**, 3047, 1998.

- 3.2. BATISTA, A.A.; PEREIRA, C.; WOHNRATH, K.; QUEIROZ, S.L.; SANTOS, R.H. de A.; GAMBARDELLA, M.T. do P. Synthesis and characterization of the *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] isomer. X-ray structures of the: *fac*-[RuCl₃(NO)(dppm)], *cis*-[RuCl₂(dppm)₂] and *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] [dppm= 1,2-bis(diphenylphosphino)methane and dppb= 1,4-bis(diphenylphosphino)butane]. *Polyhedron*, **18**, 2079, 1999.
- 3.3. DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WOHNRATH, K.; ARAUJO, M.P. de; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R.; CYR, P.; MacFARLANE, K.S.; JAMES, B.R. Synthesis and characterization of [RuCl₃(P-P)H₂O] complexes; P-P= achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands. *Inorg. Chem.*, **38**, 5341, 1999.

4. TRABALHOS CIENTÍFICOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO

- 4.1. WOHNRATH, K.; L.R ARAUJO, M.P. de; BATISTA, A.A.; DINELLI, L.R.; OLIVA, G.; CASTELLANO, E.E.; ELLENA, J. Electrosynthesis of binuclear ruthenium complexes from the [RuCl₃(dppb)(L)] as precursor [L= pyridine(py), 4-methylpyridine(4-pic), dimethylsulphoxide(DMSO) and dppb= 1,4-bis(diphenylphosphino)butane]. *Electrochem. Acta* (submetido).

COMISSÃO EXAMINADORA

- **Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista** (Orientador) - Departamento de Química - UFSCar
- **Prof. Dr. Luiz Antônio Andrade de Oliveira** - Instituto de Química UNESP / Araraquara
- **Profa. Dra. Regina Frem** - Instituto de Química UNESP / Araraquara
- **Prof. Dr. Wagner Ferraresi de Giovani** - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto / USP
- **Prof. Dr. Benedito Lima Neto** - Instituto de Química USP / São Carlos

Aos meus pais, Dorival e Rute, e irmãos,
Alex e Carla, pelo amor, credulidade e palavras
de otimismo.

Ao Jarem, por me mostrar, sempre, o
lado bom e simples da vida. E ... por não me
privar de paciência e afeto ...

Agradeço,

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista pela orientação pertinaz e discussões, que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos grupo de pesquisa do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (DQ-UFSCar), em especial ao Prof. Dr. Antônio Gilberto, e aos pós-graduandos Calvin e Alexandre, pelas discussões de RMN.

Ao Prof. Dr. Glaucius Oliva (IFSC-USP), Prof. Dr E.E. Castellano (IFSC-USP), Profa. Dra. Regina H.A. Santos (IQSC-USP), Profa. Dra Maria T. Gambardella (IQSC-USP), pela determinação das estruturas cristalográficas. Ao Prof. Dr Otaciro R. Nascimento (IFSC-USP) pela realização das análises de RPE.

Aos Prof. Dr. Douglas Walter Franco e Benedito Lima Neto (IQSC-USP), pelo laboratório sempre à disposição, e atenção durante todo o decorrer deste trabalho. Ao técnico Mário Schultz (IQSC-USP) e ao pós-graduando Nougá, pelas medidas de RPE e alegre convivência. Ao técnico Mauro (IQSC-USP) e à Beth (LIEC-UFSCar) pelas medidas de infravermelho-próximo.

Aos técnicos e amigos do DQ-UFSCar, Luciana Vizotto e Paulo Lambertucci, pela presteza das análises de RMN e CHN, cafezinhos adoçados com desabafos, e principalmente pela alegre convivência. Ao Ademir Sartori, pela convivência e eficiência nos trabalhos prestados. Ao David, pelos solventes tratados.

Aos alunos do LERCI: André (Boca), Fernanda, Gustavo, Irineu, Jackson, Luisão, Marcella, Marcelo, Maria, Melchior, Quêite, Renata, Salete, e em especial ao Márcio, pelas proveitosas discussões, risadas e paciência, que foram muitas...

Aos professores do grupo de Química Inorgânica da UFSCar, em especial às Prof. Dra. Margarida de Moraes e Clélia Mara, pela convivência, amizade, pelo constante apoio e discussões. Aos alunos de Inorgânica da UNESP, Betinho, Teco, Valéria e Renê, pelas "caronas" e alegre convivência.

Ao programa de pós-graduação em Química do IQ-UNESP, professores e funcionários, e em especial à Isolina, Sandra, Nivaldo, Priscila e Valéria, pela organização, eficiência e apoio concedido.

Ao, DQ-UFSCar, professores e funcionários.

À minha amiga Sarita, pelo respeito à nossa amizade de tantos anos ... e sempre à força dada nos momentos certos!

Às amigadas que começaram de dia no DQ-UFSCar e prolongaram por noites à fora... : Adriana Magna, Adriana Belini, Aurélia, Cid, Francisco, Jardel, Lauri, Letícia, Luciana, Marisi, Maurício, Melina, Quêite, Roberto e Sandro.

Aos professores e colegas do DQ-UFPR.

À CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

Sumário

Resumo	i
Abstract.....	ii
Lista de Figuras.....	iii
Lista de Tabelas.....	x

1 Introdução	1
1.1 Os Ligantes Fosfínicos	1
1.1.1 Ligantes Bifosfínicos.....	2
1.1.2 Ligantes Trifosfínicos.....	2
1.2 Complexos Metálicos de Rutênio contendo ligantes Bifosfínicos.....	6
1.2.1 Complexos contendo a unidade "Ru(II)Cl(P-P)": um breve histórico	6
1.3 A importância de complexos contendo a unidade "[Ru(III)Cl(H ₂ O)]"	10
1.4 Objetivos da Tese	11
1.5 Apresentação da Tese	12

2 Parte Experimental	14
2.1 Obtenção de Atmosfera Inerte.....	14
2.1.1 Linha de Argônio.....	14
2.2 Materiais.....	14
2.2.1 Solventes.....	14
2.2.2 Gases.....	15
2.2.3 Ligantes e suas Purificações	16
2.2.4 Substrato	16
2.2.5 Outros Materiais	17
2.3 Instrumentação e Conduta Experimental.....	17
2.3.1 Microanálise	17
2.3.2 Condutividade Molar	17
2.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	17
2.3.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível.....	18
2.3.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Próximo	18
2.3.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN ¹ H e ³¹ P { ¹ H}	18
2.3.7 Susceptibilidade Magnética.....	19
2.3.7.1 Método de Gouy ⁽⁵⁷⁾	19
2.3.7.2 Método de Evans ⁽⁵⁸⁾	20
2.3.8 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE.....	22
2.3.9 Difração de Raios-X	22
2.3.10 Voltametria Cíclica.....	23
2.3.11 Coulometria a Potencial Constante	23
2.3.12 Atividade Catalítica dos Complexos de Rutênio	24
2.3.12.1 Reações de oxidação do cicloexano	24
2.3.12.1.1 Estabelecimento das Condições de Operação do Cromatógrafo a Gás	24
2.3.12.2 Padronização do Método de Análise Cromatográfico.....	24
2.3.12.3 Reações de Oxidação em Meio Homogêneo.....	25
2.3.12.4 Hidrogenação da imina <i>N</i> -benzilideno benzilamina, PhCH ₂ N=C(H)Ph, a baixa pressão	26

2.3.12.5 Hidrogenação da imina <i>N</i> -benzilideno benzilamina, $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$, a alta pressão	26
2.3.12.5.1 Análise do Produto de Hidrogenação	26
2.4 Síntese e Caracterização dos Complexos de Rutênio Bifosfínicos, Via Química.....	27
2.4.1 Complexos Precusores de Rutênio.....	29
2.4.1.1 Preparação do dicloro-tris(trifenilfosfina)rutênio (II), $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1) ⁽⁵⁹⁾	29
2.4.1.2 Preparação do μ -[1,4-bis(difenilfosfina)butano]-bis-dicloro-[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[(\text{dppb})\text{Cl}_2\text{Ru}(\mu\text{-dppb})\text{RuCl}_2(\text{dppb})]$ ou $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2](\mu\text{-dppb})$ ou $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ (2) ⁽²⁰⁾	29
2.4.1.3 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](aqua)rutênio (III), mer - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (3) ⁽⁴⁴⁾	30
2.4.1.4 Preparação do tri- μ -cloro-dicloro-di-[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II/III), $[(\text{dppb})\text{ClRu}(\mu\text{-Cl}_3)\text{RuCl}(\text{dppb})]$ ou $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (4) ⁽³⁶⁻³⁷⁾	30
2.4.2 Reação do Aquacomplexo com Ligantes do tipo L (L = DMSO, MeOH, NO, CO, py, 4-Mepy, 4-CNpy).....	31
2.4.2.1 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](dimetilsulfóxido)rutênio (III), mer - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$ (5) ⁽⁴⁴⁾	31
2.4.2.2 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](metanol)rutênio (III), mer - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{MeOH})]$ (6) ⁽⁴⁴⁾	31
2.4.2.3 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](nitrosilo)rutênio (III), mer - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ (7) ⁽⁵¹⁾	32
2.4.2.4 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](carbonilo)rutênio (III), mer - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$ (8)	32
2.4.2.5 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](piridina)rutênio (III), mer - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$ (9).....	33
2.4.2.6 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](4-metilpiridina)rutênio (III), mer - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ (10) ⁽⁵²⁾	33
2.4.2.7 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](4-cianopiridina)rutênio (III), mer - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$ (11)	34
2.4.3 Reação do Aquacomplexo com Ligantes do tipo L-L (L-L = 4,4'-bipy, 2,2'-bipy, fen) .	34
2.4.3.1 Preparação do μ -(4,4'-bipiridina)-di-[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (III), $[(\text{dppb})\text{Cl}_3\text{Ru}(\mu\text{-4,4'-bipy})\text{RuCl}_3(\text{dppb})]$ ou $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(4,4'\text{-bipy})]$ (12).....	34
2.4.3.2 Preparação do hexafluorofosfato de dicloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](2,2'-bipiridina)rutênio (III), cis - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]\text{PF}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ (13)	35
2.4.3.3 Preparação do hexafluorofosfato de dicloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](1,10-fenantrolina)rutênio (III), cis - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]\text{PF}_6$ (14)	35
2.4.4 Reação do Aquacomplexo com Ligantes Mono, Bi e Trifosfínicos.....	36
2.4.4.1 Preparação do dicloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](trifenilfosfina)rutênio (II), $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ (15) ⁽³⁹⁾	36
2.4.4.2 Preparação do <i>trans</i> -dicloro-di-[bis(difenilfosfina)metano]rutênio (II), trans - $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2]$ (17) ⁽¹⁹⁾	36
2.4.4.3 Preparação do <i>trans</i> -dicloro-di-[1,2-bis(difenilfosfina)etano]rutênio (II), trans - $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ (18) ⁽²²⁾	37
2.4.4.4 Preparação do <i>trans</i> -dicloro-di-[1,3-bis(difenilfosfina)propano]rutênio (II), trans - $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})_2]$ (19) ⁽²²⁾	37
2.4.4.5 Preparação do μ -[1,4-bis(difenilfosfina)butano]-bis-dicloro-[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[(\text{dppb})\text{Cl}_2\text{Ru}(\mu\text{-dppb})\text{RuCl}_2(\text{dppb})]$ ou $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ (2) ⁽²⁰⁾	38

2.4.4.6	Preparação do μ -[1,4-bis(difenilfosfina)butano]-bis(diclorocarbonilo)-bis[1,4-(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2(\text{dppb})_3]$ (20) ⁽²⁰⁾	39
2.4.4.7	Preparação do cloreto de tri- μ -cloro-di-[(2-difenilfosfinaetil)fenilfosfina] dirutênio (II), $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ (21) ⁽⁶⁰⁾	39
2.4.4.8	Preparação do cloreto de tri- μ -cloro-di-[1,1,1-tris(difenilfosfinametil)etano]dirutênio (II), $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$ (22) ⁽⁶¹⁾	40
2.4.4.9	Preparação do cloreto de cloro[(2-difenilfosfinaetil)fenilfosfina]](2,2'-bipiridina)rutênio (II), $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ (23)	40
2.4.4.10	Preparação do cloreto de cloro[1,1,1-tris(difenilfosfinametil)etano]](2,2'-bipiridina)rutênio (II), $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ (24)	41
2.4.5	Redução Química a partir do Aquacomplexo e seus Derivados	41
2.4.5.1	Preparação do dicloro-di- μ -cloro-di-[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (16) ⁽³⁷⁾	41
2.4.5.2	Preparação do cloro-tri- μ -cloro(4-metilpiridina)bis[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ (25)	42
2.4.5.3	Preparação do cloro-tri- μ -cloro(piridina)bis[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{py})]$ (26) ⁽⁴²⁾	42
2.4.5.4	Preparação do cloro-tri- μ -cloro(dimetilsulfóxido)bis[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{DMSO})]$ (27) ⁽⁴¹⁾	43
2.5	Síntese dos Complexos de Rutênio Via Eletroquímica	43
2.5.1	Preparação do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (4) ⁽³⁶⁾ a partir da eletrólise do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (3)	43
2.5.2	Preparação do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (16) ⁽³⁷⁾	44
2.5.2.1	A partir da eletrólise do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (3)	44
2.5.2.2	A partir da eletrólise do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (4)	44
2.5.3	Preparação dos Complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (4), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{L})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L})_2]$ a partir da eletrólise dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$	44
2.5.3.1	Eletrólise parcial do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ (10) ⁽⁵²⁾	45
2.5.3.2	Eletrólise parcial do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$ (9)	45
2.5.3.3	Eletrólise parcial do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$ (11)	45
2.5.3.4	Eletrólise parcial do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$ (5)	46
2.5.4	Preparação dos Complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{L})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L})_2]$ a partir da eletrólise dos complexos do tipo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$	46
2.5.4.1	Eletrólise total do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ (10)	46
2.5.4.2	Eletrólise total do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$ (9)	47
2.5.4.3	Eletrólise total do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$ (11)	47
2.5.4.4	Eletrólise total do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$ (5)	47
2.5.4.5	Eletrólise total do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$ (8)	47
2.5.4.6	Eletrólise total do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ (7)	47

3	Caracterização dos Complexos	48
3.1	Complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	48
3.1.1	Síntese	48
3.1.2	Difração de Raios-X	49
3.1.3	Susceptibilidade Magnética	53
3.1.4	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica e Condutividade	54
3.1.5	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	56
3.1.6	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível	57

3.2 Reatividade do Aquacomplexo com Ligantes L (L= py, 4-Mepy, 4-CNpy DMSO, MeOH, CO e NO).....	59
3.2.1 Reatividade do Aquacomplexo com L= N-heterocíclicos (py, 4-Mepy, 4-CNpy)	59
3.2.1.1 Síntese.....	59
3.2.1.2 Estrutura Cristalográfica.....	60
3.2.1.3 Susceptibilidade magnética e Espectroscopia de RPE	63
3.2.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-visível	65
3.2.1.5 Espectroscopia de RMN ³¹ P	69
3.2.2 Reatividade do Aquacomplexo com L= solventes coordenantes (DMSO e MeOH).....	70
3.2.2.1 Síntese.....	71
3.2.2.2 Susceptibilidade magnética e Espectroscopia de RPE	71
3.2.2.3 Espectroscopias na Região do Infravermelho e Ultravioleta-Visível.....	72
3.2.3 Reatividade do Aquacomplexo com gases (CO e NO)	75
3.2.3.1 Reatividade do Aquacomplexo com CO	75
3.2.3.1.1 Síntese.....	76
3.2.3.1.2 Formação dos complexos <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(CO)] e <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(CO) ₂] ...	76
3.2.3.1.3 Cinética dos complexos <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(CO)] e <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(CO) ₂]	77
3.2.3.1.4 Momento Magnético e RPE	82
3.2.3.1.5 Espectroscopia de RMN ³¹ P	83
3.2.3.2 Reatividade do Aquacomplexo com NO	85
3.2.3.2.1 Síntese.....	86
3.2.3.2.2 Difração de Raios-X	86
3.2.3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-visível	91
3.2.3.2.4 Espectroscopia de RPE e RMN ³¹ P	92
3.3 Reatividade do Aquacomplexo com Ligantes N-heterocíclicos (L-L).....	95
3.3.1 Reatividade do Aquacomplexo com L-L (L-L= 2,2'-bipy e fen).....	95
3.3.1.1 Síntese.....	95
3.3.1.2 Momento Magnético, RPE e Condutividade.....	96
3.3.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-Visível	97
3.3.1.3.1 Caracterização eletroquímica	99
3.3.2 Reatividade do Aquacomplexo com L-L= 4,4'-bipy	103
3.3.2.1 Síntese.....	103
3.3.2.2 Susceptibilidade magnética e Espectroscopia de RPE	103
3.3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-Visível	104
3.4 Reatividade do Aquacomplexo com Ligantes Fosfínicos (PR ₃ , P-P e P-P-P).....	106
3.4.1 Reatividade do Aquacomplexo com o Ligante PPh ₃	106
3.4.1.1 Espectroscopia de RMN ³¹ P	107
3.4.1.2 Voltametria Cíclica.....	111
3.4.2 Reatividade do Aquacomplexo com Ligantes P-P (PPh ₂ (CH ₂) _n PPh ₂ , n = 1, 2, 3 e 4) .	114
3.4.2.1 Reatividade do aquacomplexo com P-P (dppm, dppe, dppp).....	114
3.4.2.1.1 Espectroscopia de RMN ³¹ P	115
3.4.2.1.2 Voltametria Cíclica.....	116
3.4.2.2 Reatividade do aquacomplexo com P-P (dppb)	117
3.4.2.2.1 Voltametria Cíclica.....	118
3.4.3 Reatividade do Aquacomplexo com P-P-P	119
3.4.3.1 Formação do complexo [Ru ₂ (μ-Cl) ₃ (etp) ₂]Cl.....	119
3.4.3.1.1 Um breve histórico de complexos com a unidade “RuCl ₂ (etp)]”	119
3.4.3.1.2 Síntese e Caracterização do complexo [Ru ₂ (μ-Cl) ₃ (etp) ₂]Cl.....	123
3.4.3.1.2.1 Espectroscopia de RMN ³¹ P	123

3.4.3.1.2.2	Caracterização Eletroquímica do Complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$	125
3.4.3.2	Formação do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$	126
3.4.3.2.1	Síntese e Caracterização do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$	126
3.4.3.2.2	Caracterização Eletroquímica do Complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$	127
3.4.3.3	Reatividade dos complexos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{P-P-P})_2]\text{Cl}$ (P-P-P= etp e tdpme) com o ligante 2,2'-bipy	128
3.4.3.3.1	Obtenção do complexo <i>fac</i> - $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$	129
3.4.3.3.1.1	Síntese	129
3.4.3.3.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-visível e Condutividade	129
3.4.3.3.1.3	Espectroscopia de RMN ^{31}P	131
3.4.3.3.1.4	Voltametria Cíclica	134
3.4.3.3.2	Obtenção do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$	135
3.4.3.3.2.1	Síntese	135
3.4.3.3.2.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-visível e Condutividade	135
3.4.3.3.2.3	Espectroscopia de RMN ^{31}P	136
3.4.3.3.2.4	Voltametria Cíclica	139
4	Eletroquímica como via de Síntese	141
4.1	Síntese do Complexo Binuclear de Valência Mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$	141
4.1.1	Voltametria Cíclica do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	141
4.1.2	Eletrólise Parcial do Complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	145
4.1.3	Eletrólise Total do Complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	147
4.2	Síntese do Complexo Binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$	148
4.2.1	Voltametria Cíclica do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$	148
4.2.2	Eletrólise Parcial do Complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$	149
4.2.3	Eletrólise Total do Complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$	154
4.2.4	Mecanismo Proposto para os Processos Redox Observados na Voltametria Cíclica	156
4.3	Síntese do Complexo Binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{py})]$	157
4.3.1	Voltametria Cíclica <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$	157
4.3.2	Eletrólise Parcial do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$	159
4.3.3	Eletrólise Total do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$	161
4.4	Síntese do Complexo Binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-CNpy})]$	163
4.4.1	Voltametria Cíclica do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$	163
4.4.2	Eletrólise Parcial do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$	164
4.4.3	Eletrólise Total do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$	167
4.5	Síntese do Complexo Binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4,4'\text{-bipy})]$	168
4.5.1	Voltametria Cíclica do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$	168
4.6	Síntese do Complexo Binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{DMSO})]$	169
4.6.1	Voltametria Cíclica do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$	169
4.6.2	Eletrólise Parcial do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$	169
4.6.3	Eletrólise Total do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$	173
4.7	Síntese do Complexo Binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{CO})]$	174
4.7.1	Voltametria Cíclica do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$	174
4.7.2	Eletrólise Total do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$	177
4.8	Síntese do Complexo Binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{NO})]$	179
4.8.1	Voltametria Cíclica do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$	179

4.8.2	Eletrólise Total do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(NO)]	181
5	Testes Catalíticos	184
5.1	A Importância dos Ligantes Bi, Tri e Polifosfínicos na Catálise	184
5.2	Reações de Hidrogenação Homogênea de Iminas.....	188
5.2.1	Teste Catalítico	191
5.3	Reações de Oxidação Homogênea de Hidrocarbonetos	194
5.3.1	Teste Catalítico	196
6	Conclusões e Perspectivas Futuras.....	200
	Referências Bibliográficas	204

Resumo

O complexo inédito *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], foi caracterizado como precursor de uma série de compostos fosfínicos. Foram testadas sínteses do complexo título com ligantes providos de diferentes modos de coordenação, tais como os monodentados (L= DMSO, MeOH, NO e CO, py, 4-Mepy), exodentado (L= 4-CNpy), bidentados (L-L= 2,2'-bipy, fen) e ambidentado (L-L= 4,4'-bipy). Os produtos destas reações foram isolados como espécies bifosfínicas de rutênio (III) de fórmula geral *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)], *cis*-[RuCl₂(dppb)(L-L)]⁺ e [Ru₂Cl₆(dppb)₂(μ-4,4'-bipy)].

Reações do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] e fosfinas mono, bi e tridentadas, foram investigadas e a partir destas, obteve-se a série de complexos mono, bi e trifosfínicos de rutênio (II), conhecidos na literatura como reagentes para sínteses de compostos de rutênio, tais como [RuCl₂(dppb)(PPh₃)], [RuCl₂(P-P)₂] (P-P= dppm, dppe e dppp) e [Ru₂Cl₄(P-P)₃] (P-P= dppb), e [Ru₂Cl₃(P-P-P)₂]Cl (P-P-P= tdpme e etp). A partir dos complexos do tipo [Ru₂Cl₃(P-P-P)₂]Cl, obteve-se compostos do tipo [RuCl(P-P-P)(N-heterocíclico)]Cl, dando continuidade à nova série de complexos mononucleares solvato, [RuCl(P-P-P)(solvente)]Cl.

Os compostos de Ru(II) e Ru(III) obtidos, foram caracterizados através de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ultravioleta-visível, RPE, RMN ³¹P, medidas de condutância molar, medidas de susceptibilidade magnética, análise elementar, voltametria cíclica e em alguns casos, difração de raios-X.

O comportamento eletroquímico dos complexos bifosfínicos de Ru(III) *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] e *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)], apresentou perfil bastante peculiar. A partir da metodologia empregada na obtenção por via eletroquímica, atribuiu-se as espécies Ru₂II/III, [Ru₂Cl₅(dppb)₂], de Ru(II), [Ru₂Cl₄(dppb)₂], [RuCl₂(dppb)(L)₂] e [Ru₂Cl₄(dppb)₂(L)], como produtos formados na superfície do eletrodo, após a redução do Ru(III). As espécies formadas via eletroquímica foram isoladas e caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho-próximo, RPE, e RMN ¹H e ³¹P.

O complexo precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] e seus derivados, foram efetivos tanto na reação de oxidação do cicloexano, bem como na hidrogenação de imina, com resultados bastante satisfatórios de rendimento dos respectivos produtos.

Abstract

The new complex *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] was characterized as precursor of a series of ruthenium (III) mono and biphosphines complexes. Syntheses of the complex title were tested with ligands provided from different coordination manners, such as the monodentates ligands (L = DMSO, MeOH, NO, CO, py, 4-Mepy), exobidentate ligand (L = 4-CNpy), chelate ligands (L-L = 2,2'-bipy, fen) and umbidentate ligand (L-L = 4,4'-bipy). The reaction products were isolated as ruthenium (III) phosphines complexes of general formula *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)], *cis*-[RuCl₂(dppb)(L-L)]⁺, and [Ru₂Cl₆(dppb)₂(μ-4,4'-bipy)], respectively. Reactions of the *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] with monophosphines, diphosphines and triphosphines were investigated and starting from these, it was obtained the series of complex mono, di and triphosphines ruthenium (II), which are known in the literature as starting material for syntheses of compounds of ruthenium, such as [RuCl₂(dppb)(PPh₃)], [RuCl₂(P-P)₂] (P-P = dppm, dppe and dppp) and [Ru₂Cl₄(P-P)₃] (P-P = dppb), and [Ru₂Cl₃(P-P-P)₂]Cl (P-P-P = tdpme and etp). Mononuclear ruthenium complexes of the type [RuCl(P-P-P)(N-heterocyclic)]Cl, were isolated from the reaction of the binuclear [Ru₂Cl₃(P-P-P)₂]Cl (P-P-P = tdpme and etp) with excess of ligand. Standard spectroscopic methods, particularly IR, UV-Vis, EPR, ³¹P{¹H} MNR, were extensively used to characterize (sometimes in conjunction with X-ray crystallography) all of the species discussed in this thesis. The complexes were also characterized by molar conductance, magnetic moment measurement, elementary analysis and cyclic voltammetry. The electrochemical behaviour of the biphosphine complexes Ru(III) presented quite peculiar profiles. Starting from the methodology using electrochemistry route, it was attributed the species of Ru₂II/III, [Ru₂Cl₅(dppb)₂], and of Ru(II), [Ru₂Cl₄(dppb)₂], [RuCl₂(dppb)(L)₂] and [Ru₂Cl₄(dppb)₂(L)], as products formed in the surface of the electrode, after the reduction of Ru(III). The species formed through electrochemistry were isolated and characterized by IR-Near, EPR, and ¹H and ³¹P{¹H} NMR. The precursor complex *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] and its derivatives *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)], showed to be effective in oxidation reactions of the cyclohexane, as well as in the imine hydrogenation, with quite satisfactory results of yield of the products.

Lista de Figuras

Figura 1: Modos de coordenação possíveis dos ligantes bifosfínicos ⁽⁷⁾	2
Figura 2: Ligantes trifosfínicos encontrados na literatura ⁽⁶⁾	3
Figura 3: Modos de coordenação de trifosfinas lineares ⁽⁵⁻⁶⁾	4
Figura 4: Modos de coordenação de trifosfinas tripodais. ⁽⁵⁻⁶⁾	5
Figura 5: Geometria dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_{1,5}]_2$ (a) e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P-P})_{1,5}]_2$ (b), onde P-P = dppb, dppn, dppe, DIOP ^(20, 24, 31)	7
Figura 6: Algumas bifosfinas aquirais e quirais, mencionadas no texto.	8
Figura 7: Geometria do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{P-P})_2]$, onde P-P= dppb, dppp, CHIRAPHOS e DIOP ⁽³⁶⁾	8
Figura 8: Geometrias do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{P-P})_2]$, onde P-P= dppb, dppp, CHIRAPHOS, DIOP e dppn (A); BINAP (B) ⁽³⁶⁻³⁷⁾	9
Figura 9: Esquema reacional para a obtenção das espécies bifosfínicas de Ru(II) e Ru(III) e trifosfínicas de Ru(II), a partir do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$. Os complexos ilustrados na cor preta possuem coloração amarela, alaranjada e marrom, conforme descrito no item 2.4.1.	28
Figura 10: Estrutura cristalográfica do complexo bifosfínico hexacoordenado mononuclear de fórmula $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{P-P})\text{H}_2\text{O}]$, onde P-P= dppb ⁽⁴⁴⁾	50
Figura 11: Estrutura simplificada dos aquacomplexos $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (A), $[\text{RuCl}_3(\text{N})_2\text{H}_2\text{O}]$ (N= dmtf e admtf) (B)	53
Figura 12: Espectro de RPE do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, em estado sólido, T= 77 K ⁽⁴⁴⁾	54
Figura 13: Espectro de RPE do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, em CH_2Cl_2 , T= 77 K ⁽⁴⁴⁾	55
Figura 14: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ em pastilha de CsI.	57
Figura 15: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ em solução de 1×10^{-3} e 1×10^{-4} mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2	58
Figura 16: Estrutura cristalográfica do complexo bifosfínico hexacoordenado mononuclear de fórmula $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ ⁽⁵²⁾	60
Figura 17: Estrutura simplificada dos complexos $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ (A) ⁽⁵²⁾ , $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{Me-Im})_2]$ (B) ⁽⁶³⁾ $[\text{RuCl}_3(\text{dmtf})_2\text{H}_2\text{O}]$ (C) ⁽⁴⁷⁾	63
Figura 18: Espectro de RPE do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ (L= 4-Mepy (–), 4-CNpy (–), py (–)) em solução de CH_2Cl_2 , T= 77 K.	64
Figura 19: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ em pastilha de CsI.	66
Figura 20: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ (L= 4-CNpy (–), 4-Mepy (–) e py (–)) em solução de 1×10^{-3} mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2	67
Figura 21: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ em solução de 1×10^{-3} mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2 (–) e CH_3CN (–).	68

Figura 22: Espectros de RMN ^{31}P dos produtos obtidos nas reações dos complexos <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (A) e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ (B) com excesso do ligante 4-CNpy (1 Ru: 5 L), em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	70
Figura 23: Espectros de RPE dos complexos <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ (L= MeOH, DMSO) em estado sólido, T= 77 K ⁽⁴⁴⁾	72
Figura 24: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$ em pastilha de CsI.	73
Figura 25: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$ em solução de 1×10^{-4} e $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2	74
Figura 26: Esquema da rota sintética para a obtenção de complexos carbonilos, a partir do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ ^(37, 40)	75
Figura 27: Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura de complexos <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$ e <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$, (sólido azul) em pastilha de CsI.	77
Figura 28 : Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$, (sólido vermelho), após 4 horas em solução de CH_2Cl_2 , em pastilha de CsI.	78
Figura 29: Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura de complexos <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$ e <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$ e <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$, após aproximadamente um mês em estado sólido (sólido roxo), em pastilha de CsI.	79
Figura 30: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível da mistura dos complexos <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$ e <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$ em solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2	80
Figura 31: Espectro de absorção na região do visível e infravermelho próximo do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$ em solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2	81
Figura 32: Espectro de absorção na região do infravermelho próximo do complexo formado a partir do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$: t= 0 min (—), t= 2 horas (—), t= 24 horas (—); em solução de CDCl_3	81
Figura 33: Espectros de RPE do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$ e dos complexos formados a partir do mesmo: t= 0 hora (—), t= 1 hora (—), t= 12 horas (—); em solução de CH_2Cl_2 , T= 77 K.	82
Figura 34: Espectro de RMN ^{31}P do complexo <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$, gerado a partir do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, sob atmosfera de CO, em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	83
Figura 35: Espectro de RMN ^{31}P do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$, gerado a partir do <i>trans</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})_2]$, sob atmosfera de Ar, em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	84
Figura 36: Possíveis compostos carbonilos presentes na solução do <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ em CH_2Cl_2	85
Figura 37: Estrutura cristalográfica do complexo bifosfinico <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ ⁽⁵¹⁾	88
Figura 38: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ em pastilha de CsI.	91
Figura 39: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ em solução de $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2	92
Figura 40: Espectro de RMN ^{31}P do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	93
Figura 41: Espectro de RMN ^{31}P do processo de isomerização entre os complexos <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ e <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	95
Figura 42: Espectro de RPE dos complexos <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]^+$ (—) e <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]^+$ (—), em solução de CH_2Cl_2 , T= 77 K.	96
Figura 43: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo <i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]\text{PF}_6$ em pastilha de CsI.	98

Figura 44: Espectros de absorção na região do ultravioleta/visível dos complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(L-L)] ⁺ (L-L= 2,2'-bipy (—) e fen (—)) em solução de 1x10 ⁻⁴ e 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂	99
Figura 45: Voltamograma cíclico dos isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2-bipy)] ⁺ 1x10 ⁻³ mol/L em PTBA 0,1 mol/L em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	100
Figura 46: Voltamogramas cíclicos dos isômeros <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2,2'-bipy)] ⁺ (—) e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)] ⁺ (—) 1x10 ⁻³ mol/L em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	101
Figura 47: Espectro de RMN ³¹ P dos isômeros <i>cis</i> - e <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2,2'-bipy)] obtidos a partir da redução química do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2,2'-bipy)] ⁺ em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	102
Figura 48: Espectros de RPE dos complexos [Ru ₂ Cl ₆ (dppb) ₂ (μ-4,4'-bipy)] (—) e <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(py)] (—), em solução de CH ₂ Cl ₂ , T= 77 K.	104
Figura 49: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [Ru ₂ Cl ₆ (dppb) ₂ (μ-4,4'-bipy)] em pastilha de CsI.	105
Figura 50: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta/visível dos complexos [Ru ₂ Cl ₆ (dppb) ₂ (μ-4,4'-bipy)] (—) e <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(py)] (—), em solução de 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂	105
Figura 51: Espectro de RMN ³¹ P do complexo [RuCl ₂ (dppb)(PPh ₃)] em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	107
Figura 52: Espectro de RMN ³¹ P do produto da redução do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O] em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	109
Figura 53: Estrutura molecular do complexo [TMP] ⁺ [Ru ₂ Cl ₅ (dppb) ₂] ⁻ (113, 40).	110
Figura 54: Espectro de RMN ³¹ P do complexo [Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₂] em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	110
Figura 55: Voltamograma cíclico do complexo [RuCl ₂ (dppb)(PPh ₃)] 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	111
Figura 56: Voltamograma cíclico da fosfina PPh ₃ , 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	112
Figura 57: Voltamogramas cíclicos dos complexos [Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₂] (obtido via redução química) (—) e [RuCl ₂ (dppb)(PPh ₃)] (—); 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	113
Figura 58: Voltamograma cíclico da bifosfina dppb, 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	114
Figura 59: Espectro de RMN ³¹ P do complexo <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppp) ₂] em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	115
Figura 60: Voltamograma cíclico do complexo [RuCl ₂ (dppp) ₂] 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	116
Figura 61: Voltamograma cíclico dos complexos [RuCl ₂ (dppb) ₂ (μ-dppb)] (—) e [Ru ₂ Cl ₄ (CO) ₂ (dppb) ₃] (...) 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	118
Figura 62: Estrutura da espécie dimérica proposta por King et al ⁽¹¹⁷⁾ para o complexo [RuCl ₂ (etp)].	120
Figura 63: Estrutura da espécie monomérica proposta por Kahn et al ⁽¹¹⁶⁾ para o complexo [RuCl ₂ (etp)].	120
Figura 64: Estrutura de raios-X do complexo [RuCl ₂ (etp) ₂] ⁽¹¹⁸⁾	120
Figura 65: Estrutura cristalográfica do complexo [RuCl ₂ (etp)(DMSO)] obtida por Delgado et al ⁽¹¹⁹⁾	121

Figura 66: Estruturas das espécies isoméricas proposta por Albinati et al ⁽⁶⁰⁾ para o dímero $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$.	121
Figura 67: Estrutura cristalográfica da espécie dimérica obtida por Sheldrick e Brandt ⁽⁷³⁾ para o complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]^+$.	122
Figura 68: Estrutura dos possíveis isômeros (meridional e facial) da espécie monomérica $[\text{RuCl}_2(\text{etp})]^{(121)}$.	123
Figura 69: Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	124
Figura 70: Espectro de RMN COSY90 ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	125
Figura 71: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl ; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .	126
Figura 72: Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	127
Figura 73: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl ; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .	128
Figura 74: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em pastilha de CsI.	129
Figura 75: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em solução de 1×10^{-4} e $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .	130
Figura 76: Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	131
Figura 77: Espectro de RMN COSY90 ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	132
Figura 78: Isômeros 1, 2, e 3 formados <i>in situ</i> a partir da dissolução do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em CH_3CN na proporção 35:63:2 %, respectivamente ⁽⁶⁰⁾ .	133
Figura 79: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl ; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .	134
Figura 80: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em pastilha de CsI.	135
Figura 81: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em solução de 1×10^{-4} e $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .	136
Figura 82: Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	137
Figura 83: Espectro de RMN COSY90 ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.	138
Figura 84: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl ; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .	139
Figura 85: Voltamogramas cíclicos do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ obtidos na faixa de potencial entre -1,1 e 1,6 V (A); -0,5 e 0,8 V (B); $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl ; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .	142
Figura 86: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl ; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .	143
Figura 87: Voltamogramas cíclicos dos complexos <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (—), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (----), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (...), $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl ; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .	144
Figura 88: Estruturas dos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$.	144
Figura 89: Espectro de absorção na região do infravermelho próximo do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, obtido via eletroquímica, em solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CCl_4 .	145

Figura 90: Proposta qualitativa dos orbitais moleculares do nível 4d em complexos com simetria $D_{3h}^{(129)}$	146
Figura 91: Espectro de RPE do complexo de valência mista $[Ru_2Cl_5(dppb)_2]$, obtido via eletroquímica, em solução de CCl_4 , 77 K.....	146
Figura 92: Voltamograma cíclico do complexo $[Ru_2Cl_4(dppb)_2]$ (obtido via eletroquímica) em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	147
Figura 93: Voltamogramas cíclicos do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(4-Mepy)]$, obtidos na faixa de potencial entre (A) -0,8 e 1,6 V; (B) -1,0 e 0,8 V; 1×10^{-3} mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	148
Figura 94: Espectro de RMN ³¹ P dos produtos $[Ru_2Cl_4(dppb)_2(4-Mepy)]$ e <i>trans</i> - $[RuCl_2(dppb)_2(4-Mepy)_2]$, obtidos na eletrólise parcial do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(4-Mepy)]$ em CH_2Cl_2/D_2O – 162 MHz.	149
Figura 95: Voltamogramas cíclicos do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(4-Mepy)]$ (---), e do produto da eletrólise parcial do mesmo (—); em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	151
Figura 96: Voltamogramas cíclicos dos complexos <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(4-Mepy)]$ (—) e $[Ru_2Cl_5(dppb)_2]$ (---); em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	152
Figura 97: Voltamogramas cíclicos dos complexos $[Ru_2Cl_4(dppb)_2]$ (—); $[Ru_2Cl_4(dppb)_2(4-Mepy)]$ obtido <i>in situ</i> após a adição de 4-Mepy (1:1) (—); <i>trans</i> - $[RuCl_2(dppb)_2(4-Mepy)_2]$ obtido <i>in situ</i> após a segunda adição de 4-Mepy (1:1) (—); em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	153
Figura 98:: Espectro de RMN ³¹ P dos complexos $[Ru_2Cl_4(dppb)_2]$ (a); $[Ru_2Cl_4(dppb)_2(4-Mepy)]$ obtido <i>in situ</i> após a adição de 4-Mepy (1:1) (b); $[RuCl_2(dppb)_2(4-Mepy)_2]$ obtido <i>in situ</i> após a segunda adição de 4-Mepy (1:1) (c); em CH_2Cl_2/D_2O – 162 MHz.	154
Figura 99:: Espectro de RMN ³¹ P do produto obtido na eletrólise total do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(4-Mepy)]$ em CH_2Cl_2/D_2O – 162 MHz.	155
Figura 100: Voltamogramas cíclicos dos produtos $[Ru_2Cl_4(dppb)_2(4-Mepy)]$ e $[RuCl_2(dppb)_2(4-Mepy)_2]$ (—) obtidos na eletrólise total do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(4-Mepy)]$ (---); em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	156
Figura 101: Voltamogramas cíclicos do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(py)]$, obtidos na faixa de potencial entre (A) -0,8 e 1,6 V; (B) -1,0 e 1,2 V; 1×10^{-3} mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	158
Figura 102: Espectro de RMN ³¹ P do produto obtido na eletrólise parcial do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(py)]$ em CH_2Cl_2/D_2O – 162 MHz.	159
Figura 103:: Voltamogramas cíclicos do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(py)]$ (---), e do produto da eletrólise parcial do mesmo (—); em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	160
Figura 104: Espectro de RMN ³¹ P do produto obtido na eletrólise total do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(py)]$ em CH_2Cl_2/D_2O – 162 MHz.	161
Figura 105: Espectro de RMN ³¹ P do complexo $[Ru_2Cl_4(dppb)_2(py)]$ em CH_2Cl_2/D_2O – 162 MHz.....	162
Figura 106:: Voltamograma cíclico do produto da eletrólise total do complexo <i>mer</i> - $[RuCl_3(dppb)(py)]$, 1×10^{-3} mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	163

Figura 107: Voltamograma cíclico do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-CNpy)], em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ .	164
Figura 108: Espectro de RMN ³¹ P do produto obtido na eletrólise parcial do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-CNpy)] em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	165
Figura 109: Estruturas dos possíveis complexos cianopiridínicos formados na eletrólise do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-CNpy)].	166
Figura 110: Voltamograma cíclico do produto da eletrólise parcial do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(CNpy)], 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ .	166
Figura 111: Espectro de RMN ³¹ P do produto obtido na eletrólise total do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-CNpy)] em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	167
Figura 112: Voltamograma cíclico do complexo [Ru ₂ Cl ₆ (dppb) ₂ (μ-4,4'-bipy)], em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ .	168
Figura 113: Voltamograma cíclico do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(DMSO)], em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ .	169
Figura 114: Espectro de RMN ³¹ P do produto obtido na eletrólise parcial do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(DMSO)] em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	170
Figura 115: Espectros de RMN ³¹ P dos produtos obtidos obtido <i>in situ</i> após a adição de DMSO (1:1); (a) [Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₂]; (b) [Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₂ (DMSO)]; (c) <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb) ₂ (DMSO) ₂]; em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	171
Figura 116: Voltamogramas cíclicos dos complexos [Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₂] (—); [Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₂ (DMSO)] (—) obtido <i>in situ</i> após a adição de DMSO (1:1); <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb) ₂ (DMSO) ₂] (—).	172
Figura 117: Espectro de RMN ³¹ P do produto obtido na eletrólise total do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(DMSO)] em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	173
Figura 118: Voltamograma cíclico do produto da eletrólise total do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(DMSO)], 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ .	174
Figura 119: Voltamograma cíclico do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(CO)] sob atmosfera de CO, em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ .	175
Figura 120: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(CO)]: t= 0 hora (—), t= 1 hora (—), t= 4 horas (—), t= 12 horas (—); em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ .	176
Figura 121: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(CO)] (t= 12 horas (—)) e do complexo [Ru ₂ Cl ₅ (dppb) ₂] (—); em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ .	177
Figura 122: Voltamograma cíclico do produto da eletrólise total do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(CO)], 1x10 ⁻³ mol.L ⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ .	178
Figura 123: Espectro de RMN ³¹ P do produto obtido na eletrólise total do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(CO)] em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	179
Figura 124: Voltamograma cíclico do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(NO)] em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ .	180
Figura 125: Espectro de RMN ³¹ P do produto obtido na eletrólise total do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(NO)] em CH ₂ Cl ₂ /D ₂ O – 162 MHz.	181
Figura 126: Voltamogramas cíclicos dos produtos <i>fac</i> -[RuCl ₃ (dppb)(NO)]: eletrólise parcial (—), eletrólise total (—), eletrólise total com excesso de 1 C (—); obtidos a partir do	

complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(NO)] (---); em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	182
Figura 127: Voltamogramas cíclicos do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(NO)] (—) e do NO gasoso (---); em PTBA 0,1 mol.L ⁻¹ em CH ₂ Cl ₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹	183
Figura 128: Correlação entre o tamanho do anel quelato dos ligantes fosfínicos dos complexos bifosfínicos [RuHCl(PPh ₃)(P-P)] (P-P= dppm (2), dppe (3), dppp (4), dppv (5) e dppf (6)) vs. ln (<i>k</i> _{obs} x 10 ³) ⁽¹⁵⁰⁾	186
Figura 129: Ciclo catalítico para a hidrogenação do cicloexano pelo composto [RuHCl(PPh ₃)(dppp)] (4) ⁽¹⁵⁰⁾	186
Figura 130: Representação esquemática do ciclo catalítico para a hidrogenação e isomerização do 1-hexeno ⁽¹²⁰⁾	188
Figura 131: Estrutura do herbicida para grama Metolachlor [®]	189
Figura 132: Formas canônicas da ligação metal-oxo ⁽¹⁵⁶⁾	195
Figura 133: Produtos geralmente obtidos na oxidação de cicloexano.	196
Figura 134: Gráfico dos rendimentos das reações de oxidação do cicloexano por ØIO, catalisadas por complexos de fórmula geral <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(L)] (L= H ₂ O (1), py (3), 4-CNpy (7), DMSO (2)); <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(L-L)]Cl (L-L= 2,2'-bipy (5), fen (4)); [Ru ₂ Cl ₅ (dppb) ₂] (6).....	197

Lista de Tabelas

Tabela I: Trifosfinas disponíveis comercialmente ⁽⁵⁻⁶⁾	4
Tabela II: Susceptibilidades Magnéticas do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(py)] a 300 K:.....	22
Tabela III: Condições padrão das reações de catálise de oxidação em meio homogêneo ⁽ⁱ⁾ . ..	25
Tabela IV: Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O].....	50
Tabela V: Alguns ângulos (°) de ligação (Å) para o complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O].	51
Tabela VI : Algumas distâncias de ligação (Å) para o complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]. ...	51
Tabela VII: Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações selecionadas dos aquacomplexos <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O], [RuCl ₃ (dmtpp) ₂ (H ₂ O)] ⁽⁴⁷⁾ e [RuCl ₃ (admtpp) ₂ (H ₂ O)] ⁽⁴⁸⁾	52
Tabela VIII : Atribuições das principais bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O].	56
Tabela IX: Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Mepy)] ⁽⁵²⁾	61
Tabela X: Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações selecionadas dos complexos <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-Mepy)] ⁽⁵²⁾ , <i>mer</i> -[RuCl ₃ (PPh ₃)(Me-Im) ₂] ⁽⁶³⁾ e [RuCl ₃ (dmtpp) ₂ (H ₂ O)] ⁽⁴⁷⁾ . ..	62
Tabela XI: Susceptibilidades magnéticas dos complexos <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(L)] a 300 K: ...	63
Tabela XII: Valores dos tensor-g obtidos nos espectros de RPE (em estado sólido) para a série de complexos <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(L)] (L= N-heterocíclicos).	65
Tabela XIII: Atribuição dos estiramentos mais importantes observados para a série de complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(L)] (valores em cm ⁻¹).	67
Tabela XIV: Valores dos tensor-g obtidos nos espectros de RPE (em estado sólido, T= 77 K) para os complexos <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(L)] (L= solventes).	72
Tabela XV: Atribuição das bandas mais importantes observados para a série de complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(L)] (L= solventes) (valores em cm ⁻¹).	74
Tabela XVI: Tentativas de atribuição do ν _(C≡O) dos complexos formados a partir da reação do aquocomplexo sob atmosfera de CO.	79
Tabela XVII: Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(NO)] ⁽⁵¹⁾	87
Tabela XVIII: Algumas distâncias de ligações (Å) selecionadas dos dados cristalográfico dos complexos <i>fac</i> -[RuCl ₃ (dppm)(NO)], <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(NO)] e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)] ^(51, 100, 102)	88
Tabela XIX: Comparação entre as distâncias da ligação (Å) Ru-Cl <i>trans</i> ao NO em complexos de rutênio.	89
Tabela XX: Ângulos de ligação (°) selecionados para os complexos <i>fac</i> -[RuCl ₃ (dppm)(NO)], <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(NO)] e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)] ^(51, 100, 102)	90
Tabela XXI: Deslocamentos químicos dos átomos de fósforos dos complexos do tipo [RuCl ₃ (P-P)(NO)].	94
Tabela XXII: Susceptibilidades Magnéticas, valores do tensor g e condutividade dos complexos <i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(L-L)] ⁺	97
Tabela XXIII: Deslocamentos químicos dos átomos de fósforo e potenciais de meia onda dos isômeros <i>cis</i> e <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(L-L)] ⁺ , e <i>cis</i> e <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(L-L)].	102

Tabela XXIV : Deslocamentos químicos dos átomos de fósforo dos complexos do tipo <i>trans</i> - [RuCl ₂ (P-P) ₂].	116
Tabela XXV: Potenciais obtidos dos voltamogramas cíclicos dos complexos do tipo <i>trans</i> - [RuCl ₂ (P-P) ₂] (P-P= dppm, dppe, dppp).	117
Tabela XXVI: Dados de RMN ³¹ P para complexos trifosfínicos (etp) nitrogenados de rutênio.	133
Tabela XXVII: Dados de RMN ³¹ P obtidos para complexos bi e trifosfínicos do tipo [RuCl(P-P)] (P-P= 2,2'-bipiridina).	139
Tabela XXVIII: Potenciais de meia-onda (V) vs Ag/AgCl, de complexos bi e trifosfínicos do tipo [RuCl(P-P)] (P-P= 2,2'-bipiridina).	140
Tabela XXIX: Dados de conversão (%) para a redução da PhCH ₂ N=C(R)Ph, usando alguns catalisadores ⁽³⁸⁾ (i)	190
Tabela XXX: Resultados obtidos da conversão da hidrogenação da PhCH ₂ N=C(H)Ph, usando uma variedade de catalisadores.	192
Tabela XXXI: Rendimento das reações de oxidação do cicloexano por ØIO catalisadas pelos complexos bifosfínicos de rutênio.	197

Lista de Abreviaturas e Siglas

Å	angstrom, 10^{-8} cm
Ar	argônio, grupo aril
atm	atmosfera (1 atm = 14,696 psi)
BINAP	(<i>R</i>)- ou (<i>S</i>)-2,2'-bis(difenilfosfino)pentano
BIPHEMP	(<i>S</i>)-2,2'-dimetil-6,6'-bis(difenilfosfino)bifenil
2,2'-bipy	2,2'-bipiridina
4,4'-bipy	4,4'-bipiridina
Bu	butil, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
4-CNpy	4-cianopiridina
CHIRAPHOS	2,3-bis(difenilfosfino)butano
d	dubleto (RMN)
dd	duplo dubleto (RMN)
DCYPB	1,4- bis(dicicloexilfosfino)butano
DIOP	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>) ou (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)- <i>O</i> -isopropilideno-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano
DMSO	dimetilsulfóxido
dppb	1,4-bis(difenilfosfino)butano
dppe	1,2-bis(difenilfosfino)etano
dppm	bis(difenilfosfino)metano
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propano
E	potencial
$E_{1/2}$	potencial de meia-onda
E _{pa}	potencial de pico anódico
E _{pc}	potencial de pico catódico
EPR	ressonância paramagnética eletrônica (espectroscopia)
Et	etil, CH_3CH_2
etp	bis(2-difenilfosfinaetil)fenilfosfina
fen	1,10-fenatrolina
i	intensidade de corrente
IV	infravermelho (espectroscopia)
ØIO	iodosilbenzeno

J	constante de acoplamento (em Hz)
L	ligante, litro
Me	metil, CH ₃
MeOH	metanol
4-Mepy	4-metilpiridina ou 4-picolina
NMR	ressonância magnética nuclear (espectroscopia)
Ph	grupo fenil, C ₆ H ₅
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	fósforo-31 desacoplado ao próton (neste trabalho representado por RMN ^{31}P)
PTBA	perclorato de tetrabutilamônio
P-P	bifosfina terciária
PPh ₃	trifenilfosfina
PR ₃	fosfina terciária
py	piridina
s	singleto (RMN)
t	triplete (RMN)
T	temperatura
TCLM	transferência de carga ligante → metal
TCML	transferência de carga metal → ligante
tdpme	1,1,1-tris(difenilfosfinametil)etano
TMS	tetrametilsilano
UV/vis	ultravioleta visível (espectroscopia)
v	velocidade de varredura de potenciais
μ_{ef}	momento magnético efetivo
Δ	aquecimento
δ	deslocamento químico (em ppm)
ε	coeficiente de extinção
μ	representação de ponte
ν	frequência de estiramento (cm ⁻¹)
λ	comprimento de onda (nm)
Λ_{M}	condutividade molar (Ω ⁻¹ .cm ² .mol ⁻¹)
χ	susceptibilidade magnética

1 Introdução

1.1 Os Ligantes Fosfínicos

As pesquisas envolvendo complexos fosfínicos de metais do grupo da platina, desenvolveram-se a partir de 1939 quando Iguchi descobriu que alguns complexos de ródio catalisavam a hidrogenação de substâncias orgânicas, como por exemplo o ácido fumárico (HOOCCHCHCOOH). Em 1940, Reppe⁽¹⁾ concluiu que a presença de fosfinas intensificava a atividade catalítica dos complexos de níquel, $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$. O complexo fosfínico de níquel apresentou-se mais efetivo como catalisador na polimerização de substâncias olefínicas e acetilênicas, do que outros complexos deste elemento, que não apresentavam fosfinas em suas constituições. Embora o mecanismo destas reações fosse obscuro, o fato de que os complexos fosfínicos possuíam propriedades catalíticas, chamou a atenção da indústria petroquímica do mundo inteiro na ocasião⁽¹⁾.

A forte propriedade doadora σ das fosfinas, apesar de sua moderada capacidade receptora π (orbital híbrido $3p\sigma^*d\pi$, com maior porcentagem de σ^*)⁽³⁾, leva à formação de centros metálicos ricos em elétrons. Um exemplo disto é a substituição dos ligantes carbonilos (fortes receptores π) por bifosfina nos sistemas $[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{X}]$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , Me , SnMe_3 , SPh). Neste caso há variações de aproximadamente 1,9 V no potencial de oxidação dos complexos, sendo os compostos bifosfínicos tornam-se mais fáceis de serem oxidados, que seus pares carbonílicos⁽²⁾.

Apesar deste exemplo, cabe ressaltar que a influência da ligação π das fosfinas depende do centro metálico em que está coordenada, deste modo, esta influência é menos importante na reatividade de compostos fosfínicos com metais moles, do que a ligação σ e o efeito estérico destes ligantes⁽⁴⁾.

Em vista das características eletrônicas e estéricas das fosfinas de forma geral, a síntese de novos ligantes bifosfínicos tem tornado a química de coordenação mais complexa e interessante⁽⁴⁾. A importância das fosfinas bi e tridentadas têm crescido consideravelmente

porque são sistemas quelantes com diversos centros metálicos. Desta forma, suas propriedades podem ser alteradas para favorecer diferentes espécies⁽⁵⁻⁶⁾.

1.1.1 Ligantes Bifosfínicos

Em geral, bifosfinas podem coordenar-se aos fragmentos metálicos mono e bimetalícos ou polimetálicos, através do modo de coordenação monodentado (η^1 -), quelante (η^2 -), bem como em ponte (μ - $\eta^1\eta^1$ -) (Figura 1).

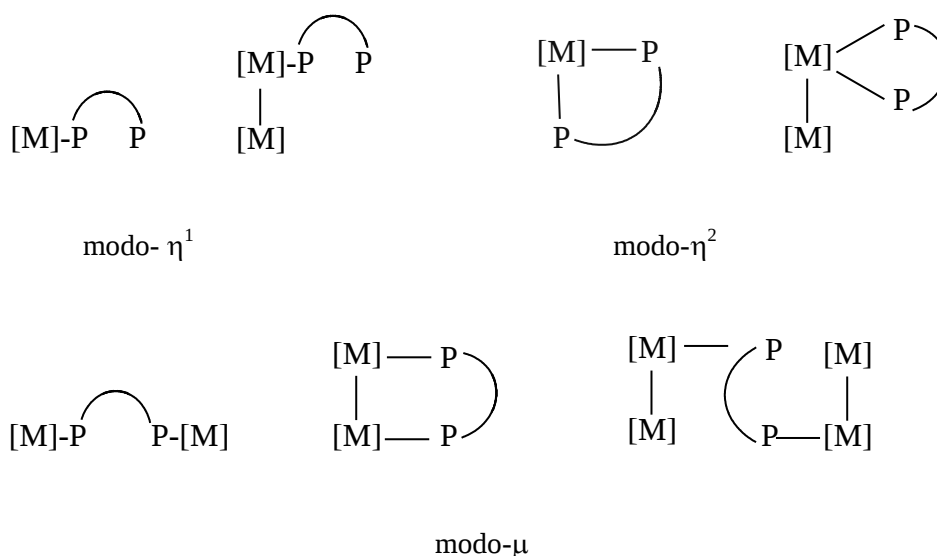


Figura 1: Modos de coordenação possíveis dos ligantes bifosfínicos ⁽⁷⁾.

A preferência para um modo de coordenação particular dos ligantes bifosfínicos, depende (a) do comprimento da cadeia entre os dois átomos de fósforo, (b) dos substituintes dos ligantes nos átomos de fósforo, (c) dos ligantes auxiliares do átomo central, (d) bem como da disponibilidade eletrônica e estérica do fragmento metálico $[M]$ ⁽⁷⁻⁸⁾. Entretanto, a forma na qual estes fatores influenciam no modo de coordenação de uma bifosfina ainda não é muito clara, e como consequência, tem sido objeto de estudos⁽⁹⁾.

1.1.2 Ligantes Trifosfínicos

No período de 30 anos (1962-1992), aproximadamente 80 fosfinas polidentadas contendo de 3 a 6 átomos de fósforos, foram preparadas, no início pela reação direta entre compostos haleto orgânicos, sendo que mais recentemente, novos métodos sintéticos têm

sido adequados para produzir uma variedade desses ligantes. Cotton e Hong⁽⁶⁾ revisaram as sínteses desses ligantes e discutiram a limitação de certas sínteses.

A importância das fosfinas polidentadas tem crescido consideravelmente, porque elas apresentam sistemas quelantes com diversos centros metálicos. Desta forma, suas propriedades podem ser alteradas para favorecer diferentes espécies. Além disso, elas são precursoras de outros tipos de fosfinas polidentadas⁽⁵⁾.

Além das características mais marcantes dos ligantes fosfínicos, tais como a capacidade de aumentar a basicidade do metal, a forte influência *trans*, a formação de complexos estáveis em uma variedade de estados de oxidação do metal, os ligantes polifosfínicos apresentam constantes de acoplamento M-P e P-P, através das quais é possível obter informações detalhadas sobre a estrutura e a ligação nos complexos⁽⁵⁾.

Complexos metálicos polifosfínicos são termodinamicamente mais estáveis que os monofosfínicos análogos, os quais levam a obtenção e caracterização de intermediários reativos, normalmente não observados⁽⁵⁾.

Embora a possibilidade de arranjos dos átomos de fósforos em um ligante aumenta com o aumento do número de átomos doadores⁽⁶⁾, é limitado o número de tipos de ligantes que têm sido obtido experimentalmente. A Figura 2 ilustra os tipos de ligantes trifosfínicos que têm sido reportados na literatura.

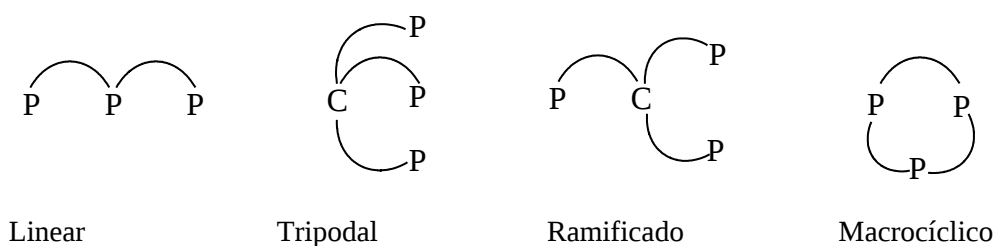


Figura 2: Ligantes trifosfínicos encontrados na literatura⁽⁶⁾.

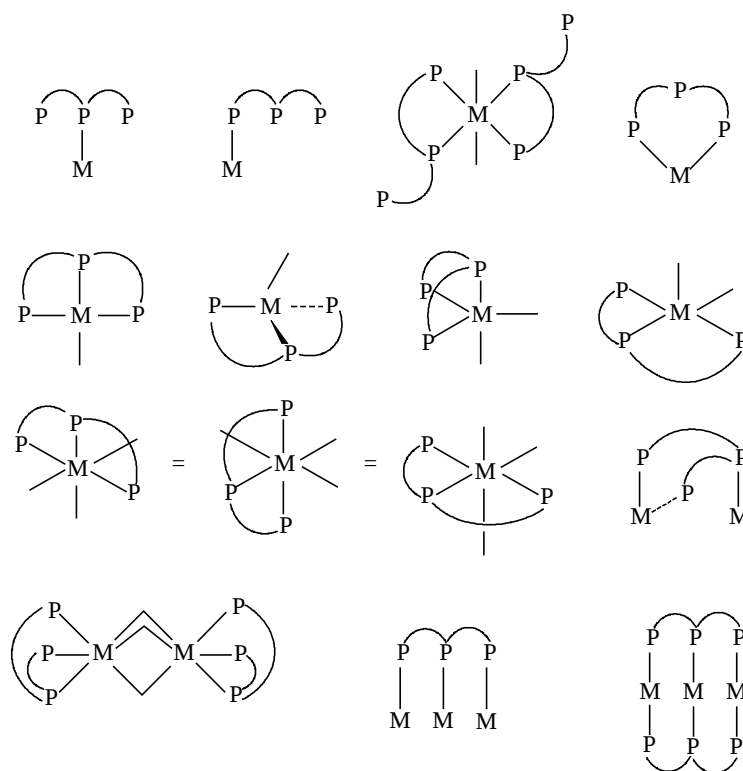
Apesar de um grande número de trifosfinas serem reportadas na literatura, apenas algumas delas são disponíveis comercialmente, como resumido na Tabela I⁽⁶⁾.

Tabela I: Trifosfinas disponíveis comercialmente⁽⁵⁻⁶⁾.

Trifosfina <i>Nome comercial</i>	Propriedades Físicas	Fornecedor
PhP(PPh ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ <i>etp</i>	Pó branco; PF 121-126 °C; estável ao ar	Strem, Aldrich
HC(PPh ₂) ₃ <i>tripod</i>	Sólido branco cristalino; PF 268 - 272 °C; sensível ao ar	Strem
MeC(CH ₂ PPh ₂) ₃ <i>Triphos ou tdpme</i>	Pó branco; PF 98 - 101 °C; estável ao ar	Strem, Aldrich

As fosfinas feniladas são comparativamente fáceis de serem sintetizadas, relativamente estáveis ao ar e muito empregadas em sínteses de complexos. Existem certas desvantagens para o uso dessas fosfinas feniladas, pois são pouco solúveis nos solventes usuais, e os anéis fenílicos podem induzir grandes interações estéricas⁽⁶⁾.

Dos diversos modos possíveis de coordenação existentes para os ligantes trifosfínicos lineares (Figura 3), poucos são os encontrados experimentalmente⁽⁵⁻⁶⁾.

**Figura 3:** Modos de coordenação de trifosfinas lineares⁽⁵⁻⁶⁾

Para os complexos contendo trifosfinas tripodal foram encontrados os seguintes modos de coordenação:

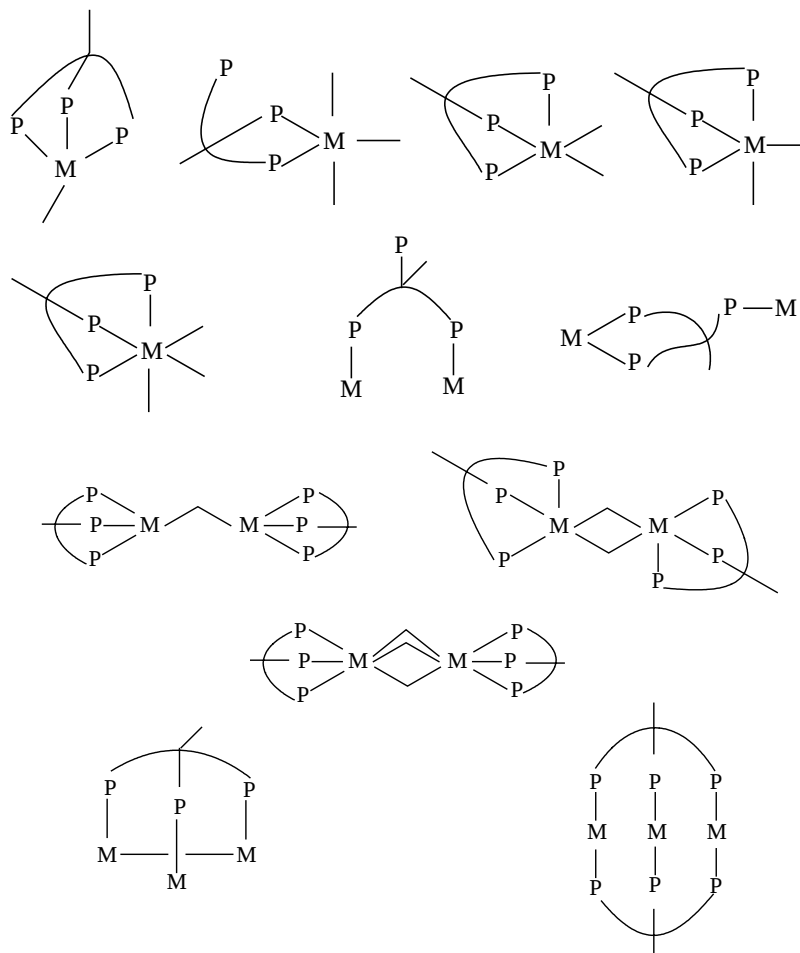


Figura 4: Modos de coordenação de trifosfinas tripodais. ⁽⁵⁻⁶⁾

De modo geral, a coordenação dos ligantes trifosfínicos ao centro metálico depende (a) da escolha do metal e de outros ligantes coordenados ao seu redor e (b) dos grupos substituintes dos átomos doadores, os quais podem influenciar a seleção do modo de coordenação. Assim, são comuns grupos do tipo PPh_2 não coordenados, e muito raros com grupos PMe_2 ⁽⁶⁾.

1.2 Complexos Metálicos de Rutênio contendo ligantes Bifosfínicos

As fosfinas terciárias têm desempenhado um papel importante na química de coordenação. A versatilidade destes ligantes está nas suas propriedades estéricas e eletrônicas, as quais podem variar de acordo com os grupos substituintes nos fósforos, como também pela variação do comprimento da cadeia entre estes átomos. As fosfinas ligam-se fortemente a muitos metais de transição em baixos estados de oxidação, e são usadas para estabilizar compostos isolados ou intermediários em catálise homogênea⁽⁹⁾, bem como em agentes quimioterápicos⁽¹⁰⁾. Além disso, possuem efeito *trans* razoavelmente acentuado, o qual aliado a efeitos estéricos, usualmente leva à formação de complexos facilmente dissociáveis, condição esta indispensável em catalisadores homogêneos^(9,11-12).

Os primeiros complexos bifosfínicos de metais de transição, surgiram após 1956, com a síntese da bifosfina aquiral $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, comumente designada por *dppe*⁽⁴⁾. Há trabalhos de revisão na literatura que apresentam a evolução das pesquisas sobre a síntese, propriedade, reatividade, e aplicações catalíticas de complexos de rutênio contendo ligantes fosfínicos terciários^(4,13-16). Recentemente, o sucesso de complexos fosfínicos quirais e aquirais, em reações de hidrogenação simétricas e assimétricas, têm estimulado o interesse na síntese, reatividade, e atividade catalítica de complexos fosfínicos terciários de rutênio⁽¹⁷⁻¹⁸⁾.

1.2.1 Complexos contendo a unidade " Ru(II)Cl(P-P) ": um breve histórico

Os primeiros complexos bifosfínicos de rutênio contendo a unidade " Ru(II)Cl(P-P) " foram sintetizados por Chatt e Hayter⁽¹⁹⁾, os quais estudaram uma ampla série de compostos hexacoordenados do tipo *cis* e *trans*- $[\text{RuX}_2(\text{P-P})_2]$ ($\text{P-P} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, $n = 1$ (*dppm*), $n = 2$ (*dppe*); *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PEt}_2)_2$; $\text{X} = \text{halogênio e CN}^-$) e *trans*- $[\text{HRuX}(\text{P-P})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , CN^- , SCN^- , NO_2^-). Em 1975, usando o ligante $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$, $n = 3$ (*dppp*), Bressan e Rigo⁽²⁰⁾ obtiveram o primeiro complexo pentacoordenado contendo bifosfina, $[\text{RuX}(\text{dppp})_2]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$ e Br^-).

Sínteses dos compostos $[\text{RuX}_2(\text{P-P})_2]$ e $[\text{RuX}(\text{P-P})_2]^+$ ($\text{P-P} = \text{dppm}$, *dppe* e *dppp*), continuaram sendo investigadas⁽²⁰⁻²³⁾, e durante estes anos, James et al⁽²⁴⁾ e Khan et al⁽²⁵⁾ foram os primeiros a constatar que, os complexos $[\text{RuX}_2(\text{dppe})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-), catalisavam a hidrogenação homogênea de ácidos carboxílicos insaturados e cicloexeno, mostrando a necessidade de especulação de complexos contendo a unidade " Ru(II)Cl(P-P) ". A

necessidade de investigar a relação entre as propriedades estruturais das bifosfinas com a atividade catalítica dos complexos bifosfínicos, fez com que Suarez et al⁽²⁶⁾, desenvolvessem o primeiro estudo sistemático de catálise de hidrogenação de substratos orgânicos insaturados, com os complexos $[\text{RuX}_2(\text{P-P})_2]$ (dppm, dppe e dppp). Em anos mais recentes, os complexos $[\text{RuX}_2(\text{P-P})_2]$ e $[\text{RuX}(\text{P-P})_2]^+$ (P-P= dppp e dppe) tiveram as suas propriedades estruturais elucidadas por medidas de RMN ^{31}P ⁽²⁷⁻²⁸⁾ e eletroquímica⁽²⁹⁾. Atualmente, estes compostos também são empregados como precursores sintéticos, tal como o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2]$, precursor da série de complexos isocianeto mista, *trans*- $[\text{RuCl}(\text{CNR})(\text{dppm})_2]^+$, *trans*- $[\text{Ru}(\text{CNR})_2(\text{dppm})_2]^{2+}$, *trans*- $[\text{RuCl}(\text{CNR})_2(\text{dppm})(\text{dppm-P})]^+$, sendo este, o primeiro complexo isocianeto com a bifosfina dppm coordenada por um átomo de fósforo de cadeia aberta (R= Ph, Bu)⁽³⁰⁾.

Na tentativa de estender a química do complexo hexacoordenado $[\text{RuX}_2(\text{P-P})_2]$ com a bifosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, $n=4$ (dppb), Bressan e Rigo⁽²⁰⁾ sintetizaram o complexo binuclear pentacoordenado com bifosfina dppb em ponte, formulado como $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_{1,5}]_2$ (Figura 5a). Estes mesmos autores⁽²⁰⁾ observaram que o composto $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_{1,5}]_2$ sofre reação de adição quando em presença de monóxido de carbono, em solução ou em estado sólido, originando o complexo hexacoordenado formulado como $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P-P})_{1,5}]_2$ (Figura 5b). Na mesma época, James et al^(24, 31) também obtiveram o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_{1,5}]_2$ com as bifosfinas $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, $n=5$ (dppn) e $n=6$ (dpph), e com a bifosfina quiral DIOP (Figura 6).

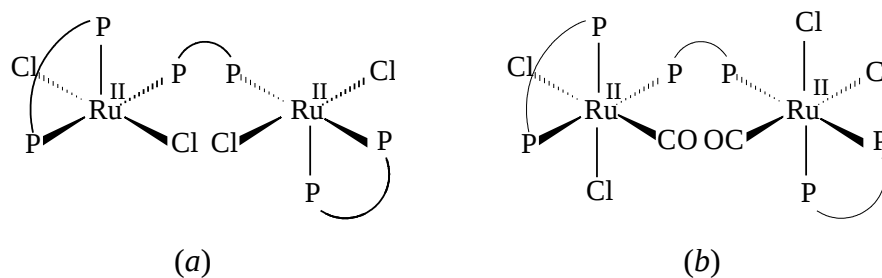


Figura 5: Geometria dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_{1,5}]_2$ (a) e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P-P})_{1,5}]_2$ (b), onde P-P = dppb, dppn, dpph, DIOP^(20, 24, 31).

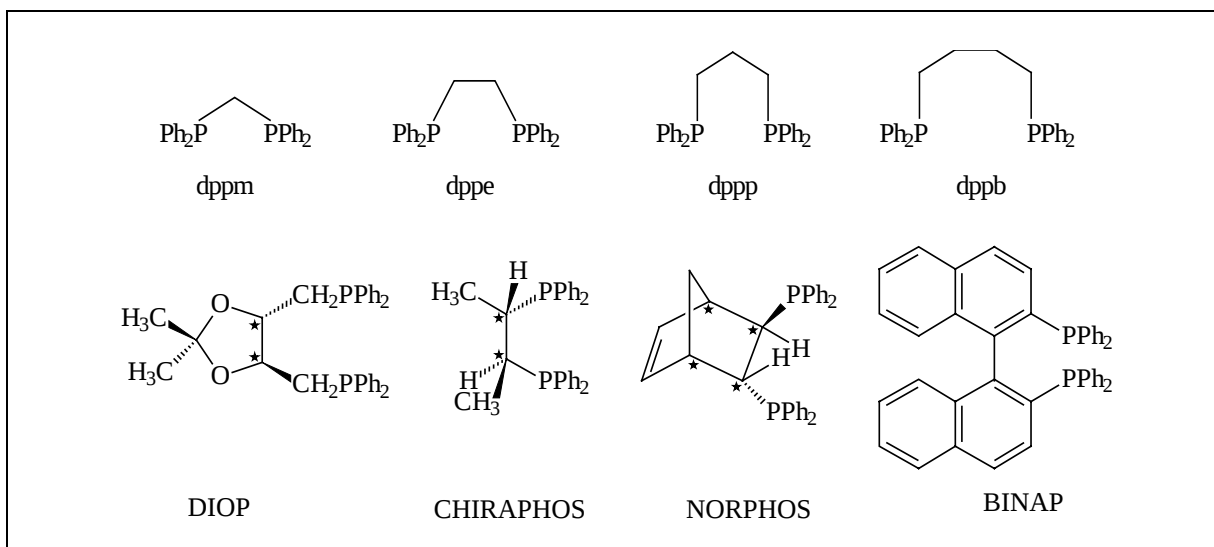


Figura 6: Algumas bifosfinas aquirais e quirais, mencionadas no texto.

Em estudo desenvolvido em nosso laboratório⁽³²⁻³⁴⁾, foi mostrado que o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_{1,5}]_2$, quando na presença de ligantes mais volumosos que o monóxido de carbono, não sofre simples reação de adição. Na realidade, verificou-se que na presença de ligantes nitrogenados, ocorre a liberação da fosfina em ponte e a formação de complexos mononucleares do tipo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{N})_2(\text{dppb})]$ (N= piridina, 4-metilpiridina, 3-cianopiridina, acetonitrila), *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{N-N})(\text{dppb})]$ (N-N= etilenodiamina, 2,2'-bipiridina, 2,2'-dipiridilamina, 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina) e $[\text{RuCl}(\text{N})_3(\text{dppb})]\text{Cl}$ (N= imidazol).

Ainda no nosso laboratório, dando continuidade ao estudo da reatividade do complexo pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_{1,5}]_2$, reagiu-se este complexo com o gás HCl e obteve-se o complexo iônico de valência mista, $\{[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_{1,5}]_2\}\text{Cl}^{(35)}$. Também foi observado que reagindo o mesmo complexo com Cl_2 , obteve-se o binuclear de valência mista com cloretos em ponte, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{P-P})_2]$, também escrito como $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{P-P})_2]^{(35)}$ (Figura 7), constatando-se com isto, a existência de uma nova e interessante rota de obtenção deste complexo de valência mista⁽³⁶⁾.

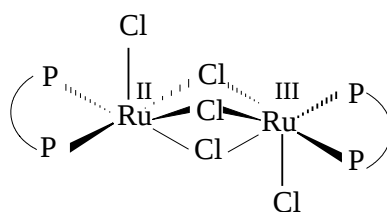
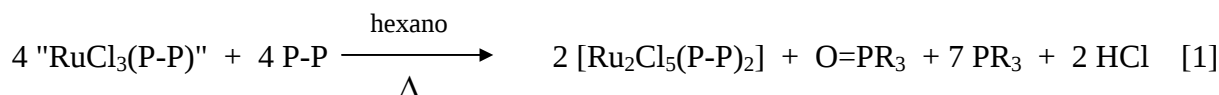


Figura 7: Geometria do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{P-P})_2]$, onde P-P= dppb, dppp, CHIRAPHOS e DIOP⁽³⁶⁾.

Complexos de valência mista $\text{Ru}_2^{\text{II,III}}$ do tipo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{P-P})_2]$, foram inicialmente sintetizados com as bifosfinas dppp, dppb, DIOP, CHIRAPHOS e NORPHOS, segundo a equação [1], na tentativa de preparar compostos do tipo " $\text{RuCl}_3(\text{P-P})$ "⁽³⁶⁾. Anos posteriores, ainda no grupo de pesquisa do Prof. Brian James⁽³⁷⁾, as bifosfinas dppn, BINAP e PHENOP foram incluídas nesta série de complexos binucleares de valência mista.



Além do emprego de complexos do tipo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{P-P})_2]$ (P-P= dppb, CHIRAPHOS, DIOP, BINAP) em reações de hidrogenação de iminas⁽³⁸⁾, com excelente rendimento catalítico (78 - 98 %), foi observado que a redução destes complexos com H_2 , em presença de uma base, originam espécies diméricas contendo a unidade " $\text{RuCl}_2(\text{P-P})$ ", com cloretos em ponte (Figura 8A)⁽³⁶⁾. Joshi et al⁽³⁷⁾ estenderam esta série de complexos, fazendo o uso das bifosfinas dppn e BINAP. Através de RMN ^{31}P , foi observado que a geometria do complexo com BINAP apresentou quatro átomos de fósforo não equivalentes⁽³⁷⁾ (Figura 8B).

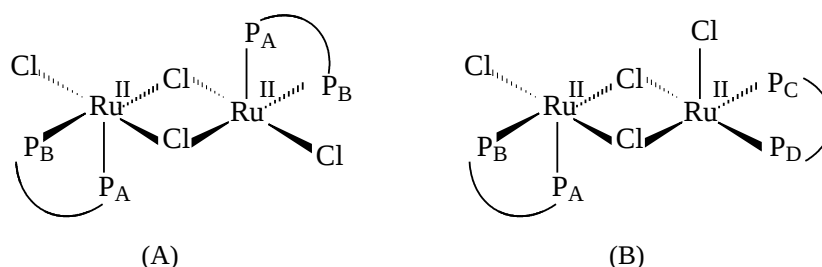


Figura 8: Geometrias do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{P-P})_2]$, onde P-P= dppb, dppp, CHIRAPHOS, DIOP e dppn (A); BINAP (B)⁽³⁶⁻³⁷⁾.

Recentemente foram investigadas reações dos complexos pentacoordenados com fosfina mista $[\text{RuX}_2(\text{P-P})(\text{PAr}_3)]$ ⁽³⁹⁾ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- ; $\text{Ar} = \text{Ph}$ ou p -toluil; P-P= dppb), como precursores de compostos do tipo " $\text{RuX}_2(\text{P-P})$ "^(37,40-41). A importância do complexo $[\text{RuX}_2(\text{P-P})(\text{PAr}_3)]$ deve-se principalmente a sua presença em equilíbrio com o $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, tal como ocorre com o complexo pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$. A reatividade do $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ foi testada com uma variedade de ligantes contendo átomos doadores (S e N), do tipo L ($\text{L} = \text{DMSO}$, DMS , TMSO ; $\text{L}_2 = 2 \text{ NH}_3$, 2 py , bipy , e fen), e originou espécies binucleares $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})(\text{L})]$ e mononucleares $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(\text{L})_2]$, respectivamente^(34, 37, 40, 42). Estes complexos mono e binucleares de $\text{Ru}(\text{II})$, mostraram ser efetivos catalisadores na hidrogenação de iminas ($\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ e $\text{PhN}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$) (discutido no Capítulo 5).

Complexos do tipo "Ru(II)(P-P)" têm se mostrado efetivos catalisadores para a hidrogenação assimétrica de olefinas funcionalizadas pró-quirais, dienos e cetonas^(17, 43) e certas iminas pró-quirais⁽¹⁸⁾, estas espécies são sensíveis ao ar quando estão em solução, portanto poderão ser mais vantajosos na aplicação como catalisadores em sínteses orgânicas, os complexos mais estáveis ao ar⁽⁴⁴⁾. Um exemplo disso é a preferência do uso do complexo de valência mista $\text{Ru}_2^{\text{III/II}}$, $[\text{RuCl}(\text{P-P})]_2(\mu\text{-Cl})_3$ (Figura 7), o qual sob H_2 é reduzido ao catalisador precursor $[\text{RuCl}(\text{P-P})]_2(\mu\text{-Cl})_2$ ^(38, 40). O número citado de espécies isoladas do tipo "Ru(III)(P-P)" é de fato muito limitado⁽³⁶⁾, as quais apresentam um futuro bastante promissor para a catálise homogênea.

Como se nota, muitos complexos bifosfínicos de rutênio contendo a unidade "Ru(II)Cl(P-P)", têm sido preparados com as bifosfinas lineares aquirais do tipo $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ (Figura 6), devido serem muito versáteis, disponíveis comercialmente e facilmente manuseadas^(4-5,9,11, 42). Neste trabalho serão utilizados complexos precursores com a bifosfina $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ (dppb), cujo ligante forma um anel quelato de sete membros na ligação ao centro metálico. A bifosfina dppb é tão útil quanto as bifosfinas quirais BINAP e DIOP análogas (Figura 6), as quais também formam quelatos de sete membros, entretanto são muito mais caras.

1.3 A importância de complexos contendo a unidade "[Ru(III)Cl(H₂O)]"

A possibilidade da atuação de complexos de rutênio como inibidores antitumorais alternativos aos complexos de platina, tem disseminado o seu estudo por alguns grupos de pesquisa. Há trabalhos na literatura que investigam o mecanismo de ação de complexos de rutênio e sua interação com biomoléculas, porém ainda não existe nenhuma relação clara da estrutura-atividade de complexos de rutênio (III), como para os complexos de platina⁽⁴⁵⁾. Portanto, as propriedades de hidrólise dos complexos de rutênio e sua interação com o DNA são fatores importantes que devem ser analisados.

Chatlas et al⁽⁴⁶⁾ estudaram a aquação do complexo $\text{HIm}[\text{trans-RuCl}_4(\text{Im})_2]$ (Im=imidazol), o qual apresentou alta atividade antitumoral em testes pré-clínicos, contra certos tumores resistentes às drogas baseadas em complexos de platina. O complexo $[\text{RuCl}_3(\text{Im})_2(\text{H}_2\text{O})]$, obtido a partir da hidrólise *in vitro*, levou os autores a proporem que sob

condições fisiológicas, a primeira aquação desta espécie aniônica $\text{HIm}[\text{trans-RuCl}_4(\text{Im})_2]$, ocorre no sangue, formando o intermediário, estável, monoaqua.

Velders et al⁽⁴⁷⁾, recentemente sintetizaram os aquacomplexos contendo a unidade " $[\text{Ru(III)Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ ", $[\text{RuCl}_3(\text{dntp})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (dntp= 5,7-dimetil[1,2,4]triazol[1,5-*a*]pirimidina-*N*³) e $[\text{RuCl}_3(\text{adntp})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (adntp= 2-amino-5,7-dimetil[1,2,4]triazol[1,5-*a*]pirimidina)⁽⁴⁸⁾, como agentes intermediários da aquação dos complexos quimioterapêuticos antitumorais análogos.

Além da possibilidade de emprego dos complexos contendo a unidade " $[\text{Ru(III)Cl}(\text{H}_2\text{O})]$ " como agentes antitumorais, estes são utilizados como precursores de complexos de rutênio, tal como o $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ ⁽¹³⁾, bem como catalisadores em reações de oxidação, como é o caso dos complexos $[\text{RuCl}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]$ (L= bases de Schiff quirais tetradentadas)⁽⁴⁹⁾. Portanto, a síntese de aquacomplexos contendo bifosfinas na esfera de coordenação, poderá ser tão promissora quanto aos seus análogos, uma vez que complexos contendo este ligante, também, apresentam interesses como agentes antitumorais⁽¹⁰⁾, catalíticos^(7,37) e sintéticos^(4,13).

1.4 Objetivos da Tese

Complexos de Ru(III), contendo principalmente fosfinas em sua constituição, têm sido usados em processos catalíticos de hidrogenação, hidroformilação, oxigenação e dimerização de substratos orgânicos insaturados^(13, 50). Em vista disto, faz-se necessário o desenvolvimento de novos, convenientes e simples métodos de preparação e caracterização de compostos deste tipo. Neste trabalho temos como objetivos principais:

- 1 - A síntese de um precursor que permita a obtenção de complexos com a unidade " $\text{RuCl}_3(\text{P-P})$ ";
- 2 - O estudo da reatividade do complexo de rutênio (III) aqua bifosfínico, *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, sintetizado em nosso laboratório^(35,44), como parte do objetivo acima;
- 3 - O uso do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ para o desenvolvimento de um método simples de obtenção de compostos mistos de rutênio, contendo além das bifosfinas, ligantes mono e bidentados de diferentes tamanhos, variando desde moléculas pouco volumosas [(monóxido de carbono (CO) e monóxido de nitrogênio (NO)⁽⁵¹⁾], até mais volumosas [ligantes nitrogenados monodentados, tais como: piridina (py), 4-metilpiridina (4-Mepy)⁽⁵²⁾; ligantes

nitrogenados exo e ambidentados, tais como: 4-cianopiridina (4-CNpy), 4,4'-bipiridina (4,4'-bipy); ligantes nitrogenados bidentados, tais como: 2,2'-bipiridina (2,2'-bipy) e 1,10-fenantrolina (fen) e solventes coordenantes, tais como: dimetilsulfóxido (DMSO) e metanol (MeOH)].

4 - O estudo da reatividade do aquacomplexo com ligantes fosfínicos com diferentes modos de coordenação, tais como o ligante monofosfínico, trifenilfosfina (PPh_3), os ligantes bifosfínicos bis(difenilfosfino)metano (dppm), 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe), 1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb), 1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp) e os ligantes trifosfínicos bis(2-difenilfosfinaetil)fenilfosfina (etp) e 1,1,1-tris(difenilfosfinametil)etano (tdpme).

5 - O uso da via eletroquímica na síntese de compostos fosfínicos de rutênio binucleares, o que permite maior proveito da técnica eletroquímica em compostos de coordenação, o que é ainda pouco explorada em compostos de rutênio contendo bifosfinas⁽⁵³⁾. Além da técnica eletroquímica (voltametria cíclica), outras técnicas como: espectroscopia de absorção nas regiões do infravermelho, ultravioleta-visível e infravermelho próximo, ressonância magnética nuclear (RMN ^1H ; RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), medidas de susceptibilidade magnética, ressonância paramagnética eletrônica e análise elementar poderão ser empregadas na caracterização das espécies obtidas química e eletroquimicamente.

6 - A avaliação das potencialidades catalíticas de alguns dos complexos obtidos, através de reações de oxidação de hidrocarbonetos e hidrogenação de iminas.

1.5 Apresentação da Tese

O trabalho apresentado nesta tese é direcionado à preparação de compostos bi e trifosfínicos de rutênio. A partir do complexo inédito *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, foram obtidos os compostos *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$, $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]^+$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\text{L-L})]$, dependendo do modo de coordenação do ligante empregado. Além de complexos bifosfínicos de rutênio (III), foram obtidos complexos mono e binucleares de rutênio (II) a partir da redução do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, por mono, bi e trifosfinas. No Capítulo I procuramos apresentar uma revisão da literatura ao mesmo tempo tópica e temática, discutindo em maior profundidade apenas os pontos considerados mais relevantes para a contextualização da tese. O procedimento experimental empregado para preparar os materiais usados neste trabalho,

bem como as técnicas de caracterização, são descritos no Capítulo 2. A síntese e a caracterização dos complexos são descritas no Capítulo 3. O Capítulo 4 descreve a obtenção dos complexos mono e binucleares de Ru(II) e Ru₂(II,III), a partir de sínteses eletroquímicas dos complexos mononucleares bifosfínicos de rutênio (III), obtidos neste trabalho. Alguns dos compostos binucleares do tipo [Ru₂Cl₄(dppb)L] são conhecidos na literatura, obtidos somente por via química, bem como a série de complexos mononucleares [RuCl₂(dppb)(L)₂]. O estudo catalítico para a hidrogenação de iminas é descrito no Capítulo 5. Ainda nesse capítulo é descrito o estudo catalítico para a oxidação do cicloexano e algumas comparações com complexos análogos de Ru(II). As conclusões gerais, algumas perspectivas e sugestões para trabalhos futuros são encontrados no Capítulo 6.

2 Parte Experimental

2.1 Obtenção de Atmosfera Inerte

2.1.1 Linha de Argônio

Empregou-se uma linha de argônio na preparação e caracterização dos complexos bifosfínicos de Ru(II) e Ru(III), construída em vidro. A retirada do Ar é feita por torneiras, as quais são conectadas aos balões ou borbulhadores por meio de juntas esféricas de vidro. Nesta linha conectou-se uma coluna de purificação de gases, para a remoção de traços de oxigênio, eventualmente presentes, bem como para a eliminação de umidade.

A coluna de purificação é composta de camadas alternadas do catalisador BTS (Fluka Chemika) e anéis de vidro (0,5 cm de diâmetro x 0,5 cm de comprimento) e mantida a 60 °C, sendo periodicamente reativada com H₂ à 120 °C durante 24 horas, para a remoção de água.

2.2 Materiais

2.2.1 Solventes

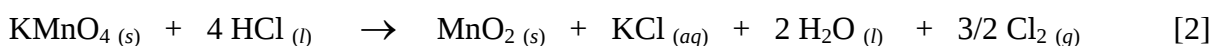
Foram empregados os seguintes solventes: acetona, diclorometano, clorofórmio, N,N'-dimetilsulfóxido, éter etílico, hexano, metanol e tetracloreto de carbono, procedentes da Merck P.A. ou Synth P.A., os quais foram submetidos a purificação antes do uso, seguindo-se os métodos descritos na literatura⁽⁵⁴⁾.

Os solventes deuterados (CDCl₃ e D₂O) usados na espectroscopia de RMN ou infravermelho-próximo, foram obtidos da Fluka Chemika e/ou Aldrich.

2.2.2 Gases

O argônio (Ar) procedente da White Martins foi purificado, forçando-se a sua passagem através da coluna de catalisador descrita no item 2.1.1. O hidrogênio (H₂) (Oxigênio do Brasil ou White Martins) foi empregado sem nenhuma purificação prévia.

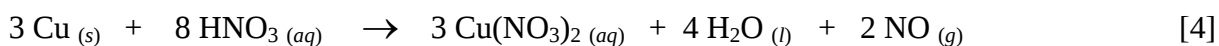
O cloro (Cl₂) foi gerado pela oxidação dos íons cloretos do ácido clorídrico concentrado (Synth P.A.) pelos íons permanganato, do permanganato de potássio (Synth P.A.), conforme a reação:



O monóxido de carbono (CO) foi gerado pela desidratação do ácido fórmico (Synth P.A.) com ácido sulfúrico concentrado (Merck P.A.), de acordo com a reação:



O monóxido de nitrogênio (NO) foi obtido pela redução do ácido nítrico (33 %) (Synth P.A.) pelo cobre metálico, de acordo com a reação:



Antes de ser borbulhado no meio reacional, o monóxido de nitrogênio assim produzido em um frasco de Kipp, foi passado através de um frasco lavador contendo uma solução concentrada de hidróxido de potássio, com o objetivo de retirar possíveis resíduos de ácido nítrico arrastados pelo fluxo de NO. Em seguida, o gás foi passado por uma coluna de cloreto de cálcio anidro (Synth) com o objetivo de retirar a umidade e por último, foi passado por uma coluna contendo cal sodada (Vetec Química), visando eliminar o gás NO₂, característico por apresentar uma cor castanha-avermelhada, eventualmente presente. A cal sodada tem a propriedade de reter todo NO₂ e permitir a passagem do NO (98 %)⁽⁵⁵⁾.

2.2.3 Ligantes e suas Purificações

Foram empregados sempre reagentes de pureza analítica, tanto para o preparo de soluções quanto na preparação dos compostos utilizados.

Os ligantes fosfínicos: trifenilfosfina, 1,4-bis(difenilfosfina)butano, bis(difenilfosfina)metano, 1,2-bis(difenilfosfina)etano, 1,3-bis(difenilfosfina)propano, 1,1,1-tris(difenilfosfinametil)etano (Aldrich), bis(2-difenilfosfinaetil)fenilfosfina (Strem Chemicals), foram utilizados sem tratamento prévio.

Os ligantes *N*-heterocíclicos: piridina, 4-metilpiridina, 4-cianopiridina, 2,2'-bipiridina, 4,4'-bipiridina, pirazina (Aldrich), 1,10-fenantrolina (Merck) também foram usados como fornecidos.

2.2.4 Substrato

O composto *N*-benzilideno benzilamina, $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$, usado como substrato na hidrogenação catalítica, foi preparado pela condensação de uma amina apropriada (benzilamina, procedente da Sigma Chemical) e de um aldeído (benzaldeído, procedente da Aldrich), com procedimento adaptado da literatura⁽⁵⁶⁾, descrito a seguir:

A um balão de 50 mL, de três bocas, contendo 15,0 mL (137 mmol) de benzilamina, gotejou-se 13,89 mL (137 mmol) de benzaldeído durante 2 horas, com auxílio de um funil de adição. Manteve-se este sistema sob agitação constante, controlando-se a reação entre 25 a 40 °C. Durante esta reação formou-se uma fase aquosa. Removeu-se a água residual pela adição de CH_2Cl_2 (aproximadamente 10 mL) ao balão, para que a camada aquosa fosse melhor separada da fase orgânica. Com um auxílio de um funil de separação de 100 mL, separou-se a fase orgânica da aquosa. Repetiu-se esta operação mais duas vezes. Agitou-se a fase orgânica com 15 g de K_2CO_3 durante 17 horas à temperatura ambiente e mais 2 horas com 12 g de BaO. Decantou-se e destilou-se sob pressão reduzida para separar a imina formada.

RMN ^1H (CDCl_3): 4,83 (2H, s, CH_2), 7,22-7,45 (8H, m, Ph), 7,74-7,82 (2H, m, PhC), 8,39 (1H, s, CH).

2.2.5 Outros Materiais

Os reagentes $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), hexafluorofosfato de amônio (Merck) e perclorato de tetrabutilamônio (Fluka Chemika) foram utilizados sem tratamento prévio.

As pastilhas de zinco (Synth) foram tratadas com ácido clorídrico (Synth P.A.) 0,1 M por alguns minutos para remover possível revestimento de óxido, e lavadas diversas vezes com água destilada. Em seguida, foram submersas em uma solução saturada de cloreto de mercúrio (II) (Ecibra) em ácido clorídrico, e lavadas abundantemente com água destilada.

2.3 Instrumentação e Conduta Experimental

2.3.1 Microanálise

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos sintetizados foram realizadas em um analisador CHN modelo EA 1108 da Fisons, do Departamento de Química da UFSCar. Os teores de cloro foram determinados no laboratório de microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

2.3.2 Condutividade Molar

As medidas de condutividade molar foram efetuadas com soluções milimolares dos complexos em CH_2Cl_2 , empregando-se um condutivímetro MICRONAL modelo B330 equipado com uma cela de platina com constante igual a $0,103 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro da BOMEM MICHELSON FT, modelo MB 102, do Departamento de Química da UFSCar e registrados numa plotadora NP 7475A.

Os compostos foram diluídos em pastilha de CsI (Merck P.A.) e fez-se a pastilha para a análise. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 200 cm^{-1} .

2.3.4 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

As medidas de absorção na região do ultravioleta-visível foram efetuadas no espectrofotômetro HEWLETT PACKARD DIODE ARRAY modelo 8452A, em cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1 cm e abertura de fenda igual a 0,2 nm. Os espectros foram obtidos em solução de CH_2Cl_2 , utilizando concentração conhecida do complexo, na faixa de 190 - 800 nm.

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

2.3.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho Próximo

Os espectros de absorção na região do infravermelho próximo foram obtidos em soluções 1×10^{-4} M do complexo binuclear de valência mista ($\text{Ru}_2\text{II/III}$) em CDCl_3 ou CCl_4 a temperatura ambiente, empregando-se o espectrofotômetro HITACHI modelo U- 3501, no Instituto de Química de São Carlos-USP. Utilizou-se cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1 cm e abertura de fenda igual 0,2 nm e varreu-se a região entre 800 e 3000 nm.

Mediram-se as absorbâncias diretamente, fazendo-se correção com o auxílio de um espectro para o branco (do solvente), nas mesmas condições usadas para as amostras do complexo.

2.3.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear - RMN ^1H e ^{31}P $\{^1\text{H}\}$

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos utilizando o espectrofotômetro de ressonância magnética da BRUKER DRX 400 MHz, ou ARX 200 MHz, ambos encontrados no Departamento de Química da UFSCar. Na obtenção dos espectros de RMN ^1H , utilizou-se o solvente CDCl_3 e os deslocamentos químicos foram determinados em relação ao tetrametilsilano (TMS). Para as amostras de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ utilizou-se o solvente deuterado CDCl_3 ou o solvente não-deuterado, tal como o CH_2Cl_2 com um tubo capilar (45 mm de comprimento por 1 mm de diâmetro interno) contendo D_2O . Como referência externa foi usado o H_3PO_4 85% em D_2O . Cabe aqui ressaltar, que todos os experimentos de RMN ^{31}P foram realizados desacoplados do próton.

2.3.7 Susceptibilidade Magnética

2.3.7.1 Método de Gouy⁽⁵⁷⁾

A medida de susceptibilidade magnética do aquacomplexo, $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, foi feita pelo método de Gouy, com o auxílio de uma balança analítica da Mettler e um gerador de corrente, no IQ/UNESP/Araraquara. Os detalhes da construção do equipamento empregado são citados na referência⁽⁵⁷⁾ e em outras referências nesta citadas. Esta técnica envolve a determinação da mudança do peso de uma dada massa, quando na presença ou na ausência de um campo magnético.

Para a realização da medida, empregou-se um tubo de vidro de aproximadamente 15 cm, para suporte de amostra, com uma linha horizontal riscada aproximadamente a 2 cm antes do topo do tubo. Para todas as medidas, o tubo foi rigorosamente preenchido até esta marca. Utilizou-se o complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{en} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) como padrão, cuja susceptibilidade por grama é conhecida ($\chi_{20^\circ} = 11,03 \times 10^{-6}$ cgs), para a calibração do equipamento.

Inicialmente, pesou-se um tubo de vidro vazio. Em seguida, pesou-se o tubo preenchido com o padrão $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$, depois o tubo com a amostra (aquacomplexo) e por último o tubo preenchido com água, todos na ausência de campo magnético. Após, pesou-se os mesmos tubos na presença de campo magnético. A necessidade de pesar o tubo com água é devido a correção do diamagnetismo do ar. Do peso e da densidade conhecida, d , da água a temperatura empregada, o volume (V) da água pode ser calculado. O volume da susceptibilidade magnética do ar é $0,029 \times 10^{-6}$ por mL.

Para minimizar possíveis erros ocorridos nas medidas, é de extrema importância que as amostras sólidas sejam trituradas, a fim de que estas se tornem homogêneas.

As pesagens dos tubos devem ser feitas com o magneto ligado e desligado, sempre usando a mesma corrente. Após cada pesagem de uma amostra sólida em presença de campo, deve-se medir a temperatura entre os pólos do magneto. A diferença nas duas pesagens é designada Δ , a qual é uma medida da susceptibilidade magnética da amostra e do tubo. Conhecendo a susceptibilidade magnética por grama, χ , do padrão $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{S}_2\text{O}_3$, ($\chi_{20^\circ} = 11,03 \times 10^{-6}$ cgs), a massa (em gramas) do padrão (m), e os valores de δ , Δ , e V , a constante de calibração β , pode ser calculada:

$$(\chi)(m) - (0,029 \times 10^{-6})V = \beta(\Delta - \delta) \quad [5]$$

Abaixo são resumidas as pesagens que devem ser feitas primeiro para o padrão e para a amostra com susceptibilidade magnética desconhecida. Todos os experimentos devem ser feitos à mesma temperatura.

<i>Ausência de Campo Magnético (g)</i>	<i>Com Campo Magnético (g)</i>
A. Peso do tubo vazio	B. Peso do tubo vazio
C. Peso do tudo com água	
D. Peso do tubo com sólido	E. Peso do tubo com sólido

Esses pesos são relacionados com os termos da equação 5 da seguinte maneira:

$V = (C - A)/d$, onde d é a densidade da água (g/mL) a temperatura ambiente;

$$\delta = B - A; \Delta = E - D; m = D - A$$

A partir da constante de calibração, encontrada para as condições empregadas para a medida de susceptibilidade magnética do aquacomplexo ($\beta = 0,0027$), e substituindo-se os valores na equação 5, obteve-se um valor de $\chi = 2,63 \times 10^{-6}$. Substituindo este valor nas Equações 6, 7, 8, 9 e 10 (item 2.3.7.2), obteve-se um momento magnético de 2,19 MB.

2.3.7.2 Método de Evans⁽⁵⁸⁾

Para os compostos solúveis em $CDCl_3$, foram realizadas as medidas de susceptibilidade magnética por RMN 1H pelo método de Evans⁽⁵⁸⁾, através da medida do deslocamento do sinal do próton do próprio solvente. A solução do complexo de rutênio (III) foi preparada no próprio tubo de RMN, utilizando uma mistura de solventes $CDCl_3:CHCl_3$ (500 μL :25 μL) e TMS como referência interna. Dentro deste tubo foi imerso um tubo capilar (45 mm de comprimento por 1 mm de diâmetro interno) contendo no seu interior solvente puro não-deuterado ($CHCl_3$). Os deslocamentos químicos do solvente foram apresentados em unidades de partes por milhão (ppm) e Hertz.

No espectro de RMN 1H , foram obtidas duas linhas de ressonância: dos prótons da referência (que se encontra no capilar), e do $CHCl_3$ presente na solução, devido às diferenças

em suas susceptibilidades de volume. A linha do CHCl_3 presente na solução apresenta um deslocamento em frequências mais altas.

Para o cálculo de susceptibilidade magnética, obteve-se primeiramente a susceptibilidade de massa, χ_g , dada pela expressão:

$$\chi_g = 3\Delta f / 2\pi f m + \chi_o(d_o - d_s)/m \quad [6]$$

onde, $\chi_g = k/m$, é a susceptibilidade de massa da substância paramagnética dissolvida; m é a concentração da substância expressa em g/mL; Δf é a separação das linhas de ressonância nas duas soluções; f é a frequência de operação do espectrofotômetro ambas expressas em Hertz; χ_o é a susceptibilidade de massa do solvente puro ($\chi_o \text{CHCl}_3 = -5,79 \times 10^{-7}$; este valor pode ser obtido somando-se as susceptibilidades atômicas dos átomos substituintes do solvente e dividindo esta soma pela massa molar do solvente); d_o é a densidade do solvente puro e d_s é a densidade da solução.

Para substâncias altamente paramagnéticas o último termo pode ser negligenciado, portanto:

$$\chi_g = 3\Delta f / 2\pi f m + \chi_o \quad [7]$$

A susceptibilidade molar (χ_M) é dada por:

$$\chi_M = \chi_g MM \quad [8]$$

onde MM é a massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) do composto.

Todas as substâncias, mesmo paramagnéticas, contêm algumas camadas fechadas de elétrons. Conseqüentemente, substâncias paramagnéticas têm uma contribuição diamagnética negativa a sua susceptibilidade líquida. Na maioria dos casos, essa contribuição diamagnética é somente uma fração da susceptibilidade total, mas em trabalho preciso, é necessário corrigir a susceptibilidade medida para a contribuição diamagnética, através da seguinte relação:

$$\chi_{M^c} = \chi_M - \chi_d \quad [9]$$

onde χ_{M^c} é a susceptibilidade molar corrigida; χ_d é a contribuição diamagnética dos átomos ou íons de camadas fechadas. Como χ_d é sempre negativa, χ_{M^c} é sempre maior do que o valor não corrigido.

A susceptibilidade molar corrigida é relacionada ao momento magnético efetivo (μ_{ef}) pela equação:

$$\mu_{ef} = 2,83(\chi_{M^c})^{1/2}(T)^{1/2} \quad [10]$$

onde T é a temperatura, em Kelvin.

Substituindo os resultados experimentais obtidos para o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$ a 300 K nas equações acima, encontramos os seguintes valores:

Tabela II: Susceptibilidades Magnéticas do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$ a 300 K:

solvente	[Ru] (g/mL)	Δf (Hz)	χ_0 ($\times 10^{-7}$)	χ_d ($\times 10^{-6}$)	χ_{M^c} ($\times 10^{-3}$)	μ_{ef} (MB)
CHCl_3	0,022	94,42	-5,79	-340	1,79	2,85

Para efeito de comparação entre os métodos Gouy⁽⁵⁷⁾ e Evans⁽⁵⁸⁾, empregados na medida de susceptibilidade magnética, também se obteve o momento magnético do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$ através do método de Gouy. O valor obtido de μ_{ef} pelo método de Gouy (1,81 MB) apresentou mais próximo do esperado para complexos de Ru(III) (μ_{ef} do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{adntp})_2(\text{H}_2\text{O})] = 1,9 \text{ MB}^{(48)}$, do que pelo método de Evans ($\mu_{ef} = 2,85 \text{ MB}$).

2.3.8 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE

Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica foram obtidos em um espectrômetro BRUCKER ESP 3000 E; fonte de microondas de banda-X ER 041 XK; controlador de temperatura EUTHERM B-VT 200, acoplado a uma cavidade padrão de ressonância. As amostras foram analisadas tanto em estado sólido como em solução (CH_2Cl_2) à temperatura do nitrogênio líquido.

2.3.9 Difração de Raios-X

Os cristais dos complexos foram obtidos por lenta evaporação de soluções de CH_2Cl_2 /éter. As medidas de difração de raios-X foram efetuadas com um difratômetro automático CAD-4 ENRAF NONIUS, no Instituto de Física de São Carlos-USP, como

também no Instituto de Química de São Carlos-USP, utilizando-se do programa SHELX-93 (Sheldrick, 1993).

2.3.10 Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos empregando-se um sistema eletroquímico constituído de um potenciostato BAS 100B, ou no potenciostato/galvanostato EG&G – PARC modelo 273 A; software M 270 EG&G – PARC.

Efetuaram-se as medidas eletroquímicas em uma célula eletroquímica de vidro, com capacidade para 3 mL, confeccionada na oficina de vidraria do DQ - UFSCar, pelo Sr. Ademir Sartori, utilizando-se três eletrodos: um eletrodo de referência Ag/AgCl em solução de PTBA 0,1 mol.L⁻¹, em meio de CH₂Cl₂ mantido no interior de um capilar de Luggin-Haber; eletrodos de trabalho e auxiliar de chapa e tarugo de platina, respectivamente, mergulhados em solução de PTBA 0,1 mol.L⁻¹, em CH₂Cl₂. Prepararam-se os compostos em estudo em soluções eletrolíticas (PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂) de modo a se obter concentrações da ordem de 1x10⁻³ mol.L⁻¹.

Realizou-se a análise dos voltamogramas cíclicos por meio dos cálculos dos potenciais anódicos (E_{pa}) e catódicos (E_{pc}), e das correntes catódicas (i_{pa}) e anódicas (i_{pc}). Esses parâmetros foram determinados diretamente dos voltamogramas. Experimentalmente, calculou-se os potenciais redox (E_{1/2}) da média aritmética entre os potenciais (E_{pa} e E_{pc}).

2.3.11 Coulometria a Potencial Constante

Realizaram-se as eletrólises dos complexos em soluções a potenciais controlados, selecionados de acordo com os potenciais de oxidação ou redução, observados nos voltamogramas cíclicos, em cada caso. Utilizou-se o equipamento eletroquímico potenciostato/galvanostato EG&G – PARC modelo 273 A; software M 270 EG&G – PARC, sendo os resultados registrados numa plotadora HP 74575 A.

Efetuaram-se estas medidas eletroquímicas em uma célula eletroquímica de vidro, e capacidade para 10 mL, utilizando-se três eletrodos: um eletrodo de referência Ag/AgCl em solução de PTBA 0,1 mol.L⁻¹, em meio de CH₂Cl₂ mantido no interior de um capilar de Luggin-Haber; eletrodos de trabalho e auxiliar de malha e placa de platina, respectivamente,

mergulhados em solução de perclorato de tetrabutylamônio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em CH_2Cl_2 . O preparo das soluções deu-se pela dissolução dos complexos na solução do eletrólito suporte como descrito anteriormente.

Acompanhou-se a eletrólise através da variação da corrente com o tempo. O número de elétrons envolvidos em cada processo foi determinado em função da quantidade de matéria do complexo e da carga total registrada, obtida pela leitura direta no coulômetro. Nas eletrólises monitoradas por voltametria cíclica, interrompeu-se a contagem de carga, substituiu-se o eletrodo de malha pelo de placa de platina e registraram-se os voltamogramas cíclicos.

2.3.12 Atividade Catalítica dos Complexos de Rutênio

2.3.12.1 Reações de oxidação do cicloexano

2.3.12.1.1 Estabelecimento das Condições de Operação do Cromatógrafo a Gás

Investigaram-se inicialmente as condições de análise no cromatógrafo a gás, para a identificação de todos os possíveis produtos a serem obtidos na oxidação do substrato (cicloexano). Isto foi feito injetando-se as amostras puras de cada um dos produtos e o padrão interno separadamente. Em seguida, injetou-se uma solução de todos os produtos (cicloexanona e cicloexanol) correspondentes a cada substrato.

Utilizou-se um cromatógrafo a gás SHIMADZU modelo GC-17A e uma coluna (25 m x 0,25 mm x 0,25 μm filme). As condições utilizadas para a separação foram uma isoterma com as seguintes condições: temperatura da coluna 90°C ; temperatura de injeção 200°C ; temperatura do detector 220°C .

2.3.12.2 Padronização do Método de Análise Cromatográfico

A padronização da análise foi realizada pelo método de padrão interno. Soluções estoques de todos os produtos possíveis da oxidação do cicloexano, em CH_2Cl_2 , foram cuidadosamente preparadas utilizando microsseringas. Aliquotas de aproximadamente $1,0 \mu\text{L}$ foram injetadas no cromatógrafo, utilizando-se o método de análise determinado previamente. As áreas dos picos foram determinadas através do programa de tratamento de dados. Os fatores de resposta do detector, F_0 (fator angular de correção) e F_1 (fator linear de correção),

foram calculados a partir da inclinação dos gráficos da relação de áreas (produto/padrão) versus relação de massas (produto/padrão) (curva de calibração).

2.3.12.3 Reações de Oxidação em Meio Homogêneo

Inicialmente os frascos de reação (frascos de 4 mL com tampa rosqueável contendo septo de silicone-teflon) contendo o complexo de Ru e o iodosilbenzeno ($\emptyset$ IO) sólidos foram desaerados durante 30 minutos. Adicionou-se sequencialmente: o solvente e o padrão interno (n-octanol), previamente desaerados durante 30 minutos, e por último, o substrato. Iniciou-se a agitação magnética após a adição do solvente e a contagem de tempo a partir da adição do substrato. Durante as duas primeiras horas de reação foi passada uma corrente de argônio sobre a solução, a fim de evitar a presença de O_2 .

As reações de oxidação catalisadas pelos complexos de Ru foram realizadas sob as condições padrão apresentadas na Tabela III.

Tabela III: Condições padrão das reações de catálise de oxidação em meio homogêneo⁽ⁱ⁾.

Substância	Quantidade	Relação Molar
Ru (catalisador)	3×10^{-7} mol	1
$\emptyset$ IO (oxidante)	3×10^{-6} mol	10
cicloexano (substrato)	$7,64 \times 10^{-3}$ mol	$2,54 \times 10^4$
n-octanol (padrão interno)	0,3 mL	-
CH_2Cl_2 (solvente)	2,0 mL	-

⁽ⁱ⁾ Todas as reações foram realizadas a temperatura ambiente e com agitação magnética.

Os produtos das reações foram analisados em tempos pré-estabelecidos por cromatografia gasosa, com alíquotas das soluções das reações de aproximadamente 1,0 μ L. A determinação dos rendimentos dos produtos obtidos foi realizada pelo método de adição do padrão interno, em que as áreas dos picos do produto são relacionadas com o padrão interno de massa conhecida. Os resultados foram corrigidos utilizando-se os fatores resposta do detector F_0 e F_1 , predeterminados na padronização do cromatógrafo.

2.3.12.4 Hidrogenação da imina *N*-benzilideno benzilamina, $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$, a baixa pressão

Utilizou-se um frasco Schlenk (capacidade 300 mL) para realizar a hidrogenação catalítica a pressões equivalentes a 1 atm. Inicialmente adicionou-se o solvente (MeOH seco) e o substrato (imina) e desaerou-se o recipiente com Ar e evacuou-se. Este procedimento foi repetido mais duas vezes, para então adicionar o catalisador. Pressurizou-se o recipiente com H_2 a 1 atm, fechou-se o recipiente e manteve-se sob agitação magnética durante 24 horas a temperatura ambiente.

2.3.12.5 Hidrogenação da imina *N*-benzilideno benzilamina, $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$, a alta pressão

As reações à alta pressão de H_2 , 33,4 atm (500 psi) para a hidrogenação da imina, foram realizadas em um equipamento de autoclave de aço da Press React APP (Parr) 300, 4561 M equipado com um controlador Parr 4843, conectado a uma linha de vidro para gases inertes (equipamento alocado no Grupo de Química Inorgânica do IQSC-USP). A autoclave foi preenchida com gás H_2 através de um regulador de altas pressões, o qual foi conectado a um cilindro de H_2 através de um tubo flexível de aço. A reação de hidrogenação foi mantida sob temperatura controlada por um termostato e homogeneizada com o auxílio de um agitador acoplado ao controlador da autoclave (Parr 4843).

A autoclave vazia foi evacuada através da válvula reguladora conectada à linha de vácuo. Após, esta foi preenchida com o solvente (MeOH seco) e o substrato, e foi desaerada com H_2 , para então ser adicionado o catalisador. Após desaerado novamente todo o sistema, a autoclave foi pressurizada a 33,4 atm com H_2 . Fechou-se a válvula de escape do gás do sistema, para que a pressão se mantivesse constante no recipiente.

2.3.12.5.1 Análise do Produto de Hidrogenação

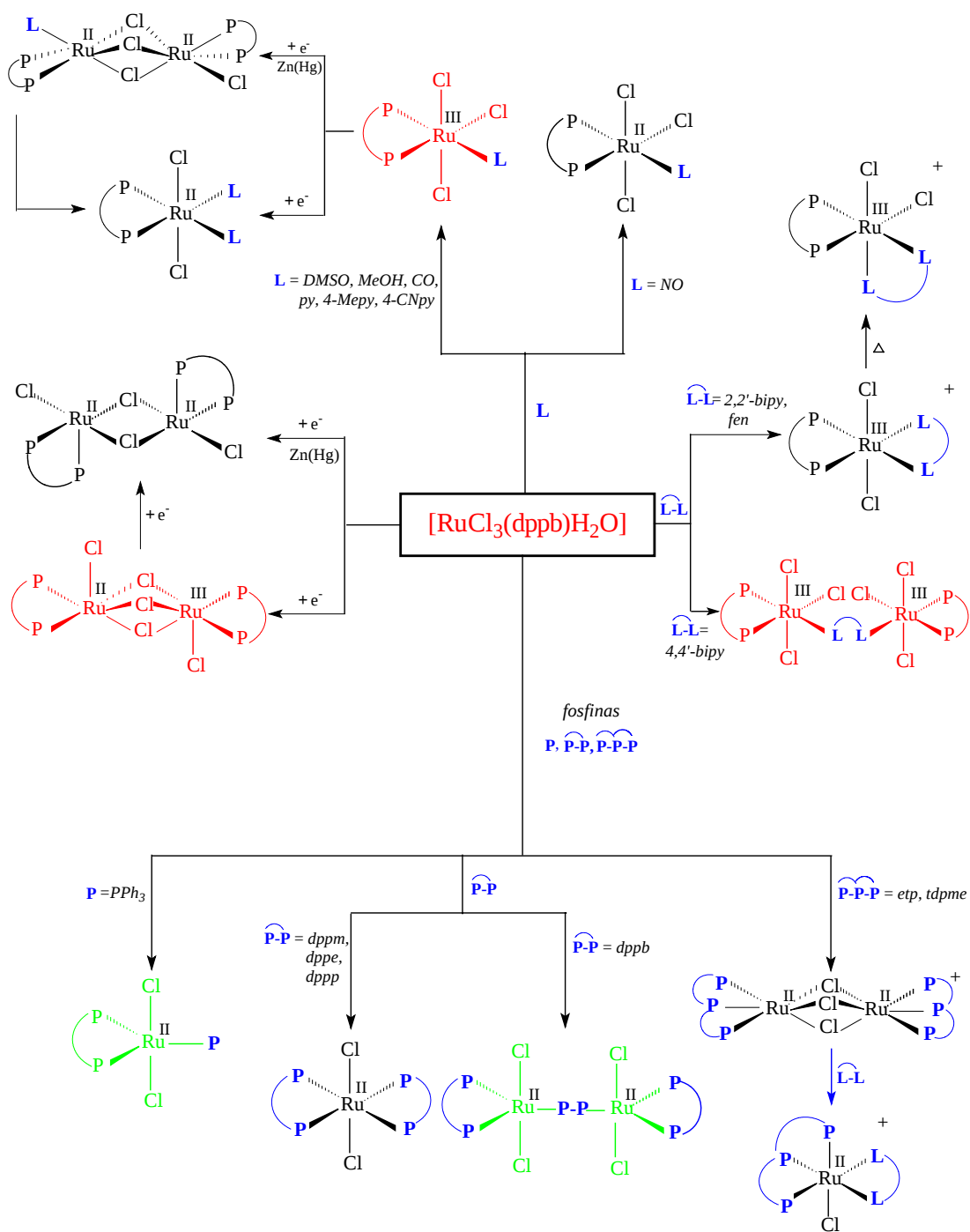
Após o término da catálise, removeu-se o solvente (MeOH) do resíduo da catálise e solubilizou-se o resíduo em CDCl_3 . A conversão da imina $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$, para amina

$\text{NH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, foi analisada por espectroscopia de RMN ^1H , comparando-se as integrações dos hidrogênios metilênicos (δ 7,2-7,4 (m, 10H, Ph), 3,83 (s, 4H, CH_2), 1,8 (s, 1H, NH)).

Outro método empregado para a análise do produto obtido foi a cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo a gás SHIMADZU modelo GC-17A e uma coluna (25 m x 0,25 mm x 0,25 μm filme). As condições utilizadas para a separação foram: temperatura inicial 140 $^\circ\text{C}$; tempo inicial 2 min, velocidade 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$, temperatura final 220 $^\circ\text{C}$, tempo final 20 min, temperatura do detector FID 220 $^\circ\text{C}$, e temperatura de injeção 220 $^\circ\text{C}$.

2.4 Síntese e Caracterização dos Complexos de Rutênio Bifosfínicos, Via Química

Na Figura 9 é apresentado um diagrama esquemático das rotas de síntese química e eletroquímica adotadas.



Condições: atm de $\text{Ar, CH}_2\text{Cl}_2$
 $\text{M} : \text{L} (1 : 2,1)$

Figura 9: Esquema reacional para a obtenção das espécies bifosfínicas de Ru(II) e Ru(III) e trifosfínicas de Ru(II), a partir do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$. Os complexos ilustrados na cor preta possuem coloração amarela, alaranjada e marrom, conforme descrito no item 2.4.1.

2.4.1 Complexos Precusores de Rutênio

2.4.1.1 Preparação do dicloro-tris(trifenilfosfina)rutênio (II), $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**1**)⁽⁵⁹⁾

O complexo dicloro-tris(trifenilfosfina)rutênio (II), empregado como reagente de partida na preparação de alguns complexos estudados, foi obtido pela redução do tricloreto de rutênio com trifenilfosfina. Modificou-se parcialmente o procedimento descrito por Stephenson e Wilkinson⁽⁵⁹⁾, refluxando-se por 15 minutos 1,75 mmol de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (500 mg) em 100 mL de metanol seco, sob atmosfera inerte. Esfriou-se a solução e adicionou-se 10,85 mmol de PPh_3 (287 mg), e refluxou-se esta mistura durante 3 horas. O precipitado marrom escuro formado foi separado por filtração, lavado com metanol desaerado e seco sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (1,68 g) 92 %.

IV (cm^{-1}): $\nu_{\text{Ru-Cl}}$ = 318; UV/vis, λ_{max} nm ($\epsilon = \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 732 ($1,1 \times 10^2$), 480 ($9,7 \times 10^2$), 400 (ombro); $\Lambda_{\text{m}} = 14,2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em CH_3NO_2 .

Os dados acima estão de acordo com aqueles encontrados na literatura⁽⁵⁹⁾.

2.4.1.2 Preparação do μ -[1,4-bis(difenilfosfina)butano]-bis-dicloro-[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[(\text{dppb})\text{Cl}_2\text{Ru}(\mu\text{-dppb})\text{RuCl}_2(\text{dppb})]$ ou $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2](\mu\text{-dppb})$ ou $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ (**2**)⁽²⁰⁾

O complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ (**2**) foi preparado pelo método descrito por Bressan e Rigo⁽²⁰⁾: a uma suspensão contendo 0,5 g (0,59 mmols) do complexo (**1**) em 130 mL de hexano adicionou-se 0,53 g (1,24 mmols) da bifosfina dppb. Refluxou-se a suspensão por 6 horas, a qual originou um sólido verde. Separou-se o sólido verde por filtração, lavou-se com hexano desaerado e secou-se a vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,42 g) 85 %.

Valores calculados para $\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{P}_6\text{Ru}_2$: C, 62,15; H, 5,22 %; valores encontrados: C, 61,61; H, 5,64; %. IV (cm^{-1}): $\nu_{\text{P-C}}$ = 501, 695, 999, 1095; $\nu_{\text{Ru-Cl}}$ = 318, 226; UV/vis, λ_{max} nm ($\epsilon = \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 350 (ombro), 456 ($1,40 \times 10^3$), 678 ($4,5 \times 10^2$); $\Lambda_{\text{m}} = 1,4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em CH_3NO_2 .

Os dados acima estão de acordo com aqueles encontrados na literatura^(20, 38).

2.4.1.3 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](aqua)rutênio (III), *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (3)⁽⁴⁴⁾

O complexo tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano]aquirutênio (III) foi preparado pelo método descrito por Dinelli et al⁽⁴⁴⁾: a um balão de 25 mL contendo 10 mL de metanol, adicionou-se 1,0 g (0,61 mmol) do [Ru₂Cl₄(dppb)₃] (2)⁽²⁰⁾ e deixou-se sob atmosfera de Cl₂ (gerado pela reação de ácido clorídrico com permanganato de potássio, item 2.2.2) durante 30 minutos. Reduziu-se a suspensão vermelha escura a aproximadamente 4 mL. Filtrou-se o precipitado vermelho escuro e lavou-se cuidadosamente com metanol e éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,73 g) 73 %. A recristalização deste sólido com CH₂Cl₂/éter originou cristais vermelhos.

Valores calculados para C₂₈H₃₀Cl₃P₂ORu: C, 51,53; H, 4,48, Cl, 16,40 %; valores encontrados: C, 51,61; H, 4,64; Cl, 16,80 %. IV (cm⁻¹): ν_{O-H}= 3338, δ_{O-H}= 1615, ν_{P-C}= 514, 1010, 1089, 1191, 1485; ν_{Ru-Cl}= 345, 266; UV/Vis, λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 234 (8,46x10⁴), 258 (8,39x10⁴), 354 (1,48x10³), 422 (1,11x10³), 534 (1,77x10³); RPE: g₁= 18,245, g₂= 1,522, g₃= 1,119; Λ_m= 0,33 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ em CH₂Cl₂.

2.4.1.4 Preparação do tri-μ-cloro-dicloro-di-[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II/III) [(dppb)ClRu(μ-Cl₃)RuCl(dppb)] ou [Ru₂Cl₅(dppb)₂] (4)⁽³⁶⁻³⁷⁾

O complexo binuclear de valência mista Ru₂II/III, [Ru₂Cl₅(dppb)₂], foi preparado pelo método descrito pelo grupo de pesquisa do Prof. Brian James⁽³⁶⁻³⁷⁾: uma suspensão formada por 1,7 g (1,9 mmol) do complexo solvato [RuCl₃(PPh₃)₂DMA]·DMA e 0,82 g (1,9 mmol) da bifosfina dppb em 210 mL de hexano, foi refluxada durante 24 horas em atmosfera inerte. O precipitado marrom avermelhado obtido foi separado por filtração, lavado com hexano desaerado e seco a vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,97 g) 83 %.

IV-próximo: 980 nm, 1980 nm.

Os dados acima estão de acordo com aqueles encontrados na literatura⁽³⁶⁻³⁷⁾.

2.4.2 Reação do Aquacomplexo com Ligantes do tipo L (L= DMSO, MeOH, NO, CO, py, 4-Mepy, 4-CNpy)

2.4.2.1 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](dimetilsulfóxido)rutênio (III), *mer*-[RuCl₃(dppb)(DMSO)] (5)⁽⁴⁴⁾

A um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂ e 25 µL de DMSO (3,21 mmol), adicionou-se 100 mg (1,53 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**). Após 5 minutos de reação observou-se o surgimento de uma solução límpida vermelha, a qual foi mantida sob agitação constante durante mais 4 horas à temperatura ambiente. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado vermelho. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,089 g) 89 %.

Valores calculados para C₃₀H₃₄Cl₃OP₂RuS: C, 50,61; H, 4,81; S= 4,50 %, valores encontrados: C, 50,67; H, 4,98; S= 4,37 %. IV (cm⁻¹): ν_(S-O)= 910, ν_(Ru-O)= 485, ν_(P-C)= 513, 1002, 1099, 1485; γ_(C-H)= 694; ν_(Ru-Cl)= 266 e 337; UV/Vis, λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 234 (1,54x10⁴), 258 (1,44x10⁴), 356 (1,95x10³), 420 (1,48x10³) e 534 (1,78x10³); RPE: g₁= 2,971, g₂= 2,127, g₃= 1,528; Λ_m= 0,22 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ em CH₂Cl₂.

2.4.2.2 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](metanol)rutênio (III), *mer*-[RuCl₃(dppb)(MeOH)] (6)⁽⁴⁴⁾

A um balão de 25 mL contendo 10 mL da mistura CH₂Cl₂/MeOH na proporção 1:1, adicionou-se 100 mg (1,53 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e refluxou-se durante 8 horas. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado vermelho escuro. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo.

Valores calculados para C₂₉H₃₂Cl₃OP₂Ru: C, 52,33; H, 4,85 %, valores encontrados: C, 53,36; H, 4,64 %. IV (cm⁻¹): ν_(O-H)= 3450, δ_(O-H)= 1634, ν_(P-C)= 501, 1002, 1093, γ_(C-H)= 692, ν_(Ru-Cl)= 351; RPE: g₁= 2,825, g₂= 2,108, g₃= 1,657.

2.4.2.3 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](nitrosilo)rutênio (III), ***mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] (7)**⁽⁵¹⁾

A um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂ previamente desaerado, adicionou-se 100 mg (1,53 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e borbulhou-se NO (gerado pela reação de cobre metálico com ácido nítrico) e agitou-se durante 4 horas à temperatura ambiente. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado marrom. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,096 g) 95 %. A recristalização deste sólido com CH₂Cl₂/éter originou cristais amarelos.

Valores calculados para C₂₈H₂₈NCl₃OP₂Ru: C, 50,68; H, 4,26; N, 2,11 %, valores encontrados: C, 51,35; H, 4,20; N, 2,17 %. IV (cm⁻¹): ν_(P-C)= 513, 1002, 1092, 1434, ν_(N-O)= 1869; γ_(C-H)= 694, ν_(Ru-Cl)= 339, 293; UV/Vis, λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 234 (8,60x10⁴), 252 (7,47x10⁴), 332 (1,42x10⁴), 424 (262); RMN ³¹P: δ 13,35 (d), δ 10,33 (d); RPE: não apresentou sinal; Λ_m= 0,02 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ em CH₂Cl₂.

2.4.2.4 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](carbonilo)rutênio (III), ***mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] (8)**

A um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂ adicionou-se 100 mg (1,53 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e borbulhou-se CO (gerado pela reação de ácido sulfúrico com ácido fórmico) durante 7 horas. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado azul escuro. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,063 g) 63 %.

Valores calculados para C₂₉H₂₈Cl₃OP₂Ru + ½ (C₂H₅)₂O: C, 53,27; H, 4,90 %, valores encontrados: C, 53,63; H, 4,43 %. IV (cm⁻¹): ν_(C-O)= 2003, 2079; ν_(P-C)= 514, 1000, 1095, 1485; γ_(C-H)= 698, ν_(Ru-Cl)= 336, 287; UV/Vis, λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 234 (1,10x10⁵), 252 (8,3x10⁴), 338 (1,90x10³), 424 (1,44x10³), 536 (1,46x10³), 598 (1,39x10³); RPE: g₁= 2,475, g₂= 2,143, g₃= 1,949; Λ_m= 0,13 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ em CH₂Cl₂.

2.4.2.5 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](piridina)rutênio (III), ***mer*-[RuCl₃(dppb)(py)] (9)**

A um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂ e 25 µL de piridina (3,21 mmol), adicionou-se 100 mg (1,53 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e agitou-se durante 12 horas à temperatura ambiente. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado vermelho. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,10 g) 92 %.

Valores calculados para C₃₃H₃₃NCl₃P₂Ru: C, 55,59; H, 4,60; N, 1,96 %; valores encontrados: C, 55,63; H, 4,71; N, 1,91 %. IV (cm⁻¹): ν_(P-C)= 513, 1001, 1093, 1484; γ_(C-H)= 694; ν_(Ru-N)= 435; ν_(Ru-Cl)= 278 e 299; UV/Vis, λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 236 (3,90x10⁴), 254 (3,77x10⁴), 346 (1,98x10³), 448 (1,26x10³), 530 (2,02x10³); RPE: g₁= 2,928, g₂= 2,037, g₃= 1,607; Λ_m= 0,09 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ em CH₂Cl₂.

2.4.2.6 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](4-metilpiridina)rutênio (III), ***mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] (10)**⁽⁵²⁾

A um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂ e 31 µL de 4-picolina (3,21 mmol), adicionou-se 100 mg (1,53 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e agitou-se durante 12 horas à temperatura ambiente. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado vermelho alaranjado. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,087 g) 78 %. A recristalização deste sólido com CH₂Cl₂/éter originou cristais vermelhos.

Valores calculados para C₃₄H₃₅NCl₃P₂Ru: C, 56,17; H, 4,85; N, 1,93 %, valores encontrados: C, 56,21; H, 5,06; N, 1,99 %. IV(cm⁻¹): ν_(P-C)= 513, 1000, 1095 , 1484; γ_(C-H)= 696; ν_(Ru-N)= 435; ν_(Ru-Cl)= 274 e 332; UV/Vis, λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 236 (5,53x10⁴), 252 (5,26x10⁴), 348 (1,71x10³), 448 (1,16x10³), 528 (1,90x10³); RPE: g₁= 2,487, g₂= 2,101, g₃= 1,866; Λ_m= 0,07 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ em CH₂Cl₂.

2.4.2.7 Preparação do tricloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](4-cianopiridina)rutênio (III), ***mer*-[RuCl₃(dppb)(4-CNpy)] (11)**

A um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂ e 33 µL de 4-cianopiridina (3,21 mmol), adicionou-se 100 mg (1,53 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e agitou-se durante 12 horas a temperatura ambiente. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado vermelho rosado. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,10 g) 91 %.

Valores calculados para C₃₄H₃₂N₂Cl₃P₂Ru: C, 55,33; H, 4,37; N, 3,80 %, valores encontrados: C, 55,27; H, 4,43; N, 3,72 %. IV (cm⁻¹): ν_(C-N)=2237; ν_(P-C)= 513, 1002, 1096, 1489; γ_(C-H)= 695; ν_(Ru-Cl)= 281 e 334; UV/Vis, λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 236 (3,80x10⁴), 252 (3,50x10⁴), 338 (3,42x10³), 444 (1,20x10³), 534 (1,94x10³); RPE: g₁= 2,8807, g₂= 2,0642, g₃= 1,6652; Λ_m= 0,34 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ em CH₂Cl₂.

2.4.3 Reação do Aquacomplexo com Ligantes do tipo L-L (L-L= 4,4'-bipy, 2,2'-bipy, fen)

2.4.3.1 Preparação do μ-(4,4'-bipiridina)-di-[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (III), **[(dppb)Cl₃Ru(μ-4,4'-bipy)RuCl₃(dppb)]** ou **[Ru₂Cl₆(dppb)₂(4,4'-bipy)] (12)**

A um balão de 25 mL contendo 15 mL de metanol desaerado adicionou-se 11,9 mg (0,076 mmol) do ligante 4,4'-bipiridina e 100 mg (1,53 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e agitou-se durante 12 horas sob refluxo. Reduziu-se o volume da suspensão formada a 4 mL e filtrou-se o precipitado vermelho. Lavou-se com metanol e éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento (0,081 g) de 75 %.

Valores calculados para C₆₆H₆₄N₂Cl₆P₄Ru₂: C, 55,67; H, 4,53; N, 1,97 %, valores encontrados: C, 56,27; H, 4,37; N, 1,56 %. IV (cm⁻¹): ν_(P-C)= 513, 999, 1095, 1485; γ_(C-H)= 696; ν_(Ru-Cl)= 241 e 335; UV/Vis, λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 236 (4,55x10⁴), 256 (4,90x10⁴), 328 (5,25x10³), 444 (1,12x10³), 532 (1,76x10³); RPE: g₁= 2,893, g₂= 2,124, g₃= 1,685; Λ_m= 0,16 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ em CH₂Cl₂.

2.4.3.2 Preparação do hexafluorofosfato de dicloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](2,2'-bipiridina)rutênio (III), **cis-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)]PF₆·H₂O (13)**

A um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂, adicionou-se 100 mg (0,15 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e 26 mg (0,17 mmol) do ligante 2,2'-bipiridina e agitou-se durante 12 horas sob refluxo. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado castanho avermelhado. Para a troca do íon Cl⁻ por PF₆⁻, dissolveu-se o complexo formado na mistura de solvente CH₂Cl₂/acetona (1:1) e adicionou-se NH₄PF₆ duas vezes em excesso. Agitou-se durante 2 horas, evaporou-se o solvente e precipitou-se com éter. Lavou-se o produto com água. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,095 g) 79 %.

Valores calculados para C₃₈H₃₆N₂F₆Cl₂P₃Ru + H₂O: C, 49,72; H, 4,18; N, 3,05 %, valores encontrados: C, 49,40; H, 4,14, N, 3,62 %. IV (cm⁻¹): ν_(P-C)= 516, 1002, 1094, 1485, γ_(C-H)= 697, ν_(P-F) = 844, ν_(Ru-Cl)= 251, 328; UV/Vis, λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 238 (5,17x10⁴), 300 (2,07x10⁴), 386 (2,38x10³), 448 (2,18x10³), 520 (1,04x10³); RPE: g₁= 2,700, g₂= 2,309, g₃= 1,704; Λ_m= 31,7 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ em CH₂Cl₂, eletrólito 1:1.

2.4.3.3 Preparação do hexafluorofosfato de dicloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](1,10-fenantrolina)rutênio (III), **cis-[RuCl₂(dppb)(fen)]PF₆ (14)**

A um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂, adicionou-se 100 mg (0,15 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e 43 mg (0,17 mmol) do ligante 1,10-fenantrolina e agitou-se durante 12 horas sob refluxo. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado castanho avermelhado. Para a troca do íon Cl⁻ por PF₆⁻, dissolveu-se o complexo formado na mistura de solvente CH₂Cl₂/acetona (1:1) e adicionou-se NH₄PF₆ duas vezes em excesso. Agitou-se durante 4 horas, evaporou-se o solvente e precipitou-se com éter. Lavou-se o produto com água. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,097 g) 76 %.

Valores calculados para C₄₀H₃₆N₂F₆Cl₂P₃Ru: C, 52,00; H, 3,93; N, 3,03 %, valores encontrados: C, 52,02; H, 4,14, N, 3,75 %. IV (cm⁻¹): ν_(P-C)= 516, 999, 1095, γ_(C-H)= 698, ν_(P-F)= 842, ν_(Ru-Cl)= 239 e 333; UV/Vis, λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 242 (3,06x10⁴), 270 (2,91x10⁴),

396 ($3,09 \times 10^3$), 432 ($3,30 \times 10^3$), 498 ($1,67 \times 10^3$); RPE: $g_1 = 2,620$, $g_2 = 2,293$, $g_3 = 1,748$; $\Lambda_m = 32,3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , eletrólito 1:1.

2.4.4 Reação do Aquacomplexo com Ligantes Mono, Bi e Trifosfínicos

2.4.4.1 Preparação do dicloro[1,4-bis(difenilfosfina)butano](trifenilfosfina)rutênio (II), **[RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (15)**⁽³⁹⁾

Sintetizou-se este complexo já conhecido na literatura⁽³⁹⁾ a partir de uma nova rota do aquacomplexo da seguinte forma: a um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH_2Cl_2 , sob atmosfera inerte adicionou-se 100 mg (0,15 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e 242 mg (0,92 mmol) do ligante trifenilfosfina e agitou-se durante 16 horas sob refluxo. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado verde. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,10 g) 76 %.

Valores calculados para C₄₆H₄₃Cl₂P₃Ru: C, 64,19; H, 5,04 %, valores encontrados: C, 64,14; H, 5,40 %. IV (cm⁻¹): $\nu_{(\text{P-C})} = 514, 999, 1094, 1433$, $\gamma_{(\text{C-H})} = 693$, $\nu_{(\text{Ru-Cl})} = 265, 316$; UV/Vis, λ_{max} nm ($\epsilon = \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 240 ($6,00 \times 10^4$), 262 ($4,25 \times 10^4$), 374 ($1,88 \times 10^3$), 462 (864), 682 (650); RPE: não resultou sinal; RMN ³¹P: δ 25,12 (t); δ_A 63,51 (d), δ_B 55,35 (d) ($^2J_{AB} = 47$ Hz) ([Ru₂Cl₄(dppb)₂] (**16**)); $\Lambda_m = 1,55 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

Os dados citados acima estão de acordo com aqueles encontrado na literatura⁽³⁹⁾.

2.4.4.2 Preparação do *trans*-dicloro-di-[bis(difenilfosfina)metano]rutênio (II), ***trans*-[RuCl₂(dppm)₂] (17)**⁽¹⁹⁾

Sintetizou-se este complexo já conhecido na literatura⁽⁵⁰⁾ a partir do aquacomplexo (**3**) da seguinte forma: a um balão de 50 mL contendo 20 mL de CH_2Cl_2 , sob atmosfera inerte adicionou-se 120 mg (0,18 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e 212 mg (0,55 mmol) do ligante bis(difenilfosfina)metano e agitou-se durante 3 horas sob refluxo. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado amarelo. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,16 g) 98 %.

Valores calculados para $C_{50}H_{44}Cl_2P_4Ru$: C, 63,84; H, 4,71 %, valores encontrados: C, 64,03; H, 5,10 %. IV (cm^{-1}): $\nu_{(P-C)}$ = 506, 1027, 1095, 1434, $\gamma_{(C-H)}$ = 694, $\nu_{(Ru-Cl)}$ = 257, 326; UV/Vis, λ_{max} nm ($\epsilon = M^{-1}.cm^{-1}$): 236 ($4,98 \times 10^4$), 266 ($2,55 \times 10^4$), 318 ($2,33 \times 10^3$), 418 (162), 486 (84); RPE: não resultou sinal; RMN ^{31}P : δ -7,17 (s); Λ_m = $0,48 \Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$ em CH_2Cl_2 ; $E_{1/2}$ = 0,46 V em CH_2Cl_2 .

Os dados citados acima estão de acordo com aqueles encontrados na literatura^(19, 39,53).

2.4.4.3 Preparação do *trans*-dicloro-di-[1,2-bis(difenilfosfina)etano]rutênio (II), ***trans*-[RuCl₂(dppe)₂] (18)**⁽²²⁾

Sintetizou-se este complexo já conhecido na literatura⁽²²⁾ a partir do aquacomplexo (3) da seguinte forma: a um balão de 50 mL contendo 20 mL de CH_2Cl_2 , sob atmosfera inerte adicionou-se 120 mg (0,18 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (3) e 220 mg (0,56 mmol) do ligante bis(difenilfosfina)etano e agitou-se durante 6 horas sob refluxo. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado amarelo. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,17 g) 93 %.

Valores calculados para $C_{52}H_{48}Cl_2P_4Ru$: C, 64,47; H, 4,99 %, valores encontrados: C, 65,11; H, 5,11 %. IV (cm^{-1}): $\nu_{(P-C)}$ = 508, 1028, 1095, 1433, $\gamma_{(C-H)}$ = 695, $\nu_{(Ru-Cl)}$ = 216, 313; UV/Vis, λ_{max} nm ($\epsilon = M^{-1}.cm^{-1}$): 232 ($6,20 \times 10^4$), 256 ($6,20 \times 10^4$), 314 ($2,80 \times 10^3$), 446 (120); RPE: não resultou sinal; RMN ^{31}P : δ 44,79 (s); Λ_m = $0,30 \Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$ em CH_2Cl_2 ; $E_{1/2}$ = 0,45 V em CH_2Cl_2 .

Os dados citados acima estão de acordo com aqueles encontrado na literatura^(19 22, 39,53).

2.4.4.4 Preparação do *trans*-dicloro-di-[1,3-bis(difenilfosfina)propano]rutênio (II), ***trans*-[RuCl₂(dppp)₂] (19)**⁽²²⁾

Sintetizou-se este complexo já conhecido na literatura⁽²²⁾ a partir do aquacomplexo (3) da seguinte forma: a um balão de 50 mL contendo 20 mL de CH_2Cl_2 , sob

atmosfera inerte adicionou-se 150 mg (0,23 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e 280 mg (0,69 mmol) do ligante bis(difenilfosfina) propano e agitou-se durante 3 horas sob refluxo. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado laranja. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,21 g) 92 %.

Valores calculados para C₅₄H₅₂Cl₂P₄Ru: C, 65,05; H, 5,26 %, valores encontrados: C, 66,52; H, 5,58 %. IV (cm⁻¹): ν_(P-C)= 512, 1028, 1090, 1433, γ_(C-H)= 696, ν_(Ru-Cl)= 248, 328; UV/Vis λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 232 (8,10x10⁴), 256 (9,16x10⁴), 306 (2,03x10³), 376 (417), 470 (346); RPE: não resultou sinal; RMN ³¹P: δ - 4,55 (s); Λ_m= 2,5 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ em CH₂Cl₂; E_{1/2}= 0,43 V em CH₂Cl₂.

Os dados citados acima estão de acordo com aqueles encontrados na literatura^(19, 22, 39, 53).

2.4.4.5 Preparação do μ-[1,4-bis(difenilfosfina)butano]-bis-dicloro-[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), [(dppb)Cl₂Ru(μ-dppb)RuCl₂(dppb)] ou [Ru₂Cl₄(dppb)₃] (**2**)⁽²⁰⁾

Sintetizou-se este complexo já conhecido na literatura⁽²⁰⁾ a partir do aquacomplexo (**3**) da seguinte forma: a um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH₂Cl₂, sob atmosfera inerte adicionou-se 100 mg (0,15 mmol) de *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (**3**) e 196 mg (0,46 mmol) do ligante dppb e agitou-se durante 24 horas sob refluxo. Reduziu-se o volume da suspensão verde formada a 4 mL. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,10 g) 87 %.

Valores calculados para C₈₄H₈₄Cl₄P₆Ru₂: C, 62,15; H, 5,22 %, valores encontrados: C, 63,02; H, 5,53 %. IV (cm⁻¹): ν_(P-C)= 500, 999, 1095, 1433, γ_(C-H)= 695, ν_(Ru-Cl)= 226, 318; UV/vis λ_{max} nm (ε= M⁻¹.cm⁻¹): 232 (6,60x10⁴), 266 (6,39x10⁴), 340 (1,77x10³), 456 (1,60x10³), 680 (5,85x10³); Λ_m= 0,56 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ em CH₂Cl₂; E_{1/2}= 0,65 V em CH₂Cl₂.

Os dados citados acima estão de acordo com aqueles encontrados na literatura^(20,53).

2.4.4.6 Preparação do μ -[1,4-bis(difenilfosfina)butano]-bis(diclorocarbonil)-bis[1,4-(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2(\text{dppb})_3]$ (20)⁽²⁰⁾

O complexo μ -1,4-bis(difenilfosfina)butano-bis(diclorocarbonil)-1,4-bis(difenilfosfina)butanodirutênio (II) foi preparado pelo método descrito por Bressan e Rigo⁽³¹⁾: em um frasco de Schlenk contendo 100 mg (0,59 mmoles) do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ (2) borbulhou-se monóxido de carbono à pressão de 1 atm. A reação completou-se após aproximadamente 20 minutos, quando todo o sólido que inicialmente era verde, tornou-se amarelo.

IV (cm^{-1}): $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ = 1985 e 1968; $\nu_{(\text{P}-\text{C})}$ = 513, 696, 999, 1095; $\nu_{(\text{Ru}-\text{Cl})}$ = 323; Epa = 1,10 V em CH_2Cl_2 .

Os dados acima estão de acordo com aqueles encontrados na literatura^(20, 53).

2.4.4.7 Preparação do cloreto de tri- μ -cloro-di-[(2-difenilfosfinaetil)fenilfosfina]dirutênio (II), $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ (21)⁽⁶⁰⁾

A um balão de 25 mL contendo 15 mL de metanol, sob atmosfera inerte, adicionou-se 130 mg (0,24 mmol) do ligante bis(2-difenilfosfinaetil)fenilfosfina. A esta suspensão acrescentou-se 150 mg (0,23 mmol) de *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (3) e agitou-se durante 16 horas sob refluxo. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Filtrou-se o precipitado amarelo formado e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,14 g) 88 %.

Valores calculados para $\text{C}_{68}\text{H}_{66}\text{Cl}_4\text{P}_6\text{Ru}_2$: C, 57,80; H, 4,71 %, valores encontrados: C, 60,26; H, 5,39 %. IV (cm^{-1}): $\nu_{(\text{P}-\text{C})}$ = 513, 1002, 1090, 1484; $\gamma_{(\text{C}-\text{H})}$ = 691; $\nu_{(\text{Ru}-\text{Cl})}$ = 261 e 312; UV/vis λ_{max} nm ($\epsilon = \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 254($5,91 \times 10^4$), 382 ($5,61 \times 10^4$); RPE não resultou sinal; RMN ^{31}P : PPh = δ 99,17 (t), δ 98,80 (t); PPh₂ = δ 70,53 (dd), δ 69,03 (d), δ 67,31 (dd)); $\Lambda_m = 46,30 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

Os dados acima estão de acordo com aqueles encontrados na literatura⁽⁶⁰⁾.

2.4.4.8 Preparação do cloreto de tri- μ -cloro-di-[1,1,1-tris(difenilfosfinametil)etano]dirutênio (II), $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$ (**22**)⁽⁶¹⁾

A um balão de 25 mL contendo 15 mL de metanol, sob atmosfera inerte, adicionou-se 106 mg (0,17 mmol) do ligante 1,1,1- tris(difenilfosfinametil)etano e após a total solubilização acrescentou-se 100 mg (0,15 mmol) de *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (**3**), agitou-se esta suspensão durante 16 horas sob refluxo. Durante esta reação observou-se a formação de pequena quantidade de uma suspensão verde misturada na solução amarela. Separou-se o precipitado verde da solução amarela através de filtração, o qual foi caracterizado como o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ (**2**), formado devido ao excesso de dppb no meio reacional. Reduziu-se o volume da solução amarela a 1 mL e precipitou-se com éter. Filtrou-se e lavou-se cuidadosamente com metanol e éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,07 g) 69 %.

Valores calculados para $\text{C}_{82}\text{H}_{78}\text{Cl}_4\text{P}_6\text{Ru}_2$: C, 61,80; H, 4,94 %, valores encontrados: C, 61,13; H, 4,57 %. IV (cm^{-1}): $\nu_{(\text{P-C})}$ = 518, 1000, 1093, 1484, $\gamma_{(\text{C-H})}$ = 696, $\nu_{(\text{Ru-Cl})}$ = 207, 319; UV/vis, λ_{max} nm ($\epsilon = \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 238 ($5,61 \times 10^4$), 256 ($5,91 \times 10^4$), 366 (676), 474 (343); RPE: não resultou sinal; RMN ^{31}P : δ 36,67 (s); $\Lambda_{\text{m}} = 34,0 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

Os dados acima estão de acordo com aqueles encontrados na literatura⁽⁶¹⁾.

2.4.4.9 Preparação do cloreto de cloro[(2-difenilfosfinaetil)fenilfosfina](2,2'-bipiridina)rutênio (II), $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ (**23**)

A um balão de 25 mL contendo 15 mL de metanol, sob atmosfera inerte, adicionou-se 23 mg (0,15 mmol) do ligante 2,2'-bipiridina a 100 mg (0,07 mmol) do complexo (**21**) e agitou-se durante 12 horas sob refluxo. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado amarelo. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,10 g) 87 %.

Valores calculados para $\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{P}_3\text{Ru}$: C, 61,26; H, 4,79; N, 3,25 %, valores encontrados: C, 60,81; H, 5,14; N, 3,29 %. IV (cm^{-1}): $\nu_{(\text{P-C})}$ = 525, 999, 1099 e 1487, $\gamma_{(\text{C-H})}$ = 702, $\nu_{(\text{Ru-N})}$ = 420, $\nu_{(\text{Ru-Cl})}$ = 287; UV/vis, λ_{max} nm ($\epsilon = \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 234 ($2,96 \times 10^4$), 300 ($1,24 \times 10^4$), 394

($2,65 \times 10^3$); RPE: não resultou sinal; RMN ^{31}P : $\delta(\text{P}_c)$ 89,27 (dd), $\delta(\text{P}_{t1})$ 60,65 (dd), $\delta(\text{P}_{t2})$ 59,43 (dd); $\Lambda_m = 35,00 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

2.4.4.10 Preparação do cloreto de cloro[1,1,1-tris(difenilfosfinametil)etano]](2,2'-bipiridina)rutênio (II), **[RuCl(tdpme)(2,2'-bipy)]Cl (24)**

A um balão de 25 mL contendo 15 mL de metanol, sob atmosfera inerte, adicionou-se 20 mg (0,13 mmol) do ligante 2,2'-bipiridina 100 mg (0,06 mmol) do complexo **(22)** e agitou-se durante 24 horas sob refluxo. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado amarelo. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo. Obteve-se um rendimento de (0,08 g) 74 %.

Valores calculados para $\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{Cl}_2\text{P}_3\text{Ru}$: C, 64,28; H, 4,97; N, 2,94 %, valores encontrados: 65,63; H, 5,26; N, 2,27 %, IV (cm^{-1}): $\nu_{(\text{P}-\text{C})} = 1486, 1093, 1000$ e 521 , $\gamma_{(\text{C}-\text{H})} = 696$, $\nu_{(\text{Ru}-\text{Cl})} = 272$; UV/vis, λ_{max} nm ($\epsilon = \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 244 ($2,9 \times 10^4$), 300 ($7,5 \times 10^3$), 318 ($5,0 \times 10^3$), 378 ($2,2 \times 10^3$); RPE: não resultou sinal; RMN ^{31}P : δ 21,93 (d) e δ 29,29 (t); $\Lambda_m = 33,4 \, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

2.4.5 Redução Química a partir do Aquacomplexo e seus Derivados

2.4.5.1 Preparação do dicloro-di- μ -cloro-di-[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), **[Ru₂Cl₄(dppb)₂] (16)**⁽³⁷⁾

Método 1

Sintetizou-se este complexo já conhecido na literatura⁽³⁷⁾ a partir do aquacomplexo **(3)** da seguinte forma: a um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH_2Cl_2 e cinco pastilhas de zinco amalgamado, adicionou-se 100 mg (1,53 mmol) de **(3)** e agitou-se durante 25 minutos à temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio, até a suspensão vermelha tornar-se uma solução amarela. Reduziu-se o volume até 5 mL e analisou esta solução por RMN ^{31}P .

RMN ^{31}P : δ_A 63,51 (d), δ_B 55,35 (d) (isômero I); δ_A 52,83 (d), δ_B 51,84 (d) (isômero II).

Método 2

Como a síntese mencionada acima resultou numa mistura de isômeros, sintetizou-se o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ de outra forma: a um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH_2Cl_2 e cinco pastilhas de zinco amalgamado, adicionou-se 100 mg (1,53 mmol) de **(3)** e excesso de $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_4\text{NPF}_6]$ e agitou-se durante 25 minutos à temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio, até a suspensão vermelha tornar-se uma solução amarela. Reduziu-se o volume a 4 mL e analisou esta solução por RMN ^{31}P .

RMN ^{31}P : δ_{A} 63,51 (d), δ_{B} 55,35 (d).

Estes resultados estão de acordo com a literatura⁽³⁷⁾.

2.4.5.2 Preparação do cloro-tri- μ -cloro(4-metilpiridina)bis[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ (**25**)

Realizou-se a síntese do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ *in situ*, pela adição de quantidade estequiométrica do ligante 4-Mepy à solução desaerada do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ e CH_2Cl_2 , no tubo de RMN bem como na célula eletroquímica.

RMN ^{31}P : sinais pouco definidos em δ_{C} 53,5, δ_{AB} 49,5, δ_{D} 43,5.

2.4.5.3 Preparação do cloro-tri- μ -cloro(piridina)bis[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{py})]$ (**26**)⁽⁴²⁾

A um balão de 25 mL contendo 10 mL de CH_2Cl_2 e quatro pastilhas de zinco amalgamado, adicionou-se 100 mg (1,53 mmol) de *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$ (**9**) e agitou-se durante 45 minutos à temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio, até a solução vermelha tornar-se amarela. Reduziu-se o volume a 1 mL e precipitou-se com éter. Obteve-se um precipitado amarelo. Filtrou-se e lavou-se com éter. Secou-se e conservou-se em dessecador sob vácuo.

Valores calculados para $C_{61}H_{61}NCl_4P_4Ru_2 + CH_2Cl_2$: C, 54,72; H, 4,67; N, 1,03 %; valores encontrados: C, 54,73; H, 4,64; N, 1,61 %; RMN ^{31}P : δ_C 55,89 (d), δ_A 52,66 (d), δ_B 51,80 (d), δ_D 45,63 (d).

Estes resultados estão de acordo com a literatura⁽⁴²⁾.

2.4.5.4 Preparação do cloro-tri- μ -cloro(dimetilsulfóxido)bis[1,4-bis(difenilfosfina)butano]dirutênio (II), $[Ru_2Cl_4(dppb)_2(DMSO)]$ (27)⁽⁴¹⁾

Realizou-se a síntese do complexo $[Ru_2Cl_4(dppb)_2(DMSO)]$ (27)⁽⁴¹⁾ *in situ*, pela adição de quantidade estequiométrica do ligante DMSO à solução desaerada do complexo $[Ru_2Cl_4(dppb)_2]$ e CH_2Cl_2 , no tubo de RMN bem como na célula eletroquímica.

RMN ^{31}P : sinais pouco definidos em δ_{AB} 55,93, δ_C 54,22, δ_D 45,39.

Estes resultados estão de acordo com a literatura⁽⁴¹⁾.

2.5 Síntese dos Complexos de Rutênio Via Eletroquímica

2.5.1 Preparação do $[Ru_2Cl_5(dppb)_2]$ (4)⁽³⁶⁾ a partir da eletrólise do complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)H_2O]$ (3)

Além da síntese química descrita no item 2.4.1.4, obteve-se o complexo binuclear de valência mista, $[Ru_2Cl_5(dppb)_2]$ ⁽³⁶⁾ (4) via eletroquímica, a partir do seguinte procedimento: numa célula eletroquímica, fez-se passar uma quantidade de carga suficiente para eletrolisar, a potencial constante (-300 mV), 80 mg do complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)H_2O]$ (3) dissolvido em 10 mL de uma solução 0,1 M de PTBA, em CH_2Cl_2 sob atmosfera de argônio, de modo a reduzir metade da quantidade do íon Ru(III) presente ao estado de oxidação II. Transferiu-se a solução da célula eletroquímica para um balão e evaporou-se o solvente até *secura*. Separou-se o produto eletrolisado obtido do eletrólito suporte e de possíveis resíduos do composto de partida (3), através da solubilização deste com tetracloreto de carbono (CCl_4). Evaporou-se o CCl_4 e lavou-se o sólido vermelho amarronzado obtido com éter. Secou-se em dessecador sob vácuo.

Valores calculados para $\text{Ru}_2\text{Cl}_5\text{P}_4\text{C}_{56}\text{H}_{56}$: C, 54,58; H, 4,58, Cl, 14,38 %; valores encontrados: C, 54,47; H, 4,61; Cl, 15,03 %. UV/vis: 378, 446, 534 nm; IV/próximo: 980, 1980 nm; RPE= $g_1= 2,673$; $g_2= 2,443$; $g_3= 2,069$.

2.5.2. Preparação do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (**16**)⁽³⁷⁾

2.5.2.1 A partir da eletrólise do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (**3**)

Numa célula eletroquímica, fez-se passar uma quantidade de carga suficiente para eletrolisar, a potencial constante (-300 mV), 80 mg do complexo (**3**) dissolvido em 10 mL de uma solução 0,1 M de PTBA em CH_2Cl_2 sob atmosfera de argônio, de modo a reduzir a quantidade total do íon Ru(III) presente ao estado de oxidação II. Ao término da eletrólise, transferiu-se a solução da célula eletroquímica para um balão e evaporou-se o solvente até um volume de aproximadamente 4 mL e transferiu-se para um tubo de RMN previamente desaerado.

RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): δ_{A} 63,58 (d), δ_{B} 55,30 (d), ($^2J_{\text{AB}}= 47$ Hz).

Estes resultados estão de acordo com o encontrado na literatura⁽³⁷⁾.

2.5.2.2 A partir da eletrólise do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (**4**)

O complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (**22**) também foi obtido por via eletroquímica do complexo binuclear de valência mista (**4**) a partir do procedimento descrito no item 2.5.2.1.

RMN ^{31}P (CH_2Cl_2): δ_{A} 63,47 (d), δ_{B} 55,29 (d), ($^2J_{\text{AB}} = 47$ Hz).

Estes resultados estão de acordo com o encontrado na literatura⁽³⁷⁾.

2.5.3 Preparação dos Complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (**4**), $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{L})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L})_2]$ a partir da eletrólise dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$

Obtiveram-se os complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (**4**)⁽³⁶⁾, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{L})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L})_2]$ via eletroquímica, a partir do seguinte procedimento: numa célula eletroquímica, fez-se passar uma quantidade de carga suficiente para eletrolisar, a potencial

constante (-300 mV), 80 mg do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] dissolvido em 10 mL de uma solução 0,1 M de PTBA em CH₂Cl₂ sob atmosfera de argônio, de modo a reduzir metade da quantidade do íon Ru(III) presente ao estado de oxidação II. Transferiu-se a solução da célula eletroquímica para um balão e evaporou-se o solvente até secar. Lavou-se o sólido obtido com CCl₄ previamente desaerado e separou-se em duas frações. A fração solúvel em CCl₄ (sólido vermelho) e a fração insolúvel (eletrólito de suporte mais sólido alaranjado) foram analisadas separadamente. Analisou-se os produtos obtidos por infravermelho-próximo, RPE, RMN ³¹P, RMN ¹H e voltametria cíclica, cujos resultados são apresentados a seguir.

2.5.3.1 Eletrólise parcial do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] (10)⁽⁵²⁾

[Ru₂Cl₅(dppb)₂] (4)⁽³⁶⁾: IV/próximo (CCl₄): 980, 1980 nm; RPE= g₁= 2,673; g₂= 2,443; g₃= 2,069.

[Ru₂Cl₄(dppb)₂(4-Mepy)] (25) e [RuCl₂(dppb)(4-Mepy)₂] (28)⁽³⁴⁾: RMN ¹H (CDCl₃): δ 8,71 e δ 6,45 (H (Ph) da 4-Mepy); RMN ³¹P (CH₂Cl₂): δ_C 54,82 (d), δ_{AB} 52,05 (mal resolvido), δ_D 46,06 (d) (25); 40,75 (s largo) (28)⁽³⁴⁾.

2.5.3.2 Eletrólise parcial do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)] (9)

[Ru₂Cl₅(dppb)₂] (4)⁽³⁶⁾: IV/próximo (CCl₄): 980, 1980 nm; RPE= g₁= 2,673; g₂= 2,443; g₃= 2,069.

[Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)] (26)⁽⁴²⁾ e [RuCl₂(dppb)(py)₂] (29)⁽³⁴⁾: RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,91 e δ 7,50 (H da py); RMN ³¹P (CH₂Cl₂): δ_C 54,86 (d), δ_A 53,08 (d mal resolvido), δ_B 52,38 (d mal resolvido), δ_D 45,62 (d) (26); δ 41,01 (s) (29).

2.5.3.3 Eletrólise parcial do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-CNpy)] (11)

[Ru₂Cl₅(dppb)₂] (4)⁽³⁶⁾: IV/próximo (CCl₄): 980, 1980 nm;

$[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-CNpy})]$ (**30**), *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-CNpy})_2]$ ⁽³⁴⁾ (**31**), *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-CNpy})_2]$ (**32**)⁽³⁴⁾: RMN ³¹P (CH_2Cl_2): δ_{C} 54,86 (d), δ_{A} 53,08 (d mal resolvido), δ_{B} 52,38 (d mal resolvido), δ_{D} 45,62 (d) (**30**); δ 40,05 (s) (**31**); δ_{A} 46,57 (d) e δ_{B} 33,27 (d) ($^2J_{\text{AB}} = 34$ Hz) (**31**).

2.5.3.4 Eletrólise parcial do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$ (**5**)

$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (**4**)⁽³⁶⁾: IV/próximo (CCl_4): 980, 1980 nm; $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{DMSO})]$ (**27**) e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{DMSO})_2]$ ⁽⁴¹⁾ (**33**): RMN ¹H (CDCl_3): δ 2,6 (s) (CH_3 do DMSO); RMN ³¹P (CH_2Cl_2): sinais pouco definidos: P_{A} e P_{B} ($\delta = 52,55$, sinal largo), P_{C} ($\delta_{\text{C}} = 42,94$) e P_{D} ($\delta_{\text{D}} = 34,58$) (**32**); δ 37,58 (s) (**33**).

2.5.4 Preparação dos Complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{L})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L})_2]$ a partir da eletrólise dos complexos do tipo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$

Numa célula eletroquímica, fez-se passar uma quantidade de carga suficiente para eletrolisar, a potencial constante (-500 mV), 80 mg do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ dissolvido em 10 mL de uma solução 0,1 M de PTBA em CH_2Cl_2 sob atmosfera de argônio, de modo a reduzir a quantidade total do íon Ru(III) presente no estado de oxidação II. Transferiu-se a solução da célula eletroquímica para um balão e evaporou-se o solvente até um volume de aproximadamente 5 mL e caracterizou-se aos produtos formados por RMN ³¹P e voltametria cíclica, cujos resultados são apresentados a seguir.

2.5.4.1 Eletrólise total do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ (**10**)

$[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ ⁽⁵²⁾ (**25**) e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Mepy})_2]$ (**28**)⁽³⁴⁾: RMN ³¹P (CH_2Cl_2): $P_{\text{A}} = \delta$ 52,38, $P_{\text{B}} = 51,93$ (d), $P_{\text{C}} = 54,91$ (d) e $P_{\text{D}} = 45,92$ (d) (**25**); 40,68 (s) (**28**).

2.5.4.2 Eletrólise total do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)] (9)

[Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)]⁽⁴²⁾ (26) e [RuCl₂(dppb)(py)₂] (28)⁽³⁴⁾: RMN ¹H (CDCl₃): δ 7,91 e δ 7,50 (*H* da py); RMN ³¹P (CH₂Cl₂): δ 55,84 (d), δ 54,63 (d), δ 52,48 (d), δ 45,29 (d) (26); δ 42,21 (s) (28).

2.5.4.3 Eletrólise total do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-CNpy)] (11)

[Ru₂Cl₄(dppb)₂(4-CNpy)] (30), *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-CNpy)₂] (31), *cis*-[RuCl₂(dppb)(4-CNpy)₂] (32)⁽³⁴⁾: RMN ³¹P (CH₂Cl₂): δ 52,36, δ 47,50, δ 47,06, δ 45,80 (d mal resolvido)(30); δ 40,01 (s) (31); δ 46,48 (d) e δ 34,09 (d) (²*J*_{AB} = 34,5 Hz) (32).

2.5.4.4 Eletrólise total do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(DMSO)] (5)

[Ru₂Cl₄(dppb)₂(DMSO)] (27)⁽⁴¹⁾ e [RuCl₂(dppb)(DMSO)₂] (33): RMN ¹H (CDCl₃): δ 2,6 (CH₃ do DMSO); RMN ³¹P (CH₂Cl₂): P_A e P_B (δ = 52,58 sinal largo), P_C (δ_C = 42,97d) e P_D (δ_D = 34,09 sinal largo) (27); δ 37,93 (s) (33).

2.5.4.5 Eletrólise total do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] (8)

[Ru₂Cl₄(dppb)₂(CO)] (34), [Ru₂Cl₄(dppb)₂(CO)]Cl (35)⁽³⁴⁾, *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂] (36)⁽³⁴⁾, *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂] (37): RMN ³¹P (CH₂Cl₂): δ 8,74 (s) (36), δ_{A,B} 53,47, δ_C 47,67 e δ_D 34,78 (37).

2.5.4.6 Eletrólise total do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] (7)

RMN ³¹P (CH₂Cl₂): δ 23,46 (s); δ 44,48 (d) e δ 41,42 (d) (produtos não identificados).

3 Caracterização dos Complexos

Neste capítulo discutiremos inicialmente a síntese e caracterização do complexo inédito *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (“aquacomplexo”)⁽⁴⁴⁾¹, o qual foi utilizado como excelente precursor de complexos de rutênio coordenativamente saturado, contendo bifosfinas terciárias queladas ao centro metálico. Os principais aspectos de cada síntese serão apresentados, mostrando o estudo sistemático para o desenvolvimento de novas rotas sintéticas. A caracterização dos compostos obtidos foi realizada por espectroscopia de infravermelho, ultravioleta-visível, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância magnética nuclear, momento magnético, condutometria, difração de raios-X, análise elementar e voltametria cíclica. Os detalhes experimentais foram descritos no Capítulo II e as conclusões finais serão apresentadas no Capítulo VI.

3.1 Complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]

As propriedades químicas de complexos de Ru(III) vem sendo apontadas como importantes em aplicações em bioinorgânica. A atividade antitumoral de complexos do tipo Ru(III)Cl₃(L)₂ tem sido investigada recentemente⁽⁴⁸⁾, sendo que os complexos “aqua” são constatados como produtos finais no metabolismo das drogas à base de Ru(III). O estudo de complexos contendo o fragmento “Ru(III)Cl(H₂O)”, abre a perspectiva de investigação *in vitro* de processos de hidrólise, nos quais os compostos denominados “pró-drogas”, são convertidos nos respectivos “aqua”.

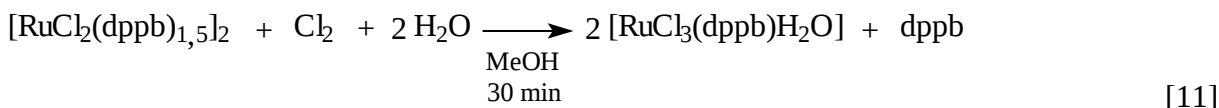
3.1.1 Síntese

O complexo pentacoordenado binuclear Ru₂(II)/(II), [RuCl₂(dppb)_{1,5}]₂, foi empregado na preparação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]. Na literatura o complexo [RuCl₂(dppb)_{1,5}]₂, tem sido mencionado como um composto de partida promissor para a

¹ Estas sínteses foram inicialmente realizadas em colaboração com o mestrando Luis Rogério Dinelli.

obtenção de complexos mono e binucleares contendo a unidade “Ru(II)(dppb)”, tais como *cis*- e *trans*-[RuCl₂(N-N)(dppb)] (N-N= N-heterocíclicos) e [RuCl₂(CO)(dppb)_{1,5}]₂ (ver item 1.2.1).

O aquacomplexo foi obtido a partir de uma suspensão de [RuCl₂(dppb)_{1,5}]₂² em metanol empregando Cl₂ como agente oxidante. A reação foi mantida num fluxo lento e constante de Cl₂ e acompanhada pela mudança de coloração do produto de partida, verde, para vermelho escuro brilhante (ver Capítulo II). As caracterizações descritas em detalhes neste capítulo levaram à formulação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], pertencente à classe "Ru(III)(P-P)". A fonte de água do ligante aquo pode ser proveniente de traços de água presente no metanol ou arrastada pelo Cl₂, gerado a partir do KMnO₄ com HCl (equação 11). Uma proposição da reação é representada na equação 11 a seguir:



Como pode ser visto nesta reação, a oxidação dos centros metálicos, Ru₂(II/II), proporcionou a quebra da molécula [RuCl₂(dppb)_{1,5}]₂, e não a oxidação de apenas uns dos centros metálicos, o que levaria à formação do complexo binuclear derivado de valência mista, [Ru₂Cl₅(dppb)₃].

3.1.2 Difração de Raios-X

Os cristais do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], obtidos a partir da solução CH₂Cl₂/éter, foram analisados por difração de raios-X, Figura 10⁽⁴⁴⁾, cujos dados cristalográficos e alguns detalhes experimentais selecionados são apresentados na Tabela IV. A estrutura deste composto pode ser descrita como monomérica, com um arranjo *mer* dos cloretos, sendo que os átomos de fósforo encontram-se em posição *cis*, formando um complexo próximo de uma estrutura octaédrica distorcida.

² A suspensão do [RuCl₂(dppb)_{1,5}]₂ em metanol ou em benzeno, durante 5 minutos sob atmosfera de Cl₂, resultou no complexo [Ru₂Cl₅(dppb)₂], sendo esta uma rota alternativa àquela comumente empregada⁽³⁶⁾.

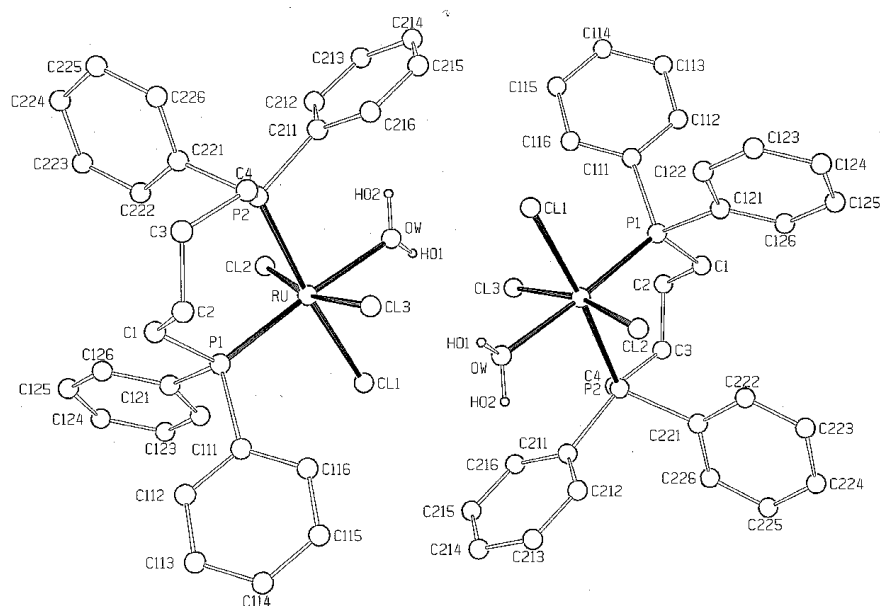


Figura 10: Estrutura cristalográfica do complexo bifosfínico hexacoordenado mononuclear de fórmula *mer*-[RuCl₃(P-P)H₂O], onde P-P= dppb⁽⁴⁴⁾.

Tabela IV: Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O].

Fórmula	C ₂₈ H ₃₀ Cl ₃ OP ₂ Ru
Peso Molecular	651,88
Cor / Forma	vermelho / prisma
Temperatura	293(2) K
Radiação, μ (MoK α)	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	<i>Pbca</i>
Dimensão da célula unitária	a = 14,932(2) Å; b = 18,133(3) Å; c = 20,594(2) Å
Volume da célula	5576,0(1) Å ³
Célula unitária, Z	8
Geometria de Difração	$\omega/2\theta$
Densidade (calculada), ρ_{calc}	1,553 g/m ³
Coeficiente de Absorção	0,985 mm ⁻¹
F(000)	2648
Dimensões do cristal	0,12 x 0,30 x 0,60 mm
Limites de θ para col. de dados	1,98 a 24,97°.

Limite de coleta h, k, l	0<=h<=17; 0<=k<=21; 0<=l<=24
Reflexões coletadas	4892
Reflexões Independentes	4892 [R(int) = 0.0000]
Método de Refinamento	Método dos mínimos quadrados F ²
Refinamento	R1 = 0,0461, wR2 = 0,0940
Max, min residual, ρ	0.518 and -0.579 e ⁻ . Å ⁻³

Tabela V: Alguns ângulos (°) de ligação (Å) para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O].

Ligação	Ângulo	Ligação	Ângulo
P(1)-Ru(1)-P(2)	93.53(7)	O(W)-Ru(1)-Cl(1)	82.6(2)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	92.09(7)	O(W)-Ru(1)-Cl(2)	85.5(2)
P(1)-Ru(1)-Cl(2)	96.43(7)	O(W)-Ru(1)-Cl(3)	82.8(2)
P(1)-Ru(1)-Cl(3)	95.66(8)	C(2)-C(1)-P(1)	115.9(5)
O(W)-Ru(1)-P(1)	174.4(2)	C(3)-C(2)-C(1)	114.4(7)
Cl(2)-Ru(1)-P(2)	86.31(7)	C(2)-C(3)-C(4)	116.5(7)
Cl(3)-Ru(1)-P(2)	89.14(7)	C(3)-C(4)-P(2)	117.3(6)
O(W)-Ru(1)-P(2)	91.8(2)	C(112)-C(111)-P(1)	116.6(6)
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	92.83(7)	C(116)-C(111)-P(1)	124.8(6)
Cl(3)-Ru(1)-Cl(1)	90.55(8)	H(O1)-O(W)-H(O2)	100.0(4)
Cl(3)-Ru(1)-Cl(2)	167.32(8)	O(W)-H(O1)-Cl(3)	140.0(3)

Tabela VI : Algumas distâncias de ligação (Å) para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O].

Ligação	Distância
Ru(1)-P(1)	2.286(2)
Ru(1)-Cl(2)	2.348(2)
Ru(1)-P(2)	2.384(2)
Ru(1)-Cl(2)	2.304(2)
Ru(1)-Cl(3)	2.402(2)
Ru(1)-O(W)	2.216(5)
O(W)..H(O1)	1.037(5)
O(W)..H(O2)	0.953(5)
Cl(3)..H(O1)	2.484(2)
Cl(3)..O(W)	3.346(3)

Como pode ser observado na Figura 10, há uma interação extra-molecular cloreto-hidrogênio, de forma que os átomos de hidrogênio do ligante aquo, formam ligações com dois ligantes cloretos em posição *cis* da molécula do complexo vizinho. As distâncias interatômicas entre os átomos: O-H(O1) e O-H(O2) foram 1,037(5) e 0,953(5) Å, respectivamente, enquanto que a distância entre o hidrogênio de uma molécula e o cloreto de outra molécula, H(O1)...Cl(3), foi da ordem de 2,484(2) Å. Nota-se que esta distância (2,484(2) Å) é muito mais curta que a somatória dos raios de van der Waals [$r(\text{H}) + r(\text{Cl}) = 1,2 \text{ Å} + 1,8 \text{ Å}$], sugerindo uma forte interação entre estas espécies. A distância do átomo de oxigênio de uma molécula, ao Cl(3) da molécula vizinha é 3,349 Å, e o ângulo correspondente ao O-H(O1)...Cl(3) é 139,8°. O ângulo correspondente ao O-H(O1)-O-H(O2) é 99,8°. Existe além disto uma interação muito fraca da ligação de hidrogênio entre H(O2) e Cl(1) com uma separação de 2,801 Å.

As distâncias Ru-Cl (2,304(2) - 2,402(2) Å) do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], são aparentemente normais, e estão de acordo com encontradas para complexos de Ru(III)^(47, 62-63), sendo alguns deste valores para aquacomplexos apresentados na Tabela VII. O fato da distância Ru-Cl(1) ser mais longa que as demais (Ru-Cl(2) e Ru-Cl(3)), é razoável com a ligação do cloreto em posição *trans* ao átomo de fósforo, o qual devido a retrodoação com o íon Ru(III), enfraquece a ligação Ru-Cl.

Tabela VII: Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações selecionadas dos aquacomplexos *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], [RuCl₃(dmtip)₂(H₂O)]⁽⁴⁷⁾ e [RuCl₃(admtip)₂(H₂O)]⁽⁴⁸⁾.

Distância/ ângulo	[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]	[RuCl ₃ (dmtip) ₂ (H ₂ O)]	[RuCl ₃ (admtip) ₂ (H ₂ O)]
Ru-Cl(1)	2,402(2)	2,388(2)	2,339(2)
Ru-Cl(2)	2,303(2)	2,306(2)	2,348(2)
Ru-Cl(3)	2,348(2)	2,331(2)	2,358(2)
Ru-O(W)	2,217(5)	2,101(4)	2,098(4)
Cl(1)-Ru-Cl(3)	92,82(7)	90,1(1)	
Cl(1)-Ru-Cl(2)	90,55(7)	178,0(1)	175,08(5)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	167,39(7)	91,8(1)	
Cl(3)-Ru-O	85,04(1)	178,9(1)	176,5(1)

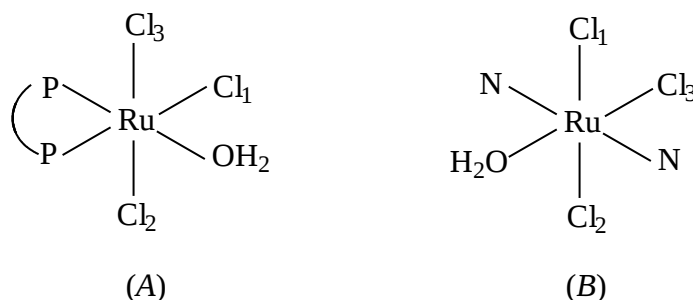


Figura 11: Estrutura simplificada dos aquacomplexos *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (A), [RuCl₃(N)₂H₂O] (N= dmtip e admtip) (B).

As ligações Ru-P(1) e Ru-P(2), 2,287 Å e 2,385 Å, posicionadas *trans* à molécula de água e ao átomo de cloro, respectivamente, são comparáveis ao comprimento da ligação Ru-P no complexo *mer*-[RuCl₃(PPh₃)(Me-Im)₂] (Me-Im= 1-metilimidazol) (2,326 Å), onde o átomo de fósforo do PPh₃ está *trans* ao ligante metilimidazol⁽⁶³⁾.

Como esperado, para centro relativamente duro tal como o Ru(III)⁽⁶⁴⁾, a distância Ru-OH₂ (2,217 Å) é menor do que as distâncias Ru-P. A distância Ru-OH₂ do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] é maior do que as distâncias Ru-OH₂ (2,101 e 2,098 Å) dos complexos do tipo [RuCl₃(N)₂(H₂O)], onde N= dmtip (5,7-dimetil[1,2,4]triazol[1,5-*a*]pirimidina-*N*³)⁽⁴⁷⁾ e admtip (2-amino-5,7-dimetil[1,2,4]triazol[1,5-*a*]pirimidina)⁽⁴⁸⁾, respectivamente (Tabela VII), em cujos complexos a molécula de água está *trans* ao átomo de cloro (Figura 11). O enfraquecimento da distância Ru-OH₂ do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] é devido à posição *trans* da molécula de água em relação o átomo de fósforo. De forma geral, as distâncias das ligações metal-ligante nesta estrutura mostram o fenômeno da influência *trans*⁽⁶⁵⁻⁶⁶⁾.

3.1.3 Susceptibilidade Magnética

Três métodos são comumente usados para a determinação de susceptibilidade magnética: o método de Gouy⁽⁵⁷⁾, o método de Faraday e o método de Evans⁽⁵⁸⁾. Os dois primeiros dependem da medida de variação do peso aparente de uma amostra por aplicação de campo magnético e diferem entre si nas características do campo empregado. O terceiro método utiliza a técnica de ressonância magnética nuclear. O método de Gouy⁽⁵⁷⁾ é utilizado em muitas aplicações, devido à facilidade da construção do aparato experimental e à simplicidade de operação do mesmo.

Utilizou-se o método de Gouy⁽⁵⁷⁾ para a medida de momento magnético do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (descrito no item 2.3.7.1) por ser este um método que emprega amostra sólida, uma vez que este complexo é insolúvel em CDCl₃ e CD₂Cl₂. Solventes tais como o d₆-DMSO e CD₃CN, não podem ser utilizados, uma vez que os mesmos são coordenantes.

A descrição detalhada do experimento é encontrada no Capítulo II. O valor do momento magnético (μ_{ef}), calculado a partir da susceptibilidade magnética para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], foi 2,19 MB. Embora este valor seja um pouco alto para sistemas d⁵ de spin baixo ($S = 1/2$), são usuais para complexos Ru(III), contendo a unidade “[Ru(III)Cl₃”⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾, tal como para o complexo [RuCl₃(admt_p)₂(H₂O)], cujo valor encontrado foi 1,9 MB⁽⁴⁸⁾.

3.1.4 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica e Condutividade

Segundo Mabbs⁽⁷⁰⁾, o perfil do espectro de RPE pode ser associado à simetria da molécula, o qual pode apresentar um, dois ou três valores de tensor g, representando simetria isotrópica, axial e rômbrica, respectivamente. O espectro de RPE obtido no estado sólido para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (Figura 12) é marcadamente diferente daqueles encontrados para outros compostos do tipo “Ru(III)Cl₃”^(63,69-71), não podendo ser enquadrado em nenhuma das simetrias de RPE indicadas por Mabbs.

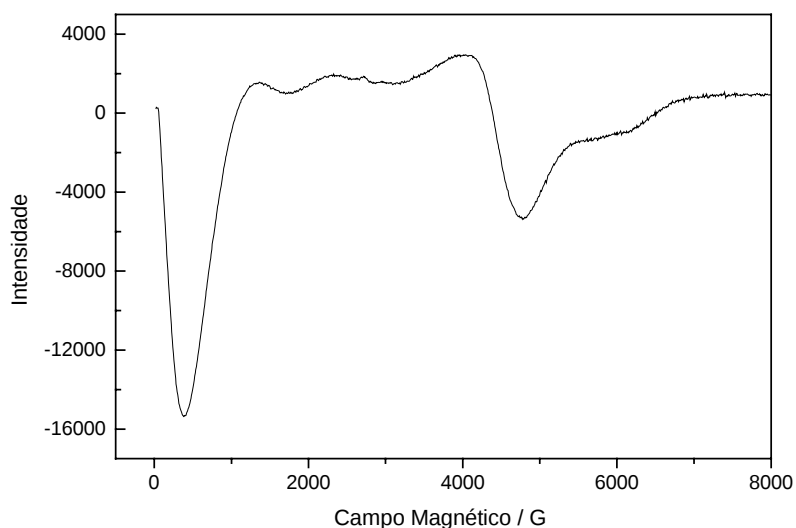


Figura 12: Espectro de RPE do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], em estado sólido, T= 77 K⁽⁴⁴⁾.

Na Figura 12 é possível identificar claramente o comportamento singular do aquacomplexo. Observa-se um sinal próximo do campo magnético zero, o qual é característico de complexos com transferência de elétrons entre espécies paramagnéticas⁽⁶⁵⁻⁶⁶⁾. Com exceção do valor do tensor g_1 ($g_1 = 18,245$), os demais valores de g ($g_2 = 1,522$ e $g_3 = 1,119$) encontram-se dentro do esperado para composto de rutênio⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾. Provavelmente, a interação entre as moléculas deste complexo, ocorre via ponte de hidrogênio da molécula de água coordenada com os átomos de cloro da molécula do complexo vizinho. Esta sugestão está em concordância com a estrutura cristalográfica determinada para o aquacomplexo (ver item 3.1.2). Ainda é possível notar que o espectro é consistente com a interação spin-spin dando uma energia separação (valor de J) de $0,309 \text{ cm}^{-1}$, indicando o acoplamento de dois átomos de Ru(III) de moléculas diferentes. O espectro de RPE do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] em solução de CH₂Cl₂ (Figura 13), apresentou três valores de g ($g_1 = 2,814$, $g_2 = 2,106$ e $g_3 = 1,710$), típicos de simetria rômbrica, indicando portanto a quebra da ponte de água.

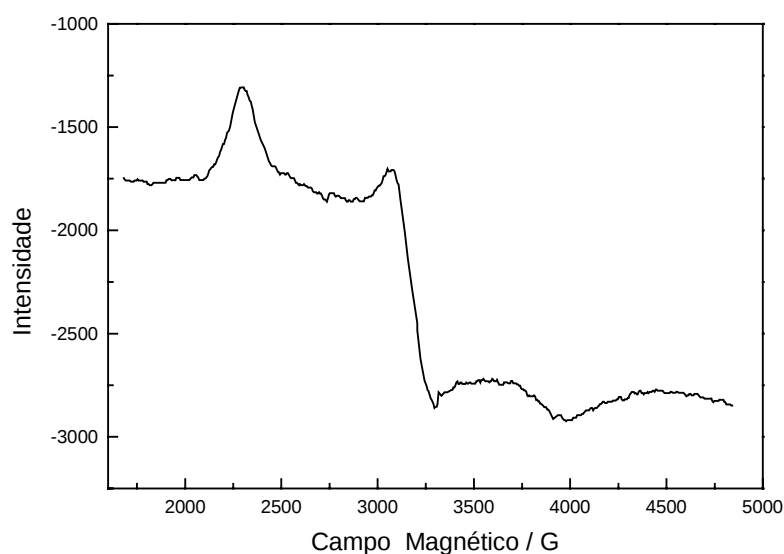


Figura 13: Espectro de RPE do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], em CH₂Cl₂, T= 77 K⁽⁴⁴⁾.

O estudo de condutividade em CH₂Cl₂, mostrou que o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] se comporta como não eletrólito em solução, indicando que os ligantes cloretos não se dissociam. Esta observação indica que existe uma ligação forte entre o rutênio trivalente e os íons cloretos. Entretanto, os cloretos podem ser substituídos da esfera de coordenação por ligantes bidentados, como pode ser visto no item 3.3.1.

3.1.5 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As principais bandas encontradas no espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] estão resumidas na Tabela VIII.

Tabela VIII : Atribuições das principais bandas observadas no espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O].

Frequência Vibracional (cm ⁻¹) (Intensidade)	Atribuição	Referência
3338 (<i>M</i>)	$\nu_{\text{S(O-H)}}$	72
3051 (<i>f</i>)	$\nu_{\text{(C-H) aromático}}$	73
2935 (<i>f</i>)	$\nu_{\text{(C-H) alifático}}$	74
1615 (<i>M</i>)	$\delta_{\text{(O-H) água coordenada; } \delta_{\text{(C-H) axial}}$	74
1433 (<i>F</i>)	$\nu_{\text{(C-H) aromático}}$	72
1485 (<i>M</i>), 1191 (<i>f</i>), 1089 (<i>M</i>), 1010 (<i>F</i>)	$\nu_{\text{(P-C) aromático}}$	73
1360 (<i>mf</i>), 1274 (<i>mf</i>)	$\beta_{\text{(C-H)}}$	73
815 (<i>M</i>)	δ anel	72
744 (<i>mF</i>)	$\gamma_{\text{(C-H) aromático}}$	72
688 (<i>mF</i>)	$\gamma_{\text{(C-H)}}$	75
514 (<i>F</i>)	$\nu_{\text{(P-C)}}$, $\nu_{\text{(Ru-P)}}$	75, 67
417 (<i>f</i>)	$\nu_{\text{(P-C)}}$	75
345 (<i>f</i>) e 266 (<i>f</i>)	$\nu_{\text{(Ru-Cl) assim, } \nu_{\text{(Ru-Cl) sim,}}$	60

Intensidade:

F= forte ; *mF*= muito forte; *M*= média; *f*= fraca

As bandas de média intensidade em 3338 e 1615 cm⁻¹, foram atribuídas ao ligante aquo coordenado. A coordenação do ligante dppb foi confirmada no espectro deste complexo pelas bandas da frequência do estiramento da ligação carbono-hidrogênio ($\nu_{\text{(C-H)}}$) aromático e alifático em 3051 e 2935 cm⁻¹ respectivamente, e as bandas do estiramento da ligação fósforo-carbono ($\nu_{\text{(P-C)}}$), observadas em 1485, 1191, 1089, 1010, 514^(73,75), ilustrado na Figura 14.

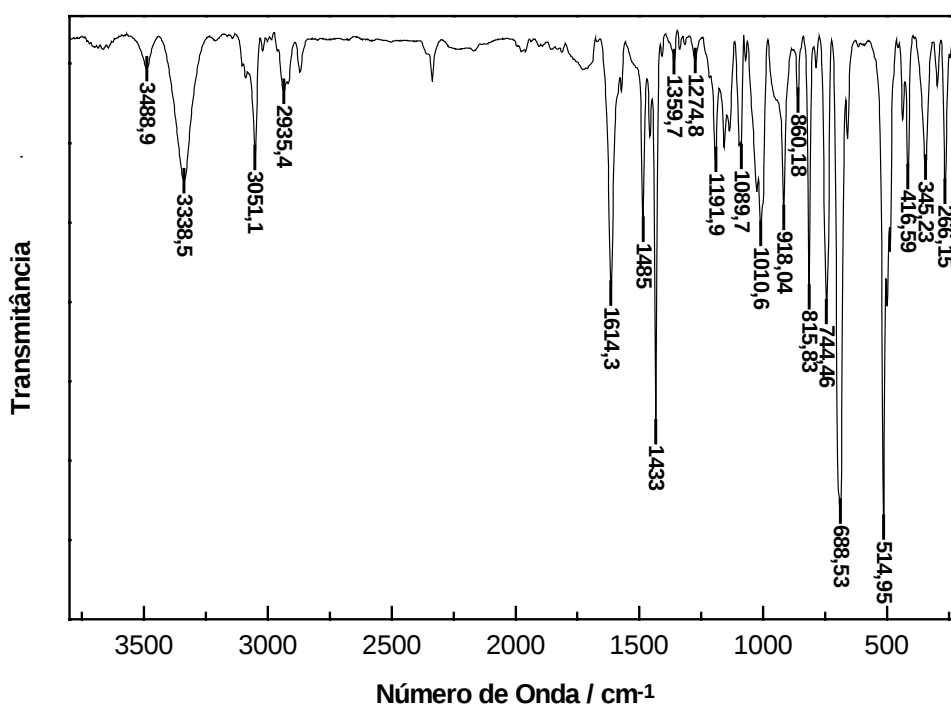


Figura 14: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] em pastilha de CsI.

Notou-se também a presença do ligante bifosfínico através da banda de forte intensidade em 1433 cm⁻¹, atribuída ao $\nu_{(C-H)}$ do anel⁽⁷²⁾, e as bandas em torno de 815 à 688 cm⁻¹, atribuída à δ anel (deformação angular assimétrica no plano) e $\gamma_{(C-H)}$ (deformação angular assimétrica fora do plano), respectivamente. A banda em torno de 514 cm⁻¹ também foi atribuída por Khan e Reddy⁽⁶⁷⁾ ao estiramento Ru-P.

Na região de baixas frequências, foram observadas três bandas de média intensidade em 345 e 266 cm⁻¹, associadas aos estiramentos dos cloretos assimétricos e simétricos, $\nu_{(Ru-Cl)_{ass}}$ e $\nu_{(Ru-Cl)_{sim}}$ ⁽⁶⁰⁾ respectivamente, consistente com a geometria *mer*-, observada na estrutura cristalográfica determinada para este complexo.

3.1.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

No espectro de absorção na região do ultravioleta do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], foram observadas duas bandas com comprimento de onda em 234 (8,46x10⁴) e 258 (8,39x10⁴) nm (Figura 15). Estas bandas foram atribuídas às transições eletrônicas internas do ligante bifosfínico, provenientes das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos grupos aromáticos.

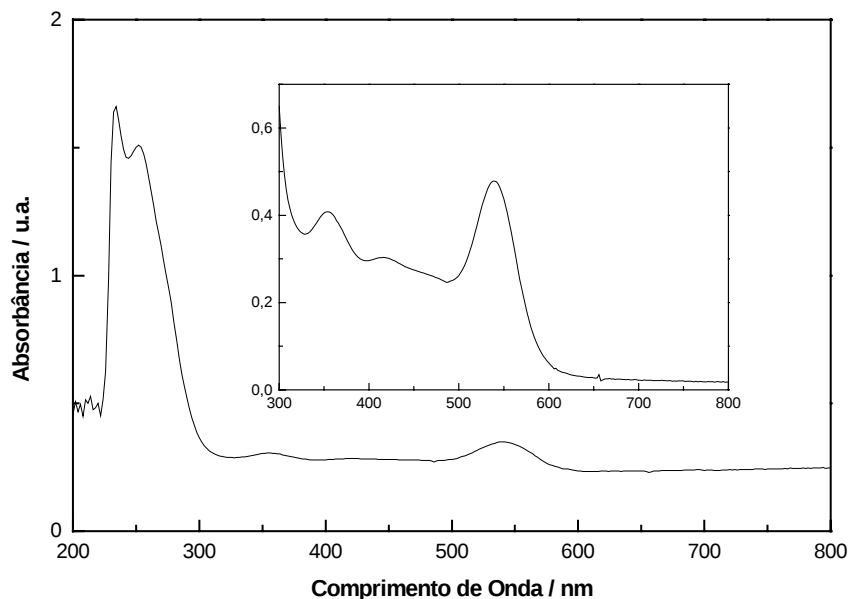


Figura 15: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] em solução de 1×10^{-3} e 1×10^{-4} mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂.

Nos espectros eletrônicos de complexos fosfínicos de Ru(III)⁽⁷⁶⁾, é observada a presença de bandas de absorções eletrônicas alargadas, assimétricas e intensas, na região do visível. Em decorrência da assimetria e do alargamento destas bandas, pode-se pressupor que as mesmas sejam provenientes de absorções oriundas de mais de um tipo de transição. As suas intensidades e posições na região espectroscópica, permite associá-las às bandas de transição de transferência de carga.

As bandas de absorção na região do visível para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], apresentaram um perfil diferente dos sistemas contendo a unidade “Ru(III)Cl₃” na mesma região do espectro⁽⁷⁶⁾. No espectro do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] foram observadas três bandas com comprimento de onda em 354 ($1,48 \times 10^3$), 422 ($1,11 \times 10^3$) e 534 ($1,77 \times 10^3$) nm, com valores de absorvidade molar elevados ($\epsilon \approx 10^3$). Como o íon Ru(III) apresenta configuração (t_{2g})⁵, estado de spin baixo, as prováveis transições de transferência de carga esperadas nesta faixa são as transições de transferência de carga ligante-metal (TCLM), pelo fato de o metal apresentar baixa densidade eletrônica⁽⁷⁷⁾.

De forma geral, as atribuições das bandas TCLM foram realizadas em função da facilidade ou não da transferência de elétrons do ligante ao metal. As bandas em 354 e 422 nm foram atribuídas às TCLM, ou seja, transferências de elétrons dos orbitais híbridos $3p\sigma^*d\pi$ (com maior porcentagem de σ^*) do ligante dppb para o orbital do $d\pi$ metal ($3p\sigma^*d\pi$ (dppb) $\rightarrow d\pi$ (Ru(III))). A primeira banda do ligante dppb (354 nm), foi sugerida ao

átomo de fósforo que está em posição *trans* ao átomo de oxigênio, e a banda em 422 nm, ao átomo de fósforo em posição *trans* ao cloreto. A banda pouco definida em torno de 470 nm foi atribuída à transição de TCML do $p\pi(O) \rightarrow d\pi(Ru(III))$. A última banda ($\lambda = 534$ nm; $\epsilon = 1,73 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), de menos energia, foi atribuída à transição de TCLM do $p\pi(Cl) \rightarrow d\pi(Ru(III))$ devido ao elevado valor de ϵ , cuja transição é comum para complexos do tipo $[RuCl_3(L)_3]$ (L= ligantes neutros)⁽⁷⁸⁾. A presença da banda de absorção da transição d-d não foi mencionada porque o íon de rutênio do aquacomplexo, além de apresentar-se no estado de oxidação (III), está num ambiente de baixa densidade eletrônica, propiciado por seus ligantes, o que pode aumentar o desdobramento Δ_{10Dq} . No espectro do complexo fosfínico de Ru(III), $[RuCl_2(PPh_3)_2(sal-NO_2)]$ (sal= ânion salicilal-diminato)⁽⁷⁹⁾, também não foi mencionada a presença da banda d-d, de forma que as bandas observadas na mesma região e de mesma intensidade (340 ($1,75 \times 10^4$), 435 ($6,90 \times 10^3$) e 550 nm ($3,23 \times 10^3$)) que o espectro do aquacomplexo, também foram atribuídas à TCML.

3.2 Reatividade do Aquacomplexo com Ligantes L (L= py, 4-Mepy, 4-CNpy DMSO, MeOH, CO e NO)

As características de reatividade do aquacomplexo, devido à presença da molécula de água fracamente ligada ao metal, fazem deste complexo um excelente precursor na obtenção de novas espécies de rutênio com a entidade “Ru(III)(P-P)” em suas estruturas.

3.2.1 Reatividade do Aquacomplexo com L= N-heterocíclicos (py, 4-Mepy, 4-CNpy)

3.2.1.1 Síntese

O complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)H_2O]$ quando dissolvido em CH_2Cl_2 e em presença de excesso (1 Ru: 2,1 L) de ligante monodentado "L" (L= py, 4-Mepy) e exobidentado (η^1) (L= 4-CNpy), tem a sua molécula de água facilmente labilizada, devido à fraca interação da mesma, formando complexos de fórmula geral *mer*- $[RuCl_3(dppb)(L)]$. A descrição detalhada da síntese destes complexos pode ser vista no Capítulo II (item 2.4.1).

As reações realizadas com excesso maior de ligante (1 Ru: 5 L) (L= py, 4-Mepy), resultaram os complexos *mer*- $[RuCl_3(dppb)(L)]$. Porém, a reação com L= 4-CNpy (1 Ru: 5

L), resultou na presença de misturas de espécies isoméricas de Ru(II), o que será discutido posteriormente.

É interessante comentar que apesar das reações do aquacomplexo com os ligantes L serem praticamente instantâneas, quando são usados ligantes no estado líquido (L= py e 4-Mepy), o isolamento dos respectivos produtos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] é dificultado, o que pode ser observado por RPE ou espectro na região do ultravioleta/visível. Isto é devido provavelmente à presença de traços de água nestes ligantes, o que favorece o equilíbrio do produto sintetizado com o complexo de partida.

3.2.1.2 Estrutura Cristalográfica

Dentre a série de complexos com L= N-heterocíclicos, apenas o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] originou cristais, os quais foram analisados por difração de raios-X⁽⁵²⁾. Observou-se que a unidade assimétrica consiste de uma molécula do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] e metade da molécula do solvente em que foi recristalizado, CH₂Cl₂, como pode ser visto na Figura 16. Os dados cristalográficos selecionados e alguns detalhes experimentais são apresentados na Tabela IX .

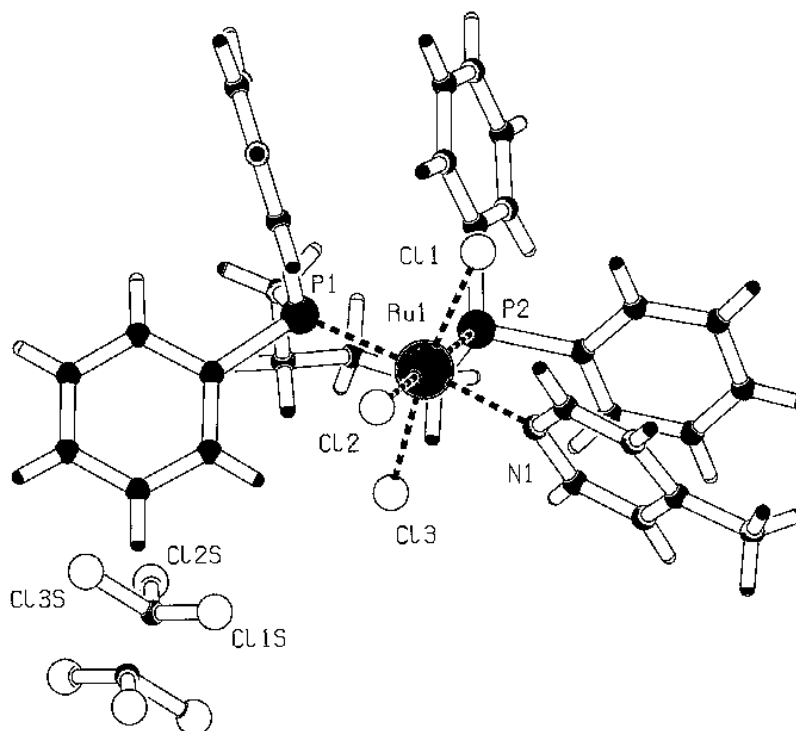


Figura 16: Estrutura cristalográfica do complexo bifosfínico hexacoordenado mononuclear de fórmula *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)]⁽⁵²⁾.

Tabela IX: Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)]⁽⁵²⁾.

Fórmula	C _{34.5} H _{35.5} Cl _{4.50} N P ₂ Ru
Peso Molecular	786,67
Cor / Forma	vermelho / prisma
Temperatura	293(2) K
Radiação, μ (MoK α)	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Grupo Espacial	<i>Pbca</i>
Dimensão da célula unitária	a = 14,785(10) Å
	b = 17,559(5) Å
	c = 27,448(5) Å
Volume da célula	7125,8(54) Å ³
Célula unitária, Z	8
Geometria de Difração	
Densidade (calculada), ρ_{calc}	1,467 Mg/m ³
Coeficiente de Absorção	7,706 mm ⁻¹
F(000)	3200
Dimensões do cristal	0,178 x 0,08 x 0,02 mm ³
Limites de θ para col. de dados	2 a 70°
Razão de h, k, l	0 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 21, -1 ≤ l ≤ 33
Reflexões coletadas	6567
Reflexões Independentes	6194 [R _{int} = 0.0829]/2213 [I < 2 σ (I)]
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Refinamento	R1 = 0,0540, wR2 = 0,1141
Max, min residual, ρ	0,828 e -0,957 e.Å ⁻³

O íon Ru(III) está situado em um ambiente octaédrico distorcido, no qual dois átomos de fósforo, um cloreto, e um nitrogênio do grupo 4-metilpiridina, formam um plano equatorial, e dois outros íons cloretos estão reciprocamente em posição *trans*. Esses dois últimos átomos de cloro estão ligeiramente inclinados em direção ao grupo 4-metilpiridina.

Como pode ser observado da Tabela X, as distâncias Ru-Cl ($\approx$ 2,3 Å) estão de acordo com complexos de Ru(III)^(47,63).

Tabela X: Distâncias (Å) e ângulos (°) das ligações selecionadas dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)]⁽⁵²⁾, *mer*-[RuCl₃(PPh₃)(Me-Im)₂]⁽⁶³⁾ e [RuCl₃(dmtp)₂(H₂O)]⁽⁴⁷⁾.

Distância/ ângulo	[RuCl ₃ (dppb)(4-Mepy)]	[RuCl ₃ (PPh ₃)(Me-Im) ₂]	[RuCl ₃ (dmtp) ₂ (H ₂ O)]
Ru-Cl(1)	2,327(3)	2,343(2)	2,388(2)
Ru-Cl(2)	2,372(3)	2,346(2)	2,306(2)
Ru-Cl(3)	2,344(3)	2,384(2)	2,331(2)
Ru-N(1)	2,209(9)	2,125(5) e 2,131(7)	2,092(4)
Ru-P(1)	2,329(3)	2,326(2)	
Ru-P(2)	2,413(3)		
Cl(1)-Ru-Cl(3)	170,84(11)	89,71(7)	90,1(1)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	91,54(9)	176,15(7)	178,0(1)
Cl(2)-Ru-Cl(3)	93,14(10)	93,62(7)	91,8(1)
Cl(1)-Ru-N	86,1(2)	88,2(2) e 89,4(2)	91,2(1)
Cl(2)-Ru-N	84,2(2)	88,3(2) e 88,8(2)	88,8(1)
Cl(3)-Ru-N	86,5(2)	174,4(2) e 87,9(2)	90,5(1)
Cl(1)-Ru-P(2)	86,84(9)		
Cl(2)-Ru-P(2)	177,94(10)	91,89(7)	
Cl(3)-Ru-P(2)	88,30(10)		
Cl(1)-Ru-P(1)	95,00(10)		
Cl(2)-Ru-P(1)	88,80(11)		
Cl(3)-Ru-P(1)	92,97(11)		
N(1)-Ru-P(1)	172,9(2)	93,37(1) e 177,0(2)	
N(1)-Ru-P(2)	94,4(2)		

As distâncias Ru-P(1) e Ru-P(2) são 2,329(3) Å e 2,413(3) Å, respectivamente. A distância ligeiramente maior para o comprimento da ligação Ru-P(2) comparada com Ru-P(1) no complexo 4-metilpiridina, pode ser atribuída à melhor propriedade doadora (σ e π) do cloreto em relação ao anel piridínico do ligante *trans* ao átomo de fósforo. A distância Ru-P(1) é similar ao comprimento de ligação do Ru-P, 2,326(2) Å⁽⁶³⁾, encontrada no complexo *mer*-[RuCl₃(PPh₃)(Me-Im)₂], onde a trifenilfosfina está em posição *trans* ao ligante metilimidazol (Figura 17). O comprimento de ligação Ru-N (2,209(9) Å) é menor do que as

distâncias Ru-P, o que não é surpresa desde que Ru(III) tem melhor afinidade por nitrogênio (melhor átomo doador) do que fósforo (bom receptor), pois o último é um centro mole e o primeiro átomo é duro. Este mesmo comportamento também foi encontrado para o complexo *mer*-[RuCl₃(PPh₃)(Me-Im)₂], sintetizado em nosso laboratório⁽⁶³⁾ (Tabela X).

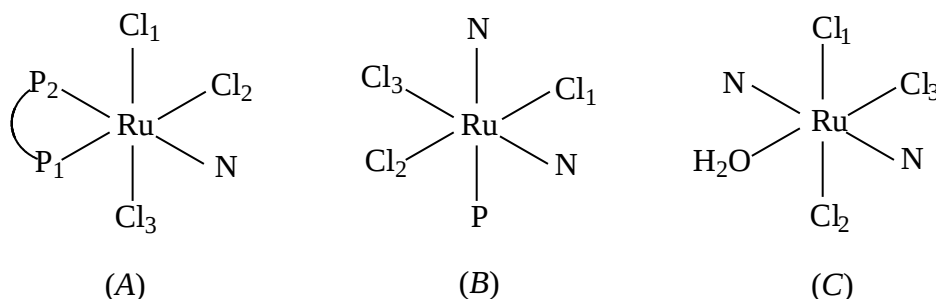


Figura 17: Estrutura simplificada dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] (A)⁽⁵²⁾, *mer*-[RuCl₃(PPh₃)(Me-Im)₂] (B)⁽⁶³⁾ [RuCl₃(dmtf)₂H₂O] (C)⁽⁴⁷⁾.

3.2.1.3 Susceptibilidade magnética e Espectroscopia de RPE

As susceptibilidades magnéticas dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= N-heterocíclicos) foram determinadas pelo método de Evans⁽⁵⁸⁾. Este método, além de ser simples e rápido, requer pequena quantidade de substância (cerca de 1 mg e volume da ordem de 300 µL) e uma referência (o próprio solvente) (ver Capítulo II, item 2.3.7.2).

Os valores de susceptibilidades magnéticas e μ_{ef} obtidos para os complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= N-heterocíclicos), são resumidos na Tabela XI.

Tabela XI: Susceptibilidades magnéticas dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] a 300 K:

L	solvente	[Ru] (g/mL)	Δf (Hz)	$\chi_0^{(i)}$ (x 10 ⁻⁷)	$\chi_d^{(i)}$ (x 10 ⁻⁶)	χ_M^c (x 10 ⁻³)	μ_{ef} (MB)
py	CHCl ₃	0,022	94,42	-5,79	-379	3,47	2,89
4-CNpy	CHCl ₃	0,019	78,76	-5,79	-388	3,60	2,94
4-Mepy	CHCl ₃	0,020	40,62	-5,79	-391	3,38	2,85

⁽ⁱ⁾ referência 80 e 81.

Estes valores foram superiores ao esperado, pois normalmente estes tipos de compostos apresentam valores na faixa de 1,45 a 2,51 (por átomo de Ru)^(67,68a,b,69). Uma

possível explicação para os altos valores de momento magnético mostrados na Tabela XI, é o fato de a temperatura empregada na medida ser elevada (300 K). O íon Ru(III) tem 5 elétrons desemparelhados 3d e os complexos de Ru(III) podem ter estados de spin 5/2; 3/2 e 1/2, dependendo do campo ligante. Para sistemas d^5 , com um elétron desemparelhado ($S = 1/2$), o estado fundamental no campo octaédrico é $^2T_{2g}$. Assim, se espera uma contribuição orbital devendo o momento ser dependente da temperatura, de forma que estes diminuem por resfriamento. Kasack et al.^(68a) mostraram que o μ_{ef} aumenta com a temperatura para complexos do tipo $\{(\text{adc-OC}_2\text{H}_5)[\text{Ru}(2,2'\text{-bipy})_2]_2\}$ (adc= azodicarbonilo).

A presença do íon Ru(III) de complexos *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ (L= N-heterocíclicos) foi confirmada por RPE, como pode ser observado na Figura 18.

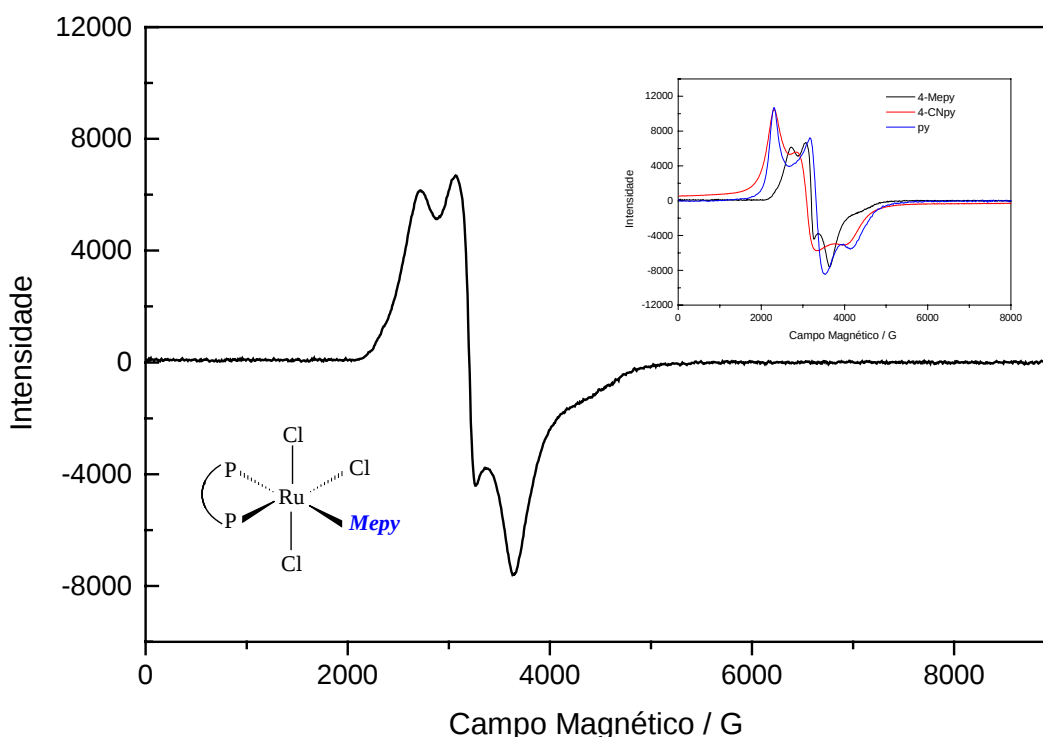


Figura 18: Espectro de RPE do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ (L = 4-Mepy (—), 4-CNpy (—), py (—)) em solução de CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$.

Os espectros dos compostos foram registrados estando a amostra em solução de CH_2Cl_2 a 77 K. É interessante ressaltar que o espectro registrado em estado sólido nas mesmas condições de temperatura, possui exatamente o mesmo perfil.

O perfil do espectro é típico de espécies de Ru(III) com distorções rômbricas⁽⁶³⁾, apresentando valores do tensor g na região de 2,9; 2,0 e 1,6 (apresentados na Tabela XII). Ao

contrário ao espectro observado para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (ver Figura 13), seus derivados possuem uma simetria de RPE facilmente detectável (ver item 3.1.4), o que possibilita a previsão da estrutura da molécula.

Tabela XII: Valores dos tensor-g obtidos nos espectros de RPE (em estado sólido) para a série de complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= N-heterocíclicos).

Complexo	g ₁	g ₂	g ₃	g _M
[RuCl ₃ (dppb)(py)]	2,928	2,037	1,607	2,19
[RuCl ₃ (dppb)(4-Mepy)]	2,487	2,101	1,866	2,15
[RuCl ₃ (dppb)(4-CNpy)]	2,880	2,064	1,665	2,20

g_M = média aritméticas dos valores de g (g₁+g₂+g₃)/3

Os valores de g obtidos para a série de complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= py, 4-Mepy, 4-CNpy) são próximos dos observados para o complexo monofosfínico, [RuCl₂(PPh₃)(dbm)(py)] (dbm= dibenzilmetano) (g₁= 2,45, g₂= 2,31, g₃= 1,79, g_M = 2,20)⁽⁸²⁾.

Baseado na simetria rômica, espera-se para esta série de complexos, uma estrutura na qual os três cloretos se encontram em posição *trans* e *cis*. Para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] a simetria foi confirmada pela estrutura cristalográfica (Figura 16), e por analogia, podemos propor uma geometria *mer*-[RuCl₃(dppb)L] para os complexos onde L= 4-CNpy e py.

3.2.1.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-visível

Da mesma forma que o aquacomplexo, os espectros de absorção na região do infravermelho para a série de complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= N-heterocíclicos), apresentaram basicamente as mesmas bandas. No complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)], as frequências do estiramento da ligação carbono-hidrogênio (ν_(C-H)) aromático e alifático aparecem em torno de 3058 e 2918 cm⁻¹, respectivamente. As bandas do estiramento da ligação fósforo-carbono (ν_(P-C)) exibidas pelo ligante bifosfínico, são observadas em 1484, 1095, 1120 e 1000 cm⁻¹(73-75). O espectro do composto *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] é ilustrado na Figura 19.

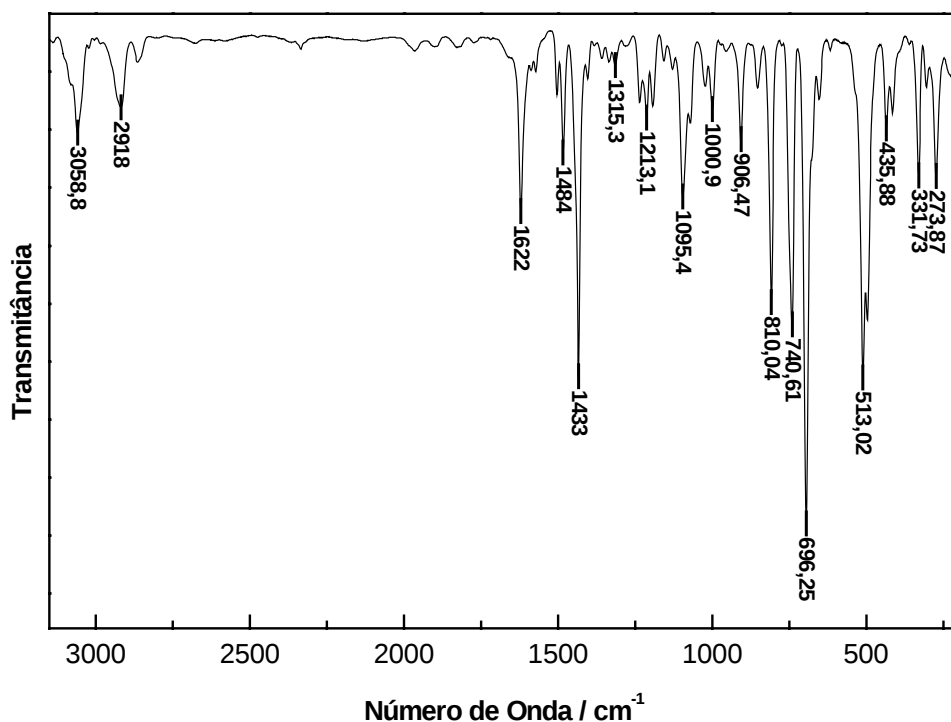


Figura 19: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] em pastilha de CsI.

Notou-se também a presença dos ligantes bifosfínicos através da banda de forte intensidade em 696 cm⁻¹, atribuída a $\gamma_{(C-H)}$ (deformação angular assimétrica fora do plano), da banda em 1433 cm⁻¹, atribuída ao $\nu_{(C-H)}$ do anel⁽⁷²⁾, e da banda em 513 cm⁻¹, ao $\nu_{(P-C)}$ e ao $\nu_{(Ru-P)}$. Atribuiu-se as bandas de média intensidade em torno de 331 e 273 cm⁻¹ aos estiramentos Ru-Cl assimétricos, $\nu_{(Ru-Cl)_{ass}}$ ⁽⁶⁰⁾.

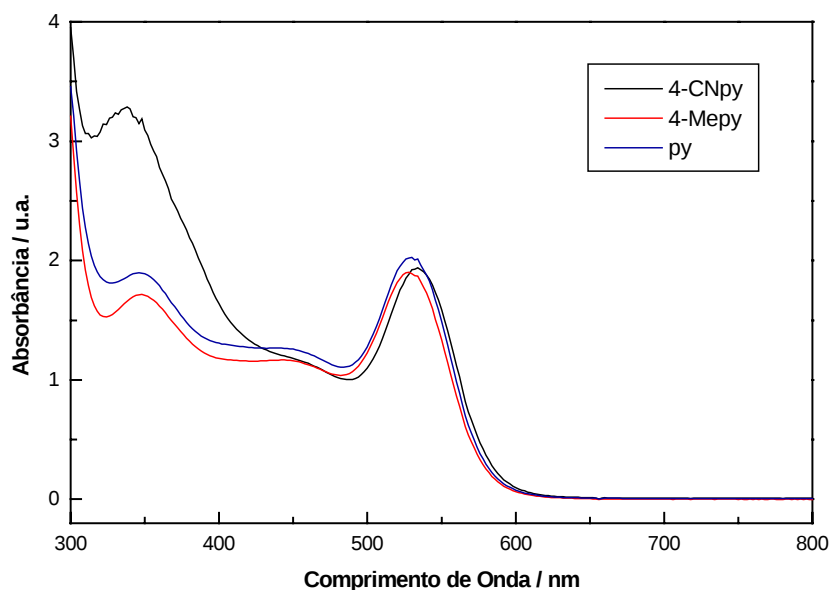
As bandas dos ligantes L da série de complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] são apresentadas na Tabela XIII. Nota-se que para os complexos com ligantes piridínicos, as bandas de absorção ($\nu_{(C-H)aromático}$ e $\nu_{(C-H)alifático}$) características deste grupo, resultaram coincidentes com as bandas dos ligantes bifosfínicos. A banda do estiramento $\nu_{(Ru-N)}$ pode ser vista em torno de 435 cm⁻¹⁽⁸³⁾.

O aparecimento da banda em 2237 cm⁻¹ no espectro do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-CNpy)], atribuída ao estiramento $\nu_{(C\equiv N)}$, é indicativo da coordenação do centro metálico pelo nitrogênio piridínico, uma vez que o grupo ciano livre apresenta banda de estiramento entre 2220-2240 cm⁻¹, e a coordenação do Ru pelo grupo ciano (C≡N) resultaria em um deslocamento para regiões de menor energia⁽⁷⁴⁾.

Tabela XIII: Atribuição dos estiramentos mais importantes observados para a série de complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (valores em cm⁻¹).

COMPLEXOS	L	$\nu_{(P-C)}$	$\nu_{(Ru-Cl)}$
[RuCl ₃ (dppb)(py)]	$\nu_{(Ru-N)}$ 435	513, 1001, 1093, 1484	278 299
[RuCl ₃ (dppb)(4-Mepy)]	$\nu_{(Ru-N)}$ 435	513, 1000, 1095, 1484	274 332
[RuCl ₃ (dppb)(4-CNpy)]	$\nu_{(Ru-N)}$ 435 $\nu_{(C\equiv N)}$ 2237	513, 1002, 1096, 1489	281 334

A série de complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= N-heterocíclicos) apresenta um comportamento similar ao *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] na região do UV/visível. Neste espectro são observadas três bandas na região do visível entre 350 e 540 nm (Figura 20).

**Figura 20:** Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= 4-CNpy (—), 4-Mepy (—) e py (—)) em solução de 1×10^{-3} mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂.

A banda em torno de $\lambda \approx 350$ ($\epsilon \approx 10^3$ M⁻¹ cm⁻¹) e o ombro (encoberto) em torno de 420 nm ($\epsilon \approx 10^3$ M⁻¹ cm⁻¹), observados no espectro da série de complexos [RuCl₃(dppb)(L)], foram atribuídos às transições TCLM, devido à transferência de carga dos orbitais internos do átomo de fósforo do ligante bifosfínico dppb para o orbital $d\pi$ do metal. Desta forma, a banda menos energética foi atribuída ao átomo de fósforo em posição *trans* ao

átomo de nitrogênio, do ligante N-heterocíclico, e banda mais energética foi atribuída ao átomo de fósforo em posição *trans* ao íon cloreto. A banda em torno de 450 nm ($\epsilon \approx 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi atribuída à transição TCLM do nitrogênio, do anel N-heterocíclico, para o rutênio. A banda em torno de 530 nm ($\epsilon \approx 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi atribuída à transição TCLM dos cloretos para o rutênio ($p\pi(\text{Cl}) \rightarrow d\pi(\text{Ru(III)})$), devido ao elevado valor de ϵ , cuja transição é comum para complexos do tipo $[\text{Ru(III)Cl}_3(\text{L})_3]$ ($\text{L} = \text{PhCN}, \text{MeCN}$)⁽⁷⁸⁾.

Cabe ainda ressaltar que, na região em torno de $\lambda \approx 350 \text{ nm}$, seria possível identificar a transição d-d. Uma maneira de verificar a presença desta banda sobreposta à TCLM é o deslocamento desta banda em diferentes solventes. Rack e Gray⁽⁸⁴⁾ mostraram que a banda em 346 nm ($\epsilon = 830 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{tmen})(\text{DMSO})]$ ($\text{tmen} = N,N,N',N'$ -tetrametiletlenodiamina) não foi alterada com a mudança de solvente (CH_2Cl_2 e CH_3CN). Portanto, esta banda foi atribuída à transição de campo ligante, e a mesma deve estar acoplada à banda de transferência de carga.

Na tentativa de identificar a possível sobreposição das transições d-d e TCLM, analisou-se o espectro do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ em solução de CH_2Cl_2 e CH_3CN , cujos espectros podem ser observados na Figura 21.

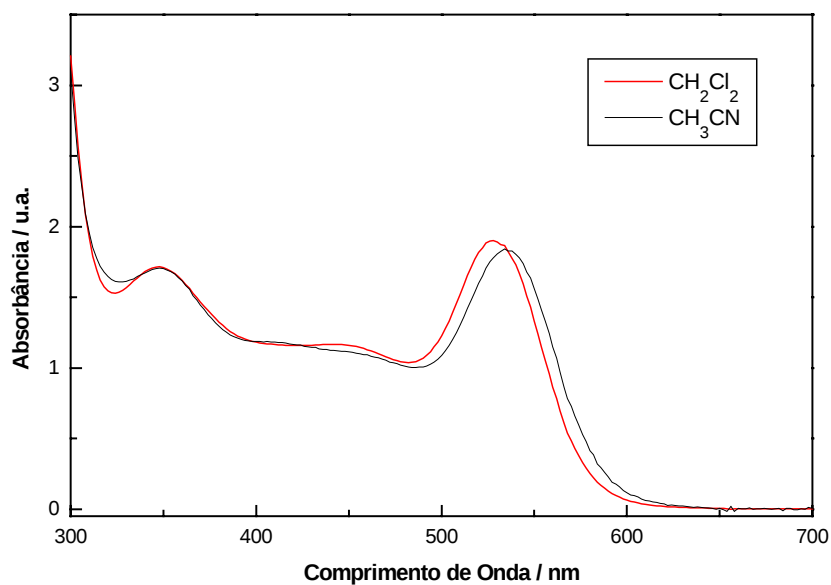


Figura 21: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ em solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 (—) e CH_3CN (—).

A exemplo de Rack e Gray⁽⁸⁴⁾ não houve alteração da banda no espectro eletrônico do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)], com a variação do solvente. Entretanto, não é possível atribuir com certeza que esta banda seja proveniente da transição do campo ligante, pois o nosso sistema possui ligantes bifosfínicos (dppb), mais retiradores de elétrons do que os ligantes nitrogenados (tmen). Os ligantes dppb, em comparação com os ligantes tmen, são capazes de aumentar o desdobramento $10Dq$. Portanto, seria de esperar que a banda d-d para os complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)], aparecesse em comprimento de onda abaixo de 346 nm, presente no composto de Rack e Gray⁽⁸⁴⁾.

3.2.1.5 Espectroscopia de RMN ³¹P

A reatividade do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] com ligantes N-heterocíclicos (L) também foi estudada com um excesso maior de L (1 Ru: 5 L), a fim de analisar a possível labilização do segundo ligante cloreto da esfera de coordenação do aquacomplexo, para a substituição de uma segunda molécula do ligante N-heterocíclico.

Conforme mencionado no item 3.2.1.1, apenas a reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] com excesso do ligante 4-CNpy (1 Ru: 5 L), resultou num complexo diferente do tipo *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)]. O produto formado não apresentou sinal no espectro de RPE, portanto, analisou-se o produto obtido por espectroscopia de RMN ³¹P (Figura 22 A). No espectro de RMN ³¹P (Figura 22 A) pode ser observada a presença de misturas de espécies isoméricas de Ru(II), formadas pela coordenação do ligante 4-CNpy através do nitrogênio do anel piridínico, bem como pelo nitrogênio do grupo ciano. Ainda neste espectro, os sinais em torno de δ 30 são atribuídos ao ligante dppb oxidado.

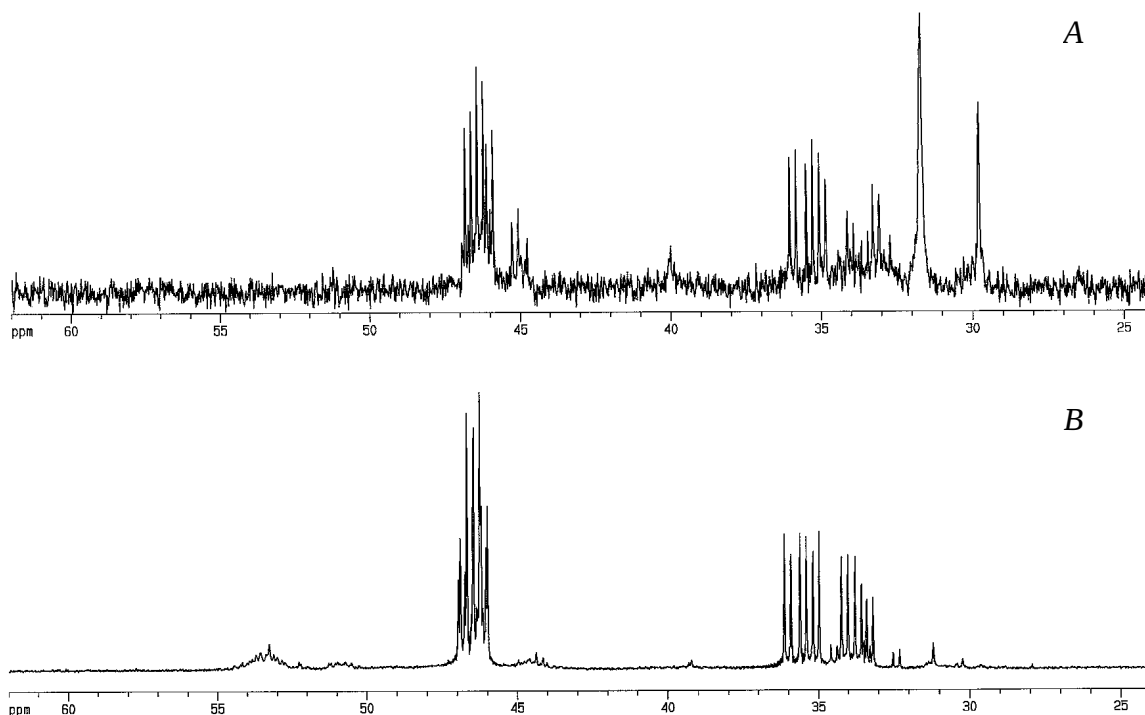


Figura 22: Espectros de RMN ^{31}P dos produtos obtidos nas reações dos complexos *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (A) e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ (B) com excesso do ligante 4-CNpy (1 Ru: 5 L), em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

Ainda não foi feita uma atribuição confiável das espécies formadas. Em nosso laboratório foi realizada a reação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ com o ligante 4-CNpy, cujo espectro de RMN ^{31}P (Figura 22 B) apresentou os mesmos conjuntos de sinais, mas também sem atribuição segura dos produtos eventualmente formados³.

3.2.2 Reatividade do Aquacomplexo com L= solventes coordenantes (DMSO e MeOH)

O interesse pela natureza da ligação de íons metálicos com DMSO, foi estimulado pela descoberta de que complexos halo rutênio-DMSO exibem atividade antitumoral⁽⁸⁴⁻⁸⁵⁾. Outras aplicações são ainda encontradas para complexos de rutênio contendo DMSO, incluindo o emprego como catalisadores em reações de hidrogenação homogênea⁽⁷⁾, bem como precursores de compostos contendo unidade " $\text{RuCl}(\text{DMSO})$ "⁽⁸⁶⁻⁸⁷⁾.

³ Sintetizado por Márcio Peres Araújo, Relatório de Atividades do Programa de Pós-Graduação do IQ da UNESP, 1998.

3.2.2.1 Síntese

O complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], quando dissolvido em CH₂Cl₂ e em presença de excesso de solvente coordenante "L" (DMSO e MeOH), sofre labilização da molécula de água, como nos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= N-heterocíclicos). A descrição detalhada da síntese destes complexos pode ser vista no Capítulo II (itens 2.4.2.1. e 2.4.2.2). Conforme mencionado no item 3.2.1.1, as mesmas observações são feitas em relação à dificuldade de isolamento dos produtos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)].

3.2.2.2 Susceptibilidade magnética e Espectroscopia de RPE

A presença do íon Ru(III) para os complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= solventes) foram, confirmadas pelos resultados de susceptibilidade magnética e RPE.

O valor do momento magnético, calculado a partir da susceptibilidade magnética para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(DMSO)], foi 2,08 MB. Embora este valor seja superior ao encontrado para sistemas d⁵ de spin baixo (S= 1/2), está na faixa observada para complexos de Ru(III) contendo a unidade "[Ru(III)Cl₃]"⁽⁶⁷⁻⁶⁹⁾, tal como o complexo *mer*-[RuCl₃(DMSO)₂(DMSO)]⁽⁸⁶⁾, cujo valor de μ_{ef} foi 1,87 MB.

O espectro de RPE para os complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= DMSO e MeOH) (Figura 23), é típico de espécies de Ru(III) com distorções rômbricas⁽⁶³⁾, cujos valores do tensor g são apresentados na Tabela XIV.

A ausência de sinal em campo zero, observada no espectro de RPE dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= DMSO e MeOH), indica claramente que não há acoplamento entre espécies paramagnéticas, como ocorre para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], indicando portanto que o perfil dos espectros de RPE para os complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= DMSO e MeOH), é dependente somente da simetria do complexo.

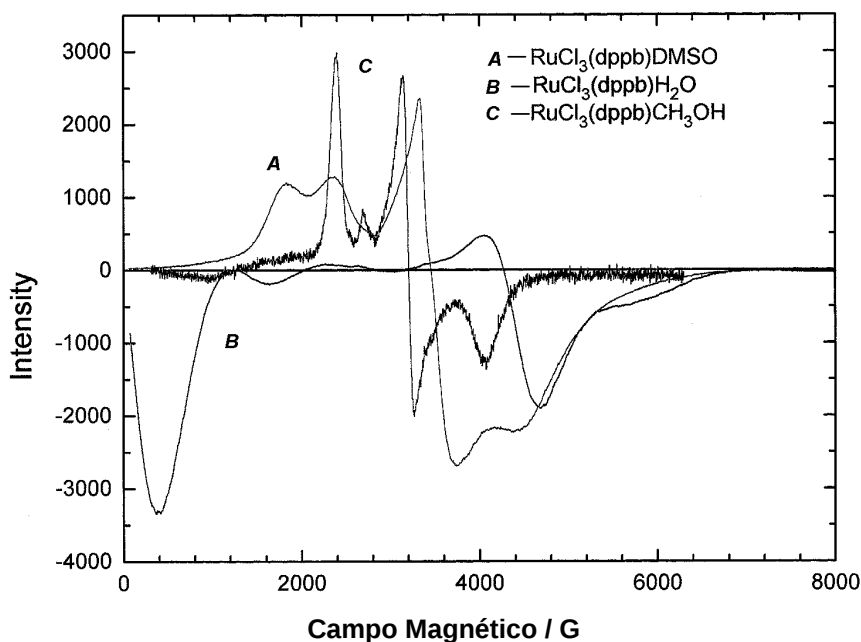


Figura 23: Espectros de RPE dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= MeOH, DMSO) em estado sólido, T= 77 K⁽⁴⁴⁾.

Tabela XIV: Valores dos tensor-g obtidos nos espectros de RPE (em estado sólido, T= 77 K) para os complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= solventes).

Complexo	g_1	g_2	g_3	g_M
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(DMSO)]	2,971	2,127	1,528	2,21
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(MeOH)]	2,825	2,108	1,657	2,20

g_M = média aritmética dos valores de g ($g_1+g_2+g_3$)/3

Da mesma forma que os resultados de RPE possibilitaram uma previsão da estrutura dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= 4-CNpy e py) (ver item 3.2.1.3), é possível propor a mesma geometria *mer* para os complexos [RuCl₃(dppb)(L)] (L= DMSO e MeOH), na qual os átomos de fósforo estão em posição *trans* a um cloreto e ao ligante L.

3.2.2.3 Espectroscopias na Região do Infravermelho e Ultravioleta-Visível

A espectroscopia na região do infravermelho foi bastante útil para confirmar o modo de coordenação das moléculas de DMSO e MeOH ao centro metálico. A banda em 910 cm⁻¹, atribuída ao estiramento S-O ($\nu_{(S-O)}$) observada no espectro do complexo *mer*-

[RuCl₃(dppb)(DMSO)] (Figura 24), é indicativa de que a molécula de DMSO não está livre ($\nu_{\text{(S-O) DMSO (livre)}} = 1055 \text{ cm}^{-1}$), e consequentemente coordenada pelo átomo de oxigênio, uma vez que o íon Ru(III) tem mais afinidade por átomos duros (oxigênio) do que por átomos moles como o enxofre. Segundo Alessio et al.⁽⁸³⁾, é possível atribuir a coordenação do DMSO pelo átomo de oxigênio ($\nu_{\text{(S-O)}} = 910 \text{ cm}^{-1}$), confirmada pela presença da banda do estiramento $\nu_{\text{(Ru-O)}}$ em 485 cm^{-1} . No caso do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(DMSO)] é mais difícil identificar a banda do $\nu_{\text{(Ru-O)}}$, visto que esta é muito próxima de uma das bandas da bifosfina ($\nu_{\text{(P-C)}} = 513 \text{ cm}^{-1}$) e também está presente nos demais espectros dos complexos da série *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)].

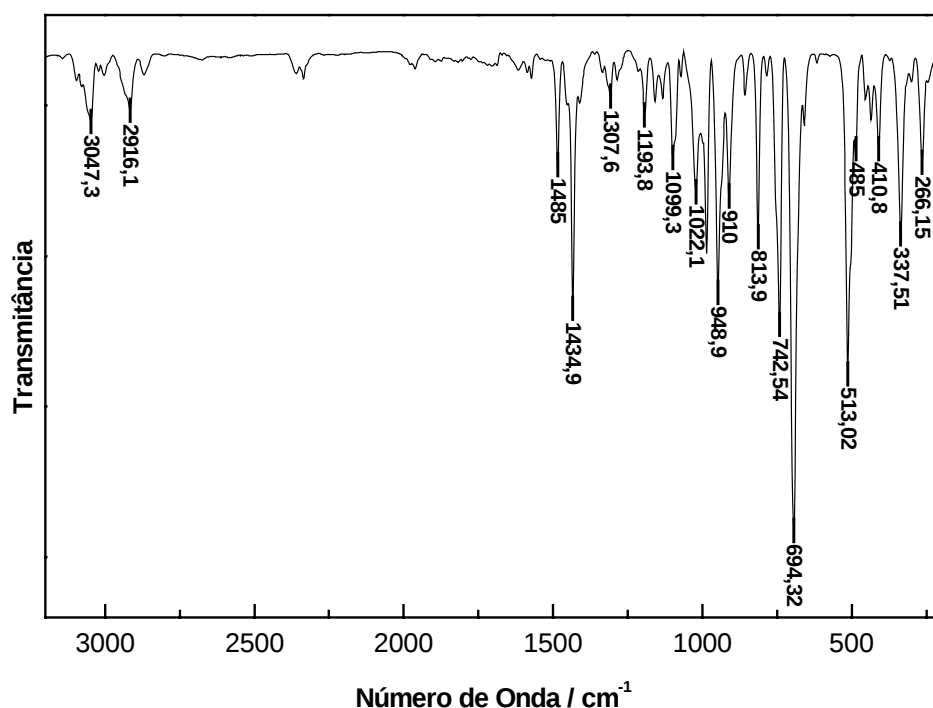


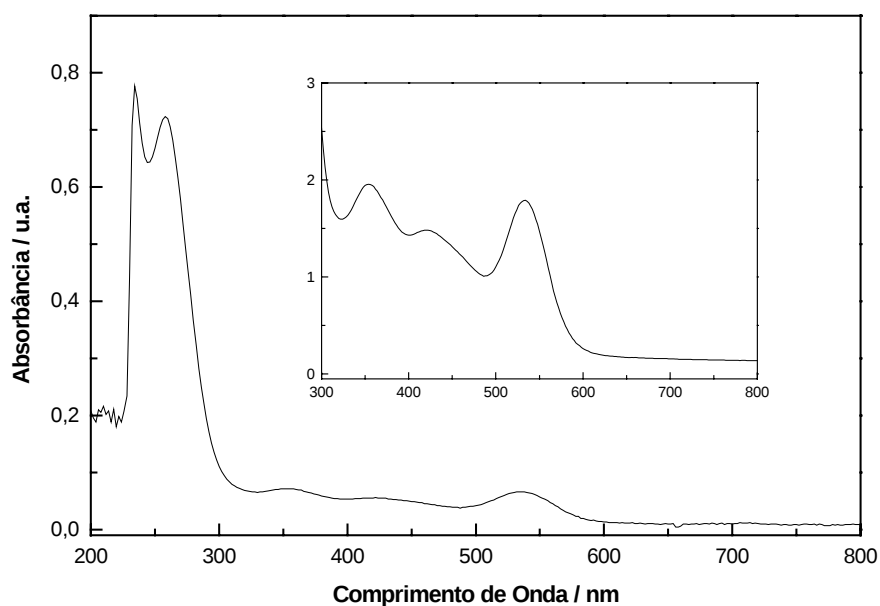
Figura 24: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(DMSO)] em pastilha de CsI.

A coordenação do ligante MeOH foi identificada principalmente pelas bandas em 3450 e 1634 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento e à deformação da ligação O-H, respectivamente. As bandas provenientes do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= DMSO e MeOH), bem como as demais bandas atribuídas aos ligantes bifosfínico e cloretos, estão resumidas na Tabela XV.

Tabela XV: Atribuição das bandas mais importantes observados para a série de complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= solventes) (valores em cm⁻¹).

COMPLEXOS	L	$\nu_{(P-C)}$	$\nu_{(Ru-Cl)}$
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(DMSO)]	$\nu_{(S-O)}$ 910	513, 1002, 1099, 1485	266 337
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(MeOH)]	$\nu_{(O-H)}$ 1634 $\nu_{(O-H)}$ 3450;	501, 1002, 1093, 1432	351

Os espectros de ultravioleta-visível dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= DMSO e MeOH) em CH₂Cl₂, são muito similares ao espectro da série *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= N-heterocíclicos). De modo geral, foram observadas quatro bandas na região do visível entre 350 e 540 nm (Figura 25), como pode ser observado no espectro do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(DMSO)], ilustrado a seguir.

**Figura 25:** Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(DMSO)] em solução de 1×10^{-4} e 1×10^{-3} mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂.

As atribuições das bandas deste espectro foram realizadas em comparação aos sistemas análogos discutidos no item 3.2.1.4. As bandas em torno de $\lambda \approx 354$ e 422 nm ($\epsilon \approx 10^3$ M⁻¹ cm⁻¹) foram atribuídas às transições TCLM, devido às transição de elétrons dos orbitais híbridos internos do fósforo ou $3p\sigma^*d\pi$ (com maior porcentagem de σ^*) do ligante dppb para o orbital $d\pi$ do metal ($3p\sigma^*d\pi$ (dppb) $\rightarrow d\pi$ (Ru(III))). A banda encoberta em

450 nm foi inferida à transição do átomo de oxigênio do ligante DMSO, para o íon Ru(III). A banda em região menos energética, 534 nm ($\epsilon \approx 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), foi atribuída à transição TCLM do $p\pi (\text{Cl}) \rightarrow d\pi (\text{Ru(III)})$.

3.2.3 Reatividade do Aquacomplexo com gases (CO e NO)

3.2.3.1 Reatividade do Aquacomplexo com CO

A idéia de trabalhar com complexos carbonílicos foi motivada principalmente pelo fato de que o complexo pentacoordenado $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ em atmosfera de CO sofre adição deste gás e gera a espécie hexacoordenada $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3(\text{CO})_2]^{(20)}$ (ver Capítulo I). Trabalhos desenvolvidos no grupo do Prof. Brian James⁽⁸⁸⁾ mostraram que o complexo análogo diop $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{diop})_3]$ reage de maneira similar em estado sólido, dando o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{diop})_3(\text{CO})_2]$. Anos posteriores, no mesmo grupo⁽⁴⁰⁾ foi observado que outros complexos pentacoordenados de Ru(II), tais como $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, reagem também no estado sólido com CO, gerando espécies do tipo *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$, *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{dppb})]$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{CO})]$ (Figura 26), respectivamente; porém, nestas sínteses foram observadas misturas de compostos.

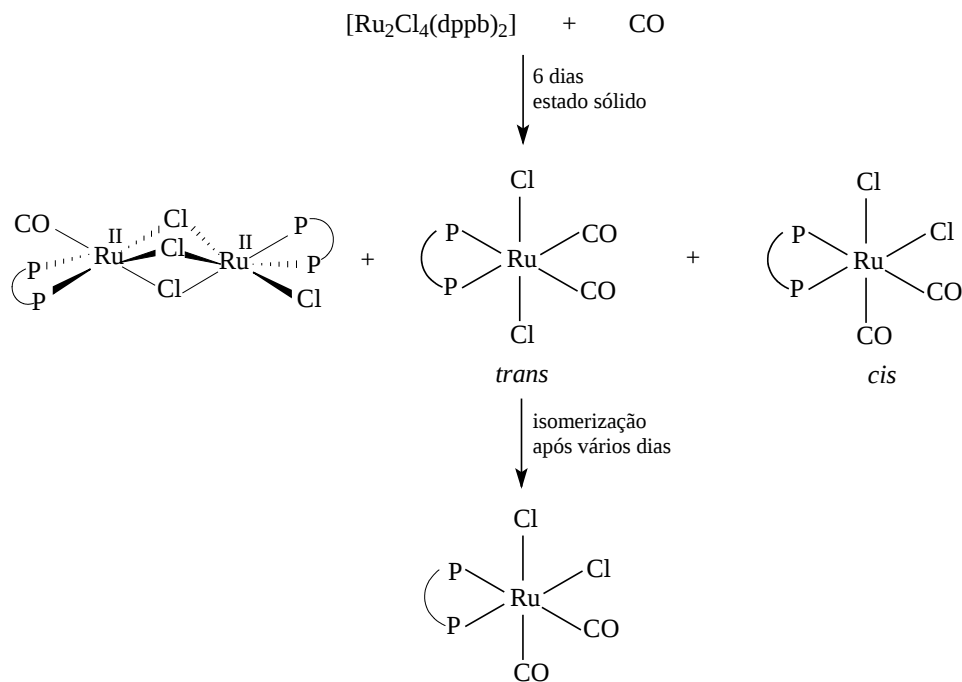


Figura 26: Esquema da rota sintética para a obtenção de complexos carbonílicos, a partir do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]^{(37, 40)}$.

3.2.3.1.1 Síntese

Motivado nos trabalhos que empregam complexos pentacoordenados em reações de adição de CO, decidimos testar a reatividade do complexo hexacoordenado aqua em estado sólido. O complexo foi colocado em atmosfera de CO durante 48 horas e nenhuma alteração foi observada. Porém, quando adicionamos CH₂Cl₂, observamos a formação de uma solução azul escura logo após os primeiros 20 min de reação, mantida durante 7 horas sob atmosfera de CO, para que esta não retornasse à solução original. O resultado de microanálise nos levou propor a formação do *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)]. As demais caracterizações revelaram também a presença do complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂].

3.2.3.1.2 Formação dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂]

O grupo carbonilo coordenado no *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] foi identificado pela banda de estiramento $\nu_{(C=O)}$ em 2004 cm⁻¹ presente no espectro de infravermelho (Figura 27). Ainda neste espectro foi observada uma banda (ombro) em 500 cm⁻¹, atribuída ao estiramento Ru-C, em analogia com o sistema [RuCl₃(DMSO)₂(CO)]⁽⁸⁷⁾. As bandas dos demais ligantes foram observadas em 515, 1000, 1097 e 1435 cm⁻¹ atribuídas ao $\nu_{(P-C)}$ da bifosfina, e as bandas em 287 e 337 cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento Ru-Cl.

Além da banda em 2004 cm⁻¹, foi observada uma banda de maior intensidade em 2079 cm⁻¹, o que é um indício da existência de outro complexo contendo a molécula CO, provavelmente o complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], em comparação com as bandas em 2077 e 2024 cm⁻¹, encontrada para este complexo^(40, 37) (Tabela XVI).

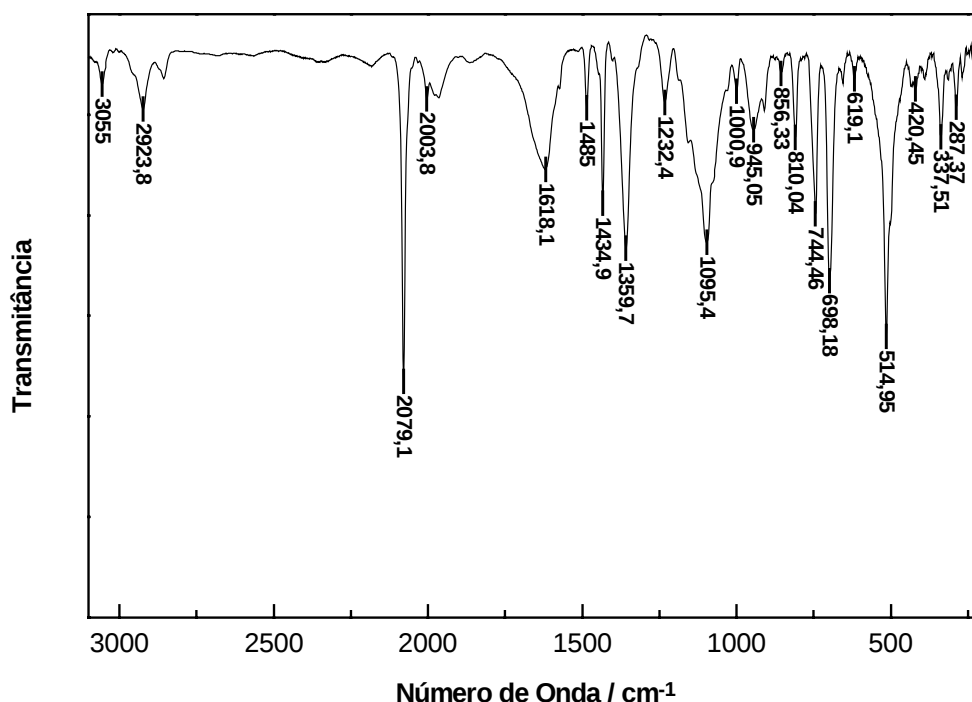


Figura 27: Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura de complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], (sólido azul) em pastilha de CsI.

A presença do *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], foi confirmada por RMN ³¹P (discutido no item 3.2.3.1.4), em cujo espectro foi observado um singlete em δ 8,74, atribuído aos átomos de fósforo magneticamente equivalentes.

3.2.3.1.3 Cinética dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂]

A suspeita da presente mistura de produtos, a partir dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], surgiu devido à mudança espontânea na coloração da solução original azul escura para vermelho, no decorrer de aproximadamente 4 horas. O produto vermelho foi analisado por infravermelho e por outras técnicas, as quais serão posteriormente descritas. O espectro de infravermelho do sólido vermelho (Figura 28) manteve a banda 2064 cm⁻¹ de menor intensidade (entre as bandas 2079 e 2004 cm⁻¹), e apresentou uma nova banda em 1956 cm⁻¹ intensa, atribuída ao $\nu_{(C\equiv O)}$, indicando a formação de uma nova espécie. Esta banda foi atribuída à formação do complexo mononuclear *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], com os grupos carbonilos em posição *trans* (Figura 36).

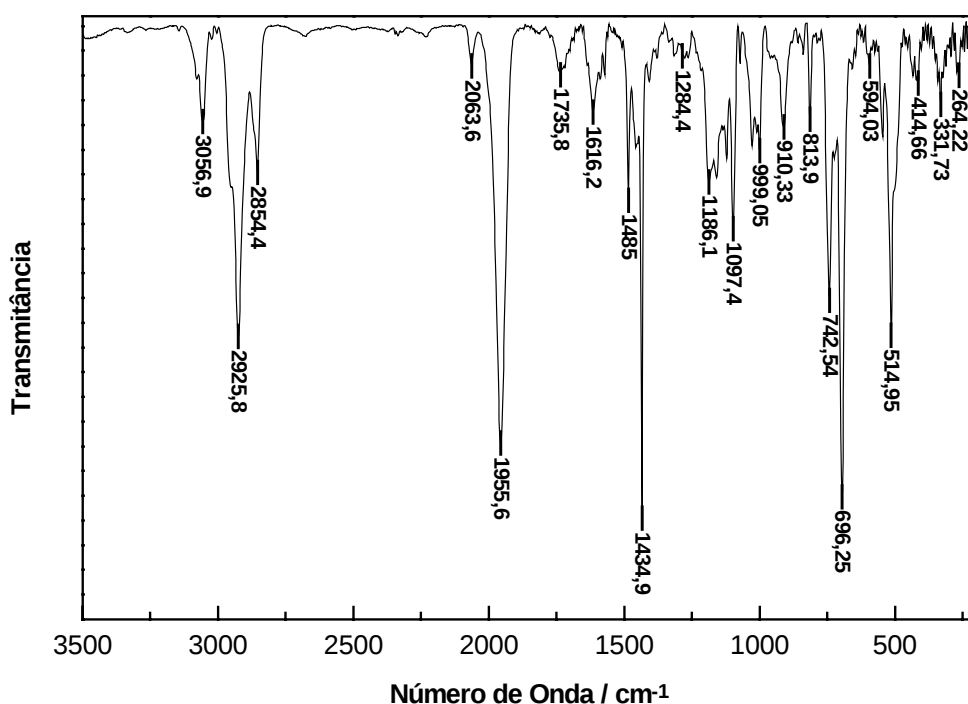


Figura 28 : Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], (sólido vermelho), após 4 horas em solução de CH₂Cl₂, em pastilha de CsI.

É interessante mencionar que descartou-se a possibilidade da formação do isômero *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂] (onde os cloretos e os carbonilos estão em posição *cis*), obtido pela isomerização do *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂] (Figura 26), pois este apresenta duas bandas do $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ em 2001 e 2009 cm⁻¹(^{37, 40}). A atribuição da única banda do $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ em 1955 cm⁻¹ ao isômero *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], foi baseada devido à presença dos ligantes carbonilos em posição *trans*.

O sólido obtido da reação do aquacomplexo com CO, também foi analisado por infravermelho (Figura 29) após aproximadamente um mês depois de sintetizado. A coloração roxa e a mistura das bandas do $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$ em 2079, 2006 e 1963 cm⁻¹, indicaram a presença de mistura das duas bandas observadas no espectro do sólido azul (2079, 2006 cm⁻¹) mais a banda (1963 cm⁻¹), encontrada no espectro do sólido vermelho.

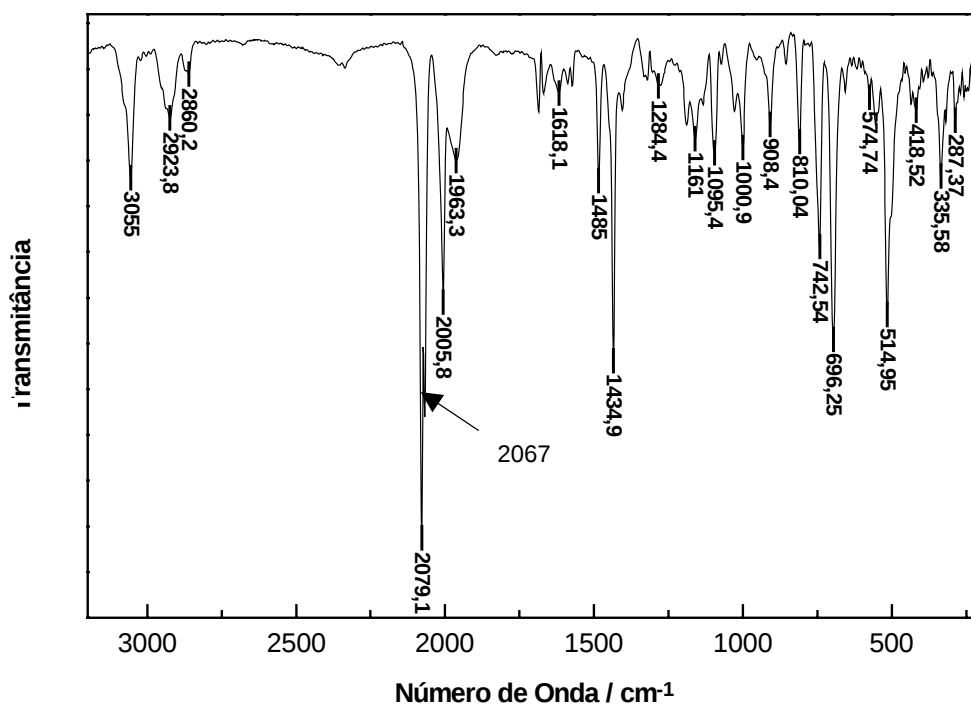


Figura 29: Espectro de absorção na região do infravermelho da mistura de complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], após aproximadamente um mês em estado sólido (sólido roxo), em pastilha de CsI.

Na Tabela XVI encontram-se atribuições das bandas $\nu_{(\text{C}\equiv\text{O})}$ dos complexos obtidos na reação do aquacomplexo com CO.

Tabela XVI: Tentativas de atribuição do $\nu_{(\text{C}\equiv\text{O})}$ dos complexos formados a partir da reação do aquacomplexo sob atmosfera de CO.

Complexo	$\nu_{(\text{C}\equiv\text{O})}$ (cm ⁻¹)	$\nu_{(\text{C}\equiv\text{O})}$ (cm ⁻¹) (referência)	Coloração
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(CO)]	2003	-	vermelha
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(CO) ₂]	2079	2077 ^(37, 40) 2024	amarela esverdeada
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(CO) ₂] ⁽ⁱ⁾	1955 2063		vermelha
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(CO) ₂] ⁽ⁱⁱ⁾		2001 e 2009 ^(37, 40)	
[Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₂ (CO)]		1972	amarela

⁽ⁱ⁾ *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], onde os cloretos e os carbonilos estão em posição *cis* e *trans*, respectivamente.

⁽ⁱⁱ⁾ *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], onde os cloretos e os carbonilos estão em posição *cis*.

No espectro de absorção na região do visível da solução azul escura (Figura 30), foram observadas quatro bandas ($\lambda = 338, 424, 536$ e 598 nm). O aparecimento de mais do que três bandas foi atribuído à presença do complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], além do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)].

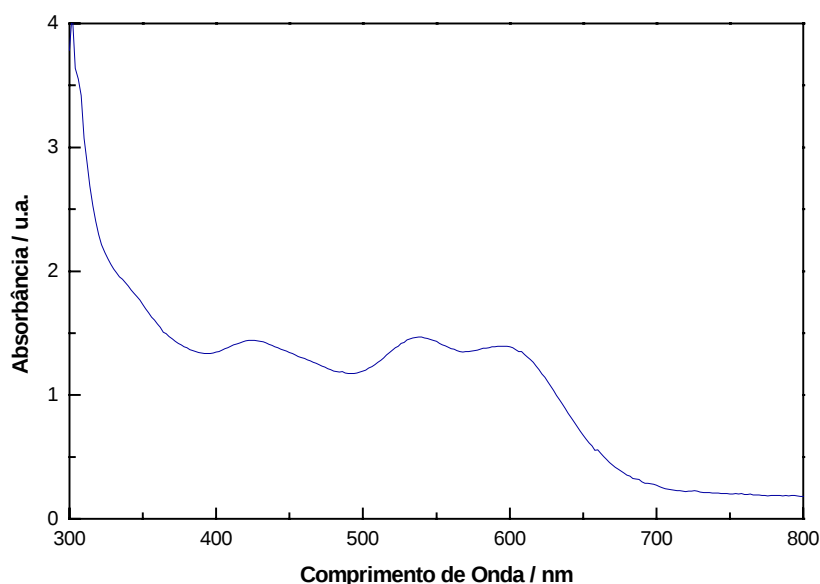


Figura 30: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível da mistura dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂] em solução de 1×10^{-3} mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂.

Inicialmente as bandas em 338, 424 e 534 nm foram atribuídas à TCLM dos ligantes dppb, CO e Cl⁻ para o Ru(III) do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)], respectivamente, em analogia a série *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)], obtida neste trabalho. As bandas atribuídas ao complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], TCML, devem estar sobrepostas às do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)], em comparação ao complexo *trans*-[RuCl₂(PPh₃)₂(CO)₂] ($\lambda = 309, 425$ e 560 nm) estudado em nosso laboratório⁽⁸⁹⁾. Este tipo de transição (TCML) ocorre em complexos formados por ligantes insaturados com orbitais π^* vazios, e com metais em baixo estado de oxidação, como é o caso dos ligantes CO, dppb e o metal Ru(II), respectivamente. Ainda neste espectro, a banda em 598 nm foi atribuída à mistura dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], devido à coloração azul escura, e não a uma transição específica.

A formação espontânea do complexo vermelho foi acompanhada por absorção no espectro eletrônico. Como pode ser observado na Figura 31, as bandas em 534 e 598 nm tendem a desaparecer enquanto outra banda surge na região do infravermelho próximo.

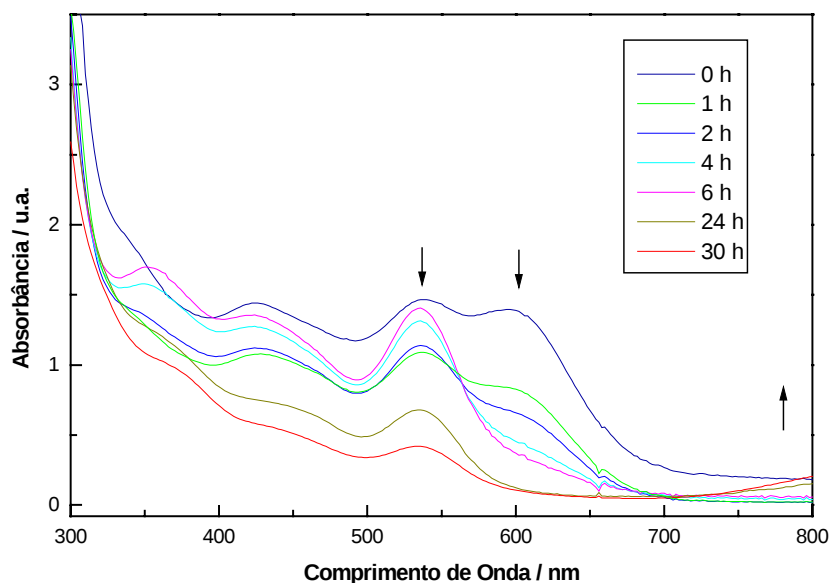


Figura 31: Espectro de absorção na região do visível e infravermelho próximo do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$ em solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

A banda de absorção na região do infravermelho próximo (Figura 32) em 885 e 1190 nm foi atribuída à transição de intervalência, levando à suposição da presença do complexo binuclear de valência mista ainda não identificado.

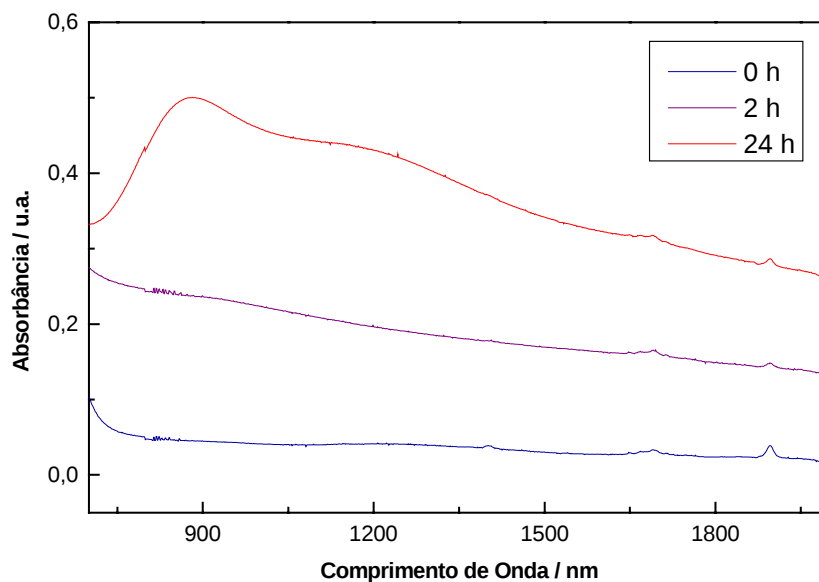


Figura 32: Espectro de absorção na região do infravermelho próximo do complexo formado a partir do $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$: $t = 0 \text{ min}$ (—), $t = 2 \text{ horas}$ (—), $t = 24 \text{ horas}$ (—); em solução de CDCl_3 .

3.2.3.1.4 Momento Magnético e RPE

A presença do íon Ru(III) no complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] foi confirmada por susceptibilidade magnética, cujo valor obtido do momento magnético foi 2,07 MB. O espectro de RPE do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] em estado sólido, apresentou três valores de tensor g em $g_1 = 2,475$, $g_2 = 2,143$ e $g_3 = 1,949$, indicando uma simetria rômbrica.

A mudança de coloração da solução azul escura para vermelha foi acompanhada por RPE, cujos espectros são apresentados na Figura 33. O espectro da solução azul escura ($t = 0$ h), apresentou os mesmos sinais do espectro em estado sólido. Após 1 hora, observou-se a diminuição destes sinais e o surgimento do sinal em torno de 2,5, como pode ser visto no espectro $t = 1$ hora. O espectro obtido após 12 horas (solução vermelha) apresentou os sinais em $g_1 = 2,496$, $g_2 = 2,599$ e $g_3 = 1,951$, que, a julgar pelo espectro de absorção na região do infravermelho-próximo, trata-se de uma espécie binuclear de valência mista, ainda por nós desconhecida.

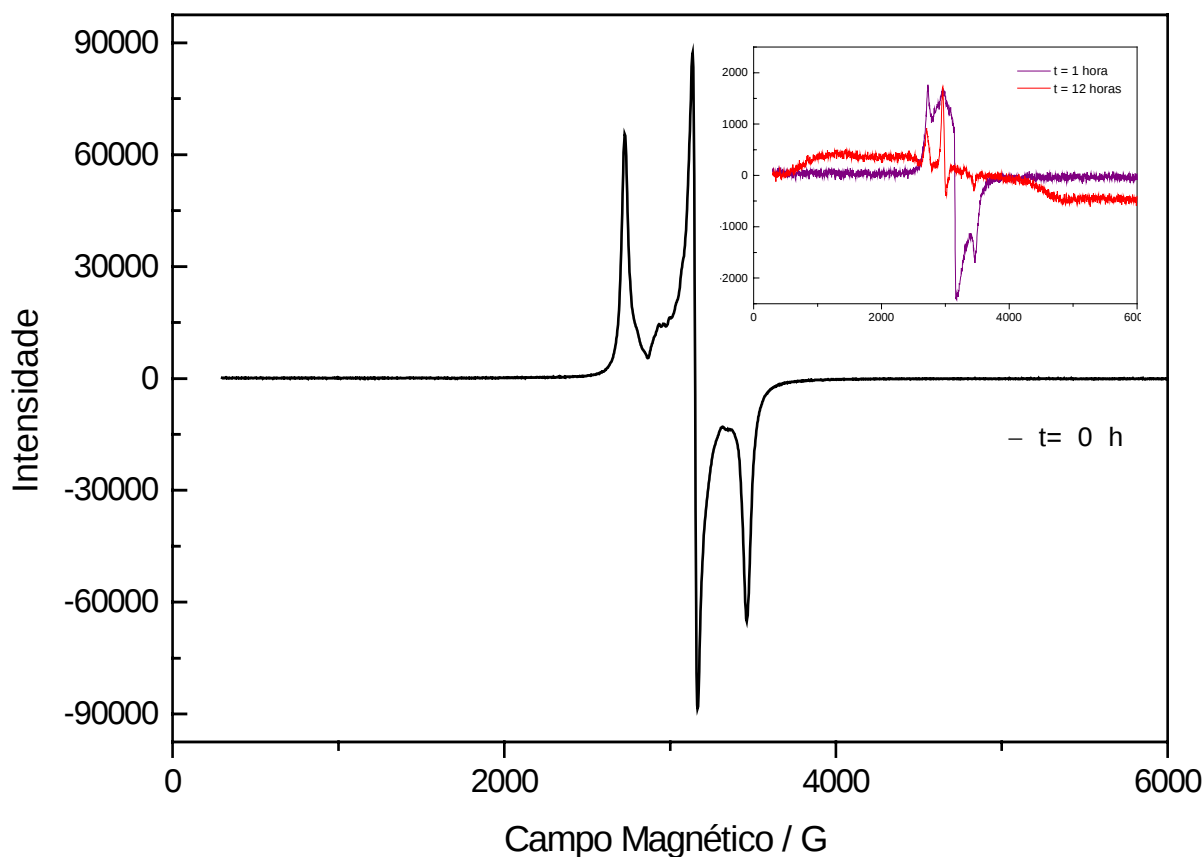


Figura 33: Espectros de RPE do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] e dos complexos formados a partir do mesmo: $t = 0$ hora (—), $t = 1$ hora (—), $t = 12$ horas (—); em solução de CH₂Cl₂, $T = 77$ K.

Ainda deste espectro, nota-se que os sinais tendem a desaparecer com o decorrer do tempo. Após 24 horas, observou-se uma mudança da coloração vermelha para amarela e o espectro de RPE da solução amarela, não apresentou mais sinais. A ausência de sinais levou a sugerir a formação de outra espécie de Ru(II), possivelmente o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{CO})]^{(37, 40)}$, discutido a seguir.

3.2.3.1.5 Espectroscopia de RMN ^{31}P

A presença do complexo contendo íon de Ru(II), na solução azul escura, foi acompanhada por medidas de RMN ^{31}P (Figuras 34 e 35). A amostra foi mantida sob atmosfera de CO, a fim de garantir a sua estabilidade. Um singlete em δ 8,74 (Figura 34), foi observado e atribuído à presença de átomos de fósforos magneticamente equivalentes, o que sugere a coordenação do Ru(II) por duas moléculas de CO em posição *trans* à bifosfina. Este resultado confirmou a formulação do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$. MacFarlane⁽⁴⁰⁾ obteve resultados semelhantes quando reagiu o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ com CO, em sólido.

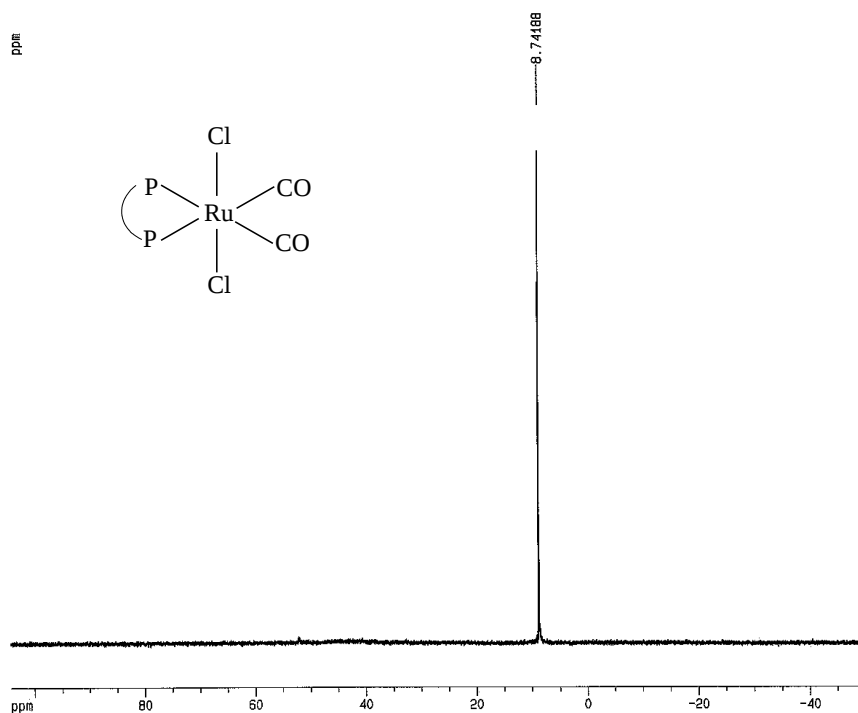


Figura 34: Espectro de RMN ^{31}P do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$, gerado a partir do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, sob atmosfera de CO, em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

O tubo de RMN, contendo a solução azul escura, foi mantido fechado sob atmosfera de Ar e após 1 hora, foi observada a mudança de coloração para vermelha. O espectro da solução vermelha mostrou um singlete em δ 11,20 (Figura 35), atribuído à presença de átomos de fósforo magneticamente equivalentes coordenados no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], onde os ligantes carbonilos estão em posição *trans*. O deslocamento químico do *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂] para campo mais baixo que o *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂] (δ 8,74), representa a menor influência *trans* do cloro em relação ao CO. Este fato está em concordância com o espectro do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂] (com os ligantes Cl⁻ e CO em posição *cis*), onde foi observado dois dubletos em δ 32,8 e δ 6,9, atribuídos ao átomo de P *trans* ao Cl e P *trans* ao CO, respectivamente⁽⁴⁰⁾. Os deslocamentos químicos observados nestes espectros podem ser atribuído ao efeito anisotrópico do CO.

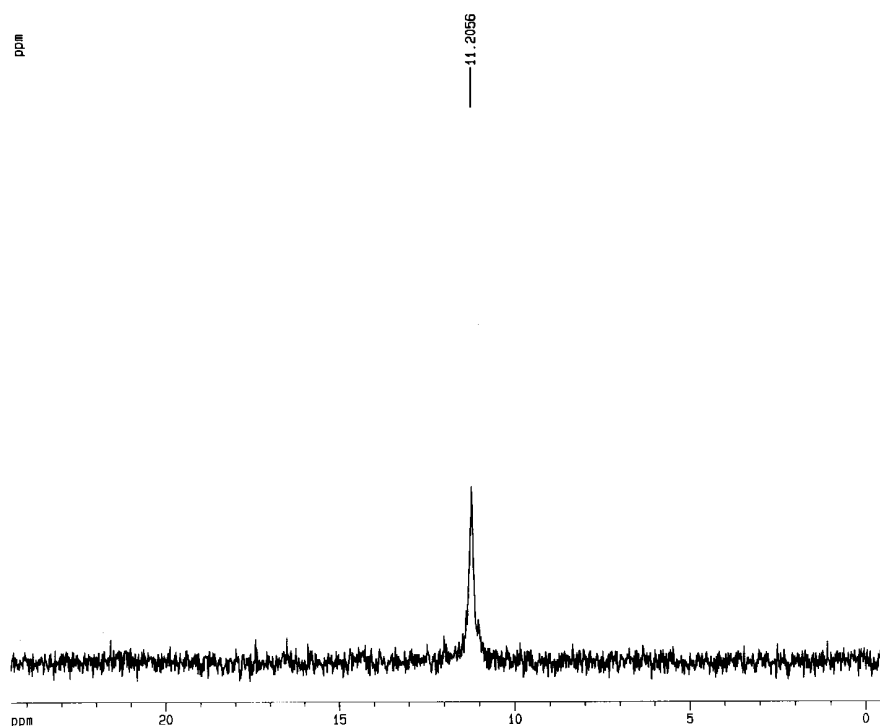


Figura 35: Espectro de RMN ³¹P do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], gerado a partir do *trans*-[RuCl₃(dppb)(CO)₂], sob atmosfera de Ar, em CH₂Cl₂/D₂O – 162 MHz.

A ausência do sinal em δ 8,74 no espectro de RMN ³¹P da solução vermelha, indica o desaparecimento do complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂], também observado no espectro de infravermelho (Figura 29). Após 24 horas, o espectro de RMN ³¹P da solução amarela formada, resultou num conjunto de sinais mal definidos (morro) em torno de δ 50,

δ 45 e δ 35, os quais podem ser sugeridos à formação do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{CO})]$, em comparação com a literatura ($\delta_{\text{A,B}} = 53,4$ (d), $\delta_{\text{C}} = 46,6$ (d); $\delta_{\text{D}} = 34,7$ (d))^(37, 40).

Assim, a análise dos resultados de caracterização dos produtos da síntese do aquacomplexo com CO, levaram a proposição da formação dos complexos mononucleares, *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$, *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$, e do complexo binuclear de valência mista, ainda não formulado, como também do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{CO})]$, conforme ilustrado na Figura 36.

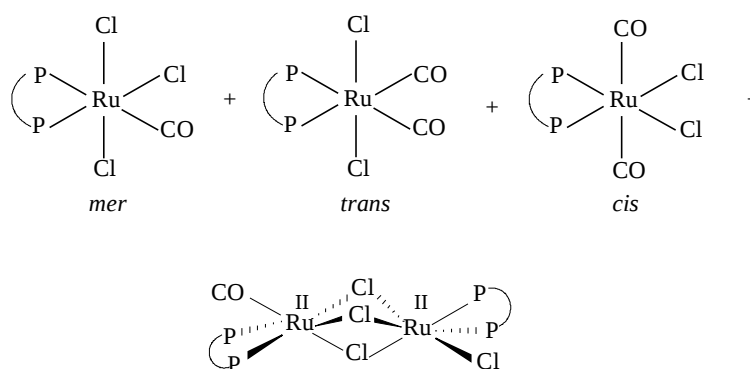


Figura 36: Possíveis compostos carbonilos presentes na solução do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ em CH_2Cl_2 .

3.2.3.2 Reatividade do Aquacomplexo com NO

Os complexos metálicos com óxido nítrico ou nitrosilos complexos, têm recebido atenção especial⁽⁹⁰⁻⁹¹⁾ devido à sua reatividade⁽⁹²⁾, com aplicações em química ambiental⁽⁹³⁾, catálise homogênea⁽⁹³⁻⁹⁴⁾ e bioinorgânica⁽⁹¹⁾. A descoberta de que o NO desempenha importantes funções biológicas, fez com que a química desta molécula recebesse destaque em 1992⁽⁹⁵⁾ e em 1998, fosse motivo de prêmio Nobel em Fisiologia e Medicina.

A propriedade do NO como um doador de três elétrons, faz com que este ligante forme ligações fortes com centros metálicos. Na coordenação do NO com íon metálico (M-NO), pode ocorrer uma transferência interna de elétrons entre o metal e a molécula de NO. Deste modo, a coordenação do NO na forma positiva (NO^+) envolve a doação de três elétrons do NO para o metal. A coordenação do NO na forma negativa (NO^-) envolve a doação de um elétron do NO para o centro metálico⁽⁹⁶⁾, dependendo do caráter do metal e dos ligantes a ele coordenados. Como consequência, a forma da ligação do ligante NO pode ser linear (NO^+) ou angular (NO^-). A distinção entre as duas geometrias do NO são objeto de estudos

cristalográficos e espectroscópicos⁽⁹⁴⁾. Existem evidências de que a presença de ligantes volumosos coordenados aos nitrosilos complexos, governa a geometria intramolecular destas espécies⁽⁹⁷⁾. Essa abordagem abriu novas perspectivas para a coordenação de ligantes bifosfínicos aos nitrosilos complexos, do tipo $[M(NO)_2(P)_2]^+$ ($M = Fe, Ru, Rh^+, Ir^+$; $P = PPh_3$)^(94,98), $[Ru(NO)(P-P)_2]^+$ ($P-P = dppp$)⁽⁹⁹⁾, e *fac* e *mer*- $[RuCl_3(NO)(P-P)]^+$ ($P-P = dppe, dppp$)⁽¹⁰⁰⁾, cujos detalhes das estruturas geométricas informam sobre a estrutura eletrônica dos complexos e a capacidade do NO coordenado em atuar como um ácido de Lewis (NO^+) ou uma base de Lewis (NO^-)⁽⁹⁴⁾.

Dentre os complexos nitrosilos, o rutênio tem sido o principal metal empregado. A continuação da investigação da reatividade química do nitrosilo, contendo a unidade “ $Ru(P-P)(NO)$ ”⁽¹⁰⁰⁻¹⁰¹⁾, foi a principal motivação nesta etapa deste trabalho.

3.2.3.2.1 Síntese

O complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)(NO)]^{(51)}$ foi obtido pela redução do complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)H_2O]$, dissolvido em CH_2Cl_2 , na presença de NO, conforme descrito no Capítulo II, item 2.4.2.3. A conversão do aquacomplexo para o produto *mer*- $[RuCl_3(dppb)(NO)]$, foi facilmente identificada pela mudança de coloração da solução vermelha intensa para amarela esverdeada. É interessante ressaltar que o complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)(NO)]$ também foi obtido a partir da reação do *mer*- $[RuCl_3(dppb)(DMSO)]$ com NO.

3.2.3.2.2 Difração de Raios-X

A recristalização do complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)(NO)]$, originou cristais amarelos (co-cristalizados com o *cis*- $[RuCl_2(dppb)_2]^{(51)}$), analisados por difração de raios-X. A estrutura cristalográfica e os dados cristalográficos refinados deste composto podem ser vistos na Figura 37 e na Tabela XVII.

Tabela XVII: Dados cristalográficos, parâmetros de raios-X e resultados do refinamento da estrutura do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)]⁽⁵¹⁾.

Fórmula	C ₂₈ H ₂₈ Cl ₃ N O P ₂ Ru
Peso Molecular	662,98
Cor	amarelo
Temperatura	293(2) K
Radiação, μ (MoK α)	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo Espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Dimensão da célula unitária	a = 15,323(2) Å
	b = 9,690(1) Å
	c = 19,083(2) Å
	β = 94,223(7) ^o
Volume da célula	2818,8(5) Å ³
Célula unitária, Z	4
Geometria de Difração	$\omega/2\theta$
Dimensões do cristal	0,10 x 0,10 x 0,05 mm ³
limites de θ para col. de dados	2,13 a 24,64 ^o
Razão de h, k, l	0 ≤ h ≤ 18, 0 ≤ k ≤ 21, -1 ≤ l ≤ 33
Reflexões coletadas	5723
Reflexões Independentes	2168 (R_{int} = 0,051) [$I < 2\sigma(I)$]
Refinamento	R1 = 0,0501, wR2 = 0,0481
Max, min residual, ρ	0,51 e -0,21 e. Å ⁻³

A molécula NO é praticamente coordenada de forma linear ao átomo de rutênio no complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] ($\angle$ Ru-N-O = 157(1)^o) e os comprimentos de ligação Ru-Cl, Ru-N e Ru-P estão de acordo com complexos análogos, *fac*-[RuCl₃(dppm)(NO)] e *cis*-[RuCl₂(dppm)], como pode ser visto na Tabela XVIII.

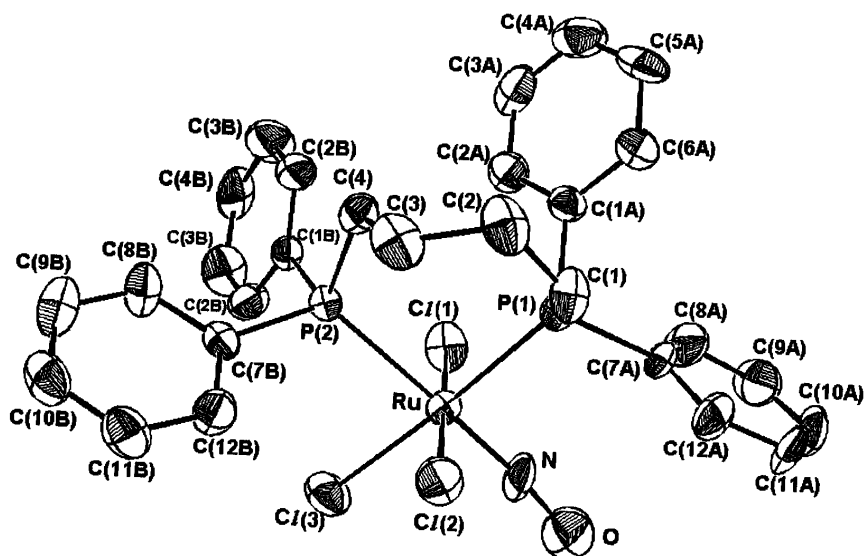


Figura 37: Estrutura cristalográfica do complexo bifosfínico *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)]⁽⁵¹⁾.

Tabela XVIII: Algumas distâncias de ligações (Å) selecionadas dos dados cristalográfico do complexos *fac*-[RuCl₃(dppm)(NO)], *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] e *cis*-[RuCl₂(dppm)]^(51, 100, 102).

<i>fac</i> -[RuCl ₃ NO(dppm)]			<i>mer</i> -[RuCl ₃ NO(dppb)]			<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)]		
Ru(2)	Cl(1B)	2.439(3)	Ru	Cl(1)	2.383(2)	Ru(1)	Cl(1A)	2.437(3)
Ru(2)	Cl(2B)	2.430(3)	Ru	Cl(2)	2.374(3)			
Ru(2)	Cl(3B)	2.345(3)	Ru	Cl(3)	2.395(2)			
Ru(2)	N	1.716(8)	Ru	N	1.748(8)			
Ru(2)	P(1B)	2.338(3)	Ru	P(1)	2.412(2)	Ru(1)	P(1A)	2.342(3)
Ru(2)	P(2B)	2.336(3)	Ru	P(2)	2.498(3)	Ru(1)	P(2A)	2.312(3)
N	O	1.14(1)	N	O	1.18(2)			
			N	O'	1.15(2)			
			O	O'	0.86(2)			
P(1B)	C	1.84(1)	P(1)	C(1)	1.825(9)	P(1A)	C'	1.85(1)
P(2B)	C	1.84(1)	P(2)	C(4)	1.826(9)	P(2A)	C'	1.84(1)
P(1B)	C(1B)	1.78(1)	P(1)	C(1A)	1.82(1)	P(1A)	C(13A)	1.81(1)
P(1B)	C(7B)	1.80(1)	P(1)	C(7A)	1.814(9)	P(1A)	C(19A)	1.76(1)
P(2B)	C(13B)	1.800(9)	P(2)	C(1B)	1.825(9)	P(2A)	C(1A)	1.83(1)
P(2B)	C(19B)	1.808(9)	P(2)	C(7B)	1.831(9)	P(2A)	C(7A)	1.81(1)
			C(1)	C(2)	1.52(2)			
			C(3)	C(4)	1.55(1)			

É interessante ressaltar que a distância Ru-P(2) (2,498(3) Å) no *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)], o qual possui o grupo NO em posição *trans*, é maior do que a distância Ru-P(1) (2,412(2) Å), onde o cloreto está em *trans*. O efeito *trans* fortalecimento do grupo NO não foi observado para o *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] (NO em posição *trans* ao P), da mesma forma que no complexo [RuCl₃(dppp)(NO)]⁽¹⁰⁰⁾. Isto pode ser explicado considerando que provavelmente o grupo NO não apresenta ligação forte quando está em *trans* a um grupo doador fraco, tal como o fósforo⁽¹⁰³⁾. A flexibilidade do grupo NO na ligação Ru-N na molécula [RuCl₃(dppp)(NO)], pode ser explicada pelo alto parâmetro térmico do átomo de oxigênio nesta classe de complexo (Tabela XIX)⁽¹⁰⁰⁾.

Tabela XIX: Comparação entre as distâncias da ligação (Å) Ru-Cl *trans* ao NO em complexos de rutênio.

Complexo	Ru-Cl	Ru-NO	N-O	Ref.
[RuCl(py) ₄ (NO)] ²⁺	2,315(3)	1.766(8)	1.123(1)	97a
[RuCl ₅ (NO)] ²⁻	2.357(1)	1.738(2)	1.131(3)	97b
[RuCl ₃ (PMePh ₂) ₂ (NO)]	2.357(2)	1.744(6)	1.132(6)	97c
[RuCl ₃ (PPh ₃) ₂ (NO)]	2.353(2)	1.737(7)	1.142(8)	98
[RuCl ₃ (AsPh ₃) ₂ (NO)]	2.346(2)	1.729(7)	1.151(9)	102
[RuCl ₃ (dppm)(NO)]	2.345(3)	1.716(8)	1.14(1)	(i)
[RuCl ₃ (dppb)(NO)]	2.384(2)	1.748(8)	1.15(2)	(i)

⁽ⁱ⁾ Resultado obtido neste trabalho, referência 51.

O comprimento da ligação do NO no complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] (1,15(2) Å), bem como para o complexo *fac*-[RuCl₃(dppm)(NO)]⁽¹⁰⁰⁾, (1,14 Å), é muito próximo do grupo N-O⁺ livre (1,06 Å)⁽¹⁰⁴⁾, sugerindo que a retrodoação na ligação entre os átomos de rutênio e nitrogênio é muito fraca.

O ângulo da ligação Ru-N-O no complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] (≈160 °) (Tabela XX) é menor do que o ângulo encontrado para o mesmo isômero com o ligante dppp (172,0(6) °)⁽¹⁰⁵⁾.

Tabela XX: Ângulos de ligação ($^{\circ}$) selecionados para os complexos *fac*-[RuCl₃(dppm)(NO)], *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] e *cis*-[RuCl₂(dppm)]^(51, 100, 102).

<i>fac</i> -[RuCl ₃ NO(dppm)]				<i>mer</i> -[RuCl ₃ NO(dppb)]				<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppm)]			
Cl(1B)	Ru(2)	Cl(2B)	91.27(9)	Cl(1)	Ru	Cl(2)	177.8(1)	Cl(1A)	Ru(1)	Cl(1A)	85.5(1)
Cl(1B)	Ru(2)	Cl(3B)	91.07(9)	Cl(1)	Ru	Cl(3)	90.25(9)				
Cl(2B)	Ru(2)	Cl(3B)	91.20(9)	Cl(2)	Ru	Cl(3)	88.14(9)				
Cl(1B)	Ru(2)	N	91.4(3)	Cl(1)	Ru	N	86.6(3)				
Cl(2B)	Ru(2)	N	92.2(3)	Cl(2)	Ru	N	92.0(4)				
Cl(3B)	Ru(2)	N	175.8(3)	Cl(3)	Ru	N	93.2(3)				
Cl(1B)	Ru(2)	P(1B)	169.5(1)	Cl(1)	Ru	P(1)	92.53(9)	Cl(1A)	Ru(1)	P(1A)	92.6(1)
Cl(1B)	Ru(2)	P(2B)	97.71(9)	Cl(1)	Ru	P(2)	89.92(9)	Cl(1A)	Ru(1)	P(2A)	163.1(1)
Cl(2B)	Ru(2)	P(1B)	98.39(9)	Cl(2)	Ru	P(1)	89.19(9)	Cl(1A)	Ru(1)	P(1A)	92.4(1)
Cl(2B)	Ru(2)	P(2B)	169.8(1)	Cl(2)	Ru	P(2)	91.4(1)	Cl(1A)	Ru(1)	P(2A)	88.4(1)
Cl(3B)	Ru(2)	P(1B)	84.70(9)	Cl(3)	Ru	P(1)	175.1(1)				
Cl(3B)	Ru(2)	P(2B)	83.73(9)	Cl(3)	Ru	P(2)	84.4(1)				
								P(1A)	Ru(1)	P(1A)	173.2(1)
P(1B)	Ru(2)	P(2B)	72.34(9)	P(1)	Ru	P(2)	91.61(9)	P(1A)	Ru(1)	P(2A)	72.0(1)
								P(2A)	Ru(1)	P(2A)	101.6(1)
								P(1A)	Ru(1)	P(2A)	103.6(1)
P(1B)	Ru(2)	N	92.3(3)	P(1)	Ru	N	91.0(3)				
P(2B)	Ru(2)	N	92.5(3)	P(2)	Ru	N	175.7(3)				
Ru(2)	N	O	176.8(8)	Ru	N	O	157.1(1)				
				Ru	N	O'	160.1(1)				
				O	N	O'	43.1(1)				
Ru(2)	P(1B)	C	94.7(3)	Ru	P(1)	C(1)	114.9(3)	Ru(1)	P(1A)	C'	95.4(3)
Ru(2)	P(1B)	C(1B)	111.2(3)	Ru	P(1)	C(1A)	122.8(3)	Ru(1)	P(1A)	C(13A)	122.9(4)
Ru(2)	P(1B)	C(7B)	122.1(3)	Ru	P(1)	C(7A)	107.8(3)	Ru(1)	P(1A)	C(19A)	122.7(4)
Ru(2)	P(2B)	C	94.6(3)	Ru	P(2)	C(4)	114.3(3)	Ru(1)	P(2A)	C'	96.5(4)
Ru(2)	P(2B)	C(13B)	113.5(3)	Ru	P(2)	C(1B)	111.4(3)	Ru(1)	P(2A)	C(1A)	122.3(4)
Ru(2)	P(2B)	C(19B)	121.6(3)	Ru	P(2)	C(7B)	120.7(3)	Ru(1)	P(2A)	C(7A)	127.0(4)

Esta diferença pode ser atribuída à maior repulsão encontrada entre o orbital molecular do ligante NO com os anéis fenílicos (ligados ao átomo de P(2)) do ligante dppb, quando comparada com o complexo *mer*-[RuCl₃(dppp)(NO)]. A cadeia entre os átomos de fósforo P(1) e P(2) no ligante dppb, faz com que o orbital do fósforo P(2) seja facilmente orientado ao orbital do NO. Consequentemente ocorrerá uma forte repulsão entre estes orbitais, tornando o ângulo Ru-N-O menor. O comprimento da cadeia entre os dois átomos de fósforo das bifosfinas, também reflete no ângulo P(1)-Ru-N, de modo que ângulos maiores foram encontrados para cadeias mais longas. Para o ligante com cadeia butílica, dppb, o ângulo é 175,7(3) $^{\circ}$ e para o ligante com cadeia propílica, dppp, o ângulo é 169,8(2) $^{\circ}$.

3.2.3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-visível

A unidade $\{\text{Ru}^{\text{II}} - \text{NO}^+\}$ do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ foi facilmente identificada pela banda intensa do estiramento do NO em 1869 cm^{-1} , $\nu_{(\text{NO})}$, no espectro de infravermelho (Figura 38). Este valor está de acordo com a série análoga de complexos do tipo *fac*- e *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})(\text{NO})]$ (P-P= dpmm, dppe, dppp e dppen), sintetizados em nosso laboratório ⁽¹⁰⁰⁻¹⁰¹⁾ a partir do $[\text{RuCl}_3(\text{NO})]^{(100)}$. As demais bandas encontradas foram as mesmas discutidas no item 3.1.5.

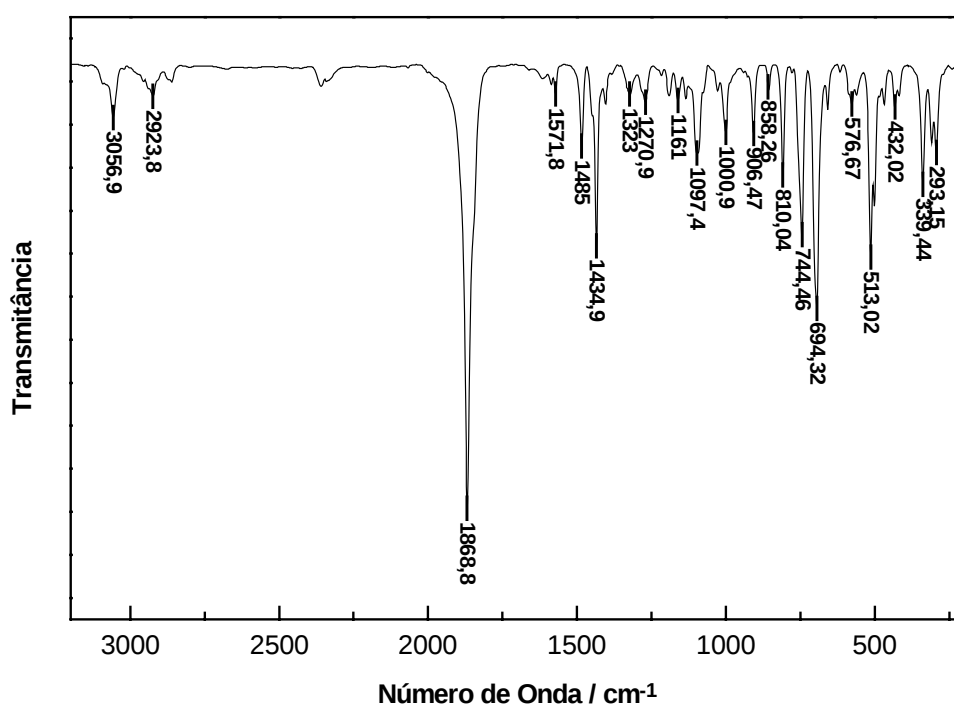


Figura 38: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ em pastilha de CsI.

No espectro de UV/visível para o complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ (Figura 39), foram observadas cinco bandas de transição, sendo as duas primeiras (234 e 252 nm) atribuídas à transição interna do ligante ($\pi \rightarrow \pi^*$). A banda em 332 nm ($\epsilon = 1,42 \times 10^4$) foi atribuída às transições de transferência de carga metal - ligante (TCML), devido à transição de elétrons do orbital do metal ($\text{Ru}(\text{II})$) para o orbital híbrido $3p\sigma^*d\pi$ (com maior porcentagem de σ^*) do ligante dppb ($d\pi(\text{Ru}(\text{II})) \rightarrow 3p\sigma^*d\pi(\text{dppb})$). Baseado no estudo realizado para o complexo $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{py})_4(\text{NO})]^{2+}$ ⁽¹⁰⁶⁾, a banda em 424 nm foi atribuída à transição d-d, sobreposta à absorção de TCML $d\pi(\text{Ru}(\text{II})) \rightarrow \pi^*(\text{NO})$, visto que o valor da intensidade desta banda é da ordem de $10^2\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. A banda larga em torno de 568 nm foi atribuída à

transição do ligante $P \rightarrow \pi^*(NO)$, em comparação com o espectro do complexo $[Ru(NH_3)_4(NO)(pyz)]^{3+}$ ⁽¹⁰⁷⁾ (584 nm ($\epsilon = 430$); $pyz \rightarrow \pi^*(NO)$). A nossa atribuição da transição $Cl^- \rightarrow NO^+$, deve-se ao fato do cloreto, além de ser melhor doador do que a fosfina, encontra-se em posição *cis* ao centro metálico, o que facilita o processo de doação eletrônica.

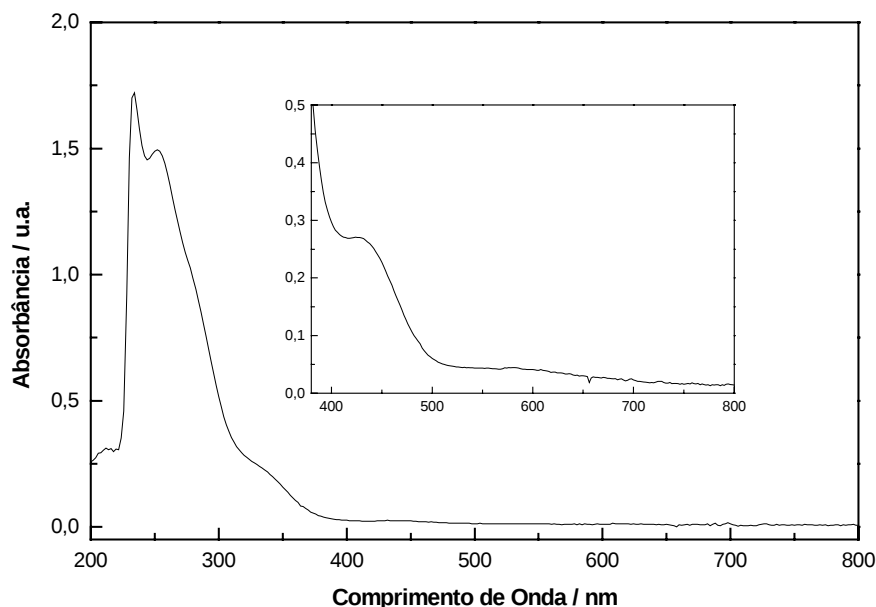


Figura 39: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)(NO)]$ em solução de 1×10^{-3} M e 1×10^{-4} mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂.

3.2.3.2.4 Espectroscopia de RPE e RMN ³¹P

A espectroscopia de RPE também mostrou-se bastante útil para a caracterização do complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)(NO)]$, pois a ausência de sinal no espectro deste composto, confirmou que a espécie $\{Ru-NO^+\}$ é diamagnética, mantendo a estrutura da ligação Ru-NO linear.

O espectro de RMN ³¹P do *mer*- $[RuCl_3(dppb)(NO)]$ (Figura 40) apresentou um duplo dubleto com $\delta P_A = 13,35$ e $\delta P_X = 10,33$, com constante de acoplamento da ordem de $^2J(P_{AX}) = 36,6$ Hz.

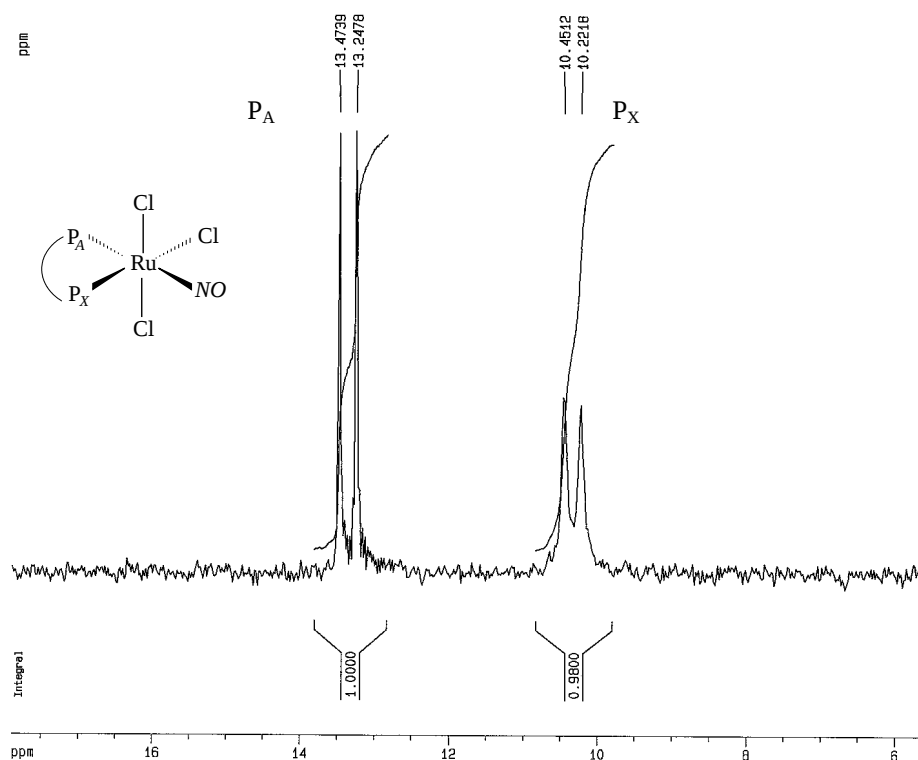


Figura 40: Espectro de RMN ^{31}P do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] em CH₂Cl₂/D₂O – 162 MHz.

Este resultado indica que as vizinhanças dos átomos de fósforo não são idênticas, inclusive em solução, confirmando a estrutura cristalográfica obtida, onde os cloretos estão em posição *trans* e *cis* ou seja, o isômero possui geometria meridional.

O dubleto em δ 13,35 ppm foi atribuído ao átomo de fósforo P_A, pois este está em posição *trans* ao NO, forte receptor π , o que faz com que este aumente a desproteção do P_A. O átomo de fósforo P_X, localizado em campo mais alto (δ 10,33), está em posição *trans* ao cloreto, doador π e σ , o que faz com que este blinde melhor o P_X.

Resultados análogos foram observados para o isômero *mer*-[RuCl₃(P-P)(NO)] (P-P= dppp) da série de complexos *fac* e *mer*-[RuCl₃(P-P)(NO)]⁽¹⁰⁰⁻¹⁰¹⁾, cujos valores de deslocamentos químicos estão resumidos na Tabela XXI.

Tabela XXI: Deslocamentos químicos dos átomos de fósforos dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})(\text{NO})]$.

Complexo	δ (ppm)
<i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppm})(\text{NO})]$ ⁽ⁱ⁾	-16,5 (s)
<i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppe})(\text{NO})]$ ⁽ⁱ⁾	46,7 (s)
<i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppp})(\text{NO})]$ ⁽ⁱ⁾	14,2 (s)
<i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppp})(\text{NO})]$ ⁽ⁱ⁾	0,3 e 10,2 (dd)
<i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppen})(\text{NO})]$ ⁽ⁱ⁾	54,1 (s)
<i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ ⁽ⁱⁱ⁾	10,33 e 13,35 (dd)

⁽ⁱ⁾ Referência 100 e 101.⁽ⁱⁱ⁾ Resultados obtidos neste trabalho⁽⁵¹⁾.

Comparando-se os deslocamentos químicos dos átomos de fósforo dos isômeros *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppp})(\text{NO})]$ e *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppp})(\text{NO})]$ ⁽¹⁰¹⁾, observa-se que os deslocamentos químicos dos fósforos do complexo em estudo, *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$, resultaram em campo mais baixo em relação aos fósforos do isômero *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppp})(\text{NO})]$. Esta diferença pode ser atribuída à desproteção dos átomos de fósforo, causada pelo aumento do número de membros da cadeia bifosfínica, ou seja, um anel de 6 membros para um anel de 7 membros. Este efeito, no caso de fósforos é atribuído principalmente a fenômeno estérico⁽¹⁰⁸⁾.

Os resultados de RMN ^{31}P permitiram a verificação de um importante processo de isomerização do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ para o *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$, da mesma forma observada por Pereira⁽¹⁰⁰⁾ para o isômero *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppp})(\text{NO})]$.

Como ilustrado na Figura 40, o espectro de RMN ^{31}P para o complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ em uma solução de CH_2Cl_2 recentemente preparada, apresentou dois dubletos. Após 20 horas, observou-se o aparecimento de apenas um singlete em δ 22,85, característico do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ (Figura 41). O espectro manteve o mesmo perfil após 48 horas da preparação da solução.

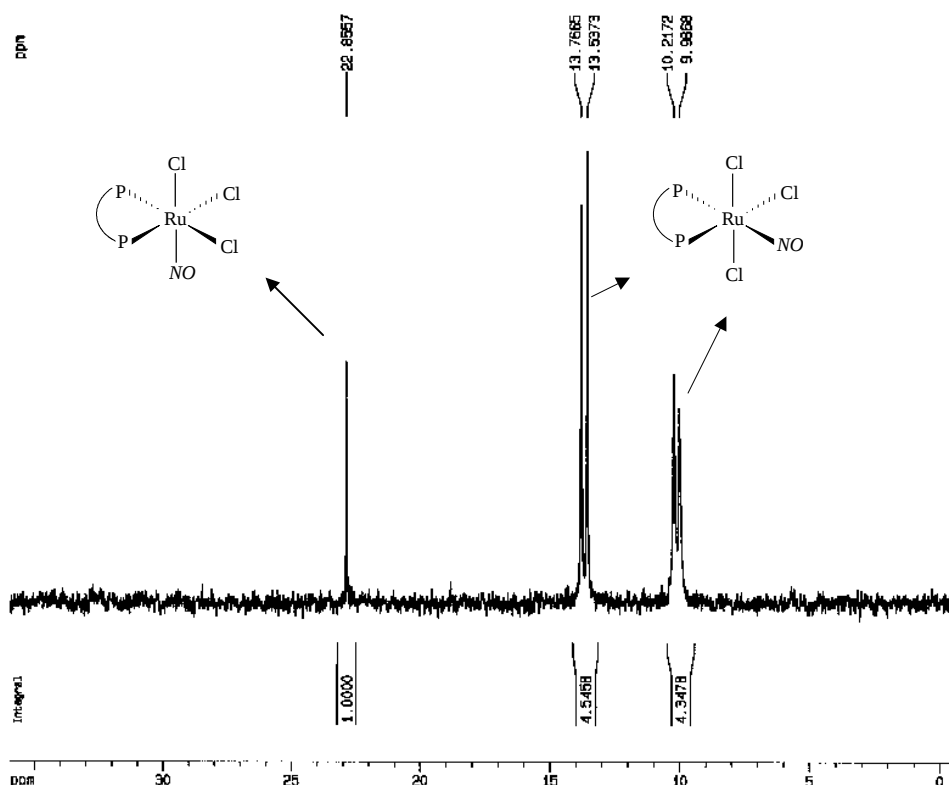


Figura 41: Espectro de RMN ^{31}P do processo de isomerização entre os complexos *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ e *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

O fato do isômero *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ não ser totalmente isomerizado para *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ da mesma forma que o *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppp})(\text{NO})]$ ⁽¹⁰⁰⁾, pode ser atribuído ao tamanho maior da cadeia entre os átomos de fósforo no ligante dppb, em relação ao dppp, o que faz com que os dois isômeros mantenham-se estáveis em solução.

3.3 Reatividade do Aquacomplexo com Ligantes N-heterocíclicos (L-L)

3.3.1 Reatividade do Aquacomplexo com L-L (L-L= 2,2'-bipy e fen)

3.3.1.1 Síntese

O complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, quando dissolvido em CH_2Cl_2 e em presença de ligantes bidentados (L-L= 2,2'-bipy, fen), produz o complexo mononuclear de Ru(III) de fórmula geral *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]^+$, onde além do ligante aquo, um dos íons cloretos é labilizado. A coloração castanha avermelhada destes compostos é indicativa de que o produto não manteve a unidade “Ru(III)Cl₃(P-P)”. Conforme mencionado no item 2.4.3.1,

houve necessidade de refluxo por 12 horas, a fim de evitar a formação de possíveis isômeros, para a unidade $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]^+$.

3.3.1.2 Momento Magnético, RPE e Condutividade

Os valores de momentos magnéticos obtidos das medidas de susceptibilidades magnéticas (Tabela XXII), e a presença de sinais no espectro de RPE (Figura 42), confirmaram a presença de íons Ru(III) nos complexos $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]^+$ ($\text{L-L} = 2,2'$ -bipy, fen).

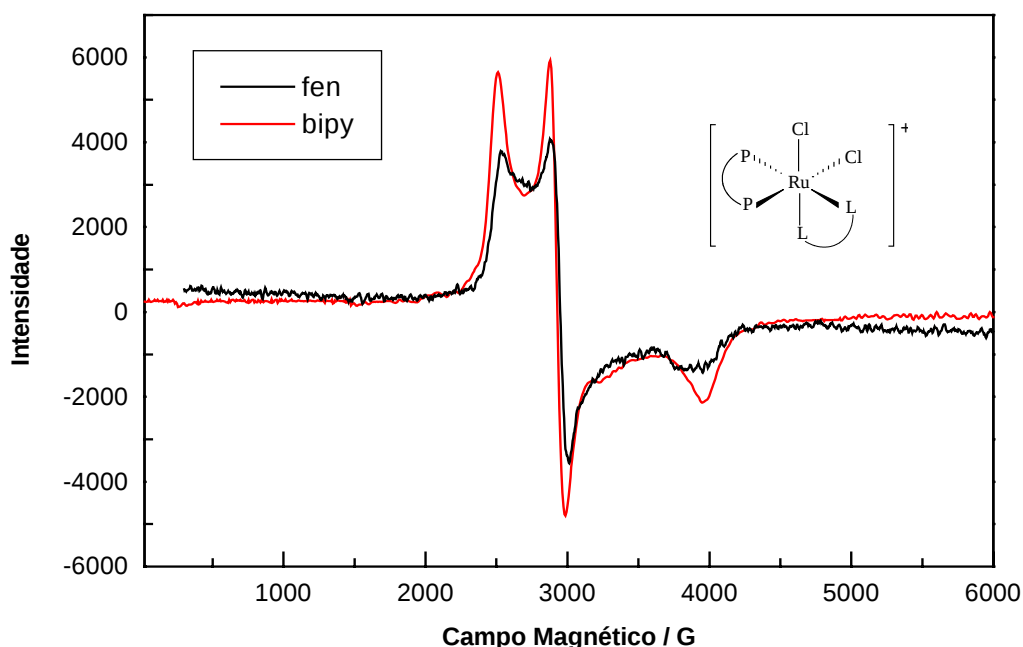


Figura 42: Espectro de RPE dos complexos $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]^+$ (—) e $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]^+$ (—), em solução de CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$.

Apesar dos valores de μ_{ef} encontrados para os complexos paramagnéticos $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]^+$ (Tabela XXII), serem mais altos do que os valores obtidos para os complexos de Ru(III) bipyridínicos, $[\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bipy})_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{IO}_4, \text{PF}_6$) (1,92 e 1,89 MB), respectivamente⁽¹⁰⁹⁾, estes são concordantes com espécies d^5 . Pode-se também atribuir este fato ao método empregado.

Os complexos iônicos $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]^+$ apresentaram valor de condutividade em torno de $30 \mu\text{S}$ em solução $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ em CH_2Cl_2 , sugerindo serem eletrólitos 1:1, uma vez que o eletrólito PTBA, no mesmo solvente, apresenta valor de condutividade de $31,2 \mu\text{S}$.

Tabela XXII: Susceptibilidades Magnéticas, valores do tensor g e condutividade dos complexos $cis-[RuCl_2(dppb)(L-L)]^+$.

Complexo	$\mu_{\text{ef}}^{(*)}$ (MB)	$g_1^{(**)}$	g_2	g_3	$g_M^{(***)}$	Λ_m (μS)
$cis-[RuCl_2(dppb)(2,2'\text{-bipy})]^+$	2,89	2,700	2,309	1,704	2,2	31,7
$cis-[RuCl_2(dppb)(\text{fen})]^+$	2,94	2,620	2,293	1,748	2,2	32,3

(*) Empregou-se o método de Evans⁽⁵⁸⁾ em $CDCl_3$

(**) Espectro em estado sólido a 77 K.

(***) g_M = média aritméticas dos valores de g ($g_1+g_2+g_3$)/3

A utilização da técnica de RPE sugeriu uma simetria rômica para os complexos $cis-[RuCl_2(dppb)(L-L)]^+$ ($L-L=2,2'\text{-bipy}$ e fen), com uma estrutura formada por dois cloretos em posição *cis*. Os três valores distintos do tensor g e a simetria estão em concordância com os obtidos para o complexo análogo monofosfínico, $[RuCl_2(PPh_3)_2(2,2'\text{-bipy})]Cl$, (2,442, 2,328, 1,805)⁽⁶³⁾.

3.3.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-Visível

A natureza iônica dos compostos $cis-[RuCl_2(dppb)(L-L)]^+$ ($L-L=2,2'\text{-bipy}$ e fen) foi confirmada pela troca do íon cloreto pelo PF_6 , caracterizada pela presença da banda de forte intensidade e aguda em torno de 843 cm^{-1} , atribuída ao $\nu_{(P-F)}$ ⁽⁷⁴⁾ (Figura 43). As demais bandas observadas nos espectros destes complexos são coincidentes com o espectro do complexo $[RuCl_3(dppb)(L)]$ ($L= N\text{-heterocíclicos}$), discutido anteriormente no item 3.2.1.4.

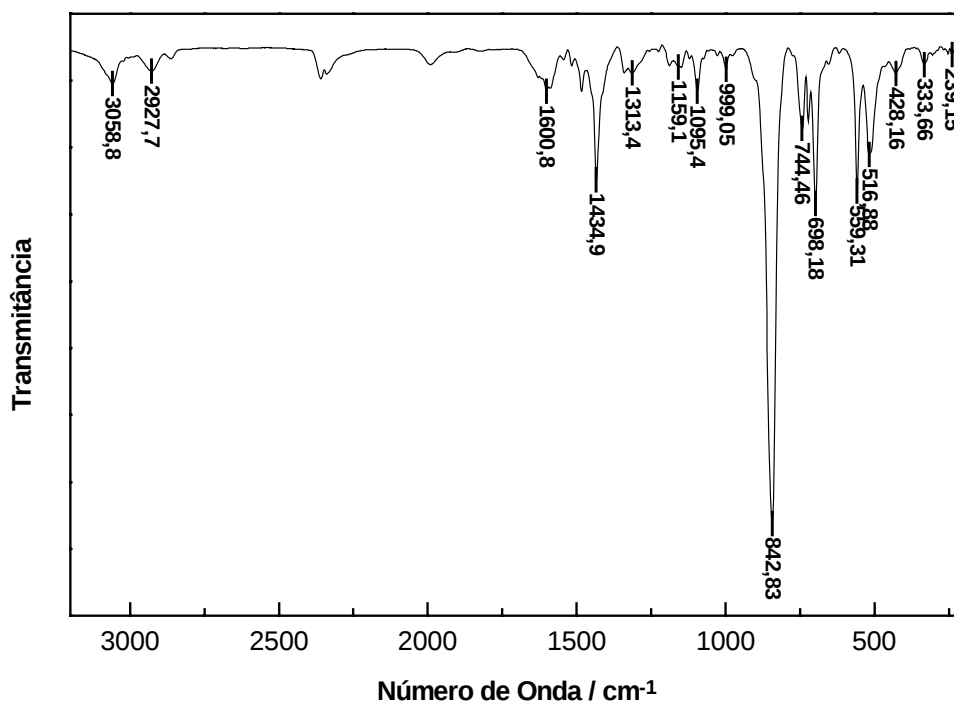


Figura 43: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)]PF₆ em pastilha de CsI.

As transições eletrônicas dos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(L-L)]⁺ mostraram perfis distintos da série de complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (Figura 44), devido ao aumento de simetria⁽⁷⁶⁾ apresentado por estes complexos, o que é indicativo da existência da unidade “Ru(III)Cl₂(P-P)”. No espectro de UV/visível dos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(L-L)]⁺ foram observadas duas bandas na região do ultravioleta em torno de 242 e 270 nm, provenientes das transições interna ($\pi \rightarrow \pi^*$) dos ligantes fen ou 2,2'-bipy e dppb. Na região do visível, foram observadas três bandas de transição em torno de 386, 448 e 520 nm.

As bandas em 386 e 448 nm ($\epsilon \approx 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foram atribuídas às transições TCLM, devido às transições de elétrons dos orbitais do ligante bifosfínico e N-heterocíclico para o orbital $d\pi$ do metal, respectivamente. Ainda nesta região é observado um ombro em 350 nm, também atribuído à transição $3p\sigma^*d\pi(\text{dppb}) \rightarrow d\pi(\text{Ru(III)})$. A banda em 520 nm ($\epsilon = 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi atribuída à transição TCLM do $p\pi(\text{Cl}) \rightarrow d\pi(\text{Ru(III)})$. As bandas em torno de 350 ($1,80 \times 10^4$), 450 ($1,44 \times 10^4$) e 600 nm ($2,30 \times 10^3$) encontradas na região do visível para o complexo do tipo [Ru(III)(2,2-bipy')(ap-R)₂] (ap-R= 2-(arilazo)fenolato; R= MeO⁻, H, Cl⁻, NO₂)⁽¹¹⁰⁾, foram atribuídas às TCLM, mas não foi feita nenhuma atribuição mais específica.

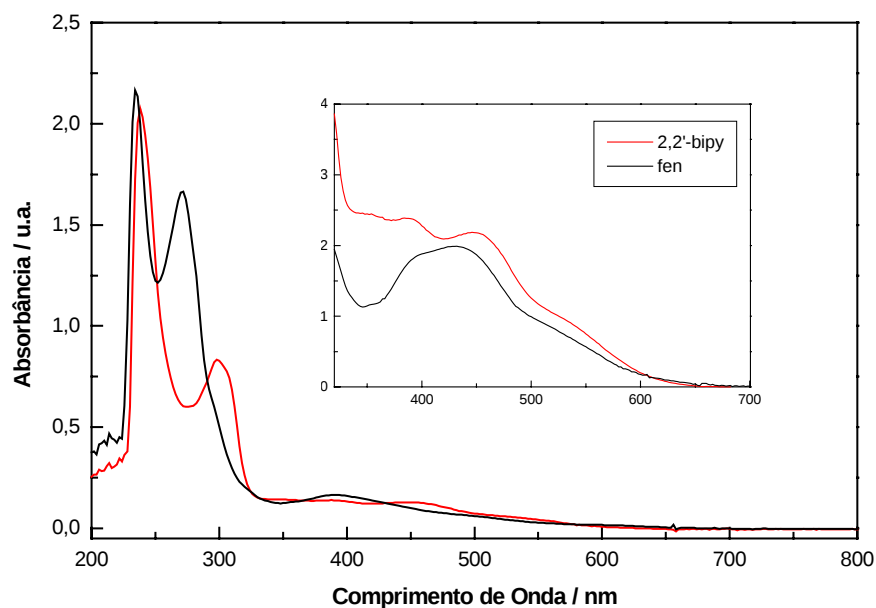


Figura 44: Espectros de absorção na região do ultravioleta/visível dos complexos $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]^+$ ($\text{L-L} = 2,2'\text{-bipy}$ (—) e fen (—)) em solução de 1×10^{-4} e $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

3.3.1.3.1 Caracterização eletroquímica

Os produtos obtidos das reações de formação dos complexos *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]^+$, com e sem refluxo, foram analisados por voltametria cíclica.

Nos voltamogramas cíclicos das espécies *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]^+$, sintetizadas sem refluxo, foram observados dois processos reversíveis, com potenciais de meia onda ($E_{1/2}$) em 0,58 V e 0,43 V para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2\text{-bipy})]^+$ (Figura 45) e 0,58 V e 0,32 V para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]^+$. Estes processos foram atribuídos ao par redox $\text{Ru}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$.

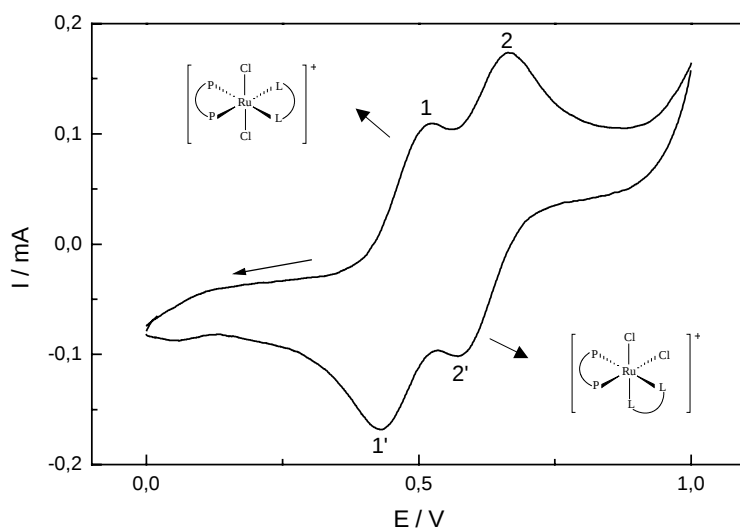


Figura 45: Voltamograma cíclico dos isômeros *cis* e *trans*-[RuCl₂(dppb)(2-bipy)]⁺ 1x10⁻³ mol/L em PTBA 0,1 mol/L em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

No estudo eletroquímico dos complexos análogos contendo Ru(II), *cis*- e *trans*-[RuCl₂(dppb)(L-L)] (L-L= 2,2'-bipy e fen)]⁽³⁴⁾, foram observados os potenciais de meia-onda para o ligante 2,2'-bipy, $E_{1/2} (cis) = 0,60$ V (picos 2 e 2'); $E_{1/2} (trans) = 0,45$ V (picos 1 e 1'), e para o ligante fen, $E_{1/2} (cis) = 0,62$ V; $E_{1/2} (trans) = 0,42$ V, atribuídos ao par redox Ru^{II} → Ru^{III}.

Comparando os valores de $E_{1/2}$ para os complexos *cis* e *trans*-[RuCl₂(dppb)(L-L)]⁺, com os análogos de Ru(II)⁽³⁴⁾, é possível inferir que os potenciais mais anódicos referem-se ao processo redox (Ru^{III} → Ru^{II}) do par isomérico *cis*, e os mais catódicos, ao isômero *trans*. Estes resultados estão de acordo com o observado por Sullivan e Meyer⁴, os quais propuseram que o fato dos potenciais de meia-onda dos isômeros *cis*-[MCl₂(dppm)₂] (M= Ru, Os) serem mais elevados do que dos isômeros *trans* correspondentes, deve-se ao aumento da magnitude da retrodoação metal→fósforo nos isômeros *cis*, ocasionada pelo deslocamento de elétrons dos cloretos para o fósforo, através de um orbital d do metal comum aos dois ligantes {Cl⁻ (pπ) → (dπ) Ru^{II} → (3pσ*dπ) P^{III}} (efeito *trans* cooperativo).

A síntese dos complexos [RuCl₂(dppb)(L-L)]⁺, realizada sob refluxo, levou à formação de apenas um isômero. A caracterização eletroquímica mostrou um processo reversível em 0,56 V e 0,61 V para os complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-bipy)]⁺ e *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)]⁺, respectivamente (Figura 46).

⁴ Sullivan, P.B.; Meyer, T.J.; *Inorg. Chem.* **21**, 1037, 1982.

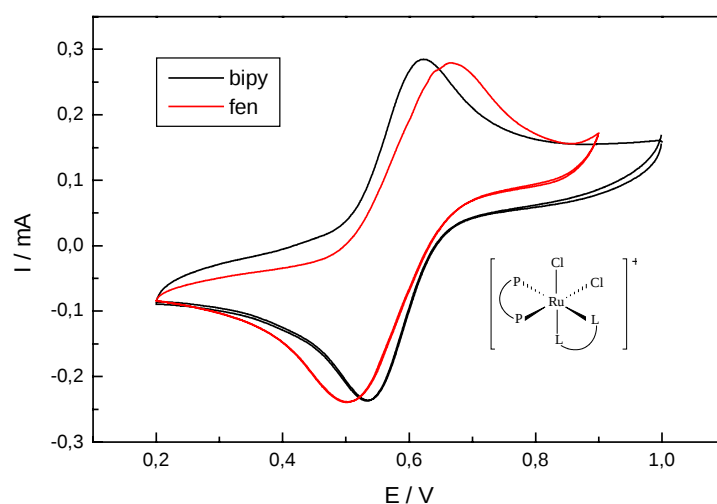


Figura 46: Voltamogramas cíclicos dos isômeros $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]^+$ (—) e $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{fen})]^+$ (—) 1×10^{-3} mol/L em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

A ausência do processo em regiões mais catódicas, indica que ocorre a isomerização do composto *trans* para o isômero mais estável, *cis*, o qual permanece em solução.

Para efeito de comparação entre os processos redox dos complexos $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$ e $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]^+$, obteve-se o isômero $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$ a partir da redução do complexo análogo $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]^+$ com zinco amalgamado. O espectro de RMN ^{31}P do produto obtido é ilustrado na Figura 47.

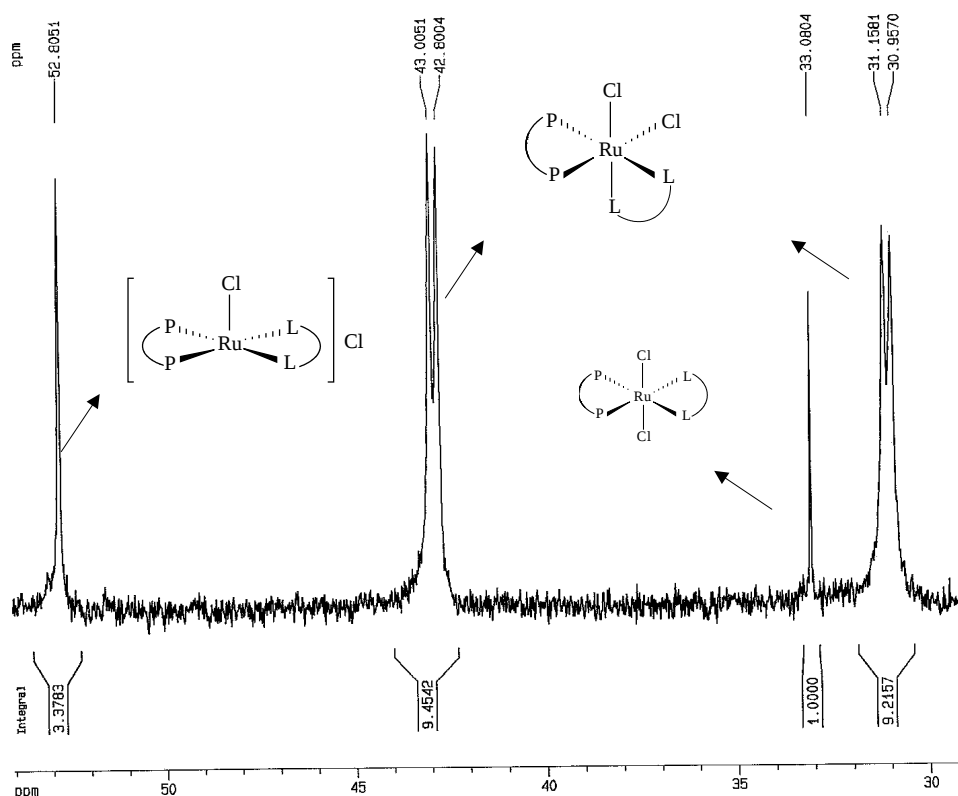


Figura 47: Espectro de RMN ^{31}P dos isômeros *cis*- e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$ obtidos a partir da redução química do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]^+$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

No espectro de RMN ^{31}P dos produtos obtidos através desta redução, observou-se três conjuntos de sinais. O conjunto de dubletos em δ 42,90 e 31,05 são referentes aos fósforos P_A e P_X do isômero *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$, em maior proporção. O singlete em δ 33,08 foi atribuído ao isômero *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$. Todos estes valores estão de acordo com o obtido por Queiroz⁽³⁴⁾, conforme apresentado na Tabela XXIII.

Tabela XXIII: Deslocamentos químicos dos átomos de fósforo e potenciais de meia onda dos isômeros *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]^+$, e *cis* e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]$.

Complexo	RMN ^{31}P (δ)	$E_{1/2}$ (V)	Referência
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]^+$	33,08 (s)	0,43	
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]^+$	42,90 (d) e 31,05 (d); $J_{\text{PAX}} = 33,0$	0,56	
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$	32,6 (s)	0,45	34
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$	43,5 (d) e 29,8 (d); $J_{\text{PAX}} = 32,9$	0,60	34

O singlete em campo mais baixo, δ 52,80, foi sugerido à presença da espécie pentacoordenada $[\text{RuCl}(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$, em analogia à formação de complexos pentacoordenados bifosfínicos durante a síntese de seus respectivos hexacoordenados, tal como o complexo $[\text{RuCl}(\text{dppp})_2]^+$ ⁽²⁹⁾.

O voltamograma cíclico do produto da redução do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]^+$, apresentou um processo redox em 0,62 V bastante intenso, e um processo redox pouco intenso em 0,45 V, confirmando, por mais uma técnica, a existência do isômero $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$ em maior proporção. A espécie pentacoordenada sugerida, presente no espectro de RMN ^{31}P , não foi detectada por eletroquímica.

3.3.2 Reatividade do Aquacomplexo com L-L= 4,4'-bipy

3.3.2.1 Síntese

A reação do aquacomplexo com o ligante ambidentado 4,4'-bipy, foi realizada na proporção 2:1 (Ru:4,4'-bipy), a qual originou o complexo de fórmula $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$. A formação do binuclear era esperada, visto que o ligante 4,4'-bipy e seus derivados são comumente utilizados para formar ponte em complexos binucleares⁽¹¹¹⁾. O precipitado vermelho formado sugeriu que apenas a molécula de água do aquacomplexo foi labilizada, indicando que o produto manteve a unidade “Ru(III)Cl₃(P-P)”. O $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$, a nosso conhecimento, é o primeiro complexo binuclear com dois centros metálicos Ru(III) contendo o ligante $\mu\text{-}4,4'\text{-bipy}$, encontrado na literatura. É interessante comentar que, ao contrário das reações com os ligantes 2,2'-bipy e fen, não houve diferença dos produtos formados com ou sem refluxo.

3.3.2.2 Susceptibilidade magnética e Espectroscopia de RPE

O valor de susceptibilidade magnética ($\mu_{\text{ef}} = 1,73 \text{ MB}$, por átomo de rutênio), bem como o aparecimento de sinal no espectro de RPE ($g_1 = 2,893$; $g_2 = 2,124$; $g_3 = 1,685$) confirmaram a presença de íons Ru(III) no complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$.

O perfil do espectro de RPE para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$ (Figura 48) é típico de espécies de Ru(III) com distorções rômbricas⁽⁶³⁾.

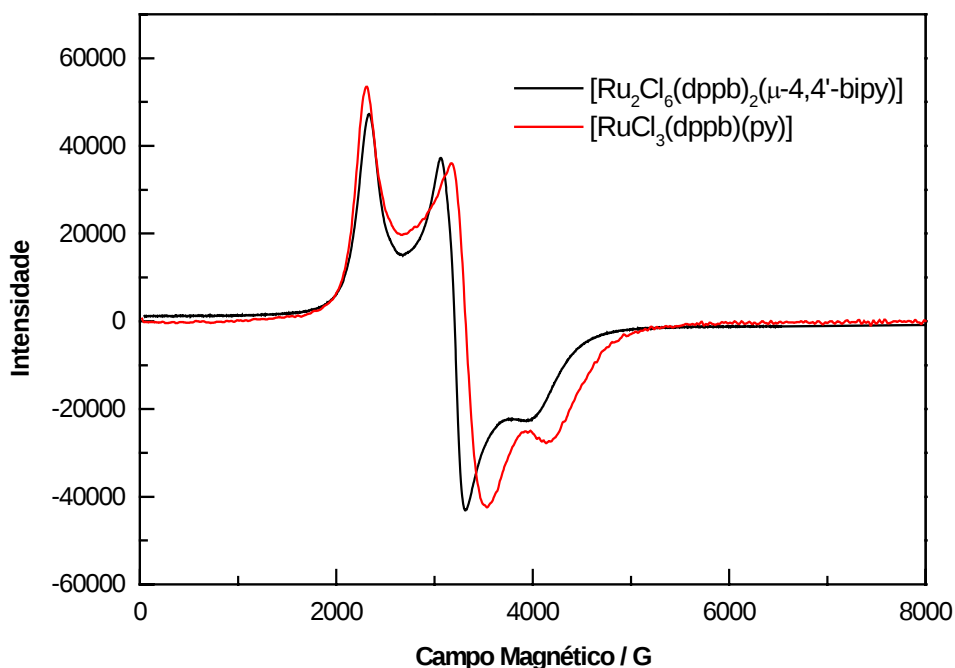


Figura 48: Espectros de RPE dos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$ (—) e $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$ (—), em solução de CH_2Cl_2 , $T = 77 \text{ K}$.

A natureza rômica deste espectro indica a assimetria do ambiente eletrônico ao redor dos átomos de rutênio trivalente. Como pode ser observado dos espectros apresentados na Figura 48, o espectro do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$ manteve o mesmo perfil que o análogo mononuclear $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$. Portanto, a proposição para a estrutura deste complexo indica que os três cloretos ligados a cada átomo de Ru estão em posição *trans* e *cis* no complexo, da mesma forma que foi observado para os complexos análogos $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ (ver item 3.2.1.3).

3.3.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-Visível

Os espectros de infravermelho (Figura 49) e ultravioleta visível (Figura 50), obtidos para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$, mantiveram o mesmo perfil que os espectros dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ (ver item 3.2.1.4).

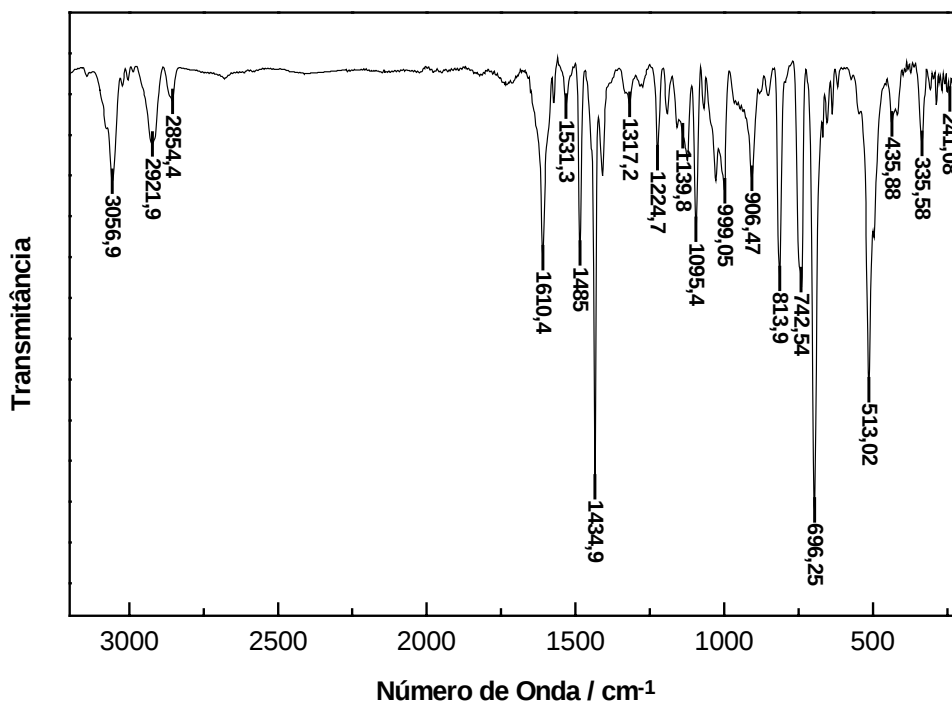


Figura 49: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-4,4'-bipy})]$ em pastilha de CsI.

O complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-4,4'-bipy})]$ também apresentou um comportamento similar à série de complexos *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ (L= N-heterocíclicos) na região do UV/visível, como pode ser visto na sobreposição de espectros ilustrado na Figura 50.

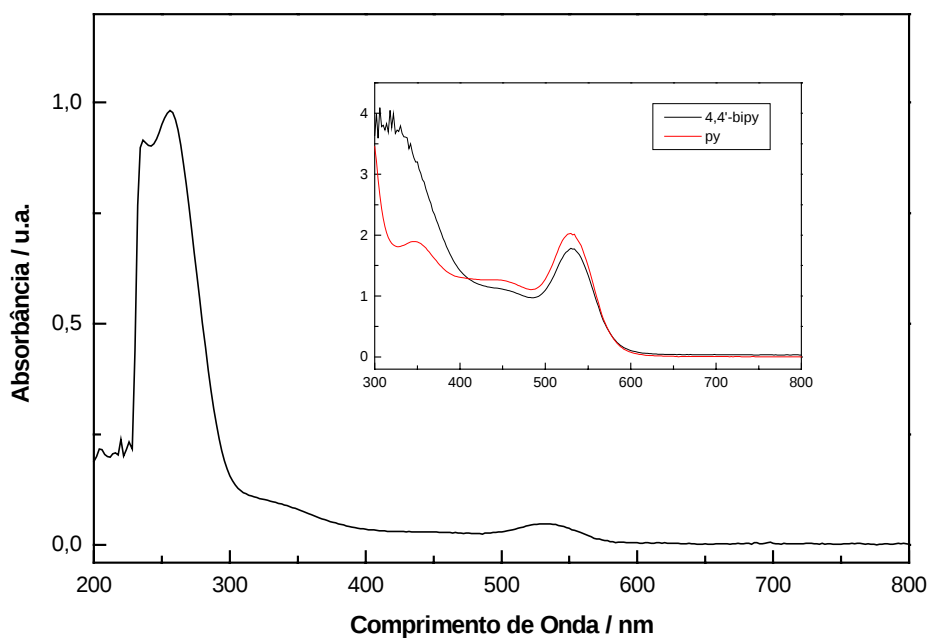


Figura 50: Espectro de absorção nas regiões do ultravioleta/visível dos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-4,4'-bipy})]$ (—) e *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$ (—), em solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

A banda bastante intensa em 328 nm ($\epsilon = 5,25 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e o ombro pouco definido em torno de 420 nm ($\epsilon \sim 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), observados no espectro do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$, foram atribuídos às transições TCLM, do átomo de fósforo do ligante bifosfínico *dppb* para o orbital $d\pi$ do metal ($3p\sigma^*d\pi(\text{dppb}) \rightarrow d\pi(\text{Ru(III)})$). A banda mais energética foi inferida ao átomo de fósforo em posição *trans* ao átomo de nitrogênio, do ligante N-heterocíclico, e a banda menos energética foi inferida ao átomo de fósforo em posição *trans* ao íon cloreto. A banda em 444 nm ($\epsilon = 1,12 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi atribuída à transição TCLM do nitrogênio, do anel N-heterocíclico, para o rutênio. A banda em 532 nm ($\epsilon = 1,76 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) foi atribuída à transição TCLM dos cloretos para o rutênio ($p\pi(\text{Cl}^-) \rightarrow d\pi(\text{Ru(III)})$). A similaridade e atribuição dos espectros é indicativa de que não houve alteração da unidade “ $\text{Ru(III)Cl}_3(\text{P-P})$ ”, no complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$.

3.4 Reatividade do Aquacomplexo com Ligantes Fosfínicos (PR_3 , P-P e P-P-P)

A reatividade do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ foi estudada com ligantes fosfínicos: monodentado (PPh_3), bidentados (*dppm*, *dppe*, *dppp* e *dppb*), e tridentados (*etp* e *tdpme*). Os complexos sintetizados são conhecidos na literatura como ótimos precursores de compostos fosfínicos de rutênio, bem como catalisadores em reações de hidrogenação.

Apresentaremos neste item rotas alternativas para obtenção dos mesmos complexos, obtidos a partir da reação do aqua com ligantes fosfínicos. Em todas as reações foi observado que as fosfinas reduziram o íon Ru(III) , formando as espécies conhecidas na literatura.

3.4.1 Reatividade do Aquacomplexo com o Ligante PPh_3

Na reação do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com a monofosfina PPh_3 , observou-se que tanto o ligante aqua, como um íon cloreto, foram substituídos por uma molécula de PPh_3 , formando um precipitado verde, formulado como o complexo pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$. Este complexo foi isolado por Jung et al.⁽³⁹⁾, a partir do catalisador de Wilkinson, sendo conhecido na literatura como um ótimo precursor para sínteses de complexos contendo a unidade “ Ru(II)(P-P) ”⁽¹¹²⁾. A reatividade do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ com uma variedade de ligantes do tipo L ($\text{L} = \text{CO}$, NEt_3 , DMSO , DMS ,

TMSO, NH_3 , py; L-L= bipy, e fen) originou espécies binucleares $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})(\text{L})]$ e mononucleares $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(\text{L})_2]$ ou $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(\text{L-L})]$ ^(34, 37, 40, 112).

3.4.1.1 Espectroscopia de RMN ^{31}P

O espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ (Figura 51), sintetizado a partir do aquacomplexo, está de acordo com o apresentado na literatura⁽³⁹⁾.

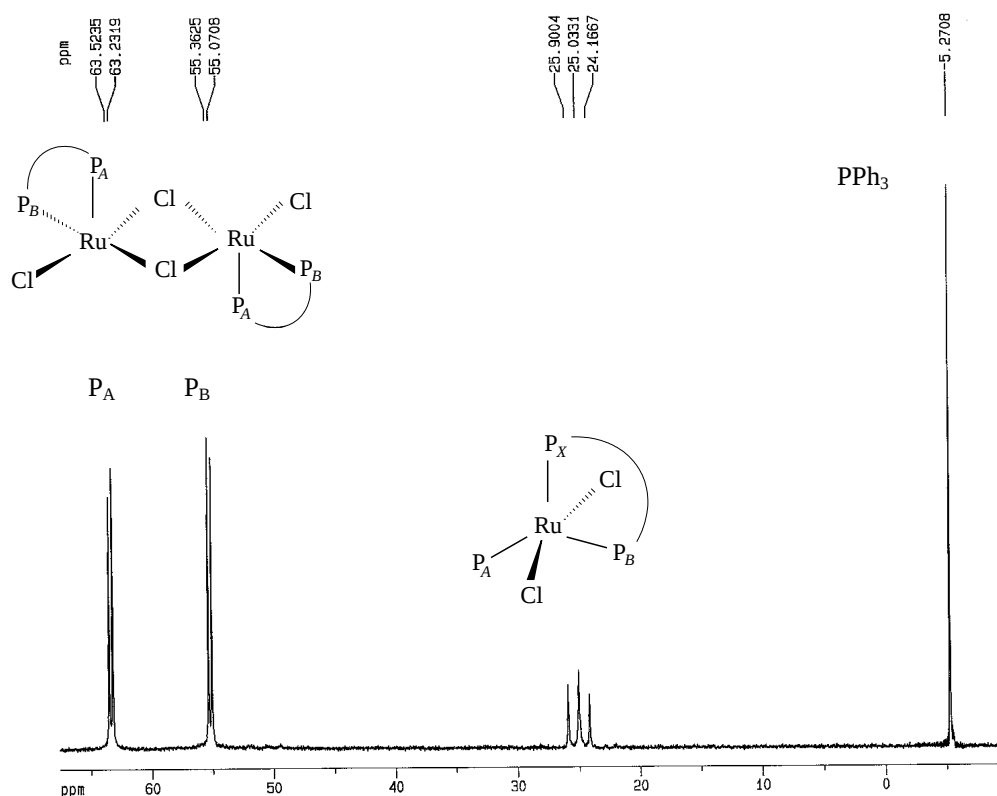


Figura 51: Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

Segundo Jung et al⁽³⁹⁾, o primeiro conjunto de sinais, observado em torno de δ 25 (triplete ABX), foi atribuído aos acoplamentos entre os fósforos P_A , P_B e P_X do complexo pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$. De acordo com o resultado apresentado para o complexo análogo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ($\delta_\text{A} = 24,1$), o alto valor do deslocamento químico, atribuído ao ligante basal PPh_3 , confirma a presença da espécie pentacoordenada $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$. No espectro apresentado na Figura 51, não foram observados os sinais dos fósforos P_B e P_X que apresentam comportamento dinâmico atribuído à troca

intramolecular destes núcleos. Os sinais destes fósforos são vistos apenas sob temperaturas baixas, como observado por Jung et al⁽³⁹⁾, em CD₂Cl₂.

O conjunto de sinais (2 dubletos) em $\delta_A = 63,51$ e $\delta_B = 55,35$ ($J_{AB} = 47$ Hz), foi atribuído à espécie dimérica [Ru₂Cl₄(dppb)₂] em comparação ao comportamento dinâmico do complexo [RuCl₂(PPh₃)₃]. A formação do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂] é favorecida pela facilidade de dissociação do ligante PPh₃ em solução (singleto em $\delta -5,27$)⁽³⁹⁾, conforme esquematizado na equação 12.



Para efeito de comprovação da presença do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂], na reação do aquacomplexo e PPh₃, sintetizou-se este complexo. A síntese do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂], foi realizada pela redução do aquacomplexo, em alternativa ao método descrito na literatura, a partir do complexo solvato [RuCl₃(PPh₃)₂(DMA)].DMA⁽³⁶⁾. Outra rota sintética encontrada para o complexo [Ru₂Cl₄(P-P)₂] e seus análogos (P-P= dppb, dppp, diop, chirophos), é a redução de complexos binucleares de valência mista [Ru₂Cl₅(P-P)₂] com H₂ na presença de base, tal como DMA e ou polivinilpiridina⁽³⁶⁾.

Nas diversas tentativas de redução do aquacomplexo com Zn(Hg), obteve-se diferentes produtos. No espectro de RMN ³¹P, foram observados dois dubletos a mais do que o esperado para o complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂] ($\delta_A = 52,83$ e $\delta_B = 51,84$ ($J_{AB} = 43,16$ Hz)), obtido da reação direta de Zn(Hg) em CH₂Cl₂. A presença de dois conjuntos de dubletos sugere a existência de outro isômero em solução, conforme ilustrado na Figura 52.

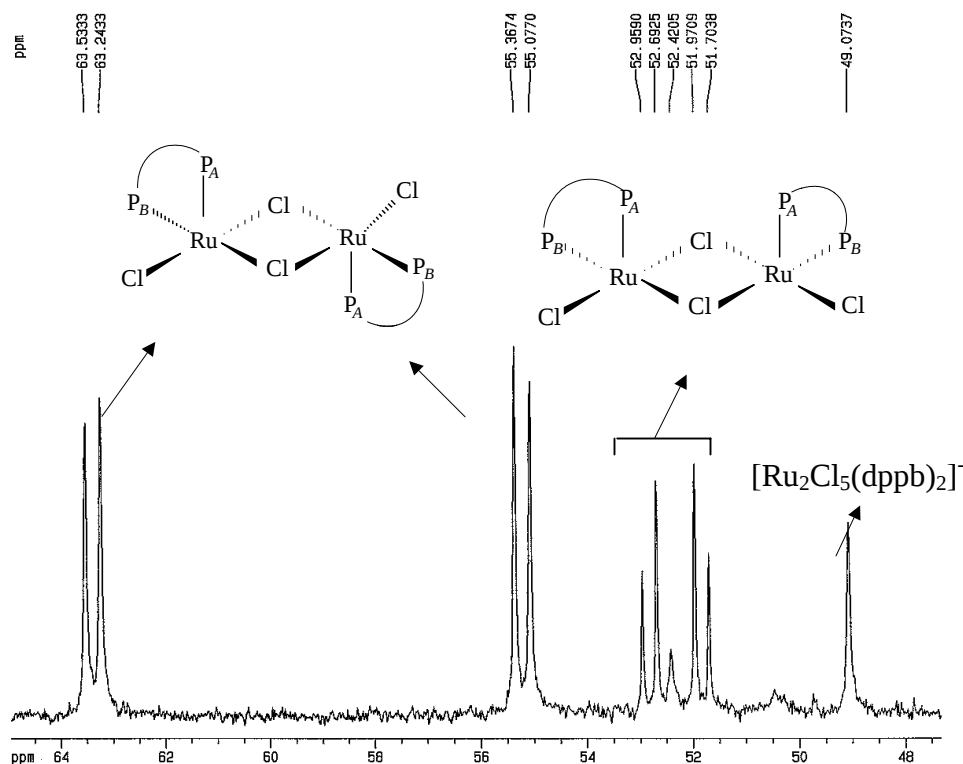


Figura 52: Espectro de RMN ^{31}P do produto da redução do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

A proposição do outro isômero simétrico em solução foi baseada no fato de que, os sinais dos átomos de fósforo deste isômero possuem um deslocamento químico muito próximo entre eles, o que sugere a presença de um ambiente químico igual. Além disso, devido ao efeito estérico provocado pelos anéis aromáticos, faz com que os fósforos P_A e P_B se aproximem, de forma que P_A e P_B tendem a se arranjar numa posição *trans* aos íons cloretos em ponte, fazendo com que os dubletos se aproximem de um singlete. É interessante ressaltar que, se a unidade " $\text{Ru}-(\text{P}_\text{A}\text{P}_\text{B})\text{Cl}$ " do isômero geométrico fosse diferente do outro isômero, os sinais dos átomos de fósforo estariam mais próximos de $\delta_\text{A} = 63,51$ e $\delta_\text{B} = 55,35$.

Ainda neste espectro, o singlete em $\delta = 49,07$ foi atribuído ao complexo iônico $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]^-$ ^(113, 40). A espécie iônica similar $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]^-$, com o cátion DMAH e TMP (1,1,3-trimetil-2,3-dihidropirimidínio) (Figura 53), também é produzida na redução com H_2 do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$. Apenas a espécie $[\text{TMP}]^+[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]^-$ teve a sua estrutura cristalográfica determinada.

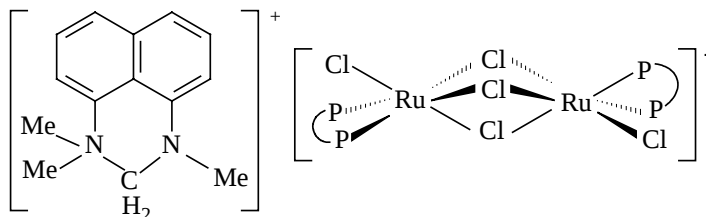


Figura 53: Estrutura molecular do complexo $[\text{TMP}]^+[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]^-$ ^(113, 40).

O complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ sintetizado a partir da adição de excesso de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$ na solução do aquacomplexo em CH_2Cl_2 e $\text{Zn}(\text{Hg})$, originou dubletos em $\delta_A = 63,51$ e $\delta_B = 55,35$ ($J_{AB} = 47$ Hz), levando à formação de apenas um isômero em solução, como pode ser visto na Figura 54.

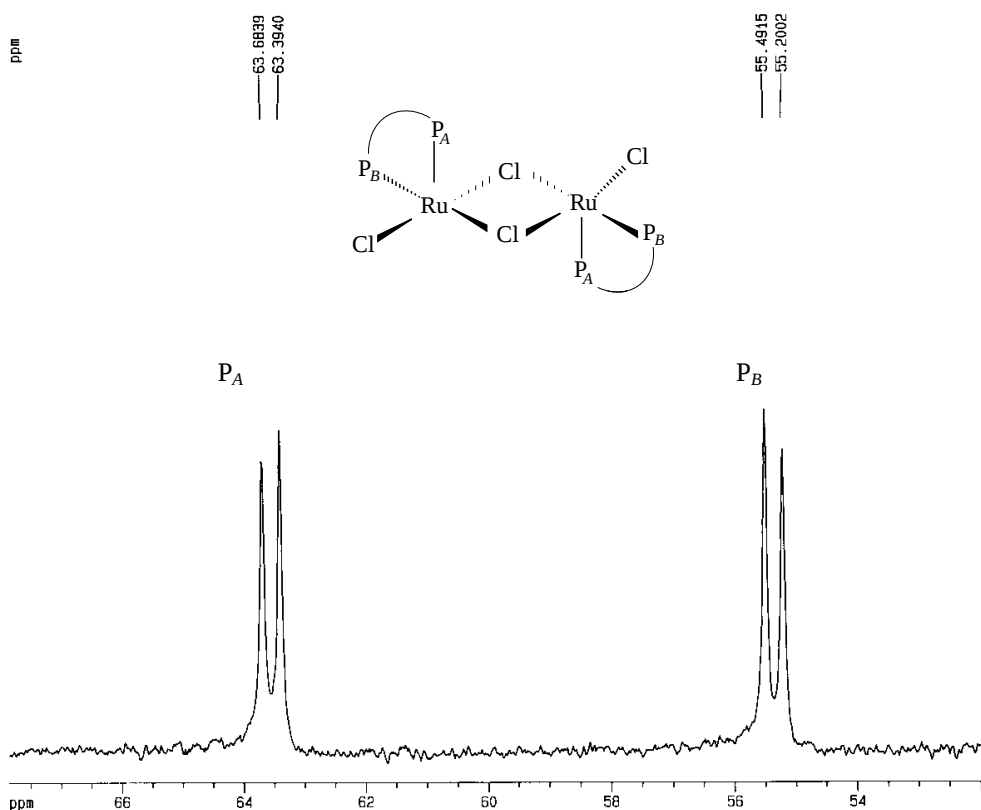


Figura 54: Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

A ausência do isômero geométrico em campo mais alto (Figura 52), deve-se provavelmente a adição de $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$, cujo volume provavelmente faz com que este quebre o equilíbrio dos anéis do isômero geométrico.

A reação do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] com PPh₃ mostrou claramente que o aquacomplexo é um bom precursor na síntese dos complexos mono e binuclear de rutênio, [RuCl₂(PPh₃)(dppb)] e [Ru₂Cl₄(dppb)₂]. É importante mencionar que a formação do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂] pela rota mencionada a partir do aquacomplexo, ocorreu em menor tempo do que o citado na literatura⁽³⁶⁾.

3.4.1.2 Voltametria Cíclica

Embora os complexos [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] e [Ru₂Cl₄(dppb)₂] sejam conhecidos na literatura^(39, 37), nenhuma menção foi feita quanto ao seu comportamento eletroquímico. O voltamograma cíclico do complexo [RuCl₂(dppb)(PPh₃)], sintetizado a partir do aquacomplexo, é apresentado na Figura 55.

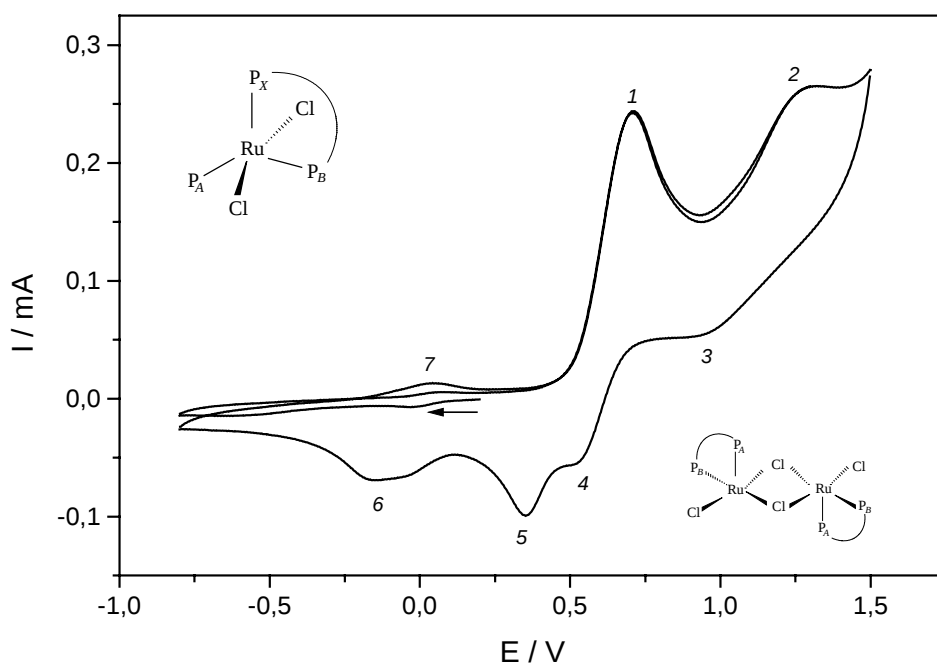


Figura 55: Voltamograma cíclico do complexo [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] 1×10^{-3} mol.L⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

Na primeira varredura na direção de potenciais catódicos, nenhum processo redox foi observado. Invertendo-se o sentido da varredura observa-se uma onda anódica bem definida em 0,71 V (pico 1), e uma onda anódica em 1,28 V (pico 2). Invertendo-se novamente o sentido da varredura, verifica-se o surgimento de três ondas catódicas, em 0,53 V (pico 4), 0,35 V (pico 5) e -0,11V (pico 6). O pico 6 só apareceu depois que o pico anódico

2 foi transposto. Com a nova inversão do sentido da varredura, surgiu uma onda anódica a 0,08 V (pico 7), atribuída à oxidação da espécie gerada no pico anódico 6.

Os processos dos picos 1, 6 e 7 foram conferidos ao comportamento eletroquímico do ligante PPh_3 livre em solução, de acordo com o voltamograma cíclico desta fosfina (Figura 56). O pico 1 também foi atribuído à oxidação do ligante PPh_3 , conforme ilustrado na sobreposição de voltamogramas dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (pico 1, Figura 57). O aparecimento do ligante PPh_3 livre, no voltamograma do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, devido à formação do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, está em concordância com o espectro de RMN ^{31}P .

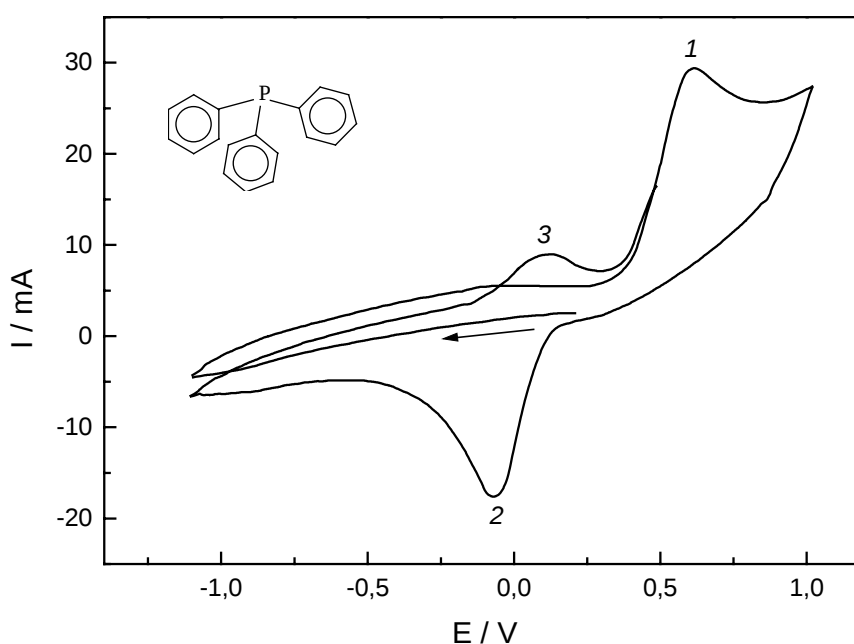


Figura 56: Voltamograma cíclico da fosfina PPh_3 , $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl ; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

O processo redox ($\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$) do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, foi inferido aos picos de oxidação em 0,71 V (pico 1, Figura 55), em sobreposição ao pico de oxidação do ligante PPh_3 , e redução em 0,35 V (pico 5). É interessante ressaltar que os potenciais em 0,71 e 0,53 V, são coincidentes com os potenciais do processo $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ no complexo binuclear de valência mista, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (discutido posteriormente). Também é observado no voltamograma do $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, pico 2, o qual junto com o pico alargado 6, podem ser justificados ao processo redox do ligante dppb (Figura 58), como também de cloro.

O voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, isolado a partir da redução do aquacomplexo com H_2 , é ilustrado na Figura 57. A caracterização eletroquímica deste

complexo foi conclusiva para a confirmação dos processos observados na sobreposição de voltamogramas deste composto, também obtido pela isomerização do $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$.

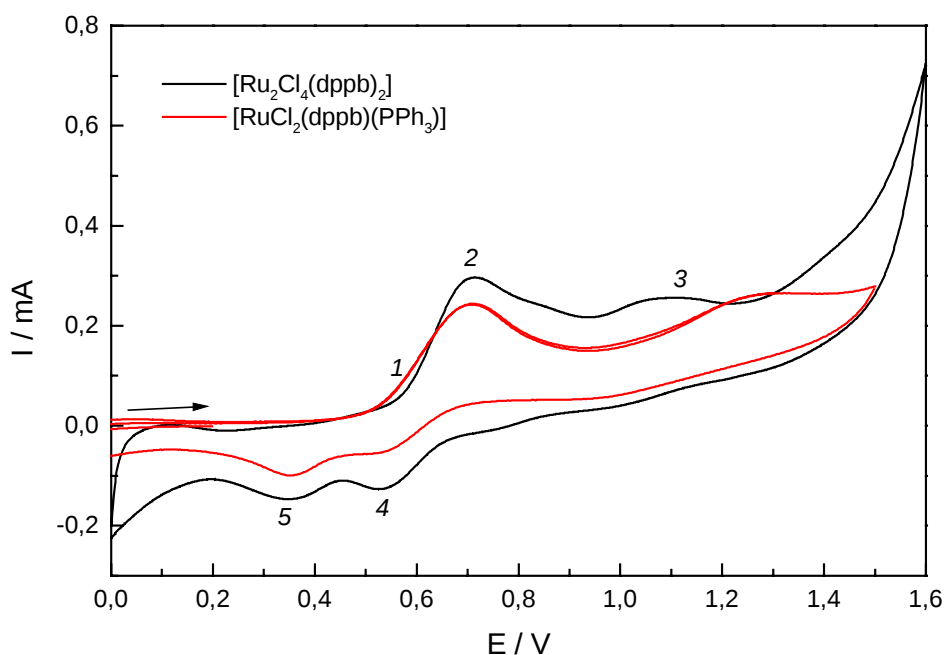


Figura 57: Voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (obtido via redução química) (—) e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ (—); $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Os potenciais em 0,71 (pico 2) e 0,53 V (pico 4), observados no voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (Figura 57), foram atribuídos ao processo redox dos pares $\text{Ru}_2\text{II/II} \rightarrow \text{Ru}_2\text{III/III}$. O pico anódico em 1,1 V (pico 3) foi atribuído à presença do ligante dppb, em comparação ao voltamograma deste ligante nas mesmas condições, em solução (pico 1) (Figura 58).

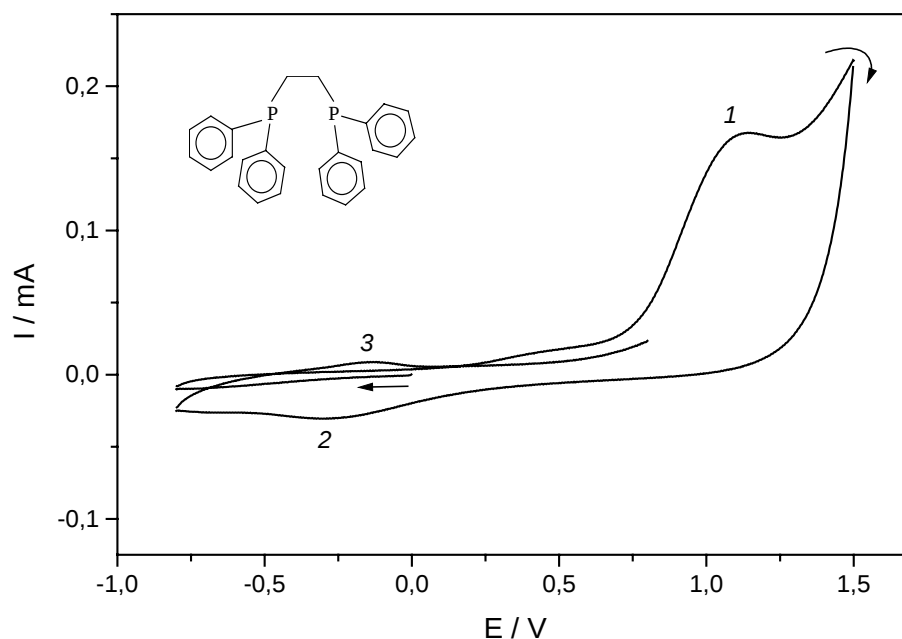


Figura 58: Voltamograma cíclico da bifosfina dppb, $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Portanto, a similaridade dos valores de $E_{1/2}$ do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, obtido via redução química, com o obtido da dimerização do $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$, confirmam as observações feitas a partir dos resultados de RMN ^{31}P para estes compostos.

3.4.2 Reatividade do Aquacomplexo com Ligantes P-P ($\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, $n = 1, 2, 3$ e 4)

3.4.2.1 Reatividade do aquacomplexo com P-P (dppm, dppe, dppp)

Nas reações do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com os ligantes bifosfínicos aquirais, $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$, ($n = 1-3$; dppm, dppe, dppp), foi observado que, além dos ligantes aquo e cloreto, o ligante dppb também foi substituído por uma molécula P-P. Consequentemente, houve a formação dos complexos *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2]$, *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$ e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})_2]$, conhecidos na literatura⁽¹⁹⁾. Estes complexos, de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2]$ (P-P= dppm, dppe e dppp), foram sintetizados por Chatt e Hayter⁽¹⁹⁾ e Mason et al⁽²²⁾, e seus isômeros *cis* e *trans* foram caracterizados através da RMN ^{31}P posteriormente por Jung et al⁽³⁹⁾, e caracterizados por voltametria cíclica em nosso laboratório^(29, 53, 114).

Os resultados de caracterização para os complexos de fórmula geral *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2]$, sintetizados a partir do aquacomplexo, foram obtidos pelas técnicas de

microanálise, condutividade, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e do ultravioleta visível, são descritos no item 2.4.4.

3.4.2.1.1 Espectroscopia de RMN ^{31}P

A caracterização dos complexos de fórmula geral *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2]$ por RMN ^{31}P , foi bastante útil no que diz respeito à confirmação da formação do isômero *trans*, e da ausência do isômero *cis*. O espectro de RMN ^{31}P da série *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2]$ apresentou sempre um singlete, como pode ser observado na Figura 59.

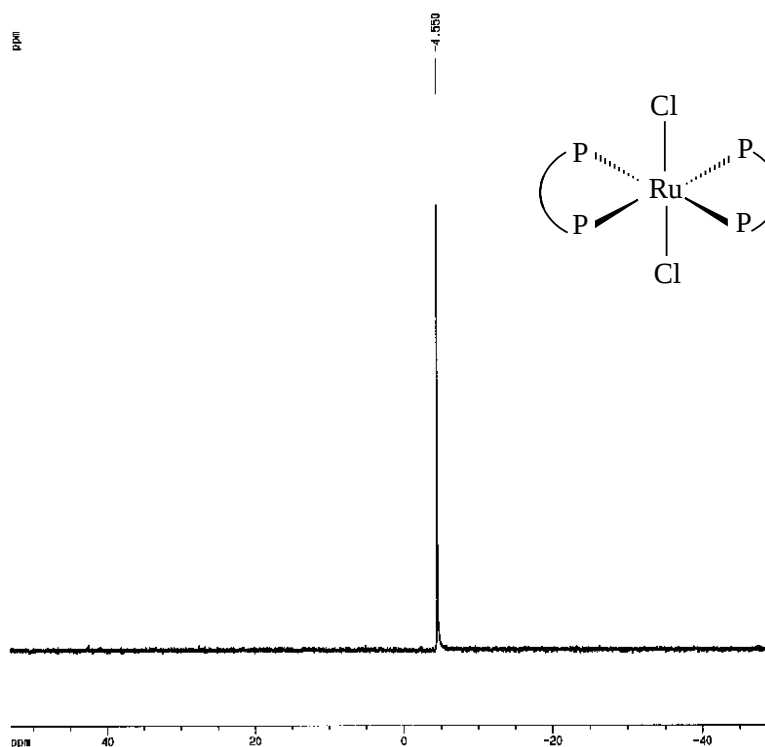


Figura 59: Espectro de RMN ^{31}P do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})_2]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

O singlete em $\delta -4,55$ no espectro de RMN ^{31}P do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppp})_2]$ é indicativo da equivalência dos átomos de fósforo, onde os cloretos estão em posição *trans*. Os valores dos deslocamentos químicos dos átomos de fósforo nos complexos do tipo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2]$ estão resumidos na Tabela XXIV.

Tabela XXIV : Deslocamentos químicos dos átomos de fósforo dos complexos do tipo *trans*-[RuCl₂(P-P)₂].

Complexo	δ (ppm)ⁱ	δ (ppm)ⁱⁱ	δ (ppm)ⁱⁱⁱ
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppm) ₂]	-7,17 (s)	-7,7 (s)	-7,7 (s)
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppe) ₂]	44,79 (s)	44,3 (s)	-44,2 (s)
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppp) ₂]	-4,55 (s)	-5,0 (s)	-5,0 (s)

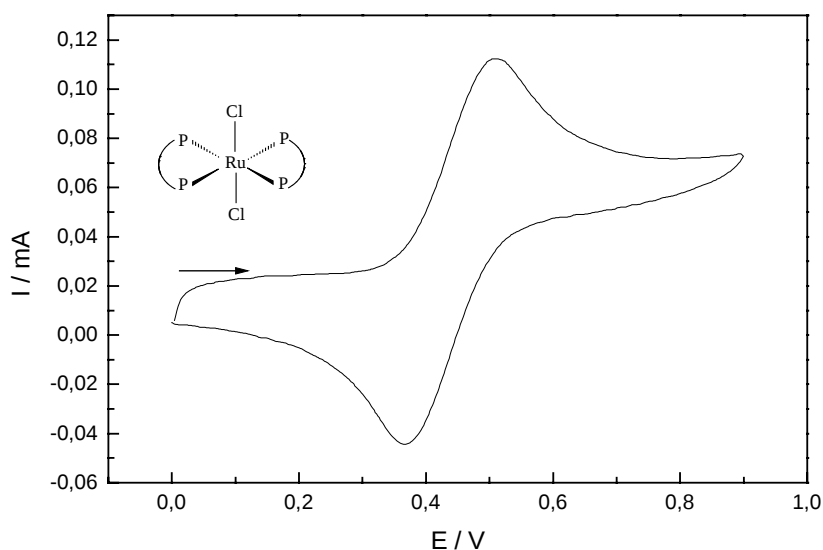
ⁱ Resultados obtidos neste trabalho.ⁱⁱ Referência 39; em CH₂Cl₂; deslocamento químico em relação ao H₃PO₄.ⁱⁱⁱ Referência 53; em CH₂Cl₂; deslocamento químico (convertidos) em relação ao P(OMe)₃.

Como pode ser observado da Tabela XXIV, os valores dos deslocamentos químicos dos complexos sintetizados a partir do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] estão em concordância com os obtidos por rotas diferentes, sendo portanto, possível afirmar a formação dos isômeros *trans*.

3.4.2.1.2 Voltametria Cíclica

O uso da voltametria cíclica para a série de complexos bifosfínicos *trans*-[RuCl₂(P-P)₂] (P-P= dppm, dppe, dppp), também foi útil para a confirmação da ausência do isômero *cis*, a exemplo da técnica de RMN ³¹P.

O voltamograma cíclico do complexo *trans*-[RuCl₂(dppp)₂], ilustrado na Figura 60, assim como para os demais complexos, apresentou apenas um processo redox, atribuído ao par redox Ru(II)/Ru(III).

**Figura 60:** Voltamograma cíclico do complexo [RuCl₂(dppp)₂] 1x10⁻³ mol.L⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

Os valores dos potenciais anódicos (E_{pa}), catódicos (E_{pc}) e meia-onda ($E_{1/2}$), dos complexos bifosfínicos *trans*-[RuCl₂(P-P)₂] (P-P= dpmm, dppe, dppp), são apresentados na Tabela XXV.

Tabela XXV: Potenciais obtidos dos voltamogramas cíclicos dos complexos do tipo *trans*-[RuCl₂(P-P)₂] (P-P= dpmm, dppe, dppp).

Complexo	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	$E_{1/2}$ (V) ⁽ⁱ⁾
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dpmm) ₂]	0,52	0,41	0,46	0,35
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppe) ₂]	0,57	0,34	0,45	0,38
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppp) ₂]	0,50	0,36	0,43	0,33

⁽ⁱ⁾ Resultados obtidos por Cordeiro, nas mesmas condições⁽⁵³⁾

De modo geral, os valores de $E_{1/2}$ dos complexos *trans*-[RuCl₂(P-P)₂] apresentaram muito próximos entre si. A discrepância entre os valores de potenciais para os complexos *trans*-[RuCl₂(P-P)₂], sintetizados a partir do aquacomplexo com os das outras sínteses (0,1 V), pode ser associada à fatores experimentais, como por exemplo, o arranjo dos eletrodos na célula eletroquímica. Esta observação pode ser feita com respaldo dos resultados obtidos das análise por RMN ³¹P.

Não é possível fazer nenhuma correlação confiável com os valores de $E_{1/2}$ obtidos, pois este são considerados iguais dentro do erro experimental da técnica.

3.4.2.2 Reatividade do aquacomplexo com P-P (dppb)

O complexo [RuCl₂(dppb)]₂(μ-dppb), sintetizado por Bressan e Rigo⁽²⁰⁾, além de ser utilizado como precursor do aquacomplexo, também é empregado em nosso laboratório, na síntese dos complexos mononucleares do tipo *trans*-[RuCl₂(N)₂(dppb)] (N= piridina, 4-metilpiridina, 3-cianopiridina, acetonitrila), *cis*- e *trans*-[RuCl₂(N-N)(dppb)] (N-N= etilenodiamina, 2,2-bipiridina, 2,2-dipiridilamina, 1,10-fenantrolina, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina) e [RuCl(N)₃(dppb)]Cl (N= imidazol)⁽³⁴⁾.

Na reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] com o ligante bifosfínico aquiral dppb, foi observada a formação de um precipitado verde, caracterizado como o complexo binuclear contendo o ligante dppb em ponte, [RuCl₂(dppb)]₂(μ-dppb) (Figura 5a)⁽²⁰⁾. A formação deste complexo binuclear, diferente da série de complexos *trans*-[RuCl₂(P-P)₂] (P-P= dpmm, dppe, dppp), foi atribuída ao efeito estérico provocado pelo aumento da cadeia

carbônica ($n=4$) do dppb, capaz de impedir a presença de duas moléculas do ligante dppb por átomo de Ru.

Os resultados obtidos das técnicas de microanálise, condutividade, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e do ultravioleta visível, são descritos no item 2.4.4.5. A medida de RMN ^{31}P não forneceu informação devido à falta de resolução deste espectro, consequência de sua baixa solubilidade nos solventes usuais.

3.4.2.2.1 Voltametria Cíclica

A caracterização do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2](\mu\text{-dppb})$ por voltametria cíclica resultou no voltamograma apresentado na Figura 61. Neste voltamograma observa-se um processo redox em $E_{1/2} = 0,65 \text{ V}$. Este processo foi classificado como quasi-reversível num estudo realizado por Cordeiro⁽⁵³⁾. Neste estudo, Cordeiro observou que este processo redox é monoeletrônico, indicando que embora a molécula deste complexo seja simétrica, apenas um dos íons Ru(II) é oxidado a Ru(III), originando o complexo binuclear de valência mista $[\text{Ru}_2^{\text{II/III}}\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]^+$, conforme esquematizado na equação 13.

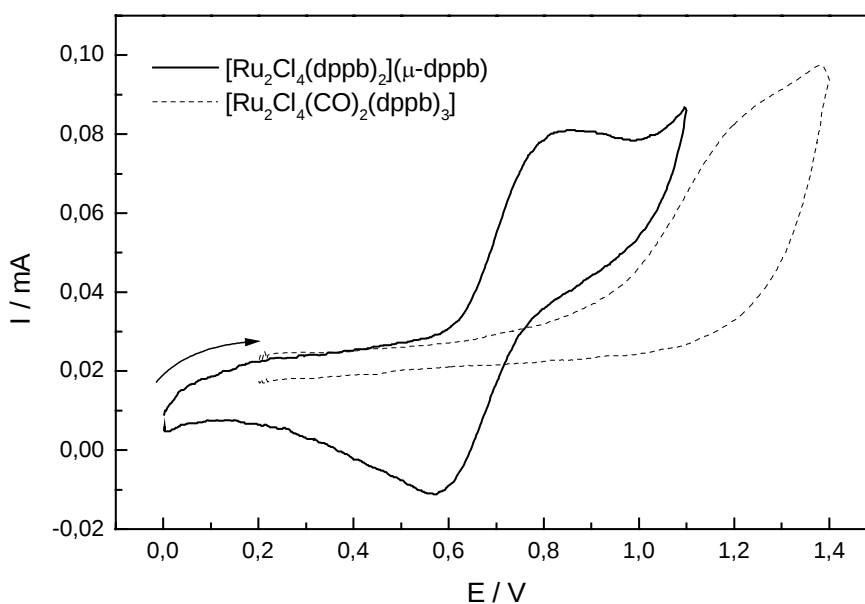


Figura 61: Voltamograma cíclico dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2](\mu\text{-dppb})$ (—) e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2(\text{dppb})_3]$ (...) $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Uma forma para verificar a formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$ foi a reação do mesmo em estado sólido com CO. A caracterização do produto amarelo formado, por infravermelho ($\nu_{\text{C}\equiv\text{O}} = 1985$ e 1968 cm^{-1}), bem como por voltametria cíclica ($E_{\text{pa}} \sim 1,10\text{ V}$) (Figura 61), confirmou a formação, de fato, do complexo formulado como $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_2(\text{dppb})_3]$ (Figura 5b), conhecido da literatura⁽²⁰⁾, e por consequência, do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$. O comportamento eletroquímico deste complexo foi estudado por Cordeiro⁽⁵³⁾, que atribuiu o alto valor de E_{pa} deste complexo à estabilização do Ru(II), provocada pela molécula de CO, comparado com o complexo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$.

3.4.3 Reatividade do Aquacomplexo com P-P-P

Apesar do grande número de compostos de rutênio contendo mono e bifosfinas encontrado na literatura, há poucos exemplos de complexos contendo trifosfinas^(61,115-116). Um potencial alternativo para a coordenação de ligantes trifosfínicos em complexos de coordenação, é proporcionado pelos ligantes tdpme (1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano), etp (bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina), ttp (bis(3-difenilfosfinopropil)fenilfosfina), sendo as duas primeiras trifosfinas empregadas neste trabalho. Apresentaremos inicialmente a evolução do estudo da formulação de complexos contendo a unidade “ $\text{RuCl}_2(\text{etp})$ ”, mostrando posteriormente, através de caracterizações sistemáticas, uma proposição razoável para os nossos resultados, em comparação com os dados de Albinati et al⁽⁶⁰⁾. Vale ressaltar que estes complexos são importantes pelas suas analogias ao versátil catalisador de Wilkinson, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

3.4.3.1 Formação do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$

3.4.3.1.1 Um breve histórico de complexos com a unidade “ $\text{RuCl}_2(\text{etp})$ ”

O ligante etp tem sido empregado para preparar diferentes compostos de coordenação, devido à sua capacidade de quelatar o metal pelo fósforo terminal, e/ou pelo fósforo central, ou ainda através de todos os fósforos, formando complexos mono, bi e trimetálicos, bem como mono, bi e tricoordenados (ver Cap. I, item 1.1.2). King et al⁽¹¹⁷⁾ sintetizaram uma variedade destes compostos, tais como, $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{etp})]$, $[\text{OsCl}_4(\text{etp})]$,

$[\text{MCl}(\text{etp})]^+$ (M= Ni, Pd, Pt), $[\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{etp})]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{etp})]\text{PF}_6$ e $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{COCH}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]_3(\text{etp})$.

O primeiro composto de rutênio obtido com o ligante etp, foi o complexo pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{etp})]^{(117)}$, cuja formulação foi proposta como um dímero contendo dois cloretos em ponte (Figura 62). Esta proposição deve-se à tendência do Ru(II) em formar compostos octaédricos hexacoordenados ser maior do que complexos pentacoordenados.

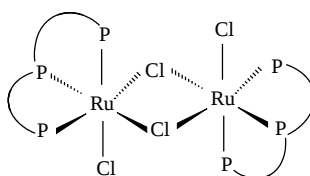


Figura 62: Estrutura da espécie dimérica proposta por King et al⁽¹¹⁷⁾ para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{etp})]$.

O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{etp})]$ foi obtido por Kahn et al⁽¹¹⁶⁾ usando o catalisador de Wilkinson como material de partida. O produto obtido foi formulado como um monômero, cuja estrutura é ilustrada na Figura 63.

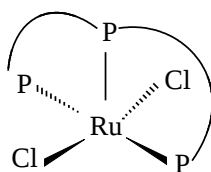


Figura 63:: Estrutura da espécie monomérica proposta por Kahn et al⁽¹¹⁶⁾ para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{etp})]$.

A mesma rota sintética foi empregada por Guimerans et al⁽¹¹⁸⁾, levando, porém à formulação do complexo mononuclear hexacoordenado, $[\text{RuCl}_2(\text{etp})_2]$, no qual um dos ligantes etp está coordenado de forma monodentada e o outro, de forma tridentada (Figura 64). A evidência dos fósforos livres (não coordenados) da trifosfina monodentada foi observada no espectro de RMN ^{31}P da solução do $[\text{RuCl}_2(\text{etp})_2]$ em diferentes temperaturas.

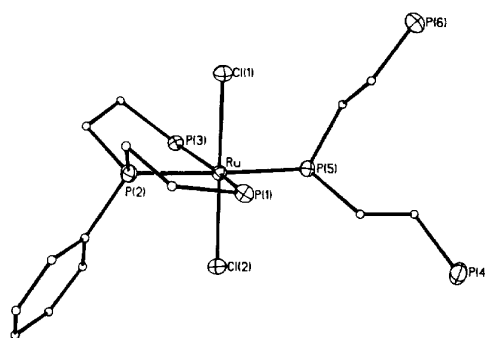


Figura 64: Estrutura de raios-X do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{etp})_2]^{(118)}$.

Suarez e Fontal⁽³⁰⁾ propuseram outra rota de síntese para a obtenção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{etp})]$, partindo do $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$. O produto obtido dessa síntese foi formulado inicialmente como “ $[\text{RuCl}_2(\text{etp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ”, porém, em estudos posteriores⁽¹¹⁹⁾ com o auxílio da difração de raios-X, foi identificada a presença de uma molécula de DMSO na estrutura, levando a formulação mostrada na Figura 65.

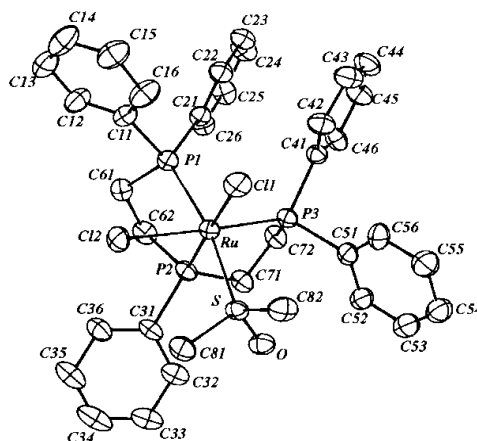


Figura 65: Estrutura cristalográfica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{etp})(\text{DMSO})]$ obtida por Delgado et al⁽¹¹⁹⁾.

Albinati et al⁽⁶⁰⁾, após revisarem vários métodos sintéticos para a obtenção de complexos com a unidade “ $[\text{RuCl}_2(\text{etp})]$ ”, utilizaram o precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e chegaram a uma formulação mais criteriosa do dímero $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$. Pela análise do espectro de RMN ^{31}P sugeriram a existência de espécies isoméricas em solução (Figura 66).

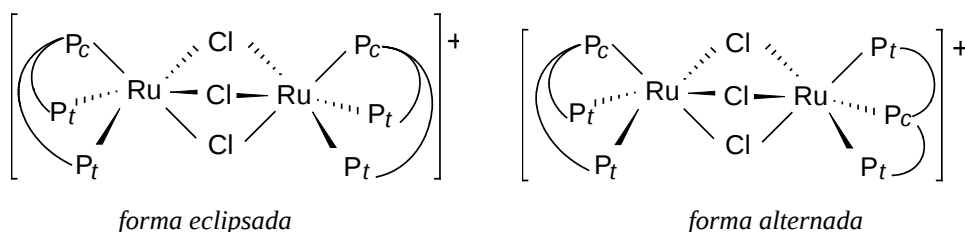


Figura 66: Estruturas das espécies isoméricas proposta por Albinati et al⁽⁶⁰⁾ para o dímero $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$.

A espécie com forma eclipsada foi atribuída ao isômero caracterizado pelos valores δ 98,1 (t) e δ 68,7 (d). Estes sinais foram atribuídos aos átomos de fósforos terminais (P_t), quimicamente, mas magneticamente não equivalentes, devido à presença de um plano de simetria bissecutando os átomos do fósforo central (P_c) e Ru. O isômero de forma alternada, deu origem à dois sinais duplos dubletos em δ 98,8, δ 70,8 e δ 66,6, o que pode ser explicado

pela ausência de simetria do complexo, devido aos átomos de fósforo Pt não serem equivalentes. A análise do cristal desse composto por difração de raios-X, mostrou apenas a presença da forma eclipsada.

Sheldrick e Brandt⁽⁷³⁾ também obtiveram a mesma estrutura (Figura 67) formulada por Albinati et al⁽⁶⁰⁾, utilizando entretanto, o mesmo precursor $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$, empregado por Suarez e Fontal⁽¹²⁰⁾.

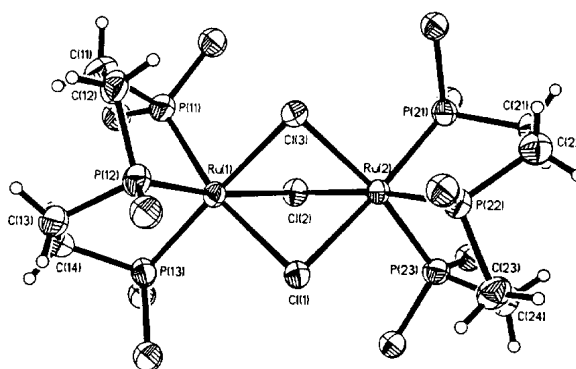


Figura 67: Estrutura cristalográfica da espécie dimérica obtida por Sheldrick e Brandt⁽⁷³⁾ para o complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]^+$.

Cabe ressaltar que, o único conjunto de sinais obtido de RMN ^{31}P para o complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]^+$ (δ 98,5 (t), δ 68,7 (d)), bem como a estrutura cristalográfica, são correspondentes ao isômero eclipsado encontrado por Albinati et al⁽⁶⁰⁾.

Nota-se ainda deste resultado que, apesar dos deslocamentos químicos do complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]^+$ (δ 68,7 (d), δ 98,8 (t)), serem praticamente iguais ao complexo mononuclear $[\text{RuCl}_2(\text{etp})(\text{DMSO})]$ obtido por Delgado et al⁽¹¹⁹⁾, (δ 69,15 (d), δ 98,5 (t)), nos quais os átomos de fósforo estão em posição *trans* ao cloreto terminal e ao enxofre, observa-se que, como proposto na literatura⁽¹⁰⁸⁾, o deslocamento químico do fósforo depende mais do efeito estérico do que eletrônico.

Moura⁽¹²¹⁾ sintetizou o complexo contendo a unidade "RuCl(etp)", usando como precursor o $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. Seu resultado de RMN ^{31}P foi, de certa forma, similar ao citado por Albinati et al⁽⁶⁰⁾. Os valores em δ 69,6 (d), δ 99,0 (t), δ 67,4 (dd), δ 75,1 (dd) e δ 99,6 (t), foram atribuídos aos P_{t2} , P_{c1} , P_{t4} , P_{t5} e P_{c3} , do complexo pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{etp})]$, respectivamente. A partir do espectro de RMN ^{31}P , foi proposta a existência de duas espécies isoméricas mononucleares em solução (Figura 68), devido à diferença de intensidades entre os sinais obtidos.

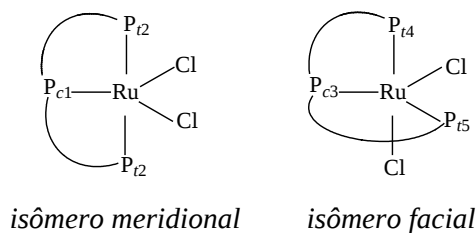


Figura 68: Estrutura dos possíveis isômeros (meridional e facial) da espécie monomérica $[\text{RuCl}_2(\text{etp})]^{(121)}$.

A controvérsia entre os resultados de RMN ^{31}P e as estruturas propostas na literatura, nos motivou à estender o estudo da reatividade do aquacomplexo para a obtenção de complexos trifosfínicos.

3.4.3.1.2 Síntese e Caracterização do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$

Na reação do aquacomplexo com a trifosfina etp, além do ligante aquo, o ligante dppb foi substituído por uma molécula tridentada (etp), resultando no complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$. Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho, ultravioleta/visível, condutividade e microanálise (descritos no item 2.4.4.7) estão de acordo com a literatura^(73, 60).

3.4.3.1.2.1 Espectroscopia de RMN ^{31}P

No espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ (Figura 69), sintetizado a partir do aquacomplexo, foram observados cinco conjuntos de sinais, da mesma forma que citado por Moura⁽¹²¹⁾ e Albinati et al⁽⁶⁰⁾. Inicialmente, a análise da relação das integrais dos sinais (4:2:4:2), revela a presença de doze átomos de fósforo, o que é condizente com a formação de duas espécies binucleares, o que contradiz a proposta de Moura⁽¹²¹⁾. Os sinais em δ 99,17(d) e δ 69,03 (d) foram atribuídos aos átomos de fósforo central (Pc) e fósforo terminal (Pt), respectivamente, do isômero eclipsado (ec), proposto por Albinati et al⁽⁶⁰⁾, de forma que todos os fósforos terminais sejam quimicamente equivalentes, mas magneticamente não-equivalentes, formando um sistema $\text{AA}'\text{A}''\text{A}''' \text{XX}'$. Os três duplos dubletos em δ 98,80, δ 70,53 e δ 67,31, foram atribuídos ao Pc e Pt, respectivamente, do isômero alternado (al).

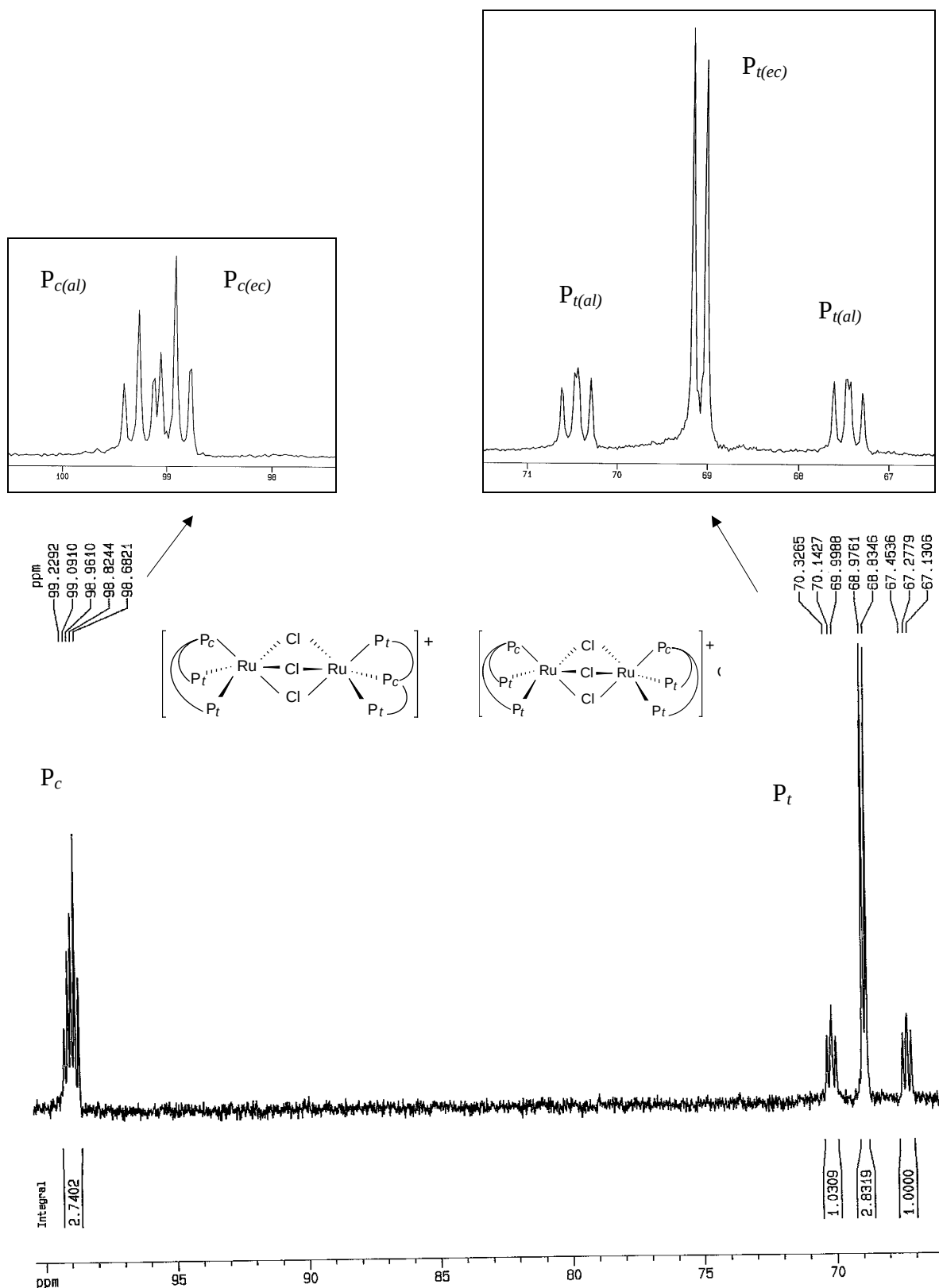


Figura 69: Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

Apesar destes resultados estarem em concordância com o apresentado por Albinati et al.⁽⁶⁰⁾, o espectro de RMN COSY90 ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ (Figura 70), não

mostra o acoplamento entre os átomos de fósforo Pt e Pc do isômero alternado e sim, apenas o acoplamento entre os Pt e Pc do isômero eclipsado. Portanto, outras análises de RMN estão sendo realizadas para esta especulação.

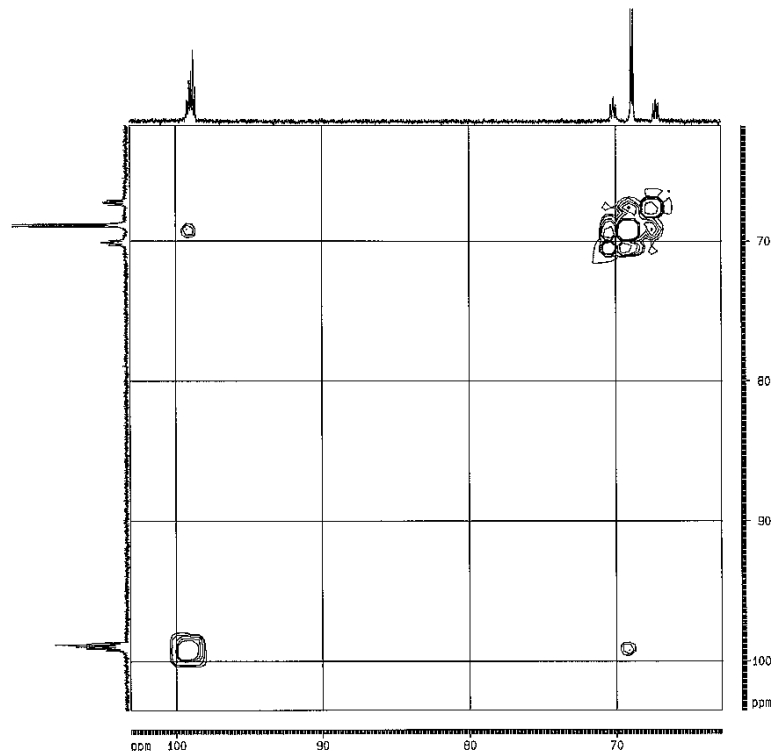


Figura 70: Espectro de RMN COSY90 ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

3.4.3.1.2.2 Caracterização Eletroquímica do Complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$

Apesar do crescente interesse pela química, propriedades estruturais e aplicações catalíticas de complexos metálicos contendo trifosfinas, poucos estudos eletroquímicos são encontrados na literatura⁽¹²²⁾. Recentemente, Yeomans et al⁽¹²³⁾, descreveram um estudo sistemático de propriedades eletroquímicas de complexos do tipo $[\text{L}_3\text{Ru}(\mu\text{-X})_3\text{RuL}_3]^+$ (L= ligantes arsínicos e fosfinínicos, mono e tridentados), tal como o complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]^+$ (discutido posteriormente). Até o momento, nenhuma menção foi feita quanto ao comportamento eletroquímico do $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$.

O comportamento eletroquímico do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ (Figura 71) é análogo ao obtido para o complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]^+$ ⁽¹²³⁾, ($E_{1/2} = 1,46$ e $1,94$ V). No voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$, foram observados dois processos redox com $E_{1/2}$ em $1,18$ V e outro mais anódico em $1,65$ V, atribuídos aos processos $\text{Ru}^{\text{II,II}}/$

$\text{Ru}^{\text{II,III}}$ e $\text{Ru}^{\text{II,III}}/\text{Ru}^{\text{III,III}}$. Estas atribuições estão em concordância com as descritas por Yeomans et al⁽¹²³⁾.

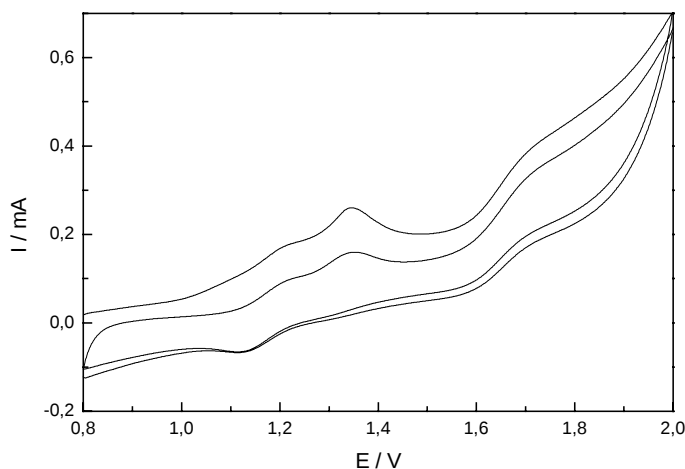


Figura 71: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl ; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

A onda anódica em $1,34 \text{ V}$ é atribuída à oxidação do cloreto, não coordenado ao centro metálico⁽¹²⁴⁾.

3.4.3.2 Formação do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$

O complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]^+$ foi obtido por Rhodes et al⁽⁶¹⁾, a partir do $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$. Além de ser uma rota mais simples do que as sínteses realizadas com os precursores $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e "solução de rutênio azul", resultou um rendimento superior (80 %)⁽⁶¹⁾. Outra rota possível, utiliza o catalisador de Wilkinson, como mostrado por Yeomans et al⁽¹²³⁾.

3.4.3.2.1 Síntese e Caracterização do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$

A reação do aquacomplexo com a trifosfina simétrica tdpme, bem como com a trifosfina etp, originou um complexo binuclear com cloretos em ponte, formulado também como $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$. Os resultados de espectroscopia na região do infravermelho e ultravioleta/visível, condutividade e microanálise (descritos no item 2.4.4.8) estão de acordo com os relatados na literatura⁽⁶¹⁾.

O espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$, obtido a partir do aqua complexo (Figura 72), está em concordância com o resultado da literatura^(61,123). O único singleto em δ 36,65 é atribuído aos fósforos equivalentes química e magneticamente do ligante trifosfínico, consistente com a estrutura bioctaédrica com face conjugada, com cloretos em ponte, confirmada pela estrutura cristalográfica obtida por Rhodes et al⁽⁶¹⁾.

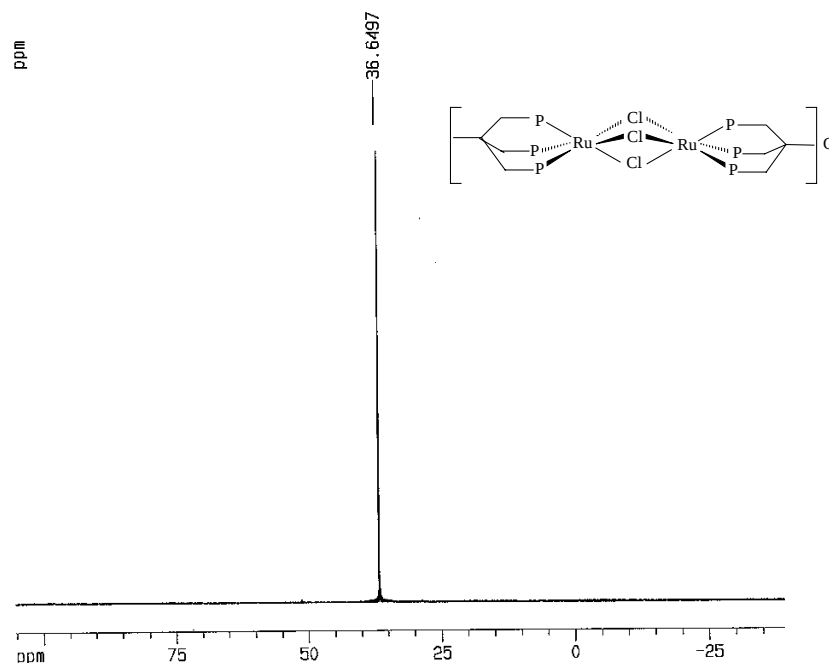


Figura 72: Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

3.4.3.2.2 Caracterização Eletroquímica do Complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$

No voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$ (Figura 73) são observados dois pares redox, um com $E_{1/2}$ em 1,42 V e outro mais anódico em 1,99 V, atribuídos aos processos $\text{Ru}^{\text{II,II}}/\text{Ru}^{\text{II,III}}$ e $\text{Ru}^{\text{II,III}}/\text{Ru}^{\text{III,III}}$, respectivamente. Estes potenciais estão de acordo com o encontrado por Yeomans et al⁽¹²³⁾ ($E_{1/2} = 1,46$ e 1,94 V), cujo complexo foi sintetizado a partir do catalisador de Wilkinson.

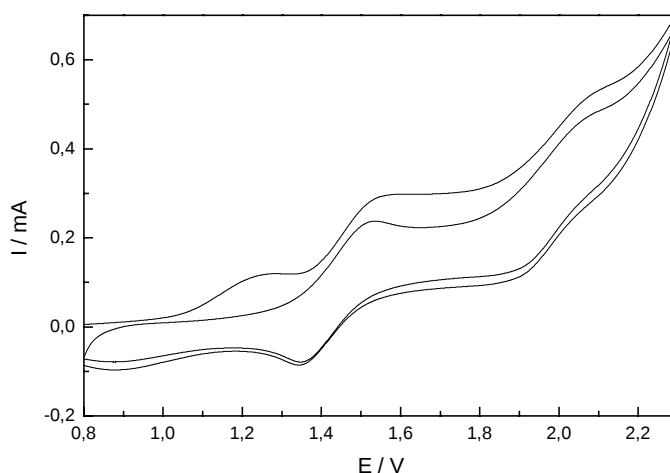


Figura 73: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Da mesma forma que para o complexo binuclear com o ligante trifosfínico etp, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$, a onda anódica em $1,26 \text{ V}$ foi atribuída à oxidação do cloreto livre em solução⁽¹²⁴⁾.

3.4.3.3 Reatividade dos complexos $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{P-P-P})_2]\text{Cl}$ (P-P-P= etp e tdpme) com o ligante 2,2'-bipy

Complexos contendo a unidade "RuCl(etp)" são conhecidos como catalisadores de reações de hidrogenação de alcinos, cetonas, nitrilas e olefinas, e isomerização de olefinas, sob condições moderadas⁽¹²⁰⁾. Da mesma forma, complexos com o ligante tdpme, tal como o $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{tdpme})]^{2+}$, também são empregados como catalisadores eficientes em reações de tetrahidropiranição de álcoois e fenois⁽¹²⁵⁾. Além destes empregos, os complexos trifosfínicos de rutênio foram utilizados como precursores de vários compostos mononucleares trifosfínicos^(5, 60-61, 73, 115-116, 126). Assim, o complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]^+$ foi utilizado como reagente de partida para uma série de compostos com aminoácidos e dipeptídeos contendo a unidade "Ru(II)Cl(etp)"⁽⁷³⁾.

Portanto, estas investigações indicam que (a) a reação de complexos do tipo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{P-P-P})_2]\text{Cl}$ com ligante N-heterocíclico, poderá propiciar a formação de complexos mononucleares contendo a unidade "Ru(II)Cl(P-P-P)", e (b) estes complexos

formados podem atuar como catalisadores ativos, comparado com os complexos $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{tdpme})]^{2+}$ ⁽¹²⁵⁾ e $[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{tdpme})]^{2+}$ ⁽¹²⁷⁾.

3.4.3.3.1 Obtenção do complexo *fac*- $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$

3.4.3.3.1.1 Síntese

Na reação do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]\text{Cl}$ com o ligante N-heterocíclico bidentado 2,2'-bipy, houve a quebra dos cloretos em ponte, formando um precipitado amarelo, que após sua análise, foi formulado como o complexo mononuclear $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$. Esta síntese ocorreu em menor tempo (12 horas) em relação ao necessário para a obtenção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{etp})(\text{py})]^{(60)}$ (72 horas). A descrição detalhada da síntese deste complexo pode ser encontrada no Capítulo II (item 2.4.4.9).

3.4.3.3.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-visível e Condutividade

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ é ilustrado na Figura 74.

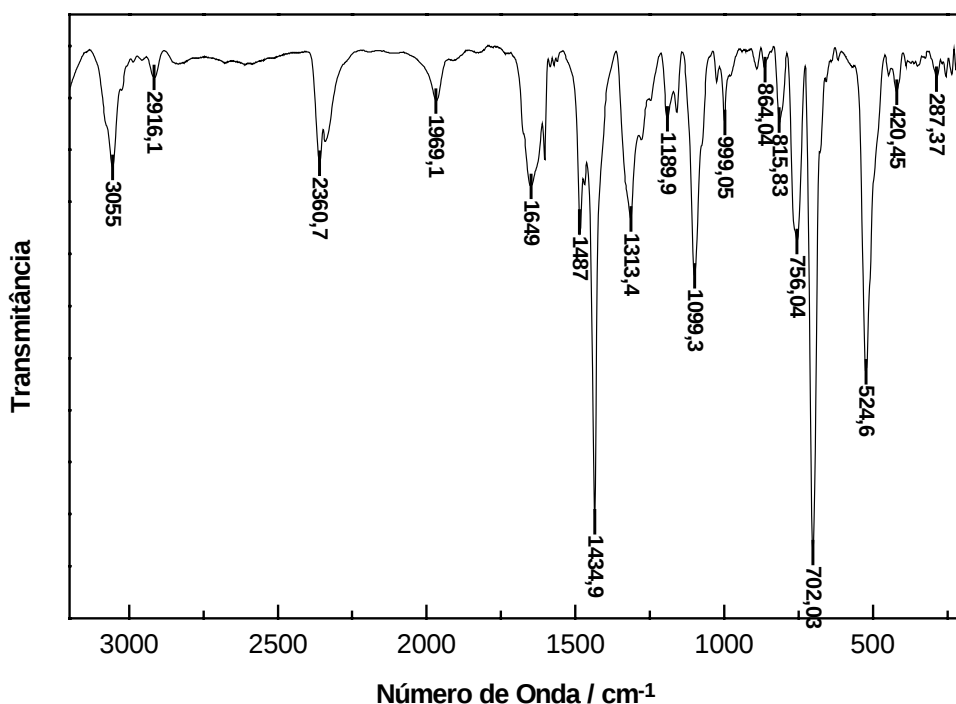


Figura 74: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em pastilha de CsI.

As frequências do estiramento da ligação carbono-hidrogênio ($\nu_{\text{(C-H)}}$) aromático e alifático aparecem em 3055 e 2916 cm^{-1} , respectivamente. As bandas do estiramento da ligação fósforo-carbono ($\nu_{\text{(P-C)}}$), exibidas pelo ligante bifosfínico, são observadas em 1487, 1099, 999 e 525 cm^{-1} (73-75). A banda de forte intensidade em 702 cm^{-1} , foi atribuída à deformação angular assimétrica fora do plano ($\gamma_{\text{(C-H)}}$) do ligante trifosfínico. Os $\nu_{\text{(C-H)aromático}}$ e $\nu_{\text{(C-H)alifático}}$ do ligante 2,2'-bipy estão encobertos pelas respectivas bandas do ligante etp. A banda do estiramento $\nu_{\text{(Ru-N)}}$ pode ser vista em torno de 420 cm^{-1} (83). A única banda de absorção do estiramento Ru-Cl terminal em 287 cm^{-1} foi indicativa da presença de apenas um íon cloreto na esfera de coordenação. A medida de condutividade (35 μS em solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2) confirmou a presença do íon cloreto fora da esfera de coordenação do complexo iônico $[\text{RuCl(etp)(2,2'-bipy)}]\text{Cl}$. É interessante ressaltar que, a ausência da banda em torno de 355 cm^{-1} , atribuída ao $\nu_{\text{(Ru-Cl)}}$ em ponte⁽⁶⁰⁾, sugere a quebra dos cloretos em ponte do complexo binuclear.

O complexo $[\text{RuCl(etp)(2,2'-bipy)}]\text{Cl}$ apresentou somente as bandas 234 ($2,96 \times 10^4$), 300 ($1,24 \times 10^4$) e 394 ($2,65 \times 10^3$) nm na região do ultravioleta-visível (Figura 75).

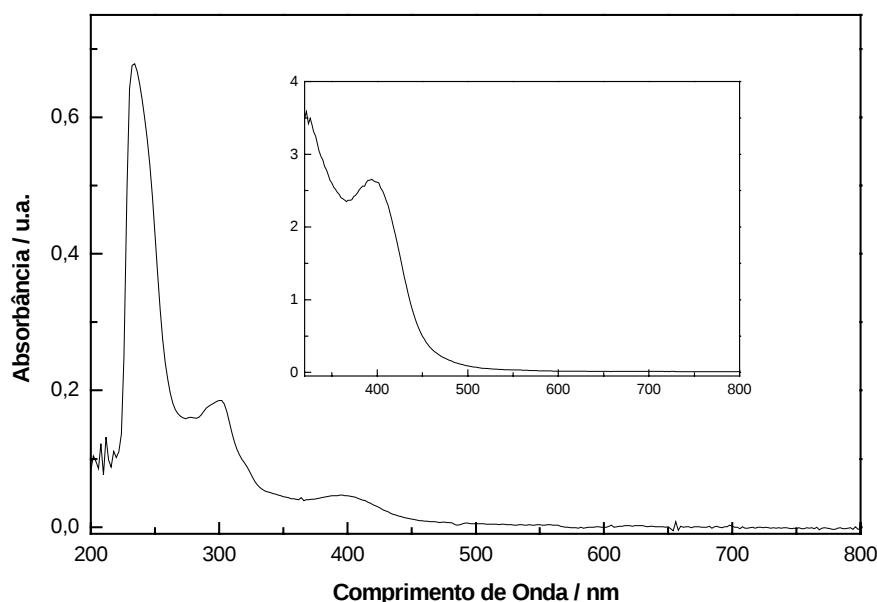


Figura 75: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo $[\text{RuCl(etp)(2,2'-bipy)}]\text{Cl}$ em solução de 1×10^{-4} e $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 .

A banda em 234 nm foi atribuída às transições eletrônicas internas dos ligantes trifosfínico e N-heterocíclico, provenientes das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ nos grupos aromáticos. As bandas em 300 ($1,24 \times 10^4$) e 394 ($2,65 \times 10^3$) nm foram conferidas às transições TCML,

oriundas das transições de elétrons do orbital do metal (Ru(II)) para o orbital $p\pi^*$ do ligante 2,2'-bipy, bem como para o orbital do ligante *dppb* ($d\pi$ (Ru(II)) $\rightarrow$ $3p\sigma^*d\pi$ (*dppb*)), respectivamente.

3.4.3.3.1.3 Espectroscopia de RMN ^{31}P

O espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ é apresentado na Figura 76.

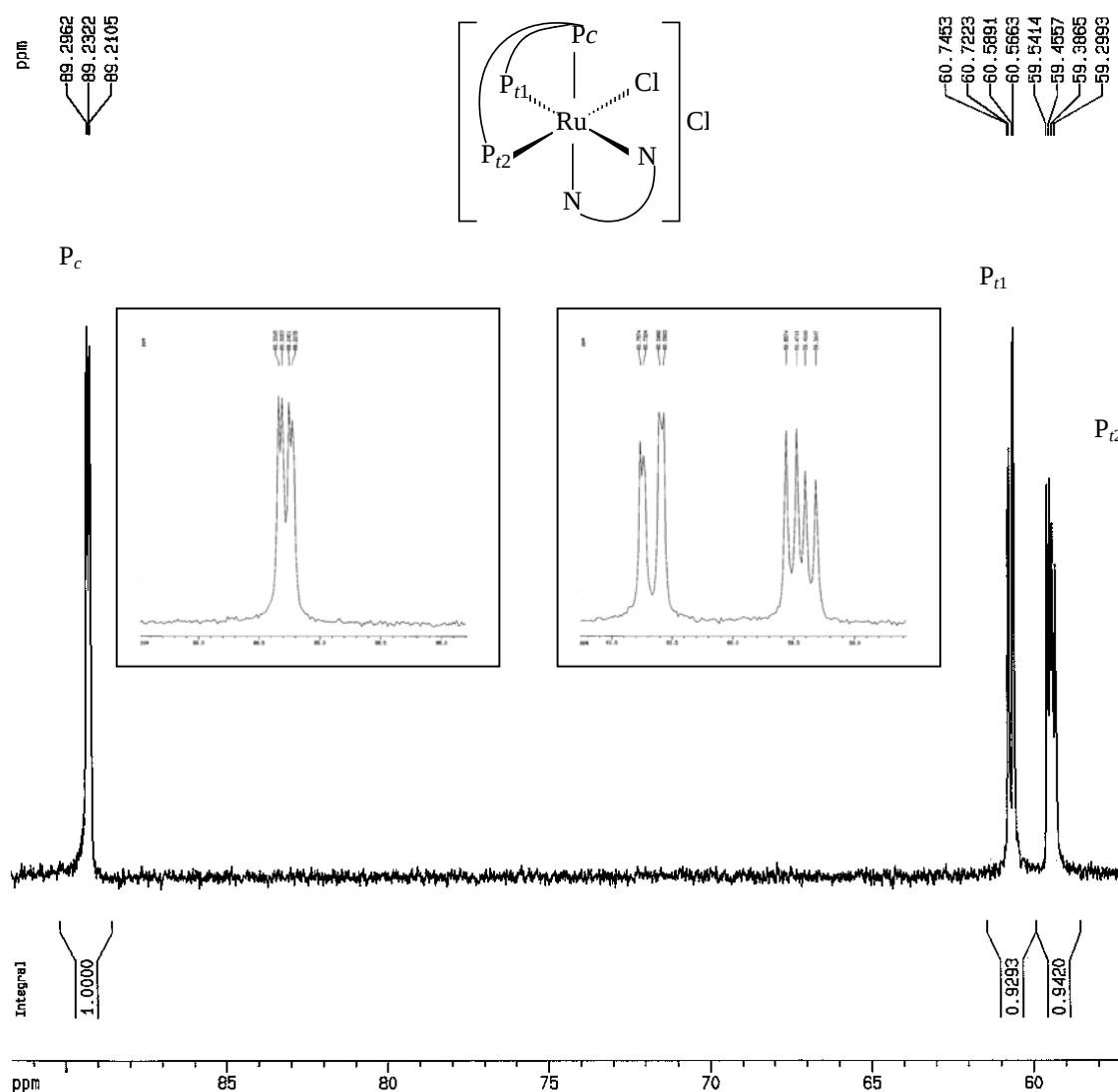


Figura 76: Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

Observa-se primeiramente neste espectro, a presença de três sinais com proporção equivalente a 1:1:1, o que é indicativo da existência de três átomos de fósforo. O duplo dubleto em campo mais desprotegido (δ 89,27) foi atribuído ao P_c , o qual acopla com os P_t por uma constante de 14 Hz, devido à desblindagem causada pelos fósforos terminais (P_t) vizinhos. Os duplos dubletos em região mais protegida (δ 60,65 e δ 59,43) foram atribuídos aos fósforos terminais (P_{t1} e P_{t2}), os quais acoplam entre si por uma constante de 25 Hz. Estes acoplamentos podem ser observados no espectro de RMN COSY90 ^{31}P (Figura 77) através das correlações entre estes conjuntos de sinais.

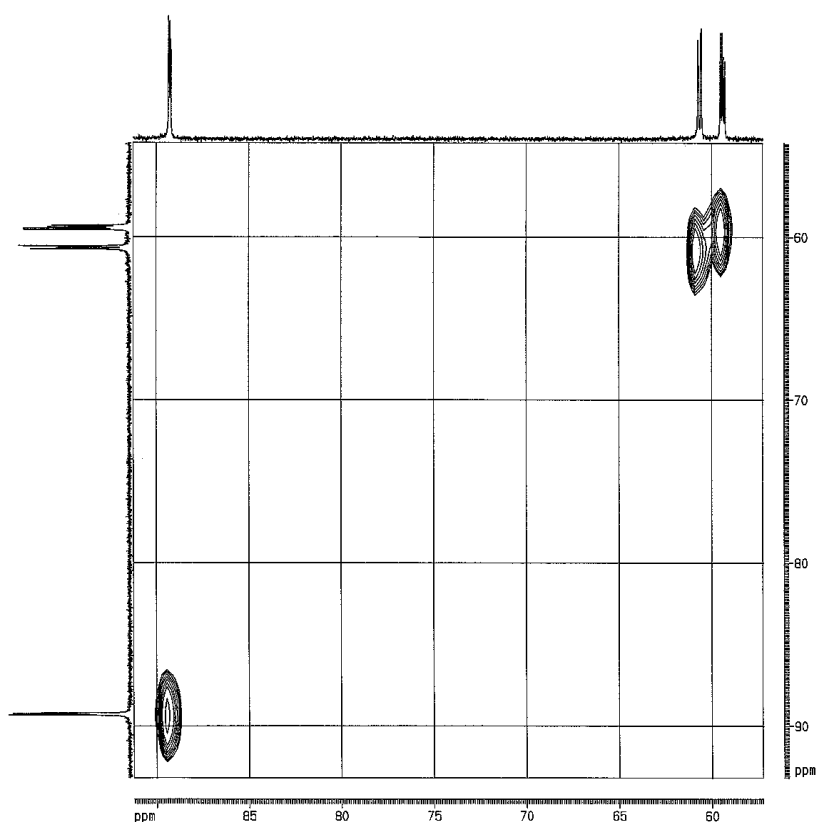


Figura 77: Espectro de RMN COSY90 ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

Os espectros de RMN ^{31}P e COSY90 ^{31}P foram conclusivos para a proposta da estrutura do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$. O padrão do tipo ABX, observado no espectro de RMN ^{31}P , sugere que (a) o ligante etp está coordenado num modo facial, (b) o átomo de fósforo terminal P_{t1} está em posição *trans* a um dos átomos de nitrogênio, devido o sinal estar em região mais desprotegida (δ 60,65), (c) o outro fósforo terminal, P_{t2} , está em posição *trans* ao átomo de cloro (melhor doador que o nitrogênio), cujo sinal está situado em campo mais protegido (δ 59,43).

Os resultados dos deslocamentos químicos do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ estão em concordância com o obtido para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{etp})(\text{py})]^{(60)}$ (Tabela XXVI). Através dos resultados para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{etp})(\text{py})]^{(60)}$, os autores propuseram uma estrutura na qual os fósforos terminais estão em posição *trans* ao cloreto e piridina, e o fósforo central está em posição *trans* ao outro cloreto, da mesma forma que atribuímos ao complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$.

Tabela XXVI: Dados de RMN ^{31}P para complexos trifosfínicos (etp) nitrogenados de rutênio.

Complexo	$\delta(\text{P}_c)$	$\delta(\text{P}_{t1})$	$\delta(\text{P}_{t2})$	Ref.
$[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$	89,27 (dd)	60,65 (dd)	59,43 (dd)	
$[\text{RuCl}_2(\text{etp})(\text{py})]^{(i)}$	96,4 (dd)	60,1 (dd)	59,6 (dd)	60
$[\text{RuCl}_2(\text{etp})(\text{CH}_3\text{CN})] \text{ (1)}^{(ii)}$	102,1 (dd)	62,1 (dd)	59,9 (dd)	60
$[\text{RuCl}(\text{etp})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl} \text{ (2)}^{(iii)}$	100,6 (t)	58,3 (d)		60
$[\text{RuCl}(\text{etp})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl} \text{ (3)}^{(iii)}$	99,1 (dd)	64,7 (dd)	63,9 (dd)	60

⁽ⁱ⁾ Em CDCl_3 ; ⁽ⁱⁱ⁾ em CDCl_3 ; ⁽ⁱⁱⁱ⁾ em CDCl_3 e a 0°C .

Comparando o conjunto de sinais observado para o $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ com os isômeros (1, 2 e 3) do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}^{(60)}$ (Figura 78), obtidos *in situ* na dissolução do precursor $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{etp})_2]^+$ em CH_3CN , é possível afirmar que (a) houve a formação de apenas um isômero e (b) o isômero formado apresentou a mesma geometria que o isômero 3.

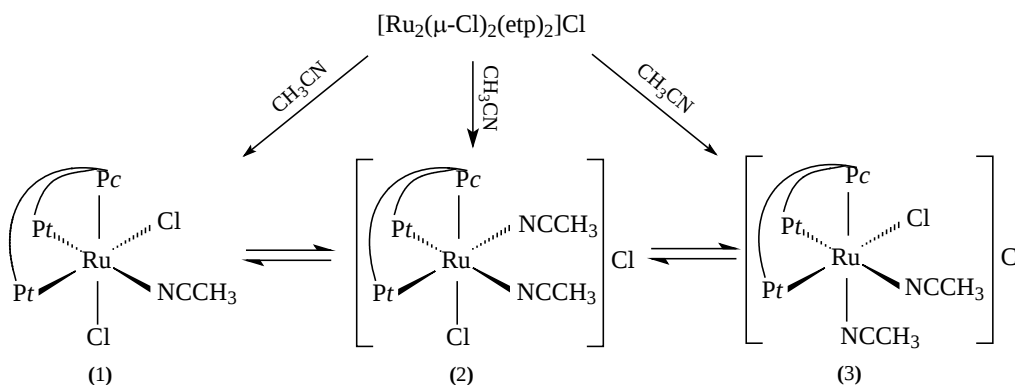


Figura 78: Isômeros 1, 2, e 3 formados *in situ* a partir da dissolução do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em CH_3CN na proporção 35:63:2 %, respectivamente⁽⁶⁰⁾.

O emprego do anel quelato 2,2'-bipy, pode ser apontado como vantagem da rota de síntese empregada, pois levou à formação de apenas um isômero $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$. O mesmo não ocorreu para a formação do isômero análogo $[\text{RuCl}(\text{etp})(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{Cl}$ ⁽⁶⁰⁾ (3) (Figura 78), pois este foi identificado da mistura dos isômeros 1, 2 e 3 obtidos em solução na proporção 35:63:2 %, respectivamente.

3.4.3.3.1.4 Voltametria Cíclica

O comportamento eletroquímico observado para o complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$, é ilustrado na Figura 79.

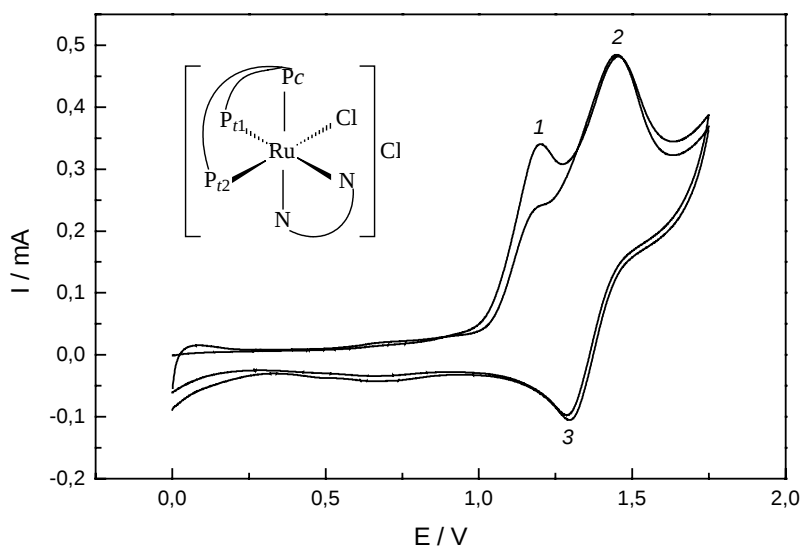


Figura 79: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl ; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

O processo redox (picos 2 e 3), com potencial de meia-onda em 1,37 V, foi atribuído ao par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$. O processo redox em 1,19 V (pico 1) foi atribuído à oxidação do cloreto livre em solução⁽¹²⁴⁾.

O elevado valor do $E_{1/2}$ (1,37 V) encontrado para o complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ era esperado, uma vez que o efeito estabilizante da trifosfina, em comparação aos ligantes bifosfínicos, desloca a densidade eletrônica do íon $\text{Ru}(\text{II})$, justificando o potencial em região mais anódica. Uma discussão mais detalhada será descrita no item 3.4.3.3.2.4.

3.4.3.3.2 Obtenção do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$

3.4.3.3.2.1 Síntese

O complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ foi obtido pela dissolução do complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$, em metanol e bipy, sob refluxo. Esta síntese foi realizada em um tempo superior (24 horas) em relação ao complexo análogo mononuclear $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ (12 horas) (item 2.4.4.9). Estas reações foram monitoradas por RMN ^{31}P . A presença da trifosfina simétrica tdpme, possivelmente provoca um melhor arranjo do complexo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]\text{Cl}$, dificultando a sua quebra. A descrição detalhada da síntese deste complexo pode ser vista no Capítulo II (item 2.4.4.10).

3.4.3.3.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho e Ultravioleta-visível e Condutividade

O espectro de absorção na região do infravermelho do composto $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ (Figura 80) é similar ao do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$.

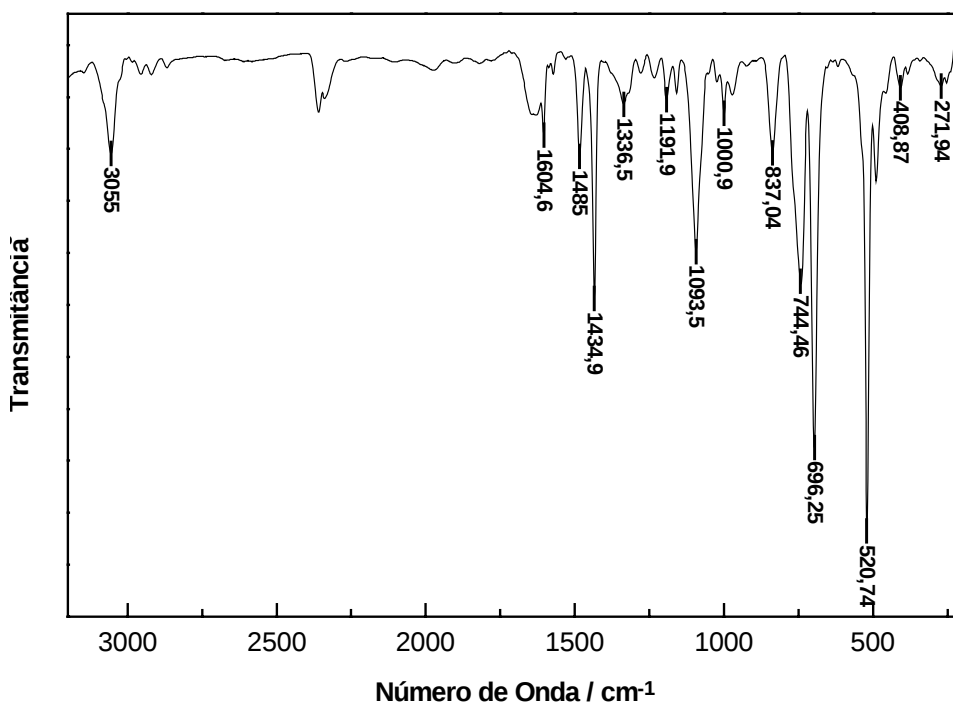


Figura 80: Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em pastilha de CsI.

As bandas exibidas pelo ligante trifosfínico (1486, 1191, 1093, 1000 e 521 cm^{-1}), observadas no espectro deste complexo, são coincidentes com as bandas do complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2\text{-bipy})]\text{Cl}$. A única banda de absorção do estiramento Ru-Cl terminal em 272 cm^{-1} foi indicativa da presença de apenas um íon cloreto na esfera de coordenação. A medida de condutividade (33,4 μS em solução 1×10^{-3} M em CH_2Cl_2) confirmou a presença do íon cloreto fora da esfera de coordenação do complexo iônico $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$.

O complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ apresentou as bandas 244 ($2,9 \times 10^4$), 300 ($7,5 \times 10^3$), 318 ($5,0 \times 10^3$), 378 ($2,2 \times 10^3$) nm na região do ultravioleta-visível (Figura 81) muito próximas às bandas do complexo com a trifosfina etp (item 3.4.3.3.1.2).

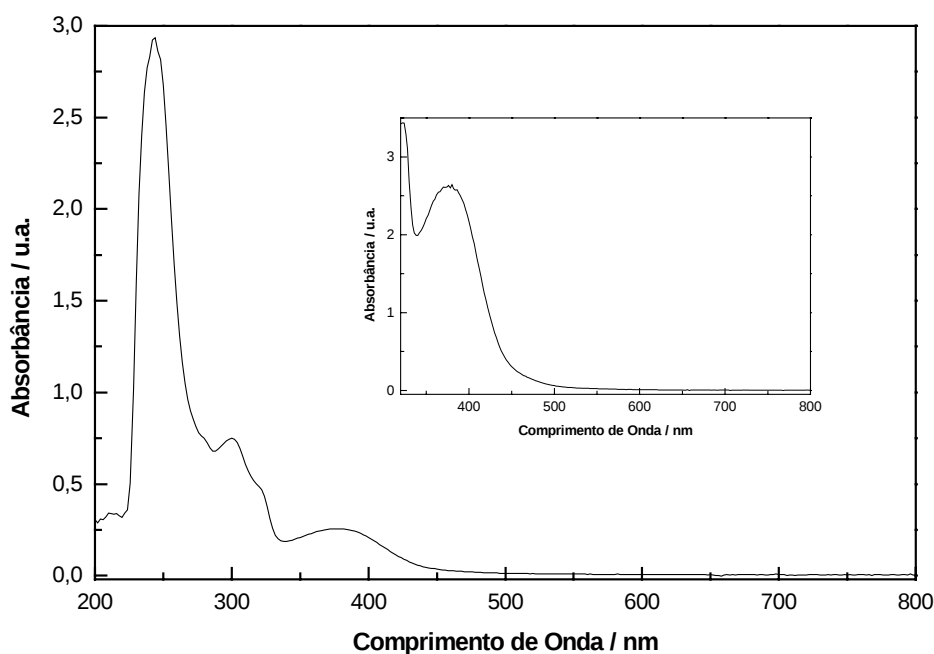


Figura 81: Espectro de absorção na região do ultravioleta/visível do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em solução de 1×10^{-4} e 1×10^{-3} mol.L^{-1} em CH_2Cl_2 .

O perfil do espectro do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ é similar ao apresentado para o complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$, cujas atribuições foram discutidas no item 3.4.3.3.1.2.

3.4.3.3.2.3 Espectroscopia de RMN ^{31}P

A proposta da estrutura para este complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$, baseada no espectro de RMN ^{31}P , é apresentada na Figura 82.

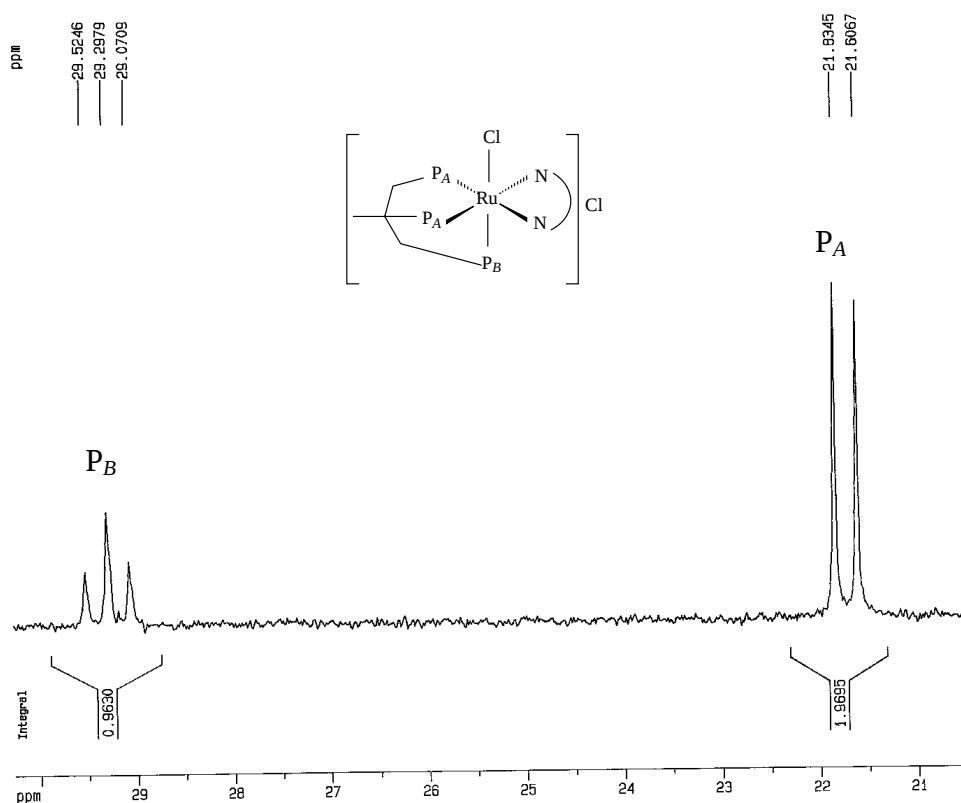


Figura 82: Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

A presença de dois conjuntos de sinais indica que os átomos de fósforo da trifosfina, tdpme, não são mais simetricamente iguais, como no precursor $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{tdpme})_2]$ (δ 36,65 (s)). O dubleto em δ 21,93 foi conferido ao acoplamento do fósforo P_A com P_B , por uma constante de 37 Hz. O tripleto em δ 29,29 foi atribuído ao acoplamento do fósforo P_B com os dois fósforos P_A ($J = 37$ Hz). A proximidade entre os valores de deslocamento químico do fósforo P_A e P_B , sugere que o ambiente químico entre os dois átomos de fósforo P_A é muito parecido, devido à alta simetria da trifosfina.

Os valores encontrados para as constantes de acoplamento estão em concordância com a estrutura proposta, pois valores de $^2J_{\text{PP}}$ de 30 - 40 Hz são típicos de constantes de acoplamentos de núcleos de fósforos inequivalentes *cis* um em relação ao outro, em complexos de fosfinas terciárias de rutênio (II)⁽²⁷⁾.

No espectro de RMN COSY90 ^{31}P (Figura 83) podem ser observados os acoplamentos mencionados, através das correlações entre estes conjunto de sinais.

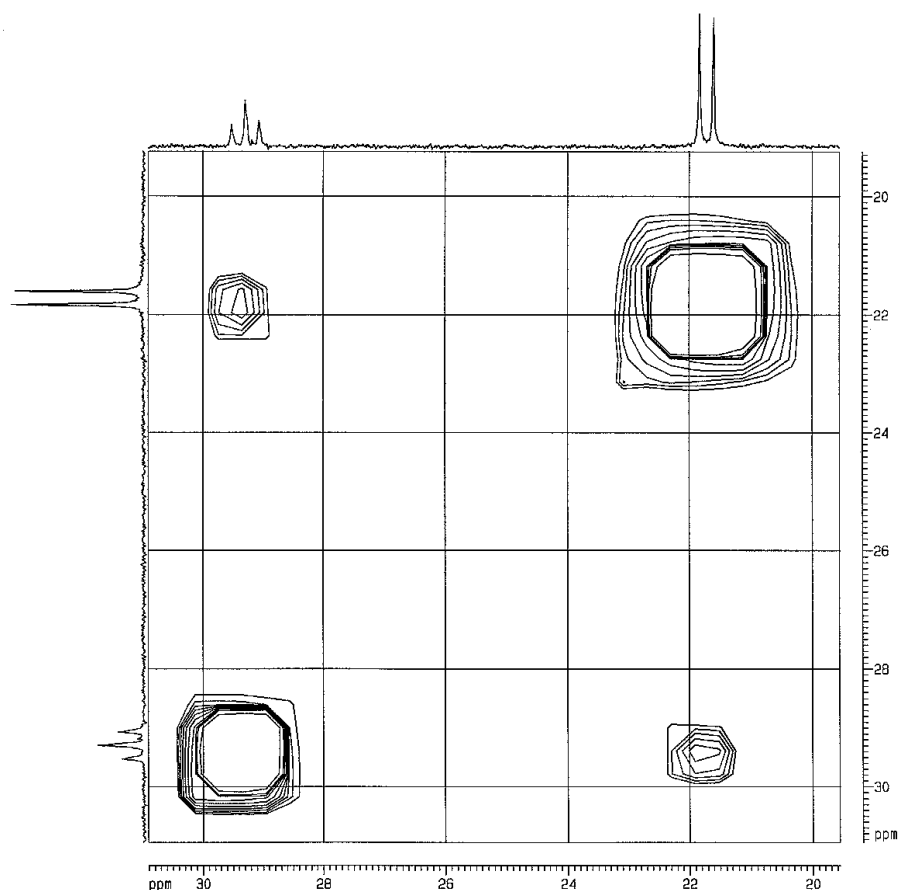


Figura 83: Espectro de RMN COSY90 ^{31}P do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

O espectro de RMN COSY90 ^{31}P foi conclusivo para a proposta da estrutura do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$, pois observa-se claramente o acoplamento entre os dois átomos de fósforo P_A com P_B , P_B com P_A . Portanto, foi sugerido que os átomos de fósforo P_A estão em posição *trans* aos átomos de nitrogênio, cujo sinal está situado em campo mais protegido (δ 21,93), enquanto que o P_B (δ 29,29) está *trans* ao átomo de cloro. Esperar-se-ia que os átomos de fósforo em posição *trans* ao átomo de nitrogênio encontrassem em campo mais baixo, mas por efeito estérico estes aparecem em campo mais alto⁽¹⁰⁸⁾.

Os valores de RMN ^{31}P obtidos para o complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$, bem como para os complexos análogos bifosfínicos⁽³⁶⁾, são listados na Tabela XXVII.

Tabela XXVII: Dados de RMN ^{31}P obtidos para complexos bi e trifosfínicos do tipo $[\text{RuCl}(\text{P-P})]$ (P-P= 2,2'-bipiridina).

Complexo	RMN ^{31}P	Referência
$[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$	δ 29,29(t) e δ 21,93(d)	
$[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$	δ 89,27(dd), δ 60,65(dd) e δ 59,43(dd)	
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(2,2'\text{-bipy})]$	δ 43,5(d) e δ 29,89(d) ⁽ⁱ⁾	34
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(2,2'\text{-bipy})]$	δ 32,6(s) ⁽ⁱ⁾	34

⁽ⁱ⁾ Em CDCl_3 , deslocamentos químicos em relação ao H_3PO_4 .

Os valores encontrados em campo mais alto para o ligante trifosfínico tdpme, em relação aos bifosfínicos (dppb), indica que os átomos de fósforo apresentam diferentes graus de blindagem. A razão desta diferença deve-se à maior retrodoação metal $\rightarrow$ ligante no complexo com ligante trifosfínico, em comparação com o ligante bifosfínico. A confirmação desta diferença é discutida a seguir.

3.4.3.3.2.4 Voltametria Cíclica

O voltamograma cíclico para o complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ é ilustrado na Figura 84.

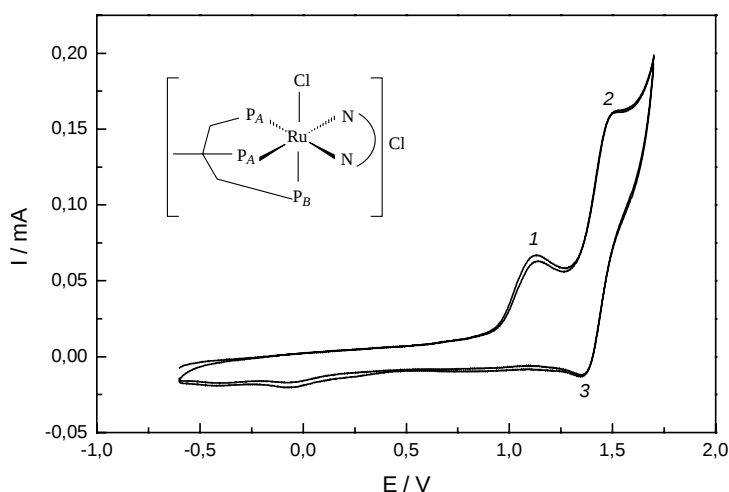


Figura 84: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

O processo redox (picos 2 e 3) com potencial de meia-onda em 1,44 V foi atribuído ao par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$. O pico anódico em 1,11 e catódico em -0,1 V foi atribuído à oxidação do cloreto livre em solução⁽¹²⁴⁾ e a redução do cloro.

Da mesma forma que o complexo $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$, o elevado valor do par redox $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$, em 1,44 V, foi atribuído ao efeito estabilizante da trifosfina, em comparação aos ligantes bifosfínicos (Tabela XXVIII).

Tabela XXVIII: Potenciais de meia-onda (V) vs Ag/AgCl, de complexos bi e trifosfínicos do tipo $[\text{RuCl}(\text{P-P})]$ (P-P= 2,2'-bipiridina).

Complexo	$E_{1/2}$ (V) $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$	Referência
$[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$	1,44	
$[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$	1,37	
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(2,2'\text{-bipy})]$	0,60	34
<i>trans</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(2,2'\text{-bipy})]$	0,45	34
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bipy})_2]$	0,25	23

O efeito estabilizante da trifosfina pode ser avaliado através da comparação entre os valores do $E_{1/2}$ do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(2,2'\text{-bipy})_2]$ (0,25 V) com os dos complexos trifosfínicos, $[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ (1,44 V) e $[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$ (1,37 V) (Tabela XXVIII). Os potenciais bastante elevados para os complexos trifosfínicos sugerem que as interações rutênio → fósforo têm maior magnitude do que as interações rutênio → nitrogênio. Este fato pode ser atribuído à elevada acidez π e à basicidade σ do fósforo em relação ao nitrogênio⁽¹²⁸⁾.

4 Eletroquímica como via de Síntese

Neste capítulo discutiremos a formação de espécies mono e binucleares, através da redução eletroquímica de alguns complexos com a unidade “[RuCl₃(dppb)]”. O primeiro passo para a obtenção destas espécies é a definição dos parâmetros de síntese, a partir do estudo do comportamento redox do aquacomplexo e seus derivados [RuCl₃(dppb)(L)], através de voltametria cíclica. Definidos os parâmetros, as espécies mono e binucleares foram sintetizadas através da eletrólise a potencial constante, e caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho-próximo, RPE, RMN ¹H e RMN ³¹P. Os detalhes experimentais foram descritos no Capítulo II e as conclusões finais serão apresentadas no Capítulo V.

4.1 Síntese do Complexo Binuclear de Valência Mista [Ru₂Cl₅(dppb)₂]

4.1.1 Voltametria Cíclica do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]

A resposta eletroquímica do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] é apresentada na Figura 85. Como se pode notar dos voltamogramas cíclicos ilustrados na Figura 85 (A), na primeira varredura para potenciais anódicos aparece apenas um processo em torno de 1,3 V (pico 1). Invertendo-se o sentido da varredura, notou-se a presença de duas ondas catódicas em 0,03 V (pico 2) e -0,07 V (pico 3). Com nova inversão no sentido da varredura, notou-se um onda anódica em 0,07 V (pico 4), e duas ondas anódicas bem próximas em 0,61 e 0,71 V (picos 5 e 6). Na inversão seguinte, notou-se duas ondas catódicas, também próximas, em 0,55 e 0,45 V (picos 7 e 8). Os picos são melhores apresentados no voltamograma cíclico da Figura 85 (B). Portanto, estes processos nos levam a concluir que os picos 5, 6, 7 e 8, são dependentes do pico 3, pois só apareceram quando ultrapassa o potencial em 0,1 V, como também são independentes do pico 1.

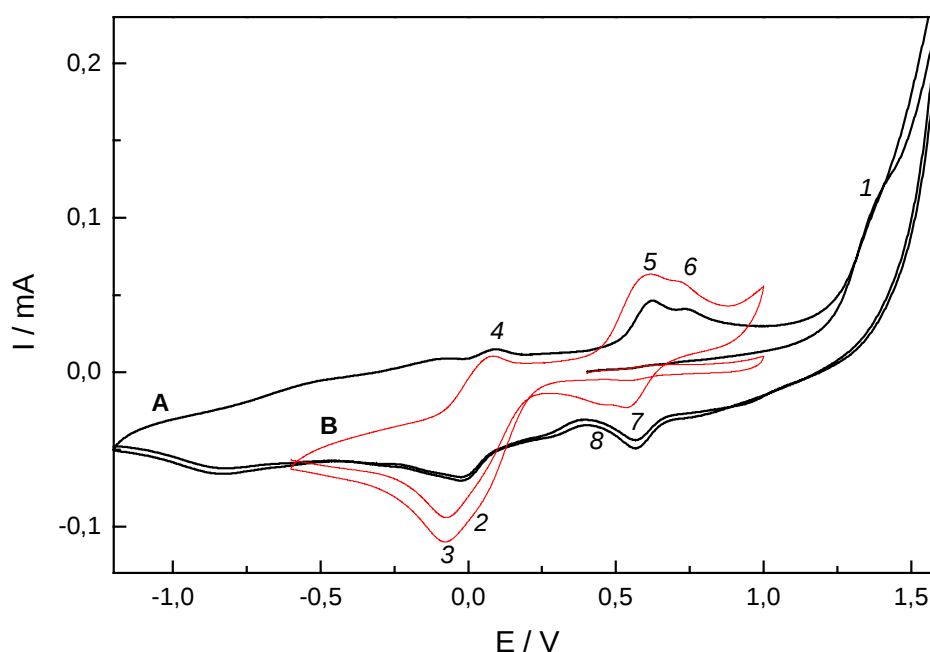


Figura 85: Voltamogramas cíclicos do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] obtidos na faixa de potencial entre -1,1 e 1,6 V (A); -0,5 e 0,8 V (B); 1×10^{-3} mol.L⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

Alguns fatos importantes indicam que o pico 1 (Figura 85A), deve-se à oxidação da bifosfina dppb:

Este pico é observado logo no primeiro ciclo.

A bifosfina dppb livre apresenta um pico de oxidação com ($E_{p_a} = 1,16$ V), conforme observado anteriormente (Figura 58).

O voltamograma cíclico do complexo *mer*-[RuCl₃(dmsO)(tmen)] apresenta dois processos redox reversíveis em 0,11 e 1,78 V (vs ENH), atribuídos aos pares Ru(III/II) e Ru(IV/III) respectivamente⁽⁸⁴⁾. Por este motivo, descartou-se a hipótese de que o processo em 1,3 V possa ser proveniente da oxidação do Ru(III), uma vez que esperar-se-ia, para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], um potencial mais anódico, devido à presença de ligantes mais retiradores de elétrons (dppb).

Comparando-se o voltamograma cíclico do aquacomplexo apresentado na Figura 85, com o obtido para o complexo de valência mista [Ru₂Cl₅(dppb)₂]⁽³⁶⁾ (Figura 86), concluiu-se que os picos 3 a 8 (Figura 85) correspondem aos processos redox (picos 1, 2, 3, 4 e 5; Figura 86) envolvendo os centro metálicos Ru₂(III)/(II).

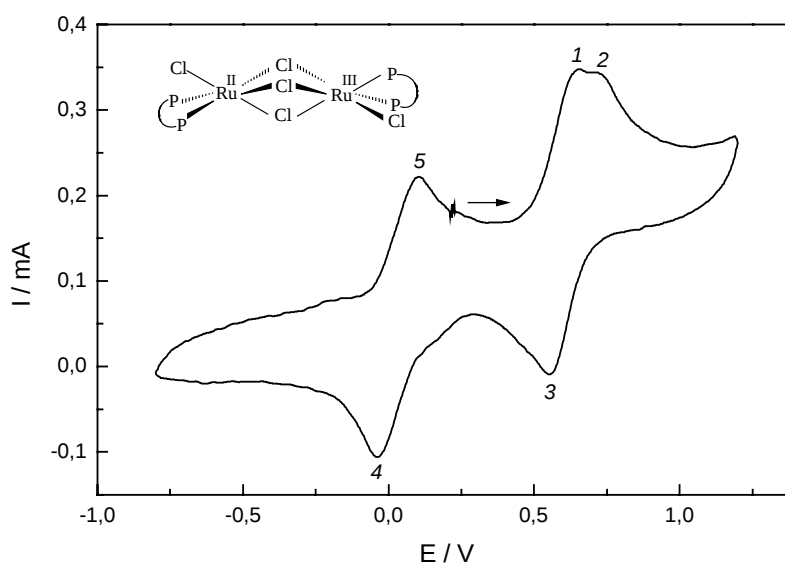


Figura 86: Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s^{-1}

O resultado da voltametria cíclica do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ sugere que este é formado com a redução eletroquímica do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$. Com a passagem do íon Ru(III) para Ru(II) ($\text{RuIII} / \text{RuII}$, $E_{\text{pc}} = -0,07 \text{ V}$; pico 3, Figura 85), o aquacomplexo perde um cloreto e gera a espécie intermediária “ $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})$ ” (equação 14). Sendo esta, uma espécie instável, quando na presença do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, existente em solução, forma o $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (equação 15). O complexo binuclear formado, por sua vez, apresenta um comportamento redox em potenciais próximos ao processo do aquacomplexo ($\text{Ru}_2 \text{ II/III} / \text{Ru}_2 \text{ II/II}$, $E_{\text{pc}} = -0,03 \text{ V}$; pico 4, Figura 86) e ($\text{Ru}_2 \text{ II/II} / \text{Ru}_2 \text{ II/III}$, $E_{\text{pa}} = 0,10 \text{ V}$; pico 5, Figura 86). O segundo processo redox reversível, em potenciais mais altos, está relacionado com a oxidação e redução do íon Ru(II) no complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ ($\text{Ru}_2 \text{ II/III} \rightarrow \text{Ru}_2 \text{ III/III}$, $E_{\text{pa}} = 0,66 \text{ V}$ e $0,71 \text{ V}$; picos 1 e 2, Figura 86; $\text{Ru}_2 \text{ III/III} \rightarrow \text{Ru}_2 \text{ II/III}$, $E_{\text{pc}} = 0,56 \text{ V}$; pico 3, Figura 86) (equação 16). Finalmente na redução do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ gera a espécie binuclear $\text{Ru}_2 \text{ II/II}$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, cujos potenciais são coincidentes, como é ilustrado na sobreposição de voltamogramas da Figura 87.

Convém ainda notar que, no processo de redução do aquacomplexo, os picos 6, 7 e 8 (Figura 85) são coincidentes com o pico de oxidação do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ ($\text{Ru}_2 \text{ II/II} / \text{Ru}_2 \text{ III/III}$, $E_{\text{pa}} = 0,71 \text{ V}$; $\text{Ru}_2 \text{ III/III} / \text{Ru}_2 \text{ II/III}$, $E_{\text{pc}} = 0,55 \text{ V}$). Este fato pode ser melhor observado pela sobreposição de voltamogramas (picos 2, 3 e 4) apresentada na Figura 87.

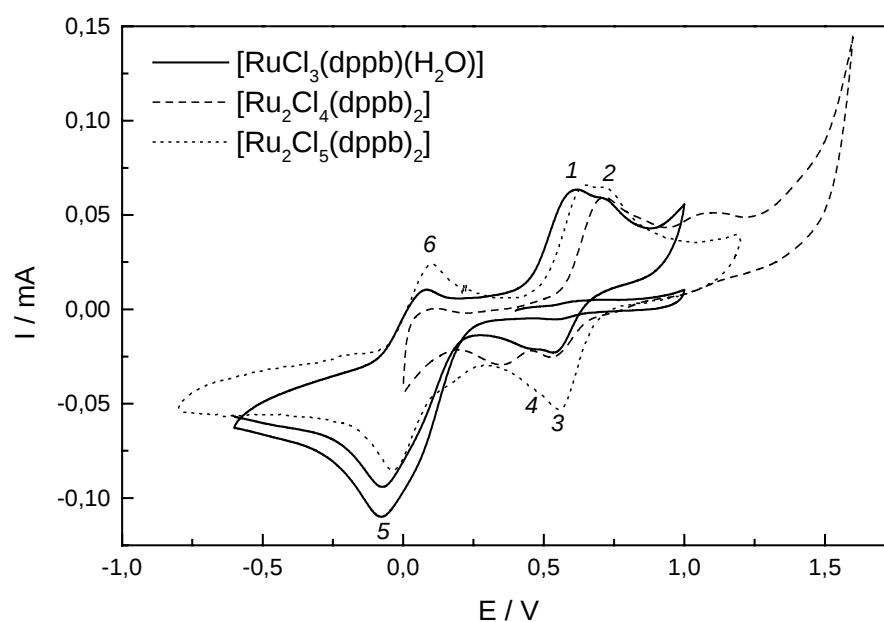


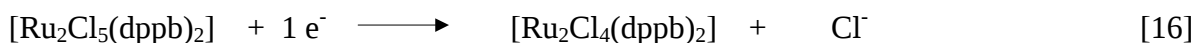
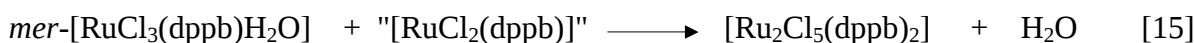
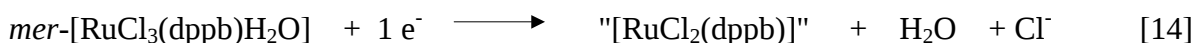
Figura 87: Voltamogramas cíclicos dos complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (—), [Ru₂Cl₄(dppb)₂] (----), [Ru₂Cl₅(dppb)₂] (...), 1x10⁻³ mol.L⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹

A pequena diferença entre as duas ondas (pico 1 e 2, Figuras 86 e 87), deve-se à presença de um cloreto a mais em ponte no [Ru₂Cl₅(dppb)₂], o que difere na propriedade eletrônica dos complexos [Ru₂Cl₅(dppb)₂] e [Ru₂Cl₄(dppb)₂] (Figura 88).



Figura 88: Estruturas dos complexos [Ru₂Cl₄(dppb)₂] e [Ru₂Cl₅(dppb)₂].

Baseado nestas observações, o mecanismo proposto, para o processo ocorrido em solução, é esquematizado nas Equações 14, 15 e 16.



A formação dos complexos [Ru₂Cl₅(dppb)₂] e [Ru₂Cl₄(dppb)₂] durante a voltametria cíclica do aquacomplexo, conforme proposto no mecanismo ilustrado na

Equações 14-16, foi confirmada por meio de eletrólise a potencial controlado de uma solução do aquacomplexo.

4.1.2 Eletrólise Parcial do Complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]

Realizou-se a eletrólise catódica a -0,30 V (potencial inferior ao pico 3 do voltamograma cíclico do aqua, Figura 85), para a redução de metade da quantidade do aquacomplexo. Esta eletrólise foi monitorada por voltametria cíclica, cujo voltamograma obtido é igual ao apresentado na Figura 86. O produto obtido foi caracterizado por microanálise, espectroscopia de absorção na região do infravermelho-próximo e RPE.

O espectro de absorção na região do infravermelho-próximo do produto obtido na eletrólise (Figura 89), apresentou duas bandas (980 e 1980 nm), as quais foram atribuídas às transições de transferência de carga metal→metal (TCMM), conhecidas como transições de intervalência (TI) ⁽¹²⁹⁻¹³¹⁾. Estas bandas confirmam a presença dos íons Ru(II) e Ru(III) do complexo [Ru₂Cl₅(dppb)₂].

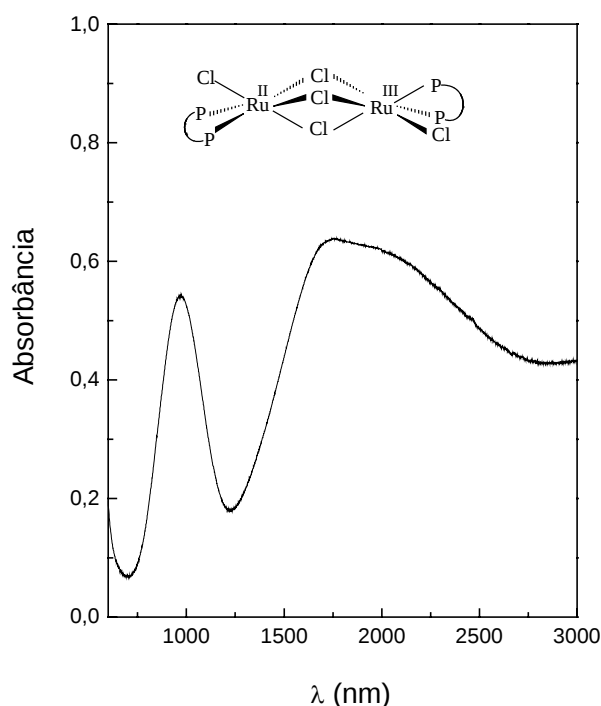


Figura 89: Espectro de absorção na região do infravermelho próximo do complexo [Ru₂Cl₅(dppb)₂], obtido via eletroquímica, em solução 1×10^{-3} mol.L⁻¹ em CCl₄.

É interessante mencionar que a presença das duas bandas no infravermelho-próximo estão em concordância com o modelo proposto por Hush et al ⁽¹²⁹⁾. Este autor atribuiu as duas bandas observadas no espectro de infravermelho-próximo do complexo de

valência mista delocalizada, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3]_2\text{X}_3^{2+}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-), às transições eletrônicas $\delta^* \rightarrow \sigma^*$ e $\sigma \rightarrow \sigma^*$, como ilustrado na Figura 90.

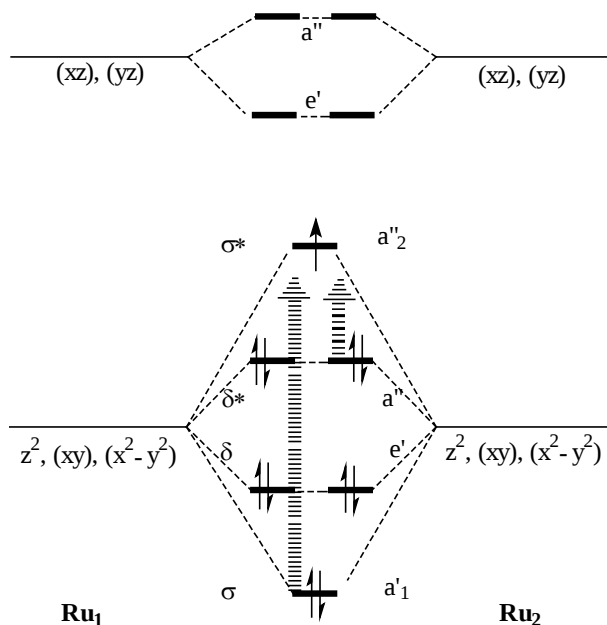


Figura 90: Proposta qualitativa dos orbitais moleculares do nível 4d em complexos com simetria D_{3h} ⁽¹²⁹⁾.

O espectro de RPE do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (Figura 91), mostrou claramente a presença de três linhas correspondentes a três valores do tensor- g : $g_1 = 2,673$; $g_2 = 2,443$; $g_3 = 2,069$. Estes dados indicam a ausência de eixos de simetria nesta molécula, caracterizando uma simetria rômbrica.

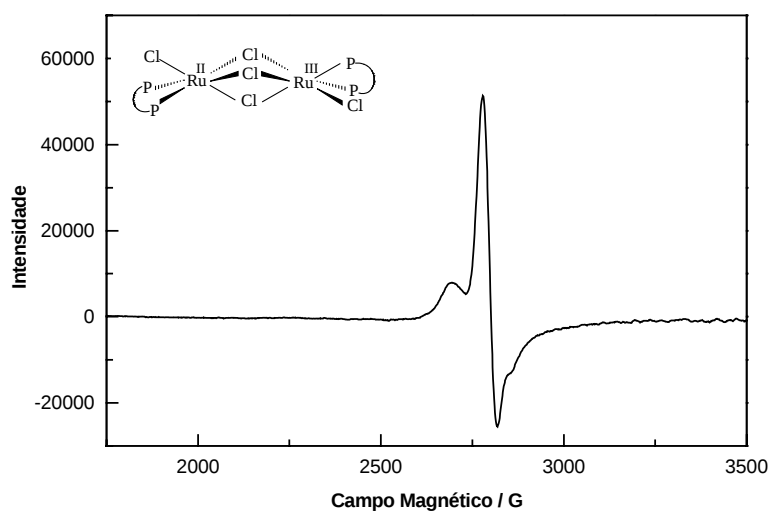


Figura 91: Espectro de RPE do complexo de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, obtido via eletroquímica, em solução de CCl_4 , 77 K.

4.1.3 Eletrólise Total do Complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]

Além da eletrólise parcial, realizou-se a eletrólise catódica a -0,30 V, para a redução da quantidade total do aquacomplexo. Novamente, esta eletrólise foi monitorada por voltametria cíclica. Ao final da eletrólise registrou-se o voltamograma cíclico da solução amarela obtida (Figura 92).

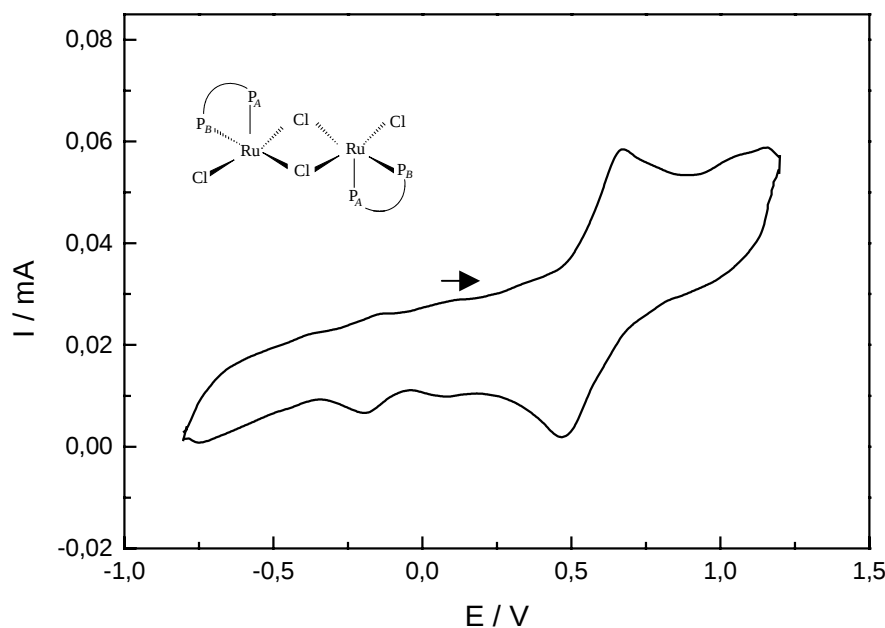


Figura 92: Voltamograma cíclico do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂] (obtido via eletroquímica) em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

O voltamograma cíclico obtido após a eletrólise total do aquacomplexo (Figura 92) é idêntico ao do [Ru₂Cl₄(dppb)₂], produzido a partir da isomerização do [RuCl₂(PPh₃)(dppb)] (Figuras 56 e 57), indicando que esta espécie também é obtida através da rota eletroquímica.

O volume da solução obtida ao final da eletrólise foi reduzido, e transferido para um tubo de RMN desaerado. O conjunto de sinais em $\delta_A = 63,51$ (d) e $\delta_B = 55,35$ (d) ($J_{AB} = 47$ Hz) observados no espectro de RMN ³¹P, confirmaram a formação do complexo binuclear [Ru₂Cl₄(dppb)₂]⁽³⁷⁾, discutido no item 3.4.1.2.

O complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂] também foi obtido pela redução eletroquímica do [Ru₂Cl₅(dppb)₂], num potencial fixo de -0,30 V, como também através da redução do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] e do [Ru₂Cl₅(dppb)₂], com zinco amalgamado. Resumidamente, os processos redox envolvendo o centro metálico no complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], estão de acordo com o mecanismo proposto anteriormente (Equações 14-16).

4.2 Síntese do Complexo Binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$

4.2.1 Voltametria Cíclica do $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$

O voltamograma cíclico do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ é ilustrado na Figura 93. No primeiro ciclo, iniciado em 0,30 V, observou-se um processo redox em 1,3 V ($E_{\text{pa}} = 1,40$ V, pico 1; $E_{\text{pc}} = 1,27$ V, pico 2) e o processo de redução em 0,03 V (pico 3). No segundo ciclo, surgiram dois processos redox, pouco definidos, com valores de potenciais de pico anódico (picos 4 e 5) em 0,43 e 0,56 V, respectivamente.

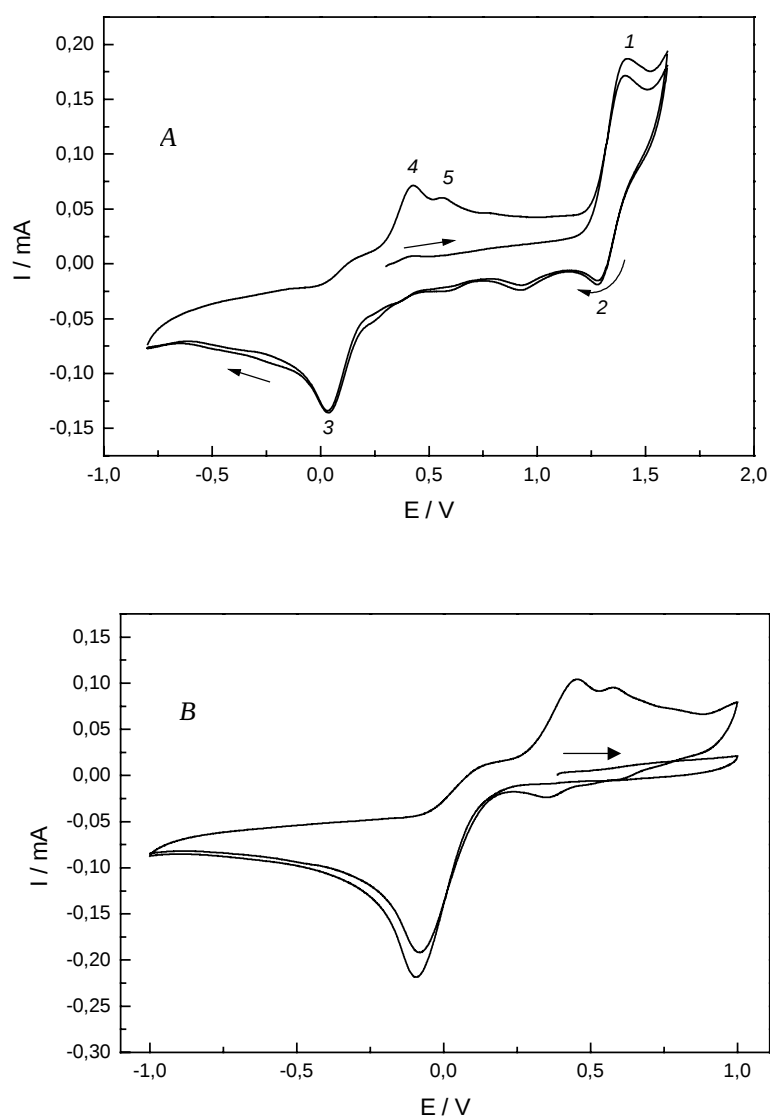


Figura 93: Voltamogramas cíclicos do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$, obtidos na faixa de potencial entre (A) -0,8 e 1,6 V; (B) -1,0 e 0,8 V; $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA 0,1 mol.L^{-1} em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Após a redução do Ru(III) em 0,03 V, acredita-se que outras espécies também possam estar sendo geradas na superfície do eletrodo. Para identificar as espécies formadas nos processos em 0,43 e 0,56 V, realizou-se a eletrólise, a fim de sintetizar estas espécies.

4.2.2 Eletrólise Parcial do Complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)]

A eletrólise catódica, para a redução da metade da quantidade do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)], foi conduzida em um potencial fixo em -0,30 V (potencial mais catódico que o pico 3, Figura 93).

Ao término desta, a solução alaranjada obtida foi evaporada até secar e o sólido foi separado com CCl₄ em duas frações. A fração solúvel em CCl₄ (sólido vermelho) foi caracterizada por infravermelho-próximo (980 e 1980 nm) e RPE ($g_1 = 2,673$; $g_2 = 2,443$; $g_3 = 2,069$). Estes resultados indicaram a formação do complexo [Ru₂Cl₅(dppb)₂]⁽⁴¹⁾, também obtido pela eletrólise parcial do complexo aqua. A fração insolúvel em CCl₄ (mistura do sólido amarelo com eletrólito de suporte, PTBA), não apresentou sinais na análise feita por RPE. Realizou-se então, a análise por RMN ³¹P (Figura 94).

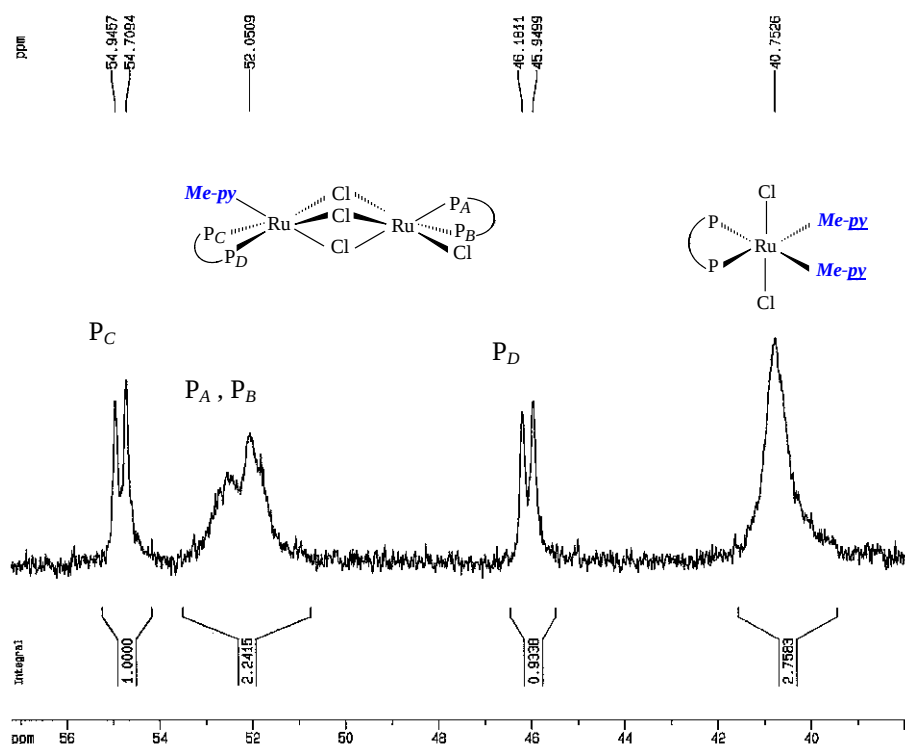


Figura 94: Espectro de RMN ³¹P dos produtos [Ru₂Cl₄(dppb)₂(4-Mepy)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)₂(4-Mepy)₂], obtidos na eletrólise parcial do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] em CH₂Cl₂/D₂O – 162 MHz.

No espectro obtido do produto da eletrólise (Figura 94), foram observados quatro conjuntos de sinais, cuja integração dos sinais (relação de 1:2:1), está de acordo com a presença de quatro átomos de fósforo. O singlete em campo mais alto, δ 40,75, foi referente à presença do complexo mononuclear *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-Mepy)₂], sintetizado via química (δ 40,4)⁽³⁴⁾. Os três sinais em δ_C 54,82 (d), $\delta_{A, B}$ 52,05 (mal resolvido), δ_D 46,06 (d), podem ser atribuídos à presença da espécie binuclear de Ru(II) com três cloretos em ponte, [Ru₂Cl₄(dppb)₂(4-Mepy)]. Esta atribuição foi baseada nos deslocamentos químicos de complexos do tipo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(L)], sintetizado via química no grupo do Prof. Brian James^(37,41,42).

Conforme mencionado por MacFarlane et al⁽⁴²⁾, o espectro de RMN ³¹P de complexos do tipo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(L)], também formulado como [(L)(dppb)Ru(μ -Cl)₃RuCl(dppb)], consiste de dois quartetos do tipo AB. Este padrão é caracterizado por dois sinais quartetos bem próximos, centrados em torno de δ 52 $\pm$ 2 (²J = 43 $\pm$ 2 Hz), e um segundo quarteto, separado e centrado em campo mais alto, o qual varia com a natureza do ligante L. No entanto, como o espectro do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)]⁽⁴²⁾ (ilustrado posteriormente na Figura 105), o espectro de RMN ³¹P para o complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(4-Mepy)], também é uma exceção a esta regra. Desta forma, o quarteto AB em δ 52,05 foi atribuído ao fragmento “(P-P)ClRu(μ -Cl)₃” e o quarteto CD em δ 54,82 (d) e δ 46,06 (d) (²J_{CD} = 37,17), mais separados, mas não em campos mais altos, foram atribuídos aos fósforos P_C e P_D, do fragmento “L(P-P)Ru”, respectivamente. Esses valores foram confirmados pelo espectro de RMN ³¹P do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(4-Mepy)], sintetizado via química a partir do [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] P_A = δ 52,5 (d), P_B = 52,0 (d), P_C = 55,1 (d) e P_D = 46,1 (d)⁽⁵²⁾.

O espectro de RMN ¹H do produto obtido por eletrólise, mostra dois dubletos em δ 8,71 e δ 6,45, atribuídos aos H dos anéis aromáticos da 4-Mepy. Além destes, foram observados dois conjuntos de sinais em torno de δ 7,58 e 6,82, referentes aos H dos anéis das bifosfinas.

Os três produtos formados na eletrólise parcial, [Ru₂Cl₅(dppb)₂], *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-Mepy)₂] e [Ru₂Cl₄(dppb)₂(4-Mepy)], também foram caracterizados por voltametria cíclica. Podem ser vistos no voltamograma cíclico obtido desta solução, quatro processos redox (Figura 95).

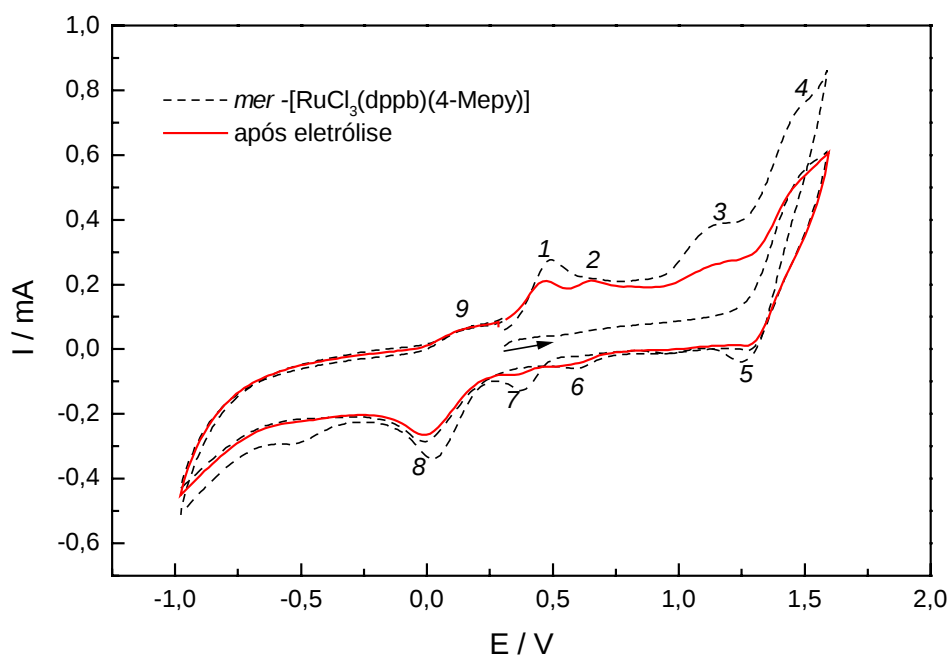


Figura 95: Voltamogramas cíclicos do complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(4-Mepy)]$ (---), e do produto da eletrólise parcial do mesmo (—); em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Os processos em torno de $1,1 \text{ V}$ (pico 3) foi atribuído à oxidação do cloreto, formado durante a eletrólise⁽¹²⁴⁾.

Os processos com $E_{1/2}$ em torno de $0,1$ e $0,6 \text{ V}$ (picos 8 e 9; picos 2 e 6 da Figura 95), foram atribuídos ao complexo binuclear de valência mista $[Ru_2Cl_5(dppb)_2]$. Isto pode ser melhor visualizado com a sobreposição dos voltamogramas cíclicos dos complexos em questão (Figura 96).

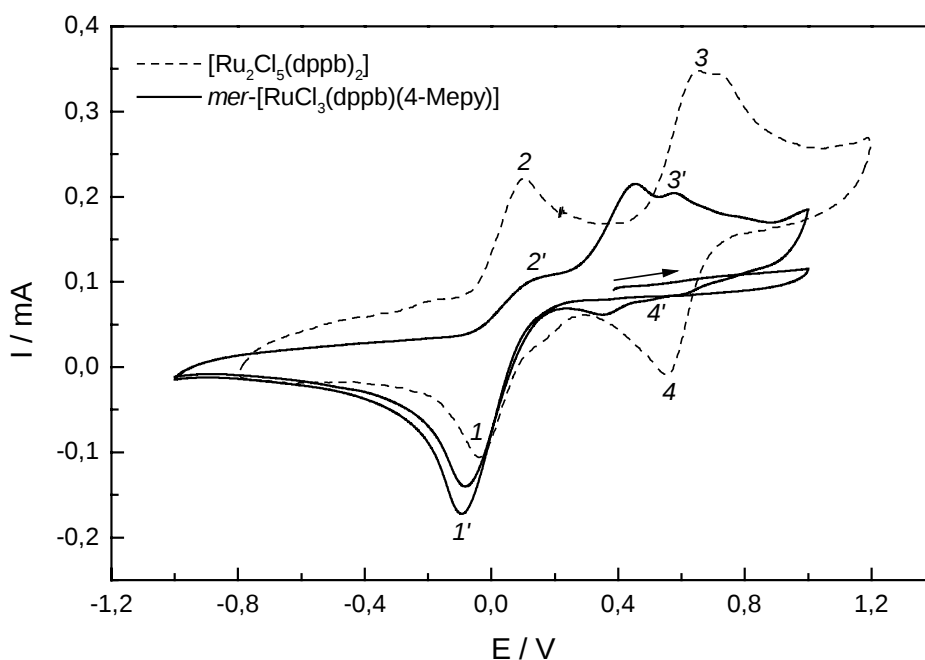


Figura 96: Voltamogramas cíclicos dos complexos $mer\text{-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ (—) e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (---); em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl , velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Ainda considerando a Figura 95, os processos com $E_{1/2}$ em torno 0,4 e 1,3 V (picos 1 e 7; picos 4 e 5), são referentes à mistura dos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ e $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Mepy})_2]$. A confirmação destas atribuições foi realizada através do estudo voltamétrico destas mesmas espécies isoladas, obtidas por via química. O complexo $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Mepy})_2]$ ⁽³⁴⁾, sintetizado por via química, apresenta um processo redox com $E_{1/2} = 0,42 \text{ V}$.

No voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ ⁽⁵²⁾, foram observados dois processos com $E_{1/2} = 0,39$ e $1,28 \text{ V}$. Estes processos foram atribuídos aos processos de oxidação do $\text{Ru}_2^{\text{II/II}} \rightarrow \text{Ru}_2^{\text{II/III}} \rightarrow \text{Ru}_2^{\text{III/II}}$, dos fragmentos “(P-P)ClRu($\mu\text{-Cl}$)₃” e “(4-Mepy)(P-P)Ru”, respectivamente. Ao processo com $E_{1/2} = 0,39 \text{ V}$, atribui-se o par redox da unidade “(P-P)ClRu($\mu\text{-Cl}$)₃”, pois este centro metálico, pela presença do cloreto, deve ser mais rico em elétrons em relação ao centro metálico do fragmento “(4-Mepy)(P-P)Ru”. O processo redox observado em potencial mais anódico (1,28 V), foi atribuído ao fragmento “(4-Mepy)(P-P)Ru”. Esta atribuição é feita em analogia ao mesmo processo observado no complexo mononuclear com 4-Mepy, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(4\text{-Mepy})]$, com $E_{1/2} = 1,30 \text{ V}$ (vs

⁵ Sintetizado por Márcio Peres Araújo. Relatório de Atividades do Programa de Pós-Graduação em Química - UNESP, 1998.

ENH)⁽¹³²⁾. É interessante ressaltar que, a diferença entre os potenciais dos pares redox do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ ($\Delta = 0,8 \text{ V}$), pode ser comparada à diferença observada no voltamograma do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ ($\Delta = 0,7 \text{ V}$). Esta observação sugere que os ambientes químicos dos centros metálicos nesses complexos binucleares citados, são semelhantes. Ainda no potencial em $1,28 \text{ V}$ é observado o processo da oxidação da bifosfina dppb (Figura 58), em analogia ao voltamograma do aquacomplexo (ver item 4.1.1).

Para certificar, se o processo em $0,40 \text{ V}$ é realmente devido à sobreposição dos processos do fragmento "(P-P)ClRu(μ -Cl)₃" do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ como também do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Mepy})_2]$, realizou-se a síntese dos mesmos *in situ*, numa célula eletroquímica a partir do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, o qual é empregado como precursor destes tipos de compostos⁽⁴²⁾. Inicialmente, registrou-se o voltamograma cíclico do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ ($E_{1/2} = 0,62 \text{ V}$) (Figura 97), e em seguida adicionou-se o ligante 4-Mepy na proporção 1:1. No voltamograma cíclico registrado imediatamente após a adição do ligante, foi observado o desaparecimento do processo em $0,62 \text{ V}$, com um concomitante surgimento do processo em $0,52$ e $1,4 \text{ V}$ (Figura 97). O espectro de RMN ³¹P desta solução (três conjuntos de sinais em $\delta 53,5$, $\delta 49,5$ e $\delta 43,5$), sugeriu a formação do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ (Figura 98b).

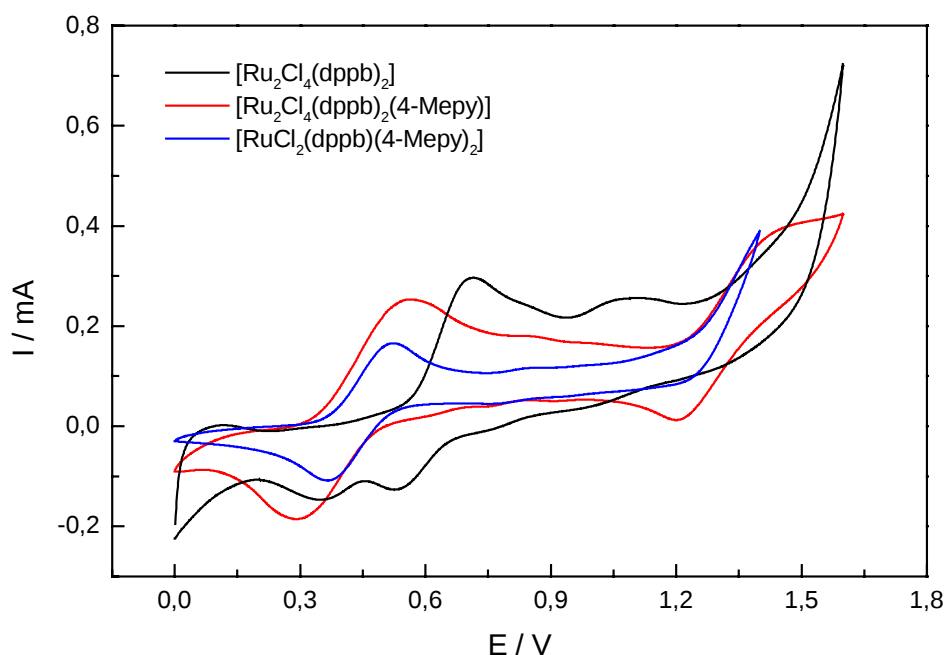


Figura 97: Voltamogramas cíclicos dos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (—); $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ obtido *in situ* após a adição de 4-Mepy (1:1) (—); *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Mepy})_2]$ obtido *in situ* após a segunda adição de 4-Mepy (1:1) (—); em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Após uma segunda adição do ligante 4-Mepy (na proporção 1:1), notou-se no voltamograma, o desaparecimento do processo em 1,2 V, mantendo apenas o processo em 0,50 V. No espectro de RMN ^{31}P desta solução fresca (Figura 98c), observa-se somente um sinal largo em torno de δ 40,8, o que evidencia a formação do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Mepy})_2]$. Mediante estas observações, conclui-se que o processo redox com potencial $E_{1/2}$ em 0,50 V (Figura 97), pode ser atribuído aos processos $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ do complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Mepy})_2]$ e do fragmento "(P-P)ClRu(μ -Cl) $_3$ " do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$.

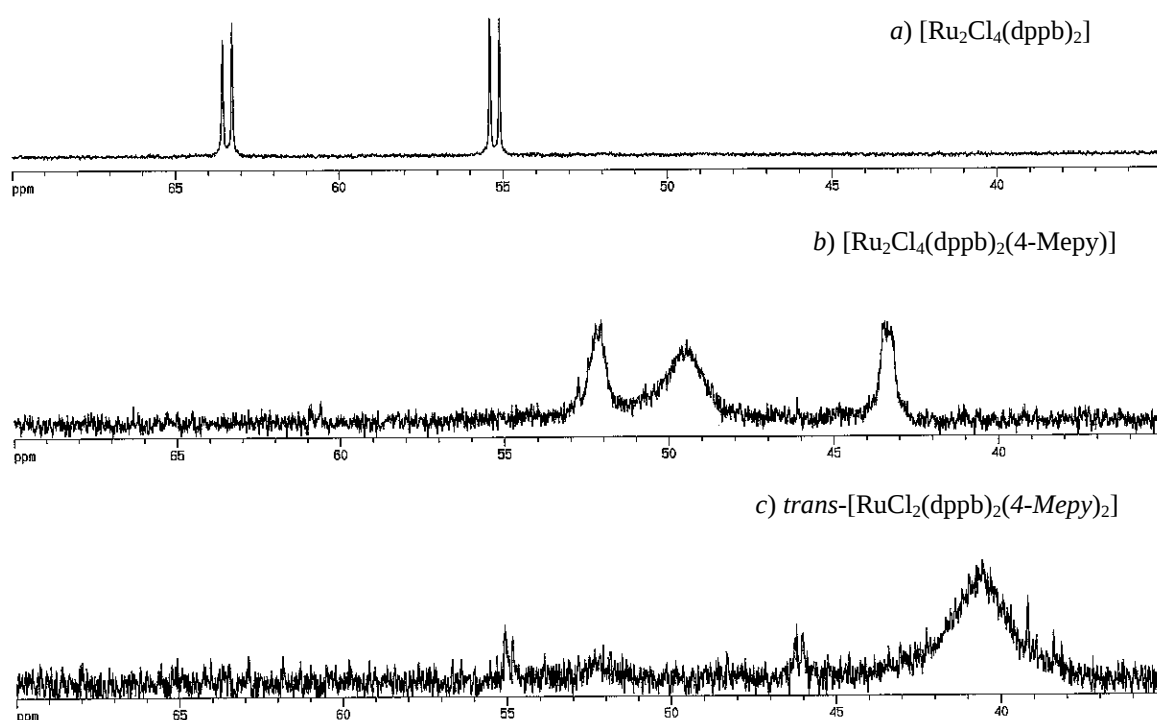


Figura 98: Espectro de RMN ^{31}P dos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (a); $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ obtido *in situ* após a adição de 4-Mepy (1:1) (b); $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})_2]$ obtido *in situ* após a segunda adição de 4-Mepy (1:1) (c); em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

Outras conclusões foram obtidas a partir do estudo eletroquímico do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$, após a realização da eletrólise total.

4.2.3 Eletrólise Total do Complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$

Com o intuito de efetuar a redução total da quantidade das espécies de Ru(III) presentes em solução, a fim de gerar somente espécies com centro metálicos reduzidos

eletroquimicamente, realizamos a eletrólise exaustiva do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] a -0,30 V. As análises do produto obtido da eletrólise foram realizadas da solução fresca em presença de PTBA.

Como esperado, no espectro de RMN ³¹P do produto da eletrólise total (Figura 99), foram observados os sinais do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(4-Mepy)] (P_A= δ 52,38 (d), P_B= 51,93 (d), P_C= 54,91 (d) e P_D= 45,92 (d)) e do complexo mononuclear *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-Mepy)₂] (δ 40,68 (s)). A falta de sinal no espectro de RPE desta solução, indicou a ausência do complexo de valência mista, [Ru₂Cl₅(dppb)₂].

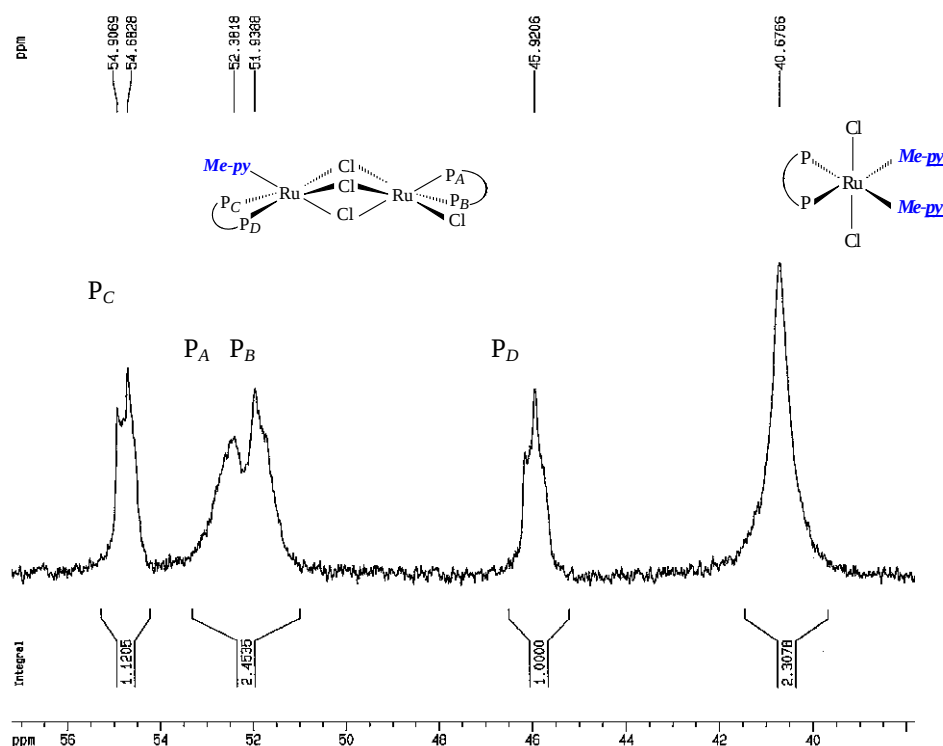


Figura 99:: Espectro de RMN ³¹P do produto obtido na eletrólise total do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] em CH₂Cl₂/D₂O – 162 MHz.

Os complexos reduzidos [Ru₂Cl₄(dppb)₂(4-Mepy)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-Mepy)₂], também foram caracterizados por voltametria cíclica (Figura 100), cujos processos (picos 1 e 5; picos 3 e 4) estão de acordo com estas espécies sintetizadas via química^(34, 118). Os processos em torno de 1,1 V (pico 2) foi atribuído à oxidação do cloreto, formado durante a eletrólise⁽¹²⁴⁾, e processo em 0 V (pico 6) foi inferido à redução do cloro.

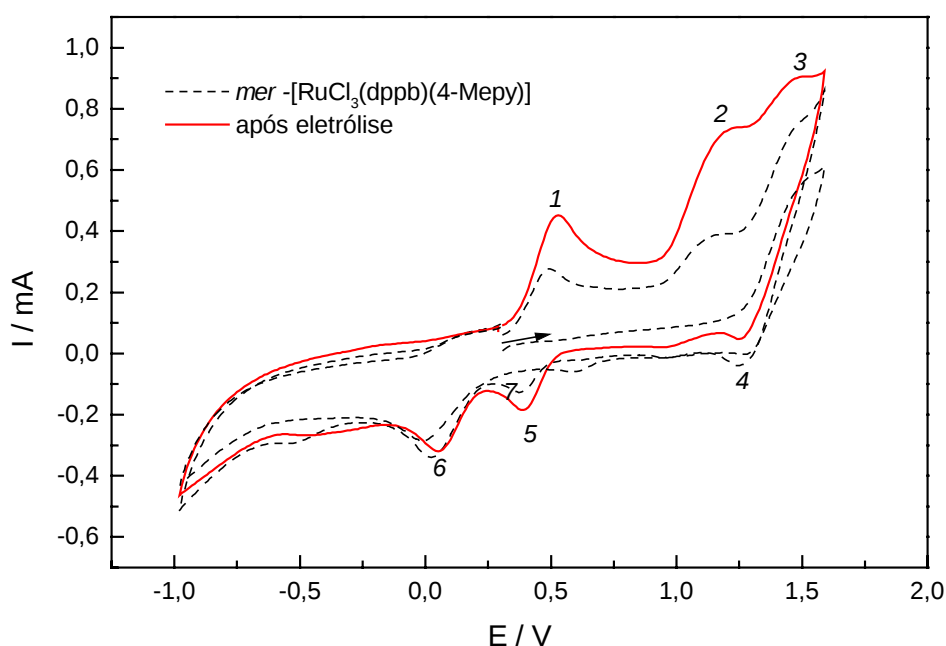


Figura 100: Voltamogramas cíclicos dos produtos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})_2]$ (—) obtidos na eletrólise total do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ (---); em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl , velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

A ausência dos processos redox do complexo de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, observada neste voltamograma cíclico, confirma a redução total das espécies de Ru(III) na eletrólise exaustiva do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$.

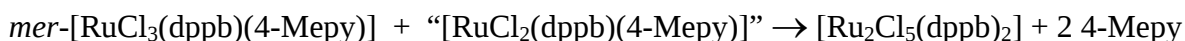
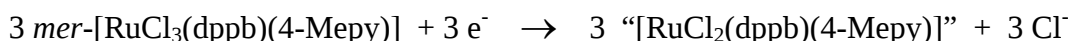
4.2.4 Mecanismo Proposto para os Processos Redox Observados na Voltametria Cíclica

Após identificados os produtos obtidos a partir das eletrólises (parcial e total), comparou-se os voltamogramas cíclicos destes produtos, para a confirmação dos processos redox observados na voltametria do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$.

Com base nesses dados, e fazendo uma analogia ao voltamograma cíclico do $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ (Figura 95), com aquele obtido para o complexo precursor, $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (Figura 85), pode-se dizer que, quando o íon Ru(III) do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ é reduzido ($0,03 \text{ V}$, pico 3, Figura 95), este perde um cloreto, gerando a espécie intermediária “ $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(4\text{-Mepy})$ ”. Esta espécie gerada, por sua vez, na presença do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$, ainda abundantemente existente em solução, reage formando o complexo de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, como também os complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$ e $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-Mepy})_2]$. Estas espécies

formadas em solução, são oxidadas em processos posteriores (picos 1, 4 e 5), sendo que a atribuição destes processos de oxidação dos complexos citados, baseia-se na analogia aos potenciais redox dos complexos isolados, sintetizados quimicamente. Os processos em torno de 1,1 V e 0 V foram sugeridos a presença de cloro em solução.

Portanto, conclui-se que, os processos redox, envolvendo o centro metálico no complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)], podem ser esquematicamente representados pelo seguinte mecanismo (equação 17):



[17]

4.3 Síntese do Complexo Binuclear [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)]

4.3.1 Voltametria Cíclica *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)]

O voltamograma cíclico do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)] está ilustrado na Figura 101. Nota-se que o primeiro ciclo, iniciado em 0,3 V, mostra um processo redox em 1,4 V (picos 1 e 2, Figura 101 A) e o processo de redução em -0,06 V. No segundo ciclo, surgem dois novos processos com E_{1/2} em 0,40 V (E_{pa}= 0,44 V, pico 3 ; E_{pc}= 0,36 V, pico 6) e 0,52 V (E_{pa}= 0,55 V, pico 4 ; E_{pc}= 0,50 V, pico 5) (Figura 101 B).

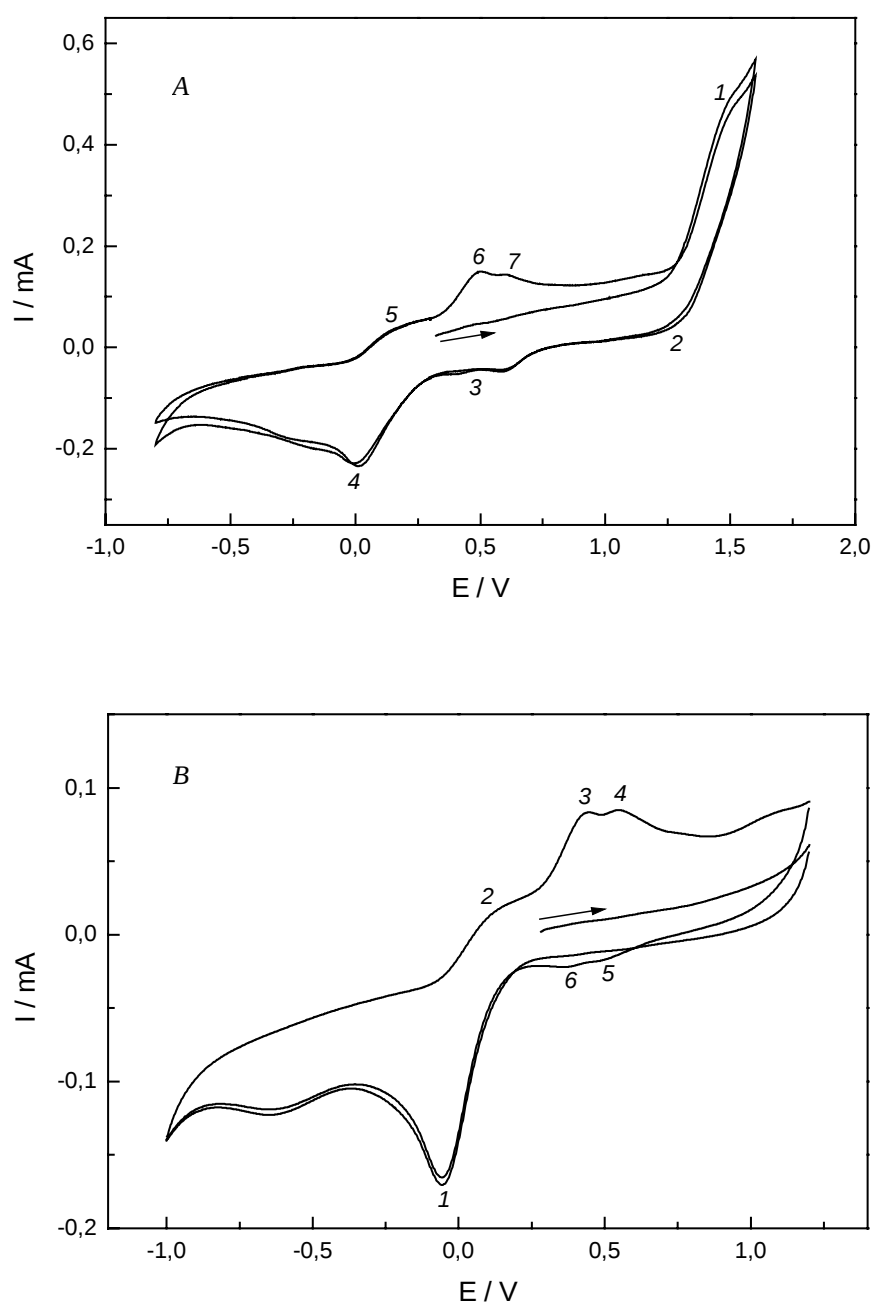


Figura 101: Voltamogramas cíclicos do complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(py)]$, obtidos na faixa de potencial entre (A) -0,8 e 1,6 V; (B) -1,0 e 1,2 V; $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA 0,1 mol.L^{-1} em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Baseando-se na semelhança da resposta eletroquímica obtida do voltamograma cíclico do complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(py)]$ (Figura 101), com a do complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(4-Mepy)]$ (Figura 95), seguiu-se o mecanismo proposto da redução do complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(4-Mepy)]$, para explicar os produtos obtidos destes complexos.

4.3.2 Eletrólise Parcial do *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)]

A eletrólise catódica, para a redução da metade da quantidade do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)], foi conduzida num potencial fixo a -0,30 V (potencial inferior ao pico 3 do voltamograma cíclico deste complexo, Figura 101). Como esperado, observamos da solução isolada, a formação do complexo binuclear de valência mista [Ru₂Cl₅(dppb)₂] (caracterizados por RPE e IV-próximo) e dos complexos de Ru(II), [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)] conhecido na literatura⁽⁴²⁾ (δ_C 54,86 (d), δ_A 53,08 (d mal resolvido), δ_B 52,38 (d mal resolvido), δ_D 45,62 (d)) e *trans*-[RuCl₂(dppb)(py)₂]⁽³⁴⁾ (δ 41,01 (s)). Os produtos obtidos na eletrólise foram caracterizados por RMN ³¹P (Figura 102), cujos valores de deslocamento químico estão em concordância com a literatura^(34,42). Ainda neste espectro, observou-se dois sinais em $\approx \delta$ 63 e δ 48, atribuídos ao complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂] (ver item 3.4.1.1), o qual também podem ser provenientes da redução do [Ru₂Cl₅(dppb)₂].

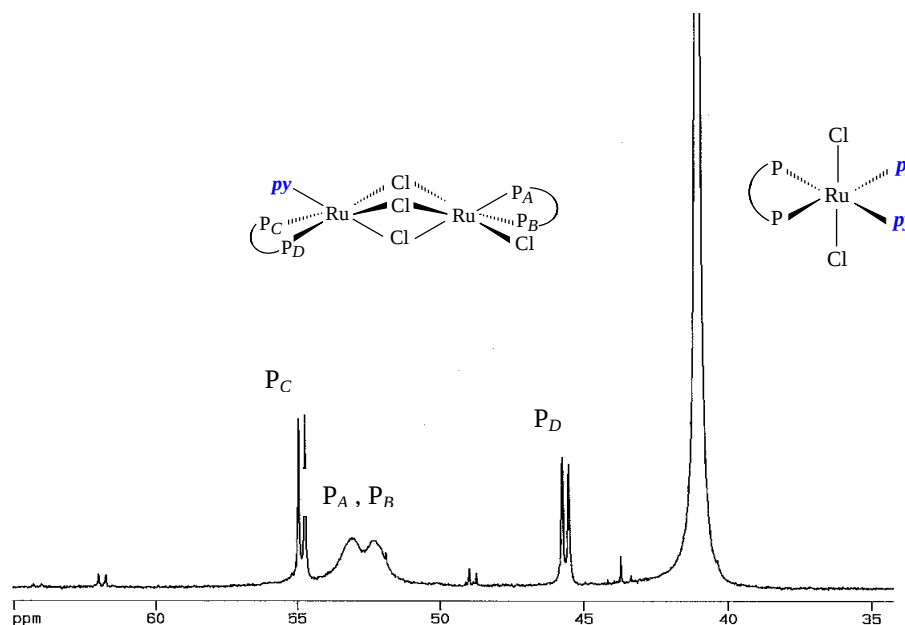


Figura 102: Espectro de RMN ³¹P do produto obtido na eletrólise parcial do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)] em CH₂Cl₂/D₂O – 162 MHz.

A fração solúvel em CCl₄ (mistura dos complexos de Ru(II)), também foi caracterizado por RMN ¹H. O espectro de RMN ¹H em CDCl₃ resultou dois dubletos em δ 7,91 e δ 7,50, atribuídos aos H dos anéis aromáticos da py. Além destes sinais, foram observados dois conjuntos de sinais em torno de 7,58 e 6,82 referentes aos H dos anéis das bifosfinas.

Após identificados os produtos da eletrólise, realizou-se o estudo eletroquímico destas espécies, para a confirmação dos processos redox, observados na voltametria do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)].

Da mesma forma que para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] (ver item 4.2.2), o voltamograma cíclico do produto desta eletrólise é constituído principalmente de três processos redox (Figura 103).

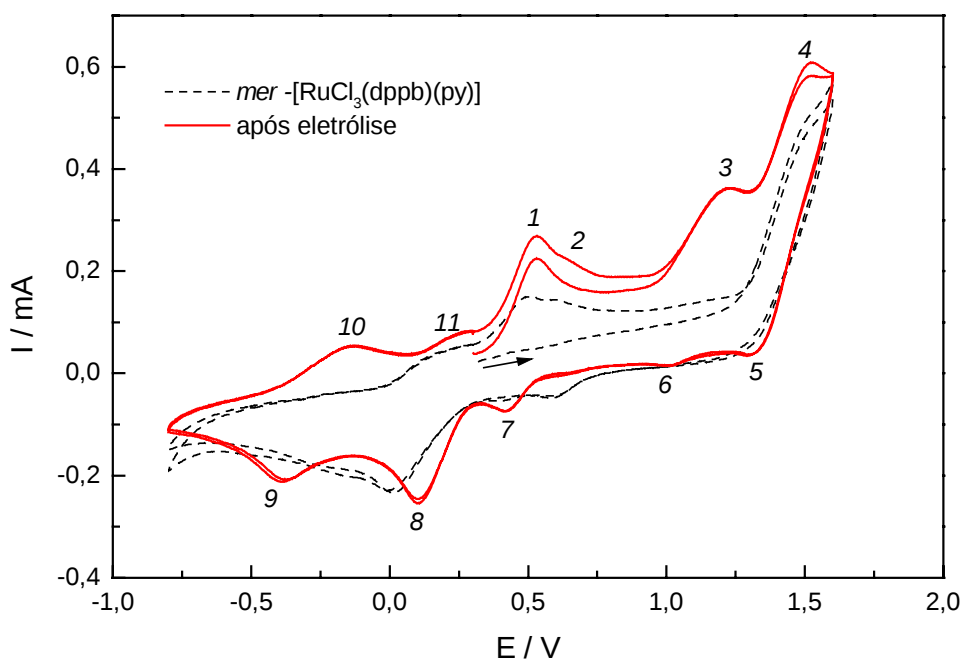


Figura 103:: Voltamogramas cíclicos do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)] (---), e do produto da eletrólise parcial do mesmo (—); em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

Atribuiu-se os processos redox com $E_{1/2}$ em 0,1 V (picos 8 e 11) e 0,6 V (pico 2 e 7), ao complexo binuclear de valência mista [Ru₂Cl₅(dppb)₂]. O processo com $E_{1/2}$ em 0,4 V (picos 1 e 7) foi atribuído ao *trans*-[RuCl₂(dppb)(py)₂], em analogia ao estudo eletroquímico deste complexo sintetizado quimicamente, o qual apresenta um processo redox reversível em 0,48 V⁽³⁶⁾. Baseado no estudo eletroquímico do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)], sintetizado⁶ a partir do método descrito por MacFarlane⁽⁴²⁾, os picos 1 e 7 também foram atribuídos à unidade “(P-P)ClRu(μ-Cl)₃” ($E_{1/2}$ = 0,48 V) do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)], enquanto que os picos 4 e 5 foram atribuídos à unidade “(py)(P-P)Ru” ($E_{1/2}$ = 1,35 V).

Os picos 4 e 5 também foram atribuídos ao processo redox da bifosfina dppb, comparação ao voltamograma deste ligante nas mesmas condições, em solução (Figura 58). Os processos em torno de 1,1 V (pico 3) e 0 V (pico 8) foram sugeridos a presença de cloro em solução.

4.3.3 Eletrólise Total do *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)]

Em analogia ao estudo realizado para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)], realizou-se a eletrólise total de uma solução do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)].

No espectro de RMN ³¹P do produto obtido da eletrólise total, atribuiu-se os sinais δ_C 55,29 (d), δ_A 54,63 (d), δ_B 52,48 (d), δ_D 45,29 (d) ao complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)], e o singlete em δ 42,21, ao *trans*-[RuCl₂(dppb)(py)₂] (Figura 104). Através dos valores das integrais dos sinais (17 % e 83 % para o complexo bi e mononuclear, respectivamente), observou-se o consumo de quase toda a quantidade do complexo binuclear [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)], para a formação do complexo mononuclear *trans*-[RuCl₂(dppb)(py)₂].

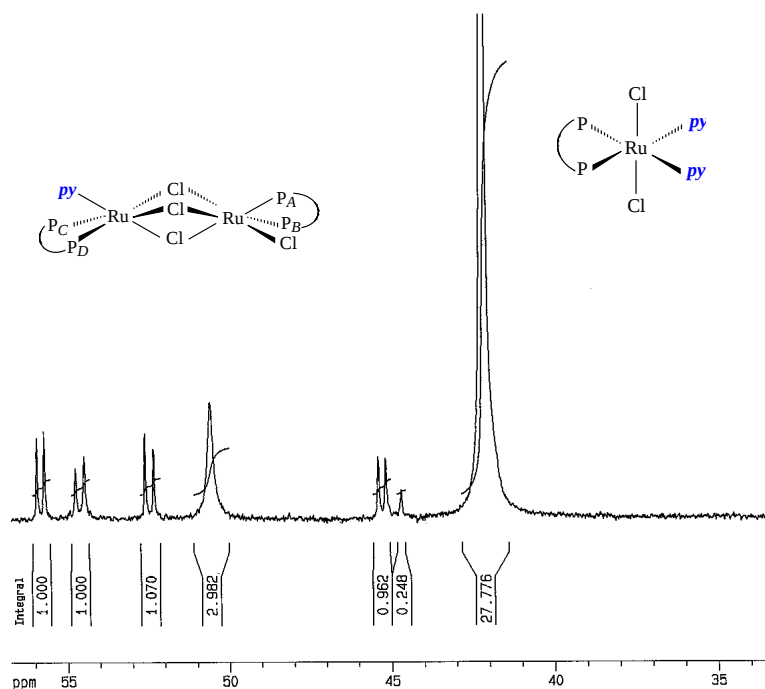


Figura 104: Espectro de RMN ³¹P do produto obtido na eletrólise total do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)] em CH₂Cl₂/D₂O – 162 MHz.

⁶ Sintetizado por Márcio Peres Araújo. Relatório de Atividades do Programa de Pós-Graduação em Química - UNESP, 1998.

Para efeitos de comparação, realizou-se a redução química do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)], com zinco amalgamado. No espectro de RMN ³¹P do produto obtido através desta redução, observou-se os sinais em δ_C 55,89 (d), δ_A 52,66 (d), δ_B 51,80 (d), δ_D 45,63 (d), atribuídos à espécie binuclear [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)] (Figura 105).

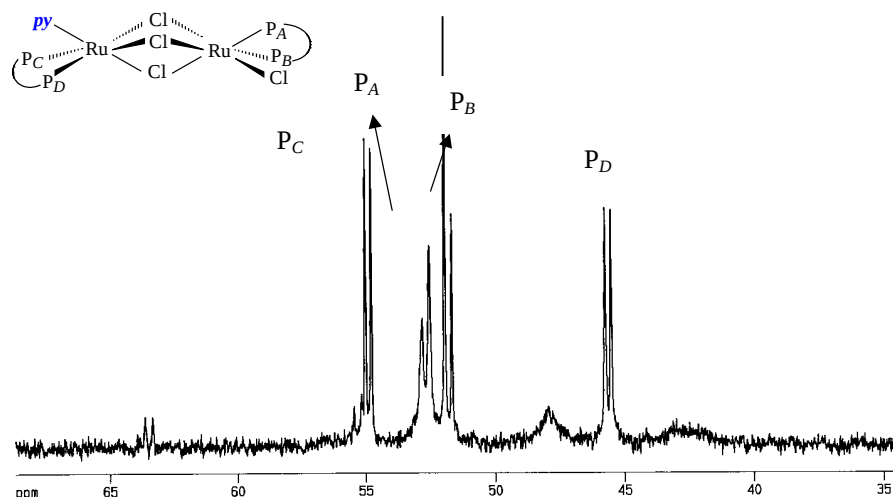


Figura 105: Espectro de RMN ³¹P do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)] em CH₂Cl₂/D₂O – 162 MHz.

Ainda deste espectro, pode-se verificar que, a ausência do singlete em torno δ 42, referente ao *trans*-[RuCl₂(dppb)(py)₂], na redução química, pode ser devido à falta de piridina no meio reacional, provavelmente causada pela reação desta com o Zn²⁺ em solução. Os sinais de pouca intensidade em torno de δ 63 e δ 55 são devido à formação de pequena quantidade do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂]. O voltamograma cíclico do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)] obtido via redução química, apresentou dois processos redox reversíveis com E_{1/2} em 0,48 e 1,35 V, cujos valores estão em concordância com os observados no voltamograma da eletrólise total do *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)]. Com o objetivo de mostrar que o potencial de E_{1/2} em 0,48 V deve-se ao processo redox de um dos centros metálico do [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)], e também ao processo do *trans*-[RuCl₂(dppb)(py)₂], adicionou-se piridina, em quantidade estequiométrica, à solução do [Ru₂Cl₄(dppb)₂(py)] e registrou-se o voltamograma. Como esperado, observou-se apenas um processo redox em 0,47 V (E_{pa}= 0,54V; E_{pc}= 0,40 V).

Os produtos obtidos da eletrólise total do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)], foram caracterizados por voltametria cíclica, em cujo voltamograma foram observados os

processos dos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{py})]$ e $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$ em 0,4 e 1,3 V (picos 1 e 6; 2 e 5, respectivamente), como pode ser visto na Figura 106.

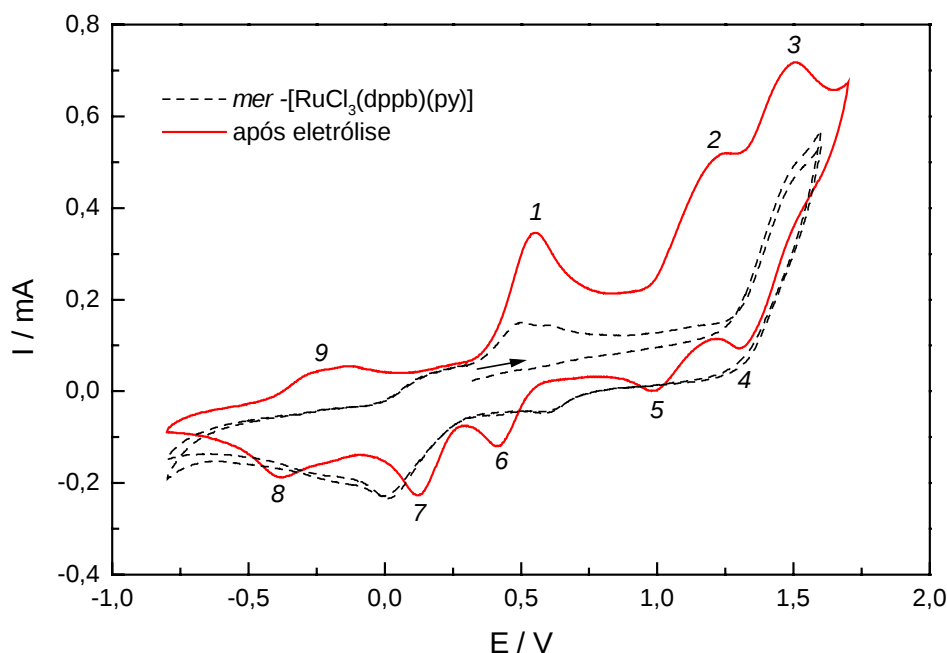


Figura 106:: Voltamograma cíclico do produto da eletrólise total do complexo $\text{mer}-[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl , velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Os picos 3 e 4 também foram atribuídos ao processo redox da bifosfina dppb, comparação ao voltamograma deste ligante nas mesmas condições, em solução (Figura 58). Os processos em torno de 1,1 V (pico 2) e 0 V (pico 7) foram sugeridos a presença de cloro em solução.

Portanto, em analogia à análise das espécies reduzidas obtidas, pode-se dizer que quando o íon Ru(III) do complexo $\text{mer}-[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$ é reduzido (0,08 V), forma o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, como também os complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{py})]$ e $\text{trans}-[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{py})_2]$, conforme sugerido no mecanismo para a redução do $\text{mer}-[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ (equação 17).

4.4 Síntese do Complexo Binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-CNpy})]$

4.4.1 Voltametria Cíclica do $\text{mer}-[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$

O voltamograma cíclico do complexo $\text{mer}-[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$ está ilustrado na Figura 107. Neste voltamograma observou-se um processo redox em 1,44 V ($E_{\text{pa}} = 1,55$

V, pico 1; $E_{pc} = 1,33$ V, pico 2) na primeira varredura anódica. Após a redução do Ru(III) em $-0,06$ V (pico 2), observada no segundo ciclo, dois novos processos surgiram em $0,70$ V (pico 4) e $0,57$ V (pico 5), os quais não foram observados na primeira varredura de potenciais.

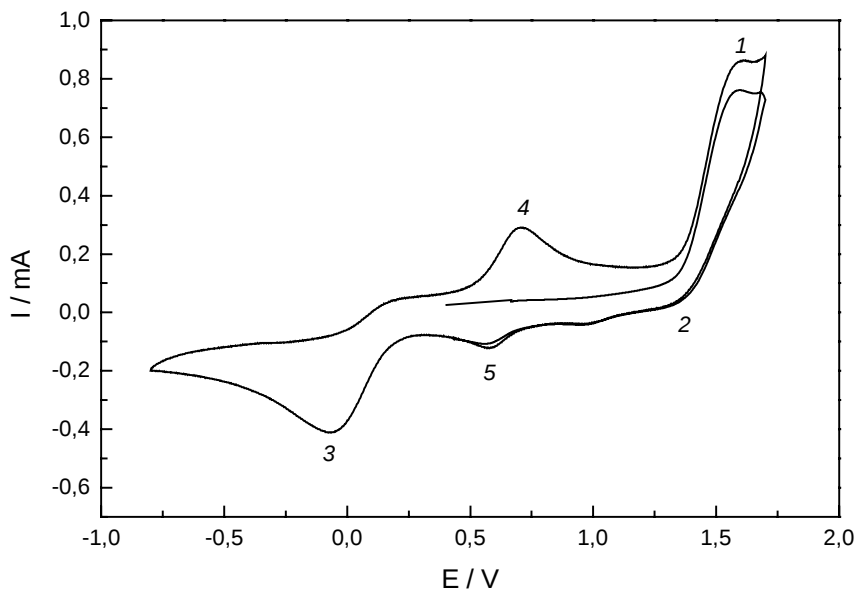


Figura 107: Voltamograma cíclico do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-CNpy)], em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

Novamente baseamos as atribuições destes processos no voltamograma cíclico do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] (Figura 95) (item 4.2.2), de forma que seguiu-se o mesmo mecanismo proposto da resposta eletroquímica do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)].

4.4.2 Eletrólise Parcial do *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-CNpy)]

A eletrólise catódica, para a redução da metade da quantidade do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-CNpy)], foi conduzida num potencial fixo a $-0,50$ V (potencial inferior ao pico 3 do voltamograma cíclico deste complexo, Figura 107).

Como esperado, observamos da solução isolada, a formação do complexo binuclear de valência mista [Ru₂Cl₅(dppb)₂] (caracterizados por RPE e IV-próximo).

O espectro de RMN ³¹P da solução eletrolisada (Figura 108) apresentou bastante complexo, devido à presença de dois pontos de coordenação do ligante 4-CNpy.

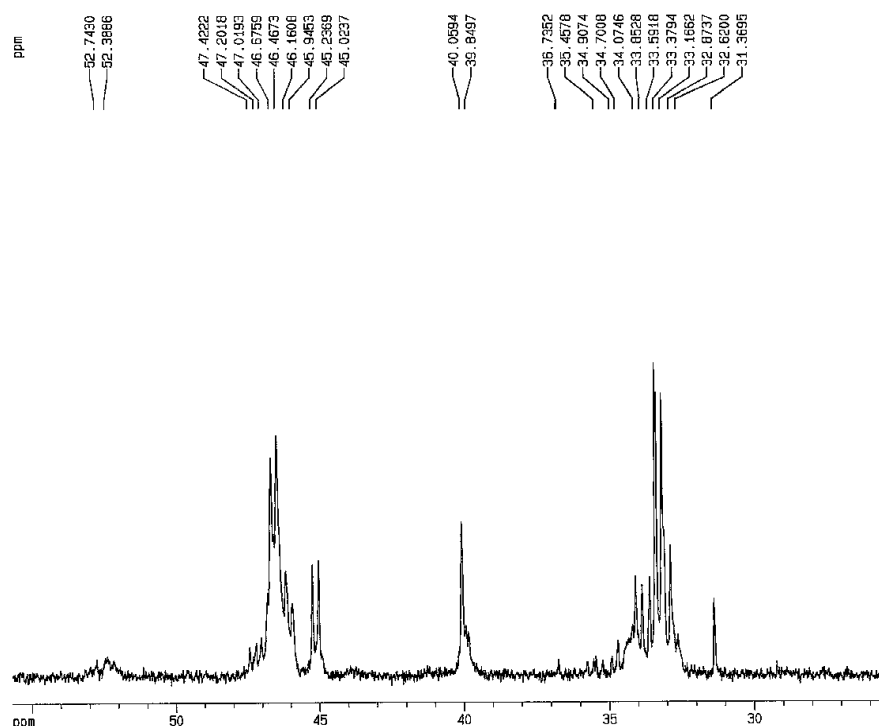


Figura 108: Espectro de RMN ^{31}P do produto obtido na eletrólise parcial do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

Observou-se neste espectro, um sinal em δ 40,05 (s), o qual foi atribuído ao complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-CNpy})_2]^{(34)}$, isolado em nosso laboratório (δ 39,5 (s)). Os dubletos em δ_A 46,57 e δ_B 33,27 ($^2J_{AB} = 34$ Hz) foram atribuídos aos átomos de fósforo do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-CNpy})_2]$, em analogia a este complexo obtido *in situ*⁽³⁴⁾ (em δ 46,0 e δ 34,1 ($^2J = 34,1$ Hz)). Os demais conjuntos de sinais observados neste espectro (em torno de δ 52,38, δ 47,42, δ 45,23, δ 34,07), foram supostamente atribuídos à existência do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-CNpy})]$, como também aos isômeros mononucleares coordenados pelo grupo ciano, conforme ilustrado na Figura 109. Ainda não temos atribuições confiáveis para serem feitas a respeito destes sinais.

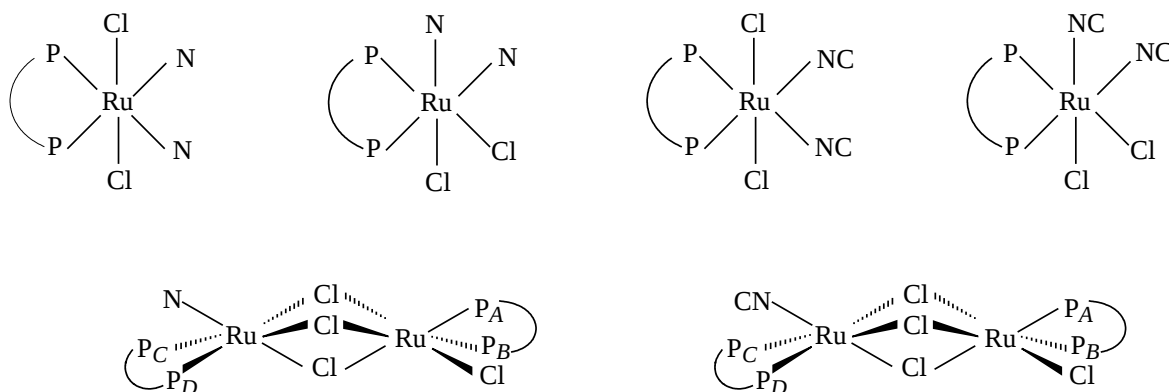


Figura 109:: Estruturas dos possíveis complexos cianopiridínicos formados na eletrólise do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-CNpy)].

O voltamograma cíclico obtido da eletrólise parcial do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-CNpy)] (Figura 110), é constituído basicamente de três processos redox, sendo que os processos com potenciais de meia-onda em 0,1 e 0,7 V (picos 6 e 5, 8 e 4) foram atribuídos ao complexo binuclear de valência mista [Ru₂Cl₅(dppb)₂].

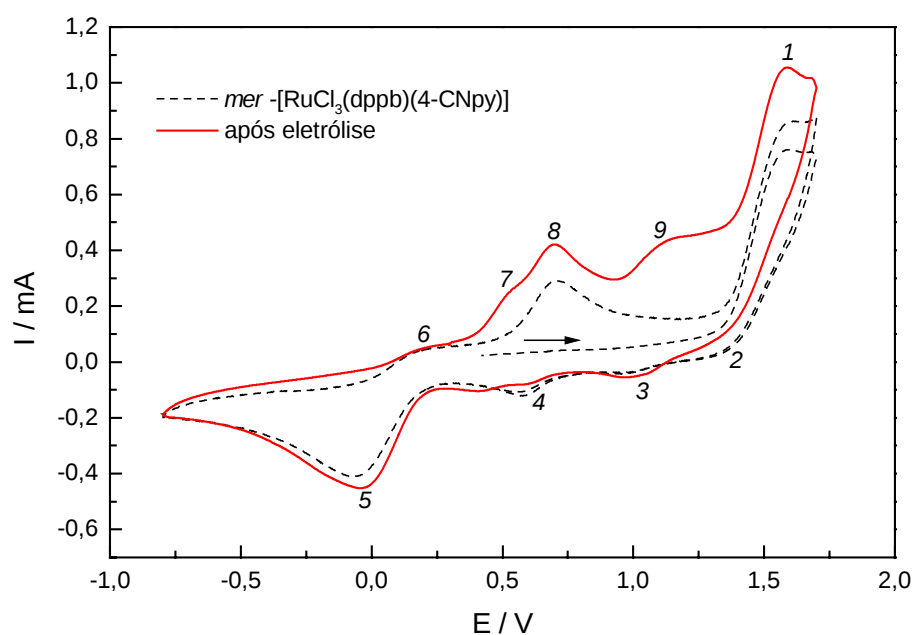


Figura 110:: Voltamograma cíclico do produto da eletrólise parcial do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CNpy)], 1x10⁻³ mol.L⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

Os processos na região em torno de 0,6 V (pico 7), são referentes ao complexo *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-CNpy)₂], em comparação com o obtido por Queiroz⁽³⁶⁾, o qual apresenta um processo redox reversível em 0,62 V. Sabendo-se que os isômeros *cis* apresentam um potencial mais alto do que os *trans*, inferiu-se o processo redox em 1,1 V (E_{pa}= 1,15 V, pico 9; E_{pc}= 1,0 V, pico 3) ao *cis*-[RuCl₂(dppb)(4-CNpy)₂], também observado

no espectro de RMN ^{31}P . Atribuiu-se o processo redox observado em 0,4 V e 1,3 V ($E_{\text{pa}} = 1,46$ V, pico 1; $E_{\text{pc}} = 1,35$ V, pico 2) ao complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-CNpy})]$, em analogia ao $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-Mepy})]$, pois até o momento não foi obtido com sucesso esta espécie binuclear. O pico 1 também pode ser atribuído à oxidação da bifosfina dppb, em comparação ao voltamograma deste ligante nas mesmas condições, em solução (Figura 58).

4.4.3 Eletrólise Total do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$

Da mesma forma que para a eletrólise parcial, o espectro de RMN ^{31}P dos produtos obtidos da eletrólise total do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$ (Figura 111) apresentou-se bastante complexo. Os isômeros *cis* e *trans* do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(4\text{-CNpy})_2]^{(34)}$, também obtidos na eletrólise parcial, foram atribuídos aos conjuntos de sinais em δ 46,48 (d) e δ 34,09 (d) ($^2J_{\text{AB}} = 34,5$ Hz) e ao singlete em δ 40,01. Os conjuntos de sinais pouco intensos em δ 52,36, δ 47,50, δ 47,06, δ 45,80, foram supostamente atribuídos à existência do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(4\text{-CNpy})]$, como também aos isômeros mononucleares coordenados pelo grupo ciano, ilustrados anteriormente (Figura 109).

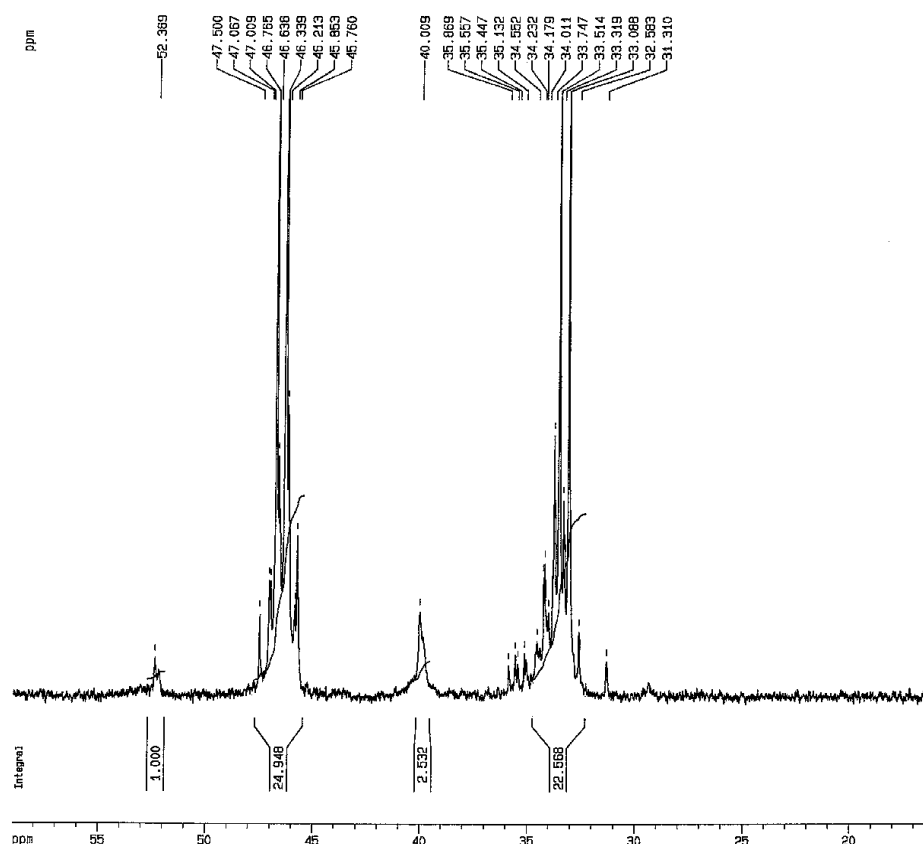


Figura 111: Espectro de RMN ^{31}P do produto obtido na eletrólise total do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

Nota-se portanto, que a partir da eletrólise exaustiva do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-CNpy)], não foi possível obter dados mais conclusivos a respeito dos produtos formados.

4.5 Síntese do Complexo Binuclear [Ru₂Cl₄(dppb)₂(4,4'-bipy)]

4.5.1 Voltametria Cíclica do [Ru₂Cl₆(dppb)₂(μ-4,4'-bipy)]

O voltamograma cíclico do complexo binuclear [Ru₂Cl₆(dppb)₂(μ-4,4'-bipy)] está ilustrado na Figura 112. Neste voltamograma observou-se o mesmo perfil que os da série *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= N=heterocíclicos).

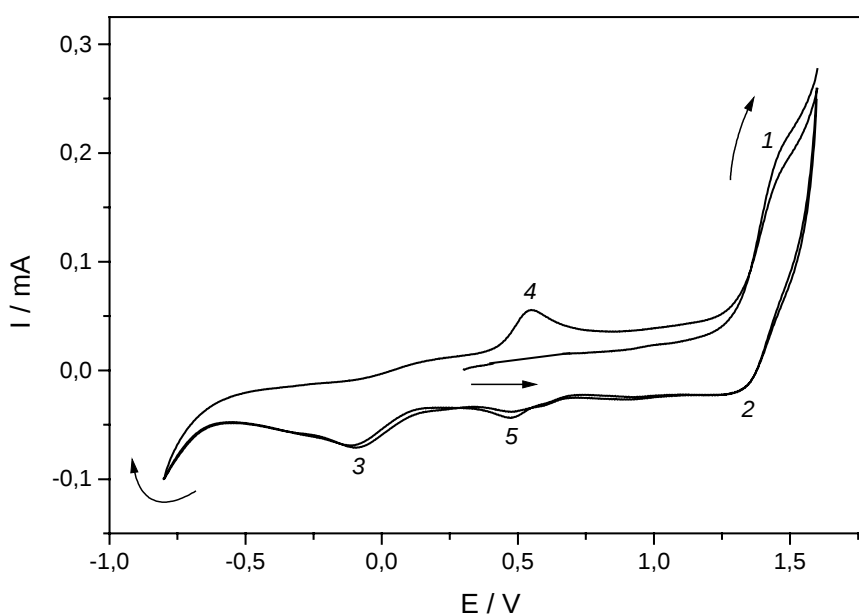


Figura 112: Voltamograma cíclico do complexo [Ru₂Cl₆(dppb)₂(μ-4,4'-bipy)], em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

De modo geral, é observado um processo redox em 1,37 V (E_{pa}= 1,45 V, pico 1; E_{pc}= 1,30 V, pico 2) na primeira varredura anódica. Após a redução do Ru(III) em -0,10 V (pico 3), observada no segundo ciclo, surgiu um processo em 0,51 V (E_{pa}= 0,55 V, pico 4; E_{pc}= 0,47 V, pico 5), o qual não foi observado na primeira varredura de potenciais.

A partir do voltamograma do complexo [Ru₂Cl₆(dppb)₂(μ-4,4'-bipy)], bem como dos potenciais próximos aos do *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)], é possível propor, até o momento, o mesmo mecanismo de redução do *mer*-[RuCl₃(dppb)(4-Mepy)] (equação 17).

4.6 Síntese do Complexo Binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{DMSO})]$

4.6.1 Voltametria Cíclica do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$

Da mesma forma que a série de complexos $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ com L= N-heterocíclicos, no voltamograma cíclico do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$ (Figura 113), observou-se um processo redox em 1,44 V ($E_{\text{pa}} = 1,23$ V, pico 1; $E_{\text{pc}} = 1,14$ V, pico 2) na primeira varredura anódica. Após a redução do Ru(III) em -0,09 V (pico 5), notou-se a presença de dois novos processos de oxidação em 0,08 V ($E_{\text{pa}} = 0,11$ V, pico 6; $E_{\text{pc}} = 0,06$ V, pico 4) e 0,62 V ($E_{\text{pa}} = 0,70$ V, picos 7 e 8; $E_{\text{pc}} = 0,54$ V, pico 3), no segundo ciclo. Ainda neste voltamograma observa-se mais um processo pouco definido em torno de 0,9 V (picos 9 e 10). Portanto, espera-se da redução deste complexo a formação de espécies, as quais serão discutidas a seguir.

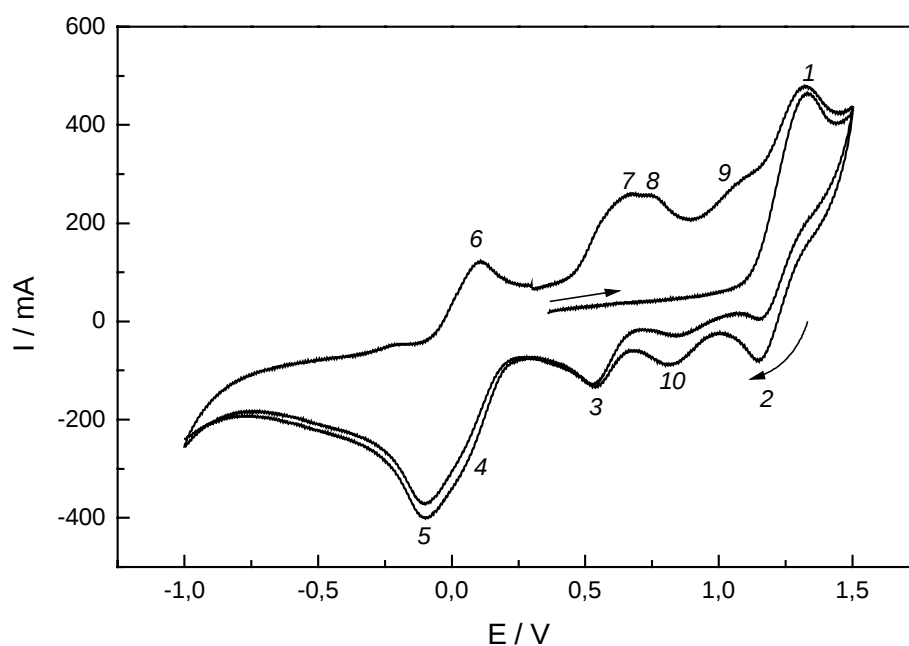


Figura 113: Voltamograma cíclico do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$, em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH_2Cl_2 vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

4.6.2 Eletrólise Parcial do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$

Na eletrólise catódica parcial do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$ em -0,30 V, também foi observada a formação do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, o qual foi caracterizado

por RPE e IV-próximo. O espectro de RMN ^{31}P da fração insolúvel em CCl_4 do produto obtido da eletrólise, pode ser visto na Figura 114.

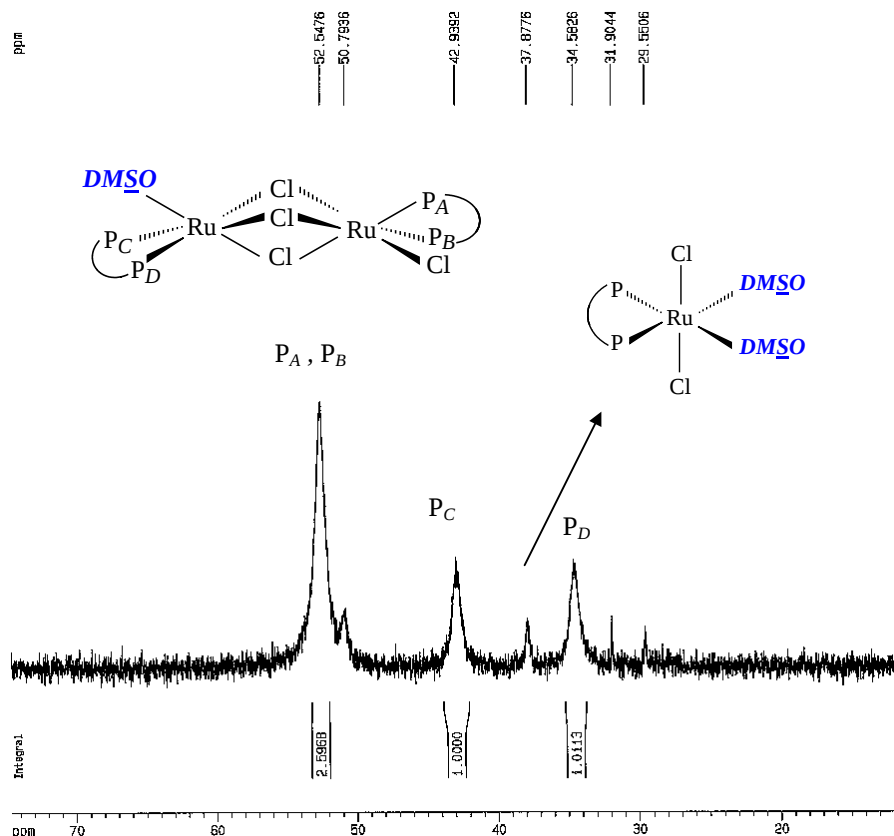


Figura 114: Espectro de RMN ^{31}P do produto obtido na eletrólise parcial do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{DMSO})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

Como se nota deste espectro, nenhuma análise conclusiva pode ser feita dos produtos obtidos, devido à dificuldade de obtenção de um bom espectro de RMN ^{31}P . Baseados nos deslocamentos químicos dos fósforos para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{DMSO})]$ obtido via química por MacFarlane et al.⁽⁴¹⁾ ($\delta_{\text{A}} = 54,2$ (d), $\delta_{\text{B}} = 51,2$ (d) ($^2J_{\text{AB}} = 42,8$), $\delta_{\text{C}} = 42,2$ (d), $\delta_{\text{D}} = 29,5$ (d) ($^2J_{\text{CD}} = 30,2$)), pode-se atribuir os sinais observados aos fósforos: P_{A} e P_{B} ($\delta = 52,55$, sinal largo), P_{C} ($\delta_{\text{C}} = 42,94$) e P_{D} ($\delta_{\text{D}} = 34,58$). Estas atribuições também foram baseadas nas integrais dos sinais, de modo que foi encontrada uma relação 2:1:1. O sinal em δ 37,58 foi atribuído a espécie inédita *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{DMSO})_2]$, a qual tentamos sintetizá-la via química a partir do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$, porém este resultou apenas na formação do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{DMSO})]$.

O espectro de RMN ^1H em CDCl_3 do produto da eletrólise, resultou um sinal largo (s) em δ 2,6, atribuídos aos H dos grupos metilênicos do DMSO. Ainda neste espectro, foram observados sinais em torno de δ 7,6 dos H dos anéis das bifosfinas.

Como o complexo *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{DMSO})_2]$ não foi possível de ser sintetizado por via química, realizou-se portanto, a síntese deste *in situ*, num tubo de RMN, a partir do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, o qual é empregado como precursor destes tipos de compostos⁽⁴²⁾. No espectro de RMN ^{31}P , imediatamente após a adição do ligante DMSO na proporção 1:2, foram observados os sinais em δ 65,87, δ 57,76 (Figura 115, espectro a), referentes ao precursor (sinais em CH_2Cl_2 : δ 63,5, δ 55,9), ainda existente em solução (deslocados aproximadamente 2 ppm, devido à presença de DMSO). Após 10 minutos, foi observada a diminuição dos sinais em δ 65,87, δ 57,76, e o aparecimento dos dubletos mal resolvidos em 55,93, 54,22, 45,39 e 34,88, (proporção 1:1:1:1), sugerindo a formação do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{DMSO})]$ (Figura 115, espectro b).

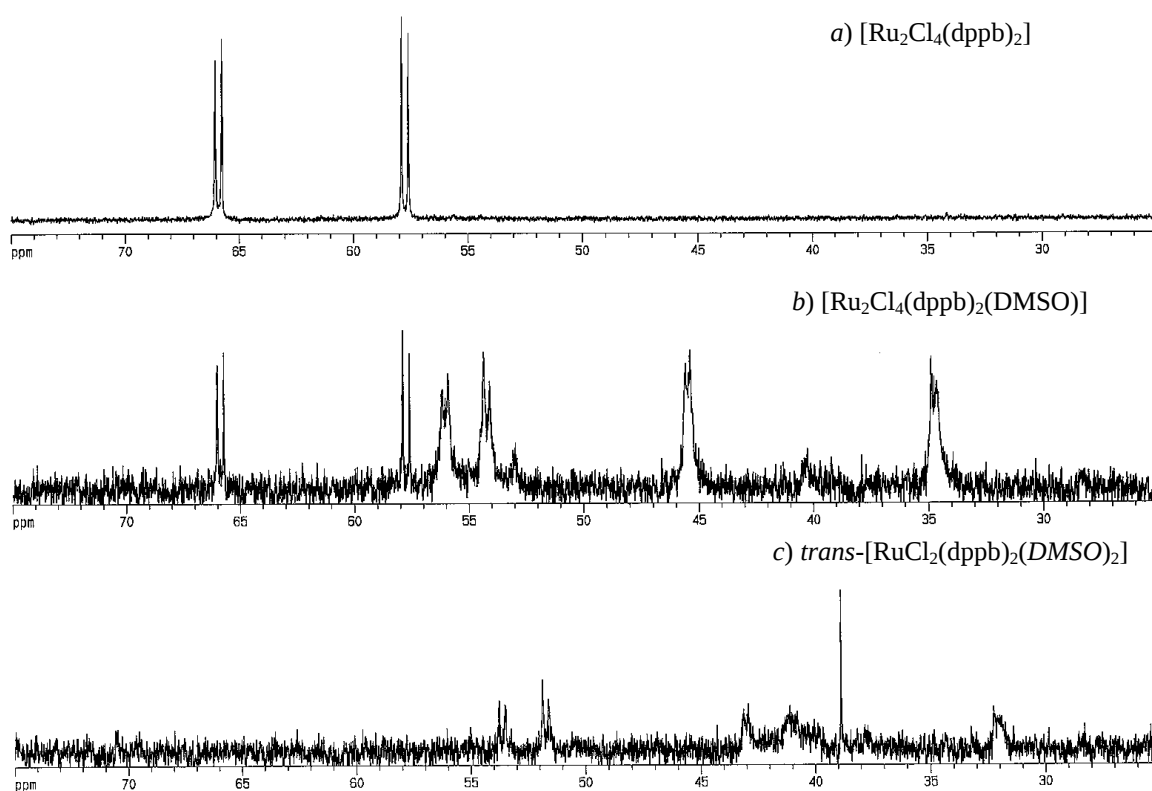


Figura 115: Espectros de RMN ^{31}P dos produtos obtidos obtido *in situ* após a adição de DMSO (1:1); (a) $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$; (b) $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{DMSO})]$; (c) *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(\text{DMSO})_2]$; em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

Após a segunda adição do DMSO (na proporção 1:1), notou-se a diminuição dos sinais observados no espectros *a* e *b* (Figura 115), e o aparecimento do singlete em δ 38,87 (Figura 115, espectro *c*), o que evidencia a formação do complexo mononuclear *trans*-[RuCl₂(dppb)(DMSO)₂].

A análise dos voltamogramas cíclicos obtidos em paralelo com as medidas de RMN ³¹P, confirmam estas observações (Figura 116). No voltamograma cíclico registrado imediatamente após a adição do ligante, foi observado o desaparecimento do processo em 0,6 V, atribuído ao [Ru₂Cl₄(dppb)₂] (Figura 116 (—)), com um concomitante surgimento do processo em 0,4 e 1,1 V (Figura 116 (—) e (—)). Após uma segunda adição do DMSO, observou-se o desaparecimento do processo em 1,1 V, mantendo apenas o processo em 0,4 V (Figura 116 (—)). Portanto, conclui-se que o processo redox com potencial de meia onda de 0,4 V, pode ser atribuído aos processos Ru^{II} → Ru^{III} do complexo [RuCl₂(dppb)(DMSO)₂] e do fragmento "(P-P)ClRu(μ-Cl)₃" do [Ru₂Cl₄(dppb)₂(DMSO)].

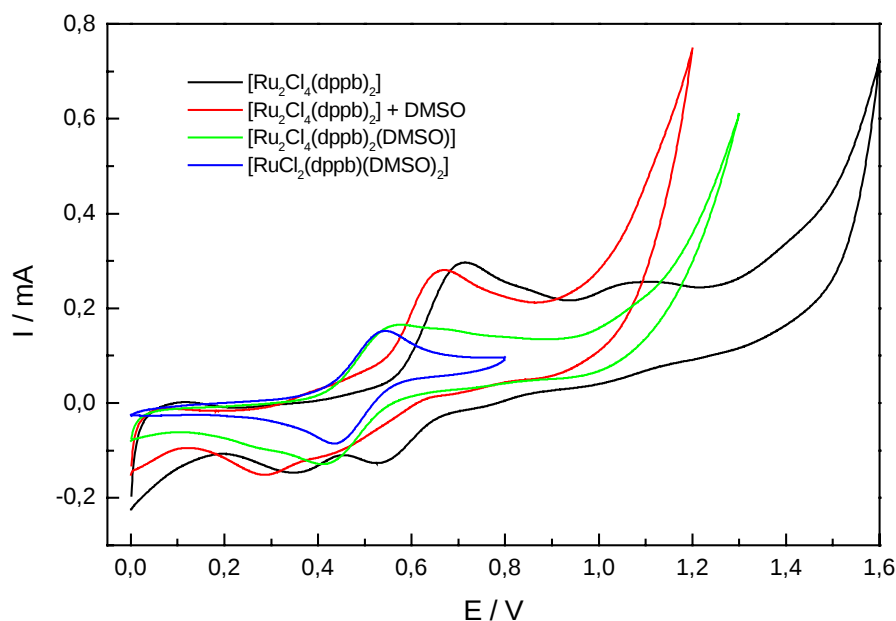


Figura 116: Voltamogramas cíclicos dos complexos [Ru₂Cl₄(dppb)₂] (—); [Ru₂Cl₄(dppb)₂(DMSO)] (—) obtido *in situ* após a adição de DMSO (1:1); *trans*-[RuCl₂(dppb)₂(DMSO)₂] (—).

Baseado neste fatos, é possível dizer que os dois processos redox ($E_{1/2}$ próximos de 0,1 V e 0,6 V, picos 1 e 6; picos 3, 7 e 8, respectivamente) do voltamograma cíclico do *mer*-[RuCl₃(dppb)(DMSO)] (Figura 113), são atribuídos ao [Ru₂Cl₅(dppb)₂]. Os demais processos tiveram sua atribuições realizadas em analogia ao estudo realizado *in situ*.

4.6.3 Eletrólise Total do *mer*-[RuCl₃(dppb)(DMSO)]

O espectro de RMN ³¹P do produto obtido da eletrólise total (Figura 117), não se apresentou muito conclusivo, pois os sinais também resultaram mal definidos. Os sinais em P_A e P_B (δ_{A,B} = 52,58 sinal largo), P_C (δ_C = 42,97d) e P_D (δ_D = 34,09 sinal largo) foram atribuídos ao complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂(DMSO)]. Através dos valores das integrais destes sinais (2,98 % (valor alto devido a presença de mais um sinal nesta região), 1,0 %, 0,97 %) nota-se realmente a presença de compostos com quatro de átomos de fósforo, numa relação 2:1:1. O sinal em δ 37,93 foi atribuído a espécie inédita *trans*-[RuCl₂(dppb)(DMSO)₂], o qual foi confirmado após a síntese *in situ* desta espécie.

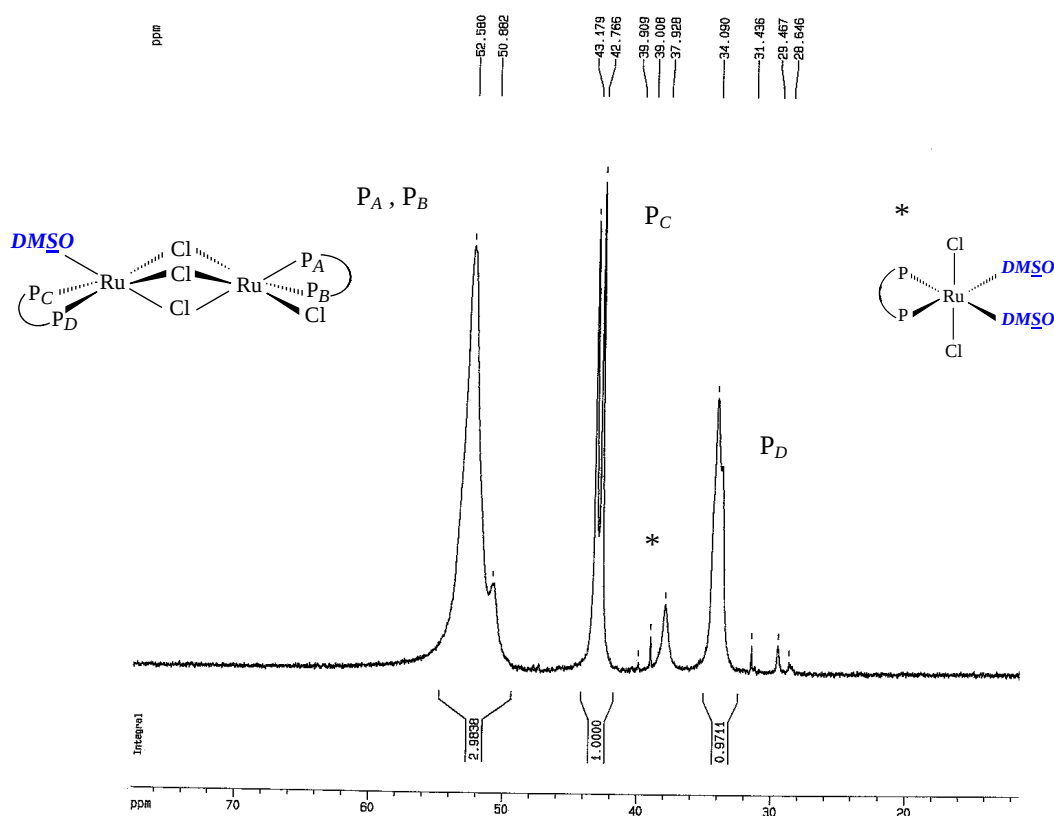


Figura 117: Espectro de RMN ³¹P do produto obtido na eletrólise total do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(DMSO)] em CH₂Cl₂/D₂O – 162 MHz.

O voltamograma cíclico obtido após a eletrólise total do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(DMSO)] (Figura 118 (—)) confirma a formação do complexo bi e mononuclear [Ru₂Cl₄(dppb)₂(DMSO)] e *trans*-[RuCl₂(dppb)(DMSO)₂], nos processos redox em 0,4 V e 1,1 V.

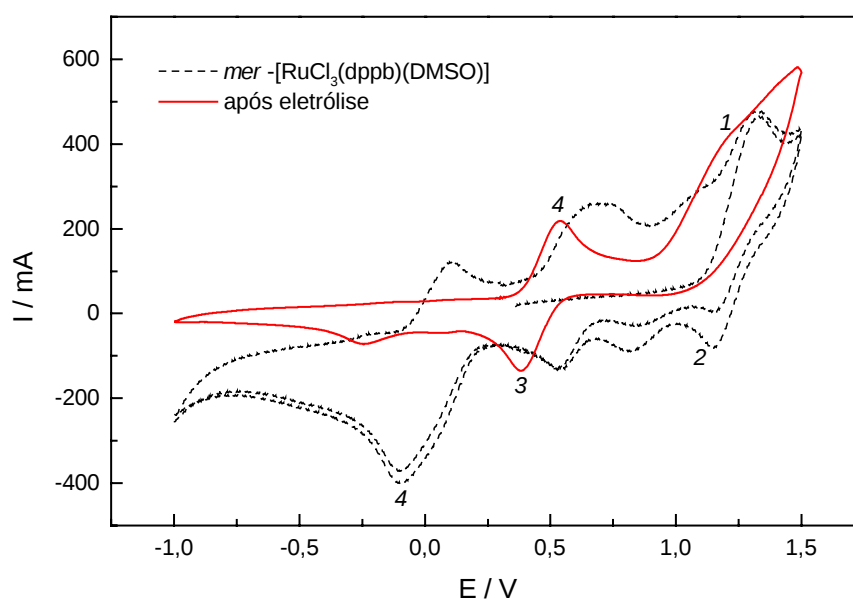


Figura 118: Voltamograma cíclico do produto da eletrólise total do complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(DMSO)]$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 vs $Ag/AgCl$, velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} .

Portanto, baseado nas análises obtidas das espécies reduzidas, pode-se dizer que quando o íon $Ru(III)$ do complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(DMSO)]$ é reduzido ($0,08 \text{ V}$), forma o complexo $[Ru_2Cl_5(dppb)_2]$, como também os complexos $[Ru_2Cl_4(dppb)_2(DMSO)]$ e $trans-[RuCl_2(dppb)(DMSO)_2]$, conforme sugerido para a redução complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(4-Mepy)]$ (equação 17).

É interessante mencionar que o valor do $E_{pc} = 0,08 \text{ V}$ do $mer-[RuCl_3(dppb)(DMSO)]$ é esperado para este tipo de complexo, onde valores de $E_{1/2}$ para espécies $Ru(III/II)$ coordenadas pelo átomo de oxigênio é em torno de $0,01 \text{ V}$ (tal como o complexo $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+/2+}$ $E_{1/2} = 0,07 \text{ vs ENH}^{(133)}$, enquanto que o valor de $E_{1/2}$ para espécies $Ru(III/II)$ coordenadas pelo átomo de enxofre é muito mais alto, sendo encontrado em torno de $1,0 \text{ V}$ para o complexo $[Ru(NH_3)_5DMSO]^{3+/2+}$ (vs $ENH^{(134)}$).

4.7 Síntese do Complexo Binuclear $[Ru_2Cl_4(dppb)_2(CO)]$

4.7.1 Voltametria Cíclica do $mer-[RuCl_3(dppb)(CO)]$

O voltamograma cíclico do complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(CO)]$ está ilustrado na Figura 119. Para a varredura do primeiro voltamograma, manteve-se a solução sob atmosfera

de CO, a fim de garantir a sua estabilidade (solução azul escura). Na primeira varredura, foi observado um processo redox em 1,4 V (picos 1 e 2). Invertendo-se o sentido da varredura, observou-se a presença de uma onda catódica intensa em 0,46 V e duas ondas pouco definidas em torno de 0 V (pico 3). Na varredura seguinte observou-se os processos de oxidação destas ondas (picos 4 e 5).

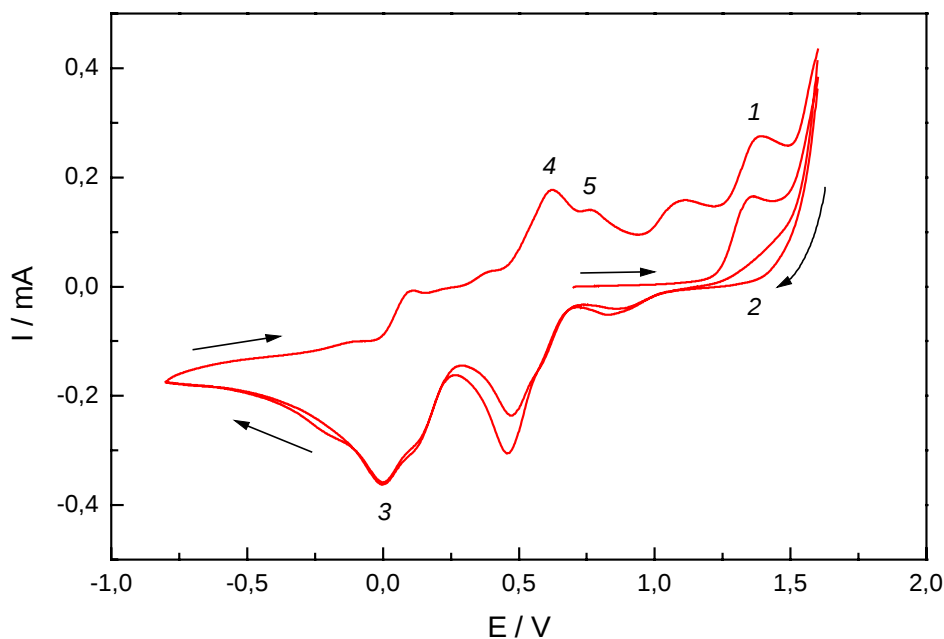


Figura 119: Voltamograma cíclico do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] sob atmosfera de CO, em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

A presença de outros complexos formados a partir do *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] foi acompanhada por voltametria cíclica, como pode ser observado na Figura 120. A formação de outras espécies, conforme mostrado pelos voltamogramas cíclicos registrados no decorrer de 12 horas, respalda as observações apresentadas nos itens 3.2.3.1.2, 3.2.3.1.3 e 3.2.3.1.4.

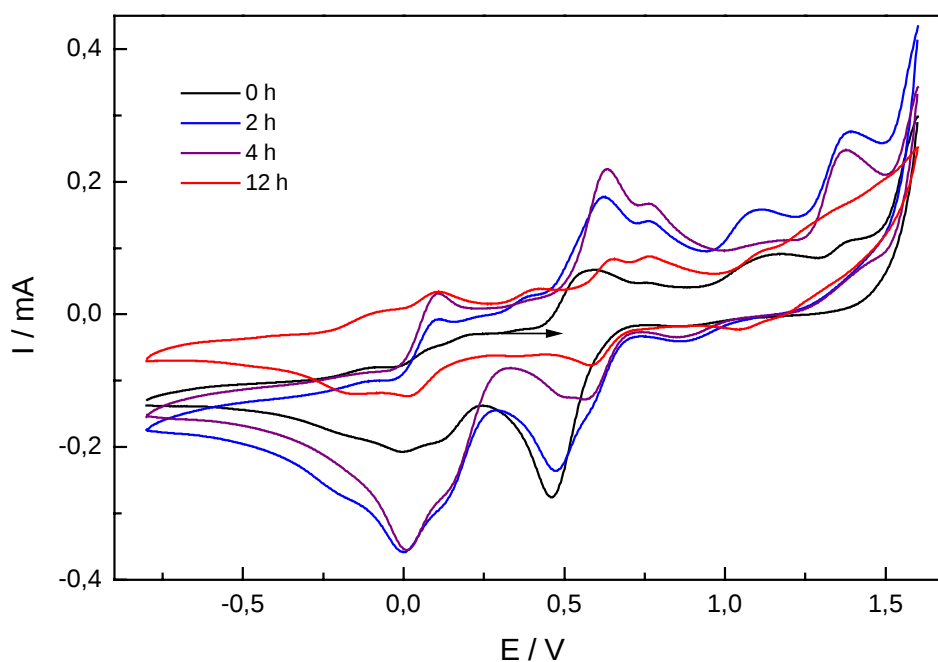


Figura 120: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)]: $t = 0$ hora (—), $t = 1$ hora (—), $t = 4$ horas (—), $t = 12$ horas (—); em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

De modo geral, pode-se dizer que com o decorrer do tempo (12 horas), observam-se os processos redox do complexo binuclear de valência mista [Ru₂Cl₅(dppb)₂] (picos 2, 3, 8, 10 e 13) em comparação com a sobreposição do voltamograma deste complexo sintetizado⁽³⁶⁾ (Figura 121 (---)). Os processos em torno de 0,4 V (picos 1 e 9) e 1,3 V (picos 5 e 6) (Figura 121 (—)), foram atribuídos ao complexo binuclear R₂II/II [Ru₂Cl₄(dppb)₂(CO)]^(37, 40), em comparação com a série de complexos [Ru₂Cl₄(dppb)₂(L)], discutida anteriormente (item 4.2.2 e 5.2.2).

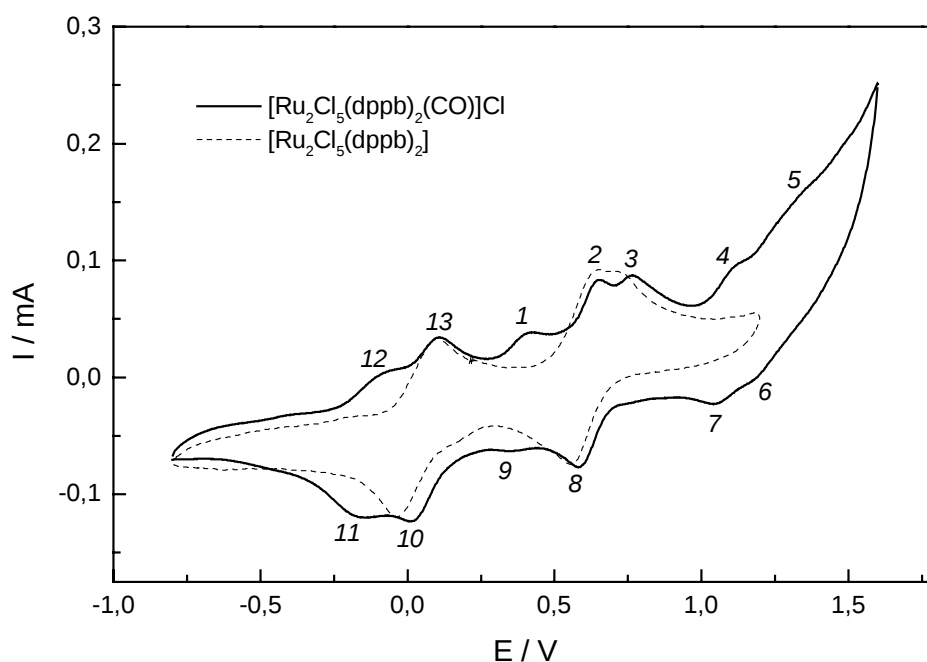


Figura 121: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)] ($t = 12$ horas (—)) e do complexo [Ru₂Cl₅(dppb)₂] (---); em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

Os processos dos complexos *cis* e *trans*-[RuCl₂(dppb)(CO)₂] foram atribuídos aos picos em torno de 1,1 V (picos 4 e 7), em analogia aos processo Ru(II) → Ru(III) dos complexos monofosfínicos *cis* e *trans*-[RuCl₂(PPh₃)₂(CO)₂]⁽⁸⁹⁾.

4.7.2 Eletrólise Total do *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)]

A eletrólise catódica, para a redução do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(CO)], foi conduzida num potencial fixo a 0 V. Observou-se no voltamograma cíclico da solução reduzida, a formação do complexo binuclear de valência mista [Ru₂Cl₅(dppb)₂] (Figura 122).

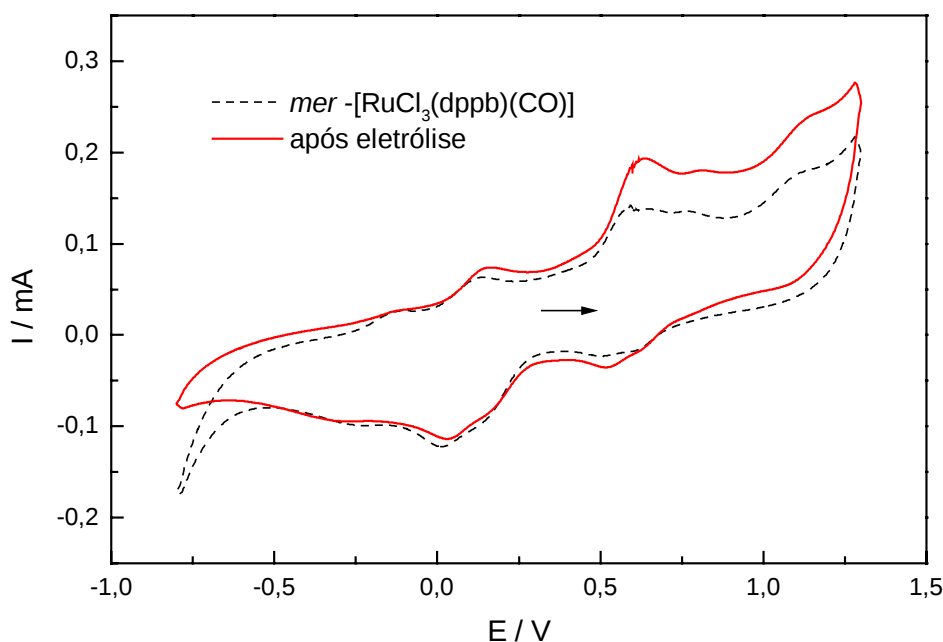


Figura 122: Voltamograma cíclico do produto da eletrólise total do complexo $mer-[RuCl_3(dppb)(CO)]$, 1×10^{-3} mol.L⁻¹ em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

Dentre os sinais observados no espectro de RMN ³¹P obtido do produto da eletrólise (Figura 123), pode-se atribuir os três dubletos em $\delta_{A,B}$ 53,47, δ_C 47,67 e δ_D 34,78, à formação do complexo $[Ru_2Cl_4(dppb)_2(CO)]$, em comparação ao reportado na literatura^(37,40).

O singlete em campo mais alto δ 8,74, foi atribuído ao complexo *trans*- $[RuCl_2(dppb)(CO)_2]$. O singlete em δ 20,56 poderia ser atribuído ao isômero *trans*- $[RuCl_2(dppb)(CO)_2]$ (com Cl em posição *trans* e CO em posição *cis*), o que não está em concordância com o singlete em δ 11,20 (item 3.2.3.1.4). A presença do CO nestes complexos foi confirmada pela banda larga em 2025 cm⁻¹. Ainda deste espectro pode ser visto o sinal do complexo iônico $[Ru_2Cl_5(dppb)_2]^+$, em δ 49,74, e do ligante bifosfínico oxidado δ 31,04.

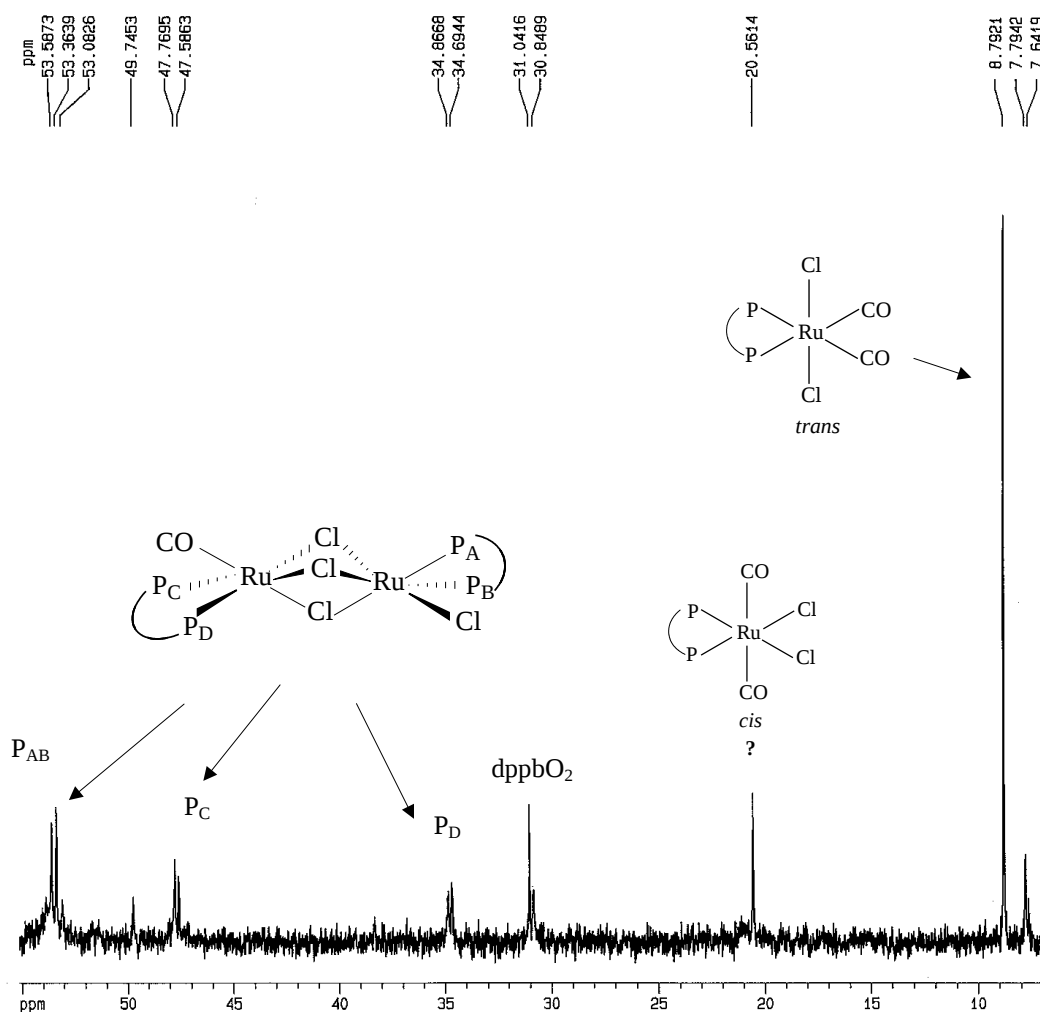


Figura 123: Espectro de RMN ^{31}P do produto obtido na eletrólise total do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 162 MHz.

A partir da eletrólise do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$ é possível propor, até o momento, a formação do complexo mononuclear *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$, e dos complexos binucleares $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{CO})]$, conforme sugerido no mecanismo para a redução do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$ (equação 17).

4.8 Síntese do Complexo Binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{NO})]$

4.8.1 Voltametria Cíclica do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$

O voltamograma cíclico do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ está ilustrado na Figura 124. Na primeira varredura, não foi observado nenhum processo anódico. Na segunda

varredura, notou-se uma onda catódica bem definida e irreversível a -0,80 V. Este complexo apresentou um comportamento eletroquímico similar ao observado para compostos nitrosilos, cujo processo é atribuído à redução da unidade $\{\text{Ru(II)(NO}^+)\}$ para $\{\text{Ru(II)(NO}^0)\}$ ^(106, 135-137). O fato de que o processo é irreversível significa que as espécies formadas não são estáveis na sua forma reduzida. Esta observação foi constatada para o complexo *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})(\text{pyz})]^{3+}$, observados por Gomes et al⁽¹⁰⁷⁾.

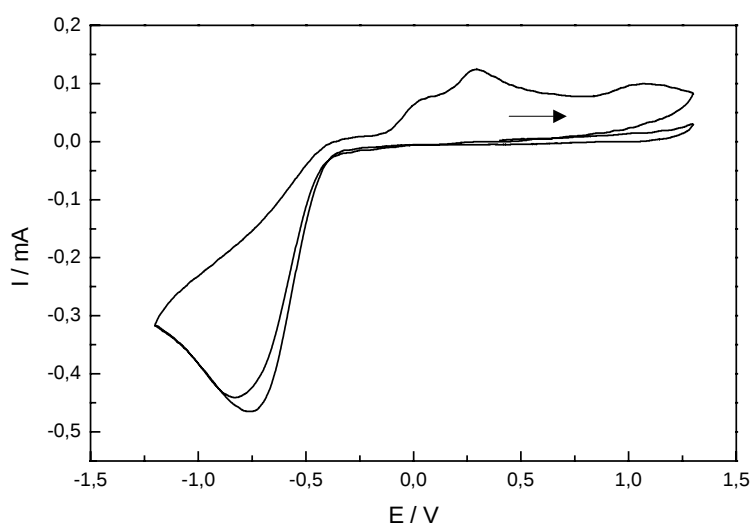
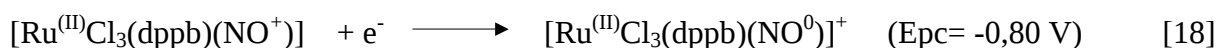


Figura 124: Voltamograma cíclico do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl; velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

Na segunda varredura anódica, foram observadas três ondas irreversíveis e pouco intensas em 0,0, 0,30 e 1,10 V. O aparecimento das duas primeiras ondas nesta região é possivelmente devido à oxidação de espécies isoméricas formadas em solução. Perfil de voltamograma semelhante foi encontrado em outros estudos em andamento em nosso laboratório, para a série de complexos $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})(\text{NO})]$ (P-P= dppm, dppe e dppp). A onda anódica em 1,10 V foi atribuída à oxidação do NO⁰ livre, em comparação à literatura⁽¹³⁸⁾. A representação esquemática a seguir foi proposta para os processos redox observados:



4.8.2 Eletrólise Total do *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)]

Com o intuito de efetuar a redução total da quantidade das espécies de Ru(II) presentes em solução, a fim de gerar somente espécies com centro metálicos reduzidos eletroquimicamente, realizamos a eletrólise exaustiva do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] a -1,10 V. As análises do produto obtido da eletrólise foram realizadas da solução fresca em presença de PTBA.

No espectro de RMN ³¹P do produto da eletrólise total (Figura 125), foi observado um singleto em δ 23,46, e dois dubletos em δ 44,48 e δ 41,42. Cabe ressaltar que ainda não foi feito um estudo mais detalhado para a confirmação destas espécies.

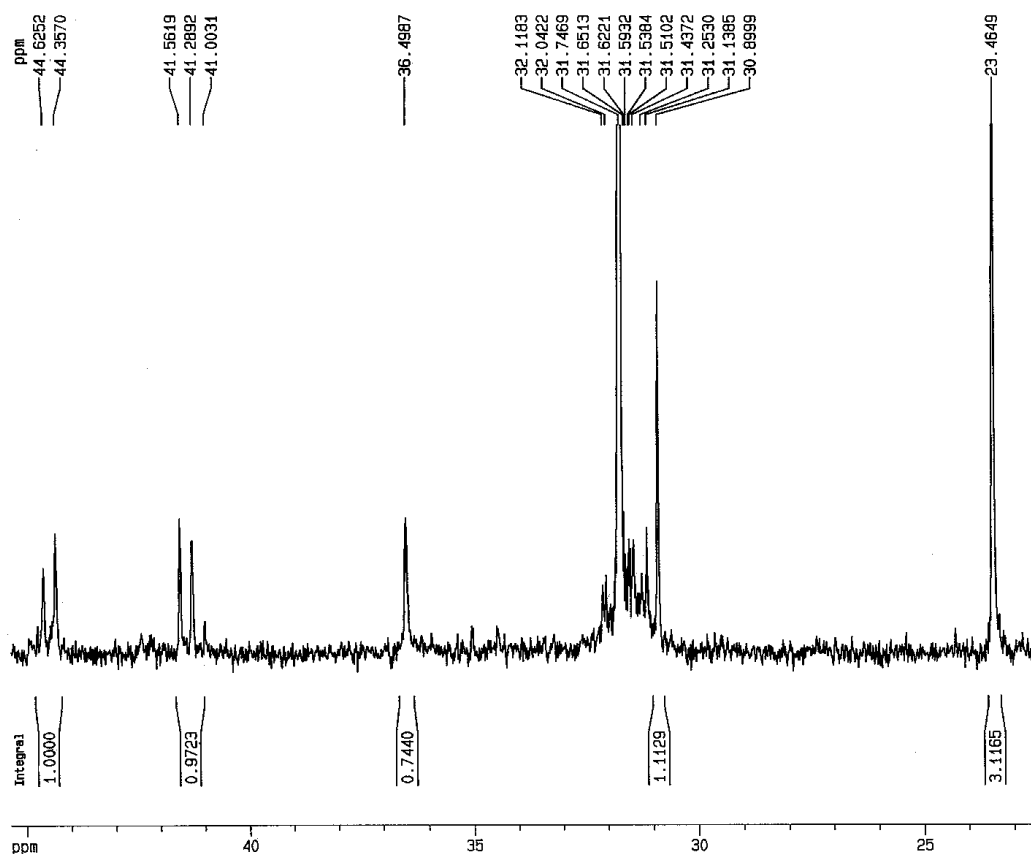


Figura 125: Espectro de RMN ³¹P do produto obtido na eletrólise total do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] em CH₂Cl₂/D₂O – 162 MHz.

Os complexos formados a partir da redução do *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)], também foram caracterizados por voltametria cíclica (Figura 126).

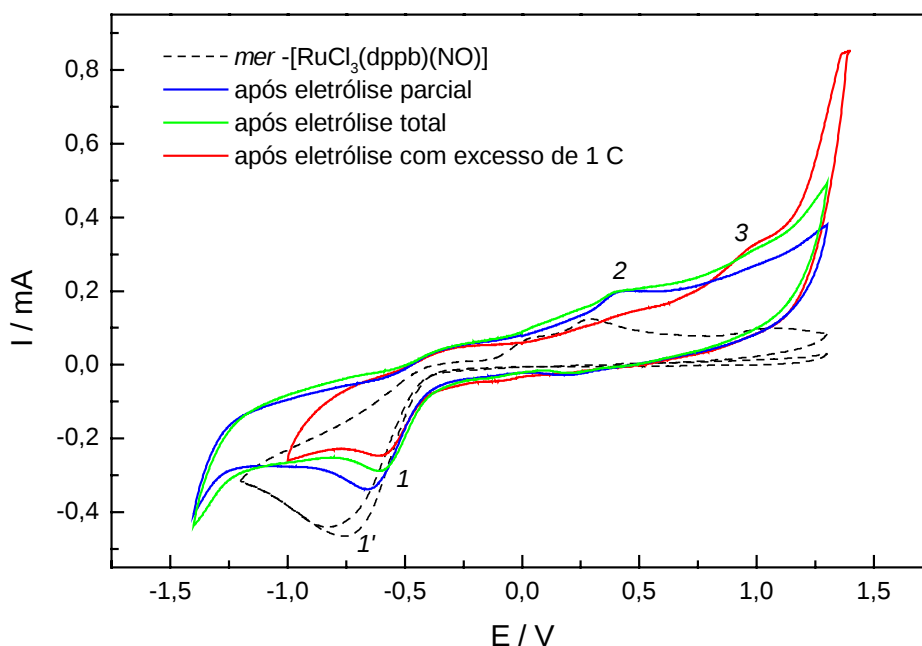


Figura 126: Voltamogramas cíclicos dos produtos *fac*-[RuCl₃(dppb)(NO)]: eletrólise parcial (—), eletrólise total (—), eletrólise total com excesso de 1 C (—); obtidos a partir do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] (---); em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

Nota-se que com o decorrer da eletrólise do *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)], há um deslocamento no potencial do processo catódico de -0,8 V para -0,6 V (pico 1 e 1', respectivamente). Este deslocamento pode ser explicado levando-se em consideração a saída do NO após a redução do *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)], já que o potencial de redução do NO livre em solução, é -0,55 V (pico 1, Figura 127). A hipótese da saída do NO, após a redução do *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)], baseia-se na substituição deste ligante pelo ligante aquo, no *trans*-[Ru(NH₃)₄(NO)(pyz)]³⁺, reduzido com íons de európio (II)⁽¹⁰⁷⁾.

Também observa-se na Figura 126, que com a eletrólise do *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)], há o surgimento de um pico anódico em 1,0 V (pico 3), coincidente com o processo de oxidação do NO livre, como confirmado pela sobreposição de voltamogramas ilustrados na Figura 127 (pico 2).

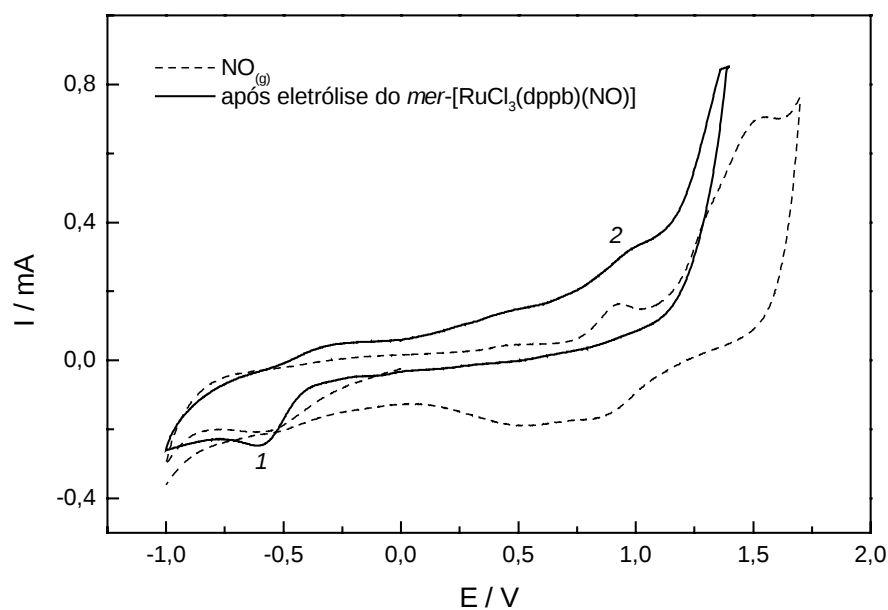


Figura 127: Voltamogramas cíclicos do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)] (—) e do NO gasoso (---); em PTBA 0,1 mol.L⁻¹ em CH₂Cl₂ vs Ag/AgCl, velocidade de varredura 100 mV.s⁻¹.

Ainda na Figura 126 é observado o surgimento de um novo processo, pouco definido, em torno de 0,40 V (pico 2). A formação de outras espécies deve-se à saída do NO, a qual foi confirmada pela eliminação da banda de $\nu(\text{NO})$ em 1845 cm⁻¹ no espectro de infravermelho dos produtos reduzidos.

5 Testes Catalíticos

Neste capítulo foi feita uma breve revisão da literatura sobre catálise de hidrogenação homogênea de iminas. As reações de hidrogenação foram realizadas em temperatura ambiente e sob altas pressões (500 psi). Exceto a pressão reduzida, os estudos da hidrogenação de iminas foram realizados sob as mesmas condições que empregadas por Fogg et al⁽³⁸⁾ e MacFarlane⁽⁴⁰⁾.

5.1 A Importância dos Ligantes Bi, Tri e Polifosfínicos na Catálise

A utilização dos complexos com fosfinas terciárias em catálise, deve-se ao efeito *trans* dos ligantes fosfínicos, que aliado a efeitos estéricos, usualmente leva à formação de complexos facilmente dissociáveis, cuja condição é indispensável para a catálise homogênea^(9, 11-12).

O uso de catalisadores de Ru contendo ligantes bifosfínicos quelatos para a hidrogenação assimétrica iniciou-se na década de 70, por James et al⁽¹³⁹⁻¹⁴⁰⁾, e recentemente tem ocorrido um avanço espetacular nesta área⁽⁹⁾. Além do emprego destes compostos em reações catalíticas clássicas (tais como: hidrogenação, isomerização, hidrosilização, decarbonilação, etc)⁽¹⁴⁾, os complexos contendo a unidade “Ru(P-P)” têm sido empregados em uma variedade de outras reações catalíticas incluindo, por exemplo, ativação das espécies C-H em processo de acoplamento de olefinas⁽¹⁴¹⁾, oxidações⁽¹⁴²⁾ e adição de ácido carboxílico a alcinos⁽¹⁴³⁾.

Estudos realizados por Jung⁽¹⁴⁴⁾ com complexos bifosfínicos de rutênio, do tipo [RuH₂(CO)(PPh₃)(P-P)] (onde P-P é uma bifosfina aquiral, PPh₂(CH₂)_nPPh₂, *n* = 1-4), resultaram que estes sistemas foram catalisadores mais efetivos em reações de desidrogenação de álcoois secundários, do que os complexos similares contendo monofosfinas em suas estruturas. Esta propriedade foi atribuída a maior estabilidade térmica dos complexos bifosfínicos em relação aos seus derivados monofosfínicos.

É interessante ressaltar que a atividade catalítica de um sistema bifosfínico nem sempre é melhor do que um sistema monofosfínico, pois esta também depende da natureza dos outros ligantes presentes na esfera de coordenação do catalisador. Um exemplo disso foi observado na condensação assimétrica do fenilacetileno, $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, na presença dos complexos $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2\text{Cp}]$ e $[\text{RuCl}(\text{P-P})_2\text{Cp}]$ (Cp = ciclopentadienil; P-P = bifosfinas quirais, BINAP e DIOP). A falta de reação catalítica com os complexos bifosfínicos análogos foi atribuída ao impedimento estérico causado pelo ligante Cp ⁽¹⁴⁵⁾.

James et al^(146,147,37) mostraram que a entidade “ $\text{Ru}(\text{P-P})$ ” (P-P são bifosfinas aquirais do tipo $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n= 3-6$) ou algumas bifosfinas quirais análogas do tipo DIOP, chiraphos, norphos e BINAP), é a espécie ativa em processos catalíticos envolvendo bifosfinas. Em alguns casos^(140,146), foi observado que o complexo contendo duas bifosfinas bidentadas por átomo de rutênio, resultou ser um catalisador menos efetivo do que aqueles contendo apenas uma bifosfina, pois o excesso do ligante (P-P) inibe a catálise⁽¹⁴⁰⁾; entretanto, foi detectado que em solução a espécie ativa tinha apenas uma bifosfina em sua estrutura. Um bom exemplo para isto é o precursor $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, o qual possui uma bifosfina por mol de rutênio, e catalisa a hidrogenação do estireno⁽¹⁴⁷⁾, a transferência de hidrogenação (do 2-propanol) da acetofenona⁽¹⁴⁷⁾ e a hidrogenação de iminas⁽³⁸⁾.

Outro fator importante das bifosfinas na catálise é a influência da variação do comprimento de sua cadeia. Esta influência foi demonstrada no estudo com alguns complexos com bifosfinas, de fórmula geral $[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P-P})]$ (P-P = dppe, dppb), de modo que melhor atividade catalítica foi encontrada para ligantes com maior tamanho da cadeia.^(148,149) Dando continuidade a este estudo, foi utilizado os complexos análogos $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)_2(\text{P-P})]^+$ e $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)(\text{P-P})]$ (P-P = dppm, dppe, dppp, dppb) com bifosfinas mono e bidentadas, como catalisadores para hidrogenação homogênea do propanal à propan-1-ol⁽¹⁴⁹⁾. Neste trabalho observaram que a velocidade de reação aumentou marcadamente para os ligantes bifosfínicos bidentados, enquanto que a atividade catalítica foi maior para os ligantes bifosfínicos monodentados do que para o ligante monofosfínico. Outras observações foram feitas neste estudo catalítico, como por exemplo, foi sugerido que a abertura do anel foi o caminho determinante nessas reações, de modo que, quanto maior o tamanho do anel, mais rápida se procedeu a reação catalítica.

No estudo catalítico da hidrogenação do cicloexeno para cicloexano com os complexos bifosfínicos do tipo $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)(\text{P-P})]$ (P-P = dppm, dppe, dppp, dppv e dppf), também foram observadas importantes relações entre a estrutura e atividade catalítica.

Neste trabalho traçaram uma correlação entre as atividades catalíticas ($\ln(k_{\text{obs}} \times 10^3)$) dos compostos com o tamanho do anel quelato (Figura 128), o que foi atribuído ao aumento da fluxionalidade dos ligantes.

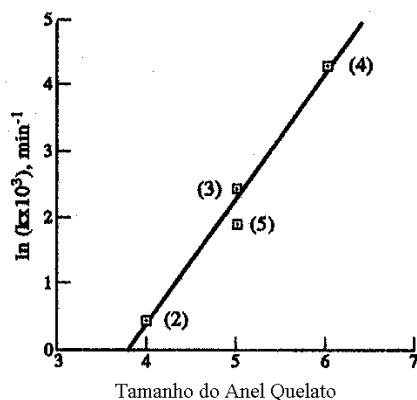


Figura 128: Correlação entre o tamanho do anel quelato dos ligantes fosfínicos dos complexos bifosfínicos $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)(\text{P-P})]$ (P-P= dppm (2), dppe (3), dppp (4), dppv (5) e dppf (6)) vs. $\ln(k_{\text{obs}} \times 10^3)$ ⁽¹⁵⁰⁾.

A baixa atividade catalítica do complexo $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)(\text{dppm})]$ foi atribuída a dificuldade da abertura do anel de quatro membros, os quais são bastante tensionados, para originar um sítio vazio.

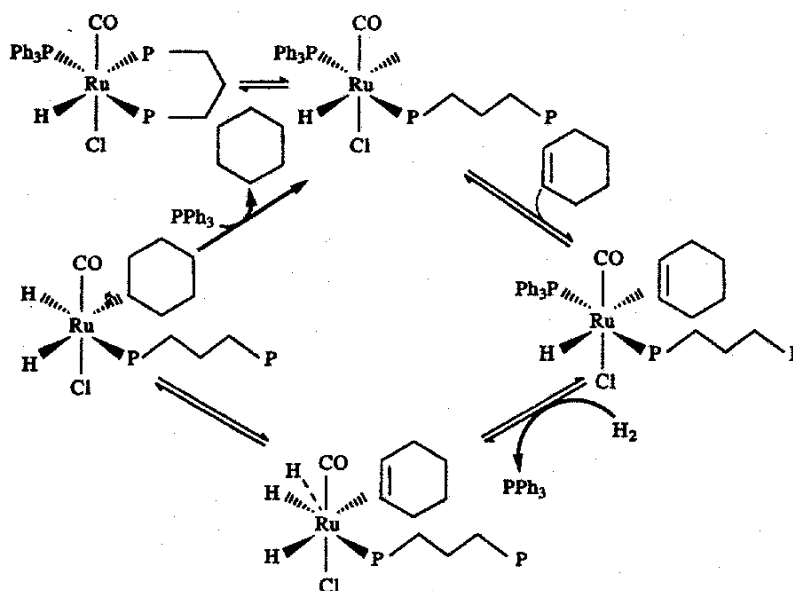


Figura 129: Ciclo catalítico para a hidrogenação do cicloexano pelo composto $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)(\text{dppp})]$ (4) ⁽¹⁵⁰⁾.

A pequena diferença da atividade catalítica dos complexos $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)(\text{dppe})]$ e $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)(\text{dppv})]$ (os quais possuem o mesmo tamanho de anel), foi atribuída a

diferença da estrutura geométrica dos ligantes quelantes e a diferença da natureza eletrônica, sendo que o ligante do composto $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)(\text{dppe})]$ possui a ligação C-C (sp^3), enquanto que no composto $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)(\text{dppv})]$ possui a ligação dupla C=C (sp^2). Baseado nos resultados obtidos, propuseram o ciclo catalítico ilustrado na Figura 129.

Na primeira etapa do ciclo catalítico, foi proposto a abertura da cadeia bifosfínica, do átomo de fósforo quelato, *trans* ao hidreto, para formar um sítio vago e acomodar o substrato. No ciclo seguinte, o substrato orgânico, cicloexano, é coordenado ao intermediário de 16 elétrons. A adição oxidativa do hidrogênio e a transferência do hidreto, rende um intermediário rutênio-alcoóximo. Na última etapa o cicloexano é separado por um processo de eliminação redutiva⁽¹⁵⁰⁾.

Além do emprego dos complexos metálicos mono e bifosfínicos em catálise, recentemente tem crescido o interesse por complexos metálicos polifosfínicos, os quais são capazes de produzir produtos puros em alto rendimento e um rigoroso controle estereoquímico. Entretanto, o caráter não dissociativo das trifosfinas coordenadas, por exemplo, é uma desvantagem no processo catalítico. A dissociação de trifosfinas nos processos catalíticos que não necessitam muitas posições disponíveis ao centro metálico, também é limitada. Apesar destas limitações, muitos exemplos elegantes com estes sistemas catalíticos têm sido relatados⁽⁵⁾: Um exemplo disto é a hidrogenação e isomerização do 1-hexeno com o complexo pentacoordenado trifosfínico, $[\text{RuCl}_2(\text{etp})]$ ($\text{etp} = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$), onde foi observado que a abertura do anel mostrou-se necessária durante o ciclo catalítico (Figura 130)⁽¹²⁰⁾. Ainda neste trabalho, comparando os resultados catalíticos com o complexo análogo monofosfínico, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, foi observado que a grande tendência de isomerização comparada com a hidrogenação para os complexos trifosfínicos, não foi encontrada em sistemas catalisados pelo complexo monofosfínico. Isto mostra o aumento da seletividade e atividade provocado pelos efeitos estéricos e eletrônicos devido à presença de fosfinas polidentadas.

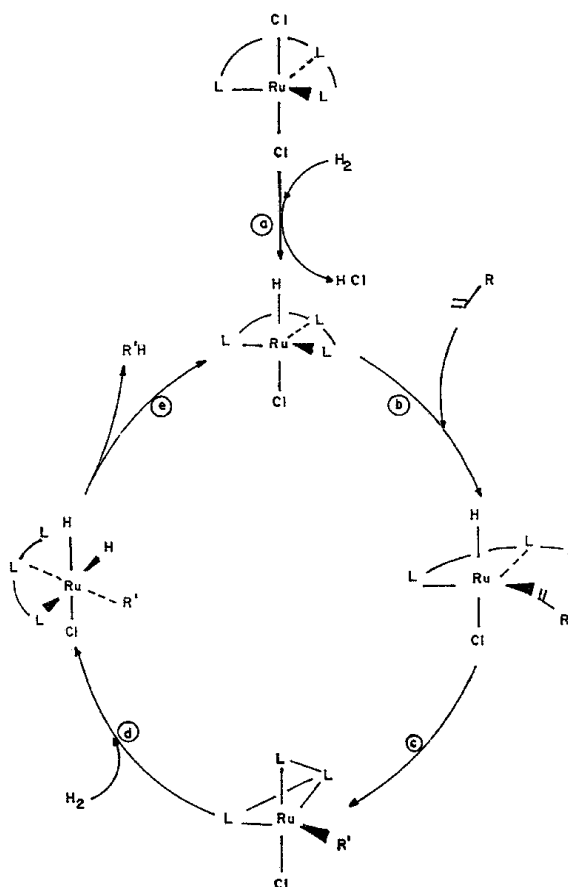


Figura 130: Representação esquemática do ciclo catalítico para a hidrogenação e isomerização do 1-hexeno⁽¹²⁰⁾.

5.2 Reações de Hidrogenação Homogênea de Iminas

A hidrogenação homogênea de ligações duplas $C=N$, embora mais difícil e menos desenvolvida que as correspondentes reduções das ligações duplas $C=C$ e $C=O$, tem recebido mais atenção recentemente^(18,38,40). Como consequência, foram alcançados excelentes resultados em termos de atividade catalítica e indução assimétrica⁽¹⁸⁾.

A preparação de aminas quirais é sinteticamente útil, porque muitos produtos naturais contêm este grupo⁽¹⁵¹⁾. Um exemplo disso, é sua utilização como precursor do herbicida para grama, Metolachlor[®] (Figura 131), freqüentemente vendido como um racemato, é uma amina quiral, que pode ser preparada pela hidrogenação assimétrica de uma imina apropriada⁽¹⁸⁾.

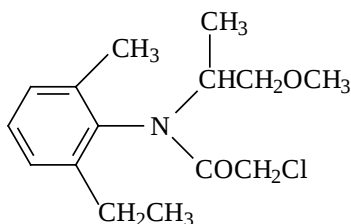


Figura 131: Estrutura do herbicida para grama Metolachlor®.

A redução de dupla ligação carbono-nitrogênio foi iniciada em 1975, por um sistema catalítico homogêneo contendo a unidade Rh-Diop, com um rendimento catalítico de ~ 20 %. Em 1987, os valores de rendimento de hidrogenação de iminas à suas respectivas aminas, começaram a serem mais significativos, atingindo cerca de 60- 70 % de rendimento⁽¹⁸⁾. Nos últimos dez anos, ocorreu além de um aumento notório dos rendimentos obtidos (90 %), novas propostas mecanísticas de hidrogenação. Dentre os sistemas catalíticos homogêneos testados, os sistemas fosfínicos-quirálicos de rutênio foram empregados efetivamente para catalisar a hidrogenação assimétrica de iminas. Neste caso uma imina cíclica foi hidrogenada sob condições brandas (4 atm H₂, 22 °C) com 99 % de rendimento, usando um catalisador formulado como [Ru₂Cl₄(BINAP)₂(Et₃)]⁽¹⁵²⁾. A partir deste sistema, mais recentemente, novos catalisadores contendo a unidade "Ru(P-P)" vêm sendo testados^(18, 38, 40, 152).

Fogg et al⁽³⁸⁾ investigaram uma série de complexos contendo a unidade "Ru(P-P)" (Tabela XXIX), de modo a analisarem alguns fatores determinantes na conversão de imina a amina, tais como (a) a importância da remoção de oxigênio da autoclave, pois a hidrogenação é sensível a traços de oxigênio, eventualmente presentes; (b) o volume estérico da amina NH(CH₂Ph)₂, o qual pode impedir a coordenação da respectiva imina ao centro metálico; (c) a purificação e o armazenamento da imina, os quais são cruciais para um critério preciso para a contribuição da atividade catalítica; (d) a sequência da adição dos reagentes, devendo ser feita na ordem: adição da imina ao solvente, e por último o catalisador, para favorecer a formação de espécies Ru(imina); (e) a dependência do solvente empregado na conversão, de modo que maiores atividades são encontradas com álcool, devido possivelmente à ligação do álcool numas das etapas do ciclo catalítico; sendo o MeOH, o mais indicado, pois é um álcool de pouco volume estérico. Após, os autores estabeleceram um conjunto de condições para compararem os resultados obtidos da conversão, sendo alguns destes citados a seguir.

Tabela XXIX: Dados de conversão (%) para a redução da $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{Ph}$, usando alguns catalisadores⁽³⁸⁾. (i)

Nota	Catalisador	R= H (%) ⁽ⁱⁱ⁾	R= Me (%) ⁽ⁱⁱⁱ⁾
1	$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$	98	78
2	$[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$	87	76
3	$[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{PhCN})]$	81	74
4	$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PhCN})_2]$	6	51
5	$[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{PhCN})_3]\text{PF}_6$		56
6	$[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{dppb})_2(\text{PhCN})_2]\text{PF}_6$	8	65
7	$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$	10	12
8	$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$	15 ^(iv)	

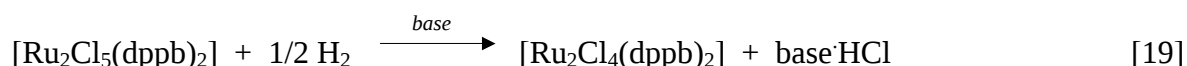
(i) 1000 psi H_2 , temperatura ambiente, 10 mL de MeOH, $0,77\text{ mol.L}^{-1}$ Ru, [imina] = $0,153\text{ mol.L}^{-1}$.

(ii) Conversões medidas após uma hora de reação.

(iii) Conversões medidas após 24 horas de reação.

(iv) Referência 40.

Fogg et al⁽³⁸⁾ observaram inicialmente que, a menor velocidade de redução da $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{Ph}$ (R= Me), em relação à $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{Ph}$ (R= H), foi coerente com as propriedades estéricas. Quanto ao catalisador empregado, os melhores resultados de conversão encontrados foram os complexos pentacoordenados, atribuído à coordenação insaturada, que é necessária para algumas etapas no ambiente catalítico. O catalisador mais ativo foi o complexo binuclear de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (nota 1), devido à presença dos centros metálicos $\text{Ru}_2^{(\text{II/III})}$ serem menos sensíveis ao ar, e reduzidos *in situ* para $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (nota 2), como é apresentado na Tabela XXIX. Desta forma, o complexo pentacoordenado $\text{Ru}_2^{(\text{II/III})}$ $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, mais sensível ao ar do que o $\text{Ru}_2^{(\text{II/III})}$, apresentou menor conversão, principalmente quando manipulado com imina líquida. Ainda neste estudo, observaram que a própria imina ou a amina correspondente, podem funcionar como uma base necessária para a redução do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ e abstração do HCl, conforme a equação [19].



Neste estudo também foi observado que as conversões mostraram uma dependência do aumento da [Ru], pois foi sugerido que ocorre uma dissociação para uma espécie mononuclear ativa, análoga ao catalisador precursor, tal como $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{S}_2]$

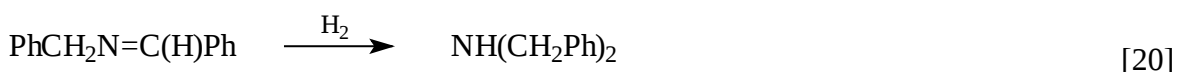
(S= MeOH) no complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, e a espécie mononuclear $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PhCN})_2]$ (nota 4), a qual pode ser dissociada do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(\text{PhCN})]$ (nota 3). Cabe ainda ressaltar que as espécies catiônicas, tais como $[\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{dppb})_2(\text{PhCN})_2]\text{PF}_6$ (nota 6) e $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{PhCN})_3]\text{PF}_6$ (nota 5), resultaram menos ativas, possivelmente devido à carga positiva reduzir a labilidade dos ligante doadores.

A conversão do complexo pentacoordenado insaturado $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$ (nota 7), foi mais baixa do que os complexos hexacoordenados e, foi menor do que o dímero com cloretos em ponte, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (nota 2). A baixa atividade catalítica foi atribuída à falta de acomodação dos ligantes (ou substratos) na esfera de coordenação do catalisador, devido às bifosfinas em ponte, as quais mantêm a integridade da estrutura binuclear. MacFarlane atribuiu a baixa conversão do $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$ também a pouca solubilidade em MeOH⁽⁴⁰⁾.

Em estudos posteriores realizados por MacFarlane⁽⁴⁰⁾, foi observado que o complexo pentacoordenado com fosfinas mistas $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ (nota 8), o qual dissocia em solução para dar o $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, mostrou baixa atividade catalítica governada pelo grau de dissociação sobre a espécie binuclear (possivelmente devido à baixa dissociação em MeOH). Fogg et al⁽³⁸⁾, encontraram conversões similares (9 e 8 %) na hidrogenação da imina $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{MeR})\text{Ph}$, com os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{PPh}_3)]$ (P-P= DIOP e BINAP).

5.2.1 Teste Catalítico

A potencialidade catalítica do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ e seus derivados *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{L-L})]$ (L= py, 4-Mepy, 4-CNpy; L-L= 2,2'-bipy), foi investigada sob condições similares às desenvolvidas por Fogg et al⁽³⁸⁾ (33,4 atm de H_2 , 24h, T= 30 °C, MeOH (15 mL), [Ru: imina]= 1:200). Para fins de comparação, inicialmente, testamos nossas condições experimentais da hidrogenação da imina *N*-benzilideno benzilamina ($\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$) para a amina dibenzilamina ($\text{NH}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$) (equação 20), com o complexo binuclear de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, para fins de comparação com resultados existentes na literatura⁽¹¹²⁾. A conversão de imina para amina foi avaliada por RMN ^1H e cromatografia gasosa.



Nas medidas experimentais empregadas para a conversão de imina para amina, observamos para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ um rendimento catalítico inferior (18,3 %) (pressão = 33,4 atm) enquanto que Fogg et al⁽¹¹²⁾ obtiveram 98 % (pressão = 70 atm). O baixo valor de conversão comparado com a literatura deve-se à baixa pressão por nós empregada, o que é imprescindível para a hidrogenação homogênea da ligação dupla C=N. Como esta conversão foi baixa, realizou-se um experimento com o $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ mantendo as mesmas condições, mas com o aumento do tempo de catálise para 72 horas e observou-se o mesmo rendimento catalítico 24,8 %, o que confirmamos que há necessidade de pressões superiores a esta.

Realizou-se experimentos com o complexo precursor *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ e seus derivados, com o emprego das mesmas condições descritas acima. Os resultados obtidos na hidrogenação da $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ são apresentados na Tabela XXX.

Tabela XXX: Resultados obtidos da conversão da hidrogenação da $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$, usando uma variedade de catalisadores.

Catalisador	Conversão (%)	Conversão (%) (i)
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$	18,3	98
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$		89
<i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	96,6	
<i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{py})]$	1,00	
<i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-Mepy})]$	39,8	
<i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(4\text{-CNpy})]$	1,6	
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$	2,5	
<i>cis</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(2,2'\text{-bipy})]$	2,9	3
$[\text{RuCl}(\text{etp})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$	8,6	
$[\text{RuCl}(\text{tdpme})(2,2'\text{-bipy})]\text{Cl}$	11,5	
$[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PN}_1)]^{(ii)}$		32
$[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{PN}_2)]\text{Cl}^{(iii)}$		5

(i) Referência 38: 1000 psi H_2 , temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$), 10 mL de MeOH, $0,77\text{ mmol.L}^{-1}$ Ru, [imina] = $0,153\text{ mol.L}^{-1}$.

(ii) PN_1 = difenil(2-piridil)fosfina; PN_2 = fenil-bis(2-piridil)fosfina.

Embora os dados determinados sejam um tanto que limitados em termos das condições empregadas, algumas conclusões podem ser tiradas. Numa análise inicial dos resultados obtidos, observou-se que o complexo precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] apresentou um alto rendimento catalítico (96,6 %) em relação aos seus derivados. Este rendimento deve-se provavelmente a redução *in situ* para formação dos complexos binucleares [Ru₂Cl₅(dppb)₂] e [Ru₂Cl₄(dppb)₂], durante a redução do Ru(III) com H₂, como observado anteriormente pela redução química, bem como eletroquímica, o que faz com que ocorra um aumento da relação do catalisador para substrato.

Além da análise do efeito da incorporação de ligantes N-heterocíclicos aos complexos bifosfínicos de Ru(II) feita por MacFarlane⁽⁴⁰⁾, neste trabalho foi analisado o mesmo efeito sob os complexos bifosfínicos de Ru(III). Os complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L= py, 4-Mepy e 4-CNpy) e *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)]⁺ resultaram baixos valores de conversão em relação ao *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]. No caso dos complexos com o ligante 2,2'-bipy, observou-se que os valores de rendimento catalítico são praticamente iguais tanto para o complexo de Ru(II), *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)], como para o seu análogo de Ru(III), *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)]⁺. A similaridade de valores também pode ser explicada levando-se em consideração que o complexo de Ru(III) quando na presença de H₂ é reduzido ao *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)], resultando no mesmo catalisador. Cabe ainda ressaltar que a atividade catalítica do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)] foi testada em pressões mais altas (1000 psi H₂)⁽⁴⁰⁾, e o resultado de conversão obtido (3 %) foi praticamente o mesmo, o que implica que a pressão não influencia neste caso. MacFarlane⁽⁴⁰⁾ sugeriu que os complexos *trans*-[RuCl₂(dppb)(py)₂], *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)], dissociam em metanol, portanto criam um sítio de coordenação vazio para subsequente ligação da imina ou H₂. Esta proposição está consistente com a rota insaturada, observada para o complexo [Ru₂Cl₅(dppb)₂], na qual a espécie com imina coordenada reage com H₂ na etapa de velocidade determinante.

O efeito da presença do aumento de número de átomos de fósforo quelato, foi examinado pela comparação das atividades dos complexos mononucleares trifosfínicos [RuCl(P-P-P)(2,2'-bipy)]Cl (P-P-P= etp, 8,6 % e tdpme, 11,5 %). De forma geral, os complexos trifosfínicos mostraram serem catalisadores mais efetivos do que os complexos análogos bifosfínicos *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)] (2,9 %) e *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)]Cl (2,5 %). Este fato é consistente com a observação prévia, de forma que o aumento da atividade catalítica pode ser atribuído ao aumento do efeito estérico devido à presença das

fosfinas polidentadas, tdpme e etp. Outros complexos bifosfínicos de rutênio contendo os ligantes (2-piridil)fosfinas, mostraram baixas e moderadas atividades catalíticas (Tabela XXX). Estas espécies são vistas como catalisadores em potencial, devido apresentarem um maior número de coordenação disponível⁽⁴⁰⁾.

Os complexos *trans*-[RuCl₂(P-P)₂] (P-P= dpmm, dppe e dppp), obtidos a partir do aquacomplexo, não tiveram as suas atividades catalíticas testadas, baseado nos resultados obtidos por Fogg et al⁽³⁸⁾, para o complexo *trans*-[RuCl₂(dppe)₂] (1 % de conversão, 1000 psi, 25 °C, 1:200 Ru:imina), cujo dado está de acordo com a proposição feita por James et al⁽⁸⁸⁾ de que somente a proporção 1:1 de Ru:(P-P) é ideal para a hidrogenação catalítica, pois o excesso de fosfina inibe a catálise.

5.3 Reações de Oxidação Homogênea de Hidrocarbonetos

A oxidação de alcanos através da ação catalítica de complexos de metais de transição vem sendo largamente investigada, uma vez que os produtos são espécies bastantes interessantes sob o ponto de vista de síntese orgânica e de processos industriais.⁽⁸²⁾ A habilidade do rutênio em formar compostos em onze diferentes estados de oxidação, variando de -II(d¹⁰) a +VIII(d⁰), torna-o um catalisador bastante versátil.

Complexos bifosfínicos de rutênio (II) de fórmula geral [MCl(P-P)₂]⁺ (M= Rh, Ru; P-P= dppp e dppy (1-(difenilfosfina)-2-(2-piridil)etano), foram utilizados como catalisadores em reações de oxidação de vários substratos orgânicos insaturados⁽¹⁵³⁻¹⁵⁵⁾, tendo o LiClO, o iodosilbenzeno (ØIO) ou H₂O₂, como espécies doadoras de oxigênio. Apesar de não ter exibido resultados animadores em relação a atividade e seletividade dos catalisadores, este estudo mostrou-se interessante como oportunidade de conhecer um pouco mais sobre o mecanismo da reação de transferência de oxigênio. A espécie reativa responsável pela transferência do átomo de oxigênio para as olefinas é o complexo Ru(IV)(oxo), formado pela reação do ØIO com o complexo de Ru(II) por um processo similar àquele já estabelecido para inúmeros complexos⁽¹⁵⁵⁾.

O ØIO tem demonstrado ser um reagente efetivo na transferência de átomos de oxigênio para metais, dando origem a ligações metal-oxo. A ordem dessa ligação, geralmente designada por M=O, pode variar de acordo com a configuração dⁿ do metal, com a natureza

dos ligantes e a estereoquímica do complexo. A estabilidade da ligação M=O é maior para centros metálicos com estados de oxidação superiores a 4 e com menos de quatro elétrons d. O metal deve ser deficiente em elétrons e também ser um bom aceptor $\pi^{(156)}$. A ligação metal-oxo pode ser descrita pelas formas canônicas apresentadas na Figura 132.

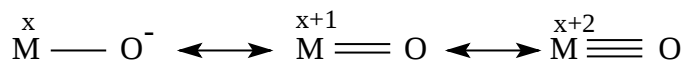
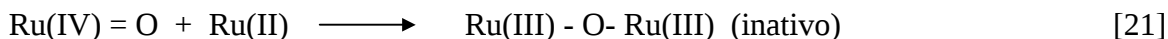


Figura 132: Formas canônicas da ligação metal-oxo⁽¹⁵⁶⁾.

Os complexos bifosfínicos [Ru(P-P)₃(ClO₄)]ClO₄ (P-P= dppe, dppe, dpae (1,2-bis(difenilarsina)etano))⁽¹⁵⁷⁾, testados na oxidação catalítica do cicloexeno, também resultaram rendimentos não tão apreciáveis dos produtos 2-cicloexenol e 2-cicloexenona. Os autores atribuíam a baixa atividade catalítica à formação de compostos paramagnéticos de coloração verde, μ -oxo derivados de Ru(III), os quais possuem uma complexidade molecular, completamente inativos, motivo pelo qual inibem o ciclo catalítico (equação 21). Além destas, espécies, sugerem a formação de fosfinas oxidadas.



Ainda neste trabalho, no estudo de comparação entre as bifosfinas empregadas, observaram que o complexo com P-P= dpae foi muito mais reativo ([Ru(dpae)₃(ClO₄)]ClO₄ > [Ru(dppe)₃(ClO₄)]ClO₄ > [Ru(dppm)₃(ClO₄)]ClO₄). A diferença na atividade entre os três catalisadores foi atribuída ao efeito quelato dos ligantes, de forma que complexos contendo anéis de quatro membros foram menos estáveis do que os com cinco membros, devido ao maior efeito quelante do catalisador.

Em trabalhos mais recentes, foi efetuado em nosso laboratório⁽¹⁵⁸⁾ um estudo da reação de oxidação do cicloexano catalisada por complexos de rutênio (II) de fórmula geral *trans*-[RuCl₂(P-P)₂] (P-P= dppe e dppeO), utilizando o ØIO. Os resultados obtidos deste estudo demonstraram uma maior eficiência catalítica para o complexo *trans*-[RuCl₂(dppeO)₂], atribuída à natureza do ligante *hemilábil* (dppeO), o qual proporciona um sítio vago mais facilmente para a coordenação do substrato, fornecido pela labilização do oxigênio, um átomo doador duro do ligante.

De modo geral, trabalhos que envolvem reações de oxidação com complexos bifosfínicos de Ru(II) com ØIO, tem indicado a formação de grupos Ru(IV) = O com maior

evidência do que com $O = Ru(VI) = O^{(159)}$. O desproporcionamento do complexo instável $Ru(IV) = O$, origina espécies de rutênio (II) e dioxo-rutênio (IV), ou é convertido em derivados μ -oxo de rutênio (III). Porém, poucos foram os trabalhos encontrados de oxidação de substratos orgânicos insaturados com catalisadores fosfínicos de $Ru(III)$.

5.3.1 Teste Catalítico

A potencialidade catalítica do complexo *mer*- $[RuCl_3(dppb)H_2O]$ e seus derivados *mer*- $[RuCl_3(dppb)(L)]$ e *cis*- $[RuCl_2(dppb)(L-L)]Cl$ ($L = py, 4-CNpy, DMSO$; $L-L = 2,2'$ -bipy, fen), foi testada em relação à oxidação do cicloexano, com ØIO como oxidante.

O solvente utilizado nas reações foi o CH_2Cl_2 . Embora CH_2Cl_2 não solubilize o ØIO , é adequado para solubilizar os complexos aqui estudados e mostra pouca reatividade com o oxidante, além de não ser um ligante competitivo para o complexo de rutênio. O solvente, o substrato e o catalisador foram desaerados antes da reação, para certificarmos que todo oxigênio presente fosse proveniente do ØIO , mesmo sabendo que existem estudos catalíticos de oxidação de cicloexano com metaloporfirinas na literatura que não utilizam atmosfera inerte⁽¹⁶⁰⁻¹⁶¹⁾, devido observarem que as velocidades de reação e os rendimentos dos produtos não serem afetados pelo oxigênio do ar.

Como era esperado, os produtos obtidos na oxidação do cicloexano pelo ØIO são cicloexanona e cicloexanol de acordo com a reação da Figura 133.

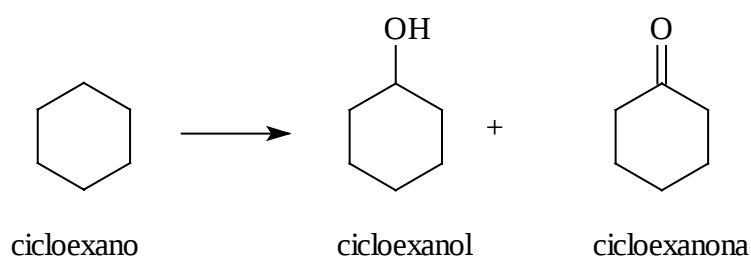


Figura 133: Produtos geralmente obtidos na oxidação de cicloexano.

Os resultados obtidos para a conversão do cicloexano foram calculados em relação ao ØIO e estão resumidos na Tabela XXXI e Figura 134.

Tabela XXXI: Rendimento das reações de oxidação do cicloexano por ØIO catalisadas pelos complexos bifosfínicos de rutênio.

Catalisador	Cicloexanol (%) ⁽ⁱ⁾			Cicloexanona (%) ⁽ⁱ⁾		
	1 h	24 h	48 h	1 h	24 h	48 h
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]	8,0	28,1	41,0	2,9	9,2	14,4
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(py)]	33,0	163,7	188,2	13,1	92,3	99,9
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(py)] ⁽ⁱⁱ⁾	17,4			5,11		
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(4-CNpy)]	22,5		39,0	8,2		17,1
<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)(DMSO)]	11,8	58,4	86,1	7,7	28,1	32,7
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2,2'-bipy)]Cl	3,2	19,2	23,3	(iii)	8,3	10,5
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(fen)]Cl	8,1	33,1	61,2	2,8	22,2	43,1
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2,2'-bipy)] ^(iv)		2,4			2,8	
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(py) ₂] ^(iv)		4,3			2,6	
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb) ₂]	13,5	60,7	196,3	(iii)	16,8	29,4
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppm) ₂] ^(v)		0	0		10	15

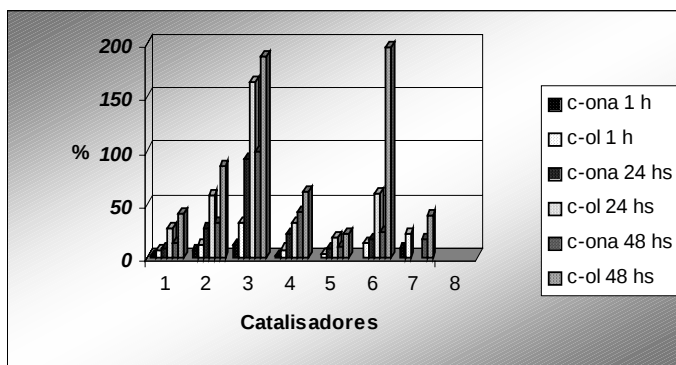
(i) Conversão calculada em relação ao ØIO.

(ii) Experimento realizado em frasco Schlenck (sem a presença de O₂).

(iii) Não foi detectada conversão.

(iv) Resultados obtidos por Queiroz et al.⁽¹⁶²⁾, nas mesmas condições.(v) Resultados obtidos por Felicíssimo et al.⁽¹⁵⁸⁾, nas mesmas condições.

Como pode ser observado pelos resultados apresentados na Tabela XXXI, a reação de oxidação do cicloexano produz maiores rendimentos de cicloexanol, porém a reação é pouco seletiva. Estes valores podem ser melhores representados no gráfico ilustrado na Figura 134.

**Figura 134:** Gráfico dos rendimentos das reações de oxidação do cicloexano por ØIO, catalisadas por complexos de fórmula geral *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] (L = H₂O (1), py (3), 4-CNpy (7), DMSO (2)); *cis*-[RuCl₂(dppb)(L-L)]Cl (L-L = 2,2'-bipy (5), fen (4)); [Ru₂Cl₅(dppb)₂] (6).

Dentre a série de complexos do tipo *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)], uma maior eficiência catalítica foi encontrada para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)], o que pode ser atribuído a maior basicidade deste ligante L em relação aos outros ligantes 4-CNpy, DMSO e H₂O.

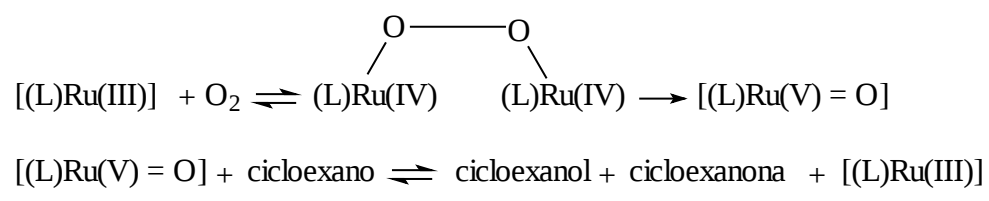
Os complexos de Ru(III) *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)]Cl, demonstraram melhor eficiência em relação aos seus complexos análogos de Ru(II), *cis*-[RuCl₂(dppb)(py)] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)]⁽¹⁶²⁾ (Tabela XXX), nas mesmas condições catalíticas, devido provavelmente ao centro metálico Ru(III) estabilizar os intermediários formados durante o ciclo catalítico.

Pode-se notar também que o rendimento maior que 100 % para os produtos oxidados, deve-se a presença de oxigênio no sistema catalítico. Uma constatação disto, foi baseada no baixo rendimento da oxidação (24 horas) para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(py)], sem a presença de O₂ (experimento realizado em frasco Schlenck), em relação ao realizado em frasco comum (especial para catálise). Este efeito pode ser justificado pela autooxidação promovida pelo oxigênio, de forma que aumenta a estabilidade da espécie ativa de alta valência, Ru(V)⁽⁴⁹⁾. Cabe ressaltar que, a necessidade do ØIO foi constatada pelo experimento realizado contendo apenas o O₂ como oxidante. Neste caso, tanto a reação realizada com frasco comum, como realizada num Schlenck (sob 1 atm de O₂), não resultaram produtos esperados da oxidação.

Num experimento realizado nas mesmas condições empregadas para os complexos, utilizando neste caso somente o ligante dppb como catalisador, foi observado que o ligante dppb também é capaz de catalisar o cicloexano. Neste caso, obteve-se uma conversão de 16,58 e 8,16 % para *c-ol* e *c-ona*, após 24 horas.

Ainda da Tabela XXXI, comparando os resultados da oxidação catalítica dos complexos bifosfínicos mono e binucleares de rutênio, *trans*-[RuCl₂(dppm)₂]⁽¹⁵⁸⁾ e [Ru₂Cl₅(dppb)₂], nota-se que o complexo de valência mista (Ru₂II/III), foi mais eficiente. Esta eficiência catalítica levou a sugerir que a presença de íons Ru(III) no catalisador é importante no processo de oxidação.

Baseado no mecanismo recentemente proposto para espécies de Ru(III)⁽¹⁶³⁾, o seguinte mecanismo pode ser sugerido (equação 22).



[22]

onde L = H₂O, DMSO, ligantes N-heterocíclicos.

6 Conclusões e Perspectivas Futuras

A descoberta de que complexos bifosfínicos diterciários, contendo a unidade "Ru(P-P)", são componentes ativos em reações catalíticas, nos motivou a obter novos complexos contendo esta unidade, constituindo no objetivo principal desta tese. Aproveitando a experiência do nosso grupo na síntese de complexos bifosfínicos a partir do $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})^{(33,34)}$, reagimos este com Cl_2 , a fim de formar espécies de Ru(III), sendo estas menos estudadas do que de Ru(II).

O complexo inédito aquacomplexo, *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, formado pela redução do $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2(\mu\text{-dppb})$, que seja de nosso conhecimento, é o primeiro complexo bifosfínico de Ru(III), conhecido na literatura. O aquacomplexo é interessante pela sua similaridade ao primeiro produto da hidrólise de complexos de rutênio (III), que estão sendo investigados atualmente para a aplicações em quimioterapia antitumoral. A facilidade de síntese e versatilidade reacional do ligante aquo presente no complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$, torna-o promissor como precursor para a síntese de complexos com outros ligantes em diferentes coordenações.

A partir da estrutura cristalina e dos resultados de RPE do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$, concluímos que há um acoplamento de dois átomos de Ru(III) de moléculas diferentes, através da interação extra-molecular entre o cloreto e o hidrogênio de outra molécula de água. O comportamento eletroquímico peculiar do aquacomplexo, pela similaridade de seu voltamograma com o do complexo binuclear de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, fez com que estudássemos sua redução eletroquímica.

O estudo eletroquímico do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ mostrou que este é um ótimo reagente de partida para a síntese do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$. O produto final da redução do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ resultou no complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$, o qual, da mesma forma que o $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, tem sido empregado como catalisador de reações de hidrogenação, além de precursor de complexos bifosfínicos de rutênio^(39,40-42).

A fraca interação do ligante aquo com a esfera de coordenação no *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ fez com que este fosse empregado como material de partida nas sínteses

de complexos com ligantes monodentados ($L = \text{DMSO}$, MeOH , NO e CO , py , 4-Mepy) e exobidentado ($L\text{-}L = 4\text{-CNpy}$), resultando em espécies bifosfínicas inéditas de rutênio (III), de fórmula geral $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(L)]$.

O novo complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$ representa uma contribuição muito importante para a química de complexos monoméricos Ru(III) -carbonilo, a qual é ainda pouco explorada na literatura. Este sistema nos parece bastante rico e merece mais atenção em estudos futuros.

O complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{NO})]$ completou a série de complexos do tipo mer- e $\text{fac-}[\text{RuCl}_3(\text{P-P})(\text{NO})]$ estudada recentemente em nosso laboratório, obtida pelo precursor $[\text{RuCl}_3(\text{NO})]$. A introdução de mais um complexo na série elaborada pelo nosso grupo de pesquisa foi importante, principalmente pela possibilidade de ampliar as correlações entre, por exemplo, o efeito estérico e eletrônico das bifosfinas de diferentes cadeias.

O estudo eletroquímico da série de complexos $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(L)]$, mostrou que estes também são ótimos reagentes de partida para síntese dos complexos binucleares $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2(L)]$, bem como os complexos mononucleares de Ru(II) , $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(L)_2]$. Estes resultados indicaram que a eletrólise a potencial controlado pode ser uma ferramenta bastante útil na preparação destes compostos já sintetizados quimicamente, como também para compostos de difícil preparação por via química, tal como o $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{DMSO})_2]$.

Na presença do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com ligantes nitrogenados bidentados, verificou-se a formação de pares isoméricos do tipo trans e $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(L\text{-}L)]^+$, onde $L\text{-}L = 2,2'\text{-bipy}$, fen . Da mesma forma que observado por Queiroz⁽³³⁻³⁴⁾, a ocorrência de reações de isomerização das espécies trans para as respectivas cis , foi observada por termoquímica. Com o ligante ambidentado $4,4'\text{-bipy}$, foi observada a formação do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{dppb})_2(\mu\text{-}4,4'\text{-bipy})]$. De nosso conhecimento, este é o primeiro exemplo de complexo binuclear com o ligante $4,4'\text{-bipy}$ em ponte entre dois centros metálicos de Ru(III) .

A utilização de diversas técnicas, além da eletroquímica, permitiu uma excelente caracterização da maioria dos complexos obtidos, tanto por via química como eletroquímica, contribuindo para o entendimento dos processos eletroquímicos observados. O emprego da técnica RMN ^{31}P permitiu identificar a presença de espécies de Ru(II) nas soluções eletrolisadas, fornecendo, através dos valores de deslocamento químico, dados importantes para a caracterização dessas espécies. Destaca-se também o emprego da técnica de RPE, a

partir da qual foi fácil identificar a pureza das sínteses dos complexos de Ru(III) *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(L-L)]⁺, obtidos a partir do aquacomplexo.

A análise dos produtos formados na eletrólise do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(NO)], bem como sua voltametria cíclica, merece maior atenção, e deve ser continuada. Como sugestão futura, deve-se realizar a voltametria a baixa temperatura, para certificação da saída do NO.

A partir do aquacomplexo, obteve-se a série de complexos mono e bifosfínicos conhecidos na literatura, tais como o complexo monofosfínico [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] e os complexos bifosfínicos *trans*-[RuCl₂(P-P)₂] (P-P= dppm, dppe e dppp) e [RuCl₂(P-P)₂](μ-P-P) (P-P= dppb), sendo todos estes empregados como precursores de compostos de rutênio. Como perspectivas futuras, a reação do aquacomplexo com estas bifosfinas, em quantidades estequiométricas, deve levar à formação de complexos do tipo [RuCl₂(dppb)(P-P)] (P-P= dppm, dppe e dppp). Pois, segundo Jung⁽¹⁴⁴⁾, complexos de rutênio contendo fosfinas mistas em suas estruturas, apresentam melhor atividade catalítica do que os respectivos complexos contendo somente um tipo de fosfina.

Da mesma forma que os ligantes mono e bifosfínicos, os ligantes trifosfínicos (tdpme e etp) também reduziram o centro metálico Ru(III) do aquacomplexo e formaram os complexos conhecidos na literatura, [Ru₂Cl₃(P-P-P)₂]Cl (P-P-P= tdpme e etp). Estes complexos pertencem a uma classe importante de compostos com estrutura simétrica bioctaédrica com haletos em ponte, a qual possui uma estrutura de marcante estabilidade e de interesse conceitual na química do rutênio⁽¹³⁾. A partir destes complexos trifosfínicos, obteve-se uma nova série de complexos mononucleares [RuCl(P-P-P)(N-heterocíclico)]Cl, os quais são importantes para a investigação catalítica, tal como os complexos solvato do tipo [RuCl(P-P-P)(solvente)]Cl. A obtenção de complexos mononucleares trifosfínicos abre perspectivas futuras para a expansão de complexos contendo outros ligantes.

O estudo da potencialidade catalítica realizado com o aquacomplexo e seus derivados, *mer*-[RuCl₃(dppb)(L)] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(L-L)]⁺, mostrou que, de modo geral, esses foram efetivos tanto na reação de oxidação do cicloexano, bem como na hidrogenação de imina, com resultados bastante satisfatórios de rendimento dos produtos. O *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] é tão bom catalisador quanto o [Ru₂Cl₅(dppb)₂], sendo porém, mais estável que este, o que é uma grande vantagem. Além disto, a conversão de iminas para aminas com o aquacomplexo, foi realizada a uma pressão mais baixa que o binuclear.

Na oxidação do cicloexano, todos os complexos testados foram mais seletivos para o cicloexanol em relação a cicloexanona. A melhor proporção Ru: ØIO encontrada para estas reações foi 1:10. Para proporções maiores, observou-se a destruição do catalisador. O fato de que os complexos de Ru(III) catalisaram estas reações com bons rendimentos em relação aos complexos Ru(II), pode estar relacionado com a formação da espécie de Ru(V) durante a oxidação, a qual é mais eficiente em transferir o O₂ para o cicloexano do que a espécie ativa Ru(IV)(oxo), formada pela reação do ØIO com o complexo de Ru(II), por um processo similar já estabelecido para inúmeros complexos⁽¹⁵⁵⁾.

A presença de Ru(III) nas reações de hidrogenação da N-benzilideno benzilamina (PhCH₂N=C(H)Ph), também foi determinante para o aumento da conversão para a dibenzilamina, devido provavelmente à redução do centro metálico e formação de complexos binucleares de Ru(II). Observou-se, por exemplo, que o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], a partir do qual forma os complexos binucleares [Ru₂Cl₅(dppb)₂] e [Ru₂Cl₄(dppb)₂] (síntese química e eletroquímica), apresentou maior atividade catalítica que o [Ru₂Cl₅(dppb)₂], nas mesmas condições. Em realidade, o *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] reage em presença de H₂ e forma como produto final o [Ru₂Cl₄(dppb)₂].

Uma análise mais detalhada destes dados será possível em uma próxima etapa, bem como do ciclo catalítico proposto, para o qual as potencialidades catalíticas dos compostos aqui sintetizados deverão ser testadas inclusive sob pressão abaixo de 33 atm.

Estudos catalíticos com os complexos de Ru(II) e Ru(III), *cis*-[RuCl₂(dppb)(L-L)] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(L-L)]⁺, respectivamente, resultaram conversões similares, indicando que o Ru(III) quando na presença de H₂ é reduzido ao seu complexo análogo Ru(II). Concluiu-se também que o aumento da pressão para estes catalisadores não é significativo na melhora da conversão de iminas para aminas.

Estudos preliminares indicaram que o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] reage em solução com o gás H₂S, formando um composto marrom claro, que apresentou sinais tanto por análise de EPR e RMN ³¹P. Portanto, esta reação deve ser melhor avaliada. Atenção deve ser dada à reação do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] com os ligantes 1-metilimidazol e metilimidazol, pois em estudos preliminares houve a formação do complexo binuclear [Ru₂Cl₄(dppb)₂].

Portanto, baseado na reatividade do aquacomplexo com diversos tipos de ligantes, este pode ter sua série estendida para complexos contendo ligantes sulfóxidos, nitrilas, bem como, hemi-lábeis, devido à capacidade dos mesmos acentuarem a atividade catalítica.

Referências Bibliográficas

- [1] CHATT, J. **Homogeneous Catalysis with Metal Phosphines Complex**. New York: Plenum Press, 1983. Capítulo I.
- [2] . TREICHEL, P.M.; KOMAR, D.A. New ciclopentadienyliron trimethylphosphine complexes. *J.Organomet. Chem.* **206**, 87, 1981. TREICHEL, P.M.; ROSENHEIN, L.D.; SCHMIDT, M.S. Oxidative coupling of mercaptide ligands in organometallic thiolate complexes. *Inorg. Chem.* **22**, 3960, 1983.
- [3] XIAO, S; TROGLER, W.C.; ELLIS, D.E. Nature of the frontier orbitals in phosphine, trimethylphosphine, and trifluorophosphine. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 70335, 1983. ORPEN, A.G.; CONNELLY, N.G. Structural evidence for the participation of P-X σ^* orbitals in metal-PX₃ bonding. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1310, 1985.
- [4] McAULIFFE, C.A.; LEVASON, W. **Phosphine, arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements**. New York: Elsevier Publ. Co., 1979. LEVASON, W.; McAULIFFE, C.A. Transition Metal complexes containing bidentate phosphine ligands. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **14**, 173, 1972.
- [5] MAYER, H.A.; KASKA, W.C. Stereochemical control of transition metal complexes by polyphosphine ligands. *Chem. Rev.*, **94**, 1239, 1994.
- [6] COTTON, F.A.; HONG, B. Polydentated phosphines: Their syntheses, structural aspects, and selected applications. *Progr. in Inorg. Chem.*, **40**, 179, 1992.
- [7] YEH, W.Y.; CHENG, Y.J.; CHIANG, M.Y. Substitution reactions of CpW₂(CO)₇(μ -PPh₂) with diphosphine ligands *Organometallics*, **16**, 918, 1997.
- [8] DÍAZ, C.; ARAYA, E. Monodentated, bridged and chelated behaviour of diphosphines towards the fragment CpFe(dppe)⁺. *Polyhedron*, **16**, 1775, 1997.
- [9] PARSHALL, G.W. ; ITTEL, S.D. **Homogeneous Catalysis**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1992.
- [10] QUEIROZ, S.L.; BATISTA, A.A. Complexos Fosfínicos e suas aplicações na medicina. *Química Nova*, **19**, 651, 1996.
- [11] PIGNOLET, L.H. **Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes**. New York: Plenum Press, 1983. 489 p.
- [12] PUDDEPHATT, R.J. Chemistry of bis(diphenylphosphino)methane. *Chem. Soc. Rev.*, **12**, 99, 1983.

- [13] SEDDON, E.A.; SEDDON, K.R. **The Chemistry of Ruthenium**. New York: Elsevier Publ. Co., 1984.
- [14] JARDINE, F.H. The chemical and catalytic reactions of dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II) and its major derivatives. *Prog. Inorg. Chem.*, **31**, 265, 1984.
- [15] KEISTER, J.B. Ruthenium and osmium - annual survey for the year 1983. *J. Organomet. Chem.*, **318**, 297, 1987.
- [16] SHAPLEY, P.A. Annual survey of ruthenium and osmium for the year 1984. *J. Organomet. Chem.*, **318**, 409, 1987.
- [17] NOYORI, R. Chiral metal-complexes as discriminating molecular catalysts. *Science*, **248**, 1194, 1990.
- [18] JAMES, B.R. Synthesis of chiral amines catalysed homogeneously by metal complexes. *Catal. Today*, **37**, 209, 1997.
- [19] CHATT, J.; HAYTER, R.G. Some complexes of tertiary phosphines with ruthenium(II) and osmium(II). *J. Chem. Soc.*, 896, 1961.
- [20] BRESSAN, M.; RIGO, P. Five-coordinate complexes of ruthenium(II) with di(tertiary phosphines). *Inorg. Chem.*, **14**, 2286, 1975.
- [21] CHATT, J.; HAYTER, R.G. Hydrido-complexes of ruthenium(II) and osmium(II). *J. Chem. Soc.*, 2605, 1961.
- [22] MASON, R.; MEEK, D.W.; SCOLARY, G.R. Polyphosphine complexes of ruthenium(II). *Inorg. Chim. Acta.*, **16**, L-11, 1976.
- [23] SULLIVAN, B.P.; MEYER, T.J. Comparisons of the physical and chemical-properties of isomeric pairs .2. Photochemical, thermal, and electrochemical *cis-trans*-isomerizations of $M(Ph_2PCH_2PPh_2)_2Cl_2$ ($M = Ru(II), Os(II)$). *Inorg. Chem.*, **21**, 1037, 1982.
- [24] JAMES, B.R.; WANG, D.K.W. Hydrido-ditertiary phosphine, arsine and chiral phosphine complexes of ruthenium(II). *Inorg. Chim. Acta*, **19**, L17, 1976.
- [25] KHAN, M.M.T. and MOHIUDDIN, R.; VANCHEESAN, S; SWAMY, B. Homogeneous hydrogenation of cyclohexene catalyzed by ruthenium(II) complexes. *Indian, J. Chem. Set. A.*, **20**, 564, 1981.
- [26] SUAREZ, T.; FONTAL, B. GARCÍA, D. Hidrogenación homogénea de 1-Hexeno catalizada por complejos de rutenio con fosfinas bidentadas. *Acta Cient. Venezolana*; **34**, 198, 1983.

- [27] BRIGGS, J.C.; McAULIFFE, C.A.; DYER, G. Octahedral and trigonal-bipyramidal complexes of ruthenium(II) with bidentate phosphine ligands. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 423, 1984.
- [28] POLAM, J.R.; PORTER, C.J. Ru(II) Complexes containig chelating phosphine ligands. Synthesis, characterization, and X-ray crystal structures of dichlorobis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)Ru(II) and the coordinatively unsaturated trigonal-bipyramidal cation, chlorobis(1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)Ru(II). *J. Coord. Chem.*, **29**, 109, 1993.
- [29] BATISTA, A.A.; CORDEIRO, L.A.C.; OLIVA, G. Electrochemical formation and X-ray structure of the five-coordinated ruthenium(II) [RuCl(dppp)₂](PF₆). *Inorg. Chim. Acta*, **203**, 185, 1993.
- [30] RUIZ, J.; MOSQUERA, M.E.G.; RIERA, V. A study of the reactivity of *trans*-[RuCl₂(dppm)₂] toward isocyanides. *J. Organomet. Chem.*, **527**, 35, 1997.
- [31] JAMES, B.R.; WANG, D.K.W.; VOIGT, R.T. Catalitic asymmetric hydrogenation using Ru(II) chiral phosphine complexes. *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 574, 1975.
- [32] QUEIROZ, S.L. **Síntese e Caracterização de Compostos de Rutênio (II) com Ligantes Nitrogenados e 1,4-bis(difenilfosfina)butano**. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos - SP (1991).
- [33] QUEIROZ, S.L. **Síntese e Caracterização e Reatividade de Isômeros *cis*- *trans*- de Ru (II) - Bifosfinas. Potenciais Catalisadores em Reações de Hidrogenação**. Tese de Doutorado, UNESP, Araraquara - SP (1996).
- [34] QUEIROZ, S.L.; BATISTA, A.A.; OLIVA, G.; GAMBARDELLA, M.T.; SANTOS, R.H.A.; MacFARLANE, K.S.; RETTIG, S.J.; JAMES, B.R. The reactivity of five-coordinate Ru(II) (1,4-bis(diphenylphosphino)butane) complexes with the N-donor ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(*o*-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine. *Inorg. Chim. Acta*, **267**, 209, 1998.
- [35] DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A. 19^a Reunião Anual da SBQ, 1996, Abstr. QI 160.
- [36] THORBURN, I.S.; RETTIG, S.J.; JAMES, B.R. Trichloro-bridged diruthenium(II,III) complexes - preparation, properties, and X-ray structure of Ru₂Cl₅(chiraphos)₂ (chiraphos= 2(S), 3(S)-bis(diphenylphosphino)butane). *Inorg. Chem.*, **25**, 234, 1986.
- [37] JOSHI, A.M.; THORBURN, I.S.; RETTIG, S.J.; JAMES, B.R. Synthesis, characterization and reactivity of some mono and dinuclear chlororuthenium complexes containing chelating ditertiary phosphines (P-P) with P-P:Ru= 1. *Inorg. Chim. Acta*, **198-200**, 283, 1992.
- [38] FOGG, D.E.; JAMES, B.R.; KILNER, M. A comparison of catalytic activity for imine hydrogenation using Ru litertiary phosphine complexes, including chiral systems. *Inorg. Chim. Acta*, **222**, 85, 1994.

- [39] JUNG, C.H.; GARROU, P.E.; HOFFMAN, P.R.; CAULTON, K.G. Reexamination of the reactions of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n=1-4$) with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. *Inorg. Chem.*, **23**, 726, 1984.
- [40] MacFARLANE, K.S.; **Synthesis, Characterization, and Rectivity of Ruthenium(II)-Diphosphine Complexes for Catalytic Homogeneous Hydrogenation**. Ph.D. Thesis, The University of British Columbia, 1995.
- [41] MacFARLANE, K.S.; JOSHI, A.M.; RETTIG, S.J.; JAMES, B.R. Characterisation of five-coordinate ruthenium(II) phosphine complexes by X-ray diffraction and solid-state ^{31}P CP/MAS NMR studies and their reactivity with sulfoxides and thioethers. *Inorg. Chem.*, **35**, 7304, 1996.
- [42] MacFARLANE, K.S.; THORBURN, I.S.; CYR, P.W.; CHAU, D.E.K-Y.; RETTIG, S.J. and JAMES, B.R. Triply-bridged diruthenium(II) 1,4-bis(diphenylphosphino)butane (dppb) and (*R*)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (binap) complexes, including structural characterisation of $[(\text{dppb})\text{ClRu}(\mu\text{-D}_2\text{O})(\mu\text{-Cl})_2\text{RuCl}(\text{dppb})]$, $[(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppb})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{RuCl}(\text{dppb})]$, and $[(\text{dppb})\text{ClRu}(\mu\text{-Cl})_3\text{RuCl}(\text{dppb})]^-$ anion. *Inorg. Chim. Acta*, **270**, 130, 1998.
- [43] TAKAYA, H.; OHTA, T.; NOYORI, R. In: **Catalytic asymmetric Synthesis**; Ojima, Oxford: VCH, 1993.
- [44] DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WOHNATH, K.; ARAUJO, M.P. de; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R.; CYR, P.; MacFARLANE, K.S.; JAMES, B.R. Synthesis and characterization of $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})\text{H}_2\text{O}]$ complexes; P-P= achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands. *Inorg. Chem.*, **38**, 5341, 1999.
- [45] REEDIJK, J. Improved understanding in platinum antitumour chemistry. *Chem. Commun.*, 801, 1996.
- [46] CHATLAS, J.; ELDIK, R. van; KEPPLER, B.K. Spontaneous aquation reactions of a promising tumor inhibitor *trans*-imidazolium-tetrachlorobis(imidazole)ruthenium(III), *trans*- $\text{HIm}[\text{RuCl}_4(\text{Im})_2]$. *Inorg. Chim. Acta*, **233**, 59, 1995.
- [47] VELDEERS, A.H.; PAZDERSKI, L.; UGOZZOLI, F.; BIAGINI-CINGI, M.; MANOTTI-LANFREDI, A.M.; HASNOOT, J.G.; REEDIJK, J. Synthesis, characterization and crystal structure of *trans*-aquatrichlorobis(5,7-dimethyl[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine- N^3)ruthenium(III) monohydrate. *Inorg. Chim. Acta*, **273**, 259, 1998.
- [48] VELDEERS, A.H.; UGOZZOLI, F.; BIAGINI-CINGI, M.; MANOTTI-LANFREDI, A.M.; HASNOOT, J.G.; REEDIJK, J. A unique fourfold intramolecular hydrogen bonding stabilises the structure of *trans*-bis(2-amino-5,7-dimethyl[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine- N^3)-aquatrichlororuthenium(III) monohydrate. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 213, 1999.

- [49] KURESHY, R.I.; KHAN, N.H.; ABDI, S.H.R.; IYER, P. Chiral Ru(III) metal complex-catalyzed aerobic enantioselective epoxidation of styrene derivatives with co-oxidation of aldehyde. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **124**, 91, 1997.
- [50] NAOTA, T.; TAKAYA, H.; MURAHASHI, S-I. Ruthenium-catalysed reactions for organic synthesis. *Chem. Rev.*, **98**, 2599, 1998.
- [51] BATISTA, A.A.; PEREIRA, C.; WOHNATH, K.; QUEIROZ, S.L.; SANTOS, R.H. de A.; GAMBARELLA, M.T. do P. Synthesis and characterization of the *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] isomer. X-ray structures of the: *fac*-[RuCl₃(NO)(dppm)], *cis*-[RuCl₂(dppm)₂] and *mer*-[RuCl₃(NO)(dppb)] [dppm= 1,2-bis(diphenylphosphino)methane and dppb= 1,4-bis(diphenylphosphino)butane], *Polyhedron*, **18**, 2079, 1999.
- [52] WOHNATH, K.; L.R ARAUJO, M.P. de; BATISTA, A.A.; DINELLI, L.R.; OLIVA, G.; CASTELLANO, E.E.; ELLENA, J. Electrosynthesis of binuclear ruthenium complexes from the [RuCl₃(dppb)(L)] as precursor [L= pyridine(py), 4-methylpyridine(4-pic), dimethylsulphoxide(DMSO) and dppb= 1,4-bis(diphenylphosphino)butane]. *Electrochem. Acta* (submetido).
- [53] CORDEIRO, L.A.C. **Estudo Eletroquímico de Complexos Fosfínicos Mono e Binucleares de Rutênio**. Tese de Doutorado, UFSCar, São Carlos - SP (1994).
- [54] PERRIN, D.D.; ARMARENGO, W.L.F.; PERRIN, D.P. **Purification of Laboratory Chemicals**. 3th, New York : Pergamon Press, 1992.
- [55] LEVAGGI, D.A.; SIU, W.; FELDSTEIN, M. Quantitative separation of nitric oxide from nitrogen dioxide at atmospheric concentration. *Environm. Science & Technology*, **6**, 250, 1972.
- [56] HOUSE, H.O.; LIANG, W.C.; WEEKS, P.D.; Chemistry of carbanions. 26. Synthesis of certain γ -alkenyl α , β -unsaturated ketones. *J. Chem. Soc.*, **39**, 3102, 1974.
- [57] ANGELICI, R.J. **Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry**. 2nd ed Toronto: W. B. Saunders Company, 1977.
- [58] EVANS, D.F. JAMES T.A. Variable-temperature magnetic-susceptibility measurements of spin equilibria for iron(III) dithiocarbamates in solution *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 723, 1979.
- [59] STEPHENSON, T.A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium(II) and (III), with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 945, 1966.
- [60] ALBINATI, A.; JIANG, Q.; RÜEGGER, H.; VENANZI, L.M. Ruthenium(II) complexes containing bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)phenylphosphine and bis(3-(diphenylphosphino)propyl)phenylphosphine. *Inorg. Chem.*, **32**, 4940, 1993.

- [61] RHODES, L.F.; SORATO, C.; VENANZI, L.M.; BACHECHI, I. Ruthenium(II) solvento complexes containing the tripod-like ligands $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{EPh}_2)_3$ (E= P or As) and their reactions with carbon monoxide. Crystal and molecular structure of $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)_2][\text{BPh}_4]$. *Inorg. Chem.*, **27**, 604, 1988.
- [62] CHE, C.M.; KWONG, S.S.; POON, C.K.; LAI, T.F.; MAK, T.C.W. *cis*-ruthenium complexes of 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) - crystal and molecular-structure of *cis*- $[\text{Ru}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$. *Inorg. Chem.*, **24**, 1359, 1985. SHELDRIK, W.S.; EXNER, R. Synthesis and structural characterization of ruthenium(II) complexes of histidine and methionine derivatives. *Inorg. Chim. Acta*, **195**, 1, 1992.
- [63] BATISTA, A.A.; POLATO, E.A.; QUEIROZ, S.L., NASCIMENTO, O.R.; JAMES, B.R.; RETTIG, S.J. Ruthenium complexes containing tertiary phosphines and imidazole or 2,2'-bipyridine ligands. *Inorg. Chim. Acta*, **230**, 111, 1995.
- [64] PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases - the evolution of a chemical concept. *Coord. Chem. Rev.*, **100**, 403, 1990.
- [65] GOSLAR, J.; HILCZER, W.; HOFFMANN, S.K. Weak exchange effects in epr anisotropy of dichlorobis (1-phenyl-3,5-dimethylpyrazole) copper(II) single-crystals. *Phys. Sta. Sol. b*, **175**, 465, 1993.
- [66] HOFFMANN, S.K.; GOSLAR, J.; HILCZER, W.; KRUPSKI, M. Pressure-induced temperature-dependence of a weak exchange coupling in dichlorobis(1-phenyl-3,5-dimethylpyrazole)copper(II) crystals. *Inorg. Chem.*, **32**, 3554, 1993.
- [67] KHAN, M.M.T.; REDDY, V. Some complexes of ruthenium(II) and with monothertiary phosphines and arsines. *J. Coord. Chem.*, **12**, 71, 1982.
- [68] (a) KASACK, V.; KAIM, W.; BINDER, H.; JORDANOV, J.; ROTH, E. When is an odd-electron dinuclear complex a mixed-valent species - tuning of ligand-to-metal spin shifts in diruthenium(III,II) complexes of noninnocent bridging ligands $\text{OC}(\text{R})\text{NNC}(\text{R})\text{O}$. *Inorg. Chem.*, **34**, 1924, 1995. (b) HEATH, G.A.; LINDSAY, A.J.; STEPHENSON, T.A.; VATTIS, D.K. Spectroscopic and magnetic studies on electrogenerated mixed-valence ruthenium complexes. *J. Organomet. Chem.*, **233**, 353, 1982.
- [69] COTTON, F.A.; TORRALBA, R.C. New dinuclear and trinuclear complexes of ruthenium with octahedra joined on faces or edges .5. Further study of edge-sharing biocathedral complexes of the type $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{PR}_3)_4$ (R=Et,Bu). *Inorg. Chem.*, **30**, 4392, 1991.
- [70] MABBS, F.E. Some aspects of the electron paramagnetic resonance spectroscopy of *d*-transition metal compounds. *Chem. Soc. Rev.*, 313, 1993.
- [71] ABRAGAM, A.; BLEANEY, B. **Electron Paramagnetic Resonance of transition Ions**, Oxford University Press, 1970, p. 472-490.

- [72] SILVERSTEIN, R.M.; BLASSER, G.C. and MORRILL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5^a, Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 1994.
- [73] SHELDRICK, W.S.; BRANDT, K. bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphineruthenium(II) complexes of amino-acids and dipeptides. *Inorg. Chim. Acta*, **217**, 51, 1994.
- [74] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 3th, New York : Wiley Interscience Publication, 1978.
- [75] DAASCH, L.W.; SMITH, D.C. Infrared spectra of phosphorus compounds. *Anal. Chem.*, **23**, 853, 1951.
- [76] LEVER, A.B.P. **Inorganic Electronic Spectroscopy**. 2nd. New York: Elsevier Publ. Co., 1984.
- [77] FERGUSON, J.E.; HARRIS, G.M. A spectral study of bis-2,2'-bipyridyl complexes of iron, ruthenium, and osmium. *J. Chem. Soc.(A)*, 1293, 1966.
- [78] DUFF, C.M.; HEATH, G.A. From [RuX₆] to [Ru(RCN)₆]: synthesis of mixed halide-nitrile complexes of ruthenium, and their spectroelectrochemical characterization in multiple oxidation states. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2401, 1991.
- [79] SINHA, P.K.; CHAKRAVARTY, J.; BHATTACHARYA, S. Synthesis, characterization, redox properties and reactivities of a group of phenolato complexes of ruthenium(III). *Polyhedron*, **16**, 81, 1997.
- [80] **Handbook of Chemistry and Physics**, 44th, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1962.
- [81] JOLLY, W.L. **The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds**, Canadá: Prentice-Hall Inc., 1970.
- [82] MEDHI, O.K.; AGARWALA, U. Electron spin resonance studies of some ruthenium(III) complexes. *Inorg. Chem.*, **19**, 1381, 1980.
- [83] ALESSIO E, BALDUCCI G, LUTMAN A, et al. Synthesis and characterization of 2 new classes of ruthenium(III)-sulfoxide complexes with nitrogen donor ligands (I)-Na[*trans*-RuCl₄(R₂SO)(L)] and *mer,cis*-RuCl₃(R₂SO)(R₂SO)(L) - the crystal-structure of Na[*trans*-RuCl₄(DMSO)(NH₃)].2DMSO, Na[*trans*-RuCl₄(DMSO)(IM)].H₂O, Me₂CO, (IM=imidazole) and *mer,cis*-RuCl₃(DMSO)(DMSO)(NH₃). *Inorg. Chim. Acta*, **203**, 205, 1993.
- [84] RACK, J.J.; GRAY, H.B. Spectroscopy and electrochemistry of *mer*-[RuCl₃(dmsO)(tmen)]. Dimethylsulfoxide is sulfur-bonded to Ru(II), Ru(III), and Ru(IV). *Inorg. Chem.* **38**, 2, 1999.

- [85] ALESSIO, E.; CALLIGARIS, M.; IWAMOTO, M.; MARZILLI, L.G. Orientação and restricted rotation of lopsided aromatic ligands. Octahedral complexes derived from *cis*-RuCl₂(Me₂SO)₄. *Inorg. Chem.*, **35**, 2538, 1996.
- [86] ALESSIO, E.; BALBUCCI, G.; CALLIGARIS, M.; COSTA, G.; ATTIA, W. Synthesis, molecular-structure, and chemical behavior of hydrogen *trans*-bis(dimethyl sulfoxide)tetrachlororuthenate(III) and *mer*-trichlorotris(dimethyl sulfoxide)ruthenium(III) - the 1st fully characterized chloride dimethyl-sulfoxide ruthenium(III) complexes. *Inorg. Chem.*, **30**, 609, 1991.
- [87] ALESSIO, E.; BOLLE, M.; MILANI, B.; MESTRONI, G.; FALESCHINI, P.; GEREMIA, S.; CALLIGARIS, M. Carbonyl derivatives of chloride-dimethyl sulfoxide-ruthenium(III) complexes: synthesis, crystal structure, and reactivity of [(DMSO)₂H][*trans*- RuCl₄(DMSO)(CO)] and *mer*, *cis*-RuCl₃(DMSO)₂(CO). *Inorg. Chem.* **34**, 4716, 1995.
- [88] WANG, D.K.W. Ph.D. Thesis, The University of British Columbia, 1978.
- [89] WOHNATH, K. **Correlações de Alguns Parâmetros Físico-Químicos na Série de Complexos [RuCl₂(CO)(PPh₃)₂] (L= N-heterocíclicos)**. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos - SP (1995).
- [90] LEE, IK-Mo; MEEK, D.; GALLUCCI, J. Chemistry of ruthenium hydridonitrosyl complexes containing triphosphines II-Structures of [RuH₂(NO)P₃]⁺ (P₃: chelating triphosphines). *Bull. Korean Chem. Soc.*, **13**, 499, 1992.
- [91] OCHIAI, El-I. CO, N₂, NO, and O₂ - Their bioinorganic chemistry. *J. Chem. Educ.*, **73**, 130, 1996.
- [92] PIPES, D.W.; MEYER, T. Comparisons between polypyridyl nitrosyl complexes of osmium(II) and ruthenium(II) *Inorg. Chem.*, **23**, 2466, 1984.
- [93] PANDEY, K.K. Transition-metal nitrosyls in organic-synthesis and in pollution-control. *Coord. Chem. Rev.*, **51**, 69, 1983.
- [94] KADUK, J.; IBERS, J.A. Crystal and molecular-structure of dinitrosylbis-(triphenylphosphine)rhodium perchlorate, [Rh(NO)₂(P(C₆H₅)₃)₂][ClO₄]. *Inorg. Chem.*, **14**, 3070, 1975.
- [95] CULOTTA, E.; KOSHLAND, D.E. NO news is good-news. *Science*, **258**, 1862 1992.
- [96] RITCHER-ADDO, G. B., LEGZDINS, P., **Metal Nitrosyls**. New York, Oxford University Press (1992).
- [97] (a) KIMURA, T., SAKURAI, T., SHIMA, M., TOGANO, T., MUKAIADA, M.; NOMURA, T. Structure of *trans*-chloronitrosyltetrakis(pyridine)ruthenium(II) bis(hexafluorophosphate) hemihydrate. *Inorg. Chim. Acta*, **69**, 135, 1983. (b) VEAL, J.T.; HODGSON, D.J. *Inorg. Chem.*, **11**, 1420, 1972. (c) SCHULTZ, A.J.; HENRY, R.L.; REED, J.; EISENBERG, R. Crystal and molecular-structure of

- trichloronitrosylbis(methyldiphenylphosphine)ruthenium(II), $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{PMePh}_2)_2$. *Inorg. Chem.*, **13**, 732, 1974.
- [98] HAYMORE, B.L.; IBERS, J.A. Comparison of linear nitrosyl and singly bent aryldiazo complexes of ruthenium. Structures of $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ and $\text{RuCl}_3(p\text{-NNC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$. *Inorg. Chem.*, **14**, 3060, 1975.
- [99] PILLONI, G.; ZOTTI, G.; CORVAJA, C.; MARTELLI, M. Electrochemistry of coordination compounds. Part XIV. Polarographic behaviour of d^8 ruthenium nitrosyl complexes. *J. Elet. Chem.*, **3**, 385, 1978.
- [100] BATISTA, A.A.; PEREIRA, C.; QUEIROZ, S.L.; OLIVEIRA, L.A.A.; SANTOS, R.H.A.; GAMBARDELLA, M.T. 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 $\{\text{PPh}_2\text{-CH=CHPPh}_2\}$, X-ray structure of $[\text{RuCl}_3(\text{NO})\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}]$. *Polyhedron*, **16**, 927, 1997.
- [101] PEREIRA, C. **Complexos Bifosfínicos Nitrosilados de Rutênio (II)**. Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos - SP (1996).
- [102] SOUZA, D.H.F.; OLIVA, G.; TEIXEIRA, A.; BATISTA, A.A. The structure of the nitrosyl $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{AsPh}_3)_2]$ complex. *Polyhedron*, **14**, 1031, 1995.
- [103] CHAKRAVARTY, A.R.; COTTON, F.A.; SCHWOTZER, W. New preparations and molecular-structures of *cis*- $\text{MCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$, *cis*- $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$, *cis*- $\text{OsCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$, and *trans*- $\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$. *Inorg. Chim. Acta*, **84**, 179, 1984.
- [104] LEE, J.D., **Course Inorganic Chemistry**, 4th, Chapman & Hall, Tokyo, 1991.
- [105] ENEMARK, J.H.; FELTHAM, R.D. Principles of structure, bonding, and reactivity for metal nitrosyl complexes. *Coord. Chem. Rev.*, **13**, 339, 1974.
- [106] COE, B.; MEYER, T.J.; WHITE, P.S. Synthetic and structural studies of *trans*-tetrapyridine complexes of ruthenium(II). *Inorg. Chem.*, **34**, 593 1995.
- [107] GOMES, M.G.; DAVANZO, C.U.; SILVA, S.C.; LOPES, L.G.; SANTOS, P.S.; FRANCO, D.W. *cis*- and *trans*-nitrosyltetraammineruthenium(II). Spectral and electrochemical properties and reactivity. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 601, 1998.
- [108] ROMEO, R.; ARENA, G.; SCOLARO, L.M. Steric and eletronic factors influencing the reactivity of tertiary phosphines toward Platinum (II) complexes. *Inorg. Chem.*, **31**, 4879, 1992. TOLMAM, C.A. Phosphorus ligand exchange equilibria on zerovalent nickel. A dominant role for steric effects. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 2956, 1970.
- [109] EL-HENDAWY, A.M.; AL-KUBAISI, A.H.; AL-MADFA, H.A. Ruthenium(II) and (III) bipyridine complexes and their catalytic oxidation properties for organic compounds. *Polyhedron*, **16**, 3039, 1997.

- [110] PRAMANIK, N.C.; BHATTACHARYA, S. Chemistry of 2-(aryloxy)phenolate complexes of ruthenium. Synthesis, characterization and redox properties. *Polyhedron*, **16**, 3047, 1997.
- [111] FISCHER, H.; TOM, G.M.; TAUBE, H. Intramolecular electron-transfer mediated by 4,4'-bipyridine and related bridging groups. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5512, 1976.
- [112] FOGG, D.E.; JAMES, B.R. Chiral and achiral diphosphine complexes of ruthenium(II) incorporating labile nitrile ligands: synthesis and solution chemistry of mono- and dinuclear derivatives of $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{PP})_2$ (PP= chelating diphosphine). *Inorg. Chem.*, **36**, 1961, 1997.
- [113] GAMAGE, S.N.; MORRIS, R.H.; RETTIG, S.J.; THACKRAY, D.C.; THORBURN, I.S.; JAMES, B.R. Formation of a trimethyldihydroperimidinium cation from proton sponge [1,8-bis(dimethylamino)naphthalene] during base-promoted reactions of rhodium and ruthenium complexes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 894, 1987.
- [114] BATISTA, A.A.; CORDEIRO, L.A.C.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R. Ru(II) complexes with the ligand 1,2-cis(diphenylphosphino)ethylene: chemical and electrochemical synthesis, characterization and X-Ray Structure. *Inorg. Chim. Acta*, **258**, 131, 1997.
- [115] LETTS, J.B.; MAZENEC, T.J.; MEEK, D.W. Syntheses and characterization of ruthenium(0) and ruthenium(II) complexes of two flexible chelating triphosphine ligands. *Organometallics*, **2**, 695, 1983.
- [116] KHAN, M.M.T. and MOHIUDDIN, R. Ruthenium(II) complexes with polydentate phosphines. *J. Coord. Chem.*, **6**, 171, 1977.
- [117] KING, R.B.; KAPOOR, P.N. and KAPOOR, R.N. Polytertiary phosphines and arsines. III. Metal complexes of the tritertiary phosphine bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine. *Inorg. Chem.*, **10**, 1841, 1971.
- [118] GUIMERANS, R.R.; HERNANDEZ, E.C. Synthesis, structure and structural dynamics of ruthenium(II) bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine dichloride. *Inorg. Chim. Acta*, **165**, 45, 1989.
- [119] DELGADO, G.; RIVERA, A.V.; SUAREZ, T.; FONTAL, B. X-ray structure of dichloro-[bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine](dimethyl sulfoxide)ruthenium(II). *Inorg. Chim. Acta*, **233**, 145, 1995.
- [120] SUAREZ, T.; FONTAL, B. Hydrogenation reactions with $\text{RuCl}_2(\text{tripos})$. *J. Mol. Catal.*, **45**, 335, 1988.
- [121] MOURA, E.M. "Complexos de Rutênio Coordenados a Ligantes Fosforados Polidentados e ao Monóxido de Nitrogênio". Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos - SP (1996).

- [122] Du BOIS, D.L.; MIEDANER, A. Synthesis, characterization, and electrochemical studies of iron, cobalt, and nickel complexes of polyphosphine ligands. *Inorg. Chem.*, **25**, 4642, 1986.
- [123] YEOMANS, B.D.; HUMPHREY, D.G.; HEATH, G.A. Halide-bridged arsine- and phosphine-capped diruthenium complexes, $[(R_3As)_3Ru(\mu-X)_3Ru(AsR_3)_3]^+$ and $[(R_3P)_3Ru(\mu-X)_3Ru(PR_3)_3]^+$ (X= Cl ou Br), as precursors to confacial mixed-valence ruthenium 'blues' spectroelectrochemical studies spanning the binuclear oxidation states II,II, II,III and III,III. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4153, 1997.
- [124] ARAKI, K.; TOMA, H.E. Synthesis and characterization of a multibridged porphyrin complex containing peripheral bis(bipyridine)-ruthenium(II) groups. *J. Coord. Chem.*, **30**, 9, 1993.
- [125] MA, S.; VENANZI, L. A versatile ruthenium for the tetrahydropyranylation of alcohols and phenols. *Tetrahedron Letters*, **34**, 5269, 1993. MA, S.; VENANZI, L. The efficient deprotection of acetate and tetrahydropyranyl derivatives of phenols using $[RuCH_3CN)_3(triphos)](OTf)_2$ as a catalyst. *Tetrahedron Letters*, **34**, 5269, 1993.
- [126] MICHOS, D.; LUO, X.L. and CRABTREE, R.H. Synthesis and spectroscopic characterization of ruthenium(II) η^2 -dihydrogen complexes of the type $[RuH(\eta^2-H_2)(L)(triphos)]^+$ (L= CO, $P(OCH_2)_3CET$, PMe_2Ph ; triphos= $PPh(CH_2CH_2PPh_2)_2$). *Inorg. Chem.*, **31**, 4245, 1992.
- [127] STILLE, J.K.; SU, H.; BRECHOT, P.; PARRINELLO, G.; HEGEDUS, L.S. Platinum-catalyzed asymmetric hydroformylation of olefins with (-)-bppm/ $SnCl_2$ -based catalyst systems. *Organometallics* **10**, 1183, 1991.
- [128] SULLIVAN, B.P; SALMON, D.J.; MEYER, T.J. Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium. *Inorg. Chem.*, **17**, 3334, 1978.
- [129] HUSH, N.S.; BEATTIE, J.K; ELLIS, V.M. Electronic Spectra of tris(μ -halo)bis(triammineruthenium)(2+) ions: evidence for delocalized mixed-valence D_{3h} Ru(II,III) ground states. *Inorg. Chem.*, **23**, 3339, 1984.
- [130] RICHARDSON, D.E.; TAUBE, H. Mixed-valence molecules - electronic delocalization and stabilization. *Coord. Chem. Rev.*, **60**, 107, 1984.
- [131] MEYER, T.J. Optical and thermal electron-transfer in metal-complexes. *Acc. Chem. Res.*, **11**, 94, 1978.
- [132] WOHNATH, K.; BATISTA, A.A.; FERREIRA, A.G.; ZUKERMAN-SCHPECTOR, J.; OLIVEIRA, L.A. de; CASTELLANO, E.E. Physico-chemical parameter correlations in the $[RuCl_2(CO)(L)(PPh_3)_2]$ complexes (L= N-heterocycles). *Polyhedron*, **16**, 3047, 1998.

- [133] MARCHANT, J.A.; MATSUBARA, T.; FORD, P.C. syntheses and properties of ruthenium(III) complexes $cis\text{-Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})\text{X}^{2+}$ and $trans\text{-Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{L})\text{X}^{2+}$ - Application of cyclic voltammetry to study cis and trans effects on substitution-reactions of ruthenium(II) analogs. *Inorg. Chem.*, **16**, 2160, 1977.
- [134] SANO, M.; TAUBE, H. Molecular hysteresis in an electrochemical system revisited. *Inorg. Chem.*, **33**, 705, 1994.
- [135] NISHIMURA, H.; MATSUZAWA, H.; TOGANO, T., MUKAIDA, M.; KAKIHANA, H. Comparison of the reactivity, electrochemical behaviour, and structure of the *trans*- bis(acido)tetra(pyridine)nitrosylruthenium cations (acido= hydroxo or chloro). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 137, 1990.
- [136] CALLAHAN, R.W. and MEYER, T.J. Reversible electron transfer in ruthenium nitrosyl complexes. *Inorg. Chem.*, **16**, 574 1977.
- [137] LOPES, L.G.de F. **Controle da Reatividade do Ligante NO Coordenado ao *trans*-tetraamintrietilfosfitonitrosilrutênio(II)**. Tese de Doutorado, IQSC – São Carlos (SP), 1997.
- [138] BEDIOUI, F.; TREVIN, S.; DEVYNCK, J. The use of gold electrodes in the electrochemical detection of nitric-oxide in aqueous-solution. *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 295, 1994.
- [139] JAMES, B.R.; WANG, D.K.W. The mechanism of hydrogenation of activated olefins, including prochiral ones, using *trans*-chlorohydridobis(diop)ruthenium(II). *Can. J. Chem.*, **58**, 245, 1980.
- [140] JAMES, B.R.; McMILLAN, R.H.; WANG, D.K.W. *J. Adv. Chem. Serv.*, **167**, 122, 1978.
- [141] MURAI, S. et al. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1527, 1984.
- [142] MURAHASHI, S.; ODA, Y.; NAOTA, T.; KUWABARA, T. Ruthenium-catalyzed cytochrome-p-450 type oxidation of alkanes with alkyl hydroperoxides. *Tetrahedron Letters*, **34**, 1299, 1993.
- [143] DOUCET, H.; MARTINVACA, B.; BRUNEAU, C.; DIXNEUF, P.H. General-synthesis of (z)-alk-1-en-1-yl esters via ruthenium-catalyzed anti-markovnikov *trans*-addition of carboxylic-acids to terminal alkynes. *J. Org. Chem.*, **60**, 7247, 1995.
- [144] JUNG, C.W.; GARROU, P.E. Dehydrogenation of alcohols and hydrogenation of aldehydes using homogeneous ruthenium catalysts. *Organometallics*, **1**, 658, 1982.
- [145] SATO, M.; ASAI, M. Synthetic studies of permethylcyclopentadienyl ruthenium(II) complexes involving dppf, (±)-BINAP and (±)-DIOP ligands. *J. Organomet. Chem.*, **508**, 121, 1996.

- [146] KAWANO, H.; IKARIYA, T.; ISHII, Y.; SABURI, M.; YOSHIKAWA, S.; KUMOBAYASHI, H. Asymmetric hydrogenation of prochiral alkenes catalyzed by ruthenium complexes of (R)-(+)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 1571, 1989.
- [147] JOSHI, A.M.; MacFARLANE, K.S.; JAMES, B.R. Kinetics and mechanism of H₂-hydrogenation of styrene catalyzed by [RuCl(dppb)(μ-Cl)]₂ (dppb=1,4-bis(diphenylphosphino)butane) - evidence for hydrogen-transfer from a dinuclear molecular-hydrogen species. *J. Organomet. Chem.*, **488**, 161, 1995.
- [148] SABLON, R.; NEWTON, C.; DIERKES, P.; OSBORN, J.A. Chiral tridentate C-2 diphosphine ligands for enantioselective catalysis. *Tetrahedron Letters*, **37**, 4933, 1996.
- [149] HAN, S.H.; SUNG, K.M.; HUH, S.; JUN, M.-J.; WHANG, D.; KIM, K. Homogeneous hydrogenation with new cationic ruthenium(II) complexes of [RuH(CO)(NCCH₃)(PPh₃)₂(diphos)]⁺ and [RuH(CO)(NCCH₃)(PPh₃)(diphos)]⁺. Crystal structure of [RuH(CO)(NCCH₃)(PPh₃)₂(Fe(η⁵-C₅H₄PPh₂)₂)] [BF₄]. *Polyhedron*, **15**, 3811, 1996.
- [150] HUH, S.; CHO, Y.; JUN, M.J.; WHANG, D.; KIM, K. The catalytic activity of new ruthenium(II) complexes containing chelating diphosphine ligand in the homogeneous hydrogenation of cyclohexene. *Polyhedron*, **13**, 1887, 1994.
- [151] WILLOUGHBY, C.A.; BUCHWALD, S.L.; Catalytic and stoichiometric organic transformations using group-4 metal-complexes. *J. Org. Chem.*, **58**, 7627, 1993.
- [152] OPPOLZER, W.; WILLIS, M.; STARKEMANN, C.; BERNADELLI, G. Chiral toluene-2, α-sultam auxiliaries - preparation and structure of enantiomerically pure (R)-ethyl-2 and (S)-ethyl-2,1'-sultam. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4117, 1990.
- [153] BRESSAN, M.; MORVILLO, A. Catalytic epoxidation of alkenes by coordinatively unsaturated phosphino complexes of ruthenium(II) and osmium(II). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 650, 1988.
- [154] BRESSAN, M.; MORVILLO, A. Selective oxidation of alkanes and ethers mediated by ruthenium(II) complexes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 421, 1989.
- [155] BRESSAN, M.; MORVILLO, A. Alkene epoxidation by ruthenium(II) phosphine complexes. A kinetic investigation. *Inorg. Chem.*, **28**, 950, 1989.
- [156] HOLM, R.H. Metal-centered oxygen atom transfer-reactions. *Chem. Rev.*, **87**, 1401, 1987.
- [157] KANMANI, A.S.; VANCHEESAN, S. Catalytic oxidation of alkenes with ruthenium (II) perchlorate complexes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **125**, 127, 1997.
- [158] FELICÍSSIMO, M.P.; MEDEIROS, M.A.C.; BATISTA, A.A.; MORAES, M. 21^a Reunião Anual da SBQ, 1998, Abstr. QI 104.

-
- [159] MORVILLO, A.; BRESSAN, M. Competitive catalytic epoxidation and oxidative cleavage of stilbene by ruthenium. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **125**, 119, 1997.
- [160] SCHIAVON, M.A. **Estudo de Ferroporfirinas Nitro e Carboxi Substituídas: Síntese, Caracterização e Atividade catalítica na Oxidação de Hidrocarbonetos.** Dissertação de Mestrado, USP – Ribeirão Preto (SP), 1998.
- [161] COOKE, P.R.; LINDSAY-SMITH, J.R. Alkene epoxidation catalyzed by iron(III) and manganese(III) tetraarylporphyrins coordinatively bound to polymer and silica supports. *J. Chem. SocPerkin Trans.*, 1913, 1994.
- [162] QUEIROZ, S.L.; BATISTA, A.A.; MORAES, M. 21^a Reunião Anual da SBQ, 1998, Abstr. CT 010.
- [163] DALAL, M.K.; UPADHYAY, M.J.; RAM, R.N. Oxidation of benzyl alcohol using polymer anchored Ru(III) complex as catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **142**, 325, 1999.