



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



***“Complexos Metálicos com 2,6-
bis(imino)piridina: Propriedades Químicas e
Eletroquímicas”***

Carlos Daniel Silva da Silva

Salvador, Bahia

Abril, 2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



***“Complexos Metálicos com 2,6-
bis(imino)piridina: Propriedades Químicas e
Eletroquímicas”***

Mestrando: Carlos Daniel Silva da Silva

Orientadora: Zenis Novais da Rocha

Coorientadora: Adelaide Maria Vieira Viveiros

**Dissertação submetida à coordenação
do curso de Pós-graduação em Química da
Universidade Federal da Bahia, como parte
das exigências para obtenção do título de
Mestre em Química.**

Salvador, Bahia

Abril, 2010

MENSAGEM

Dez Poemas Diferentes

Composição: Marrom Brasileiro

Pra cada lágrima triste que chorei
surgiram dez poemas diferentes.

Ao pai agradeço as estradas que passei
Passei, e se ele quiser vou novamente.

Pois quem acredita em Deus,
Não tem medo da escuridão
Aprende que quem faz o mal
só merece perdão.

Perdão que é o perfume da flor
do abraço, da solidão,
sorriso no rosto e a bondade estampada nas mãos.

Pra cada mentira que um dia suportei,
em mim uma verdade falava docemente.
Que o bem não estava nas sobras que eu dei,
o pobre é aquele que ajuda indiferente.

Pergunte ao seu coração,
se fez pensando em receber
se a gente pode ser feliz vendo o outro sofrer.

Pergunte ao seu coração,
se foi certo o passo que deu
pois se puder melhorar pense você e eu.

O amor é a benção que vem de Deus
há quem diga que é só meu,
o amor é de quem quiser, quem puder.

O amor é a chave de uma razão,
que sempre traz solução pra tudo que a gente quer.

AGRADECIMENTOS

Habitualmente reserva-se este espaço a agradecimentos referentes às pessoas diretamente relacionadas ao mestrado. No entanto, existem outras pessoas que participaram de minha trajetória antes de ser estudante de mestrado. Por isso, além daqueles que contribuíram diretamente, no período do mestrado, aproveitarei para agradecer a outros tantos que contribuíram para a minha formação ética, moral, como pessoa; formação esta que foi significativa para o desenvolvimento do meu trabalho. Portanto, muitas são as pessoas a agradecer!

A vida oferece e, às vezes dá, uma série de possibilidades a cada um de nós. Dessas, várias poderia ter escolhido (ou poderia ter vivenciado forçosamente) alguma que me impossibilitasse de realizar um dos meus sonhos: fazer o mestrado! Como estou tendo essa oportunidade, inicialmente agradeço Àquele que me possibilitou estar aqui: a Deus! Se não tivesse força interior, saúde e respaldo das pessoas que Ele colocou em meu caminho, não estaria escrevendo essas palavras. Obrigado, Senhor, por mais esta oportunidade!

Como falei acima, várias pessoas me deram respaldo, em diversos aspectos! Algumas delas citarei aqui; outras, não menos importantes, não citarei explicitamente por questão de tempo mesmo! Mas sou imensamente grato a todos!

Carlos Augusto, Meu Pai



Quando se pensa em trabalho científico, dentre tantas coisas, se pensa, pelo menos, em comprometimento com os fatos, com a realidade social. Assim, são bons requisitos para se desenvolver um bom trabalho científico que quem o faça tenha retidão, honestidade, rigor e empatia. Essas características encontro em meu pai. E por isso trouxe essa bagagem para a minha vida e, portanto, para o meu trabalho de mestrado.

Com meu pai também aprendi que vale a pena lutar, ser persistente! A história de vida dele me ensinou isso! Gente, quem trabalha com síntese e não tem persistência, me desculpe, mas está na área errada! Neste mestrado, usei muito desta virtude, tantos nas experiências, propriamente dizendo, como nas relações interpessoais.

Com meu pai também aprendi que não é preciso ser vaidoso, porque a vaidade mata o aprendiz e, portanto, destrói o espírito científico. Porém, no momento adequado, é preciso se impor! Por conta desses e de tantos outros ensinamentos, agradeço a meu pai! Agradeço também por ele ser quem é, por ser amigo; por acreditar e investir em mim! Beijo no coração, meu pai!

Valdenice, Minha mãe



Será que existe um trabalho científico bom em que na elaboração do mesmo não haja critério, rigor, organização, discernimento entre causas e consequências? Pois bem, não sei se existe, mas sei que se tem tudo isso, a probabilidade de ser bom é grande! E minha mãe é, sem falsa modéstia, muito boa nas características que citei acima. Minha mãe sempre foi, e ainda é, muito exigente, cuidadosa no que fez e faz. E isso ela sempre cobrou de mim, no intuito de que sempre procurasse fazer o melhor de mim! Junto com meu pai, ela sempre deixou claro pra mim que o mais valioso é o entendimento, e não a fama! Que não precisa querer ser o melhor, mas sim dá o melhor de si e respeitar suas limitações, lutando contra as mesmas! Por isso, ela sempre me dizia frases como “Nunca diga não!”; “Se você quiser ser professor, você tem que aprender a escutar”. Estas frases me fizeram melhor e me ajudaram a hoje estar aqui, escrevendo este texto, na expectativa do dia da defesa. Por isso, minha mãe, suas palavras, seu carinho, sua amizade, foram e são muito importantes para mim! Valeu pelo investimento! Beijo no coração!

Adelaide Viveiros, Amiga e Co-orientadora



Inicialmente a admiração era apenas pela professora rigorosa, criteriosa, distinguidora de causa e consequencia. Com o passar do tempo, comecei a enxergar também a pessoa íntegra, humilde, comprometida. Daí então nasceu uma amizade! Para além de relações profissionais, Adelaide é amiga! Ouve, aconselha, orienta, “puxa a orelha”! Quanto ao aspecto acadêmico, aprendi muito com ela a ter cuidado com a linguagem; não com o português por si só, mas como usar adequadamente a linguagem para expressar o que de fato se quer expressar! Aprendi também a me questionar mais sobre os fatos científicos e as causas dos mesmos! Desenvolvi a habilidade de ouvir o que o outro fala (Olha o que minha mãe dizia!) e, a partir daí, desenvolver argumentação, e não falar só o que eu penso sem explicar ao outro onde está a controvérsia! Enfim, um aprendizado adequado para desenvolver um bom trabalho acadêmico! Valeu, Adê, pela amizade e pelo aprendizado pessoal e profisisonal!

Denise, minha noiva



Em muitos momentos de dificuldades com o trabalho de pesquisa, com a interpretação dos dados e com o desenvolvimento das atividades em laboratório, ela estava presente, com carinho, com amor, com dedicação a mim e disponibilidade para me ajudar. Solícita, companheira, batalhadora, persistente são algumas das características de Deni que me ajudaram muito, pois essas qualidades, além de

contribuírem para a minha formação pessoal, são bastante úteis para quem trabalhar com síntese de compostos!

A experiência de Deni foi fundamental para mim, sobretudo no início das atividades. Como sempre discutíamos os resultados obtidos, as propostas de trabalho, Deni foi muito importante para o meu desenvolvimento científico. Além disso, ela me deu um amparo pessoal grande, pois, além de companheira, é amiga, é batalhadora! Uma mulher que quer vencer! Que ir mais longe! Agradeço pela paciência em momentos conturbados e cheios de atividades; pelo sorriso lindo nos momentos de agitação, pelo esforço em me fazer rir quando estava inquieto, pelo carinho, atenção e dedicação a mim e ao meu trabalho! Valeu, Deni, por somar, por agregar! Beijos!

Zênis, minha orientadora



Zênis é demais! Ela faz trabalhos científicos de qualidade, com critério, rigor e “colocando a mão na massa”! Bom exemplo, né? Além disso, ela tem uma característica que, embora não se encontre facilmente, é muito importante para os profissionais de hoje: correlaciona saberes aparentemente desconexos. Como ela mesma diz, “É tudo Química”! E por isso, a convivência me ajudou a enxergar cada vez melhor que os diversos ramos da Química têm um eixo comum. Conviver com Zênis foi muito importante também porque ela vive o laboratório, de maneira que nos ensina muitos “traquejos” para desenvolvermos bem nossas atividades. Além disso, ela discute conosco os resultados obtidos e as propostas que a mesma faz! Sendo assim, sou muito agradecido pela orientação, pelos conhecimentos compartilhados nas conversas após suas aulas, na disciplina que ministrou e no dia-a-dia! Valeu pela oportunidade de convivermos! Amadureci bastante pessoal e profissionalmente neste período de convívio! Beijos, Mocra!

Meus familiares

Aos tios (as), primos (as), padrinhos, afilhados (as) e todos aqueles que me tratam com um membro da família, pessoas que me consideram, me respeitam e expressam felicidade ao me verem, ao me encontrarem; que torcem, orem e acreditam em mim. Dentre os familiares, destaco Luís e Marcelo, com os quais convivi desde a infância e contribuíram significativamente para a minha formação enquanto pessoa.

Agradeço também aos meus avós, muitos dos quais já não se encontram aqui, por terem educado meus pais, de modo a eles serem como são e contribuírem significativamente para minha forma de pensar, de agir.

Familiares de Deni

Aos meus sogros, cunhados e concunhadas; a tia Leolice e demais familiares, por quererem o meu bem e torcerem por meu sucesso! Muito obrigado!

Luciara

Agradeço a Luciara porque ela foi a primeira pessoa que me fez enxergar Química como algo interessante! Ela me ensinou a gostar de Química e, com uma postura profissional que se encontra em poucos profissionais atualmente, ensinou Química de uma modo diferente, que valorizava o raciocínio! Valeu, Luciara! Você lançou a semente! Eis o fruto! Beijos!

Amigos do São Bento, da Igreja, do Resgate e da UFBA

Vocês torceram e acreditaram em mim; compreenderam minha distância em alguns momentos e me proporcionaram momentos de felicidade! Muito obrigado por tudo isto! Em especial gostaria de agradecer à turminha do São Bento (Bruni, Kássya, Lázaro, Maiana, Ramon e Rodrigo); a Luquinhas, Drica, Dani, William, Cleber e Leo (de Lita); a Nila, Cloves, Marcelo, Moisés, Lílian (Liu) e Roberto.

Rochelane Marques (Rô), Alanjone (Alan), Denilson, Augusto e Vinicius

O convívio no laboratório foi muito bom, muito saudável. Agradeço a vocês pela simpatia, pelo carinho, estima, companheirismo e amizade. Devido ao tempo de convívio, destaco o agradecimento a Rô: amiga, sincera, uma pessoa firme, íntegra

e esforçada. Sentirei muitas saudades de você, Rô! Aprendi muito com sua postura e suas perguntas!

Alan e Denilson, também sou muito agradecido pelo carinho, amizade e pelo aprendizado que me oportunizaram. Com vocês, reforcei a idéia de que vale a pena se expor e dizer “não sei” quando não se sabe algo; o que é muito mais valioso do que saber é saber buscar, é discutir para aprender mais! Espero que todos nós continuemos assim: discutindo Química e dizendo “não sei” toda vez que não soubermos algo!

Aos professores do Instituto de Química da UFBA que torceram e acreditaram em mim

Dentre estes destaco Fernandinho (em memória), Lourdes, Gracinha, José Petronílio (Petro), Soraia Brandão, Kléber, Edilson e Claudia. Vocês me ajudaram e acreditaram no meu potencial. Muito obrigado!

À professora Soraia Brandão também agradeço pelo apoio dado constantemente ao nosso grupo de pesquisa. Nosso desenvolvimento teve grande contribuição da senhora!

A Kleber também agradeço pelo aprendizado compartilhado nas disciplinas por ele ministradas. A discussão dos dados e das atividades desenvolvidas foi muito importante para mim!

Afranio

Pelo carinho, estima, simpatia e contribuição na discussões de algumas informações e no trato com a língua inglesa. Valeu, Afrânio!

Aos novos professores do nosso grupo.

Por compartilharemos conosco a experiência de vocês! Pela simpatia e estima! Agradeço especialmente a Fábio Doro (Doro) por ter contribuído para o desenvolvimento do trabalho, por estar disposto a discutir os resultados, propostas, idéias. Valeu, Doro!

Ao professor Elia Tfouni

Pelo carinho, estima, simpatia e apoio nas discussões científicas e nas atividades realizadas pelo nosso grupo de pesquisa. Muito obrigado, professor!

Ao professor João Henrique dos Santos

Pela parceria produtiva estabelecida com o nosso grupo de pesquisa, a qual tem enriquecido a formação de todos nós!

Ao professor Norberto peporina Lopes

Pelas medidas feitas, as quais contribuíram para a qualidade deste trabalho.

Ao professor Roberto Santana

Pelo apoio dado ao nosso grupo de pesquisa, e, conseqüentemente, dado a mim.

Felipe Rabelo

Simplesmente pela experiência pessoal proporcionada, durante um curto período do mestrado.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----|
| RESUMO..... | i |
| ABSTRACT | iv |
| ABREVIATURAS..... | vii |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA | 11 |
| 3. MATERIAIS | 15 |
| 4. MÉTODOS E TÉCNICAS | 16 |
| 4.1 Espectroscopia Vibracional- Infravermelho | 16 |
| 4.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel..... | 17 |
| 4.3 Espectroscopia de massas..... | 19 |
| 4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear | 20 |
| 4.5 Voltametrias cíclica e de pulso diferencial..... | 21 |
| 5. SÍNTESE E PURIFICAÇÕES: PROCEDIMENTOS..... | 27 |
| 5.1 Ligante lpy ou 2,6-bis-[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina (SOUANE e col., 2001; PAULINO e SCHUCHARDT, 2004 ^{*,*1})..... | 27 |
| 5.2 Complexos mononucleares coordenativamente insaturados | 27 |
| 5.2.1. [FeCl ₂ (lpy)] (SOUANE e col., 2001; PAULINO e SCHUCHARDT, 2004 ^{*,*1}) | 27 |
| 5.2.2 [CoCl ₂ (lpy)] (SOUANE e col., 2001) | 27 |
| 5.3 Complexos binucleares coordenativamente insaturados | 28 |
| 5.3.1 [RuCl ₂ (p-cym)] ₂ (BENNETT e SMITH, 1974) | 28 |
| 5.3.2 [RuCl ₂ (p-cym)RuCl ₂ (lpy)]..... | 28 |
| 5.3.3 [RuCl ₂ (p-cym)(pz)(pz)RuCl ₂ (lpy)]..... | 28 |
| 5.3.4 [RuCl ₂ (p-cym)(pz)RuCl ₂ (lpy)]..... | 29 |
| 5.3.5 [RuCl ₂ (p-cym)(4NCpy)RuCl ₂ (lpy)]..... | 29 |
| 5.4 Complexo mononuclear coordenativamente saturado | 30 |
| 5.4.1 [Ru(NO)Cl ₂ (lpy)]Cl | 30 |
| 5.4.2 [Ru(NO)Cl ₃] (TAMASI e col., 2008)..... | 31 |
| 6. DISCUSSÃO DE RESULTADOS: SÍNTESE, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO | 33 |
| 6.1 Ligante..... | 33 |

| | |
|--|-----|
| 6.1.1 Síntese..... | 33 |
| 6.1.2 Caracterização Espectroscópica de lpy | 34 |
| 6.1.2.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) | 34 |
| 6.1.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho..... | 35 |
| 6.1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear..... | 37 |
| 6.1.3 Caracterização eletroquímica do ligante lpy | 44 |
| 6.2 Complexos | 50 |
| 6.2.1 Mononucleares Coordenativamente Insaturados | 50 |
| 6.2.2 Binucleares Coordenativamente Insaturados | 75 |
| 6.2.2.1 Precursores | 75 |
| 6.2.2.2 Complexos com pirazina em ponte..... | 85 |
| 6.2.2.3 Complexos com 4-cianopiridina em ponte..... | 101 |
| 6.2.3 Mononuclear coordenativamente saturado: complexo nitrosilo | 111 |
| 6.2.3.1 Síntese dos complexos $[Ru(NO)Cl_3]$ e $[Ru(NO)Cl_2(lpy)]Cl$ | 111 |
| 6.2.3.2 Caracterização Espectroscópica | 112 |
| 6.2.3.3 Caracterização Eletroquímica..... | 117 |
| 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS..... | 121 |
| 8. REFERENCIAS | 123 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estrutura das 2,6-bis(imino)piridina..... | 2 |
| Figura 2. Estrutura do ligante L ₁ | 3 |
| Figura 3. Estrutura do ligante L ₂ | 3 |
| Figura 4. Estrutura do ligante L ₃ | 3 |
| Figura 5. Estrutura do ligante L ₄ | 3 |
| Figura 6. Estrutura dos complexos com 2,6-bis(imino)piridinas, cataliticamente ativos na polimerização do etileno..... | 4 |
| Figura 7. Estrutura dos complexos [M(L) ₂] ⁿ . (n= 0,1,2,3; M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).. | 6 |
| Figura 8. Estrutura do complexo {(pz)[RuCl ₂ (p-cym)] ₂ }..... | 8 |
| Figura 9. Estrutura do complexo {(4,4-bpy)[RuCl ₂ (p-cym)] ₂ }..... | 8 |
| Figura 10. Estrutura dos complexos [MCl ₂ (lpy)], em que M=Fe(II) ou Co(II)..... | 11 |
| Figura 11. Estrutura dos complexos binucleares coordenativamente insaturados contendo lpy e pz..... | 12 |
| Figura 12. Possíveis estruturas do complexo binuclear coordenativamente insaturado contendo lpy e 4NCpy..... | 13 |
| Figura 13. Estrutura do complexo nitrosilo contendo lpy..... | 14 |
| Figura 14. Curva de corrente em função do potencial aplicado sobre a superfície de um eletrodo, que está imerso na solução de um analito..... | 22 |
| Figura 15. Sistema para medidas voltamétricas. 1- eletrodo de trabalho; 2- eletrodo de referência; 3- eletrodo auxiliar; 4- célula eletroquímica (eletrodos, analito e eletrólito)..... | 23 |
| Figura 16. Variação do potencial em função do tempo de varredura em: a- voltametria cíclica; b- voltametria de pulso diferencial..... | 24 |
| Figura 17. Voltamograma cíclico do ferroceno..... | 25 |
| Figura 18. Sistema utilizado para sintetizar [Ru(NO)Cl ₃]. 1- Solução de hidróxido de sódio. 2- Solução metanólica de [Ru(NO)Cl ₃]. 3- Balão contendo cobre metálico. 4- Funil de adição adaptado para saída de gases; nele há solução de ácido nítrico 30%(v/v). 5- Metanol..... | 32 |
| Figura 19. Um dos possíveis cátions formado após protonação da 2,6-diacetilpiridina..... | 34 |

| | |
|--|----|
| Figura 20. Espectro eletrônico do ligante lpy em acetonitrila. C = (a) $3,84 \cdot 10^{-5}$ e (b) $7,68 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. | 35 |
| Figura 21. Espectro, na região do infravermelho, do ligante lpy, em pastilhas de brometo de potássio. | 36 |
| Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C para o ligante lpy. | 38 |
| Figura 23. Estrutura do ligante 2,6-bis[1-(2,6dimetilfenilimino)etil]piridina (lpy). | 39 |
| Figura 24. Espectro de RMN de ^1H para o ligante lpy. | 42 |
| Figura 25. Espectro de RMN de ^1H para o ligante lpy. | 43 |
| Figura 26. VPD com varredura catódica do ligante lpy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. C = $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. | 44 |
| Figura 27. VPD com varredura anódica do ligante lpy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. C = $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. | 45 |
| Figura 28. VPD com varredura catódica de lpy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte, registrados em diferentes faixas de varredura. | 47 |
| Figura 29. VPD com varredura anódica de lpy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte, registrados em diferentes faixas de varredura. | 47 |
| Figura 30. VPD com varredura catódica do ligante lpy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. Antes (a) e após (b) de aplicar potencial em $-2,1 \text{ V}$. | 48 |
| Figura 31. VPD com varredura anódica do ligante lpy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. Antes (a) e após (b) de aplicar potencial em $-2,1\text{V}$. | 49 |
| Figura 32. Espectros eletrônicos dos complexos $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ (C = $8,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ (C = $9,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila. | 51 |
| Figura 33. Espectros, na região do infravermelho, de lpy e do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$. | 53 |
| Figura 34. Espectros, na região do infravermelho, de lpy e do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$. | 53 |
| Figura 35. VPD com varredura catódica do ligante lpy (C = $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva A) e do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ (C = $2,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva B) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. V= 100 mV s^{-1} . | 55 |
| Figura 36. VPD com varredura anódica do ligante lpy (C = $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva A) e do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ (C = $2,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva B) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. V= 100 mV s^{-1} . | 55 |

| | |
|---|----|
| Figura 37. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$, obtidos em diferentes tempos após aplicação de potencial de +0,65 V. $C = 9,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$..59 | 59 |
| Figura 38. VPD com varredura catódica do ligante lpy ($C = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva A) e do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva B) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$61 | 61 |
| Figura 39. VPD com varredura anódica do ligante lpy ($C = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva A) e do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva B) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$61 | 61 |
| Figura 40. VPD com varredura anódica de $[\text{CoCl}_2(\text{lpy}^0)]$ ($C = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Faixa: -1,1 a 1,8V.....62 | 62 |
| Figura 41. Espectros UV-vis do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$, em acetonitrila, antes de aplicar potencial ($E = + 0,85 \text{ V}$) e após aplicação com acompanhamento de 25, 50, 75 e 100% da carga correspondente a um elétron.....66 | 66 |
| Figura 42. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Antes de aplicar potencial ($E = + 0,85 \text{ V}$), com 25, 50, 75 e 100% da carga correspondente a um elétron.....67 | 67 |
| Figura 43. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Antes de aplicar potencial ($E = - 1,00 \text{ V}$), com 25, 50, 75 e 100% da carga correspondente a um elétron.....69 | 69 |
| Figura 44. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Antes de aplicar potencial ($E = + 1,30 \text{ V}$) e em diferentes tempos de aplicação do referido potencial, com carga correspondente aos respectivos tempos.70 | 70 |
| Figura 45. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Antes aplicar potencial ($E = +1,30 \text{ V}$); após oxidação eletroquímica ($E = + 1,30 \text{ V}$); após redução eletroquímica ($E = -1,35 \text{ V}$).72 | 72 |
| Figura 46. Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$75 | 75 |
| Figura 47. VPD do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ comercial em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$75 | 75 |

| | |
|--|----|
| Figura 48. VPD do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$, sintetizado neste trabalho, em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V= 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. | 76 |
| Figura 49. VPD com varredura catódica do ligante p-cym ($1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ ($2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V= 100 \text{ mV s}^{-1}$. | 77 |
| Figura 50. VPD com varredura anódica do ligante p-cym ($1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ ($2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V= 100 \text{ mV s}^{-1}$. | 77 |
| Figura 51. Espectros UV-vis do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ obtido nesse trabalho e comercial. $C = 3,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. | 79 |
| Figura 52. Espectro IV do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$, obtido comercialmente. | 79 |
| Figura 53. Espectro IV do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$, obtido neste trabalho. | 80 |
| Figura 54. Espectro UV-vis do produto isolado a partir da mistura de lpy e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ após 10 h de refluxo. $C = 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. | 81 |
| Figura 55. Espectro IV do produto obtido a partir da mistura de lpy e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ após 10 h de refluxo. | 82 |
| Figura 56. VPD com varredura catódica do ligante p-cym ($1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ ($2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e do sólido obtido a partir da mistura de lpy e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ após 10 h de refluxo ($1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Medidas feitas em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V= 100 \text{ mV s}^{-1}$... | 83 |
| Figura 57. VPD com varredura anódica do ligante p-cym ($1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ ($2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e do sólido obtido a partir da mistura de lpy e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ após 10 h de refluxo ($1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Medidas feitas em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V= 100 \text{ mV s}^{-1}$... | 84 |
| Figura 58. Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$. | 85 |
| Figura 59. Espectros UV-vis da solução antes e após adição de pirazina. | 86 |
| Figura 60. Estrutura do binuclear contendo duas moléculas pz coordenadas a Ru(II). | 87 |
| Figura 61. Estrutura dos complexos estudados por DAYAN e ÇETINKAYA, 2007... | 88 |
| Figura 62. Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$. | 89 |
| Figura 63. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V= 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. | 90 |

| | |
|--|-----|
| Figura 64. VPD com varredura anódica do complexo [RuCl ₂ (p-cym)(pz)RuCl ₂ (lpy)] em acetonitrila, usando TFBTBA (0,1 mol L ⁻¹) como eletrólito suporte. V= 100 mV s ⁻¹ . C = 1,72 . 10 ⁻³ mol L ⁻¹ | 90 |
| Figura 65. VPD do complexo [RuCl ₂ (p-cym)(pz)(pz)RuCl ₂ (lpy)] em acetonitrila, usando TFBTBA (0,1 mol L ⁻¹) como eletrólito suporte. V= 100 mV s ⁻¹ . Faixa de varredura: 1,1 a -1,1 V. C = 1,59 . 10 ⁻³ mol L ⁻¹ | 91 |
| Figura 66. Estrutura do complexo [RuCl ₂ (p-cym)(MeCN)(pz)RuCl ₂ (lpy)]...... | 92 |
| Figura 67. Estrutura do complexo [(p-cym)(pz)(MeCN)Cl ₂ Ru(pz)(pz)RuCl ₂ (lpy) ⁰]. ... | 93 |
| Figura 68. Espectro, na região do infravermelho, do complexo [RuCl ₂ (p-cym)(pz)RuCl ₂ (lpy)]. Faixa: 2000 a 400 cm ⁻¹ | 97 |
| Figura 69. Espectro, na região do infravermelho, do complexo [RuCl ₂ (p-cym)(pz)(pz)RuCl ₂ (lpy)]. Faixa: 2000 a 400 cm ⁻¹ | 97 |
| Figura 70. Espectro UV-vis do complexo [RuCl ₂ (p-cym)(pz) ₂ RuCl ₂ (lpy)] em MeCN. C = 7,92 . 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ | 98 |
| Figura 71. Espectro UV-vis do complexo [RuCl ₂ (p-cym)(pz)RuCl ₂ (lpy)] em MeCN antes e após decomposição das bandas. C = 6,03 . 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ | 99 |
| Figura 72. Provável estrutura do complexo binuclear coordenativamente insaturado contendo 4NCpy como ligante ponte. | 102 |
| Figura 73. VPD com varredura catódica de [RuCl ₂ (p-cym)(4NCpy)RuCl ₂ (lpy)] em acetonitrila, usando TFBTBA (0,1 mol L ⁻¹) como eletrólito suporte. V= 100 mV s ⁻¹ . C = 1,05 . 10 ⁻³ mol L ⁻¹ | 103 |
| Figura 74. VPD com varredura anódica de [RuCl ₂ (p-cym)(4NCpy)RuCl ₂ (lpy)] em acetonitrila, usando TFBTBA (0,1 mol L ⁻¹) como eletrólito suporte. V= 100 mV s ⁻¹ . C = 1,05 . 10 ⁻³ mol L ⁻¹ | 104 |
| Figura 75. VPD do ligante 4NCpy em acetonitrila, usando TFBTBA (0,1 mol L ⁻¹) como eletrólito suporte. V= 100 mV s ⁻¹ . C = 7,68 . 10 ⁻³ mol L ⁻¹ | 104 |
| Figura 76. Espectro UV-vis do complexo [RuCl ₂ (p-cym)(4NCpy)RuCl ₂ (lpy)] antes e após decomposição das bandas. C = 6,09 . 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ | 107 |
| Figura 77. Espectro, na região do infravermelho, do complexo [RuCl ₂ (p-cym)(4NCpy)RuCl ₂ (lpy)]: sólido bruto e recristalizado (acetona/hexano)..... | 108 |
| Figura 78. Espectro, na região do infravermelho, do complexo [RuCl ₂ (p-cym)(4NCpy)RuCl ₂ (lpy)] recristalizado (clorofórmio/hexano)..... | 109 |
| Figura 79. Espectro, na região do infravermelho, de 4NCpy..... | 109 |
| Figura 80. Espectro de massas do complexo [Ru(NO)Cl ₂ (lpy)]Cl..... | 113 |

| | |
|--|-----|
| Figura 81. Fragmento correlato ao pico de maior intensidade. $m/z = 465,34$ | 113 |
| Figura 82. Espectro de massas do complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ | 114 |
| Figura 83. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ em acetonitrila ($C = 6,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$)..... | 115 |
| Figura 84. Espectro, na região do infravermelho, do complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$. Faixa: $2100 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ | 115 |
| Figura 85. Espectro, na região do infravermelho, do complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ antes de irradiar luz azul, na região do ultravioleta, usando LED, e após irradiação em diferentes tempos de irradiação: 3'; 6'; 9'..... | 116 |
| Figura 86. Espectro, na região do infravermelho, do $[\text{RuCl}_3(\text{NO})]$ | 117 |
| Figura 87. VPD com varredura catódica de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$, em DCM, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ | 118 |
| Figura 88. VPD com varredura catódica de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$, em DCM, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ | 118 |
| Figura 89. Diagrama de orbital molecular do NO. | 120 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Dados referentes aos complexos, contendo 2,6-bis(imino)piridinas (L), que atuam como catalisadores e os grupos substituintes (R) presentes em L. | 6 |
| Tabela 2. Substâncias comercialmente obtidas usadas durante o trabalho..... | 15 |
| Tabela 3. Abundância relativa de isótopos de C, N, H e O. | 19 |
| Tabela 4. Absortividades molares (ϵ), em cada comprimento de onda (λ), de lpy. ... | 35 |
| Tabela 5. Números de onda associados aos grupos componentes do ligante lpy.... | 36 |
| Tabela 6. Comprimentos das ligações C=N em alguns complexos de ferro e cobalto. | 37 |
| Tabela 7. Deslocamento químico do carbono nos espectros RMN do ligante lpy (Figura 22) sintetizado neste trabalho e daquele relatado por ÇETINKAYA e col., 1999. | 37 |
| Tabela 8. Deslocamento químico do hidrogênio nos espectros RMN do ligante lpy (Figura 25)..... | 41 |
| Tabela 9. Potenciais redox associados dos processos centrados no ligante lpy. | 46 |
| Tabela 10. Absortividades molares dos complexos $[MCl_2(lpy)]$, em cada um dos comprimentos de onda correspondente aos máximos de absorvância. | 52 |
| Tabela 11. Números de onda associados à frequência de estiramento da ligação C=N em lpy e nos complexos $[FeCl_2(lpy)]$ e $[CoCl_2(lpy)]$ | 54 |
| Tabela 12. Potenciais de pico catódico associados a lpy livre e coordenado a Fe(II). | 57 |
| Tabela 13. Potenciais de pico catódico associados a alguns processos redox associados ao complexo $[FeCl_2(lpy)]$ | 58 |
| Tabela 14. Potenciais de pico associados a $[CoCl_2(lpy)]$ | 62 |
| Tabela 15. Energia da banda TCML e potenciais de oxidação do centro metálico (5a; $Fe^{II/III}$) e redução do ligante (2c; $lpy^{0/-}$) em complexos $[MCl_2(lpy)]$ | 66 |
| Tabela 16. Potenciais de pico catódico associados a p-cym e $[RuCl_2(p-cym)]_2$ | 78 |
| Tabela 17. Dados espectroscópicos do complexo $[RuCl_2(p-cym)]_2$ sintetizado neste trabalho e obtido comercialmente. | 78 |
| Tabela 18. Dados espectroscópicos, na região do UV-vis, do produto isolado a partir da mistura de lpy e $[RuCl_2(p-cym)]_2$ após 10 h de refluxo. | 82 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 19. Dados de análise elementar de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$. CHCl_3 $\equiv \text{Ru}_2\text{Cl}_7\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_7$ | 87 |
| Tabela 20. Dados de análise elementar do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ \equiv $\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{N}_5$ | 89 |
| Tabela 21. Potenciais redox associados aos complexos binucleares insaturados pirazínicos. | 91 |
| Tabela 22. Número de onda associado aos sinais presentes nos espectros dos binucleares insaturados pirazínicos e as respectivas atribuições. | 96 |
| Tabela 23. Absortividades molares dos complexos binucleares pirazínicos. | 99 |
| Tabela 24. Dados de análise elementar de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ | 102 |
| Tabela 25. Potenciais associados a $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy}^0)]$ | 103 |
| Tabela 26. Absortividades molares do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ | 107 |
| Tabela 27. Números de onda correlatos aos sinais existentes no complexo $\text{RuCl}_2(\text{p-}$ $\text{cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ e no ligante lpy | 110 |
| Tabela 28. Dados de análise elementar de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ | 114 |
| Tabela 29. Potenciais (E_{pc}) associados aos fragmentos NO^n nos complexos $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ e $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ | 119 |

ÍNDICE DE ESQUEMAS

| | |
|--|-----|
| Esquema I. Estruturas ressonantes do ânion formado a partir da redução de 2,6-bis(imino)piridina. | 5 |
| Esquema II. Equilíbrio $E,E \rightleftharpoons E,Z$ estabelecido em complexos <i>fac</i> -[ReCl(CO) ₃ (L)]. | 9 |
| Esquema III. Processos redox envolvendo o ligante lpy. | 46 |
| Esquema IV. Processos redox envolvendo o ligante lpy no complexo [FeCl ₂ (lpy)]. | 57 |
| Esquema V. Processos redox envolvendo lpy coordenado a Co(II). | 63 |
| Esquema VI. Proposta de obtenção dos complexos [RuCl ₂ (L)] e [RuCl ₂ (L)(MeCN)] (em que L = 2,6-bis(imino)piridina), feita por ÇETINKAYA e col., 1999. | 111 |

RESUMO

2,6-bis(imino)piridina, atuando como ligante, tem se revelado um sistema versátil no que se refere à obtenção de complexos. Há relatos de que complexos mononucleares coordenativamente saturados e insaturados e binucleares coordenativamente saturados, nos quais o referido sistema atua como ligante, já foram sintetizados e são cataliticamente ativos em diversos processos, a exemplo das reações de epoxidação e de polimerização.

Além disso, a versatilidade desse sistema não se restringe à obtenção de complexos, mas também às aplicações dos mesmos. De acordo com dados da literatura, complexos análogos, cuja diferença consiste no grupo substituinte da 2,6-bis(imino)piridina, são cataliticamente ativos em diferentes reações, dentre essas a polimerização de olefinas. Tal como os coligantes, os grupos substituintes também interferem na denticidade desses ligantes: há relatos de complexos nos quais 2,6-bis(imino)piridinas podem atuar como ligantes bidentados ou tridentados.

No que refere à modelagem de complexos, além da diversidade de grupos substituintes, os referidos ligantes formam complexos com diversos centros metálicos; com alguns dos quais os complexos resultantes têm apresentado propriedades magnéticas. Com outros, têm apresentado atividade catalítica em algumas reações.

Com base no que foi exposto, o referido sistema demonstra ser promissor na obtenção de novos complexos e no estudo da reatividade dos mesmos. Nesta perspectiva, o presente trabalho consistiu na síntese e caracterização de complexos: i) mononucleares coordenativamente insaturados de formulação $[MCl_2(Lpy)]$, em que $M = Fe(II)$ ou $Co(II)$ e $Lpy = 2,6$ -bis-[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina; ii) binucleares coordenativamente insaturados, nos quais há um ligante-ponte (pz ou 4NCpy) e dois fragmentos distintos (um de p-cym e outro de lpy); iii) mononuclear coordenativamente saturado contendo o grupo NO na composição: $[Ru(NO)Cl_2(Lpy)]Cl$.

Os complexos foram sintetizados baseando-se em procedimentos descritos na literatura, com algumas modificações. Todos os compostos obtidos apresentam banda no ultravioleta entre 275 e 300 nm, a qual, em analogia ao espectro do ligante lpy, é característica de transições interna do ligante (IL). Na região do visível há

bandas acima de 500 nm, características de transferência de carga do metal para os ligantes, com maior contribuição de lpy.

Na região do infravermelho, há sinais entre 1600 e 1700 cm^{-1} , característicos de frequência de estiramento da ligação C=N, os quais estão associados ao ligante lpy coordenado. Quanto aos complexos binucleares, há também sinais em torno de 1950 e 2050 cm^{-1} , os quais estão associados a bandas de combinação referentes a anéis aromáticos. No caso do complexo com 4NCpy, há um sinal em torno de 2200 cm^{-1} , característicos de frequência de estiramento da ligação C \equiv N. No espectro do complexo nitrosilo, por sua vez, há um sinal em 1840 cm^{-1} , o qual corresponde à frequência de estiramento da ligação N \equiv O no NO⁺ coordenado. Este sinal decresce de intensidade após irradiação de luz com energia suficiente para promover NO⁺⁰, o que indica que o complexo obtido é um potencial doador de NO.

Quanto ao comportamento eletroquímico dos complexos, nos voltamogramas dos mesmos, além dos sinais característicos do centro metálico, há sinais característicos do ligante lpy, o que indica que este faz parte da composição daqueles. No caso dos complexos [MCl₂(lpy)], após aplicação de potencial suficiente para promover M^{II/III} na solução dos mesmos, verifica-se que há desaparecimento da banda TCML. Inversamente, ao aplicar potencial suficiente para promover M^{III/II}, a referida banda reaparece. Para o caso em que M = Fe, a solução retorna à cor da solução inicial (antes de aplicar potencial) e o perfil do espectro é semelhante ao inicial (antes de aplicar potencial). Para a situação em que M = Co, após aplicação de potencial suficiente para promover Co^{III/II}, não houve alteração da cor da solução, o que pode ter ocorrido em consequência da formação de outros complexos contendo Co(I) e diferentes formas de lpy.

Nos VPD dos complexos binucleares há também sinais característicos de p-cym coordenado e mais de um sinal correlato a processos redox envolvendo o centro metálico, o que está coerente com a presença de dois fragmentos distintos na composição do complexo. Proposta esta ratificada pelos dados de análise elementar. No VPD dos complexos com pz em ponte, como o sinal característico de pz coordenado é na mesma região que o de lpy, os mesmos se apresentam sobrepostos. Inversamente, no VPD do complexo com 4NCpy em ponte, há sinal característico deste ligante coordenado.

Quanto ao complexo nitrosilo, no VPD do mesmo há sinais característicos de lpy e NO⁺ coordenados. De modo análogo a outros complexos nitrosilo, há sinais

correspondentes a NO^{+0} e NO^{0-} . Este complexo também foi caracterizado por espectroscopia de massas, segundo a qual a massa molar do complexo está de acordo com os dados obtidos, e por análise elementar, através da qual a formulação do complexo foi, de fato, ratificada.

Posto que todos complexos apresentam lpy na composição e este foi sintetizado neste trabalho, o referido ligante foi caracterizado também via espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Os dados obtidos estão semelhantes ao da literatura, o que viabilizou a utilização do sólido sintetizado para obter os complexos acima relatados.

Baseando-se nos dados obtidos, o presente trabalho reiterou a versatilidade de uma das 2,6-bis(imino)piridinas, demonstrando a relevância desse sistema na obtenção de complexos coordenativamente insaturados, os quais podem ser usados como catalisadores para algumas reações, além de obter um potencial doador de óxido nítrico. Além disso, via VPD, evidenciou-se que, nos complexos binucleares, ambos centros metálicos apresentam densidades eletrônicas distintas, o que sugere que esses complexos podem apresentar propriedades elétricas e magnéticas.

Outro aspecto relevante deste trabalho foi o estudo eletroquímico dos complexos mononucleares coordenativamente insaturados, os quais, conforme literatura, são cataliticamente ativos na polimerização de olefinas. Uma vez que a atuação destes catalisadores ainda não foi desvendada e acredita-se que a mesma está relacionada com o estado de oxidação e o número de coordenação dos centros metálicos, o estudo eletroquímico aqui relatado pode contribuir para desvendar a atuação desses complexos como catalisadores.

ABSTRACT

2,6-bis(imino)pyridine has proved a versatile system with regard to obtaining a complex. There are reports of obtaining mononuclear complexes coordinatively saturated and unsaturated and coordinatively saturated binuclear, which have shown catalytic activity in several cases, like the reactions of epoxidation and polymerization.

In addition, the versatility of this system isn't restricted to obtaining complex, but also the applications of them. According to the literature, complex analog, whose difference is substituent group of 2,6-bis(imino)pyridine, are active in different catalytic reactions. The substituent groups, such as the cobinder also interfere with these ligands ticles: there are reports of complexes in which 2,6-bis (imino) pyridines can act as bidentate or tridentate ligands.

With regard to obtaining complex, and the variety of substituent groups, these ligands form complexes with various metal centers, with some of them resulting complexes have shown magnetic properties. With others, the complexes have shown catalytic activity in some reactions.

Based on the above, this system shows promise in obtaining new complexes and the study of the reactivity of the same. Accordingly, the present work was the synthesis and characterization of complexes: i) mononuclear coordinatively unsaturated whose formulation $[MCl_2(Lpy)]$, where $M = Fe(II)$ or $Co(II)$ and $Lpy = 2,6$ -bis-[1-(2,6-dimetilfenilimino)ethyl]pyridine, ii) binuclear coordinatively unsaturated, in which there is a bridging ligand (μz or $4NCpy$) and two distinct fragments (a p -cym and another Lpy) iii) mononuclear coordinatively saturated containing NO in the composition: $[Ru(NO)Cl_2(Lpy)]Cl$.

The complexes were synthesized based on procedures described in the literature, with some modifications. All compounds obtained show band between 275 and 300 nm, which, in analogy to the spectrum's ligand Lpy , is characteristic of transitions of internal ligand (IL). In the visible, there are bands above 500 nm, characteristic of charge transfer of metal to the ligands, with greater contribution of Lpy .

In the infrared, there are signs between 1600 and 1700 cm^{-1} , characteristic of bond $C=N$, which are associated with the ligand coordinated Lpy . In the case of binuclear complexes, there are signs around 1950 and 2050 cm^{-1} , which are

associated with combination bands, related to the aromatic rings. In the spectrum of the nitrosyl complex, in turn, there is a sign at 1840 cm^{-1} , which corresponds to the frequency of stretching of the bond $\text{N}\equiv\text{O}$ in NO^+ coordinated. This signal decreases in intensity after light irradiation with sufficient energy to promote $\text{NO}^{+/0}$, which indicates that the complex obtained is a potential donor of NO.

About the electrochemical behavior of the complexes, the voltammograms of the same, besides the signals characteristic of the metal center, there are characteristic signs of lpy ligand, indicating that this is part of the composition of those. In the case of complex $[\text{MCl}_2(\text{lpy})]$, after application of sufficient potential to promote $\text{M}^{\text{II/III}}$ in the same solution, it appears that there is disappearance of the MLCT band. Conversely, by applying sufficient potential to promote $\text{M}^{\text{III/II}}$, that this band reappears. In the case of the complex of Fe(II), the solution returns to the color of the initial solution (before applying potential) and the spectral profile is similar to the original (before applying potential). In the case of complex Co(II), after application of sufficient potential to promote $\text{Co}^{\text{II/III}}$ didn't change the color of the solution, which may have been due to the formation of other complexes containing Co (I) and different forms of lpy.

In VPD binuclear complexes are also showing signs of p-cym and 4NCpy coordinated. In the case of pyrazine complex, as the characteristic sign of coordinated pz is in the same region of the lpy, they are presented superimposed. In addition, more than one signal correlated to redox processes involving the metal center, which is consistent with the presence of two distinct fragments in the composition of the complex. This proposal ratified by elemental analysis.

About the nitrosyl complex, in the VPD of the same, there are characteristic signs of lpy and coordinated NO. Similarly to other nitrosyl complexes, there are signals corresponding to $\text{NO}^{+/0}$ and $\text{NO}^{0/-}$. This complex has been characterized by mass spectroscopy, that the molecular complex is consistent with the data obtained, and by elemental analysis, by which the formulation of the complex was actually ratified.

Since all complexes exhibit lpy in composition and this was synthesized in this work, this ligand was also characterized via spectroscopy nuclear magnetic resonance. The data obtained are similar to the literature, which enabled the use of synthesized solid for the complex described above.

Based on these results, this study confirmed the versatility of the 2,6-bis(imino) pyridines, demonstrating the relevance of this system in obtaining coordinatively unsaturated complex, which can be used as catalysts for some reactions, in addition to getting a potential donor of nitric oxide.

Another important aspect of this work was the electrochemical study of the coordinatively unsaturated mononuclear complexes, which, as literature, are active in polymerization of olefins. Since the performance of these catalysts has not yet been unveiled and it is believed that it is related to the oxidation state of metal centers, the electrochemical study reported here can help explain the action of these complexes as catalysts.

ABREVIATURAS

| Símbolo | Significado |
|------------------|---|
| 4,4'-bpy | 4,4'-bipiridina |
| 4NCpy | 4-cianopiridina |
| Bpy | 2,2'-bipiridina |
| DCM | Diclorometano |
| Fepc | Ferroceno |
| IL | Transição interna do ligante |
| lpy | 2,6-bis-[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina |
| MeCN | Acetonitrila |
| p-cym | p-cimeno |
| PPh ₃ | Trifenilfosfina |
| Pz | Pirazina |
| TCML | Transferência de carga metal-ligante |
| TFBTBA | Tetrafluorborato de tetrabutilamônio |
| UV | Ultravioleta |
| UV-vis | Ultravioleta-visível |
| VPD | Voltamograma de pulso diferencial |
| VC | Voltamograma Cíclico |

1. INTRODUÇÃO

A busca pela obtenção de materiais diferentes tem se tornado cada vez mais intensa devido às diversas possibilidades de aplicação dos mesmos. Como as propriedades dos materiais são decorrentes da composição química dos mesmos, o conhecimento de Química denota relevância, pois o uso adequado deste contribui para obtenção de materiais aplicáveis em diversas áreas, como eletrônica, mecânica, penal, engenharias, medicina, entre outras.

Uma área da Química que têm contribuído significativamente para isto é a química de coordenação. Isto porque alterações na natureza química dos ligantes e/ou dos centros metálicos, tal como modificações estruturais no complexo, a exemplo de alterações nas posições relativas dos ligantes e no número de coordenação, conferem diferentes propriedades aos materiais constituídos por esses complexos. Se os complexos são de metais de transição, por exemplo, estes metais apresentam variabilidade do número de oxidação, o que pode conferir propriedades eletroquímicas aos complexos. Além disso, a variação no número de oxidação interfere na força das ligações entre o centro metálico e os ligantes. Sendo assim, a saída de algum dos ligantes pode ser facilitada ou não com a referida variação.

Outro aspecto relevante na química de complexos de metais de transição é que, como os orbitais d apresentam formas diferentes, a depender dos ligantes e da quantidade de elétrons do centro metálico, esses orbitais podem apresentar energias diferentes, de modo que os elétrons podem estar emparelhados ou não. Estas características estão relacionadas com as propriedades magnéticas dos materiais. Deste modo, a depender das modificações feitas na composição dos materiais, estes podem apresentar diferentes propriedades elétricas, magnéticas, estruturais, além da reatividade.

Nesta perspectiva, a obtenção de complexos estáveis é importante. Isto porque as propriedades almejadas não devem ser facilmente alteradas ou devem sê-la apenas em condições de interesse. Levando-se em conta que ligantes quelantes e π -receptores de densidade eletrônica contribuem para a estabilidade de complexos, a utilização desses ligantes tem recebido especial interesse.

Uma classe de ligantes que atuam como tridentados e π -receptores de densidade eletrônica e que tem se destacado desde a década passada é a 2,6-

bis(imino)piridina (Figura 1). Estes ligantes têm se revelado como um sistema interessante para compor a formulação de complexos, por diversas razões, dentre as quais a diversidade de grupos substituintes, o que reflete em diferentes propriedades estruturais e eletrônicas (DAYAN E ÇETINKAYA, 2007).

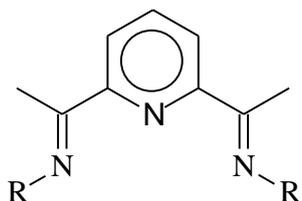
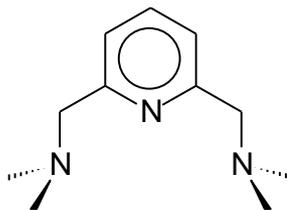
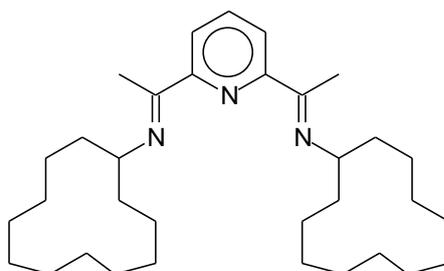
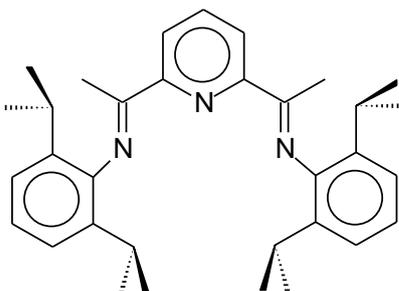
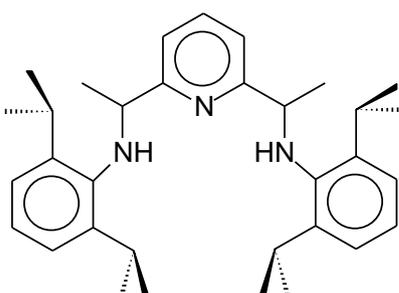


Figura 1. Estrutura das 2,6-bis(imino)piridina.

Vantagens na utilização de 2,6-bis(imino)piridina em relação a sistemas análogos também foram relatadas por O'REILLY e col., 2004. Segundo eles, 2,6-bis(imino)piridinas formam uma série de complexos de ferro(II) e de cobre(I), nos quais o número de coordenação é cinco, que são cataliticamente ativos na polimerização do estireno. Por outro lado, dos complexos análogos contendo bis(amino)piridina, apenas os de ferro(II) apresentam a referida atividade catalítica. Isto demonstra a relativa vantagem no uso de bis(imino)piridinas em relação ao de bis(amino)piridinas.

Nesses casos, a massa molar dos polímeros obtidos pode variar a depender do catalisador usado. Quando se usam os complexos de ferro(II) que contêm L_1 e L_2 (Figuras 2 e 3), obtêm-se polímeros de massa molar maior do que quando se usam complexos de ferro(II) que contêm L_3 e L_4 (Figuras 4 e 5). Neste último caso, a etapa de terminação da cadeia é mais favorecida que na situação em que os ligantes são L_1 e L_2 . Além disso, segundo O'REILLY e col., 2004, a etapa de propagação da cadeia é mais favorecida na situação em que são usados os complexos contendo L_3 e L_4 , os quais, conforme os mesmos pesquisadores, dificultam a oxidação do centro metálico. Fato este que interfere nas etapas de propagação e terminação da cadeia. Deste modo, evidencia-se a relevância dos substituintes nas propriedades dos compostos que os contém.

Figura 2. Estrutura do ligante L₁.Figura 3. Estrutura do ligante L₂.Figura 4. Estrutura do ligante L₃.Figura 5. Estrutura do ligante L₄.

A influência dos grupos substituintes de 2,6-bis(imino)piridinas nas propriedades catalíticas de complexos foi relatada também por PELASCINI e col., 2005. De acordo com esta literatura, 2,6-bis(imino)piridinas com substituintes no grupo aril formam complexos estáveis, em que o número de coordenação do centro

metálico é cinco, com Fe(II) e Co(II)– Figura 6 –, cujas atividades catalíticas na polimerização do etileno dependem dos referidos grupos.

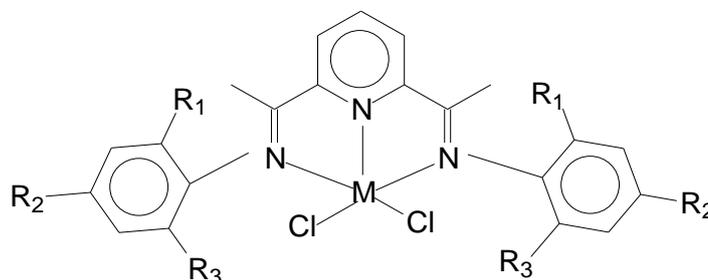
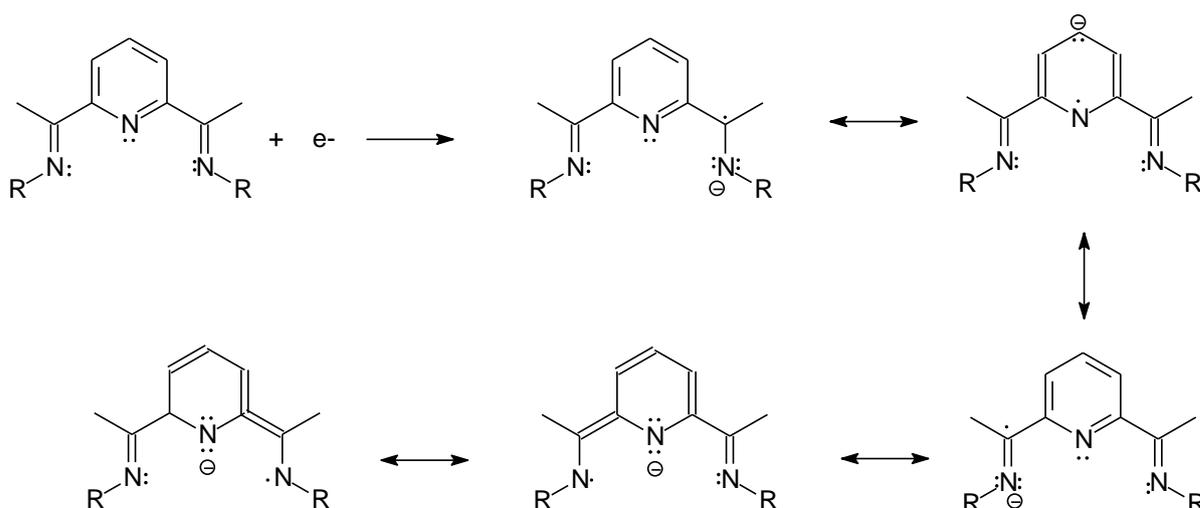


Figura 6. Estrutura dos complexos com 2,6-bis(imino)piridinas, cataliticamente ativos na polimerização do etileno.

Conforme PELASCINI e col., 2005, a atividade catalítica dos complexos e a massa molar dos polímeros obtidos não dependem apenas do tamanho dos grupos substituintes. A natureza elétrica (retirador ou doador de densidade eletrônica) e a posição relativa destes também influenciam nas propriedades acima citadas. Além disso, o fato de as atividades catalíticas dos complexos de Fe(II), em comparação à dos complexos de Co(II), não alterarem significativamente com a mudança dos grupos substituintes evidencia que a natureza química do centro metálico também interfere nas propriedades catalíticas. Sendo assim, as propriedades catalíticas são dependentes de uma série de fatores (tamanho, natureza elétrica e posições relativas dos ligantes, e natureza química do centro metálico). Isto demonstra a relevância do grupo 2,6-bis(imino)piridil nas propriedades catalíticas dos compostos que o contém.

Segundo BRITOVSEK e col., 2002, 2,6-bis(imino)piridinas constituem um sistema promissor para a catálise de olefinas, uma vez que complexos contendo esses ligantes têm apresentado: i) atividades catalíticas próximas dos sistemas Ziegler-Natta e de catalisadores metalocênicos, ambos amplamente usados há muitos anos; ii) altas seletividades na oligomerização do etileno a partir de α -olefinas lineares. Além disso, complexos contendo 2,6-bis(imino)piridinas são sintetizados mais facilmente e têm se mostrado tão ativos na polimerização do etileno quanto os metalocenos, a exemplo dos zirconocenos, os quais têm sido recentemente usados como catalisadores em determinadas plantas industriais.

A versatilidade desse sistema consiste, não apenas na diversidade de grupos substituintes, mas também na capacidade de formar complexos com diversos centros metálicos. De acordo com BRUIN e col., 2000, esses ligantes formam complexos com Zn(II) e com metais da primeira série de transição (Mn, Fe, Co, Ni e Cu). Além disso, quando esses ligantes são reduzidos formam-se ânions, os quais, segundo BRUIN e col., 2000, são estabilizados por ressonância (Esquema I) e também formam complexos com os centros metálicos acima citados, em diferentes estados de oxidação, exceto no caso do zinco. Sendo assim, 2,6-bis(imino)piridinas, tal como os complexos que as contêm, são eletroativos e, por conseguinte, podem apresentar propriedades que sejam dependentes da mudança de densidade eletrônica nessas espécies. Isto, inclusive, foi descrito por PELASCINI e col., 2005, segundo os quais a atividade catalítica de alguns complexos depende da oxidação do Fe(II) nestes.



Esquema I. Estruturas ressonantes do ânion formado a partir da redução de 2,6-bis(imino)piridina.

A depender do centro metálico, além de apresentarem propriedades elétricas, os complexos (Figura 7) também podem apresentar propriedades magnéticas, como BRUIN e col., 2000, ilustram. Além disto, segundo eles, nos referidos complexos, a depender de M, o número de oxidação varia de um a três e a formulação desses pode ser $[M(L^-)_2]^n$ ou $[M(L)(L^-)]^n$ ($n = 0, 1$). Estas informações, associadas ao magnetismo dos complexos e potencialidade dos mesmos em participarem de processos redox, corroboram a versatilidade do referido sistema.

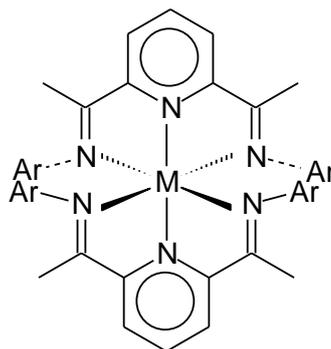


Figura 7. Estrutura dos complexos $[M(L)_2]^n$. ($n=0,1,2,3$; $M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$).

Como descrito até então, complexos de 2,6-bis(imino)piridinas são bastante usados em catálise. Dentre os diversos tipos de reação, nas quais esses complexos atuam como catalisadores, destacam-se as reações de epoxidação, a exemplo da do ciclohexeno (ÇETINKAYA e col., 1999). A Tabela 1 indica outros exemplos de complexos que contêm o fragmento expresso na Figura 1 e que atuam como catalisadores.

Tabela 1. Dados referentes aos complexos, contendo 2,6-bis(imino)piridinas (L), que atuam como catalisadores e os grupos substituintes (R) presentes em L.

| Complexos | R | Reação catalisada | Literatura |
|--|---|--|-------------------------|
| $[M(L)_2](PF_6)_2$. $M=Co(II)$ ou $Ni(II)$ | 1-fenil | Redução eletrocatalítica do dióxido de carbono | JR e col., 1999 |
| $[RuCl_2(L)(MeCN)]$ | 4-metilfenil; 4-metóxfenil; 4-tercbutilfenil; 2-tercbutilfenil; 2,6-dimetilfenil; 3,5-dimetilfenil | Reações de epoxidação | ÇETINKAYA e col., 1998 |
| $[RuCl_2(L)(MeCN)]$ | 4-fluor; 2,4,6-trimetil; 1-fenil; | Hidrogenação da acetofenona | DAYAN e ÇETINKAYA, 2007 |

| | | | |
|--|---|--------------------------------|-------------------------------|
| | 2-metil-4-N,N-dietilamino | | |
| $[\text{RuCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)]$ | 4-fluor; 4-N,N-dietilamino; 2-metil-4-N,N-dietilamino | Hidrogenação da acetofenona | DAYAN e ÇETINKAYA, 2007 |
| $\{(\mu\text{-}4,4\text{-bpy})[\text{RuCl}_2(\text{L})]_2\}$ | 2,4,6-trimetil; 2-metil-6-etil; 4-N,N-dietilamino; 2-metil-4-N,N-dietilamino | Hidrogenação da acetofenona | DAYAN e ÇETINKAYA, 2007 |
| $\{(\mu\text{-p}z)[\text{RuCl}_2(\text{L})]_2\}$ | 4-fluor; 4-tercbutil; 2,4,6-trimetil; 2-metil-6-etil; 4-N,N-dietilamino; 2-metil-4-N,N-dietilamino | Hidrogenação da acetofenona | DAYAN e ÇETINKAYA, 2007 |

Ao avaliar as informações da Tabela 1, verifica-se que: i) os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{L})(\text{MeCN})]$, a depender do grupo substituinte (R) de L pode apresentar atividade catalítica em processos diferentes; ii) além de estabilizarem complexos mononucleares coordenativamente insaturados, como já fora informado, L pode formar complexos mononucleares e binucleares coordenativamente saturados, os quais são cataliticamente ativos em outros processos.

No caso destes, DAYAN e ÇETINKAYA, 2007, relatam que a atividade catalítica dos complexos depende significativamente do fragmento iminopiridina. Isto ficou evidenciado ao comparar a atividade dos complexos contendo o referido fragmento (entre 54 e 99% de conversão, exceto para o complexo mononuclear contendo PPh_3 como ligante e 4-fluorbenzil como substituinte, cujo valor foi 43%) à dos complexos análogos sem o referido fragmento (4 e 6%; Figuras 8 e 9, respectivamente).

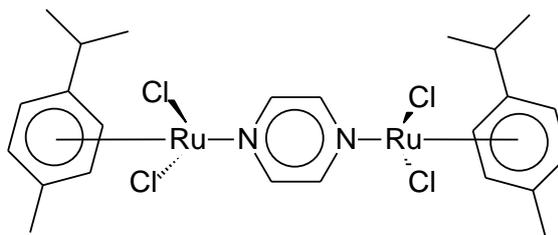


Figura 8. Estrutura do complexo $\{(pz)[RuCl_2(p-cym)]_2\}$.

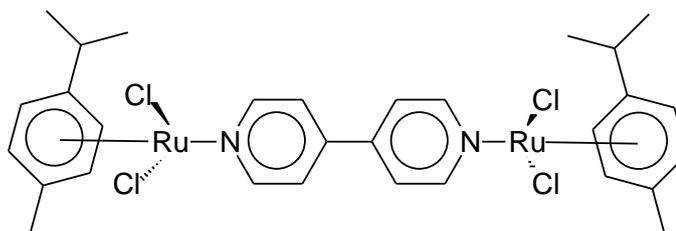


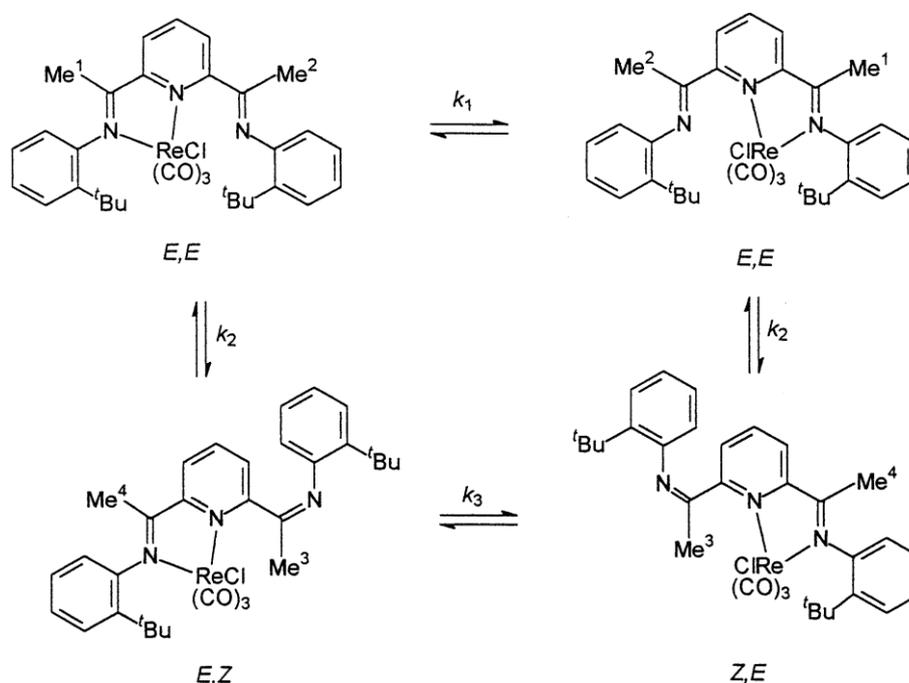
Figura 9. Estrutura do complexo $\{(4,4-bpy)[RuCl_2(p-cym)]_2\}$.

Entretanto, os estudos realizados por DAYAN e ÇETINKAYA, 2007 revelam que a atividade catalítica não depende apenas do fragmento imino, mas também dos demais ligantes. No caso, aqueles que apresentam pirazina como ligante ponte são mais ativos do que os respectivos com 4,4-bipiridina como ligante ponte, e aqueles contendo MeCN são mais ativos que os respectivos contendo PPh_3 . Este fato estimula a obtenção de novos compostos contendo o referido fragmento, a fim de avaliar a aplicabilidade dos mesmos na referida reação e em outros sistemas, como na polimerização de olefinas.

Outra vantagem na obtenção de complexos binucleares, sobretudo contendo fragmentos eletroativos, como o então discutido, é a possível formação de complexos mistos, ou seja, com centros metálicos distintos. Isto é importante, pois pode conferir propriedades elétricas e magnéticas interessantes aos compostos.

Além de formarem complexos mono e binucleares coordenativamente saturados e mononucleares coordenativamente insaturados, 2,6-bis(imino)piridinas apresentam algumas propriedades importantes. No caso dos complexos onde o número de coordenação do centro metálico é cinco, há relatos (BRITOVSEK e col., 2002; O'REILLY e col. 2004) de que, a depender do ligante e do centro metálico, a geometria do complexo pode ser bipirâmide trigonal ou pirâmide de base quadrada. Esta diferença pode resultar em comportamentos espectroscópico e eletroquímico distintos, uma vez que a energia dos orbitais do complexo depende

também da geometria do mesmo. Além disso, segundo GRANIFFO e col., 1999, em complexos *fac*-[ReCl(CO)₃(L)], L (2,6-bis-[1-(fenilimino)etil]piridina) atua como ligante bidentado. Um dos fatores que contribui para isto é o fato de, a depender dos grupos substituintes, se estabelecer um equilíbrio E,E \rightleftharpoons E,Z (Esquema II). Nestes casos, o isômero E,Z é mais facilmente formado quando os grupos substituintes são volumosos o suficiente para promoverem repulsão (efeito estérico) com os demais grupos do complexo. Exemplo disto é que os processos ilustrados no Esquema II não ocorrem quando o grupo o-substituinte é metil; o que reitera a versatilidade das 2,6-bis(imino)piridinas.



Esquema II. Equilíbrio E,E \rightleftharpoons E,Z estabelecido em complexos *fac*-[ReCl(CO)₃(L)].

O fato de estes ligantes atuarem como bidentados torna viável a tentativa de obtenção de complexos análogos com outros centros metálicos. Ademais, como recentemente tem sido relatada a importância do monóxido de carbono para a vasodilatação (EVGENOV e col., 2006), complexos carbonílicos, como os relatados acima, podem apresentar atividade biológica. Além disso, diversos complexos podem ser obtidos por substituição do cloreto na esfera de coordenação do centro metálico. Sendo assim, a atuação destes ligantes como bidentados pode constituir novas séries de complexos, de maneira a ampliar as possibilidades de aplicação das 2,6-bis(imino)piridinas.

Sendo assim, baseando-se no que já foi abordado, é notável que 2,6-bis(imino)piridinas constituem um sistema complexo, cujas propriedades são sensíveis a um conjunto de fatores. Nesta perspectiva, o investimento na síntese, caracterização e estudo da reatividade de complexos contendo este fragmento, é de incomensurável relevância, pois a alteração de quaisquer das variáveis anteriormente discutidas pode resultar em promissoras aplicações em diversas áreas de conhecimento.

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Considerando-se a grande diversidade de grupos substituintes em 2,6-(bis)iminopiridinas, a versatilidade das mesmas quanto à denticidade, à potencialidade de formarem diferentes tipos de complexos com diversos centros metálicos e às aplicações a que complexos contendo este fragmento estão relacionados, o presente trabalho consistiu na síntese e caracterização de diferentes tipos de complexos contendo 2,6-(bis)iminopiridina.

Um dos tipos de complexo que se almejou sintetizar foi os de formulação $[MCl_2(Lpy)]$ (Figura 10), em que $Lpy = 2,6$ -bis-[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina, $M=Fe(II)$ ou $Co(II)$. Como já foi informado, estes complexos têm demonstrado elevada atividade na polimerização do etileno e, segundo PELASCINI e col., 2005, embora já se tenha determinado que a espécie cataliticamente ativa nos complexos de cobalto contém $Co(I)$, ainda não foi determinado se nos complexos de ferro, a referida espécie contém $Fe(II)$ ou $Fe(III)$. Neste sentido, como na composição do complexo, o estado de oxidação do centro metálico é dois e, nas espécies cataliticamente ativas, o estado de oxidação é (no caso de cobalto) e pode ser (no caso do ferro) diferente, o estudo eletroquímico destes complexos pode contribuir significativamente para a determinação do mecanismo de catálise. Por isto, objetivou-se, neste trabalho, caracterizar os sólidos obtidos por Voltametria de Pulso Diferencial, uma técnica eletroquímica, e avaliar o comportamento dos mesmos após eletrólise a potencial controlado.

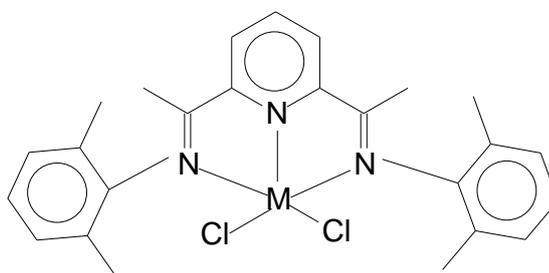


Figura 10. Estrutura dos complexos $[MCl_2(Lpy)]$, em que $M=Fe(II)$ ou $Co(II)$.

A síntese desses complexos já é relatada na literatura, segundo a qual os complexos obtidos são coloridos, ou seja, estes absorvem radiação na região do visível. Ademais, complexos de $Fe(II)$ e $Co(II)$ contendo ligantes π -receptores

apresentam banda na região do UV-vis. Posto que lpy atua como π -receptor frente a esses centros metálicos, objetivou-se também caracterizar os complexos via espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis).

Posto que, via espectroscopia vibracional, há possibilidade de sinais associados a grupos característicos do ligante serem identificados ao caracterizar os complexos, o que indica que aquele faz parte da composição dos complexos, objetivou-se também caracterizar o ligante e os complexos por espectroscopia na região do infravermelho.

Visto que complexos binucleares coordenativamente saturados contendo Ru(II) e dois fragmentos de 2,6-(bis)iminopiridina têm sido cataliticamente ativos na hidrogenação da acetofenona e a referida atividade, como já relatado, depende dos ligantes aos quais Ru(II) está coordenado, objetivou-se sintetizar e caracterizar, via as mesmas técnicas acima citadas, os complexos, contendo pirazina, um ligante cuja densidade eletrônica sobre os átomos doadores é a mesma, e 4-cianopiridina, um ligante cuja densidade eletrônica sobre os átomos doadores é a distinta, como ligantes-ponte. As Figuras 11 e 12 ilustram as estruturas dos complexos binucleares.

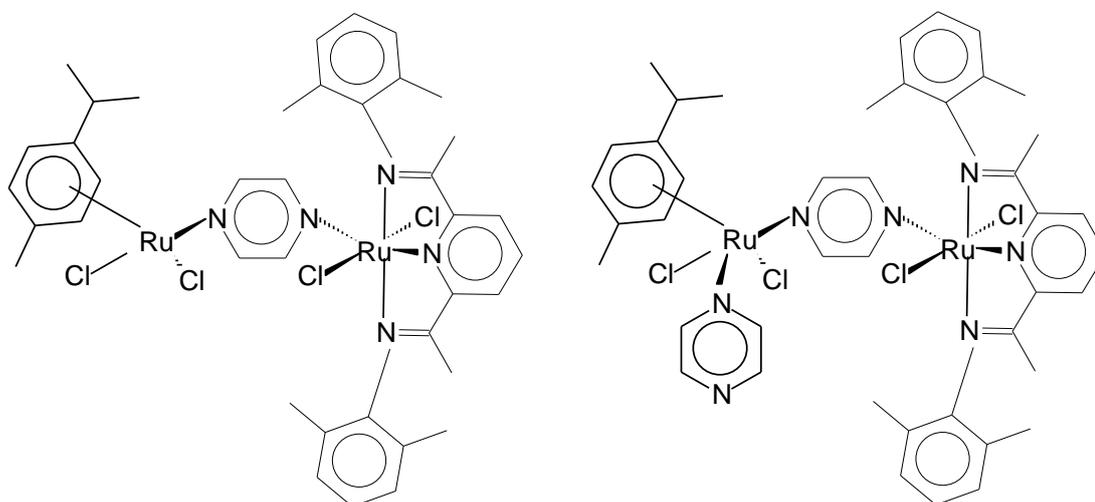


Figura 11. Estrutura dos complexos binucleares coordenativamente insaturados contendo lpy e pz.

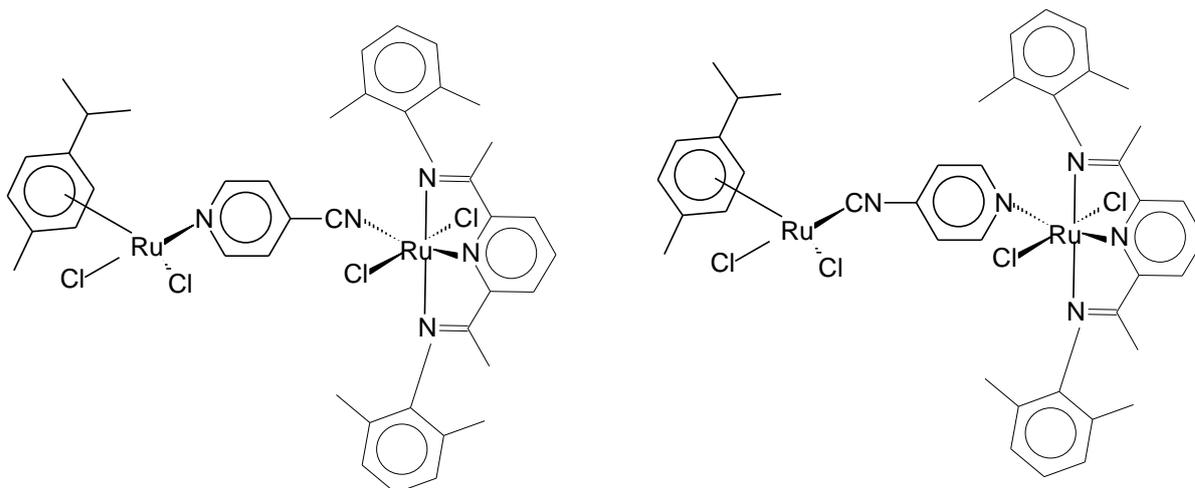


Figura 12. Possíveis estruturas do complexo binuclear coordenativamente insaturado contendo lpy e 4NCpy.

Além disto, baseando-se na versatilidade das 2,6-bis(imino)piridina como base de Lewis e considerando-se que o óxido nítrico (NO) está envolvido em diversos processos biológicos, de maneira que, a depender da concentração do mesmo, este pode ser benéfico ou maléfico à saúde (FELDMAN, P. L. e col., 1993; GRANIK e col, 1997), almejou-se sintetizar complexos nitrosilo contendo o ligante lpy. A obtenção de complexos nitrosilo é relevante, pois pode constituir uma maneira de liberar controladamente o óxido nítrico.

No caso do sistema com 2,6-bis(imino)piridinas a obtenção de complexos nitrosilo se torna bastante relevante, uma vez que se sabe que estes ligantes estabilizam alguns complexos onde o número de coordenação do centro metálico é cinco. Deste modo, com a liberação de NO, o complexo formado pode ser estabilizado no meio. Ademais, há possibilidade de este complexo, em outra situação, atuar como capturador de NO. Sendo assim, investir na síntese desses complexos pode ser promissor, uma vez que, além de formar uma nova classe de compostos com 2,6-bis(imino)piridinas, esta nova classe pode ter uma aplicação diferente – a biológica – daquela a que usualmente se aplica esse sistema– a catalítica. Nessa perspectiva, objetivou-se sintetizar e caracterizar o complexo de formulação $[Ru(NO)Cl_2(lpy)]^+$ (Figura 13), usando-se técnicas espectroscópicas de massas, na região UV-vis e do infravermelho, além das técnicas eletroquímicas.

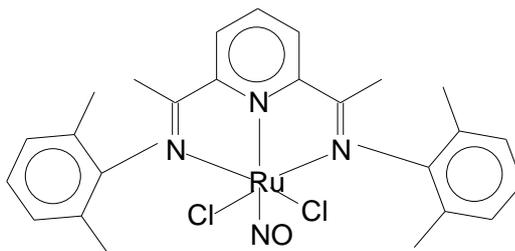


Figura 13. Estrutura do complexo nitrosilo contendo lpy.

Para melhor compreensão do comportamento dos complexos, objetivou-se também caracterizar os ligantes que estes contêm. No caso dos ligantes p-cym, pz e 4NCpy, pretendeu-se caracterizá-los por espectroscopia na região do infravermelho e voltametria de pulso diferencial. Quanto a 2,6-bis-[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina, simbolizado por lpy, além destas técnicas, pretendeu-se caracterizá-lo por espectroscopia na região UV-vis e ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H .

Uma vez alcançados os objetivos, ou seja, sintetizados e caracterizados os compostos acima citados, corroborar-se-á mais uma vez a versatilidade das 2,6-bis(imino)piridinas e será evidenciada a abrangência da mesma, uma vez que uma nova classe desses compostos poderá ser obtida.

3. MATERIAIS

Na Tabela 2 encontram-se listadas as substâncias comercialmente obtidas que foram usadas para o desenvolvimento do trabalho, com as respectivas procedências.

Tabela 2. Substâncias comercialmente obtidas usadas durante o trabalho.

| Substâncias | Procedência |
|-------------------------------------|--------------------|
| 2,6-dimetilanilina | Aldrich |
| 2,6-diacetilpiridina | Aldrich |
| Ácido fórmico | Merck |
| Cloreto de ferro(II) tetraidratado | Merck |
| Cloreto de cobalto(II) hexaidratado | Merck |
| Bis{[dicloro(p-cimeno)]rutênio(II)} | Aldrich |
| Pirazina | Aldrich |
| 4-cianopiridina | Aldrich |
| Sílica Gel 60 | Fluka Chemika |
| Tetrafluoborato de tetrabutilamônio | Aldrich Chemicals |
| Cloreto de rutênio hidratado | Aldrich |
| α – felandreno | SAPC |
| Ácido nítrico P.A.(65 %) | Merck |
| Brometo de potássio | Merck |
| Etanol | Merck |
| Acetona | Quemis |
| Acetona | Biotec |
| Acetona | Baker |
| Metanol | Merck |
| Acetonitrila | Aldrich |
| Tetrahidrofurano | Merck |
| n-Butanol | Merck |
| Éter dietílico | Nuclear |
| Clorofórmio | Fmaia |
| Hexano | Biotec |

Em todos os ensaios químicos utilizaram-se substâncias com alto grau de pureza e, quando necessário, água bidestilada.

4. MÉTODOS E TÉCNICAS

Como abordado anteriormente, os compostos sintetizados foram caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Sendo assim, os métodos de caracterização e os princípios das técnicas são abordados a seguir.

4.1 Espectroscopia Vibracional- Infravermelho

A espectroscopia vibracional é um campo de estudo das perturbações ocorridas num material quando sobre este é incidida radiação infravermelha. Num material, as partículas que o compõem estão em constante movimento, o qual pode ser classificado de três modos: translacional, rotacional e vibracional (QUAGLIANO e VALLARINO, 1973).

Ao irradiar luz infravermelha sobre um material, a energia associada a essa luz é suficiente para promover alterações nos níveis de energia associados aos modos vibracionais nas partículas componentes do material. Alguns desses modos consistem em afastamento e aproximações de átomos: i) que estão ligados entre si – este modo vibracional é denominado estiramento de ligação e é representado pela letra grega ν ; ii) que formam um determinado ângulo de ligação, o qual é modificado quando os átomos vibram – este modo é denominado deformação angular e é representado pela letra grega δ (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Esses modos vibracionais, se resultarem em alteração do momento de dipolo ou da polarizabilidade da espécie, são ativos na região do infravermelho. Nesse caso, no espectro do material em análise há sinais, os quais são característicos das vibrações nas ligações e/ou dos grupos existentes na espécie química que compõe o material.

A depender do grupo ou das ligações, o sinal aparece em regiões e com áreas e intensidades diferentes no espectro. Sendo assim, uma vez conhecida a região característica de um grupo ou ligação, ou seja, o número de onda associado às alterações nos níveis de energia dos modos vibracionais das partículas componentes do material, é possível fazer inferências sobre a composição do

material em análise. Por isso, a espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para caracterizar materiais.

Quando o material é um composto de coordenação, essa técnica possui relevância, uma vez que sinais característicos dos ligantes podem ser identificados no espectro do complexo, o que indica a presença daqueles na composição deste. Além disso, os deslocamentos de sinais podem ser explicados, de modo a reforçar a hipótese de o ligante fazer parte da composição do material. Isso porque, como o número de onda é diretamente proporcional à frequência de estiramento, a força da ligação pode ser interpretada com base nos valores de número de onda. Vale ressaltar, no entanto, que essa comparação só pode ser feita para ligações onde os pares de átomos ligados apresentam mesma massa, como C–N, C=N e C≡N ou C=N em diferentes compostos. Baseando-se nestas informações, propôs-se usar a espectroscopia na região do infravermelho para caracterizar os ligantes e os complexos.

Para tanto, o aparelho BOMEM-MB-102 foi usado com o intuito de registrar os espectros na região do infravermelho na faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. As amostras foram preparadas em pastilhas de KBr, e, em alguns casos, em solução de acetonitrila, numa janela de fluoreto de cálcio. Anteriormente ao registro dos espectros dos compostos foi registrado um espectro de uma pastilha de KBr, o qual é utilizado como branco.

4.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A irradiação de luz, na região do ultravioleta-visível (UV-vis), sobre uma amostra permite que haja transições eletrônicas entre orbitais das espécies que compõem a amostra, ou seja, que elétrons se desloquem de um dado orbital para outro. Uma vez que os níveis de energia dos orbitais dependem das espécies químicas em questão, as referidas transições estão associadas a valores característicos de energia e intensidade e, por conseguinte, de comprimentos de onda. Deste modo, no espectro UV-vis, uma curva de absorvância em função do comprimento de onda, são identificados sinais, denominados bandas, as quais estão relacionadas com as referidas transições e com algumas transições vibracionais.

Logo, esta técnica é importante para caracterizar materiais, a exemplo dos complexos, cujas espécies químicas absorvam energia nessa região.

No caso de complexos, a espectroscopia na região do ultravioleta-visível pode ser utilizada como uma forma de indicar que o ligante compõe a esfera de coordenação do centro metálico. Para tanto, basta identificar no espectro do complexo, bandas características do ligante. Essas bandas estão associadas a transições que envolvem elétrons em orbitais do ligante e, por isso, são chamadas, transições interna do ligante (IL).

Além dessas transições, se os orbitais do centro metálico possuem energia e orientação adequadas para que o metal possa doar ou aceitar densidade eletrônica do(s) ligante(s), pode ocorrer transições do tipo metal-ligante (TCML) ou ligante-metal (TCLM). Ligantes que possuem orbitais de simetria- π vazios ou parcialmente preenchidos podem aceitar densidade eletrônica de centros metálicos que apresentem nuvem eletrônica grande o suficiente para atuarem como π -doadores. Nestes casos, estes ligantes atuam como receptores- π . Logo, ao irradiar luz UV-vis, podem ocorrer transições $d\pi(M) \rightarrow \pi^*(L)$, ou seja, do tipo TCML. Se no complexo há mais de um tipo de ligante, pode-se considerar que a transferência de carga metal-ligante tem maior contribuição de um dos ligantes – aquele cujo orbital possui energia mais próxima do orbital π^* - mas havendo também contribuição dos outros ligantes. Isto porque a energia do orbital π^* é dependente do centro metálico e de todos os ligantes.

Caso no espectro de um complexo que possui mais de um ligante receptor- π haja mais de uma banda TCML, em alguns casos, pode-se inferir que cada uma delas tem maior contribuição de um dos ligantes. Além disso, uma das formas de identificar se a banda é TCML consiste em registrar espectros UV-vis em diferentes solventes, pois a solvatação do estado excitado é diferente da do estado fundamental (CURTIS, J.C. e col., 1983; KOBER, E.M. e col., 1984; CRUTCHLEY, R.J. e col., 1990). Uma vez verificado deslocamento de banda pode-se afirmar que a mesma é TCML.

Essas bandas são assim identificadas porque como a energia associada às mesmas é pequena, quando comparada à das bandas IL, a diferença entre as energias dos orbitais é significativamente alterada pelo ligante. No caso da banda IL, como a energia associada é grande, as alterações de energia dos orbitais, promovidas pelo solvente, não são significativas para alterar o comprimento de onda.

Sendo assim, baseando-se no que foi exposto acima, a referida técnica é muito importante para caracterizar compostos de coordenação. Por isso, a mesma foi utilizada para tal finalidade no que concerne aos complexos indicados anteriormente. Para tanto, utilizou-se o espectrofotômetro da Hewlett-Packard model 8453A. As amostras foram preparadas pela pesagem direta da massa do composto e posterior dissolução em solvente de grau espectroscópico previamente desaerado e postas em cela de quartzo de caminho ótico de 1 cm para efetuar as leituras.

4.3 Espectroscopia de massas

A espectroscopia de massas é uma técnica que consiste na obtenção da massa de íons constituintes do analito ou de íons gerados a partir dos constituintes do analito. Para tanto, um feixe de elétrons é irradiado sobre a amostra de maneira que os constituintes da mesma podem ser fragmentados formando íons, os quais são desviados pela aplicação de um campo magnético. A massa desses íons é determinada via um gráfico da razão massa do íon/carga do íon em função da abundância deste íon.

A abundância deste está relacionada com a abundância dos isótopos dos elementos constituintes da espécie química. Sendo assim, os íons gerados podem apresentar em sua composição um dos isótopos que não seja o mais abundante. Por isso, é preciso conhecer sobre a abundância relativa dos isótopos para que seja determinada, com precisão, a massa dos íons. SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000, informam a abundância relativa de alguns isótopos, cujos dados são ilustrados na Tabela 3.

Tabela 3. Abundância relativa de isótopos de C, N, H e O.

| Elemento | Isótopo | Abundância Relativa | Isótopo | Abundância Relativa |
|------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------------|
| Carbono | ^{12}C | 100 | ^{13}C | 1,1 |
| Hidrogênio | ^1H | 100 | ^2H | 0,016 |
| Nitrogênio | ^{14}N | 100 | ^{15}N | 0,38 |
| Oxigênio | ^{16}O | 100 | ^{18}O | 0,20 |

Levando-se em conta que a massa dos íons constituintes do analito ou gerado a partir destes pode ser obtida via espectroscopia de massas, esta técnica é relevante para o estudo dos complexos em questão, Sendo assim, espectros de massas foram obtidos usando-se um espectrômetro de massas com ionização por “eletrospray” no equipamento de alta resolução BRUKER (Ultra-TOF_q, Billarica, MA, EUA). A amostra foi dissolvida em metanol e introduzida no espectrômetro a 5 μ L min⁻¹. Os experimentos foram conduzidos com uso de padrão interno e procedimento de excitação. Nitrogênio (N₂) foi usado como nebulizador e gás de colisão com energia de colisão de 4 eV. Uma calibração externa do aparelho foi efetuada com MS/MS da monoensina A [M-18+Na]⁺ ou através de uma calibração interna com o espectro de massas do acetato de sódio. Esses experimentos foram feitos em colaboração com o professor Noberto Peporine Lopes, da FCFRP-USP.

4.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear é uma técnica que consiste na absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequências, por parte do analito. Esta absorção está diretamente associada com a excitação dos spins dos prótons e nêutrons presentes nos núcleos atômicos que estão presentes nas partículas constituintes do analito.

Os dados necessários para caracterizar o analito são obtidos num espectro de ressonância magnética nuclear (RMN). Neste são obtidos dados de deslocamento químico, os quais são tomados contra o padrão; geralmente tetrametilsilano.

O deslocamento químico do núcleo de um átomo é inversamente proporcional à nuvem eletrônica sobre o mesmo. Isto porque, ao aplicar um campo magnético sobre a amostra, quanto menor a nuvem eletrônica sobre o átomo, o núcleo deste está mais susceptível à radiação. Sendo assim, considerando-se que as ligações Si-C e C-H, no tetrametilsilano, são pouco polares, a nuvem eletrônica sobre cada átomo é aproximadamente a mesma que nos átomos isolados, de modo que, também por fins práticos, o referido material é usado como padrão. Portanto, materiais que contenham átomos, em torno dos quais a densidade eletrônica será

baixa terá um comportamento que difere significativamente do padrão, ou seja, o deslocamento químico será grande.

No espectro RMN a quantidade de sinais que aparecem corresponde a quantidade de átomos em torno dos quais a densidade eletrônica é diferente. Logo, se houver mais de um átomo com mesma densidade eletrônica, aparece um mesmo sinal. Por isto, no espectro de moléculas que apresentam um plano de simetria, em geral, a quantidade de sinais é menor que a quantidade de átomos do elemento químico em questão.

Deste modo, é possível atribuir cada sinal a átomos de um dado elemento numa espécie e, portanto, caracterizar o material. Nesta perspectiva, espectros RMN de ^{13}C e ^1H do ligante lpy foram obtidos, conforme procedimento descrito a seguir. Além disso, para o RMN de ^1H e de ^{13}C , $\delta(\text{ppm})$ referente ao deslocamento do CHCl_3 presente em pequenas quantidades no CDCl_3 foram, respectivamente, 7.27 ppm e 77 ppm.

Os referidos espectros foram obtidos em solução no espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker modelo Avance DRX400 ou Avance DRX500, na Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto. O solvente utilizado foi clorofórmio deuterado.

4.5 Voltametrias cíclica e de pulso diferencial

Voltametria é uma técnica eletroanalítica que consiste na obtenção de informações do analito, por meio da eletrólise do mesmo na superfície de um eletrodo, de maneira que não há desgaste da amostra. Sendo assim, voltametria é uma técnica não-destrutiva.

As referidas informações são indicadas em curvas, as quais são denominadas voltamogramas, de corrente (I) em função do potencial aplicado (E) sobre o eletrodo. Nos voltamogramas podem ser observadas ondas ou sinais anódicos, aqueles associados a oxidações das espécies eletroativas, e/ou catódicos, aqueles associados a reduções das espécies eletroativas. A Figura 14 ilustra um voltamograma em que estão indicados ondas anódicas (a1, a2 e a3) e catódicas (c1, c2 e c3).

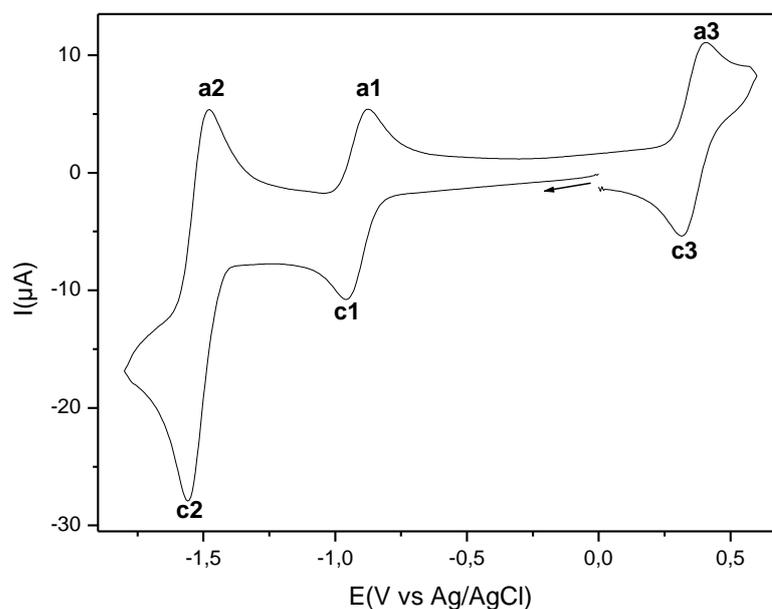


Figura 14. Curva de corrente em função do potencial aplicado sobre a superfície de um eletrodo, que está imerso na solução de um analito.

Em medidas voltamétricas são usados três eletrodos: o de trabalho, em cuja superfície ocorrem processos redox envolvendo os constituintes do analito; o de referência, cujo potencial é mantido, à medida que o potencial aplicado sobre o eletrodo de trabalho varia; e o eletrodo auxiliar, o qual, sendo um material condutor, possibilita que o fluxo da carga ao longo do tempo seja apenas entre este eletrodo e o de trabalho. Isto contribui para que o potencial do eletrodo de referência se mantenha constante, o que evita a ocorrência de processos com os constituintes do eletrodo de referência. O sistema utilizado para as medidas voltamétricas é representado na Figura 15.

Uma vez que as reações ocorrem na superfície do eletrodo, é preciso que as espécies eletroativas se aproximam da mesma. Existem três formas de isto ocorrer: por migração, convecção ou difusão (BARD e FAULKNER, 2001).

A migração consiste na aproximação das partículas por forças eletrostáticas. Já que as medidas voltamétricas envolvem corrente e potencial elétricos característicos do analito, este modo de aproximação não é conveniente para voltametria. Se a migração ocorre, nos voltamogramas surgem ruídos, os quais podem ser confundidos com sinais característicos do analito.

A convecção consiste na aproximação das partículas por agitação mecânica. Deste modo, a aproximação das partículas não é uniforme ao longo do tempo, o que significa que a concentração das espécies não será sempre a mesma na superfície do eletrodo. Sendo assim, os sinais ilustrados no voltamograma podem variar à cada medida. Logo, este modo de aproximação também não é conveniente para voltametria.

A difusão, por sua vez, consiste na aproximação das partículas por diferença de concentração, ou seja, à proporção que as partículas que estão nas proximidades da superfície do eletrodo participam de algum processo redox, as outras espécies, de mesma natureza química, se aproximam da referida superfície. Uma vez minimizados os movimentos por migração e convecção, o transporte de massa será controlado por difusão, o que é uma das características da voltametria.

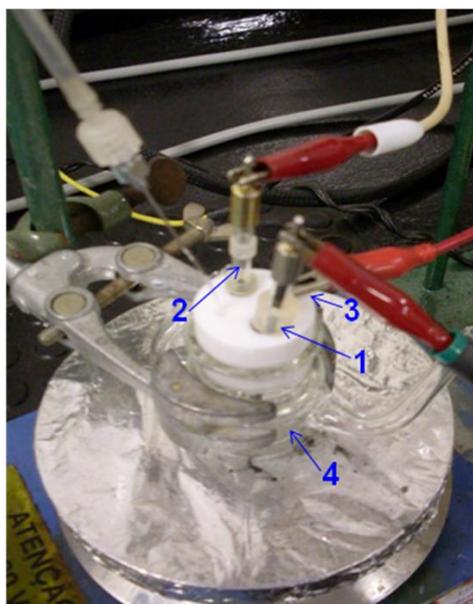


Figura 15. Sistema para medidas voltamétricas. 1- eletrodo de trabalho; 2- eletrodo de referência; 3- eletrodo auxiliar; 4- célula eletroquímica (eletrodos, analito e eletrólito).

A voltametria é classificada conforme o modo que se obtém a corrente, ou seja, a depender de como é feita a leitura da corrente em função do potencial. Voltametria cíclica (VC) e de pulso diferencial (VPD) são dois dos alguns tipos de voltametria, cujas formas de obtenção da corrente são expressas na Figura 16 (BARD e FAULKINER, 2001).

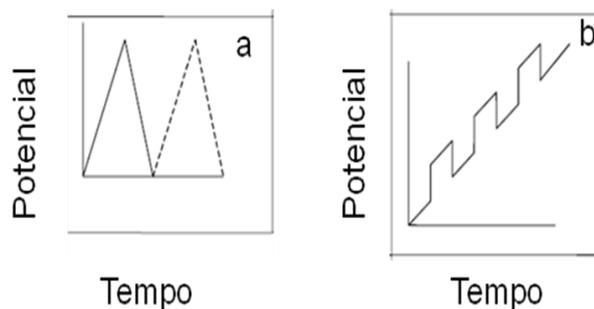
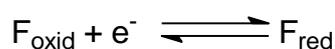


Figura 16. Variação do potencial em função do tempo de varredura em: a- voltametria cíclica; b- voltametria de pulso diferencial.

Avaliando as figuras 16a e 16b, nota-se que, num determinado intervalo de tempo, a variação de potencial é maior no caso da voltametria cíclica. Isto significa que, às mesmas velocidades de varredura, ou seja, lendo-se a mesma diferença de potencial num dado tempo, um voltamograma cíclico é obtido mais rapidamente que um voltamograma de pulso diferencial, se ambos são registrados na mesma faixa de potencial.

Além disso, percebe-se que em 16b, a leitura não é contínua: em intervalos regulares de tempo, há variação do potencial. Esta variação num dado tempo é denominada pulso. Esses pulsos aplicados tornam a obtenção do voltamograma de pulso diferencial mais lenta. No entanto, devido aos pulsos, alguns processos, não detectáveis na voltametria cíclica, podem sê-lo na de pulso diferencial.

Além da rapidez na obtenção dos dados, quando comparada a VPD, a VC possibilita a obtenção de alguns parâmetros eletroquímicos, como a reversibilidade dos processos e a quantidade de elétrons envolvida nos mesmos. Num processo reversível, a velocidade de transferência de elétrons, ou seja, a velocidade da reação redox é muito maior que a velocidade de varredura. Deste modo, na superfície do eletrodo é estabelecido um equilíbrio dinâmico, como expresso na Equação I.



Equação I. Representação de um processo redox em que F_{oxid} e F_{red} expressam, respectivamente, as espécies oxidada e reduzida.

Quando nenhuma das espécies envolvida no equilíbrio está envolvida em outro processo, ou seja, se não há reação química acoplada, a corrente gerada é característica apenas das reações em equilíbrio. Como a corrente depende da concentração das espécies envolvidas no processo redox, para um processo reversível sem reação química acoplada, as correntes associadas aos processos de oxidação (I_{pa}) e de redução (I_{pc}) são iguais e, portanto, a razão entre elas equivale à unidade.

Para sistemas como estes, a diferença entre os potenciais de redução e de oxidação análoga corresponde à razão entre $59/n$ mV, em que n é a quantidade de elétrons envolvidos no processo. Logo, para processos envolvendo um elétron a diferença entre os referidos potenciais é aproximadamente 59 mV. No entanto, para sistemas não aquosos, essa diferença pode ser um pouco maior devido à resistência do meio, a qual é decorrente da baixa constante dielétrica desses sistemas. Nestas situações, é prudente obter os valores de potencial versus ferroceno ($Fepc$), já que este é usado como padrão interno em medidas eletroquímicas. O potencial de meia-onda do ferroceno (Figura 17) versus prata/cloreto de prata foi determinado e equivale a 0,45 V vs Ag/AgCl.

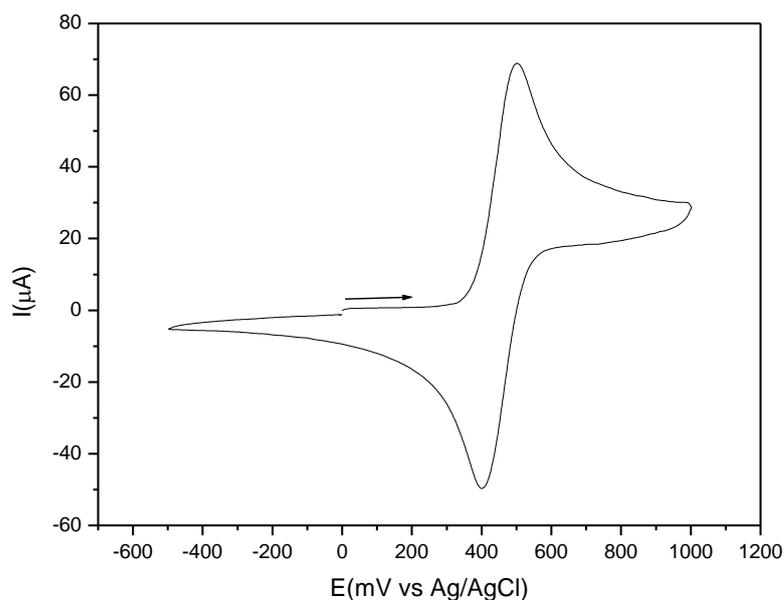


Figura 17. Voltamograma cíclico do ferroceno.

Como falado anteriormente, alguns sinais que não aparecem ou são pouco destacados em voltamogramas cíclicos, a dada velocidade de varredura, podem aparecer em voltamogramas de pulso diferencial, à mesma velocidade de varredura. Deste modo, VPD, sendo uma técnica mais sensível que VC, pode contribuir mais, a depender do sistema, para a determinação dos processos que ocorrem na superfície do eletrodo, ou seja, para determinar mecanismos de eletrodo. Assim sendo, embora ambas técnicas sejam valiosas para os objetivos desse trabalho, neste foi usada apenas VPD.

Para tanto, as medidas eletroquímicas, e a eletrólise a potencial controlado foram realizadas utilizando-se o potenciostato/galvanostato 273A da EG&G PAR acoplado a um microcomputador compatível. Empregou-se uma célula com três eletrodos: carbono vítreo, prata/cloreto de prata e fio de platina como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente, como ilustrado na Figura 14. Quando efetuada eletrólise a potencial controlado foi utilizado como eletrodo de trabalho uma rede de platina (com área maior que aquele usado para voltametria).

Além disso, as medidas foram realizadas à velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , na faixa de $-2,1$ a $1,8 \text{ V}$, sob atmosfera de argônio, em soluções de acetonitrila previamente tratada e usando como eletrólito suporte tetrafluorborato de tetrabutilamônio, cuja concentração na referida solução foi $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Quanto aos experimentos que não foram feitos nessas condições, as condições serão apresentadas em momento oportuno. O tratamento da acetonitrila consistiu na destilação da mesma por 4 h, em contato com peneira molecular. Após este tempo, o solvente foi coletado em um recipiente vedado e contendo peneira molecular, a qual foi previamente mantida a temperaturas elevadas.

5. SÍNTESE E PURIFICAÇÕES: PROCEDIMENTOS

Os compostos sintetizados nesse trabalho foram obtidos com base na literatura indicada a seguir, havendo algumas modificações no procedimento experimental, salvo procedimento descrito em 5.3.1.

5.1 Ligante lpy ou 2,6-bis-[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina (SOUANE e col., 2001; PAULINO e SCHUCHARDT, 2004^{*,*1})

Adicionou-se 1,80 mL (14,7 mmol) de 2,6-dimetilanilina, 5 gotas de ácido fórmico e 10,0 mL de metanol a 1,00 g (6,13 mmol) de 2,6-diacetilpiridina. O sistema foi mantido sob aquecimento, agitação magnética e refluxo a 65°C por 4 h. Nas 20 h subseqüentes, o sistema foi mantido apenas sob agitação. O sistema foi filtrado e o sólido obtido foi lavado com 3 mL de metanol gelado e, em seguida, seco e coletado. Rendimento: 80% \equiv 1,81 g \equiv 4,90 mmol.

5.2 Complexos mononucleares coordenativamente insaturados

5.2.1. [FeCl₂(lpy)] (SOUANE e col., 2001; PAULINO e SCHUCHARDT, 2004^{*,*1})

Dissolveu-se 55,0 mg (0,277 mmol) de cloreto de ferro(II) tetrahidratado em 10 mL de n-butanol previamente desaerado. O sistema foi mantido em atmosfera de argônio, sob aquecimento brando até 40°C e agitação magnética até total dissolução do sólido. Em seguida, adicionou-se 106 mg (0,287 mmol) de lpy e manteve-se o sistema sob agitação e a 50°C por 2 h. Após este tempo, o sistema foi resfriado e filtrado. O sólido obtido, de coloração azul, foi lavado com 5 mL éter dietílico gelado, seco e coletado. Rendimento 77% \equiv 110 mg \equiv 0,22 mmol.

5.2.2 [CoCl₂(lpy)] (SOUANE e col., 2001)

Adicionou-se 100 mg (0,420 mmol) de cloreto de cobalto(II) hexahidratado em 10 mL de tetrahidrofurano previamente desaerado. Após 10 min, foi adicionado ao

sistema 155 mg (0,420 mmol) de lpy e manteve-se o sistema sob agitação e refluxo a 60°C por 3h. Após este tempo, o sistema foi resfriado e filtrado. Um sólido verde foi obtido, o qual foi lavado com 5 mL éter dietílico gelado, seco e coletado. Rendimento 81% \equiv 170 mg \equiv 0,340 mmol.

5.3 Complexos binucleares coordenativamente insaturados

5.3.1 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (BENNETT e SMITH, 1974)

Dissolveu-se 1,00 g (4,40 mmol) de cloreto de rutênio (III) hidratado em 30 mL de etanol. O sistema foi mantido sob atmosfera de argônio e refluxo por 1h. Em seguida, adicionou-se 5,00 mL (31,2 mmol) de α -felandreno, previamente dissolvido em 15 mL de etanol e o sistema foi mantido nas mesmas condições por mais 4h. Logo após, o sistema foi filtrado a vácuo e o sólido obtido foi lavado com porções de metanol gelado, seco e coletado. Rendimento: 65% \equiv 1,75 g \equiv 2,86 mmol.

5.3.2 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$

De acordo com ÇETINKAYA e col., 1999, o procedimento abaixo descrito resultaria no suposto ' $[\text{RuCl}_2(\text{L})]$ ', em que L = 2,6-bis(imino)piridina. Com o intuito de obter o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$, o referido procedimento. No entanto, há indícios de que o composto obtido apresenta a formulação $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$.

Procedimento: dissolveu-se 100 mg (0,164 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ em 8 mL de etanol sob agitação magnética e atmosfera de argônio. Após total dissolução, adicionou-se 134 mg (0,358 mmol) do ligante lpy previamente dissolvido em etanol. O sistema foi mantido sob as condições citadas e sob refluxo a 75°C por 10h. O sistema foi mantido à temperatura ambiente e o solvente foi evaporado à pressão reduzida até securo. O sólido obtido foi dissolvido em 8 mL de clorofórmio e recristalizado após adição de 25 mL de hexano. O sólido recristalizado foi seco e coletado. Rendimento: 93% \equiv 129 mg \equiv 0,152 mmol.

5.3.3 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$

No intuito de obter o complexo mononuclear $[\text{RuCl}_2(\text{lpy})(\text{pz})]$, o procedimento abaixo descrito foi executado. No entanto, como o precursor, foi o sólido obtido em 5.3.2, o complexo almejado não foi obtido. De acordo com os dados obtidos, o composto sintetizado apresenta a formulação descrita neste subitem.

Procedimento: dissolveu-se 100 mg (0,118 mmol) do sólido obtido no item 5.3.2 em 15 mL de etanol sob agitação magnética e atmosfera de argônio. Após total dissolução, adicionou-se 19 mg (0,237 mmol) do ligante pz previamente dissolvido em etanol. O sistema foi mantido sob as condições citadas e sob refluxo a 70°C por 3 h. Em seguida, o sistema foi mantido à temperatura ambiente e o solvente foi extraído à baixa pressão até securo. O sólido obtido foi lavado com gotas d'água, dissolvido em acetona e recristalizado com hexano. O sólido recristalizado foi seco e coletado. Rendimento: 26% \equiv 31 mg \equiv 0,031 mmol.

5.3.4 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$

Ao se tentar obter o complexo binuclear $[\text{RuCl}_2(\text{lpy})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$, baseando-se no procedimento proposto por DAYAN e ÇETINKAYA, 2007, obteve-se um sólido, cujos dados sustentam que o composto sintetizado apresenta a formulação descrita neste subitem.

Procedimento: dissolveu-se 140 mg (0,374 mmol) do ligante lpy previamente dissolvido em etanol desaerado. Após total dissolução, adicionou-se 100 mg (0,164 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ em 8 mL de etanol sob agitação magnética. O sistema foi mantido sob as condições citadas, atmosfera de argônio e refluxo a 75°C por 10h. Após este período, à solução foi adicionado 7,00 mg (0,087 mmol) de pz e o sistema foi mantido, sob as mesmas condições por mais 2 h. Em seguida, a solução foi resfriada até a temperatura ambiente e o solvente foi extraído à baixa pressão até securo. O sólido obtido foi dissolvido em clorofórmio e recristalizado com após adição de hexano gelado. O sólido recristalizado foi seco e coletado. Rendimento: 57% \equiv 198 mg \equiv 0,213 mmol.

5.3.5 $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$

De modo análogo ao descrito em 5.3.4, o complexo com 4NCpy foi obtido e os dados referentes ao mesmo também sustentam que o mesmo apresenta a

formulação descrita neste subitem. Neste caso, o complexo foi obtido por duas rotas, ambas baseadas DAYAN e ÇETINKAYA, 2007.

5.3.5.1 Rota A

Semelhante à descrita em 5.3.4, diferenciando apenas no uso de 4NCpy (9,00 mg \equiv 0,086 mmol), em vez de pz. O sólido obtido foi purificado de duas formas: i) dissolvido em 10 mL de acetona e recristalizado após adição de 30 mL de hexano. Rendimento: 38% \equiv 135 mg \equiv 0,142 mmol; ii) dissolvido em clorofórmio e recristalizado após adição de hexano. Para cada 70 mg de complexo, usou-se 1 mL de clorofórmio para 7 mL de hexano gelado. Rendimento: 94% \equiv 334 mg \equiv 0,352 mmol. Os sólidos recristalizados foram secos e coletados.

5.3.5.2 Rota B

Semelhante à descrita em 5.3.4, diferenciando apenas no uso de 4NCpy (9 mg \equiv 0,086 mmol), em vez de pz, e no tempo de reação: 21 h antes da adição de 4NCpy e 7h após a adição do mesmo. O sólido obtido foi dissolvido em clorofórmio e recristalizado após adição de hexano. Para cada 70 mg de complexo, usou-se 1 mL de clorofórmio para 7 mL de hexano gelado. O sólido recristalizado foi seco e coletado. Rendimento: 74% \equiv 263 mg \equiv 0,277 mmol.

5.4 Complexo mononuclear coordenativamente saturado

Considerando-se a inviabilidade na obtenção do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$, a partir do qual se almejava obter o complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]^+$, obteve-se o referido complexo nitrosilo, baseando-se em métodos de síntese de complexos nitrosilo contendo ligantes nitrogenados (TAMASI e col., 2008). O procedimento empregado é descrito a seguir.

5.4.1 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$

Adicionou-se 30 mL de etanol à solução metanólica de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ (preparo dessa solução será descrito em 5.4.2) e manteve-se o sistema sob agitação magnética e atmosfera de argônio. Em seguida adicionou-se 30 mL da solução

etanólica $2,53 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Ipy. A mistura foi mantida nas condições citadas e sob refluxo a 70°C por 17 h. O solvente foi rotaevaporado até secura e o sólido obtido foi purificado em coluna de sílica gel 60 usando etanol como fase móvel. O sólido obtido foi seco e coletado. Rendimento: $64\% \equiv 345 \text{ mg} \equiv 0,568 \text{ mmol}$.

5.4.2 [Ru(NO)Cl₃] (TAMASI e col., 2008)

Dissolveu-se 200 mg (0,891 mmol) de cloreto de rutênio(III) hidratado em 30 mL de metanol contidos num balão (recipiente 2 da Figura 18). O sistema foi mantido sob atmosfera de argônio por 30 min. Em seguida, desligou-se a linha de argônio e lentamente (uma gota a cada dez segundos, em média) a solução de ácido nítrico 30%(v/v) foi gotejada sobre os fios de cobre contidos em um balão de três vias (recipiente 3 da Figura 18). Verificou-se borbulhamento de gás na solução de cloreto de rutênio(III) e quando o mesmo cessou, a solução contida no balão 3 foi descartada, a linha de argônio aberta e o procedimento foi repetido. O sistema foi mantido nessas condições por 48 h. Após esse tempo, o sistema foi submetido à baixa pressão para extração do solvente. O material obtido apresenta aspecto gelatinoso com grande aderência ao balão após extração do solvente. Esse material foi usado para obter o complexo descrito em 5.4.1.



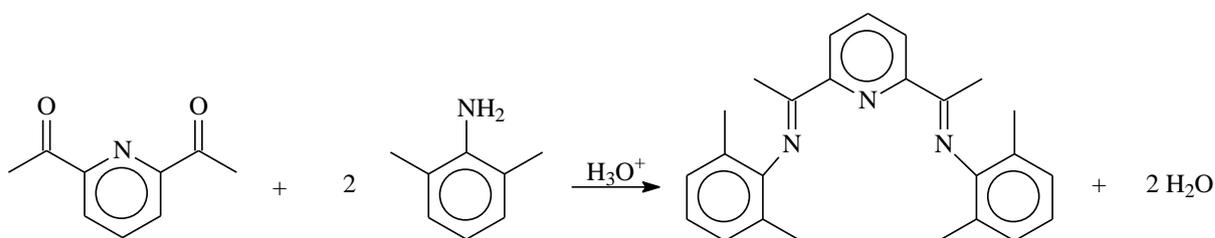
Figura 18. Sistema utilizado para sintetizar $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$. 1- Solução de hidróxido de sódio. 2- Solução metanólica de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$. 3- Balão contendo cobre metálico. 4- Funil de adição adaptado para saída de gases; nele há solução de ácido nítrico 30%(v/v). 5- Metanol.

6. DISCUSSÃO DE RESULTADOS: SÍNTESE, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

6.1 Ligante

6.1.1 Síntese

Ao se adicionar 2,6-dimetilanilina – um líquido laranja –, ácido fórmico e metanol a 2,6-diacetilpiridina, um sólido branco, obtém-se uma solução amarela. Após três horas de reação, a qual é representada na Equação II, verifica-se a presença de um sólido amarelo.



Equação II

De acordo com a Equação II, na reação por ela expressa água é um dos produtos. Uma vez que testes de solubilidade de lpy indicam que o mesmo é solúvel em metanol e pouco solúvel em água, pode-se atribuir a formação do sólido, após três horas de síntese, ao fato de, além de lpy ser gerado com o tempo, a quantidade de água produzida ser grande o suficiente tornar a solução metanólica mais diluída de modo a diminuir a solubilidade e propiciar a formação do precipitado.

Quanto à utilização de ácido fórmico, esta consiste em aumentar a concentração de íons hidrônio no meio, os quais atuam como catalisador da reação.

De modo análogo a outras reações clássicas em que há ataque nucleofílico à carbonila (MORRISON e BOYD, 1990), o íon hidrônio atua como ácido de Brønsted-Lowry frente à espécie química que contém o grupo ceto (2,6-diacetilpiridina). No caso específico da reação expressa na Equação II, isto ocorre porque como o átomo de oxigênio possui relação carga nuclear/raio atômico maior que o nitrogênio, a espécie (2,6-diacetilpiridina) que contém o oxigênio atua como base de Brønsted-Lowry mais forte, frente ao hidrônio, que a espécie que contém nitrogênio (2,6-

dimetilanilina). Deste modo, a carbonila da 2,6-diacetilpiridina é mais facilmente protonável que o anel piridínico da mesma e que o grupo amino da 2,6-dimetilanilina.

Ao ser protonada, há possibilidade de 2,6-diacetilpiridina formar o cátion expresso na Figura 19, o qual, devido ao poder polarizante relativamente alto do próton, contribui para que a ligação C=O seja mais polarizada neste íon que na 2,6-diacetilpiridina. Sendo assim, a carga parcial positiva sobre o átomo de carbono é mais intensa no íon (Figura 19), o que favorece o ataque nucleofílico da 2,6-dimetilanilina. Logo, com base no entendimento de reações de adição nucleofílica, pôde-se propor uma explicação para o método de síntese empregado, avaliando, inclusive, a utilização do íon hidrônio como catalisador.

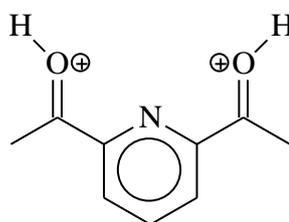


Figura 19. Um dos possíveis cátions formado após protonação da 2,6-diacetilpiridina.

Embora após 3 h já se obtenha sólido, o sistema foi mantido sob agitação por 24 h no intuito de aumentar o rendimento. O sólido obtido, lpy, foi caracterizado por espectroscopias de ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio e nas regiões do UV-vis e do infravermelho.

6.1.2 Caracterização Espectroscópica de lpy

6.1.2.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis)

O espectro UV-vis, conforme ilustra a Figura 20, apresenta bandas entre 200 e 300 nm, além de um ombro na região de 334 nm. Para cada uma das bandas foram determinados os valores de absorvidades molares do ligante, em cada um dos comprimentos de onda correspondente aos máximos de absorvância. Esses valores estão indicados na Tabela 4.

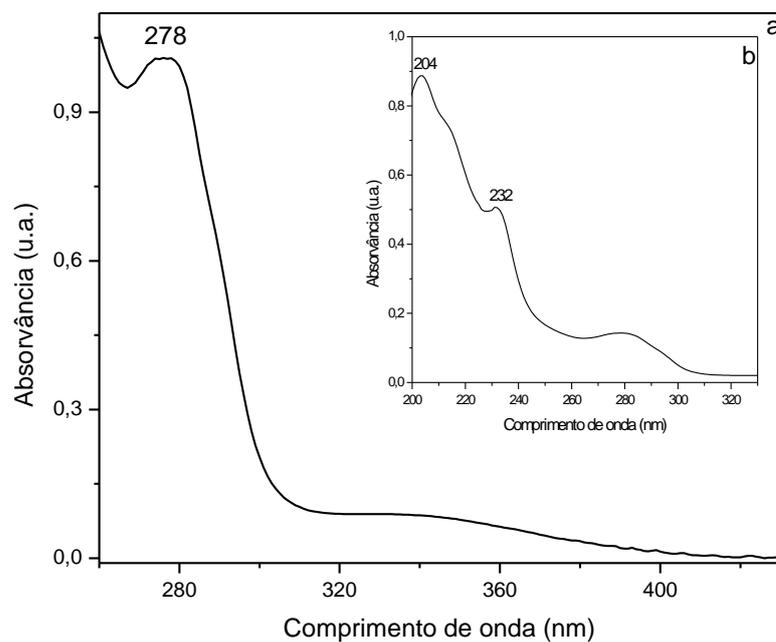


Figura 20. Espectro eletrônico do ligante Ipy em acetonitrila. C = (a) $3,84 \cdot 10^{-5}$ e (b) $7,68 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 4. Absortividades molares (ϵ), em cada comprimento de onda (λ), de Ipy.

| λ (nm) | ϵ ($\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) | $\log \epsilon$ |
|----------------|--|-----------------|
| 204 | $1,15 \cdot 10^5$ | 5,06 |
| 232 | $6,58 \cdot 10^4$ | 4,81 |
| 278 | $1,49 \cdot 10^4$ | 4,17 |
| 334 | $1,53 \cdot 10^3$ | 3,18 |

6.1.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho

No espectro de infravermelho (Figura 21) de Ipy há sinais característicos dos grupos constituintes que o mesmo contém, como expresso na Tabela 5.

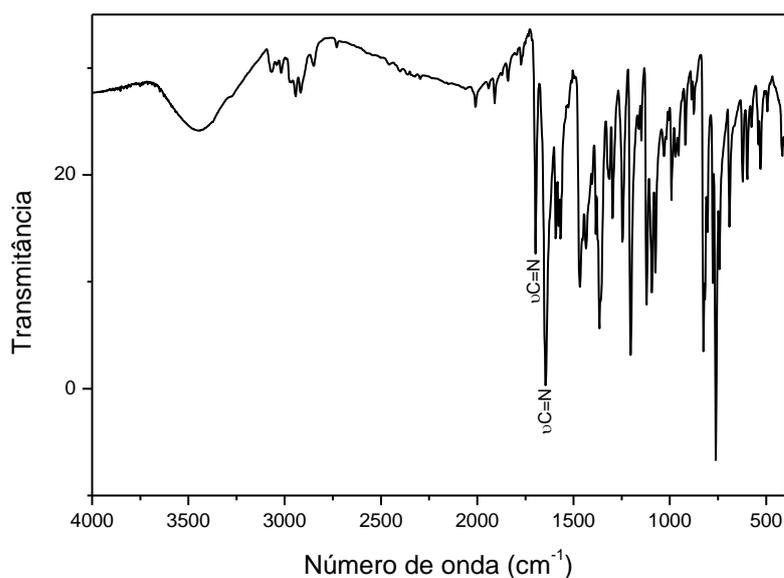


Figura 21. Espectro, na região do infravermelho, do ligante lpy, em pastilhas de brometo de potássio.

Tabela 5. Números de onda associados aos grupos componentes do ligante lpy.

| Modo vibracional dos grupos constituintes | Número de onda (cm ⁻¹) |
|---|------------------------------------|
| δC-H (benzeno 1,2,3-trissubstituído) | 759 |
| νC-H (grupo alquil) | 1359; 2800-3000 |
| νC=C (anel aromático) | 1466;1565;1595 |
| νC=N (anel aromático) | 1646;1698 |

Os dados da Tabela 5 indicam que, no espectro de lpy, há sinais característicos dos grupos constituintes do mesmo, a exemplo do sinal correlato à ligação C-H em anel benzênico 1,2,3-trissubstituído. Além disso, no espectro (Figura 21) há dois sinais entre 1600 e 1700 cm⁻¹, os quais, com base na literatura (DAYAN e ÇETINKAYA, 2007) estão associados à frequência de estiramento da ligação C=N.

De acordo com ÇETINKAYA e col., 1999, no complexo [RuCl₂(MeCN)(L)], em que L= 2,6-bis[1-(4-metoxifenilimino)etil]piridina, a ligação C=N de grupo imino (1,313 Å) é mais curta que a ligação C=N do grupo piridil (1,376 Å). De modo análogo, BRUIN e col., 2000, chegaram à mesma conclusão (Tabela 6) para a série de complexos [M(L)₂]ⁿ⁺ (em que M= Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Co⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ e L= 2,6-bis[1-(4-metoxifenilimino)etil]piridina. Sendo assim, ligações C=N do grupo imino são

mais curtas e, portanto, mais fortes que as do grupo piridil. Portanto, pode-se atribuir o sinal com maior número de onda à ligação C=N no grupo imino.

Tabela 6. Comprimentos das ligações C=N em alguns complexos de ferro e cobalto.

| | [Fe(L) ₂] ²⁺ | [Co(L) ₂] ²⁺ | [Co(L) ₂] ⁺ |
|-----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Comprimento | 1,311 (imino) | 1,289 (imino) | 1,307 (imino) |
| de ligação (Å) | 1,355 (piridil) | 1,347 (piridil) | 1,348 (piridil) |

6.1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

No intuito de respaldar a proposta de formulação do ligante, espectros de ressonância magnética nuclear de ¹³C e ¹H foram registrados, os quais são expressos nas Figuras 22, 24 e 25.

A partir da Figura 22 foram obtidos valores de deslocamento químico, os quais estão coerentes com os dados da literatura (ÇETINKAYA e col., 1999), como mostra a Tabela 7.

Tabela 7. Deslocamento químico do carbono nos espectros RMN do ligante lpy (Figura 22) sintetizado neste trabalho e daquele relatado por ÇETINKAYA e col., 1999.

| Sinais | Deslocamento Químico (ppm) ¹³ C | |
|--------|--|------------|
| | Experimental | Literatura |
| d | 167,6 | 167,2 |
| e | 155,5 | 155,2 |
| f | 149,1 | 148,8 |
| b | 137,2 | 136,9 |
| g | 128,3 | 127,9 |
| a | 125,8 | 125,4 |
| i | 123,4 | 123,2 |
| j | 122,7 | 122,3 |
| c | 18,3 | 18,0 |
| h | 16,8 | 16,5 |

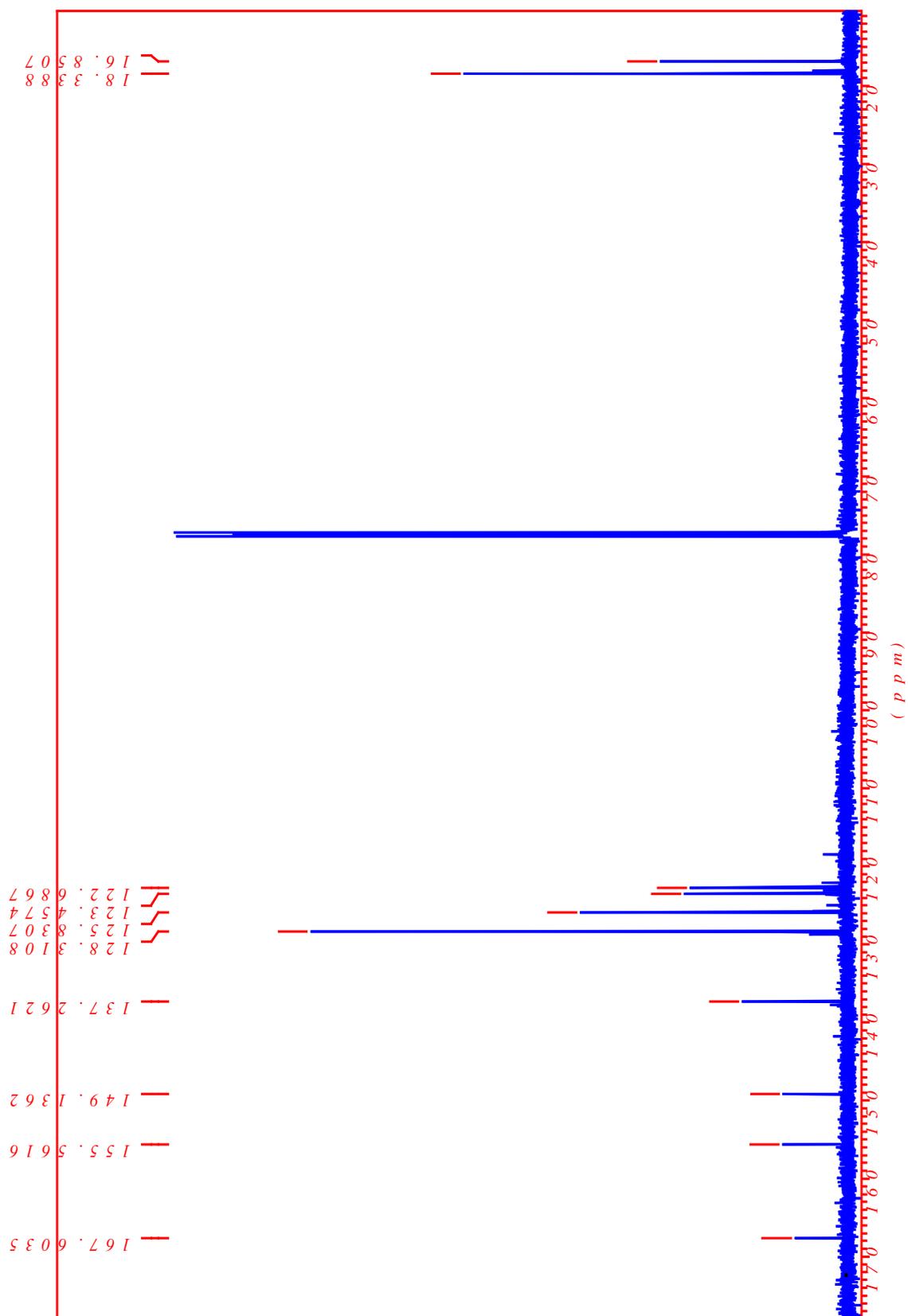


Figura 22. Espectro de RMN de ^{13}C para o ligante lpy.

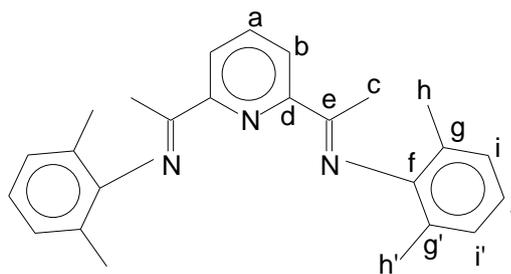


Figura 23. Estrutura do ligante 2,6-bis[1-(2,6dimetilfenilimino)etil]piridina (lpy).

Ao avaliar a Figura 23, nota-se que a molécula em questão é simétrica em relação ao eixo que contém C_a e o N da piridina, ou seja, a densidade eletrônica dos átomos que estão à direita do referido eixo é a mesma dos átomos análogos que estão à esquerda do plano. Além disso, como o eixo que contém os átomos C_f e C_j é um eixo de simetria, existem átomos de carbono análogos a C_g , C_h e C_i ($C_{g'}$, $C_{h'}$ e $C_{i'}$, respectivamente). De posse dessas informações, como no espectro de ^{13}C do ligante lpy (Figura 22) há dez sinais, e avaliando a Figura 23, há dez átomos de carbono com densidades eletrônicas distintas, a atribuição de cada sinal foi feita comparando-se com dados da literatura e considerando-se a natureza química dos átomos e/ou grupos de átomos que compõe lpy. Sendo assim, uma vez que nitrogênio é mais eletronegativo que carbono, a nuvem eletrônica sobre os átomos de carbono do grupo piridil é menor do que dos átomos de carbono análogos do grupo fenil. Logo, o deslocamento químico (δ) de C_b é maior que o de C_g e o de C_a é maior do que o de C_i ($\delta C_b > \delta C_g$ e $\delta C_a > \delta C_i$).

Posto que C_d , além de compor o anel piridínico, está ligado a C_e (carbono do grupo imino), a nuvem eletrônica sobre este é menor que a do C_f , o qual compõe o anel benzênico e está ligado ao N do grupo imino. Logo, $\delta C_d > \delta C_f$. Quanto ao C_e , como este está ligado ao grupo metila, o qual é doador de densidade eletrônica, a nuvem sobre este átomo de carbono é maior que aquela sobre C_d . Portanto, $\delta C_d > \delta C_e$. No entanto, $\delta C_e > \delta C_f$, pois C_e está ligado ao nitrogênio e ao carbono do grupo piridil. Assim, $\delta C_d > \delta C_e > \delta C_f$.

Além disso, levando-se em conta a proximidade entre os átomos de carbono e nitrogênio, pode-se afirmar que: i) $\delta C_f > \delta C_g$ ii) $\delta C_f > \delta C_b$; iii) $\delta C_b > \delta C_a$; iv) $\delta C_g > \delta C_a$ v) $\delta C_i > \delta C_j$. Com base nas sequencias de deslocamento químico acima relatadas e sabendo-se que átomos de carbono que compõe metilas (C_c e C_h) são

mais blindados que os dos outros grupos presentes no ligante lpy, pôde-se propor a atribuição exposta na Tabela 7.

Esta atribuição também é respaldada na comparação de deslocamento químico de ^{13}C em alguns compostos com aqueles obtidos para lpy. O C-1 da piridina, por exemplo, apresenta deslocamento químico igual a 150,2 ppm (SILVERTEIN e WEBSTER, 2000), menor que aquele apresentado para lpy (167,6 ppm). Este fato está coerente com a natureza retiradora de elétrons dos grupos substituintes presente em lpy.

A mesma tendência é notada para $\delta(\text{C-2})$ da piridina (123,9 ppm) (SILVERTEIN e WEBSTER, 2000), menor que para lpy (137,2 ppm). Além disso, comparando-se $\delta(\text{C-1})$ da anilina (147,7 ppm) (SILVERTEIN e WEBSTER, 2000) com $\delta(\text{C}_f)$ de lpy (149,1 ppm), verifica-se que os valores são próximos o que fundamenta a atribuição. Quanto a C_c e C_e , os deslocamentos químicos para os mesmos em lpy são 18,3 e 155,5 ppm, respectivamente. Deste modo, quando comparado aos dos átomos de carbono do grupo acetil do acetilbenzeno, cujos deslocamentos químicos são 26,3 e 197,6 ppm, respectivamente, os valores estão coerentes com o fato de o átomo de oxigênio ser mais eletronegativo que o de nitrogênio. Portanto, estas informações respaldam a atribuição feita.

Quanto aos espectros de ^1H , nos mesmos (Figuras 24 e 25), além de haver os sinais e os respectivos valores, há a quantidade de átomos equivalentes a cada sinal, obtidos após ser feita integração do sinal.

Ao avaliar os dados obtidos a partir das Figuras 24 e 25 e correlacioná-los com a Figura 22, pode-se atribuir cada um dos sinais, como expresso na Tabela 8. Além disso, os dados da Tabela 8 ilustram que os valores de deslocamento químico de ^1H para o ligante sintetizado está coerente aqueles relatados na literatura.

Considerando-se que o ligante possui um plano de simetria, o qual contém o eixo de simetria anteriormente discutido, e as equivalências entre os átomos H_h e H_h' , e entre H_i e H_i' , pode-se afirmar que há doze átomos com a densidade eletrônica equivalente a H_h e quatro equivalente a H_i . Esta previsão, feita a partir da análise estrutural do ligante (Figura 23) está coerente com os resultados obtidos via integração.

Além disso, de modo análogo aos átomos de carbono da metila, os átomos de hidrogênio desta são os mais blindados nesta espécie. Assim sendo, $\delta(\text{H}_h)$ são os menores, como ilustrado a seguir. Quanto aos H_i , é importante notar que o

deslocamento do mesmo é menor que o de H_a e H_b e maior que o de H_j (Tabela 8). Esta atribuição está coerente, não somente com aquela feita para os átomos de carbono (Tabela 7) ligados a estes átomos de hidrogênio, como também com a quantidade destes átomos em Ipy prevista pela integração. Portanto, por ressonância magnética nuclear, foi possível caracterizar o ligante Ipy, ressaltando que a estrutura do mesmo é a expressa na Figura 23 e tendo indícios de pureza do mesmo.

Tabela 8. Deslocamento químico do hidrogênio nos espectros RMN do ligante Ipy (Figura 25).

| | A | b | c | h | h' | l | i' | J |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\delta(\text{ppm})^{*,*1}$ | 7.92t | 8.51d | 2.27s | 2.08s | 2.08s | 7.10d | 7.10d | 6.97t |
| $\delta(\text{ppm})^{*1}$ | 7.91t | 8.47d | 2.23s | 2.04s | 2.04s | 7.07d | 7.07d | 6.94t |
| Numero de H | 1 | 2 | 6 | 6 | 6 | 2 | 2 | 2 |

* Dados da literatura: ÇETINKAYA e col., 1999.

*¹ em CDCl₃; (d) = dubleto, (t) = tripleto, (s) = singleto

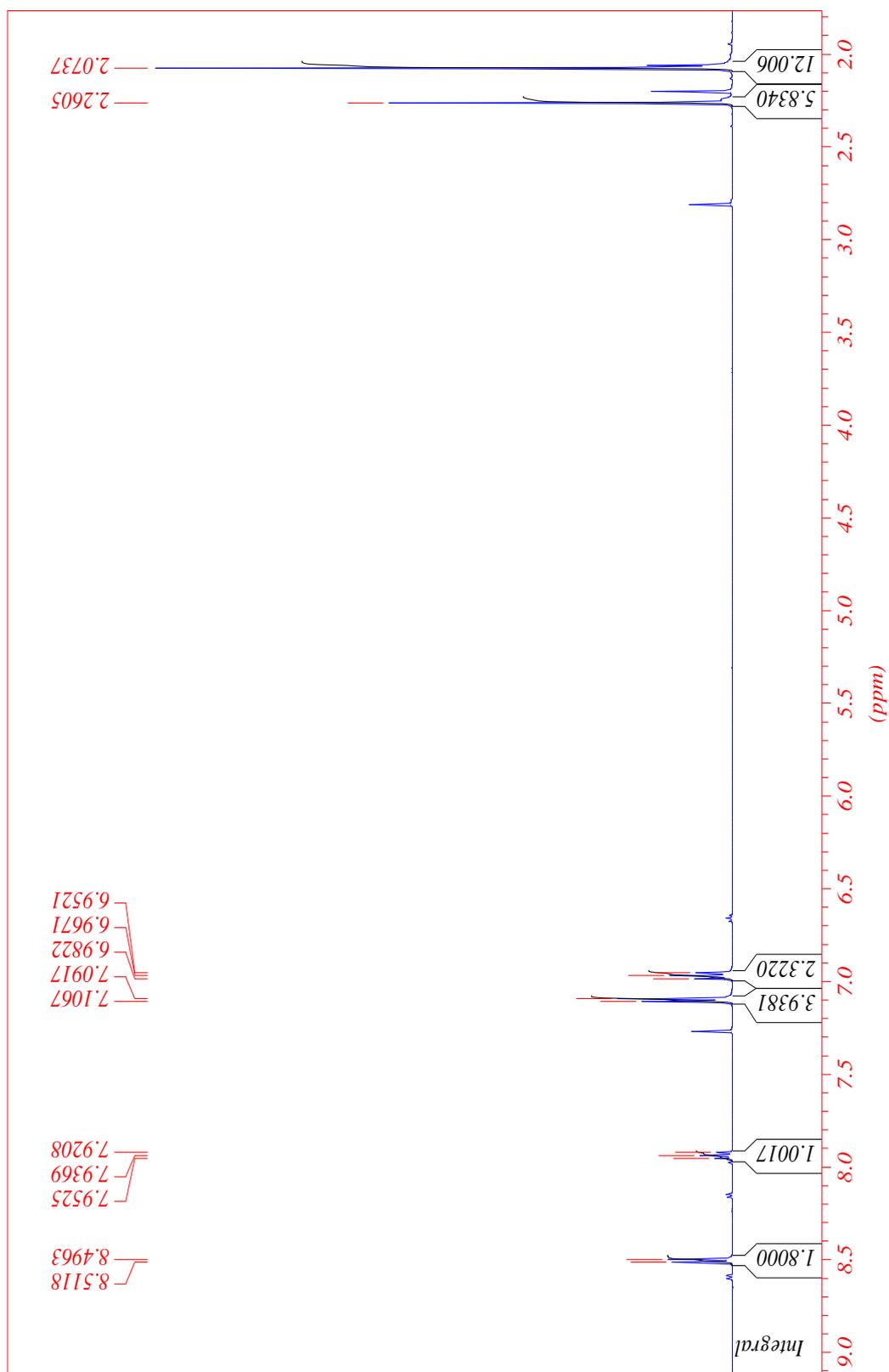


Figura 24. Espectro de RMN de ^1H para o ligante lpy.

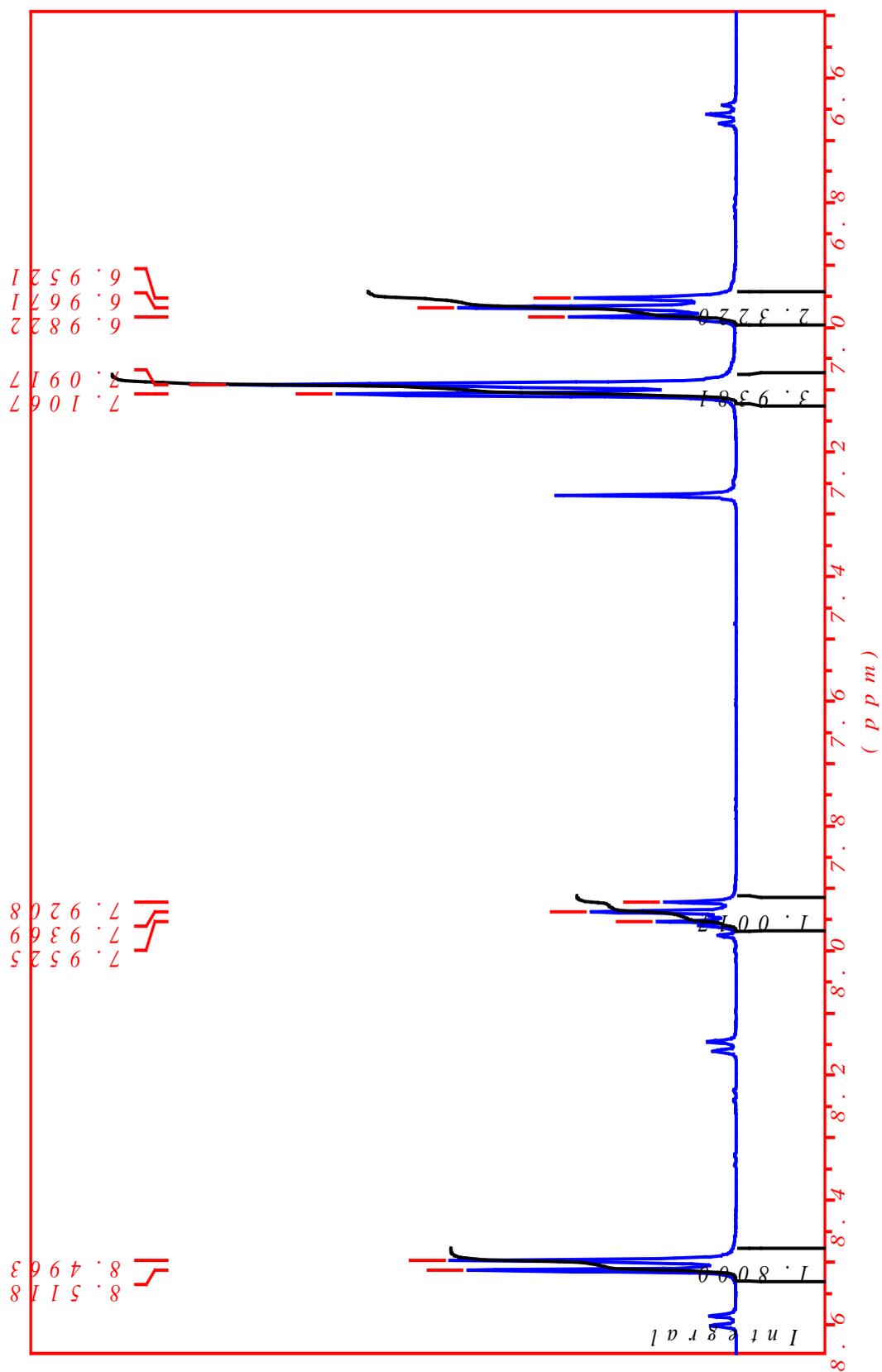


Figura 25. Espectro de RMN de ^1H para o ligante lpy.

6.1.3 Caracterização eletroquímica do ligante Ipy

As Figuras 26 e 27 ilustram as curvas de corrente em função do potencial aplicado sobre a solução do ligante Ipy.

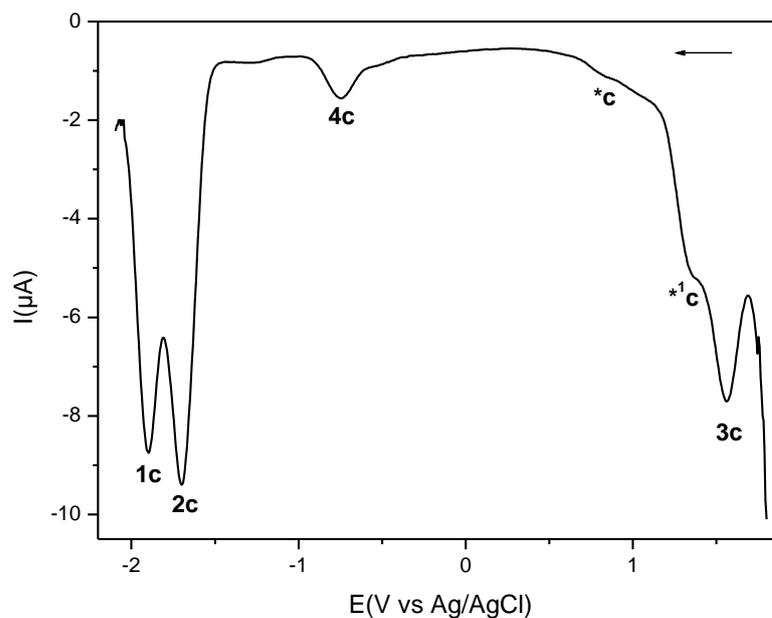


Figura 26. VPD com varredura catódica do ligante Ipy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $C = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

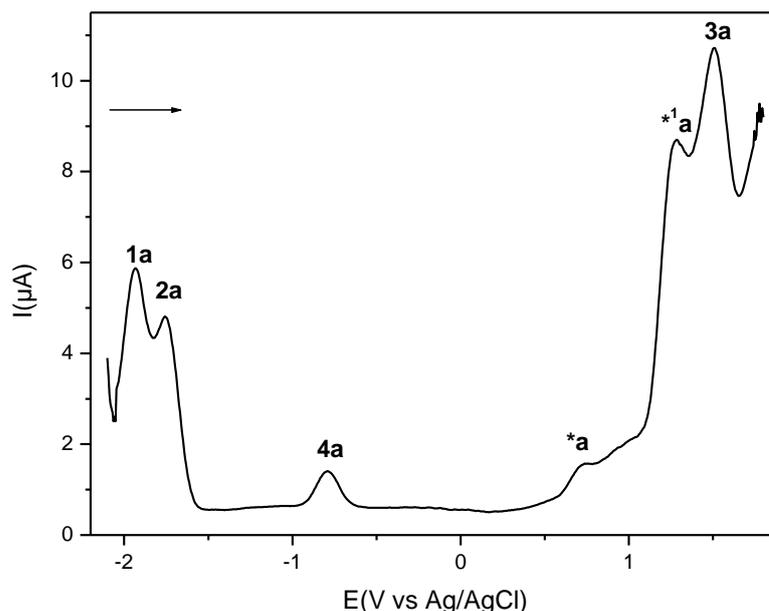
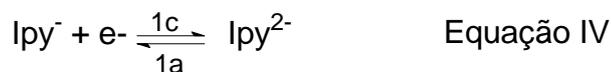
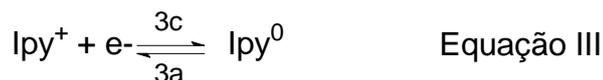


Figura 27. VPD com varredura anódica do ligante lpy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $C = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Ao analisar as Figuras 26 e 27, nota-se que todos sinais catódicos possuem anódicos correspondentes. O destaque de sinais catódicos e anódicos indica que, na faixa de potencial avaliada, o ligante lpy está envolvido tanto em processos de redução quanto de oxidação, tal como havia relatado BRUIN e col., 2000. Uma vez que, ao iniciar a varredura catódica (de potenciais maiores para menores), o potencial inicialmente aplicado é suficiente para promover todas as oxidações que ocorrem em potenciais menores (Figura 26), o sinal 3c foi atribuído à redução do ligante oxidado (Equação III). Analogamente, 3a corresponde à oxidação do ligante lpy.

No caso da varredura anódica (de potenciais menores para maiores), o potencial inicialmente aplicado é suficiente para promover todas as reduções que ocorrem em potenciais maiores (Figura 27). Sendo assim, os sinais 1a e 2a foram atribuídos às oxidações dos ligantes reduzidos (lpy^{2-} e lpy^- , respectivamente), como ilustrado nas Equações IV e V. Na Tabela 9 são encontrados os valores de potencial associados aos processos ilustrados no Esquema III.



Esquema III. Processos redox envolvendo o ligante Ipy.

Tabela 9. Potenciais redox associados dos processos centrados no ligante Ipy.

| Sinais | E_{pa} (V vs Ag/AgCl) |
|------------------|-------------------------|
| 1a | -1,94 |
| 2a | -1,76 |
| 3a | +1,51 |
| 4a | -0,75 |
| *a | +0,73 |
| * ¹ a | +1,28 |

Verifica-se ainda nos VPD de Ipy que há sinais em torno de -0,75 (4a), +0,73 (*a) e +1,28 V(*¹a), os quais podem estar associados aos processos redox expressos no Esquema III, porém em sítios redox diferentes. Esta afirmação pode ser feita porque, ao avaliar a estrutura do ligante Ipy (Figura 23), verifica-se que o referido ligante apresenta uma estrutura complexa, na qual há vários grupos passíveis a estar envolvidos em processos redox. A Tabela 9 também ilustra os valores de potencial associados a estes sinais.

Posto que BRUIN e col., 2000, já haviam relatado sobre a estabilização de Ipy^- , por ressonância, e sobre o comportamento eletroquímico do mesmo em alguns complexos, efetuou-se, usando-se rede de platina, eletrólise a potencial controlado (+1,65 V), com carga correspondente a um elétron, através da qual se verificou que não houve alteração do perfil do voltamograma.

No intuito de avaliar a dependência dos sinais em potenciais positivos em relação àqueles em potenciais menores, limitou-se a faixa de varredura de potencial para -0,25 a 1,8 V vs Ag/AgCl (Figuras 28 e 29). Assim, notou-se que não houve alterações significativas nos perfis dos voltamogramas. Logo, os sinais em

potenciais maiores que $-0,25$ V vs Ag/AgCl não dependem daqueles em potenciais menores que este potencial.

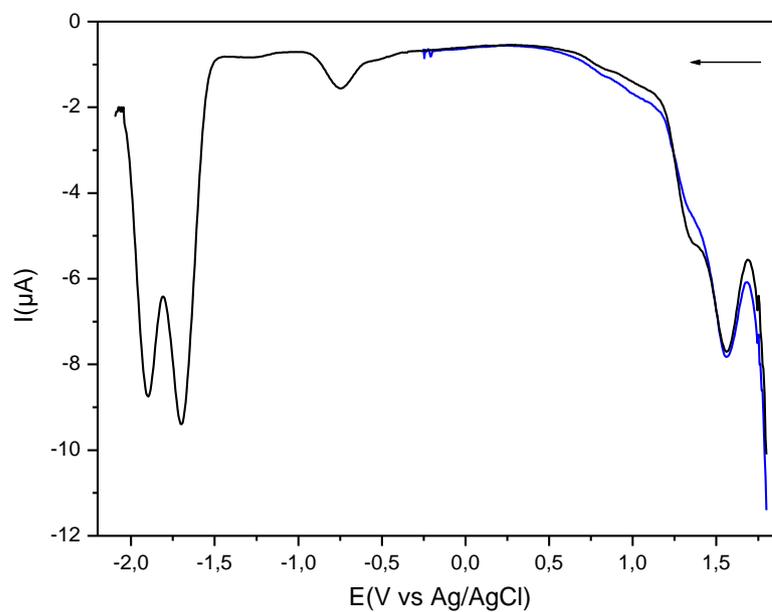


Figura 28. VPD com varredura catódica de Ipy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1$ mol L⁻¹) como eletrólito suporte, registrados em diferentes faixas de varredura.

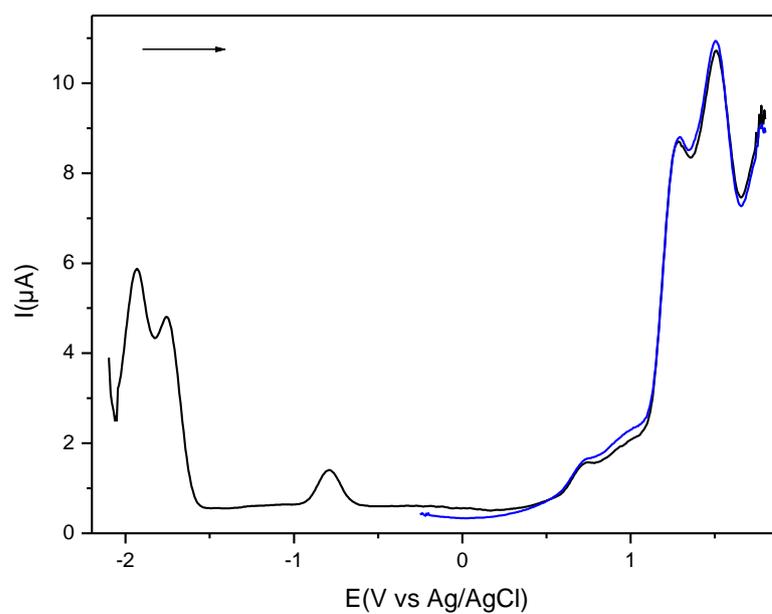


Figura 29. VPD com varredura anódica de Ipy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1$ mol L⁻¹) como eletrólito suporte, registrados em diferentes faixas de varredura.

Em contrapartida, realizando-se a eletrólise a $-2,1$ V com carga correspondente a um elétron, a solução, inicialmente amarela, tornou-se laranja e houve mudança também no perfil do voltamograma, conforme indicam as Figuras 30 e 31.

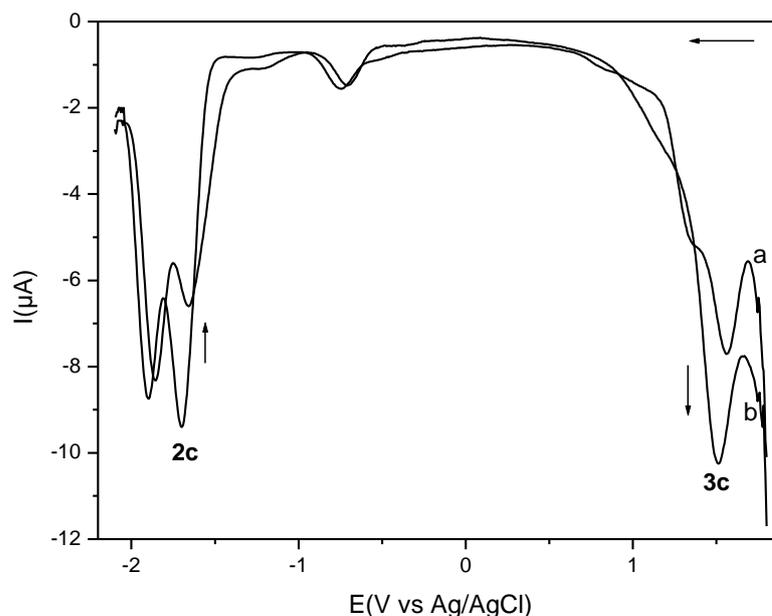


Figura 30. VPD com varredura catódica do ligante Ipy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. Antes (a) e após (b) de aplicar potencial em $-2,1$ V.

No caso dos voltamogramas de varredura catódica (Figura 30), verifica-se que o sinal 2c (Equação V) decresce de intensidade e 3c (Equação III) aumenta após aplicação de potencial em $-2,1$ V. Isto se deve ao fato de que, como a amostra é reduzida na solução após aplicação de potencial, ao iniciar a varredura catódica, a amostra na superfície do eletrodo é oxidada, de modo a aumentar a quantidade de Ipy^+ na superfície do eletrodo, o que contribui para o sinal 3c aumentar de intensidade. Como o potencial aplicado foi suficiente para reduzir a amostra, a quantidade de Ipy^0 a ser reduzido diminui, o que está coerente com o decréscimo de intensidade de 2c.

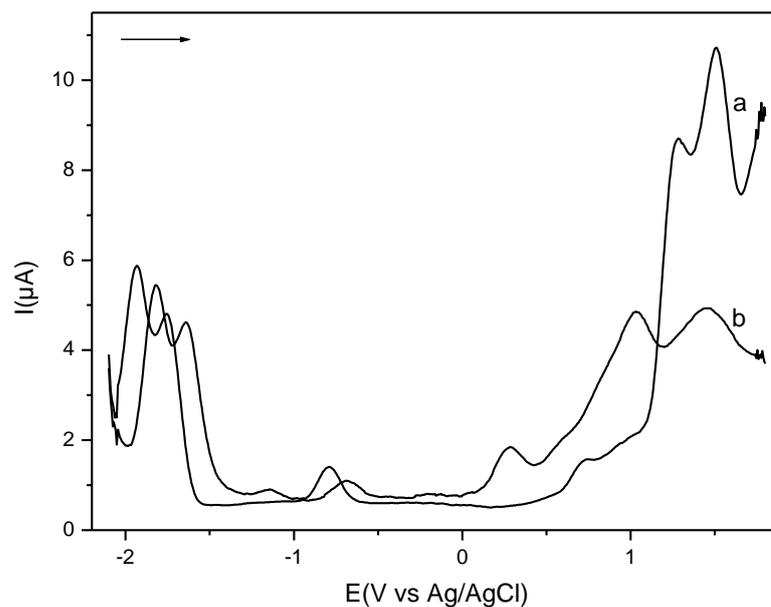


Figura 31. VPD com varredura anódica do ligante Ipy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. Antes (a) e após (b) de aplicar potencial em $-2,1\text{V}$.

No caso dos voltamogramas de varredura anódica (Figura 31), nota-se que o perfil do voltamograma é alterado, após eletrólise. Isto indica que o potencial, no tempo e carga em que foi aplicado, é suficiente para promover a redução do ligante em questão. Uma vez que, quando é feita a varredura anódica (Figura 31), há mais sinais do que quando se faz a catódica (Figura 30), pode-se inferir que o maior número de sinais está relacionados com processos envolvendo outras formas reduzidas de Ipy, visto que Ipy apresenta vários sítios redox e Ipy⁻ é estabilizado por ressonância, como relata BRUIN e col., 2000.

6.2 Complexos

6.2.1 Mononucleares Coordenativamente Insaturados

6.2.1.1 Síntese

Após adição de cloreto de ferro(II) tetrahidratado em n-butanol, formou-se uma solução amarelo claro. A essa solução foi adicionado lpy, um sólido amarelo, e imediatamente se formou um sólido azul, o que indica que houve alteração na esfera de coordenação do centro metálico. Esta indicação é sustentada na atuação de heterocíclicos aromáticos nitrogenados, a exemplo de lpy, como σ -doadores mais fortes que a água, a qual compunha a esfera de coordenação do Fe(II) na matéria-prima, e como π -receptores de densidade eletrônica frente a ácidos moles, como o Fe(II). Sendo assim, a ligação formada entre lpy e o referido centro metálico é mais forte que aquela entre este e as moléculas de água, o que contribui para que o composto desejado, $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$, seja formado.

Ao se adicionar cloreto de cobalto(II) hexahidratado, um sólido violeta, a tetrahidrofurano, há formação imediata de uma solução azul. De modo análogo à formação do complexo de ferro(II), a mudança de coloração indica que há alteração na esfera de coordenação do Co(II). Como tetrahidrofurano pode atuar como base de Lewis, infere-se que as moléculas componentes do solvente se coordenam ao referido centro metálico. Após adição de lpy à solução formada, formou-se, de imediato, um sólido verde. Isso indica formação de um novo complexo, uma vez que lpy frente a Co(II) também atua como receptor- π de densidade eletrônica, o que contribui para que a ligação formada entre lpy e o centro metálico seja forte e, portanto, favorece a formação do complexo desejado, $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$. Além do que, a formação desses complexos é também favorecida entropicamente, pois lpy atua como ligante tridentado frente a Fe(II) e a Co(II), e cineticamente, pois água, butanol e tetrahidrofurano são considerados ligantes lábeis, quando coordenados a centros metálicos como Fe(II) e Co(II).

6.2.1.2 Caracterização Espectroscópica

No intuito de obter evidências de que lpy compunha a esfera de coordenação do Fe(II) e do Co(II), espectros dos complexos, na região UV-vis, foram registrados,

como ilustra a Figura 32, e comparados com o espectro UV-vis do ligante lpy (Figura 20).

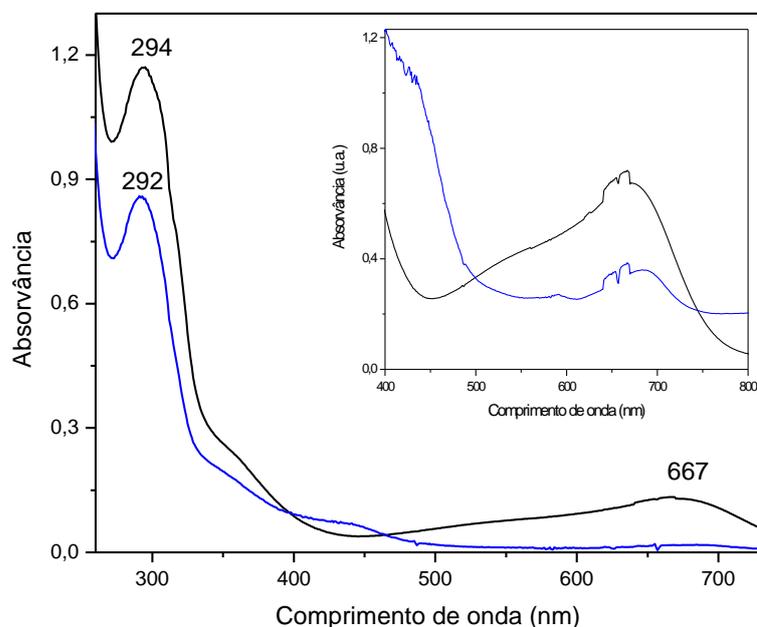


Figura 32. Espectros eletrônicos dos complexos $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 8,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 9,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila.

No espectro eletrônico de lpy (Figura 20), há bandas em 280 e 350 nm, as quais são atribuídas à transição interna do ligante (IL) lpy. Baseando-se nisto, as bandas em 292 e 294 nm, presentes nos espectros, ilustrados na Figura 32, são, do mesmo modo, atribuídas. Sendo assim, a presença dessas bandas e de outra menos intensa em torno de 350 nm nos espectros dos complexos em questão indica que o referido ligante compõe a esfera de coordenação dos centros metálicos análogos.

Além disto, o deslocamento das bandas IL nos espectros dos complexos em relação às mesmas no ligante indica que estas bandas podem ter contribuição de outra transição, sendo esta, por exemplo, d-d. Isto porque a atuação de lpy como π -receptor contribui para que os orbitais π^* do complexo estejam em nível de energia maior que o do ligante. Deste modo, seria esperado que a energia associada à transição IL fosse maior no caso dos complexos e, portanto o comprimento de onda

correlato fosse menor, o que não está coerente com o fato, conforme evidenciado ao avaliar as Figuras 20 e 32.

No que tange à Figura 32, verifica-se que há também bandas entre 400 e 500 nm (complexo de Co(II)) e acima de 650 nm (complexo de Fe(II)), as quais são atribuídas à transferência de carga metal-ligante (TCML). Estes dados também estão em conformidade com a natureza π -doadora desses centros metálicos, posto que, como Co(II) e Fe(II) apresentam configurações eletrônicas $[\text{Ar}]3d^7$ e $[\text{Ar}]3d^6$, respectivamente, ou seja, Co(II) possui maior nuvem eletrônica que Fe(II), ao aceitar par de elétrons de lpy, Co(II) retrodoa mais densidade eletrônica para o mesmo. Deste modo, a ligação Co-N é mais forte que Fe-N. Assim, os orbitais moleculares ligante possuem energia mais baixa e os antiligantes, mais alta, no caso em que $M = \text{Co(II)}$. Portanto, a energia associada à banda TCML é maior neste caso, o que, por estar em conformidade com o fato, também fundamenta a proposta de obtenção do complexo almejado. As bandas TCML também estão destacadas na Figura 32.

Baseando-se na Figura 32, de modo análogo à caracterização dos ligantes, determinaram-se as absorvidades molares dos complexos, em cada um dos comprimentos de onda correspondente aos máximos de absorvância. A Tabela 10 indica os valores de absorvidades molares dos complexos.

Tabela 10. Absorvidades molares dos complexos $[\text{MCl}_2(\text{lpy})]$, em cada um dos comprimentos de onda correspondente aos máximos de absorvância.

| Composto | Comprimento de onda (nm) | Absorvidade molar ($\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) | $\log \epsilon$ |
|---------------------------|--------------------------|---|-----------------|
| [FeCl ₂ (lpy)] | 294 | $4,96 \cdot 10^3$ | 3,70 |
| | 355 | $2,47 \cdot 10^3$ | 3,39 |
| | 667 | $9,26 \cdot 10^2$ | 2,97 |
| [CoCl ₂ (lpy)] | 292 | $6,28 \cdot 10^3$ | 3,80 |
| | 348 | $1,63 \cdot 10^4$ | 4,21 |
| | 440 | 683,36 | 2,83 |
| | 665 | 256,48 | 2,41 |

Além da espectroscopia na região UV-vis, o ligante e os complexos foram caracterizados via espectroscopia na região do infravermelho, cujos dados obtidos estão expressos nas Figuras 33 e 34.

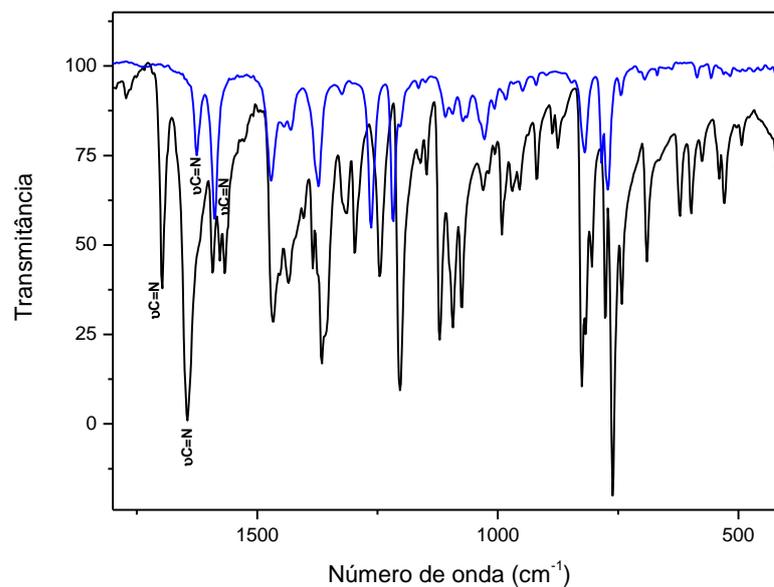


Figura 33. Espectros, na região do infravermelho, de lpy e do complexo [FeCl₂(lpy)].

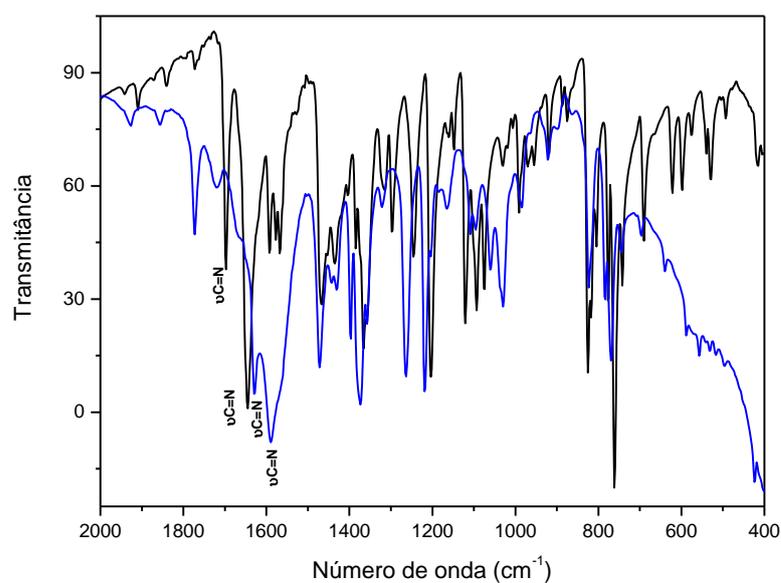


Figura 34. Espectros, na região do infravermelho, de lpy e do complexo [CoCl₂(lpy)].

Similarmente ao espectro do ligante, sinais característicos das ligações C=N também se apresentam nos espectros dos complexos $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ e $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ (Figuras 33 e 34, respectivamente). Isto sustenta a hipótese de que lpy compõe a esfera de coordenação do Fe(II) e do Co(II). Os valores de número de onda estão indicados na Tabela 11.

Tabela 11. Números de onda associados à frequência de estiramento da ligação C=N em lpy e nos complexos $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ e $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$.

| | lpy | $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ | $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ |
|--|------------|---|---|
| Numeros de onda (cm^{-1}) | 1698;1646 | 1622; 1588 | 1623;1589 |

Como explicado na introdução, o número de onda é diretamente proporcional à frequência de estiramento e, em alguns casos, à força da ligação. Sendo assim, de acordo com os dados da Tabela 11, as ligações C=N são mais fracas nos complexos que no ligante. Este fato é explicado considerando-se a natureza π -receptora de lpy e está em conformidade com os dados discutidos anteriormente. Portanto, os resultados obtidos corroboram para que a formulação dos complexos seja a proposta.

6.2.1.3 Caracterização e Reatividade Eletroquímicas

6.2.1.3.1 $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$

De modo análogo ao estudo espectroscópico, a caracterização eletroquímica foi realizada e interpretada com foco na comparação entre o comportamento do ligante e dos respectivos complexos, como ilustram as Figuras 35 e 36.

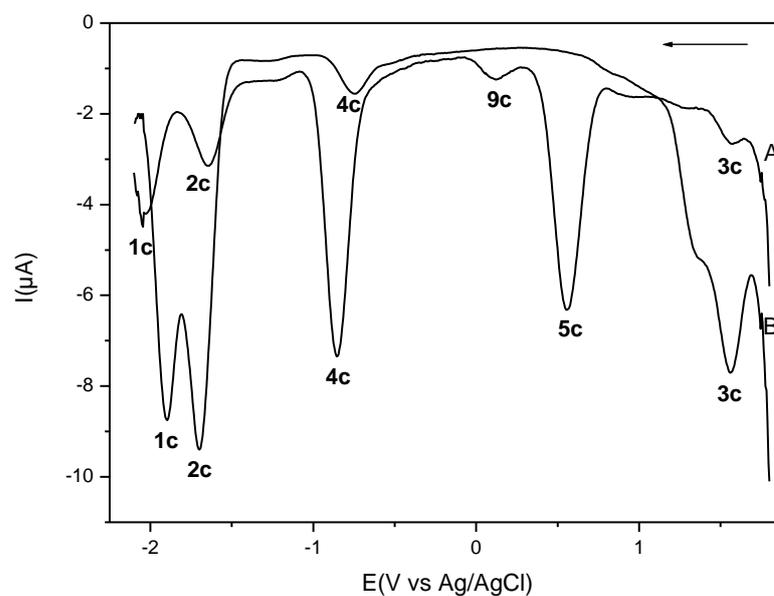


Figura 35. VPD com varredura catódica do ligante lpy ($C = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva A) e do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 2,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva B) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

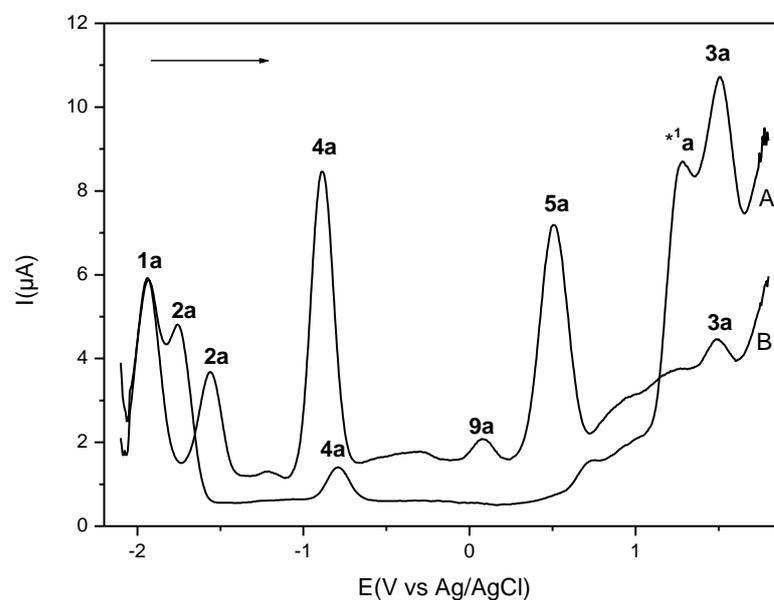


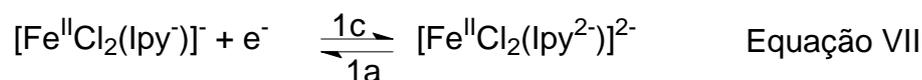
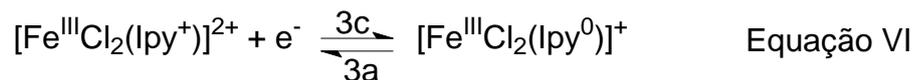
Figura 36. VPD com varredura anódica do ligante lpy ($C = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva A) e do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 2,52 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva B) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Analisando-se as Figuras 35 e 36, é notável que, nos VPD do complexo, há que não e destacam nos VPD do ligante lpy e há aqueles cujos potenciais são próximos daqueles correspondentes aos sinais do ligante (1a/c, 2a/c e 3a/c). Isto significa que o ligante coordenado, de modo análogo à situação em que não está coordenado (Esquema III), está envolvido tanto em processos de redução quanto de oxidação e que nos VPD do complexo há sinais (1a/c a 4a/c) que não são característicos de lpy.

Uma vez que os supracitados picos correspondem a potenciais distintos no ligante e no complexo, constata-se que o comportamento eletroquímico de lpy é influenciado pelo centro metálico. Isto significa que este altera a densidade eletrônica ao redor de lpy. Além disso, via voltametria, pode-se inferir que lpy compõe a esfera de coordenação do centro metálico.

Baseando-se em BRUIN e col., 2000, e no fato de que, iniciando-se a varredura catódica, o potencial aplicado é suficiente para promover oxidações que ocorrem em potenciais menores, atribui-se o sinal 3c à redução do ligante oxidado ($lpy^{+/0}$). Na Figura 35 há mais dois sinais em potencial negativo (1c e 2c). Baseando-se em complexos análogos estudados por BRUIN e col., 2000, nos quais sinais em potencial negativo estão associados à redução do ligante neutro, 1c e 2c podem ser atribuídos a $lpy^{-/2-}$ e $lpy^{0/-}$, respectivamente.

A atribuição acima relatada também é respaldada no fato de que, ao iniciar a varredura anódica, o potencial aplicado é suficiente para promover reduções que ocorrem em potenciais maiores que aquele em que se inicia a varredura. Assim, lpy^{-} e lpy^{2-} são formados na superfície do eletrodo e nos respectivos potenciais são oxidados. Deste modo, os sinais 1a e 2a são atribuídos a oxidações do ligante reduzido ($lpy^{2-/}$ e $lpy^{-/0}$). Analogamente, 3a é associado a $lpy^{0/+}$. Os processos centrados no ligante e os potenciais análogos estão expressos no Esquema IV e na Tabela 12, respectivamente.



Esquema IV. Processos redox envolvendo o ligante lpy no complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$.

Avaliando-se a Equação VI, nota-se que $\text{lpy}^{+/0}$ ocorre num complexo de Fe(III). Isto porque, ao iniciar a varredura catódica, além de o potencial aplicado ser suficiente para oxidar o centro metálico e o ligante, o potencial de redução deste (+1,54 V; 3c) é maior do que o daquele (+0,53 V; 5a). Sendo assim, ao ligante ser reduzido, o centro metálico ainda está oxidado.

Tabela 12. Potenciais de pico catódico associados a lpy livre e coordenado a Fe(II).

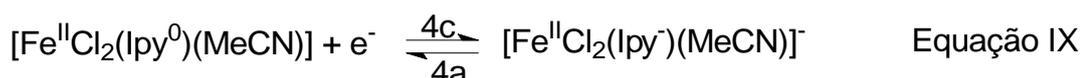
| Sinal | E_{pc} (V vs Ag/AgCl) | |
|-------|-------------------------|--------------------------------------|
| | lpy | lpy em $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ |
| 1c | -1,92 | -1,97 |
| 2c | -1,72 | -1,61 |
| 3c | +1,54 | +1,54 |

De acordo com os dados da Tabela 12, a redução do ligante lpy^0 (2c) ocorre em potencial mais negativo que a redução do ligante em $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$. Logo, este processo é mais fácil de ocorrer que aquele. Como, ao lpy doar par de elétrons para o Fe(II), a densidade eletrônica em torno do ligante diminui, isto contribui para que o mesmo, quando coordenado, aceite densidade eletrônica mais facilmente que quando livre. Sendo assim, infere-se que a capacidade σ -doadora do ligante possui efeito significativo para explicar a diferença entre os potenciais de redução de lpy^0 livre e coordenado.

Inversamente, como o potencial de redução de lpy^- não-coordenado (1c) é menos negativo que o do mesmo coordenado, a redução do ligante coordenado é mais difícil de ocorrer. Isso porque lpy^- atua como receptor- π frente ao Fe(II), de maneira que a nuvem eletrônica sobre o ligante é maior, no caso em que ele está

coordenado. Portanto, a capacidade π -receptora do ligante possui efeito significativo para explicar a diferença entre os potenciais de redução de Ipy^- livre e coordenado.

Como as medidas foram feitas em acetonitrila, um possível ligante frente a Fe(II), e o complexo $[\text{FeCl}_2(\text{Ipy})]$ é coordenativamente insaturado, investigou-se se os processos redox ocorrem no complexo inicial ou naquele contendo MeCN. De acordo com TOMA e CHAVEZ-GIL, 1997 e SOUZA e col., 2008, nos voltamogramas de complexos coordenativamente insaturados de Fe(II), contendo MeCN e um ligante imino coordenados, há, em torno de -0,8 V, um sinal, o qual é atribuído à redução do ligante imino. Uma vez que no VPD do ligante há um sinal em torno de -0,75 V (4c) e no VPD do complexo de Fe(II) em estudo há um sinal em potencial próximo (-0,84 V), este sinal pode ser atribuído ao processo ilustrado na Equação IX.

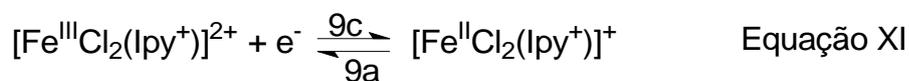
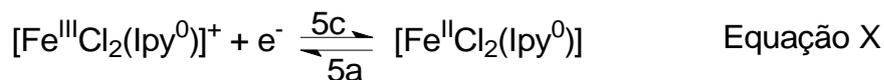


Como já foi citado, ao comparar os VPD do complexo com o do ligante (Figuras 35 e 36), verifica-se também que sinais existentes nos VPD do complexo não se apresentam no do ligante, a exemplo dos pares de pico 5a/c e 9a/c. Os valores de potencial associados a esses sinais estão expressos na Tabela 13.

Tabela 13. Potenciais de pico catódico associados a alguns processos redox associados ao complexo $[\text{FeCl}_2(\text{Ipy})]$.

| E_{pc} (V vs Ag/AgCl) | |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Sinal | Ipy em $[\text{FeCl}_2(\text{Ipy})]$ |
| 4c | -0,84 |
| 5c | +0,53 |
| 9c | +0,12 |

O sinal em potencial mais positivo (5c) pôde ser atribuído à redução do Fe(III) no complexo com Ipy^0 (Equação X) ao passo que aquele em potencial menos positivo (9c) pode ser atribuído ao mesmo processo no complexo análogo com Ipy^+ coordenado (Equação XI).



Baseando-se nas atribuições feitas para os sinais 4c e 5c, buscou-se verificar se há dependência entre os mesmos sinais. Nessa perspectiva, o comportamento eletroquímico de $[\text{FeCl}_2(\text{lpy}^0)]$ foi avaliado antes (Figura 37 em preto) e após diferentes tempos de aplicação de potencial de +0,65 V (suficiente para promover a oxidação de Fe(II)). Após 4 min de aplicação, verificou-se mudança de coloração da solução: de azul para verde e, em seguida, aplicou-se potencial por mais 8 e 10 min, perfazendo, respectivamente, 12 e 22 min. Posteriormente a cada aplicação de potencial, foram obtidas curvas de corrente em função do potencial aplicado sobre a solução (Figura 37 em colorido).

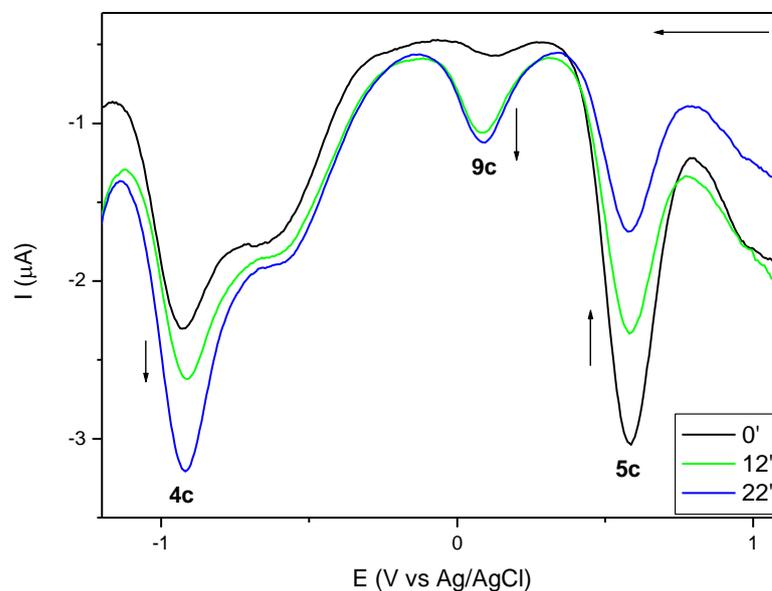


Figura 37. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$, obtidos em diferentes tempos após aplicação de potencial de +0,65 V. $C = 9,04 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Ao avaliar os voltamogramas (Figura 37), nota-se que os sinais 9c e 4c aumentam de intensidade, à medida que a intensidade de 5c decresce. Fato este

também verificado quando é efetuada a varredura anódica. Uma vez que +0,65 V é potencial suficiente promover a oxidação do Fe(II) (5a; $E = +0,53$ V) e como 4c se refere a $\text{Ipy}^{0/-}$ em $[\text{FeCl}_2(\text{Ipy}^0)(\text{MeCN})]$ (Equação IX), pôde-se inferir que a redução do ligante Ipy^0 no complexo contendo MeCN (4c; Equação IX) é dependente da oxidação do Fe(II) no complexo coordenativamente insaturado (5a; Equação XI).

De acordo com a Figura 37, o sinal em torno de +0,12 V (9c) se destaca após oxidação eletroquímica ($E_{\text{aplicado}} = +0,65$ V). Sendo assim, como há decréscimo da intensidade de 5c, o que indica que menor quantidade de Fe(III) está sendo reduzido a Fe(II), fundamenta-se a proposta anteriormente feita de que o referido sinal corresponde a $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ em $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{Ipy}^+)]^{2+}$ (Equação XI). De acordo com esta atribuição, a oxidação análoga a 5c ($\text{Fe}^{\text{II/III}}$ no complexo com Ipy^0) se apresenta em potencial maior que a oxidação análoga a 9c ($\text{Fe}^{\text{II/III}}$ no complexo com Ipy^+). Sendo assim, Fe(II) é melhor estabilizado no complexo contendo Ipy^0 , ao passo que Fe(III) é melhor estabilizado no complexo com Ipy^+ .

A atribuição feita a 4c ($E = -0,84$ V), por sua vez, está coerente com o fato de $\text{Ipy}^{0/-}$ ocorrer mais facilmente no complexo coordenativamente saturado que no insaturado. Isto porque, frente a Fe(II), MeCN atua como receptor- π , de maneira que a nuvem eletrônica retrodoada para Ipy^0 é menor em $[\text{FeCl}_2(\text{Ipy}^0)(\text{MeCN})]^-$ que em $[\text{FeCl}_2(\text{Ipy}^0)]$. Deste modo, a densidade eletrônica de Ipy^0 é maior no complexo coordenativamente insaturado e a redução deste ligante é mais difícil neste caso (2c; $E = -1,72$ V)

No intuito de buscar mais informações sobre as atribuições feitas, após aplicação de $E = +0,65$ V, aplicou-se potencial de -1,00 V, suficiente para promover a redução de Fe(III). Após 30s de aplicação, a solução volta a ficar azul, com a mesma tonalidade da solução antes de aplicar $E = +0,65$ V. Isto indica que o complexo inicial, no qual o átomo de ferro apresenta estado de oxidação +2, foi regenerado. Para fundamentar esta proposta, estudos mais detalhados serão discutidos na Seção *Eletrólise a potencial controlado*.

6.2.1.2.2 $[\text{CoCl}_2(\text{Ipy})]$

As Figuras 38 e 39 ilustram os voltamogramas do complexo de Co(II). Os potenciais de picos correlatos a essas Figuras são indicados na Tabela 14.

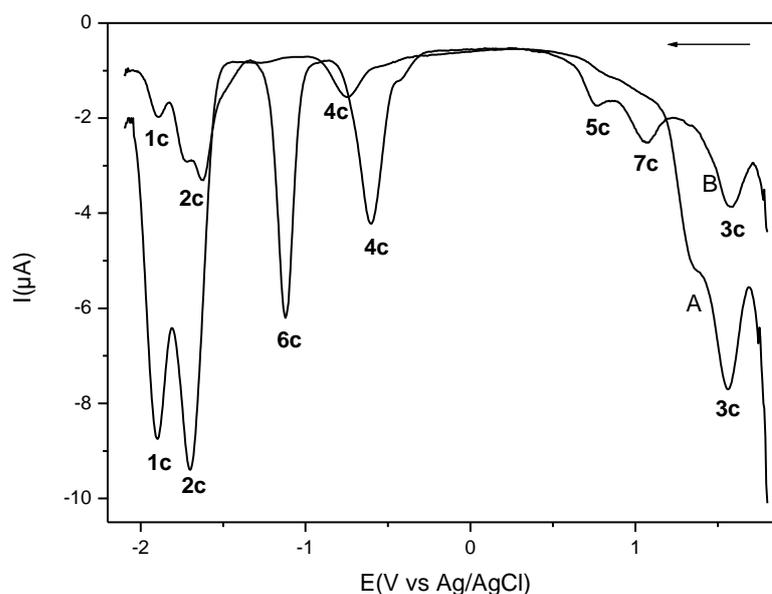


Figura 38. VPD com varredura catódica do ligante lpy ($C = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva A) e do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva B) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

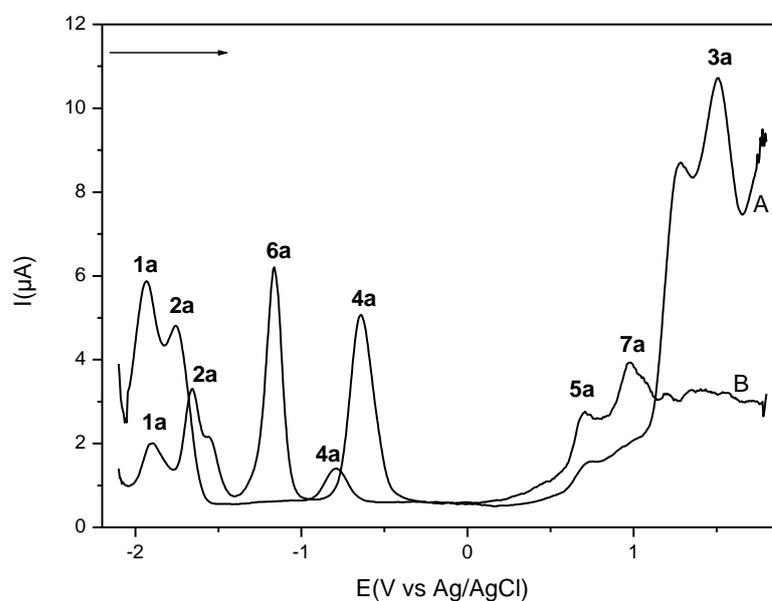


Figura 39. VPD com varredura anódica do ligante lpy ($C = 1,08 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva A) e do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ /Curva B) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 14. Potenciais de pico associados a $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$.

| Sinais | E_{pc} (V vs Ag/AgCl) |
|--------|-------------------------|
| 1c | -1,90 |
| 2c | -1,64 |
| 3c | +1,57 |
| 4c | -0,61 |
| 5c | +0,76 |
| 6c | -1,14 |
| 7c | +1,02 |

Analisando-se os voltamogramas de $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$, verifica-se que o pico anódico análogo a 3c não é destacado na Figura 39/ Curva B. No intuito de verificar se a oxidação do ligante ($\text{lpy}^{0/+}$) ocorre no referido complexo, uma curva anódica foi obtida em outra faixa de varredura (Figura 40).

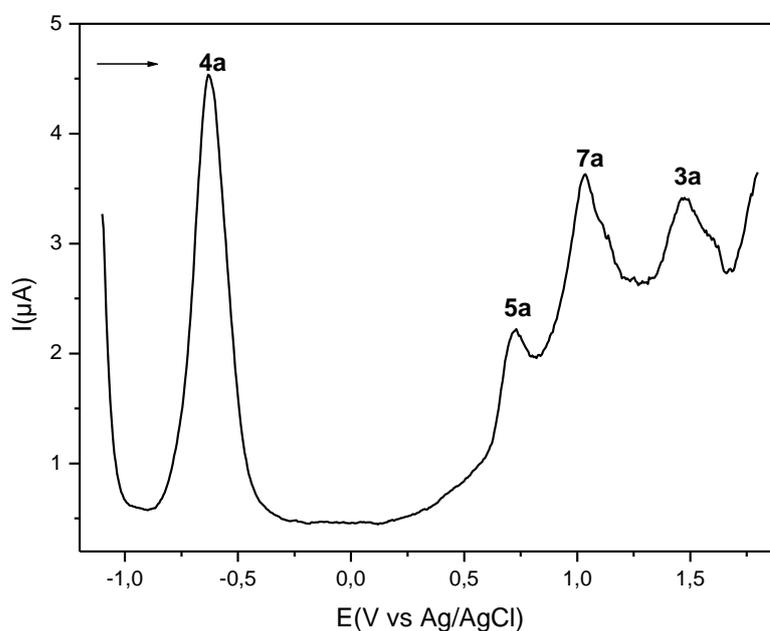
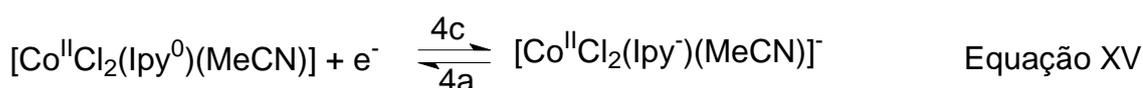
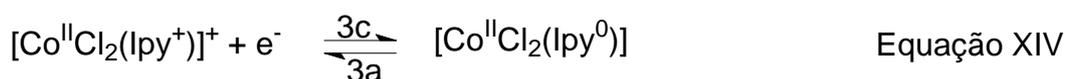
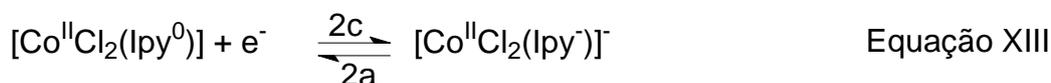
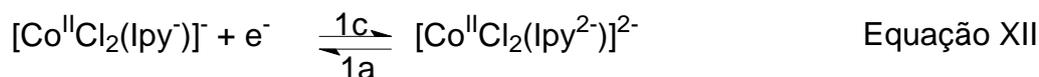


Figura 40. VPD com varredura anódica de $[\text{CoCl}_2(\text{lpy}^0)]$ ($C = 1,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Faixa: -1,1 a 1,8V.

Como é notável, o sinal anódico 3a se destaca apenas na Figura 40. A causa disto se baseia na idéia de que, ao iniciar a varredura em -2,1 V (Figura 39), este potencial é suficiente para promover as reduções $\text{Ipy}^{0/-}$ e $\text{Ipy}^{-/2-}$. Sendo assim, a concentração do complexo original ($[\text{CoCl}_2(\text{Ipy}^0)]$) e, por conseguinte, do oxidado ($[\text{CoCl}_2(\text{Ipy}^+)]$), na superfície do eletrodo, são menores que na situação em que o potencial inicial de varredura (-1,1 V) não é suficiente para promover as supracitadas reduções. Por isso, o sinal 3a se destaca no voltamograma (Figura 40).

Analogamente aos VPD do complexo de Fe(II), naqueles do complexo de Co(II) há sinais cujos potenciais são próximos aos dos sinais do ligantes. Sendo assim, esses sinais (1a/c a 4a/c), são atribuídos a processos redox centrados no ligante coordenado (Esquema V). O sinal 3c, no entanto, diferentemente da atribuição feita para o complexo de Fe(II), é atribuído a $\text{Ipy}^{+/0}$ no complexo contendo Co(II). A justificativa para esta atribuição será discutida na Seção *Eletrólise a potencial controlado*.

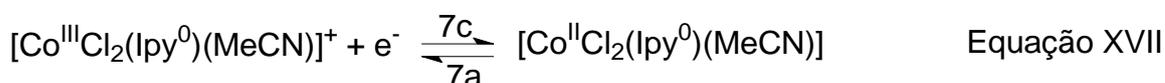
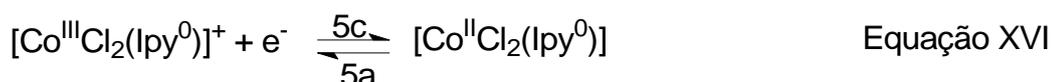
Uma vez que, de modo análogo ao complexo de Fe(II), as medidas foram realizadas em acetonitrila, há possibilidade de as reações redox estarem relacionadas ao complexo original ou àquele contendo MeCN. Nessa perspectiva, o sinal 4c, em analogia ao complexo de Fe(II) e ao ligante, foi atribuído a $\text{Ipy}^{0/-}$ no complexo com MeCN (Equação XV). Em contrapartida, há sinais que só aparecem nos VPD do complexo (Figuras 38 a 40), os quais podem ser atribuídos a processos redox envolvendo o centro metálico ($\text{Co}^{(n/n-1)+}$, em que $n = 2$ ou 3).



Esquema V. Processos redox envolvendo Ipy coordenado a Co(II).

Posto que os pares de picos 5a/c e 7a/c não se apresentam nos VPD do ligante e considerando-se a faixa de potencial em que os mesmos se apresentam,

estes sinais puderam ser atribuídos, respectivamente, a Co^{III} em $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{lpy})]^+$ e em $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{lpy})(\text{MeCN})]^+$ (Equação XVI e XVII). Isto porque, como MeCN atua como π -receptor, Co(II) retrodoa densidade eletrônica para este ligante, de modo que a densidade eletrônica do centro metálico é menor no complexo que contém MeCN. Portanto, o centro metálico é mais facilmente reduzido e tem maior dificuldade em ser oxidado, o que está em conformidade com o fato de o par de pico 7a/7c corresponder a um potencial maior que 5a/5c (Tabela 14).



Quando se comparam os VPD de $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ (Figura 33) e $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ (Figura 35), verifica-se a presença do par de picos 7a/c apenas nos voltamogramas do complexo de Co(II). Isto porque, como Co(II) retrodoa mais densidade eletrônica que Fe(II) para MeCN, o complexo de Co(II) é mais facilmente formado que aquele de Fe(II), cujo indício de formação será mais detalhado na Seção *Eletrólise a potencial controlado*.

A diferença entre os potenciais correlatos a 5a em $[\text{MCl}_2(\text{lpy})]$ está coerente com a natureza π -doadora dos centros metálicos. Como já fora explicado, Co(II) é π -doador mais forte que Fe(II). Sendo assim, a densidade eletrônica do Co(II) em $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ é menor que sobre Fe(II) em $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$. Portanto, Co^{III} ($E = +0,76 \text{ V}$ / Equação XVI) é mais difícil de ocorrer que Fe^{III} ($E = +0,53 \text{ V}$ / Equação IX).

Tal como para o complexo de Fe(II), a diferença entre os potenciais de pico análogos a 2c ($E = -1,64 \text{ V}$) e 4c ($E = -0,61 \text{ V}$) nos complexos de Co(II) está coerente com a coordenação de MeCN e conseqüente decréscimo da densidade eletrônica do Co(II). Isto implica na menor retrodoação para lpy e maior facilidade de este ser reduzido no complexo com MeCN.

De acordo com BRUIN e col., 2000, 2,6-bis(imino)piridinas, tanto na forma não-reduzida, quanto na reduzida, formam complexos com Co(I). Com base nisto e na diferença entre o potencial associado ($-0,93 \text{ V}$ vs Fepc) a Co^{III} em $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{L})(\text{L}^-)]^+$ (BRUIN e col., 2000) e aquele associado a 6c ($E_{\text{pc}} = -1,59 \text{ V}$ vs Fepc), pôde-se inferir que este sinal (6c) corresponde a Co^{III} . Isto porque a referida diferença de potencial

está coerente com o caráter π -receptor acentuado de lpy, em comparação ao π -doador do cloreto, pois, quando lpy recebe densidade eletrônica de Co(II), a nuvem eletrônica sobre este diminui, o que favorece a redução do mesmo.

Posto que, na varredura catódica, antes de o potencial correspondente a 6c ser atingido, há formação de espécies contendo lpy e/ou MeCN, o complexo envolvido no processo análogo a 6c pode conter MeCN e/ou lpy na forma neutra ou reduzida. Sendo assim, para certificar em qual dos complexos ocorre o processo Co^{III} , estudos mais detalhados foram realizados, os quais serão discutidos na Seção *Eletrólise a potencial controlado*.

6.2.1.2.3 Eletrólise a potencial controlado

A energia da banda TCML pode ser avaliada, formalmente, com base na diferença entre os potenciais de redução do ligante e de oxidação do centro metálico. Isto porque, ao irradiar luz na região do ultravioleta e do visível sobre a amostra, o centro metálico pode doar elétrons para o ligante de maneira que se forme um estado excitado em que o centro metálico esteja oxidado e o ligante reduzido. Para os complexos $[\text{MCl}_2(\text{lpy})]$, a Equação XVIII expressa o fenômeno descrito acima.



Uma vez que as diferenças entre o potencial de redução do ligante (2c) e o de oxidação do centro metálico (5a) é menor (Tabela 15) para $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$, a energia requerida para se transferir elétrons do centro metálico para o ligante é menor neste caso. Sendo assim, pode-se inferir que a banda TCML apresenta menor energia e, portanto, maior comprimento de onda neste caso. Esta inferência, baseada numa correlação formal entre variação de potencial, também denominado gap eletroquímico, e a energia da banda TCML, está coerente com o fato (Figura 32).

Tabela 15. Energia da banda TCML e potenciais de oxidação do centro metálico (5a; $\text{Fe}^{\text{II/III}}$) e redução do ligante (2c; $\text{lpy}^{0/-}$) em complexos $[\text{MCl}_2(\text{lpy})]$.

| Propriedades | $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$. | $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$. |
|---|---------------------------------|---------------------------------|
| $\text{Fe}^{\text{II/III}}$; 5a (V vs Ag/AgCl) | 0,53 | 0,76 |
| $\text{lpy}^{0/-}$; 2c (V vs Ag/AgCl) | -1,61 | -1,64 |
| gap eletroquímico(V vs Ag/AgCl) | 2,14 | 2,40 |
| Comprimento de onda da banda TCML (nm) | 667 | 440 |
| Energia da banda TCML (eV) | 1,86 | 2,82 |

Posto que, associado à banda TCML, há um estado excitado, no qual o centro metálico está oxidado e o ligante reduzido, a aplicação de potencial suficiente para que haja alteração do estado de oxidação do centro metálico ou de algum dos átomos constituinte do ligante, pode resultar na alteração do perfil espectroscópico do complexo.

Após aplicação de potencial de +0,85 V (suficiente para promover $\text{Fe}^{\text{II/III}}$) na solução de $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$, verifica-se que esta muda de cor: do azul para o verde e, em seguida, para amarelo. Sendo assim, espectros UV-vis foram registrados e a alteração acima relatada foi verificada (Figura 41).

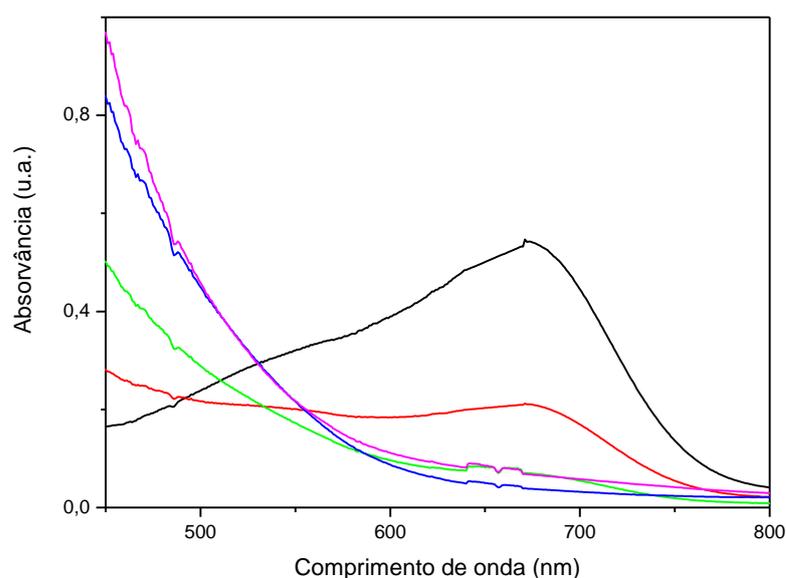


Figura 41. Espectros UV-vis do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$, em acetonitrila, antes de aplicar potencial ($E = + 0,85 \text{ V}$) e após aplicação com acompanhamento de 25, 50, 75 e 100% da carga correspondente a um elétron.

A Figura 41 ilustra o decréscimo, até desaparecimento, da banda TCML com o aumento da carga aplicada. Como o potencial aplicado é suficiente para oxidar Fe(II), fundamenta-se que a banda em 667 nm está atribuída à transferência de carga do Fe(II) para lpy, como ilustra a Equação XIX.



Além dos espectros UV-vis, voltamogramas foram registrados após aplicação de potencial de +0,85 V com acompanhamento de 25, 50, 75 e 100% da carga correspondente a um elétron, como ilustra a Figura 42.

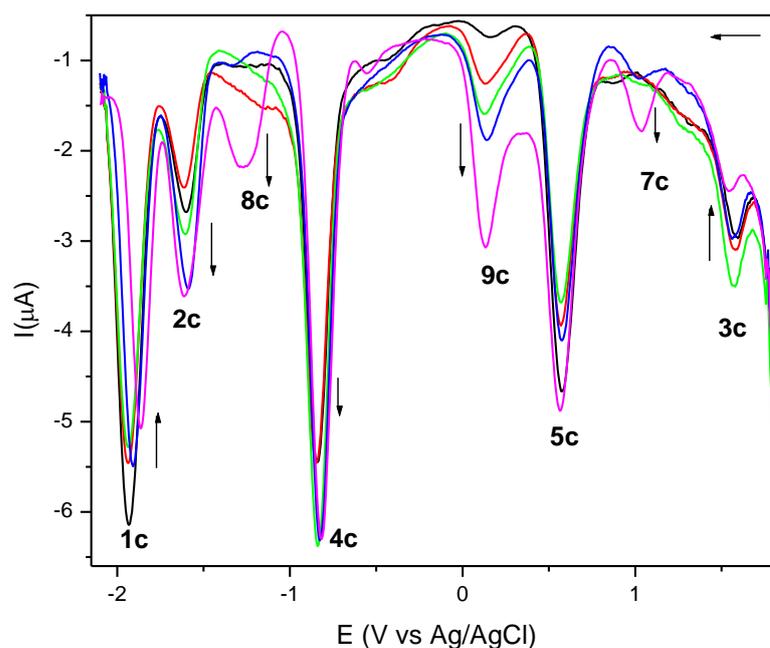
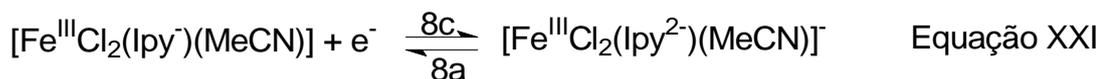
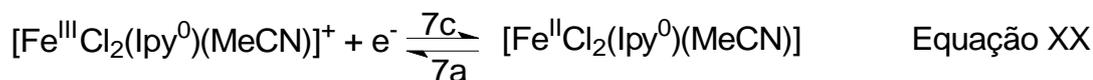


Figura 42. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Antes de aplicar potencial ($E = +0,85 \text{ V}$), com 25, 50, 75 e 100% da carga correspondente a um elétron.

A Figura 42 ilustra a alteração do perfil do voltamograma de $[\text{FeCl}_2(\text{lpy}^0)]$ após aplicação de potencial de +0,85 V: sinais associados a $\text{lpy}^{0/-}$ (2c e 4c) aumentam de intensidade à medida que 1c (lpy^{-2-}) e 3c (lpy^{+0}) decrescem. Ademais, há

surgimento dos sinais em torno de +1,03, -1,27 e + 0,13 V (7c, 8c e 9c, respectivamente). Visto que o potencial aplicado é suficiente para promover $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ e que, ao iniciar a varredura, lpy^0 pode ser oxidado, os sinais que emergem podem estar associados a processos envolvendo espécies contendo Fe(III) e/ou lpy^+ .

Como já fora informado, o sinal 9c foi atribuído a $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ no complexo contendo lpy^+ (Equação XI). Os sinais 7c e 8c, que, por sua vez, só aparecem quando 100% da carga correspondente a um elétron é aplicado, foram associados, respectivamente, a $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ em $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{lpy}^0)(\text{MeCN})]^+$ e $\text{lpy}^{-/2-}$ em $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{lpy}^-)(\text{MeCN})]^-$ (Equações XX e XXI).



A atribuição feita a 7c indica que Fe(II) é melhor estabilizado no complexo com MeCN ($E = +1,03$ V) que no coordenativamente insaturado ($E = +0,76$ V). Esta análise está coerente com a natureza π -receptora de MeCN. De maneira semelhante, MeCN interfere na nuvem eletrônica retrodoada pelo Fe(II) para lpy^- . Deste modo, os potenciais associados a $\text{lpy}^{-/2-}$ são significativamente distintos nos complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{lpy}^-)(\text{MeCN})]$ ($E = -1,27$ V; 8c) e $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{lpy}^-)]$ ($E = -1,90$ V; 1c), como se verifica na Figura 42.

No intuito de verificar se o complexo inicial fora regenerado, aplicou-se potencial de -1,0 V (suficiente para 6c, 4c, 7c e 3c ocorrerem) com 25, 50 e 100% da carga correspondente a um elétron e voltamogramas foram registrados (Figura 43).

O VPD registrado após redução eletroquímica (Figura 43), em contraste com o obtido após oxidação eletroquímica (Figura 42) ilustra que a alteração na intensidade dos sinais resulta num voltamograma com perfil semelhante ao do inicial (antes de ser efetuada a referida oxidação). No entanto, na Figura 43, ainda há alguns sinais (7c, 8c e 9c), os quais não se apresentaram no VPD do complexo original e estão associados a processos em que o ligante e/ou o centro metálico estão oxidados. Dentre esses sinais, destaca-se 7c, pois, mesmo com a redução eletroquímica, este sinal não diminui de intensidade.

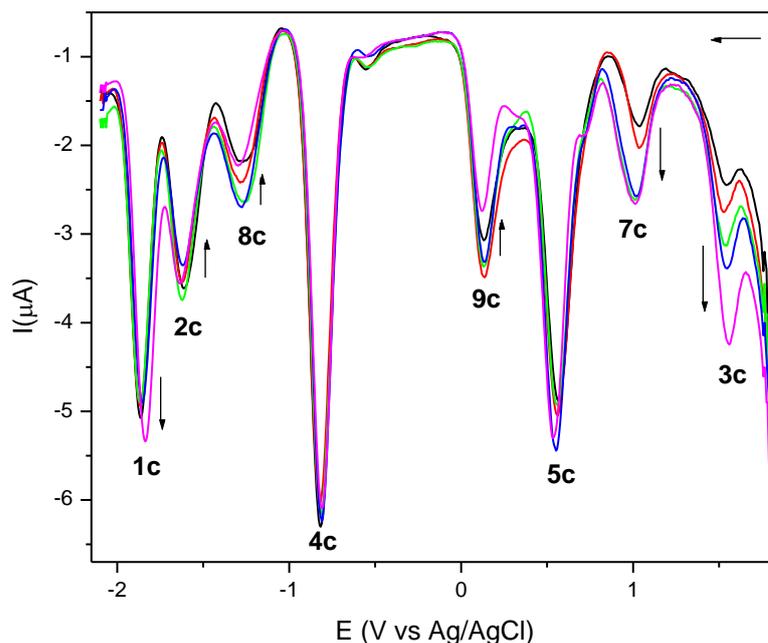


Figura 43. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 1,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Antes de aplicar potencial ($E = -1,00 \text{ V}$), com 25, 50, 75 e 100% da carga correspondente a um elétron.

Certamente, o aumento da intensidade do referido sinal se deve ao fato de que, com a redução eletroquímica, aumenta-se a quantidade de espécies contendo Fe(II) e, como o potencial inicial de varredura é suficiente para promover $\text{Fe}^{\text{II/III}}$, a quantidade de espécies contendo Fe(III) é maior que antes de ser efetuada a referida redução. Além disso, quanto mais tempo o complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ e MeCN permanecem no mesmo meio, maior a probabilidade de se formar o complexo saturado. Portanto, a redução eletroquímica, seguida da varredura catódica, resulta num aumento da corrente catódica correlata ao sinal 7c, associado a $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ no complexo com MeCN (Equação X).

Além disso, a solução, que se tornara castanha após oxidação eletroquímica, após ser reduzida eletroquimicamente voltou a apresentar coloração azul, no mesmo tom da solução antes de ser eletroquimicamente oxidada. Isto é um indício de que o complexo inicial, o qual contém Fe(II) , foi regenerado, ou seja, de que houve aumento da quantidade de espécies contendo Fe(II) após a referida redução. Esta proposta foi respaldada pela alteração espectroscópica, segundo a qual a banda

TCML característica do complexo inicial aumenta de intensidade após a amostra ser reduzida.

De maneira semelhante ao complexo de Fe(II), a eletrólise com aplicação de potencial de +1,30 V na solução do complexo de Co(II) resultou em alteração da coloração da solução (de verde para vermelho) e em modificação do perfil espectroscópico, de modo que houve decréscimo da intensidade da banda TCML.

Após oxidação eletroquímica da amostra ($E = +1,30$ V), também houve alterações no perfil do voltamograma (Figura 44): i) decréscimo de intensidade dos sinais associados a $\text{Ipy}^{+/0}$ (3c) e $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ (7c); ii) aumento da intensidade do sinal associado Ipy^{-2-} (1c) e iii) surgimentos dos sinais em +0,60 V (9c) e em -1,74 V (10c).

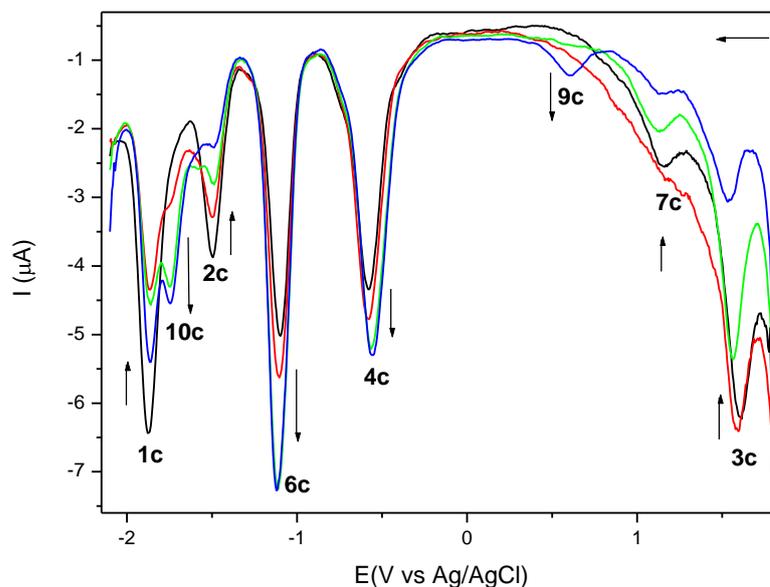
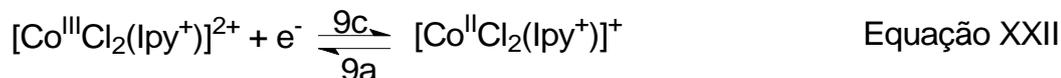


Figura 44. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{Ipy})]$ ($C = 1,17 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1}) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1$ mol L^{-1}) como eletrólito suporte. $V = 100$ mV s^{-1} . Antes de aplicar potencial ($E = +1,30$ V) e em diferentes tempos de aplicação do referido potencial, com carga correspondente aos respectivos tempos.

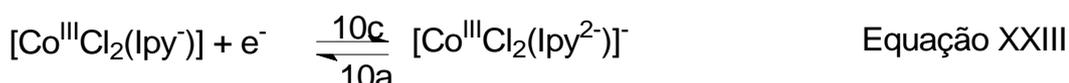
Como o potencial aplicado é suficiente para promover $\text{Co}^{\text{II/III}}$, e como 3c e 7c (correspondentes, respectivamente, a $\text{Ipy}^{+/0}$ e $\text{Co}^{\text{III/II}}$) diminuem de intensidade, à medida que surgem dois sinais (9c e 10c), pode-se inferir que há processos subsequentes à geração de espécies contendo Ipy^+ e $\text{Co}(\text{III})$. Sendo assim, pode-se inferir que o sinal em +0,60 V (9c) corresponde a Co^{III} no complexo $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{Ipy}^+)]^{2+}$

(Equação XXII). Esta proposta está coerente com o aumento da intensidade do sinal 9c com o aumento da carga aplicada.

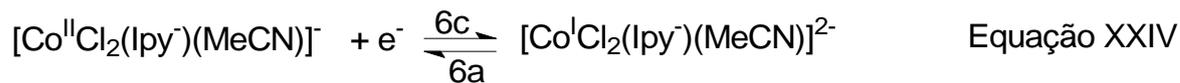


A diferença entre os potenciais acima relatados pode ser explicada considerando-se que, como a densidade eletrônica de lpy^+ é menor que a de lpy , este tem maior tendência em doar par de elétrons que aquele. Sendo assim, a nuvem eletrônica sobre Co(III) é menor no complexo contendo lpy^+ , o que dificulta a redução deste ($E = +0,60 \text{ V}$) quando comparado à redução do Co(III) no complexo com lpy ($E = +0,76 \text{ V}$).

Além disso, pode inferir que o sinal 10c ($E = -1,74 \text{ V}$) pode estar associado $\text{lpy}^{-/2-}$ no complexo com Co(III) (Equação XXIII). Inferência esta fundamentada no fato de que, como Co(III) , quando comparado a Co(II) , gera um campo elétrico mais intenso sobre lpy^- , a nuvem eletrônica sobre lpy^- é menor quando este está coordenado a Co(III) , o que facilita o processo $\text{lpy}^{-/2-}$ e justifica 10c se apresentar em potencial menos negativo ($E = -1,74 \text{ V}$) que 1c ($E = -1,90 \text{ V}$).



Quanto ao aumento das intensidades de corrente associadas a 4c ($\text{lpy}^{0/-}$ no complexo com MeCN) e 6c ($\text{Co}^{\text{II/I}}$), embora haja aumento da quantidade de espécies oxidadas com aplicação de potencial ($E = +1,30 \text{ V}$), suficiente para promover $\text{Co}^{\text{II/III}}$ e $\text{lpy}^{0/+}$, ao ser feita a varredura em potenciais menores que os correspondentes a 3c ($\text{lpy}^{+/0}$) e 7c ($\text{Co}^{\text{II/I}}$), os processos $\text{lpy}^{+/0}$ e $\text{Co}^{\text{II/III}}$ podem ocorrer, de maneira que se aumente a quantidade de espécies contendo Co(II) e lpy^0 , o que justificaria o aumento da intensidade do sinal 4c ($\text{lpy}^{0/-}$ no complexo com Co(II) e MeCN). Além disso, a redução de lpy (4c), antes de atingir o potencial correspondente a 6c, parece favorecer a formação do complexo contendo Co(II) e lpy^- coordenado. Como resultado há aumento da intensidade do sinal 6c ($\text{Co}^{\text{II/I}}$ no complexo com lpy^- Equação XXIV).



Quanto ao sinal 1c ($\text{lpy}^{-/2-}$), como a aplicação de potencial ($E = +1,30 \text{ V}$) resulta em maior quantidade de espécies oxidadas e, ao ser feita a varredura, há aumento da quantidade de espécies reduzidas, pode-se entender por que há aumento da intensidade deste sinal, após aplicação de potencial positivo e aumento da carga.

Posto que o potencial aplicado ($E = +1,30 \text{ V}$) foi suficiente para promover a oxidação da amostra, aplicou-se potencial de $-1,35 \text{ V}$ (suficiente para 6c, 4c e 7c ocorrerem) em diferentes tempos, no intuito de verificar se o complexo inicial seria regenerado. O perfil do voltamograma obtido é expresso na Figura 45.

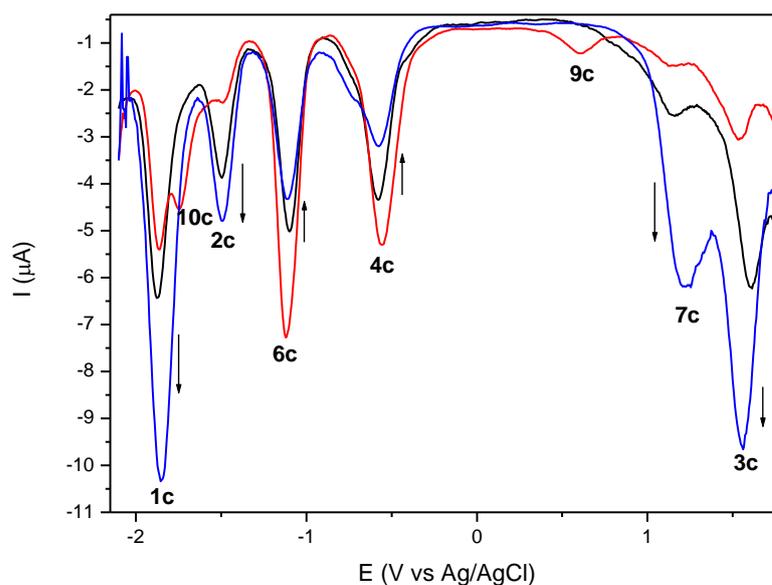


Figura 45. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ ($C = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Antes aplicar potencial ($E = +1,30 \text{ V}$); após oxidação eletroquímica ($E = +1,30 \text{ V}$); após redução eletroquímica ($E = -1,35 \text{ V}$).

Ao avaliar a Figura 45, nota-se que, após aplicar potencial de $-1,35 \text{ V}$, o perfil do voltamograma se assemelha ao do complexo antes de aplicar potencial de $+1,30 \text{ V}$. Isso fica evidente com, após redução eletroquímica, o desaparecimento dos sinais

9c e 10c, correspondentes a $\text{Co}^{\text{III/II}}$ no complexo com Ipy^+ e $\text{Ipy}^{-/2-}$ no complexo com Co(III) , respectivamente, e aumento da intensidade do sinal 2c, correspondente a $\text{Ipy}^{0/-}$ no complexo com Co(II) .

Além disso, a partir da Figura 45, pôde-se concluir a que processo está associado o sinal 3c. Como o potencial aplicado (+1,30 V) é suficiente para promover $\text{Co}^{\text{III/II}}$ e $\text{Ipy}^{+/0}$, há diminuição da quantidade de espécies contendo Co(III) e aumento da quantidade de espécies contendo Co(II) . Sendo assim, como o sinal 3c decresce de intensidade após oxidação eletroquímica e aumenta após redução eletroquímica, o mesmo pôde ser atribuído a $\text{Ipy}^{+/0}$ no complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Ipy}^+)]^+$. De modo análogo, como há aumento da quantidade de espécies contendo Ipy^0 , o aumento da intensidade do sinal 7c está coerente com o relatado acima, uma vez que o mesmo correspondente a $\text{Co}^{\text{III/II}}$ no complexo com Ipy^0 e MeCN.

Quanto aos sinais 1c ($\text{Ipy}^{-/2-}$) e 2c ($\text{Ipy}^{0/-}$), embora o potencial aplicado não seja suficiente para que ocorram as reduções correlatas a esses sinais, há aumento da quantidade de complexos contendo Co(II) e Ipy^0 após redução eletroquímica. Sendo assim, na superfície do eletrodo, a quantidade de espécies susceptíveis a estarem envolvidas em $\text{Ipy}^{0/-}$ e, conseqüentemente, $\text{Ipy}^{-/2-}$ é maior. Por isso, esses sinais aumentam de intensidade.

Além do que, embora o potencial aplicado ($E = -1,35 \text{ V}$) seja suficiente para promover Co^{III} , o decréscimo da intensidade do sinal 6c após redução eletroquímica pode indicar que o complexo $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Ipy})(\text{MeCN})]$ é melhor estabilizado que $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Cl}_2(\text{Ipy}^-)(\text{MeCN})]^{2-}$. Esta proposta também é respaldada no aumento da intensidade do sinal 7c ($\text{Co}^{\text{III/II}}$ em $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{Ipy})(\text{MeCN})]^+$) e no decréscimo da intensidade do sinal 4c ($\text{Ipy}^{0/-}$ em $[\text{CoCl}_2(\text{Ipy}^0)(\text{MeCN})]$), o que indica, respectivamente, que maior quantidade de $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{Ipy})(\text{MeCN})]$ está se formando na superfície do eletrodo e que menor quantidade desse complexo está sendo reduzida a $[\text{Co}^{\text{I}}\text{Cl}_2(\text{Ipy}^-)(\text{MeCN})]^{2-}$.

Embora se note alteração do perfil do voltamograma após eletrólise a -1,35 V, como relatado acima, a coloração da solução não muda. Como mesmo assim a banda TCML, característica do complexo inicial aumenta de intensidade, pode-se inferir que, além de se formar espécies contendo Co(II) e Ipy^0 , há espécies contendo Ipy , em outras formas, e Co(I) .

Ao comparar os voltamogramas do $[\text{CoCl}_2(\text{Ipy})]$ (Figuras 38, 43 e 44), nota-se que o sinal 5c só aparece na Figura 38. A causa disto consiste na diferença de

concentração das soluções do complexo: na solução mais diluída, a quantidade de MeCN em relação a de complexo é maior. Deste modo, a probabilidade de ocorrerem colisões efetivas entre o complexo e MeCN é maior, de modo que a quantidade de $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ é menor que no caso da solução mais concentrada.

6.2.2 Binucleares Coordenativamente Insaturados

6.2.2.1 Precursores

Uma vez que se objetivou inicialmente obter o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ e levando-se em conta a inexistência de cloreto de rutênio(II), o referido complexo não pôde ser sintetizado por rota análoga à dos complexos de ferro(II) e cobalto(II). Sendo assim, já que ÇETINKAYA e col.,1999 propuseram que o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ é formado em solução, a partir do binuclear $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (Figura 46), obtido comercialmente, e do ligante lpy, $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ comercial foi caracterizado e comparado com o sintetizado neste trabalho (Seção 5.3.1). As Figuras 47 e 48 ilustram o perfil dos VPD desses compostos.

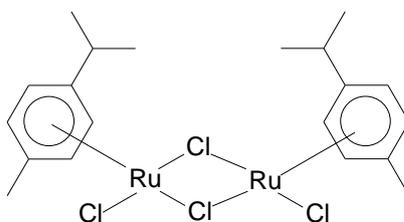


Figura 46. Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$.

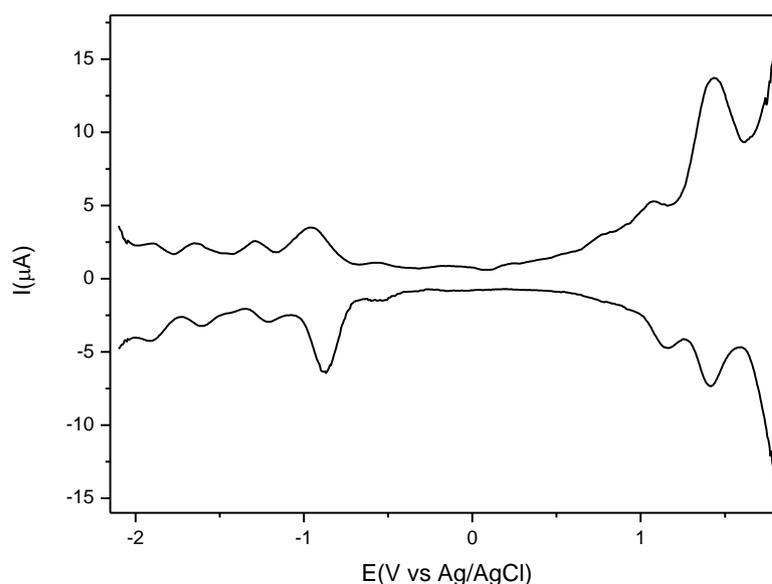


Figura 47. VPD do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ comercial em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

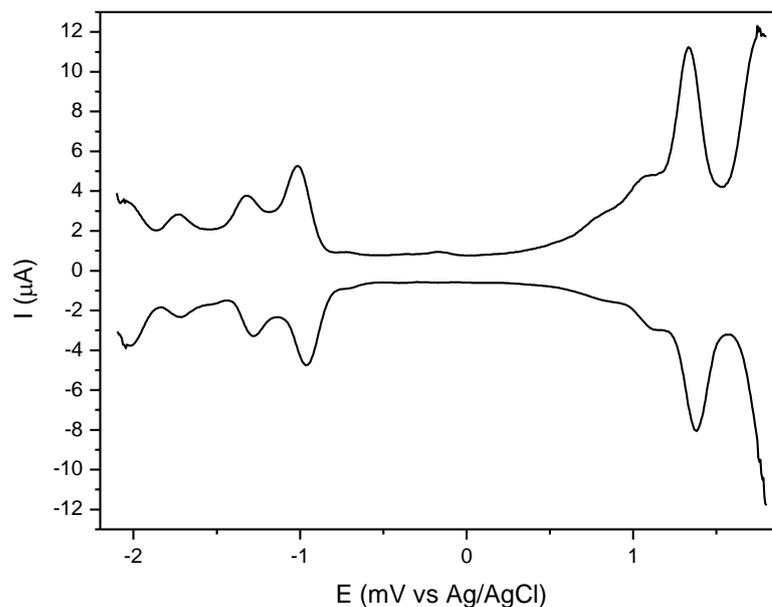


Figura 48. VPD do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$, sintetizado neste trabalho, em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Ao comparar as Figuras 47 e 48, embora se notem mais ruídos na curva de corrente em função do potencial aplicado para o complexo comercial, nota-se que os perfis dos voltamogramas são semelhantes. Este comportamento indica que o complexo sintetizado neste trabalho pode ser usado, tal como o comercial.

Nos VPD do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ há sinais tanto em potenciais positivos quanto em negativos. Nos VPD do ligante p-cym (Figuras 49 e 50), por sua vez, há um sinal apenas em potencial positivo. Sendo assim, o sinal em potencial mais positivo (2c) presente no VPD do complexo em questão foi atribuído a uma reação redox envolvendo p-cym coordenado (Equação XXV). Os valores de potencial associados a alguns dos sinais destacados nas Figuras 49 e 50 são mostrados na Tabela 16.

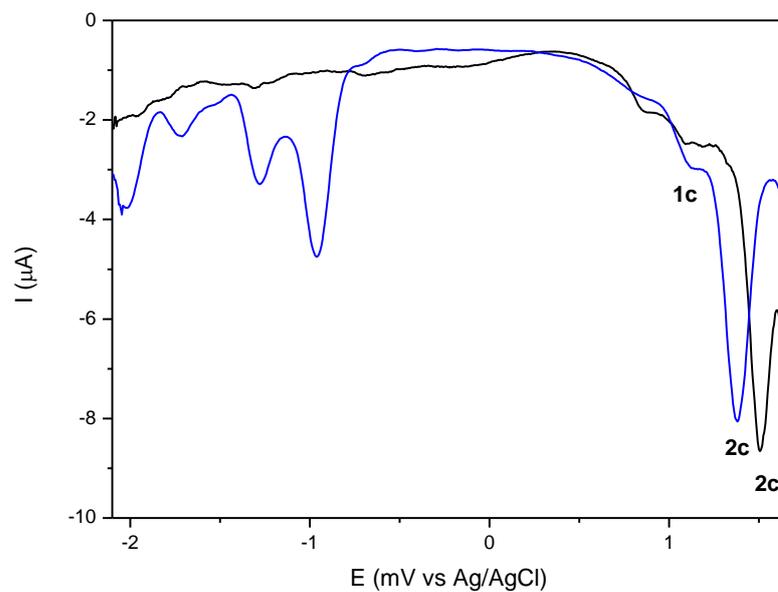


Figura 49. VPD com varredura catódica do ligante p-cym ($1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ ($2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

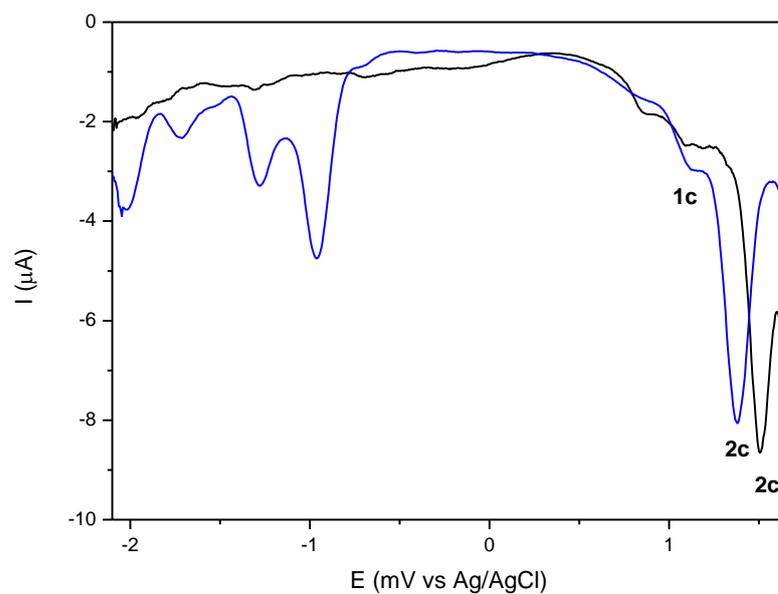
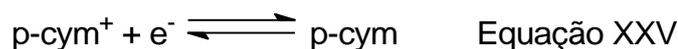


Figura 50. VPD com varredura anódica do ligante p-cym ($1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ ($2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 16. Potenciais de pico catódico associados a p-cym e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$.

| E_{pc} (V vs Ag/AgCl) | | |
|-------------------------|-------|-----------------------------------|
| Sinal | p-cym | $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ |
| 1c | | +1,11 |
| 2c | +1,50 | +1,38 |

A proposta de que o sinal 2c corresponde à reação expressa na Equação XXV é fundamentada também da diferença entre os potenciais associados ao p-cym livre e coordenado. Isto porque, como este ligante possui orbitais de simetria π , ele aceita densidade eletrônica do Ru(II), de modo que é mais facilmente reduzido quando não-coordenado.

O sinal em potencial menos positivo (1c), por sua vez, foi atribuído a $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ no complexo em questão, o qual também foi caracterizado por técnicas espectroscópicas, como ilustram as Figuras 51 a 53. Os dados extraídos do espectro UV-vis (Figura 51) foram determinadas as absorvidades molares dos referidos complexos, como expresso na Tabela 17.

Tabela 17. Dados espectroscópicos do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ sintetizado neste trabalho e obtido comercialmente.

| Sintetizado neste trabalho | | | Obtido comercialmente | | |
|----------------------------|---|-----------------|-----------------------|---|-----------------|
| λ (nm) | Absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | $\log \epsilon$ | λ (nm) | Absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | $\log \epsilon$ |
| 340 | 288,81 | 2,46 | 340 | 310,74 | 2,49 |
| 408 | 230,80 | 2,36 | 418 | 188,67 | 2,28 |

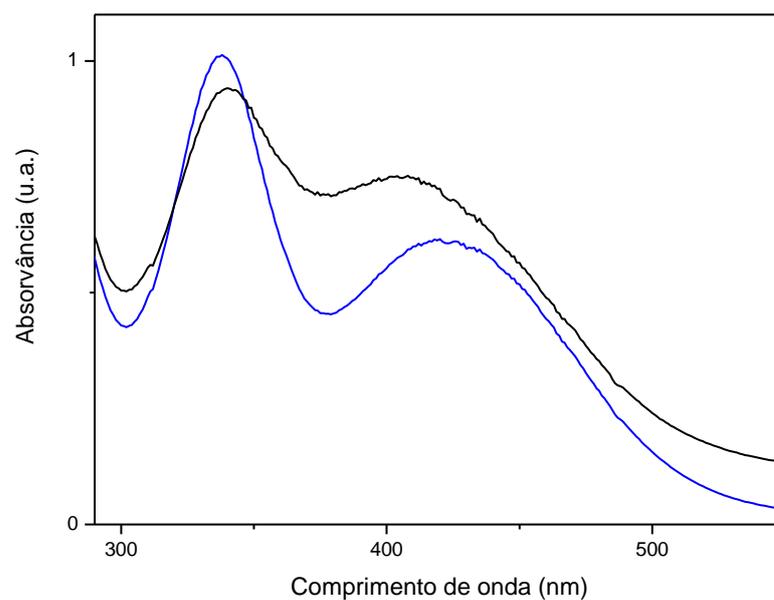


Figura 51. Espectros UV-vis do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ obtido nesse trabalho e comercial. $C = 3,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

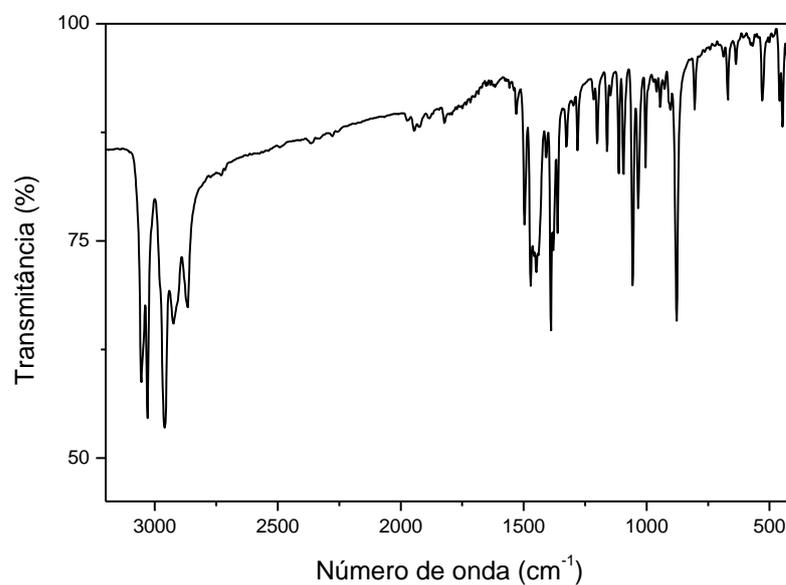


Figura 52. Espectro IV do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$, obtido comercialmente.

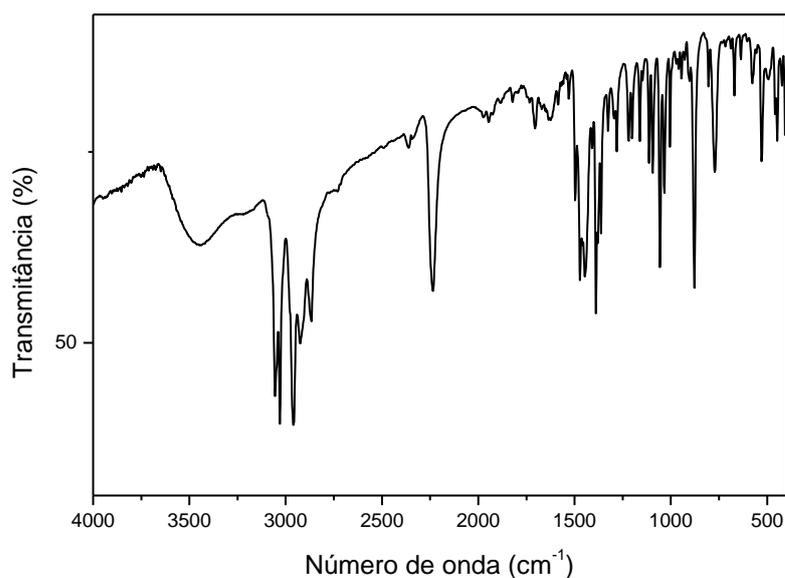


Figura 53. Espectro IV do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$, obtido neste trabalho.

Ao avaliar os dados espectroscópicos, nota-se que, tal como para os eletroquímicos, os perfis dos espectros são semelhantes, embora haja diferenças entre os mesmos, as quais, como será ilustrado adiante, não são significativas para os resultados obtidos. Sendo assim, foi possível utilizar o referido sólido para obter outros compostos. Baseando-se nisto, a rota proposta por ÇETINKAYA e col., 1999, foi executada e um sólido púrpura foi obtido.

ÇETINKAYA e col., 1999, obtiveram o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{L})(\text{MeCN})]$, em que $\text{L} = 2,6\text{-bis(imino)piridina}$, a partir da adição de MeCN à mistura de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ e L, após 10 h de refluxo. Por conta disto, os referidos pesquisadores propuseram que em solução, após 10 h de refluxo, se formara o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{L})]$. Neste caso, duas moléculas de L substituíriam as moléculas p-cym na esfera de coordenação do centro metálico, o que contribuiria para enfraquecer a ligação Ru-Cl, de maneira que a ponte de cloro seria desfeita e se formaria $[\text{RuCl}_2(\text{L})]$. Contudo, o sólido não fora isolado e caracterizado, para que esta proposta fosse melhor avaliada. Sendo assim, como os referidos pesquisadores não garantiram que a formulação do complexo é a proposta, o sólido obtido a partir da mistura de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ e lpy após 10 h de refluxo foi caracterizado, por técnicas espectroscópicas, na região do ultravioleta-visível e do infravermelho, como indicam as Figuras 54 e 55.

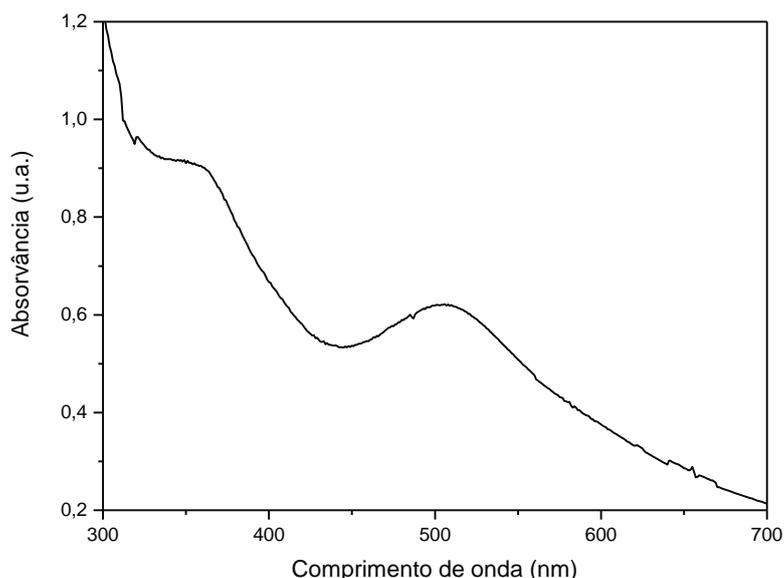


Figura 54. Espectro UV-vis do produto isolado a partir da mistura de lpy e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ após 10 h de refluxo. $C = 7,08 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

O espectro eletrônico do produto isolado apresenta banda em torno de 500 nm, a qual, em analogia a outros complexos contendo 2,6-bis(imino)piridina (BRUIN e col., 2000), foi atribuída à TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{lpy}^0)$. A banda em torno de 358 nm, por sua vez, em analogia ao espectro de lpy, pode ser do tipo IL. No entanto, como no espectro de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ também há uma banda nessa região e no espectro de p-cym não há, a banda em 358 nm destacada na Figura 52 pode ser TCML com maior contribuição de p-cym. Portanto, esta banda pode ter contribuição da banda interno do ligante lpy e/ou da banda TCML $d(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{p-cym})$. Deste modo, via espectroscopia na região UV-vis, conclui-se que lpy compõe a esfera de coordenação do centro metálico, mas não se sabe se há p-cym ou não na composição do complexo. Além disso, a partir do referido espectro eletrônico foram determinadas propriedades espectroscópicas, as quais são mostradas na Tabela 18.

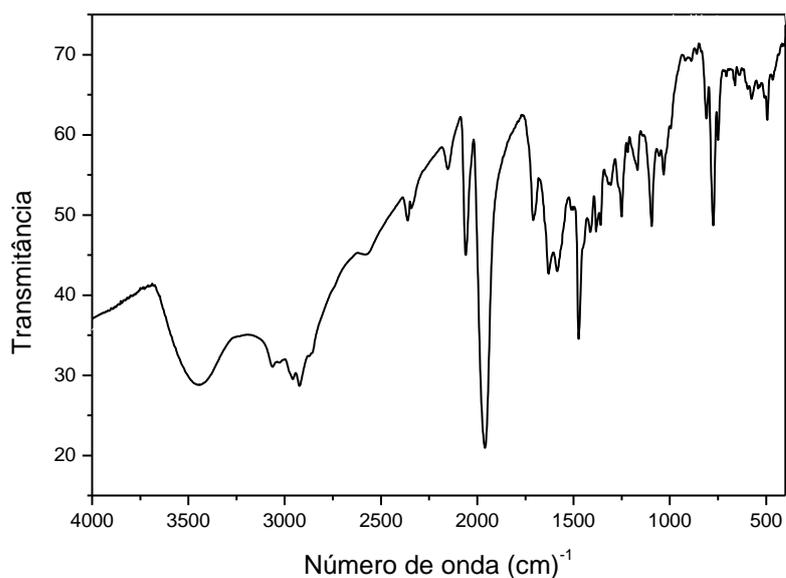


Figura 55. Espectro IV do produto obtido a partir da mistura de lpy e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ após 10 h de refluxo.

Tabela 18. Dados espectroscópicos, na região do UV-vis, do produto isolado a partir da mistura de lpy e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ após 10 h de refluxo.

| λ (nm) | Absortividade molar estimada ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) | $\log \epsilon$ |
|----------------|--|-----------------|
| 238 | $4,18 \cdot 10^4$ | 4,62 |
| 358 | $1,29 \cdot 10^4$ | 4,11 |
| 506 | $1,04 \cdot 10^4$ | 4,02 |

Via espectroscopia na região do infravermelho, conclui-se também que lpy compõe a esfera de coordenação do centro metálico. Isto porque os sinais característicos de lpy coordenado (entre 1600 e 1700 cm^{-1}) se destacam, mas os sinais característicos de $\text{C}=\text{C}$ devem se destacar, como acontece, independente de haver p-cym na esfera de coordenação do Ru(II). Isto porque na estrutura do ligante lpy também há grupos contendo ligações $\text{C}=\text{C}$. Logo, baseando-se nos dados espectroscópicos, não foi possível fundamentar se a formulação proposta por ÇETINKAYA e col., 1998, é a correta. No intuito de obter mais informações acerca do referido produto, estudos eletroquímicos foram realizados.

Ao caracterizar o sólido via técnicas eletroquímicas, há indícios de que há p-cym na composição do mesmo, ou seja, a formulação proposta para o complexo ($[\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$) não está coerente com os dados eletroquímicos obtidos. As Figuras 56 e 57 ilustram os voltamogramas do sólido obtido, do ligante p-cym e do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$.

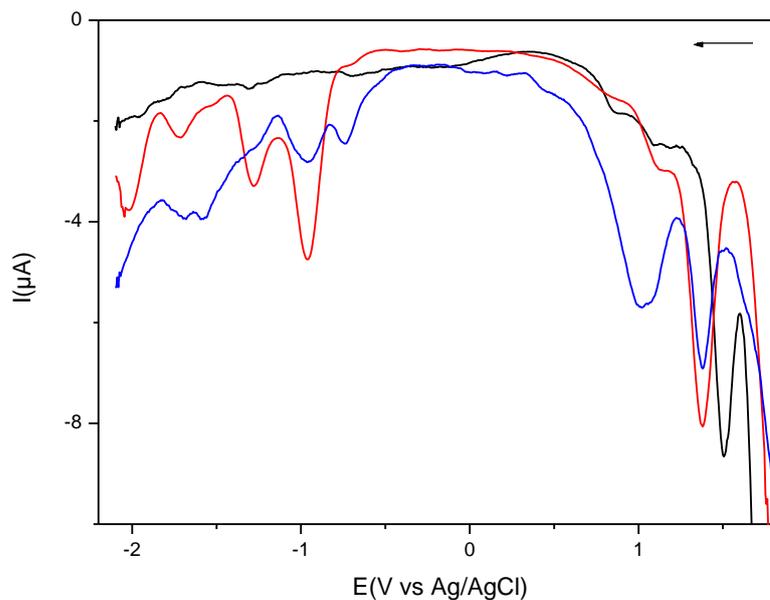


Figura 56. VPD com varredura catódica do ligante p-cym ($1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ ($2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e do sólido obtido a partir da mistura de lpy e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ após 10 h de refluxo ($1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Medidas feitas em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

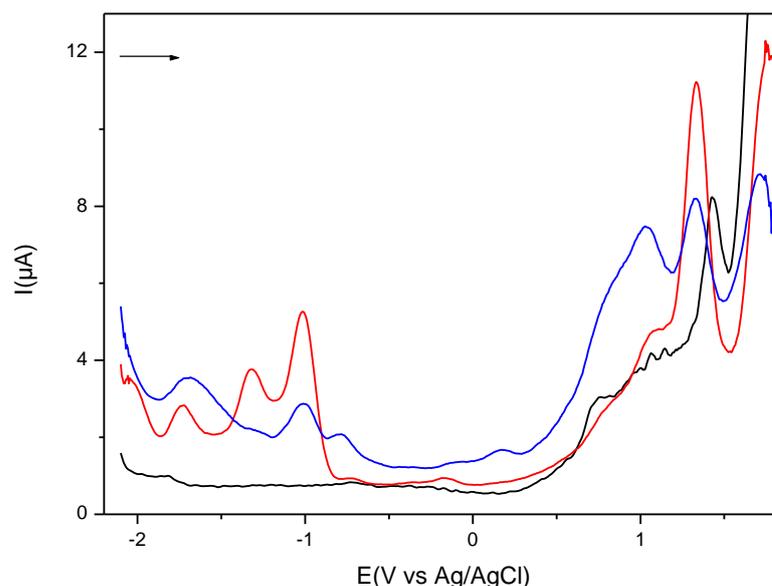


Figura 57. VPD com varredura anódica do ligante p-cym ($1,21 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ ($2,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e do sólido obtido a partir da mistura de lpy e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ após 10 h de refluxo ($1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Medidas feitas em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Ao analisar as Figuras 56 e 57, nota-se que o sinal em potencial positivo ($E = +1,50 \text{ V}$), existente no voltamograma do p-cym, se apresenta em potencial menos positivo ($E = +1,37 \text{ V}$), nos VPD dos complexos. Como, quando se inicia a varredura catódica o potencial é suficiente para promover $\text{p-cym}^{0/+}$, a diferença de potencial acima citada indica que p-cym^+ é mais facilmente reduzido (Equação XXV) na situação em que o mesmo não está coordenado. Este fato é explicado considerando-se que, frente ao Ru(II), p-cym^+ atua como π -receptor. Deste modo, a nuvem eletrônica sobre o p-cym^+ é maior no caso em que ele está coordenado ao Ru(II), o que dificulta a redução do ligante. Logo, a análise da diferença entre os potenciais de redução do p-cym^+ nos diferentes compostos fundamenta a hipótese de que p-cym, no sólido obtido, está coordenado a Ru(II), como indica a Figura 58.

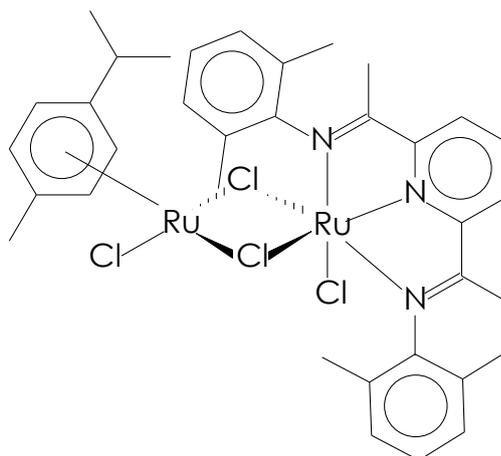


Figura 58. Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$.

Outro indício de que a Figura 58 expressa a composição do sólido em questão é o fato de, nos VPD do mesmo (Figuras 56 e 57), haver um par de picos entre -0,7 e -1,0 V: aquele em torno de -1,0 V, em analogia aos voltamogramas de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (Figura 48 a 50), pode ser atribuído a um processo redox centrado em p-cym coordenado; aquele em torno de -0,8 V, em analogia aos voltamogramas de lpy e de $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ (Figuras 35 e 36), foi atribuído a processos redox centrado em lpy no complexo com MeCN coordenada, uma vez que as medidas são feitas em acetonitrila. Deste modo, com base nos dados eletroquímicos, propôs-se que tanto lpy quanto p-cym compõe a estrutura do complexo, e como o potencial de redução do p-cym é o mesmo em ambos complexos, pode-se concluir que lpy não interfere significativamente nos processos redox centrados em p-cym.

A proposta de formulação expressa na Figura 58 também está coerente com os resultados obtidos para um complexo pirazínico obtido a partir do supracitado sólido, como será abordado a seguir.

6.2.2.2 Complexos com pirazina em ponte

6.2.2.2.1 Síntese

De acordo com ÇETINKAYA e col., 1999 e DAYAN E CETINKAYA, 2007, complexos mono e binucleares de Ru(II) contendo 2,6-bis(imino)piridinas e um ligante L (L = MeCN, PPh₃, pz ou 4,4'-bpy) têm sido sintetizados a partir da adição de L à mistura de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ e a 2,6-bis(imino)piridina de interesse, após 10 h

de refluxo. Baseando-se nisto, o referido método de síntese foi empregado para se obter complexos de Ru(II), contendo lpy e pz ou 4NCpy.

Quando se adiciona pz à solução contendo o produto da reação entre lpy e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$, o qual parece ser $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$, pz interage com os dois átomos de Ru(II), ou seja, atua como ligante-ponte. Isto é possível porque pz, além de possuir átomos doadores na disposição espacial adequada para se ligarem, cada um, a um dos dois centros metálicos, atua como σ -doador e π -receptor frente a Ru(II). Já que cloreto atua apenas como π -doador, torna-se viável a substituição de pz por cloreto.

Um dos indícios de que houve mudança na esfera de coordenação do centro metálico foi a mudança de cor da solução após adição de pz: de púrpura para violeta. Além disso, houve alteração espectroscópica na região do UV-vis, como ilustra a Figura 59.

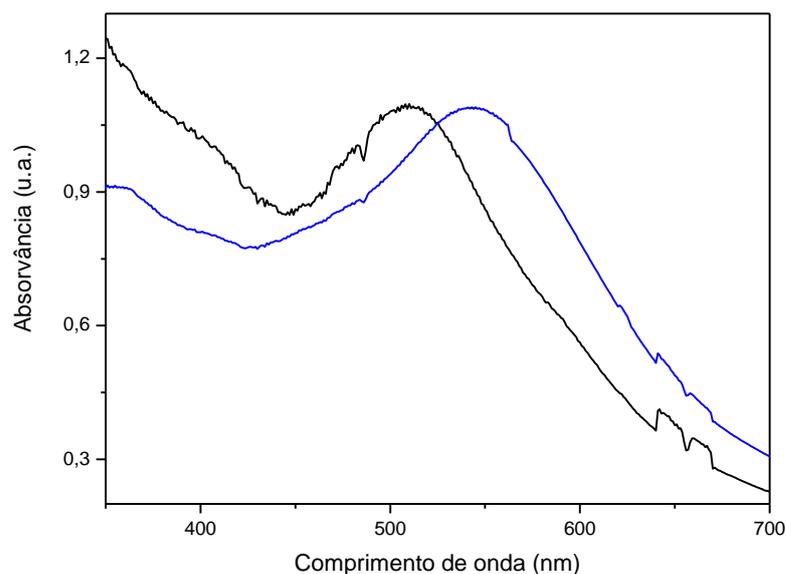


Figura 59. Espectros UV-vis da solução antes e **após adição** de pirazina.

Como já falado anteriormente, pz é um ligante mais forte que cloreto. Assim, em substituição aos átomos de cloro, pz atua como ligante ponte. Uma vez que a proposta inicial era obter o complexo mononuclear $[\text{RuCl}_2(\text{lpy})(\text{pz})]$, pz foi adicionada em excesso quando comparado ao precursor $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (Seção 5.3.3).

Portanto, outra molécula pz pode se ligar a um dos átomos de rutênio. Baseando-se nisso, foi proposta a obtenção do complexo, expresso na Figura 60.

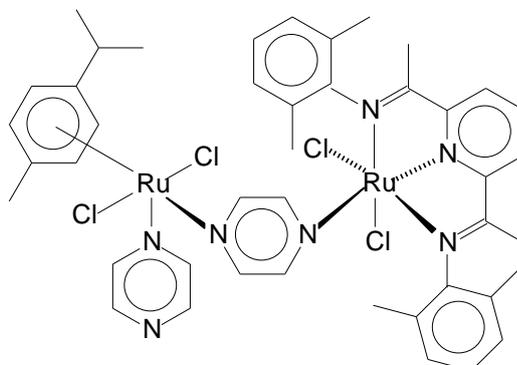


Figura 60. Estrutura do binuclear contendo duas moléculas pz coordenadas a Ru(II).

Ao avaliar a Figura 60, verifica-se que, além de pz, cada átomo de rutênio está ligado a dois átomos de cloro, o que difere de complexo precursor (Figura 58), no qual, além dos átomos de cloro em ponte, cada Ru(II) está ligado a um átomo de cloro. Uma vez que pz é base de Lewis mais forte que cloreto e que a quantidade de átomos de cloro ligado a Ru(II) é diferente nos complexos expressos nas Figuras 58 e 60, pôde-se inferir que a coordenação de pz reflete num aumento da densidade eletrônica do Ru(II), do fragmento de lpy. Sendo assim, no complexo pirazínico, Ru(II) retrodoa densidade eletrônica mais facilmente para lpy, o que significa que a energia associada à transferência de carga do centro metálico para lpy é menor no complexo pirazínico. Visto que as bandas ilustradas na Figura 59 são TCML, com contribuição maior de lpy, o deslocamento para maior comprimento de onda, após adição de pz, está coerente com a maior densidade eletrônica retrodoada para lpy.

A proposta de formulação (Figura 60) para o sólido obtido foi ratificada pelos dados de análise elementar obtidos, ilustrados na Tabela 19.

Tabela 19. Dados de análise elementar de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})] \cdot \text{CHCl}_3 \equiv \text{Ru}_2\text{Cl}_7\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_7$.

| | %(C) | %(N) | %(H) |
|--------------|-------|------|------|
| Teórico | 46,88 | 8,70 | 4,47 |
| Experimental | 47,94 | 8,14 | 4,67 |

Com base nos dados da Tabela 19, verifica-se que, a partir do produto da reação entre $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ e lpy obtido após 10 h de refluxo, obteve-se um complexo contendo um fragmento de p-cym e outro de lpy na composição. Estes resultados indicam que o isolamento do sólido e a purificação feita resultaram no complexo expresso na Figura 60.

Entretanto, DAYAN e ÇETINKAYA, 2007, relatam que complexos com pz em ponte e os dois fragmentos de bisimino (Figura 61) são obtidos após adição de pz à solução obtida a partir da mistura de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ e da 2,6-bisiminopiridina de interesse após 10 h de refluxo. Assim sendo, pôde-se inferir que a adição de pz contribuiu para que o ligante 2,6-bisiminopiridina excedente, em solução, substituir o ligante p-cym. Esta inferência também é fundamentada na capacidade π -receptora de pz frente ao Ru(II). Isto porque, ao pz aceitar densidade eletrônica do Ru(II), a nuvem eletrônica deste que é retrodoada para p-cym é menor. Logo, a ligação Ru(II)- p-cym é enfraquecida, o que contribui para a substituição deste pelo ligante 2,6-bisiminopiridina.

Contudo, mesmo adicionando pz à solução, sob refluxo (Seção 5.3.4), os dados de análise elementar (Tabela 20) do sólido obtido ratificam que há p-cym na composição (Figura 62).

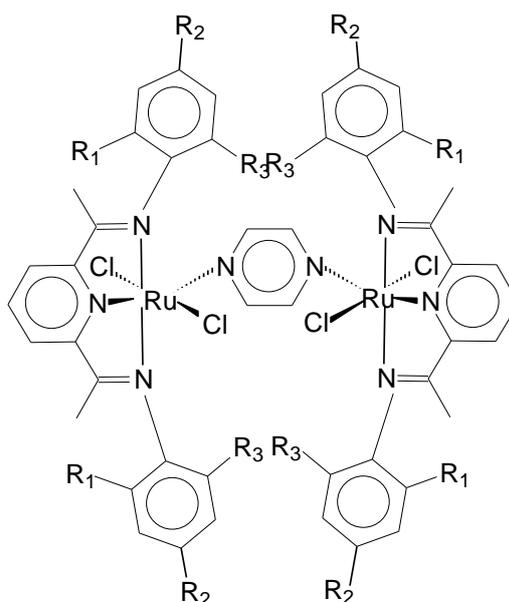


Figura 61. Estrutura dos complexos estudados por DAYAN e ÇETINKAYA, 2007.

Tabela 20. Dados de análise elementar do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})] \equiv \text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{N}_5$.

| | %(C) | %(N) | %(H) |
|--------------|-------|------|------|
| Teórico | 50,49 | 7,55 | 4,89 |
| Experimental | 51,38 | 7,86 | 4,63 |

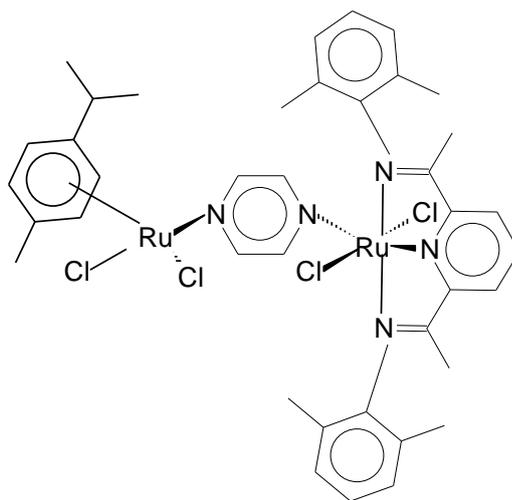


Figura 62. Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$.

Não somente os dados de análise elementar indicam que há p-cym na composição do sólido obtido: nos voltamogramas do mesmo há sinais característicos de p-cym coordenado, como ilustram as Figuras 61 e 62. Todavia, os dados espectroscópicos não indicam diferenças significativas que possibilitem inferir ou não a existência de p-cym na composição do sólido. Isto porque, na região do infravermelho, os sinais característicos do anel benzênico se destacam independente de haver ou não p-cym na composição.

6.2.2.2 Caracterização Eletroquímica

As Figuras 61 e 62 ilustram o comportamento eletroquímico do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$. A partir destas, pôde-se obter os dados expressos na Tabela 21, na qual também se encontram os valores de potencial associados ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$. Os voltamogramas deste complexo estão ilustrados na Figura 65.

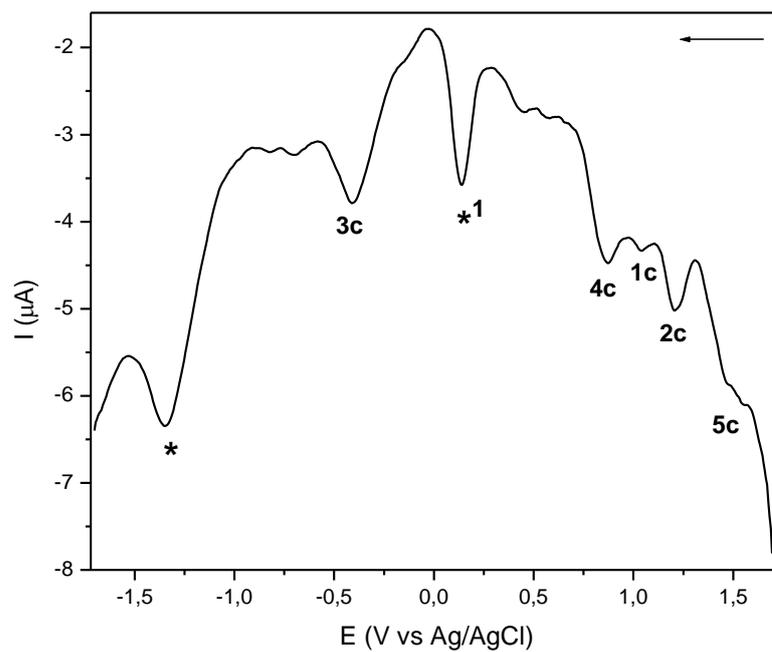


Figura 63. VPD com varredura catódica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

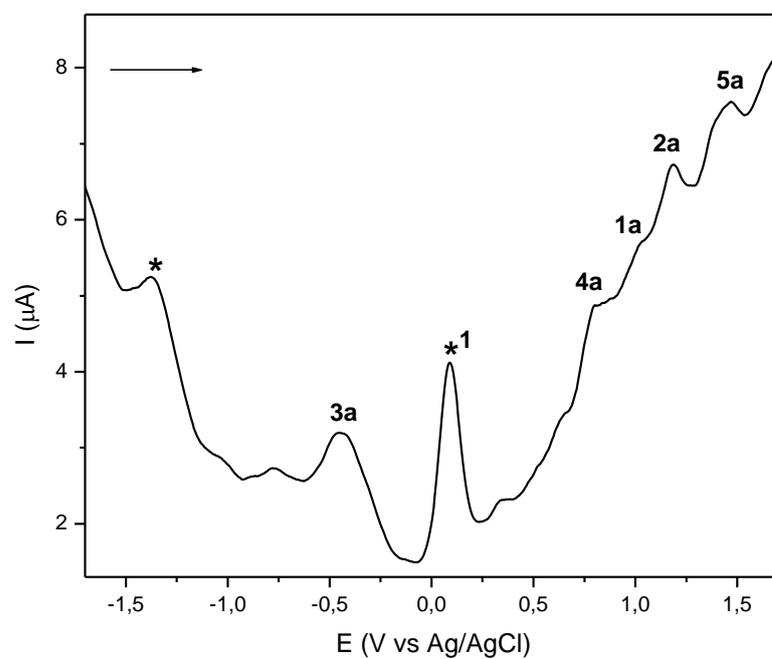


Figura 64. VPD com varredura anódica do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 21. Potenciais redox associados aos complexos binucleares insaturados pirazínicos.

| Sinais | [RuCl ₂ (p-cym)(pz)RuCl ₂ (lpy)] | [RuCl ₂ (p-cym)(pz)(pz)RuCl ₂ (lpy)] |
|--------|--|--|
| | E _{pc} (V vs Ag/AgCl) | E _{pc} (V vs Ag/AgCl) |
| * | -1,37 | |
| *1 | +0,12 | |
| *2 | | +0,68 |
| 1a/c | +1,01 | |
| 2a/c | +1,20 | |
| 3a/c | -0,42 | -0,78 |
| 4a/c | +0,83 | +0,52 |
| 5a/c | +1,48 | |

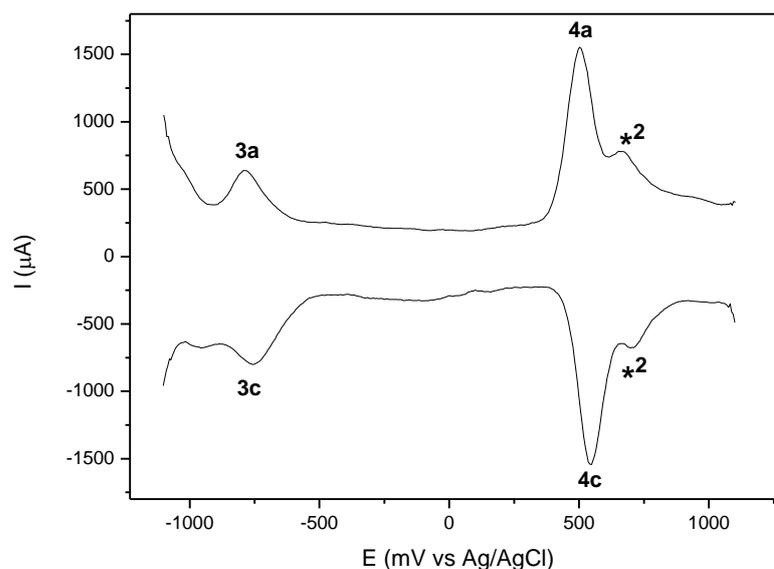
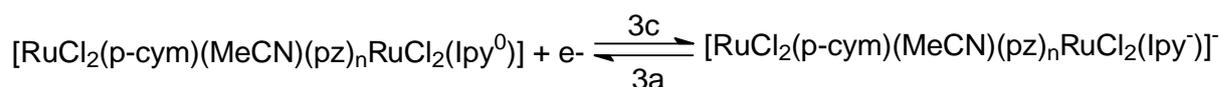


Figura 65. VPD do complexo [RuCl₂(p-cym)(pz)(pz)RuCl₂(lpy)] em acetonitrila, usando TFBTBA (0,1 mol L⁻¹) como eletrólito suporte. V= 100 mV s⁻¹. Faixa de varredura: 1,1 a -1,1 V. C = 1,59 . 10⁻³ mol L⁻¹.

Ao comparar os VPD do complexo monopirazínico (Figuras 63 e 64) com o do dipirazínico (Figura 65), nota-se que a faixa de varredura é menor no último caso. Isto porque os VPD de [RuCl₂(p-cym)(pz)₂RuCl₂(lpy)] não apresentam sinais em potenciais maiores que 1,1 V e menores que -1,1 V. Sendo assim, fica evidente que

a presença de mais uma molécula pz na composição do complexo influencia significativamente nos processos redox a ele associados. Esta influência também é ilustrada nos dados da Tabela 21.

Posto que nos complexos em questão um dos átomos de Ru(II) está coordenativamente insaturado e, de acordo com ÇETINKAYA e col., 1999, já foram isolados complexos de Ru(II) contendo MeCN e 2,6-bis(imino)piridina, ao serem realizadas as medidas eletroquímicas dos complexos contendo pz em ponte, há possibilidade de MeCN se coordenar ao Ru(II). Uma vez que, em VPD de complexos coordenativamente insaturados de Fe(II) contendo o ligante imino (TOMA e CHAVEZ-GIL, 1997 e SOUZA e col., 2008), registrados em acetonitrila, há um sinal em -0,8 V associado à redução do imino no complexo contendo MeCN coordenada, pôde-se atribuir o par de picos 3a/c à reação (Equação XXVI, onde $n = 1$ ou 2) envolvendo os complexos com MeCN (Figuras 66 e 67).



Equação XXVI

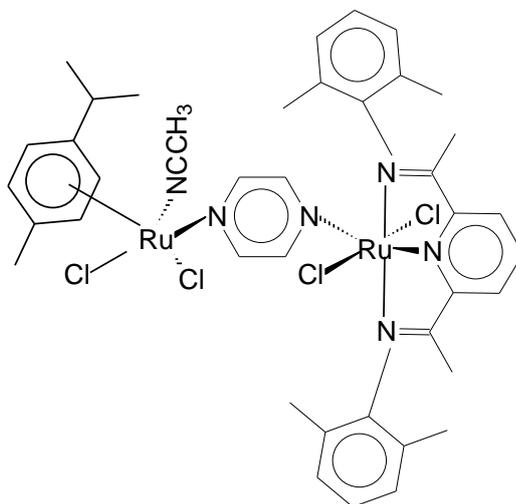


Figura 66. Estrutura do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{MeCN})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$.

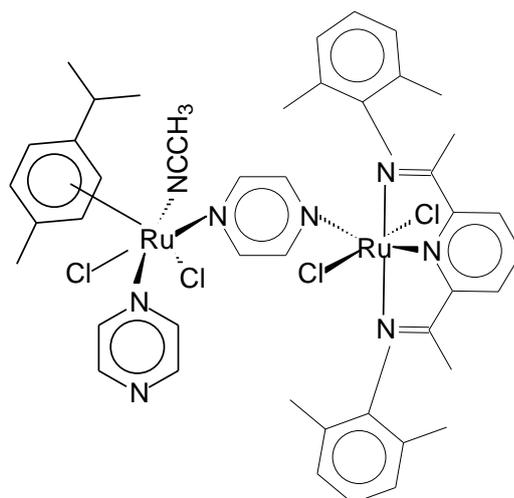
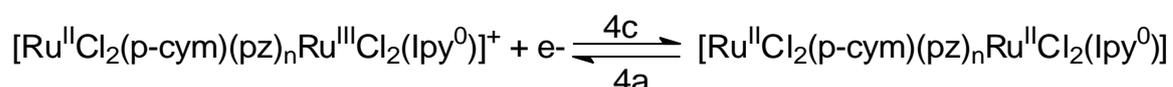


Figura 67. Estrutura do complexo [(p-cym)(pz)(MeCN)Cl₂Ru(pz)(pz)RuCl₂(lpy⁰)].

O par de picos 4a/c, por sua vez, pôde ser atribuído a processos redox envolvendo o centro metálico. Posto que os complexos em análise apresentam um fragmento de lpy e outro de p-cym e, como nos VPD de [RuCl₂(p-cym)]₂ (Figura 48) não há sinais em potenciais próximos aos de 4a/c, o referido par de picos pôde ser atribuído a Ru^{II/III} no fragmento com lpy⁰ (Equação XXVII, onde n = 1 ou 2).



Equação XXVII

Ao avaliar o VPD do complexo dipirazínico (Figura 65), nota-se um sinal (*²; E = + 0,68 V) em potencial mais positivo que 4a/c. Uma vez que as medidas foram feitas em acetonitrila e esta atua como receptor-π frente a Ru(II), o complexo ilustrado na Figura 67 pode ser formado. Neste caso, devido à natureza π-receptora de MeCN, a densidade eletrônica do Ru(II) é menor neste complexo que naquele que não contém MeCN (Figura 60). Sendo assim, Ru^{II/III} é mais difícil de ocorrer no complexo com MeCN e, portanto, o potencial associado a esse processo é maior (E = + 0,68 V) neste complexo (Figura 67) que naquele sem MeCN (Figura 60; E = +0,52 V). Baseando-se nisto, infere-se que o sinal em potencial mais positivo é atribuído a Ru^{II/III} no complexo com MeCN (Figura 67).

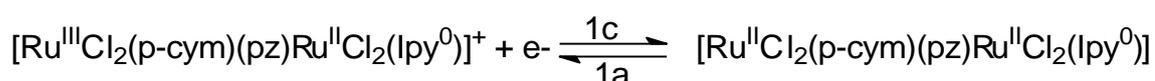
De acordo com os dados da Tabela 21, os valores de potencial para os pares de pico 4a/c e 3a/c são significativamente distintos em ambos complexos pirazínicos.

Esta diferença ilustra a influência da pirazina coordenada ao Ru(II), do fragmento com p-cym, no comportamento redox do complexo dipirazínico. Ademais, os potenciais associados à redução de Ipy^0 (3c) e à oxidação de Ru(II) no fragmento de lpy (4a) são maiores para o complexo monopirazínico (Figura 62). Isso significa que a redução de Ipy^0 é mais difícil de ocorrer no complexo com duas moléculas pz (Figura 60) e que, neste complexo, Ru(II) é mais facilmente oxidado.

A diferença entre os potenciais de redução de Ipy^0 (3c; Tabela 21) nos complexos em análise é decorrente da influência de pz sobre a densidade eletrônica de Ipy^0 . Como pz atua como σ -doador e π -receptor frente a Ru(II), ao doar par de elétrons para Ru(II), há aumento da densidade eletrônica sobre o mesmo, o que contribui para que a densidade eletrônica retrodoada para pz em ponte seja maior. Deste modo, pz em ponte tem maior tendência em doar par de elétrons para Ru(II), do fragmento com lpy, aumentando a densidade eletrônica sobre Ru(II). Posto que lpy também atua como π -receptor, este ligante aceita densidade eletrônica com mais eficiência no complexo dipirazínico, o que reflete na maior dificuldade de lpy ser reduzido neste complexo que no monopirazínico.

Como abordado acima, pz coordenada a Ru(II), do fragmento com p-cym contribui para que haja aumento da densidade eletrônica do Ru(II), do fragmento de lpy. Sendo assim, justifica-se o porquê de $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ ocorrer mais facilmente no complexo dipirazínico (4a; Tabela 21).

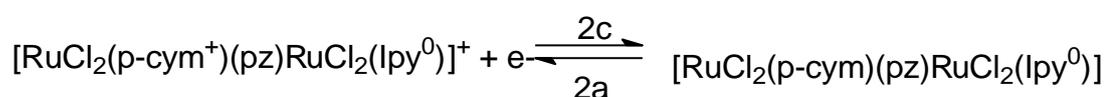
Os sinais 1a/c ($E = +1,01$ V), nas condições experimentais empregadas, são pouco destacados nos VPD de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ e não são ilustrados nos VPD de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$. Em analogia aos VPD de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (Figura 48) e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ (Figura 58), nos quais há sinais pouco destacados nessa região ($E = +1,06$ e $+1,11$ V, respectivamente), o par de picos 1a/c foi atribuído a reações redox envolvendo o centro metálico no fragmento com p-cym (Equação XXVIII).



Equação XXVIII

Tal como o sinal 1c, 2c ($E = +1,20$ V) foi atribuído em analogia aos VPD de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (Figura 48; $E = +1,37$ V), $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ (Figura 58; $E =$

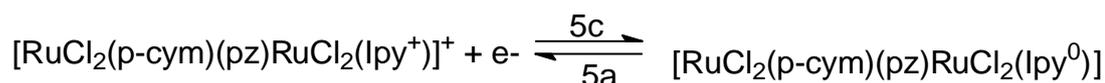
+1,37 V) e do p-cym (Figura 56; E = +1,50 V). Como no VPD do ligante p-cym há um sinal análogo a 2c, pode-se inferir que este sinal se refere à redução de p-cym⁺ no complexo monopirazínico (Equação XXIX). A diferença entre os referidos potenciais ilustra a influência do ligante ponte sobre a densidade eletrônica de p-cym, e a causa desta diferença necessita de maiores investigações no que concerne à avaliação estrutural do complexo. Isto porque as posições relativas dos ligantes interferem na superposição dos orbitais e, conseqüentemente, na densidade eletrônica de cada um dos ligantes.



Equação XXIX

Avaliando os VPD do $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (Figura 48) e os de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ (Figuras 63 e 64), além de os sinais 2a/c e 1a/c se apresentarem na mesma região de potencial nos VPD de ambos complexos, no VPD de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ há um sinal em torno de -1,30 V, potencial próximo ao daquele associado ao sinal * (E = -1,37 V). Estes dados reforçam a proposta de que p-cym faz parte da composição do complexo e, portanto, respaldam a formulação do complexo e as atribuições feitas aos referidos sinais.

O par de picos 5a/c (E = +1,48 V), em comparação aos VPD de lpy (E = +1,55 V) e de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ (E = +1,71 V), foi atribuído à reação expressa na Equação XXX. A diferença entre os potenciais associados a este processo está coerente com o aumento da densidade eletrônica de lpy, como conseqüência da atuação de pz.



Equação XXX

Quanto aos sinais *¹, outras investigações devem ser feitas no intuito de se fazer a devida atribuição aos mesmos.

6.2.2.2.3 Caracterização Espectroscópica

As Figuras 68 e 69 ilustram os espectros IV dos complexos contendo pz em ponte. Nestes espectros estão em destaque (*) os sinais que indicam que pz e lpy compõem a esfera de coordenação do Ru(II). Os valores de número de onda associados a esses sinais e aos demais presentes nos referidos espectros são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22. Número de onda associado aos sinais presentes nos espectros dos binucleares insaturados pirazínicos e as respectivas atribuições.

| Complexo | Sinais | Atribuições |
|--|--------|-----------------------------------|
| [RuCl ₂ (p-cym)(pz)RuCl ₂ (lpy)] | 1640 | ν C=N |
| | 1467 | ν C=C _{aromático} |
| | 814 | δ C-H _{aromático} |
| | 768 | δ C-H _{aromático} |
| | 689 | δ C-H _{aromático} |
| [RuCl ₂ (p-cym)(pz) ₂ RuCl ₂ (lpy)] | 1697 | ν C=N |
| | 1638 | ν C=N |
| | 1594 | ν C=C _{aromático} |
| | 1474 | ν C=C _{aromático} |
| | 813 | δ C-H _{aromático} |
| | 785 | δ C-H _{aromático} |
| | 663 | δ C-H _{aromático} |

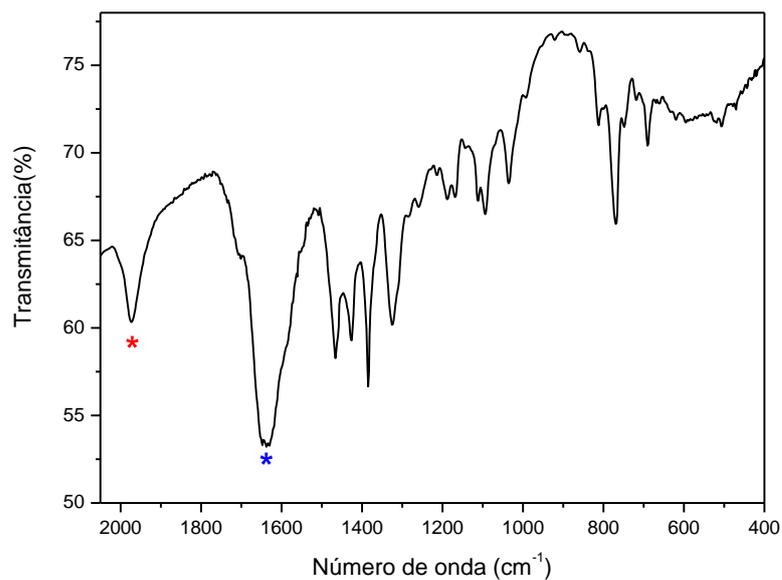
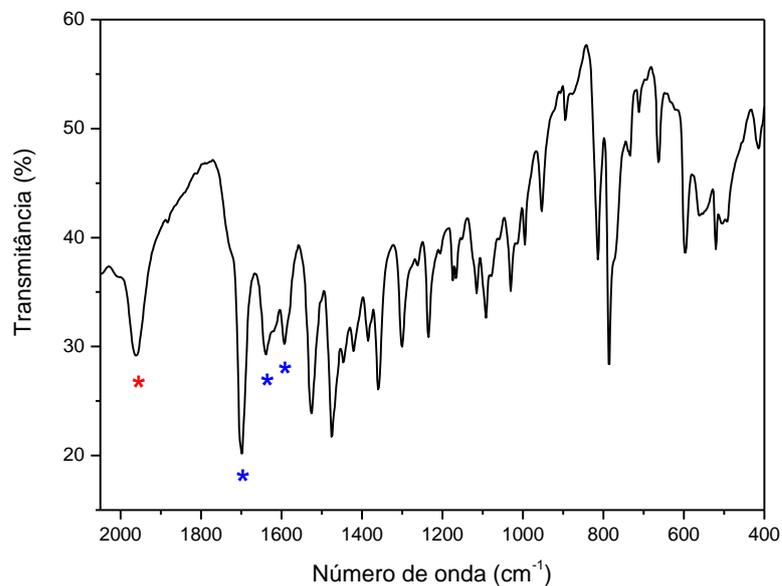


Figura 68. Espectro, na região do infravermelho, do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$. Faixa: 2000 a 400 cm^{-1} .



v

Figura 69. Espectro, na região do infravermelho, do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$. Faixa: 2000 a 400 cm^{-1} .

Ao avaliar as Figuras 68 e 69, é verificado que há um sinal próximo (*) a 2000 cm^{-1} : De acordo com SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000, nessa região há bandas de combinação, cujo aspecto é dependente do modo de substituição do anel aromático.

Além desta banda, há sinais característicos de ligação C=C em anel benzênico e de ligações C=N, como indicado na Tabela 22. Nota-se que o espectro do complexo dipirazínico, quando comparado ao do monopirazínico, apresenta mais sinais entre 1700 e 1450 cm^{-1} . Como esta faixa espectral é correlata às frequências de estiramento das ligações C=C e C=N, a maior quantidade de sinais pode estar relacionada com o fato de haver uma molécula de pirazina a mais no referido complexo, o que reflete na combinação das bandas relativas aos referidos modos vibracionais.

No que concerne ao perfil espectroscópico na região do UV-vis, verifica-se que, embora não haja muitas diferenças entre ambos compostos, como ilustrado nas Figuras 70 e 71, os valores de absorvidade molar (Tabela 23) reforçam que os sólidos apresentam composições distintas..

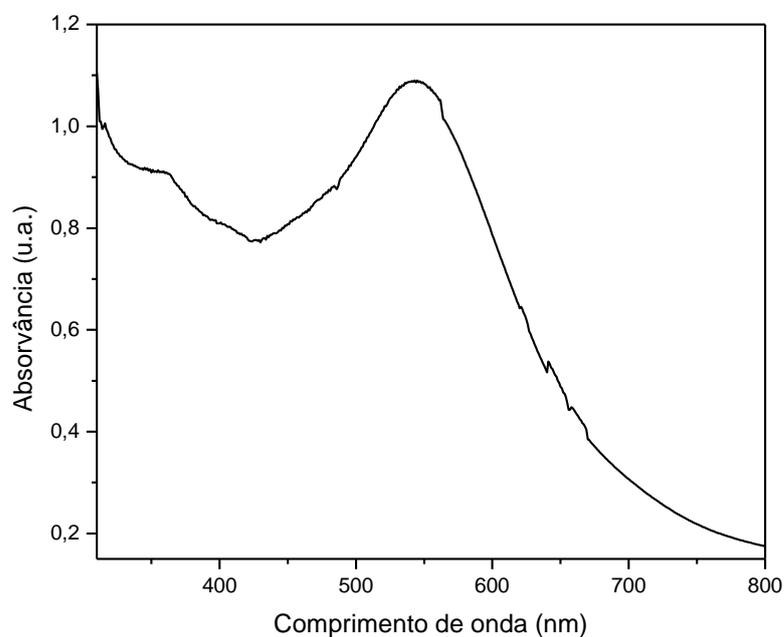


Figura 70. Espectro UV-vis do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})_2\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ em MeCN. $C = 7,92 \cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$.

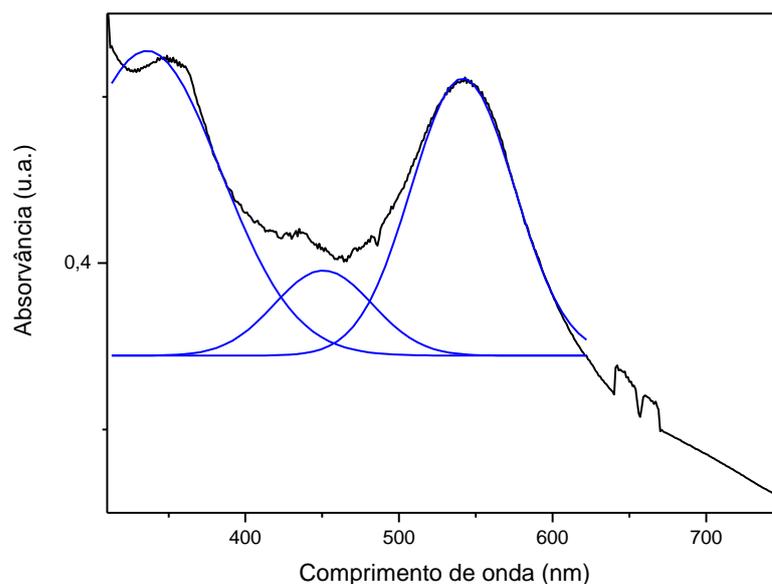


Figura 71. Espectro UV-vis do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ em MeCN antes e após decomposição das bandas. $C = 6,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 23. Absortividades molares dos complexos binucleares pirazínicos.

| Complexo | λ : Comprimento de onda (nm) | ϵ : Absortividade molar ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) | $\log \epsilon$ |
|--|--------------------------------------|--|-----------------|
| $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ | 278 | $3,03 \cdot 10^4$ | 4,48 |
| | 359 | $1,34 \cdot 10^4$ | 4,13 |
| | 543 | $1,31 \cdot 10^4$ | 4,12 |
| $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ | 278 | $1,28 \cdot 10^4$ | 4,11 |
| | 365 | $1,14 \cdot 10^4$ | 4,06 |
| | 543 | $1,38 \cdot 10^4$ | 4,14 |

No espectro do complexo com apenas uma molécula de pz (Figura 70), além da banda em 543 nm, há um ombro em torno de 360 nm e outro, menos destacado, em torno de 410 nm. Perfil análogo é identificado no espectro do outro complexo (Figura 71), diferenciando apenas em dois aspectos: o ombro se apresenta na região de 450 nm, e a banda em torno de 360 nm é mais destacada que aquela em 540 nm. Nota-se ainda que, após tratamento matemático efetuado para decompor as bandas, é destacada a banda em 450 nm, a qual, em analogia a outros complexos pirazínicos (TFOUNI e BENTO, 1987), pode ser atribuída à banda TCML

$d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{lpy}, \text{pz}, \text{p-cym})$, com maior contribuição de pz. A mesma atribuição pode ser dada ao ombro em 410 nm (Figura 70).

Como para os demais complexos, a banda em 278 nm é atribuída à transferência de carga interno do ligante (IL) lpy. Quanto à banda em torno de 360 nm, como no espectro de lpy (Figura 20) há um ombro nessa região, esta pode estar associada à transferência de carga interno do ligante (IL) lpy. No entanto, como no espectro de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ há uma banda em 340 nm, a qual não se apresenta no espectro de p-cym, há possibilidade de a banda em 360 nm estar associada à banda TCML do tipo $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{lpy}, \text{pz}, \text{p-cym})$, com maior contribuição do p-cym. A banda em 543 nm, por sua vez, em analogia aos complexos contendo 2,6-bis(imino)piridinas (BRUIN e col, 2000), é atribuída à transferência de carga metal-ligante $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{lpy}, \text{pz}, \text{p-cym})$, com maior contribuição do lpy.

6.2.2.2.4 Síntese e caracterizações: considerações

Com base no exposto, as caracterizações espectroscópica e eletroquímica indicam a presença de p-cym na composição dos sólidos obtidos. Fato este ratificado pelos dados de análise elementar. Portanto, a partir dessas informações, independente de isolar o sólido obtido a partir da mistura de lpy e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ após 10 h de refluxo, a adição de pz resulta no mesmo efeito: coordenação de pz e manutenção de p-cym na esfera de coordenação do Ru(II).

Uma vez que a reação entre $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ e lpy ocorre sob aquecimento a 75°C, para fins de favorecimento cinético, por 10 h e, além de lpy atuar como um ligante tridentado, a quantidade do mesmo era suficiente para substituir as duas moléculas de p-cym, a manutenção do p-cym na esfera de coordenação do Ru(II) evidencia o quanto a ligação entre o átomo de rutênio e este ligante é forte, quando comparada à ligação estabelecida entre o mesmo átomo e lpy.

BOSHAALA e col., 2008, já haviam relatado a existência de complexos $[\text{RuX}_2(\text{p-cym})(\text{L})]$, em que X = Cl, Br ou I, e L são trihalofosfinas – ligantes π -receptores tão fortes quanto monóxido de carbono. Como estes complexos são obtidos a partir da mistura de $[\text{RuX}_2(\text{p-cym})]_2$ e L (este em excesso), a 70°C entre 6 e 12h, evidencia-se que a ligação Ru(II) – p-cym não é facilmente rompida.

6.2.2.3 Complexos com 4-cianopiridina em ponte

6.2.2.3.1 Síntese

Segundo DAYAN e ÇETINKAYA, 2007, complexos binucleares contendo pz e 4,4'-bpy como ligante ponte foram obtidos via procedimento análogo ao descrito na Seção 5.3.6. Uma vez que, a partir dos dados anteriormente discutidos para os complexos com pz, sustenta-se a proposta de obtenção de binucleares coordenativamente insaturados contendo p-cym e lpy, no intuito de se obterem binucleares coordenativamente saturados, utilizou-se, em vez de pz, outro composto que pode atuar como ligante-ponte: 4NCpy (GUPTA e col., 1997). Neste caso, além de usar a mesma rota empregada para os complexos com pz (12 h de síntese), aumentou-se o tempo de síntese: 21 h antes de adicionar 4NCpy e 7 h após a adição do mesmo.

O aumento do tempo, tanto antes quanto após adição de 4NCpy se deveu à seguintes razões: i) quanto maior o tempo de contato entre o complexo precursor (Figura 46) e lpy, maior a probabilidade de ocorrer a substituição do p-cym por lpy; ii) quanto maior o tempo de contato entre 4NCpy e o complexo formado em solução, como 4NCpy é π -receptor de densidade eletrônica, tal como explicado para pz, espera-se que 4NCpy forme com Ru(II) ligação forte o suficiente para propiciar o enfraquecimento da ligação Ru(II) - p-cym e conseqüente liberação de p-cym. Deste modo, favorecer-se-ia a obtenção do binuclear coordenativamente saturado contendo dois fragmentos de bisimino.

Contudo, como ilustrado na Tabela 24, os resultados de análise elementar indicam que na composição do sólido obtido há p-cym. Isto significa que, mesmo com maior tempo de síntese, apenas uma das moléculas p-cym é substituída por lpy. Sendo assim, é viável a obtenção do complexo em apenas 12 h, tal qual para o complexo com pz.

Uma vez que, de acordo com GUPTA e col., 1997, a partir de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ e quantidade equimolar de 4NCpy em DCM sob refluxo por 1 h, obtém-se o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})]$, no qual 4NCpy se coordena ao Ru(II) via N do anel piridínico, e considerando-se o elevado rendimento da síntese (80%), pôde-se concluir que a coordenação ao Ru(II) no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})]$ via N do anel piridínico é mais favorecida que via nitrila. Sendo assim, inferiu-se que a estrutura do binuclear contendo 4NCpy é a expressa na Figura 72.

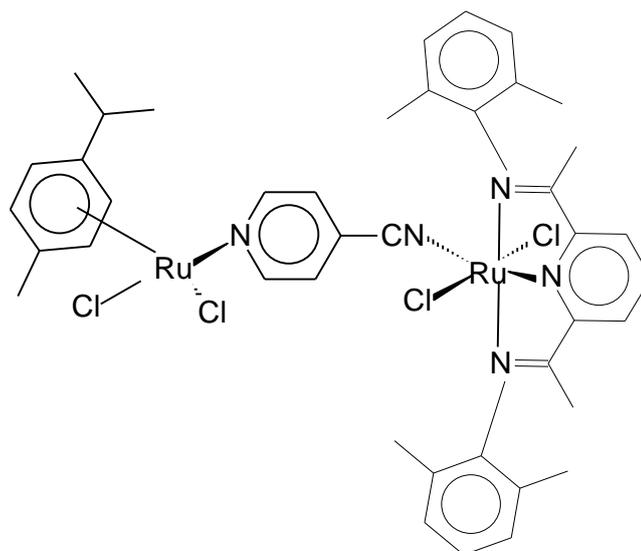


Figura 72. Provável estrutura do complexo binuclear coordenativamente insaturado contendo 4NCpy como ligante ponte.

A inferência em relação à estrutura do complexo (Figura 72) também é respaldada na obtenção, em metanol, de complexos contendo p-cym e 4NCpy coordenado a Ru(II) via N do anel (SINGH e col., 2000). Este fato, associado à obtenção do complexo em DCM, relatado por GUPTA e col., 1997, sustentam a hipótese de que, em meio não-aquoso, a exemplo do etanol, 4NCpy se coordena a Ru(II), no fragmento com p-cym, preferencialmente via N do anel piridínico.

Posto que, quando o sólido obtido foi purificado com acetona e hexano, o rendimento da síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ foi baixo, o referido sólido também foi purificado com clorofórmio e hexano. Os dados de análise elementar para estes sólidos também se encontram na Tabela 24, e todos os sólidos foram caracterizados como contemplado a seguir.

Tabela 24. Dados de análise elementar de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$.

| | %(C) | %(N) | %(H) |
|---|-------|------|------|
| Teórico | 51,74 | 7,36 | 4,77 |
| Experimental (28h) | 51,56 | 8,19 | 4,68 |
| Experimental (Acetona/hexano) | 53,57 | 7,42 | 5,07 |
| Experimental (CHCl_3 /hexano) | 52,13 | 8,36 | 4,80 |

6.2.2.3.2 Caracterização Eletroquímica

Nos VPD do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ (Figuras 73 e 74), de modo semelhante a todos complexos contendo lpy e ao VPD deste, há sinais característicos do mesmo (5a e 3c), o que indica que lpy faz parte da composição do complexo em análise. Além do que há sinais, cujos valores são próximos de alguns sinais presentes nos VPD de: 4NCpy (Figura 75; 6a/c), $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (Figura 48; *, 1a e 2a/c) e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ (Figura 61; 4a/c). Os valores de potencial correlatos a esses sinais são encontrados na Tabela 25.

Tabela 25. Potenciais associados a $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy}^0)]$.

| Sinais | E_{pc} (V vs Ag/AgCl) | Sinais | E_{pc} (V vs Ag/AgCl) |
|--------|-------------------------|----------------|-------------------------|
| * | -1,17 | 4a/c | +0,59 |
| 1a | +1,05 | 5 ^a | +1,68 |
| 2a/c | +1,38 | 6a/c | -1,61 |
| 3c | -0,73 | 7 ^a | +0,84 |

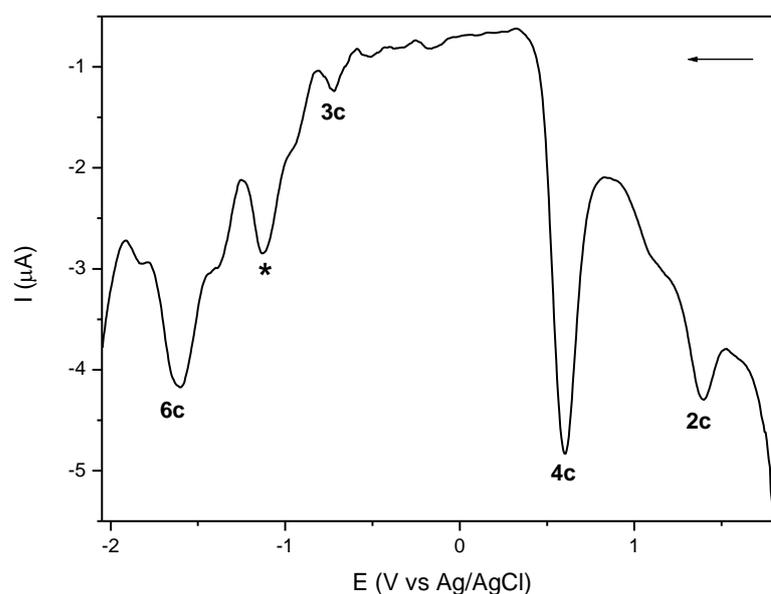


Figura 73. VPD com varredura catódica de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

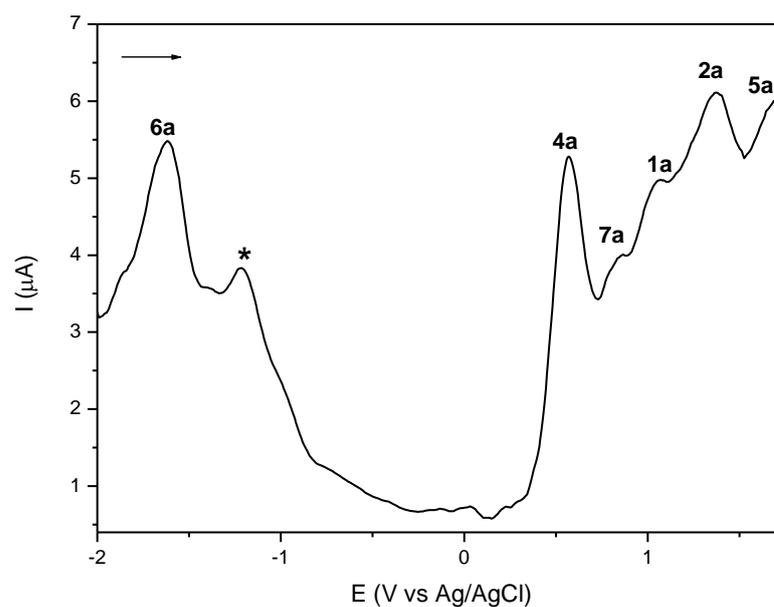


Figura 74. VPD com varredura anódica de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

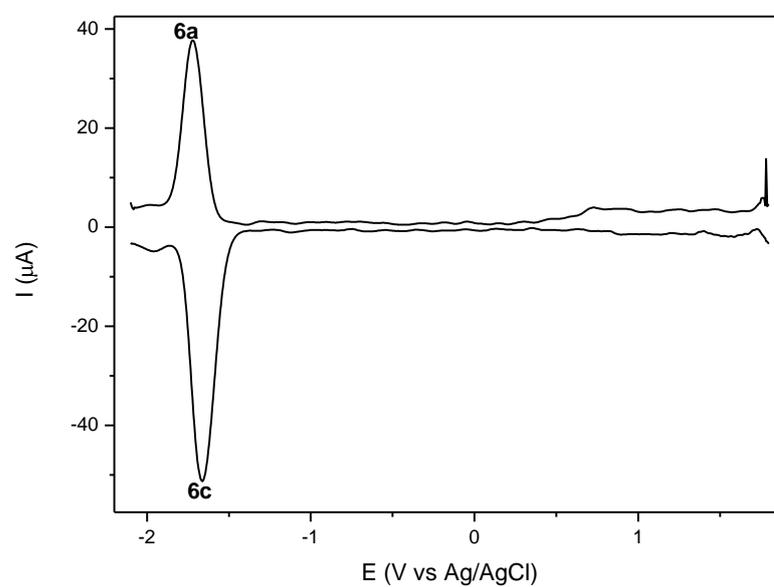
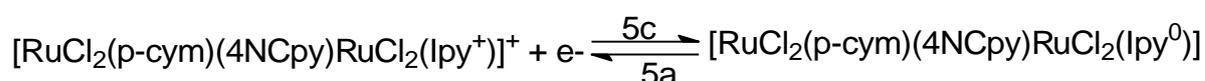
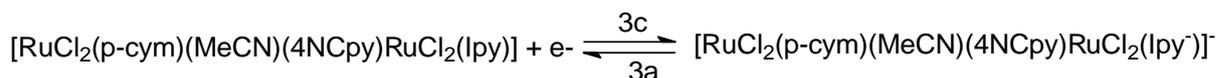


Figura 75. VPD do ligante 4NCpy em acetonitrila, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 7,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

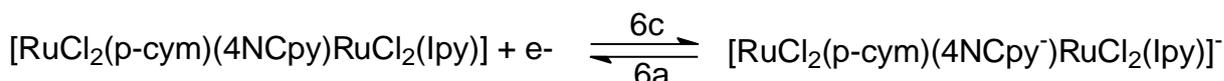
Com base na comparação entre os VPD de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ e dos ligantes, pôde-se atribuir sinais característicos de lpy (5a, 3c; Equações XXXI e XXXII) e 4NCpy (6a/c; Equação XXXIII). A diferença entre os potenciais associados a 4NCpy⁺⁰ coordenado ($E = -1,61 \text{ V}$) e não-coordenado ($E = -1,69 \text{ V}$) ilustra um pequeno decréscimo de densidade eletrônica sobre 4NCpy quando coordenado. Isto está coerente com o caráter σ -doador do ligante, o qual contribui para diminuir a densidade eletrônica sobre o mesmo quando coordenado e, portanto, respalda atribuição feita.



Equação XXXI

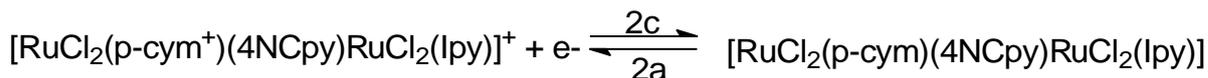


Equação XXXII

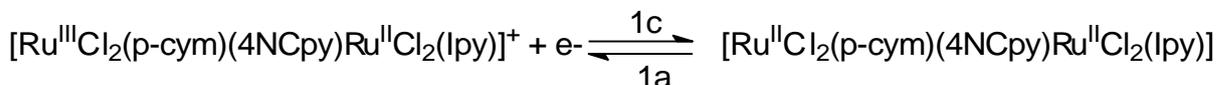


Equação XXXIII

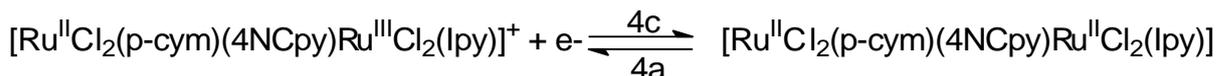
Comparando os VPD de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ com os dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (Figura 48) e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ (Figuras 63 e 64), pôde-se atribuir os sinais característicos dos centros metálicos e de p-cym coordenado. Os sinais * ($E = -1,17 \text{ V}$) e 2a ($E = +1,38 \text{ V}$ / Equação XXXIV), em analogia a sinais presentes no VPD de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ (Figura 48; $E = -1,30 \text{ V}$ e $E = +1,37 \text{ V}$) são atribuídos a processos redox envolvendo p-cym coordenado. Os sinais 1a e 4a/c, de modo análogo ao complexo monopirazínico ($E = +1,01$ e $+0,83 \text{ V}$, respectivamente), são atribuídos a $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ no fragmento com p-cym ($E = +1,05 \text{ V}$ / Equação XXXV) e no fragmento com lpy ($E = 0,59 \text{ V}$ / Equação XXXVI). O sinal em torno de $+0,84 \text{ V}$ (7a) também foi atribuído a $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ no fragmento com lpy, no complexo contendo MeCN coordenada (Equação XXXVII). Esta atribuição está coerente com a estabilização do Ru(II) em decorrência da atuação de MeCN como ligante.



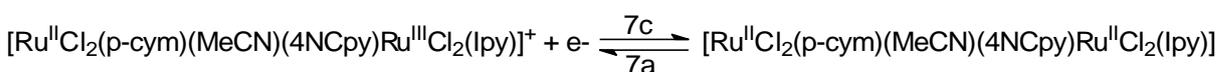
Equação XXXIV



Equação XXXV



Equação XXXVI



Equação XXXVII

Ao confrontar os valores de potenciais de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ (Tabela 25) com os de $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ (Tabela 21), nota-se que lpy é mais difícil de ser oxidado (5a) no complexo com 4NCpy ($E = + 1,68 \text{ V}$) que no análogo com pz ($E = + 1,48 \text{ V}$). Portanto, em $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$, a densidade eletrônica de lpy é maior, o que indica a retrodoação menos efetiva do Ru(II) para lpy. Sendo assim, a densidade eletrônica de Ru(II) é maior no complexo com 4NCpy que no análogo com pz. Isto indica que Ru(II) é mais facilmente oxidado no complexo com 4NCpy, o que está coerente com os valores relativos de 4a: +0,83 V no complexo com pz e +0,59 naquele com 4NCpy.

Com base no comportamento eletroquímico dos complexos coordenativamente insaturados, há dados suficientes para fundamentar que lpy e p-cym compõem a formulação dos complexos com pz e com 4NCpy. Sendo assim, os compostos obtidos foram diferentes dos almejados inicialmente, nos quais haveria dois fragmentos de lpy. Além disso, os dados indicam que as densidades eletrônicas dos centros metálicos são distintas, o que sugere que estes complexos possuem propriedades elétricas e magnéticas.

6.2.2.3.3 Caracterização Espectroscópica

A Figura 76 ilustra o comportamento espectroscópico, na região do UV-vis, do complexo com 4NCpy em ponte.

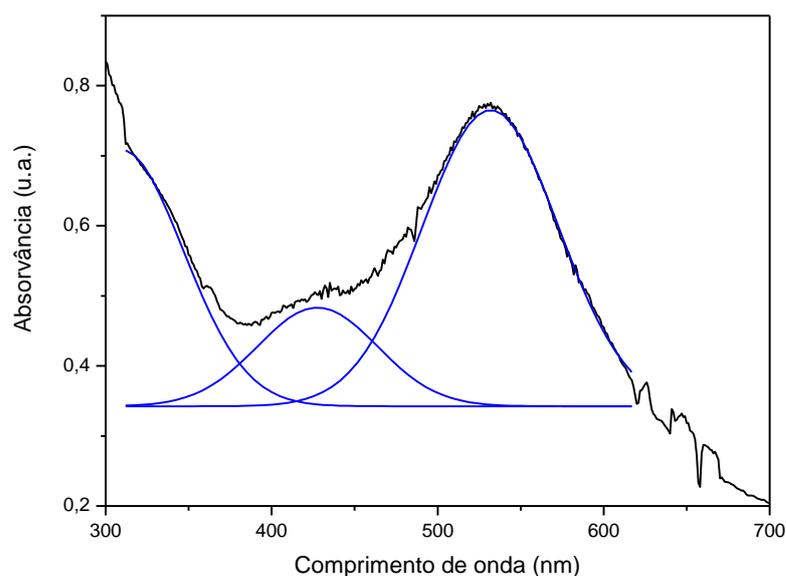


Figura 76. Espectro UV-vis do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ antes e após decomposição das bandas. $C = 6,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 76, verifica-se que, além da banda em 528 nm, há um ombro em torno de 330 nm e outro em 425 nm. Em analogia ao espectro do ligante lpy (Figura 20) e dos demais complexos (Figuras 32, 70 e 71), o ombro em 330 nm é atribuído a IL e a banda em 528 nm a TCML, do tipo $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{lpy}, 4\text{NCpy}, \text{p-cym})$, com maior contribuição de lpy e do grupamento nitrila.

O ombro em 425 nm, destacado após decomposição das bandas, é atribuído a TCML, do tipo $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{lpy}, 4\text{NCpy}, \text{p-cym})$, com maior contribuição de 4NCpy (CLARKE e FORD, 1969), no complexo em que este está coordenado ao Ru(II) via N do anel piridínico (Figura 72). Os valores de absorvidade molar, obtidos a partir da Figura 76, são expressos na Tabela 26.

Tabela 26. Absorvidades molares do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$.

| λ (nm) | ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) | $\log \epsilon$ |
|----------------|--|-----------------|
| 333 | $1,06 \cdot 10^4$ | 4,03 |
| 528 | $1,27 \cdot 10^4$ | 4,10 |

Além da caracterização na região do ultravioleta-visível, a espectroscopia na região do infravermelho foi usada para caracterizar os sólidos brutos e compará-los com os purificados.

Ao avaliar o espectro IV do sólido bruto e compará-lo com o do sólido recristalizado com acetona e hexano (Figura 77), nota-se decréscimo da área do sinal em 1692 cm^{-1} quando comparado ao sinal em 2229 cm^{-1} . Em analogia ao espectro IV de lpy (Figura 21), este sinal foi atribuído à $\nu\text{C}=\text{N}$. Posto que, para sintetizar $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$, parte-se de quantidade de matéria de lpy suficiente para substituir as duas moléculas p-cym e a análise elementar (Tabela 24) fundamenta a referida formulação, pôde-se afirmar que a diminuição da intensidade do sinal está diretamente relacionada com a remoção do excesso de lpy.

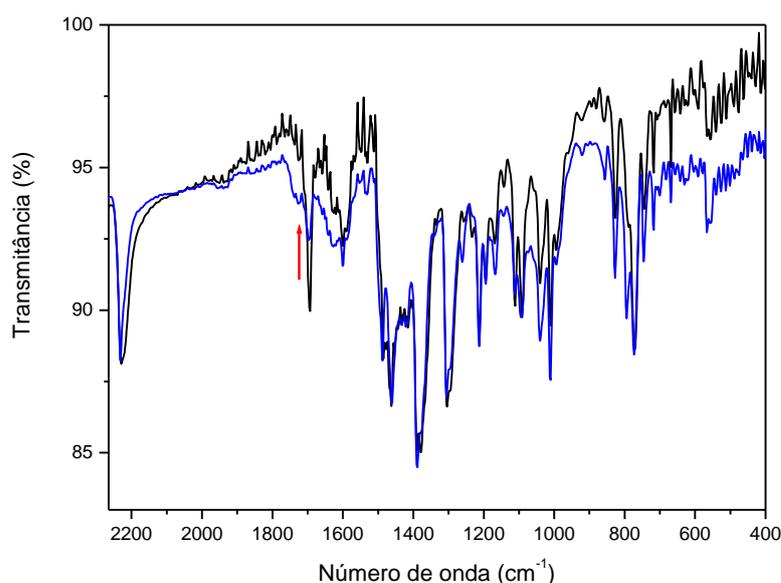


Figura 77. Espectro, na região do infravermelho, do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$: sólido bruto e **recristalizado (acetona/hexano)**.

De modo análogo, a alteração espectral após recristalização com clorofórmio e hexano indica que houve remoção de lpy, pois não aparece sinal em torno de 1698 cm^{-1} , como ilustra a Figura 78. Além deste sinal há outros dois entre 1600 e 1700 cm^{-1} , os quais são característicos do ligante lpy, e outro em 2229 cm^{-1} , correspondente à frequência de estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ de 4NCpy. Esta

atribuição é feita em analogia ao espectro do ligante 4NCpy (Figura 79). Os valores de número de onda correlatos a esses sinais são expressos na Tabela 27.

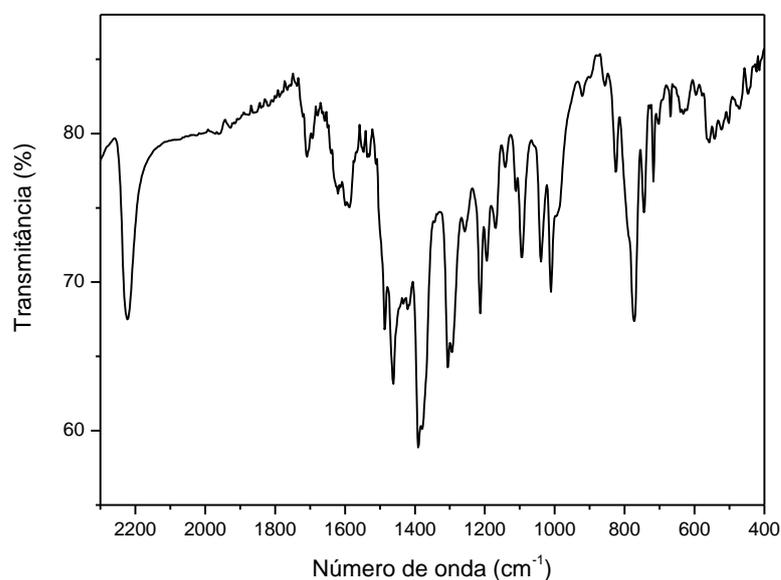


Figura 78. Espectro, na região do infravermelho, do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ recristalizado (clorofórmio/hexano)..

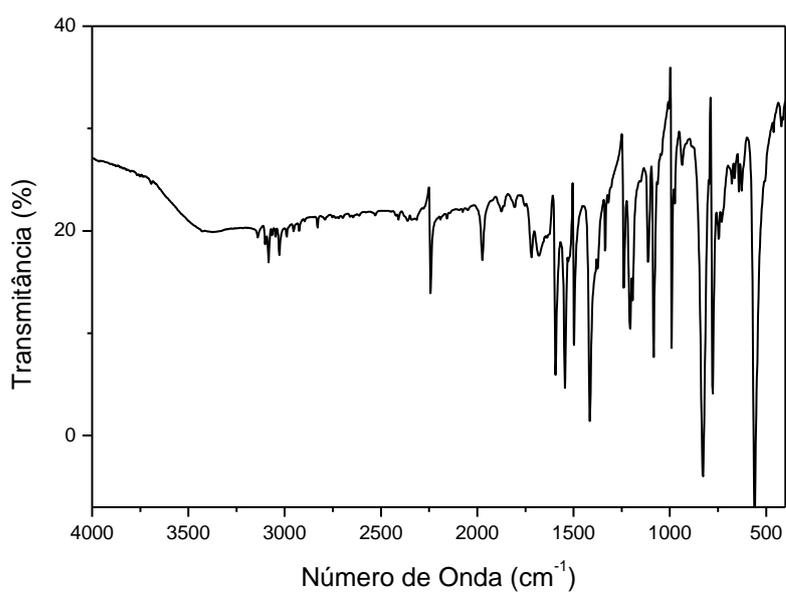


Figura 79. Espectro, na região do infravermelho, de 4NCpy.

Tabela 27. Números de onda correlatos aos sinais existentes no complexo $\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})$ e no ligante lpy.

| Compostos | Número de onda (cm^{-1}) |
|--|-------------------------------------|
| $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(4\text{NCpy})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ | 1698; 1625;1600 |
| lpy | 1698;1640 |

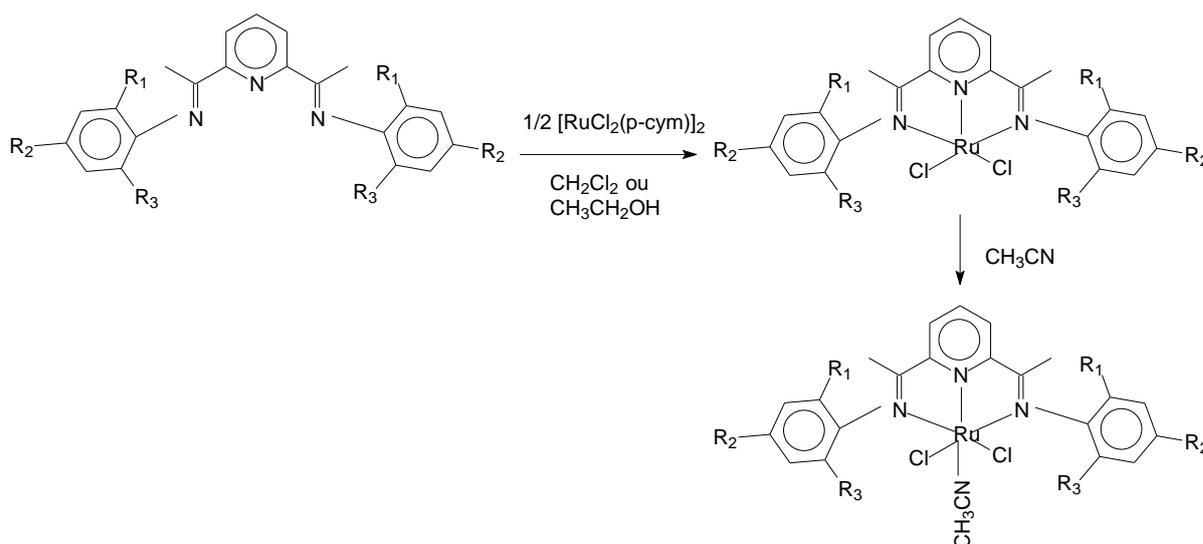
Como já foi discutido, os sinais entre 1600 e 1700 cm^{-1} estão relacionados à frequência de estiramento da ligação $\text{C}=\text{N}$, e o sinal cujo número de onda é maior está associado ao modo vibracional da ligação $\text{C}=\text{N}$ no grupo imino. Deste modo, baseando-se nos dados da Tabela 27, os sinais em 1625 e 1600 cm^{-1} foram atribuídos ao modo vibracional da ligação $\text{C}=\text{N}$ no anel piridínico. Uma vez que, além de lpy, 4NCpy também contém um anel piridínico em sua estrutura, pôde-se inferir que o aparecimento de outro sinal está relacionado à presença de 4NCpy.

A presença de 4NCpy na composição de complexo é fundamentada também na existência, no espectro do ligante 4NCpy, de um sinal em 2242 cm^{-1} , correspondente a $\nu\text{C}\equiv\text{N}$. Como no espectro do complexo o sinal correspondente a $\nu\text{C}\equiv\text{N}$ se apresenta em menor número de onda (2229 cm^{-1}), a ligação $\text{C}\equiv\text{N}$ é mais forte no ligante que no complexo. Esta diferença está coerente com a natureza π -receptora de 4NCpy, pois este aceita densidade eletrônica nos orbitais antiligantes; fato este que contribui para enfraquecer a ligação no ligante. Deste modo, com base nas alterações espectrais infere-se que há remoção de lpy com o procedimento de purificação empregado, e que lpy e 4NCpy compõem as esferas de coordenação dos centros metálicos.

6.2.3 Mononuclear coordenativamente saturado: complexo nitrosilo

6.2.3.1 Síntese dos complexos $[Ru(NO)Cl_3]$ e $[Ru(NO)Cl_2(lpy)]Cl$

Considerando-se a versatilidade de 2,6-bis(imino)piridina como base de Lewis, obteve-se um complexo contendo NO na composição. Visto que a tentativa de síntese do complexo $[RuCl_2(lpy)]$ neste trabalho, ao contrário do que relata ÇETINKAYA e col., 1999 (Esquema VI), resulta no binuclear contendo lpy e p-cym na composição, a obtenção de complexos nitrosilo por rota análoga à ilustrada no Esquema VI foi inviabilizada. Por conta disto, em analogia à síntese de outros complexos nitrosilo contendo ligantes nitrogenados (TAMASI e col., 2008), obteve-se o complexo $[RuCl_3(NO)]$, o qual, como já informado, foi obtido a partir do borbulhamento de óxido nítrico (NO) na solução metanólica de cloreto de rutênio(III).



Esquema VI. Proposta de obtenção dos complexos $[RuCl_2(L)]$ e $[RuCl_2(L)(MeCN)]$ (em que L = 2,6-bis(imino)piridina), feita por ÇETINKAYA e col., 1999.

O óxido nítrico foi obtido a partir do gotejamento da solução 30%(v/v) de ácido nítrico sobre fios de cobre, após passagem de gás argônio. Este gás foi utilizado para diminuir a quantidade de oxigênio no sistema, pois o óxido nítrico gerado, em atmosfera de oxigênio, reage com este, gerando dióxido de nitrogênio (NO_2).

Uma vez que NO_2 é um gás castanho, quando se gotejava solução de ácido nítrico e se verificava que o sistema ficara castanho, o fluxo de gotejamento era diminuído. Como inevitavelmente esse gás é gerado, usou-se solução saturada de

hidróxido de sódio, pois o referido gás reage em meio básico. Deste modo, apenas NO foi borbulhado na solução de RuCl_3 , a qual apresenta coloração castanha e, com o borbulhamento de NO, se tornou púrpura.

Quando se borbulha NO à solução, propõe que, paralela à reação ácido-base de Lewis, em que o óxido nítrico atua como base frente a Ru(III), há reação redox, em que NO é oxidado e Ru(III) é reduzido. Sendo assim, no complexo obtido, o grupo NO apresenta caráter de NO^+ . Proposta que foi ratificada em outros sistemas (TFOUNI e col., 2003) e confirmada neste trabalho, como será abordado posteriormente.

Após 48 h, à solução de $[\text{RuCl}_3(\text{NO})]$ foi adicionado etanol e, após a adição de lpy sobre a mesma e aquecimento do sistema, houve mudança da cor para castanho. Esta coloração se manteve por todo tempo de síntese, após o qual o solvente foi extraído à baixa pressão e o sólido obtido foi purificado em coluna de sílica, usando etanol como eluente.

Ao efetuar a purificação por coluna cromatográfica, obteve-se uma solução castanha e a coluna apresentara uma fase púrpura, da mesma cor da solução de $[\text{RuCl}_3(\text{NO})]$. O solvente foi extraído à baixa pressão e o sólido obtido foi caracterizado pelas mesmas técnicas usadas para os outros complexos, além da espectroscopia de massas.

6.2.3.2 Caracterização Espectroscópica

6.2.3.2.1 Massas

No espectro de massas do complexo nitrosilo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ (Figura 80), o pico de maior intensidade se apresenta em 465,99, o qual, em analogia ao comportamento do complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2$, relatado por SHEPHERD e col. 2004, é atribuído ao fragmento $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{lpy}^{2-})]^+$ (Figura 81). Este fragmento é obtido da perda de duas moléculas de HCl e uma de NO a partir do complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]^+$, contendo ^{99}Ru e ^{35}Cl .

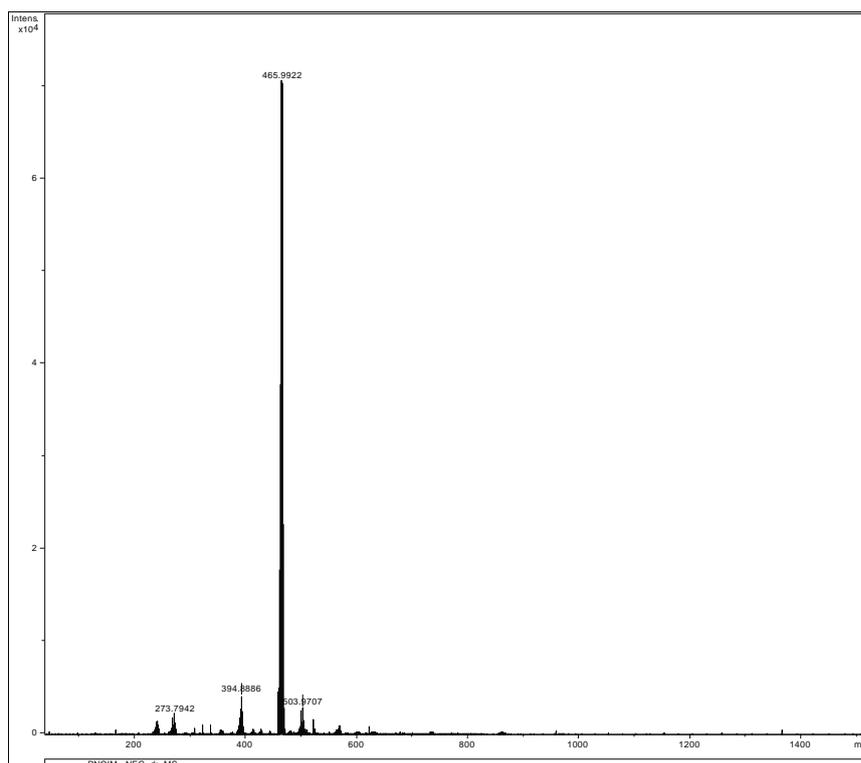


Figura 80. Espectro de massas do complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$.

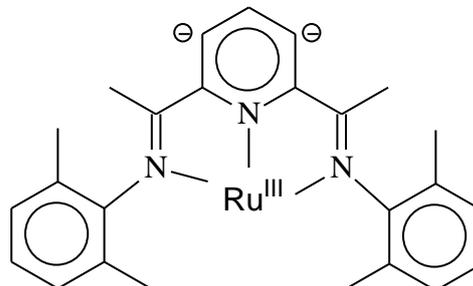


Figura 81. Fragmento correlato ao pico de maior intensidade. $m/z = 465,34$.

O pico correspondente ao complexo de origem, cuja razão $m/z = 571,27$, aparece em baixa intensidade como indicado na Figura 82. Outros sinais de baixa intensidade foram atribuídos a complexos com lpy fragmentado: sem um dos grupos fenila ou com apenas um grupo metila. Portanto, via espectroscopia de massas, fundamentou-se que a formulação do complexo é a proposta. Fundamentação esta ratificada pelos dados de análise elemental (Tabela 28).

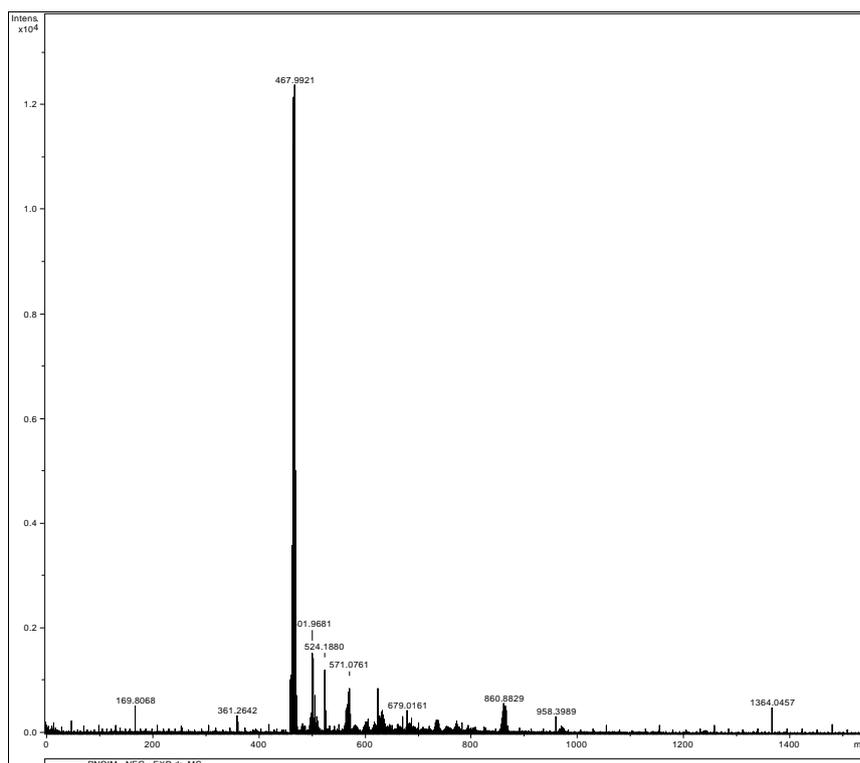


Figura 82. Espectro de massas do complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$.

Tabela 28. Dados de análise elemental de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl} \cdot 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

| | %(C) | %(N) | %(H) |
|--------------|-------|------|------|
| Teórico | 49,83 | 8,01 | 5,62 |
| Experimental | 48,98 | 7,34 | 5,16 |

6.2.3.2.2 Espectroscopia na região UV-vis

No espectro UV-vis do complexo nitrosilo (Figura 83) há uma banda em 280 nm ($\epsilon = 1,59 \cdot 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\log \epsilon = 4,20$), a qual, em analogia ao espectro de lpy, é atribuída à transferência de carga interna do ligante. De modo semelhante a outros complexos nitrosilo, nos espectros dos quais a banda TCML, do tipo $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{L}, \text{NO})$, com maior contribuição do NO, não aparece ou é pouco destacada entre 300 e 400 nm (LIMA, R. G. e col., 2005; SAUAIA, M. G. e col., 2003), no espectro do complexo nitrosilo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ não há a referida banda. Além disso, há um ombro em torno de 480 nm, o qual pode ser atribuído a TCML, do tipo $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{L}, \text{NO})$, com maior contribuição do lpy.

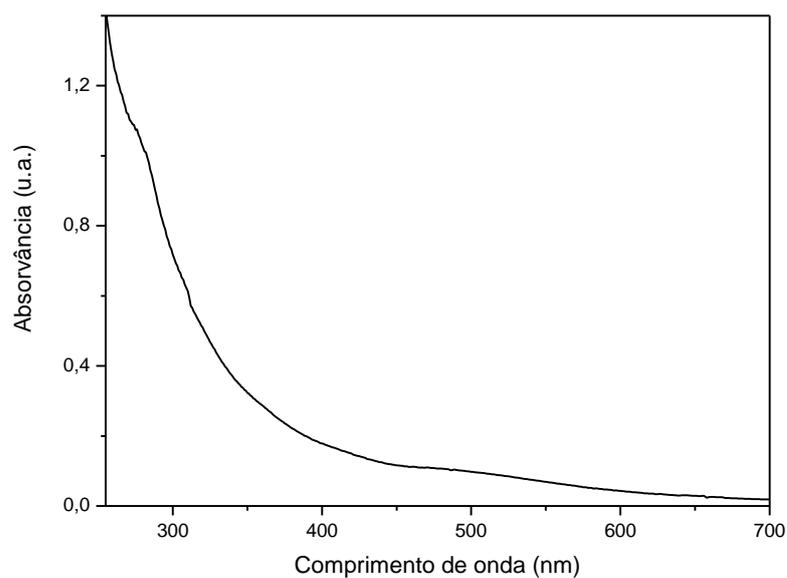


Figura 83. Espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ em acetonitrila ($C = 6,59 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

6.2.3.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 84 ilustra o espectro IV do complexo nitrosilo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$.

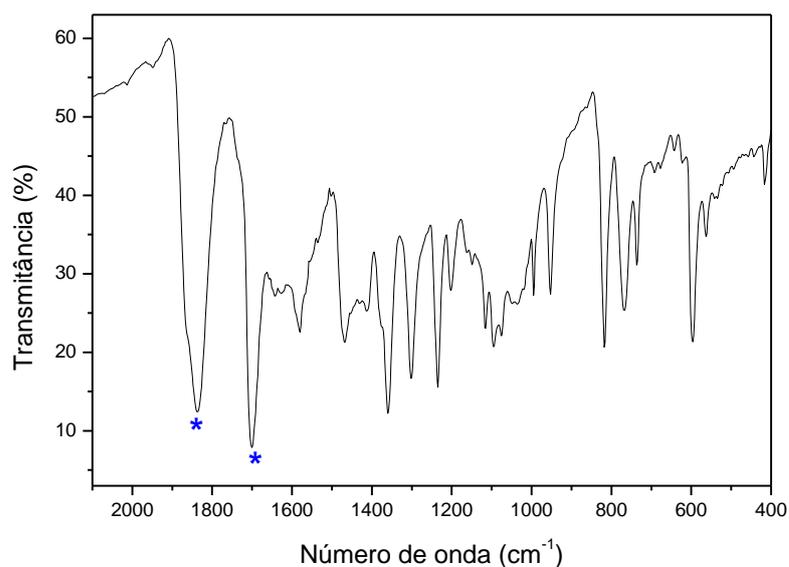


Figura 84. Espectro, na região do infravermelho, do complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$. Faixa: 2100 a 400 cm^{-1} .

Na Figura 84, verifica-se que, além do sinal em 1698 cm^{-1} , correlato à $\nu\text{C}=\text{N}$, há um sinal em 1840 cm^{-1} . Este sinal, em analogia a outros complexos nitrosilo (TAMASI e col., 2008; GOMES e col., 1998; NAGAO e col., 1989; TFOUNI e col., 2003) foi atribuído à frequência de estiramento da ligação no grupo NO com caráter de NO^+ . Sendo assim, a proposta de que, ao borbulhar NO na solução de RuCl_3 , o referido óxido seria oxidado foi ratificada a partir dos dados de infravermelho.

Uma vez que estudos da literatura (ROCHA e col., 2008; TFOUNI e col., 2003; FORD e col., 1998; BATISTA e col., 1997) indicam que complexos nitrosilo, sob estímulo eletroquímico e/ou fotoquímico, podem resultar na liberação de NO, foi avaliado o comportamento do composto $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ quando submetido à radiação UV. A Figura 85 ilustra o referido comportamento.

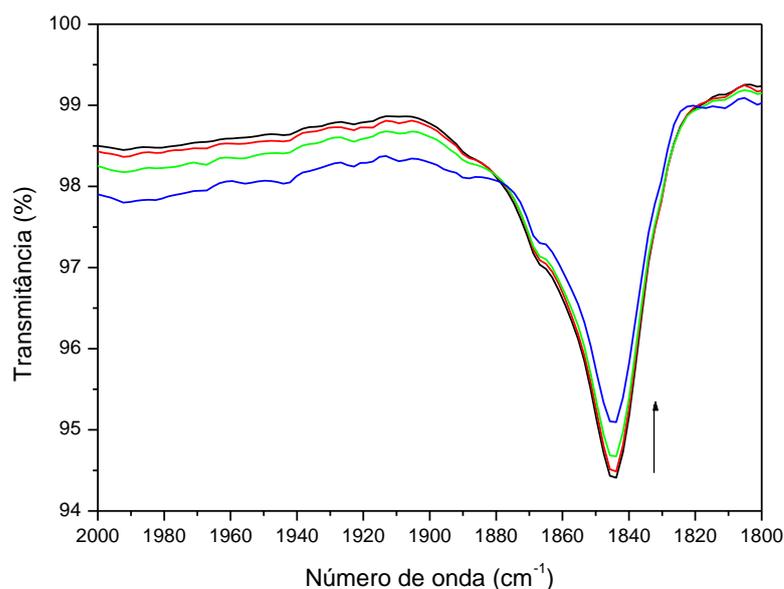
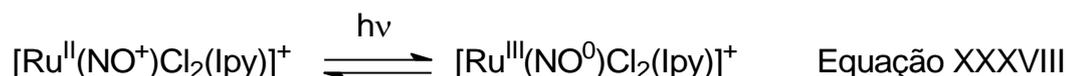


Figura 85. Espectro, na região do infravermelho, do complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ antes de irradiar luz azul, na região do ultravioleta, usando LED, e após irradiação em diferentes tempos de irradiação: 3'; 6'; 9'.

Nota-se que com o aumento do tempo de irradiação, há decréscimo do sinal em 1840 cm^{-1} . Como complexos nitrosilo apresentam bandas TCML, com maior contribuição de NO, na região do ultravioleta, a energia da radiação é suficiente para promover a formação do estado excitado contendo o fragmento $\text{Ru}^{\text{III}}-\text{NO}^0$ (Equação XXXVIII). Neste caso, pode haver liberação do óxido nítrico para o meio e,

conseqüentemente, ser formado o complexo coordenativamente insaturado e/ou aquele contendo MeCN. Portanto, em função do decréscimo da intensidade do sinal (Figura 83), pode-se inferir que o referido complexo é um potencial doador de NO. Esta inferência também é respaldada no fato de não surgir nenhum sinal característico de NO coordenado no espectro do complexo após irradiação de luz.



O espectro IV do $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ (Figura 86) também foi registrado e, quando este é comparado ao espectro de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ (Figura 82), verifica-se que o número de onda associado à ligação $\text{N}\equiv\text{O}$ é menor no espectro do último complexo (1840 cm^{-1}) que no espectro do $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ (1896 cm^{-1}). Isto indica que a ligação $\text{N}\equiv\text{O}$ é mais forte neste complexo que em $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$.

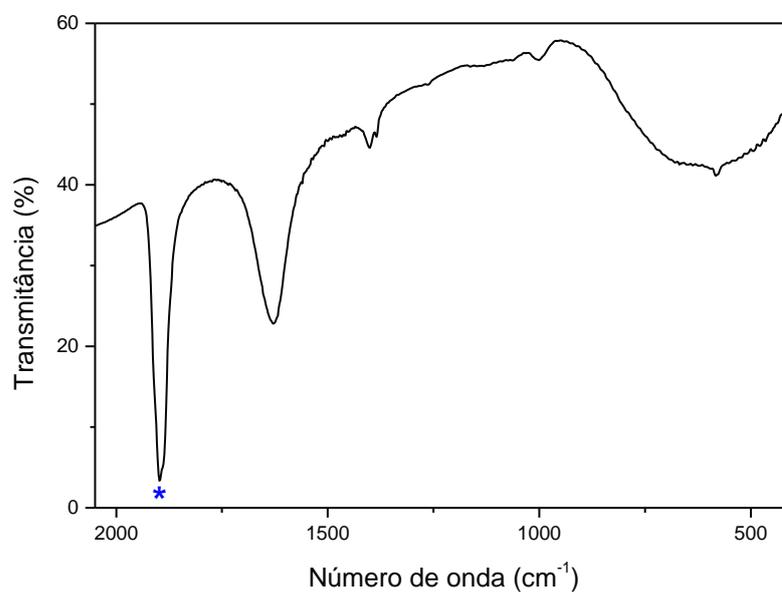


Figura 86. Espectro, na região do infravermelho, do $[\text{RuCl}_3(\text{NO})]$.

6.2.3.3 Caracterização Eletroquímica

As Figuras 87 e 88 ilustram os VPD dos complexos $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ e $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ em DCM, respectivamente.

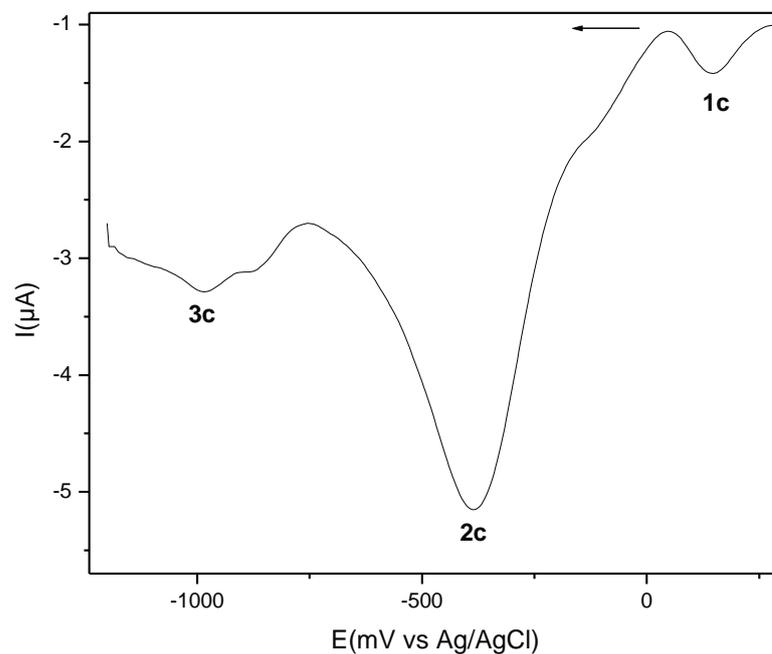


Figura 87. VPD com varredura catódica de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$, em DCM, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

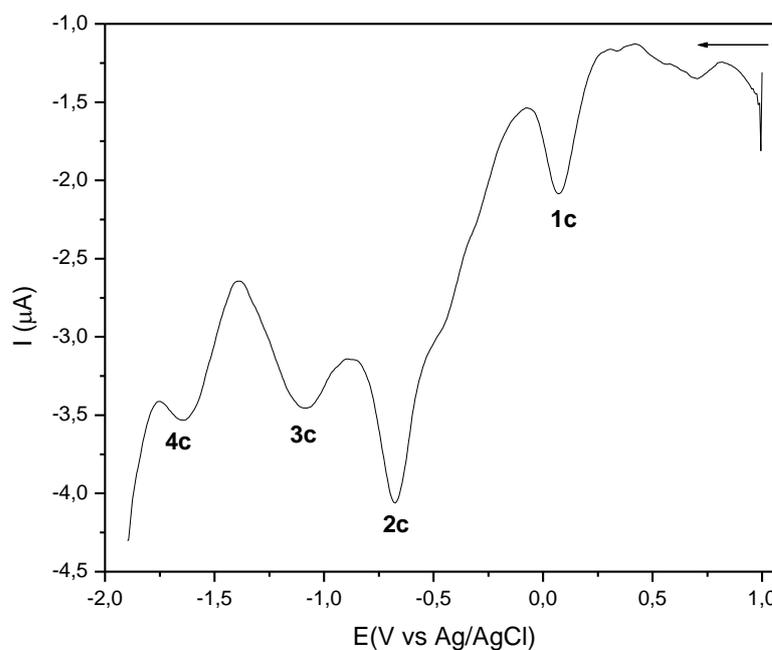


Figura 88. VPD com varredura catódica de $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$, em DCM, usando TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. $C = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Avaliando as Figuras 87 e 88, nota-se que, em ambos voltamogramas, há três sinais catódicos, cujos valores de potencial estão expressos na Tabela 29, e que na Figura 88 há também um sinal em potencial mais negativo.

Tabela 29. Potenciais (E_{pc}) associados aos fragmentos NO^n nos complexos $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ e $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$.

| Sinais | $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$ | $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ |
|--------|-------------------------------------|--|
| | E_{1c} (V vs Ag/AgCl) | E_{1c} (V vs Ag/AgCl) |
| 1c | +0,15 | +0,07 |
| 2c | -0,39 | -0,67 |
| 3c | -0,98 | -1,08 |

Com base em dados da literatura (RONCAROLI e col., 2007) complexos nitrosilo, em solventes não-aquosos, apresentam ondas correspondentes a $\text{NO}^{+/0}$ na faixa de +0,96 a 0,00 V. Sendo assim, atribuiu-se o sinal 1c a $\text{NO}^{+/0}$ (Equação XXXIX). Uma vez formado na esfera de coordenação do centro metálico, NO^0 pode ser liberado ou convertido a NO^- .



Posto que NO^0 apresenta um elétron em orbitais π -antiligantes (Figura 89) e NO^+ não apresenta, ao aceitar um elétron, a repulsão entre este e os demais elétrons da espécie a ser reduzida é maior no NO^0 que no NO^+ . Sendo assim, a redução do NO^0 é mais difícil que a do NO^+ . Por isto, pode-se inferir-se que 2c corresponde a $\text{NO}^{0/-}$ (Equação XL). Esta inferência também é respaldada no comportamento de outros complexos nitrosilo (ROCHA e col.; 2008; SAUAIA e col., 2003; NAGAO e col., 1989).



Comparando-se os valores relativos de 1c e 2c, verifica-se que esses processos ocorrem em potenciais maiores no complexo $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3]$. Isto significa

que esses processos ocorrem mais facilmente nesse complexo, o que indica que a densidade eletrônica sobre as espécies NO^n é menor nesse complexo. Esta conclusão está coerente com os resultados obtidos via espectroscopia na região do infravermelho.

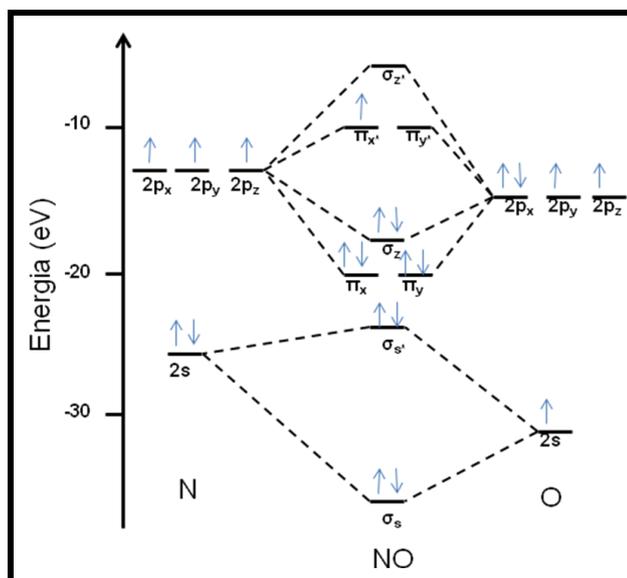


Figura 89. Diagrama de orbital molecular do NO.

Na Figura 88, há também um sinal em $-1,65 \text{ V}$ (4c), o qual, em analogia ao comportamento eletroquímico de Ipy , é atribuído a $\text{Ipy}^{0/-}$. Sendo assim, a existência desse sinal indica que Ipy compõe a esfera de coordenação do Ru(II) . Quanto aos sinais catódicos em $-0,98 \text{ V}$ (Figura 85) e em $-1,08 \text{ V}$ (Figura 86), investigações devem ser feitas no intuito de verificar se há dependência deste sinal em relação a 1c e 2c.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

A partir dos procedimentos de síntese, descritos neste trabalho, foi possível obter os complexos: $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ e $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ (mononucleares coordenativamente insaturados); $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{pz})_2\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})(\text{L})\text{RuCl}_2(\text{lpy})]$ (L = pz ou 4NCpy), os quais são binucleares coordenativamente insaturados; e $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{lpy})]\text{Cl}$ (mononuclear coordenativamente saturado). Portanto, a versatilidade das 2,6-bis(imino)piridinas na obtenção de complexos foi ratificada.

A proposta de formulação dos referidos complexos foi baseada na presença de bandas entre 275 e 300 nm, as quais são associadas a transições interna do ligante lpy, e acima de 500 nm, associadas à transferência de carga metal ligante, com maior contribuição de lpy. Os espectros na região do infravermelho ilustram a presença de: i) lpy na composição de todos os complexos; ii) 4NCpy na composição de um dos binucleares coordenativamente insaturados; iii) NO, com caráter de NO^+ , na composição do mononuclear coordenativamente saturado.

O estudo eletroquímico dos complexos também indica que os ligantes acima citados compõem os respectivos complexos. Além disso, nos VPD dos binucleares, há sinais característicos de p-cym coordenado, o que ilustra a obtenção de binucleares com fragmentos distintos. Isto significa que a saída de p-cym da esfera de coordenação do Ru(II) é difícil, mesmo frente a lpy, um ligante quelante e π -receptor de densidade eletrônica.

Os estudos eletroquímicos dos mononucleares coordenativamente insaturados, efetuados em acetonitrila, indicam que há processos redox envolvendo o complexo inicial e aquele com MeCN. Além do que, com aplicação de potencial suficiente para M(II) ser oxidado, verifica-se que há desaparecimento, da banda TCML, a qual emerge durante redução eletroquímica.

No caso do complexo de Fe(II), concluiu-se que Fe(II) é melhor estabilizado por lpy^0 , ao passo que Fe(III) é melhor estabilizado por lpy^+ . No caso do complexo de Co(II), os dados indicam que, após oxidação do Co(II), seguida da redução do Co(III), além do complexo inicial ser regenerado, há outros complexos em solução.

Uma vez que esses complexos são ativos na polimerização de olefinas e o mecanismo de atuação dos mesmos não foi desvendado ainda, os resultados acima

descritos podem contribuir para fundamentar propostas de etapas do referido mecanismo.

Os complexos também foram caracterizados via espectroscopia na região do infravermelho. Nos espectros de todos os complexos há sinais entre 1600 e 1700 cm^{-1} , os quais são característicos de $\nu\text{C}=\text{N}$ de lpy coordenado. Nos espectros dos binucleares, há também sinais entre 1950 e 2050 cm^{-1} , característicos de bandas de combinação, relacionadas a anéis aromáticos. No espectro do complexo nitrosilo há um sinal em 1840 cm^{-1} , característico do NO com caráter de nitrosônio. Este sinal decresce de intensidade com irradiação de luz suficiente para promover redução do NO^+ , o que indica que o complexo obtido é um potencial doador de NO.

O complexo nitrosilo também foi caracterizado via espectroscopia de massas, a qual indica a formulação proposta. Os dados de análise elementar para este complexo, tal como para os binucleares, indicam as formulações propostas.

Baseando-se no que foi exposto, esta dissertação relata e reitera a versatilidade das 2,6-bis(imino)piridinas como base de Lewis. Nessa perspectiva, pretende-se:

- ✓ Efetuar análise estrutural dos complexos binucleares e do complexo nitrosilo sintetizados neste trabalho;
- ✓ Isolar produto da reação entre $[\text{RuCl}_2(\text{p-cym})]_2$ e lpy, após 10h de refluxo e caracterizá-lo;
- ✓ Avaliar atividade catalítica dos mononucleares coordenativamente insaturados na reação de polimerização de olefinas e fazer análise eletroquímica em condições semelhantes à empregada industrialmente para a referida reação;
- ✓ Síntese de complexos binucleares, análogos aos obtidos neste trabalho, usando 1,4-dicianobenzeno, como ligante ponte, e efetuar o descrito no item acima;
- ✓ Síntese de complexos nitrosilo contendo lpy, grupos hidrófilos (para favorecer solubilidade em água) e aminoácidos e/ou corantes. Neste caso, será dada continuidade a estudos de complexos binucleares contendo o fragmento $\{\text{FeCl}_2(\text{lpy})\}$, aminas coordenadas a Ru(II) e pz em ponte;
- ✓ Síntese e caracterização de complexos $[\text{MCl}(\text{lpy})(\text{bpy})]^+$, cujos estudos preliminares já foram efetuados e sua continuidade certamente contribuirá para desvendar a atuação dos complexos $[\text{MCl}_2(\text{lpy})]$ como catalisadores.

8. REFERENCIAS

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **ELECTROCHEMICAL METHODS. Fundamentals and Applications.** John Wiley & Sons, INC., Second Edition. Departamento of Chemistry and Biochemistry University of Texas at Austin. 2001.

BATISTA, A. A.; QUEIROZ, S. L.; DE OLIVEIRA, L. A. A.; SANTOS, R. H. D.; GAMBARDELLA, M. T. D. **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 $\{\text{PPh}_2\text{-CH} = \text{CH-PPh}_2\}$). X-ray structure of $[\text{RuCl}_3(\text{NO})\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\}]$.** Polyhedron. V. 16. 927 – 931. 1997.

BENNET, M. A.; SMITH, A. K.. **Arene Ruthenium(II) Complexes formed by Dehydrogenation of Cyclohexadienes with Ruthenium(III) Trichloride.** Journal Chemical Society, Dalton Transactions. 1159 – 1171. 1974.

BOSHAALA, A. M. A.; SIMPSON, S. J.; AUTSCHBACH, J.; ZHENG, S.. **Synthesis, characterization of the Trihalophosphine Compounds of Ruthenium $[\text{RuX}_2(\eta^6\text{-cymene})(\text{PY}_3)]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$, $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) and the Related $\text{PF}_2(\text{NMe}_2)$ and $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ Compounds; Multinuclear NMR Spectroscopy and the X-ray Single Crystal structures of $[\text{RuBr}_2(\eta^6\text{-cymene})(\text{PF}_3)]$, $[\text{RuBr}_2(\eta^6\text{-cymene})(\text{PF}_2\{\text{NMe}_2\})]$ and $[\text{RuBr}_2(\eta^6\text{-cymene})(\text{P}\{\text{NMe}_2\}_3)]$.** Inorganic Chemistry. 47. 9279 – 9292. 2008.

BRITOVSEK, G. J. P.; GIBSON, V. C.; SPITZMESSER, S. K.; TELLMANN, K. P.; WHITW, A. J. P.; WILLIAMS, D. J.. **Cationic 2,6-bis(imino)pyridine iron and cobalt complexes: synthesis, structures, ethylene polymerization and ethylene/polar monomer co-polymerization studies.** Journal Chemical Society, Dalton Transactions. 1159 – 1171. 2002.

BRUIN, B.; BILL, E.; BOTHE, E.; WEYHERMÜLLER, T.; WIEGHARDT, K.. **Molecular and Electronic structures of Bis(pyridine-2,6-diimine)metal Complexes $[\text{ML}_2](\text{PF}_6)_n$ ($n = 0, 1, 2, 3$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$).** Inorganic Chemistry. 39. 2936 - 2947. 2000.

CLARKE, R. E.; FORD, P. C.. **Cyanopyridine Complexes of Pentaamminruthenium(II)**. Inorganic Chemistry. V. 9; n.3. 495 – 499. 1969.

CURTIS, J. C.; SULLIVAN, B. P.; MEYER, T.J.. **Hydrogen-Bonding-Induced Solvatochromism in the Charge-Transfer Transitions of Ruthenium(II) and Ruthenium(II) Ammine Complexes**. Inorganic Chemistry. 22. 224 – 236. 1983.

CRUTCHLEY, R. J.; MCCAWE, K.; LEE, F. L.; GABE, E. J.. **Pentaammineruthenium(III) Phenylcyanamide Complexes: Crystal Structure Determination and the Dependence of $b_1^* \leftarrow b_1$ LMCT Oscillator Strength on the Nature of the Phenylcyanamide Ligand**. Inorganic Chemistry. 29. 2576 -2581. 1990.

ÇETINKAYA, B.; ÇETINKAYA, E.; BROOKHART, M.; WHITE, P.S.. **Ruthenium(II) complexes with 2,6-pyridil-diimine ligands: synthesis, characterization and catalytic activity in epoxidation reactions**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 142. 101 -112. 1999.

DAYAN, O.; ÇETINKAYA, B.. **Mono- and binuclear ruthenium(II) complexes containing pyridine-2,6-diimine (Pydim) ligands: Synthesis, characterization and activity in the transfer hydrogenation of acetophenone**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 271. 134 - 141. 2007.

EVGENOV, O. V., PACHER, P., SCHMIDT, P. M., HASKO, G., SCHMIDT, H. H. AND STASCH, J. P. **NO-independent stimulators and activators of soluble guanylate cyclase: discovery cyclase stimulators**. Nat Rev Drug Discov 5, 755-68. 2006

FELDMAN, P. L.; GRIFFITH, O. W. **The surprising life of nitric oxide**. C&N. v. 20, p. 26-33, 1993.

FORD, P. C.; BOURASSA, J.; MIRANDA, K.; LEE, B.; LORCOVIC, I.; BOGGS, S.;

KUDO, S., LAVERMAN, L. **Photochemistry of metal nitrisyl complexes. Delivery of nitric oxide to biological targets.** *Coordin. Chem Rev.* V 171. 185 – 202. 1998.

GOMES, M. G.; DAVANZO, C. U.; SILVA, S. C.; LOPES, L. G. F.; SANTOS, P. S.; FRANCO, D. W. ***cis* and *trans* nitrosyltetraammineruthenium(II). Spectral and electrochemical properties and reactivity.** *Journal Chemical. Society Dalton Transactions.* v. 4. 601 – 607. 1998.

GRANIFO, J.; BIRD, S. J.; ORREL, K. G.; OSBORNE, A. G.; SIK, V.. **Synthesis and dynamic NMR studies of stereochemical non-rigidity in rhenium(I) complexes of 2,6-bis[1-(phenylimino)ethyl]pyridine derivatives.** *Inorganica Chimica Acta.* 295. 56 – 63. 1999.

GRANIK, V. G.; RYABOVA, S. Y.; GRIGORIEV, N. B. **Exogenous nitric oxide donors and inhibitors of its formation (the chemical aspects).** *Russian Chemical Reviews.* V. 66(8), p. 717-31, 1997.

GUPTA, D. K.; SAHAY, A. N.; PANDEY, D. S.; JHA, N. K.; SHARMA, P.; ESPINOSA, G.; CABRERA, A.; PUERTA, M.C.; VALERGA, P.. **Synthesis, characterization, reactivity and structure of some mono and binuclear (η^6 -p-cymene)ruthenium(II) complexes.** *Journal of Organometallic Chemistry.* 568. 13 – 20. 1998.

JR, G. C.; ARANA, C. R.; CASADO, C.; CUADRADO, I.; ABRUÑA, H. D.. **Electrocatalytic reduction of carbon dioxide mediated by transition metal complexes with terdentate ligands derived from diacetylpyridine.** *Inorganic Chimica Acta.* 300 -302. 32 – 42. 2000.

KOBER, E. M.; SULLIVAN, B. P.; MEYER, T. J.,. **Solvent Dependence of Metal-to-Ligand Charge-Transfer Transitions. Evidence for initial electron Localization in MLCT Excited states of 2,2'-Bipyridine Complexes of Ruthenium(II) and Osmium(II).** *Inorganic Chemistry.* 23. 2098 - 2104. 1984.

LIMA, R. G.; SAUAIA, M. G.; BONAVENTURA, D.; TEDESCO, A. C.; LOPEZ, R. F. V.; BENDHACK, L.M.; SILVA, R. S.. **Controlled nitric oxide photo-release from nitro ruthenium complexes: The vasodilator response produced by UV light irradiation.** Inorganica Chimica Acta. 358. 2643 – 2650. 2000.

MORRISON, R.; BOYD, R.. **Química Orgânica.** 9. ed.; p. 905; 907. Fundação Calouste Gulbenkian.1990.

NAGAO, H.; NISHIMURA, H.; FUNATO, H; ICHIKAWA, Y.; HOWELL, F. S.; MUKAIDA, M.; KAKIHANA, H. **Synthesis, properties and molecular-structure of *trans*-chlorinenitrosylbis(2,2'-bipyridine)ruthenium(2+): *trans* and *cis* isomer characteristics compared.** Inorganic. Chemistry. V. 28. 3955- 3959, 1989.

O'REILLY, R.K.; GIBSON, V.C.; WHITE, A.J.P.; WILLIAMS, D.J.. **Five-coordinate iron(II) complexes bearing tridentate nitrogen donor ligands as catalysts for atom transfer radical polymerization.** Polyedron. 23. 2921 – 2928. 2004.

PAULINO, I. S.; SCHUCHRDT, U. **A new catalyst for ethylene polymerization.** Journal of Molecular Catalysis A: chemical. 211. 55 – 58. 2004*.

PAULINO, I. S.; SCHUCHRDT, U. **Ethylene polymerization using iron catalyst heterogenized in MCM-41.** Catalysis Communications 5. 5 – 7. 2004*¹.

PELASCINI, F.; PERUCH, F.; LUTZ, P.J.; WESOLEK, M.; KRESS, J.. **Pyridine bis(imino) iron and cobalt complexes for ethylene polymerization: influence of the aryl imino substituents.** European Polymer Journal. 41. 1288 – 1295. 2005

QUAGLIANO, J. V.; VALLARINO, L. M.. Química. Tradução de Aida Espínola. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1973.

ROCHA, Z. N; LIMA, R. G.; DORO, F. G.; TFOUNI, E.; SILVA, R. S. **Photochemical production of nitric oxide from a nitrosyl phthalocyanine ruthenium complex by irradiation with light in the phototherapeutic window.** Inorganic Chemistry Communications. V. 11. 737 – 740. 2008.

RONCAROLI, F.; VIDELA, M.; SLEP, L. D.; OLABE, J. A.. **New features in the redox coordination chemistry of metal nitrosyls {M–NO⁺; M–NO[•]; M–NO⁻(HNO)}**. Coordination Chemistry Reviews. 251. 1903–1930. 2007.

SAUAIA, M. G.; OLIVEIRA, F. S.; TEDESCO, A. C.; SILVA, R. S.. **Control of NO release by light irradiation from nitrosyl-ruthenium complexes containing polypyridyl ligands**. Inorganic Chimica Acta. 355. 191 – 196. 2003.

SINGH, A.; SAHAY, A.N.; PANDEY, D.S.; PUERTA, M.C.; VALERGA, P.. **Synthesis and spectroscopic properties of cationic Ru(II) arene complexes [Ru(η⁶-arene)(P)Cl(L)]⁺. (P = PPh₃, PEt₃, MePPri₂ and L = 4-cyanopyridine or 1,4-dicyanobenzene)**. Journal of Organometallic Chemistry. 605. 74 - 81. 2000.

SOUANE, R.; ISEL, F.; PERUCH, F.; LUTZ, P.J.. **Pyridine bis(imine) cobalt or iron complexes for ethylene and 1-hexene (co)polymerization**. C.R. Chimie. 5. 43 – 48. 2002.

SOUZA, V. R.; RECHENBERG, H. R.; BONACIN, J. A.; TOMA, H. E.. **Spectroscopic and electrochemical properties of iron(II) complexes of polydentate schiff bases containing pyrazine, pyridine and imidazole groups**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 1 – 14. 2007.

SHEPHERD, R. E.; SLOCIK, J. M.; STRINGFIELD, T. W.; SOMAYAJULA, K. V.; AMOSCATO, A.A.. **Electrospray mass spectrometry of *cis*-[Ru(NO)Cl(bpy)₂]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine): fragmentation from desolvated {[Ru(NO)Cl(bpy)₂]²⁺, Cl}⁺ ion pairs by electron transfer and internal Lewis base pathways**. Inorganica Chimica Acta. 357. 965 – 979. 2004.

SILVERSTEINS, R.R.; WEBSTER, F.X.. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6.ed.. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.. Rio de Janeiro, 2000.

TAMASI, G.; CURCI, M.; BERRETTINI, F.; JUSTICE, N.; SEGA, A.; CHIASSERINI, L.; CINI, R.. **{Ru^{II}(NO⁺)₃}³⁺-core complexes with 4-methyl-pyrimidine and ethyl-isonicotinate: Synthesis, X-ray structure, spectroscopy, and computational and NO-release studies upon UVA irradiation.** *Journal of Inorganic Biochemistry*. 102. 1874–1884. 2008.

TFOUNI, E.; BENTO, M.L.. **Spectra, Reduction Potentials, and Coordinated Pyrazine Basicities in the Ruthenium(II) Complexes *trans*-Ru(NH₃)₄LLⁿ⁺¹.** *Inorganic Chemistry*. 27. 3410 – 3413. 1988.

TFOUNI, E.; KRIEGER, M.; MCGARVERY, B. R.; FRANCO, D. W. **Structure, chemical and photochemical reactivity and biological activity of some ruthenium amine nitrosyl complexes.** *Coord. Chem. Rev.* V. 236. 57 - 69, 2003.

TOMA, H.E.; CHAVEZ-GIL, T.E.. **Synthesis and characterization of a polymetallic supermolecule containing four ruthenium(II)-bipyridine complexes attached to an iron(II) polyimine Center.** *Inorganica Chimica Acta*. 257. 197 – 202. 1997.