



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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DE
COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM MACROCÍCLICO E
LIGANTES HETEROAROMÁTICOS NITROGENADOS.

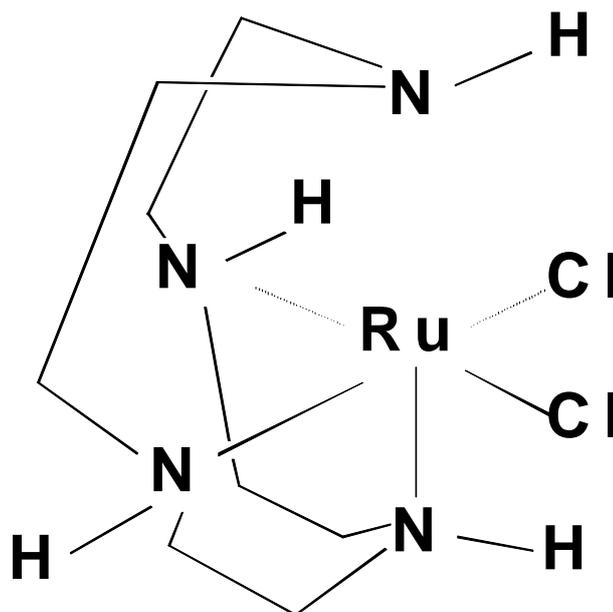


Figura 1 - Representação do íon $[Ru(cycl_n)Cl_2]^+$

Kleber Queiroz Ferreira

SALVADOR – BAHIA

2000

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dr Zênis Novais da Rocha
Orientador – IQ/UFBA

Profa. Dr Adelaide Maria Vieira Viveiros

Prof. Dr. Roberto Santana da Silva
Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP

Kleber Queiroz Ferreira

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE
DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO COM
MACROCÍCLICO E LIGANTES
HETEROAROMÁTICOS NITROGENADOS.**

Dissertação submetida ao Colegiado
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal da Bahia para a
obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Zênis Novais da Rocha

Salvador - 2000

Dedico

A Deus

Autor da paz e do amor,
agradeço eternamente a cada
instante pelo dom da vida.

A minha querida esposa *Nubia*, que sempre esteve do meu lado com muito amor, carinho, amizade, compreensão...fazendo-me ter os momentos mais felizes da minha vida.

Aos meus queridos pais: *Maria Helena e Antônio Pedro*, que com amor e compreensão, sempre entenderam a minha ausência física e me incentivaram todos esses anos.

A Prof^a. Dr^a **Zênis Novais**, que além de uma excelente orientadora, é uma grande amiga. O meu muito obrigado pela orientação, apoio e força nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos e sobrinhos, que sempre torceram pelo meu trabalho me dando força e carinho.
Em especial à memória do meu mano *Reinaldo* que mora eternamente no meu coração.

Aos meus sogros e cunhadas pelo grande carinho e amizade
Em especial à memória da minha sogra *Maria Angélica* que mora eternamente no meu coração.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração de muitas pessoas. Gostaria de expressar a minha profunda gratidão a todos aqueles que participaram comigo nesta jornada.

A professora *Adelaide Viveiros*, que muito colaborou para a minha formação, iniciando-me na carreira científica.

A professora *Angélica Maria Lucchese*, pela grande amizade, e que através da clareza com qual transmite seus conhecimentos, se tornou uma grande incentivadora da minha carreira científica, e pelas sugestões dadas na Dissertação.

Ao professor *Elia Tfouni*, pela grande amizade e sugestões dadas na Dissertação.

Aos companheiros de laboratório: *Victoria, Marcos, Viviane, etc.* pelos inesquecíveis momentos de aprendizado, trabalho e descontração. Em especial ao *Vilberto* pela grande amizade.

Aos professores do departamento de Química Geral e Inorgânica: *Soraia Brandão, Luiza, Petronilio, Lúcia Marques, etc.*

Aos técnicos e funcionários: *Edna, Railda, Cristovão, Wilson (Titio), Mário, etc.*, pela prestatividade.

Aos colegas: *Clarivaldo, Sérgio, Gumercindo, Angélica, Alailson*, entre muitos outros.

Ao *Dorisvaldo* que com persistência resolveu o problema constante que nosso potenciostato apresentava.

A todos professores do Instituto de Química da UFBA.

Ao Instituto de Química da UFBA.

A CAPES pela bolsa de estudos.

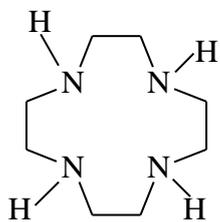
ÍNDICE

ESTRUTURAS	01
LISTA DE ABREVIATURAS	02
RESUMO	03
ABSTRACTS	05
ÍNDICE DE TABELAS	07
ÍNDICE DE FIGURAS	09
I – INTRODUÇÃO	12
II – OBJETIVO	18
III – PARTE EXPERIMENTAL	27
III.1 – Reagentes e solventes	27
a – Purificação do éter	28
b – Purificação do ciclopentadieno	29
c - Purificação do tetraidrofurano	29
d - Purificação do dimetilsulfóxido	29
e - Purificação do n-hexano	29
f - Purificação do tetrafluorborato de sódio	29
g - Purificação da 4-cianopiridina	29
III.2 - Amálgama de zinco	30
III.3 - Solução de perclorato de mercúrio (II)	30
III.4 - Solução de perclorato de crômio (III)	30
III.5 - Linha de argônio	31
III.6 - Tratamento da Resina	31
III.7 - Tentativa de síntese do tetracloridrato de cyclen	32
III.8 - Preparação do ferroceno	32
III.8.1 - Extração do ferroceno	33
III.9 – Análises	33
III.10 - Síntese dos compostos de Rutênio	34
a - $K_3[RuCl_6]$	34
a.1 - Recristalização de $K_3[RuCl_6]$	34
b - $K_3[Ru(Ox)_3]$	34
b.1 - <i>cis</i> - $[RuCl_2(cyclam)]Cl$	35

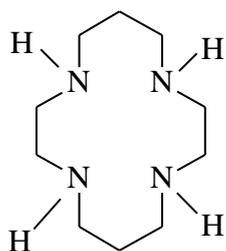
c - <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl.2H ₂ O	35
c.1 - Separação cromatográfica de <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl.2H ₂ O	36
d - <i>cis</i> -[Ru(4-NCpyH ⁺) ₂ (cyclen)](BF ₄) ₄	37
d.1 - Recristalização de <i>cis</i> -[Ru(4-NCpyH ⁺) ₂ (cyclen)](BF ₄) ₄	37
e - <i>cis</i> -[Ru(cyclen)L](BF ₄) ₂ (L= bipyridina e fenantrolina)	38
e.1 - Recristalização de <i>cis</i> -[Ru(cyclen)L](BF ₄) ₂ (L= bpy e phen)	38
III.11 - Equipamentos e técnicas experimentais	39
a - Espectros de absorção na região do UV-visível e infravermelho	39
b - Medidas de pH	39
c - Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	40
d - Medidas de condutividade molar	40
e - Célula eletroquímica e eletrodos	40
f - Medidas eletroquímicas	40
g - Medidas espectroeletroquímicas	41
h - Deconvolução de bandas	41
IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
IV.1- Sínteses	43
IV.1.1 – <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl.2H ₂ O	43
IV.1.2 – <i>cis</i> -[Ru(cyclen)L](BF ₄) _n [L = 4-NCpy, bpy, phen]	43
IV.2 – Análises	45
IV.3 - Condutividade molar	47
IV.4 - Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível	48
IV.5 - Espectroscopia de absorção no infravermelho	59
IV.5.1 – Região de 3300 – 3500 cm ⁻¹	59
IV.5.2 – Região de 3100 – 3200 cm ⁻¹	59
IV.5.3 – Região de 3000 – 3100 cm ⁻¹	60
IV.5.4 – Região de 2800 – 3000 cm ⁻¹	60
IV.5.5 – Região de 2000 – 2400 cm ⁻¹	60
IV.5.6 – Região de 1400 – 1700 cm ⁻¹	61
IV.5.7 – <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl.2H ₂ O	70
IV.6 - Espectroscopia de RMN ¹ H e ¹³ C	74
IV.7 - Voltametria cíclica	80
IV.7.1 – <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl.2H ₂ O	80

IV.7.2 – <i>cis</i> -[Ru(cyclen)L](BF ₄) _n [L = 4-NCpy, bpy, phen]	91
V – CONCLUSÃO	110
VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111

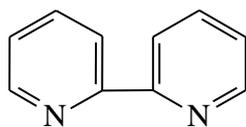
ESTRUTURAS



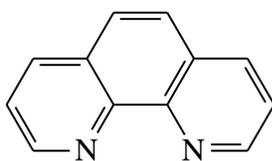
Cyclen



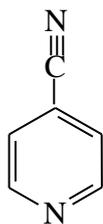
Cyclam



2, 2'-bipiridina



o-fenantrolina



4-cianopiridina

LISTA DE ABREVIATURAS

ABREVIACÃO	NOME
[12]aneN ₄	1, 4, 7, 10-tetraazociclododecano (cyclen)
[13]aneN ₄	1, 4, 7, 11-tetraazociclotridecano
[14]aneN ₄	1, 4, 8, 11-tetraazociclotetradecano (cyclam)
[15]aneN ₄	1, 4, 8, 12-tetraazociclopentadecano
[16]aneN ₄	1, 5, 9, 13-tetraazociclohexadecano
4-NCpy	4-cianopiridina
bdqi	o-benzoquinonadiimina
bpy	2, 2'-bipiridina
br	broad
diim	etilenodiimina
en	etilenodiamina
isn	isonicotinamida
mac	macrocíclico
ox	oxalato
phen	o-fenantrolina
py	piridina
sh	shoulder

RESUMO

Os complexos macrocíclicos de rutênio *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl.2H₂O (**I**), *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)](BF₄)₄ (**II**), *cis*-[Ru(cyclen)bpy](BF₄)₂ (**III**) e *cis*-[Ru(cyclen)phen](BF₄)₂ (**IV**) foram sintetizados. Estes compostos foram estudados por espectroscopia nas regiões do ultravioleta-visível, do infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³C e ¹H, medidas de condutividade molar e avaliação das propriedades voltamétricas.

O complexo de Ru(III), *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl (**I**), após redução do Ru(III) à Ru(II), apresenta reação de aquação onde os dois cloretos são substituídos por moléculas de água, formando como produto o íon complexo *cis*-[Ru(OH₂)₂(cyclen)]²⁺, que na presença de ligantes N-heterocíclicos, resulta nos complexos de Ru (II) acima mencionados.

Esses compostos de Ru(II) apresentam bandas de absorção na região do ultravioleta e visível. As bandas do ultravioleta podem ser atribuídas a uma transição $\pi - \pi^*$ chamada interna do ligante (IL). A banda de menor energia foi atribuída a transferência de carga do metal para o ligante (TCML) para os complexos de Ru(II) e transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) no *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl.2H₂O (**I**). Nos complexos de Ru(II) a banda de TCML é deslocada para o azul quando comparada aos correspondentes complexos *cis*-[Ru(NH₃)₄L]²⁺ e *cis*-[Ru(cyclam)L]²⁺ (L = bpy e phen).

Através dos espectros na região do infravermelho para o complexo de Ru(III) foi possível inferir a presença de grupo CH=N ($\nu = 1648 \text{ cm}^{-1}$), oriundo da desidrogenação oxidativa do ligante macrocíclico, também presente nos complexos de Ru(II) ($\nu = 1630 \text{ cm}^{-1}$). O número de bandas que se encontram na faixa de $750\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ é consistente com a configuração *cis*. Nos espectros para os complexos de Ru(II), além das bandas dos ligantes macrocíclico e aromático, tem-se dois sinais de intensidade média em $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$ referentes a frequência de estiramento "Ru-N", ratificando a coordenação do Ru(II) ao nitrogênio do macrocíclico e do ligante piridínico. No complexo (**II**) analisando a região de frequência N \equiv C, observa-se um decréscimo da frequência deste modo

vibracional quando o Ru(II) se coordena a 4-NCpyH⁺, o qual resulta de uma diminuição da ordem de ligação causada pela retro-doação dos elétrons d_π do metal para os orbitais π* da nitrila.

Os espectros de RMN de ¹³C e ¹H para esses compostos de rutênio evidenciam também a presença do grupo imina através do sinal δ = 160,2 - 175 no espectro de ¹³C, que se correlaciona com o pico δ = 8-9 no espectro de ¹H.

Os valores de E_{1/2}, obtidos à partir dos voltamogramas cíclicos indicam que o processo redox Ru(II)/Ru(III) em *cis*-[Ru^{II}(cyclen)L]²⁺ ocorre em potenciais mais positivos do que nos correspondentes complexos *cis*-[Ru^{II}(cyclam)L]²⁺ *cis*-[Ru^{II}(NH₃)₄L]ⁿ⁺ (L = bpy, phen). Esses resultados, bem como o valor altamente positivo para a espécie (II), são consistentes com o efeito de solvatação e também com a presença do grupo imínico.

ABSTRACT

The synthesis of the complexes *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl·2H₂O (**I**) (cyclen = 1,4,7,10-tetraazacyclododecane), *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)](BF₄)₄ (**II**) (4-NCpy = 4-cyanopyridine), *cis*-[Ru (cyclen)bpy](BF₄)₂ (**III**) (bpy = 2,2'-bipyridine) and *cis*-[Ru (cyclen)(phen)](BF₄)₂ (**IV**) (phen = 1,10-phenanthroline) are reported. The complexes were studied by of UV-visible infrared and ¹³C and ¹H NMR spectroscopies, conductivity measurements and voltammetry.

After reduction of the metallic center, the *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl·2H₂O species undergoes an aquation reaction, forming *cis*-[Ru(OH₂)₂(cyclen)]²⁺, which in the presence of N-heterocyclic ligands results in the above mentioned ruthenium(II) complexes.

These ruthenium(II) compounds display absorption bands in the UV-visible range. The UV bands can be assigned to $\pi - \pi^*$ transitions, mainly centered in the ligand and named internal-ligand (IL). The lowest energy bands were assigned as metal-to-ligand charge transfer (MLCT) for the ruthenium(II) complexes and as ligand-to-metal ligand charge transfer (LMCT) for *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl·2H₂O. In the Ru(II) complexes the MLCT transitions are blue shifted when compared with the corresponding *cis*-[Ru(NH₃)₄L]²⁺ and *cis*-[Ru (cyclam)L]²⁺ (L = bpy or phen; cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane) species.

The presence of an imine stretching band ($\nu = 1648 \text{ cm}^{-1}$) in the infrared spectra of *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl·2H₂O was indicative of an oxidative dehydrogenation reaction of the macrocycle, and also occurs in the Ru(II) complexes ($\nu = 1630 \text{ cm}^{-1}$). The number of bands in the 750-900 cm^{-1} range is consistent with a *cis* configuration. The IR data of (**II**), (**III**) and (**IV**) resemble closely to those of the corresponding free ligands, with minor shifts in position, splitting and intensities. There are also two bands around 530 cm^{-1} assigned to the Ru-N stretching (heterocyclic N and macrocyclic N). For the (**II**) complex the nitrile stretching band is shifted to lower energy when compared with the non-coordinated nitrile. The shift can be assigned to a bond-order lowering of the coordinated nitrile by population of the nitrile antibonding orbitals through Ru(II) back bonding.

The ^{13}C and ^1H NMR spectra of these complexes (**I-IV**) showed one peak at $\delta = 160,2-175$ in the ^{13}C spectrum which correlated with a peak at $\delta = 8-9$ in the ^1H NMR spectrum, indicating the presence of an imine group.

The $E_{1/2}$ values of the complexes (**III**) and (**IV**) have been found to be more positive than the corresponding *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{cyclam})\text{L}]^{2+}$ and *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4\text{L}]^{n+}$ (L = bpy, phen). These high values, along with the $E_{1/2}$ value for the compound (**II**), are in agreement with the solvation effect and the presence of imine group.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Análise elementar do composto <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl.2H ₂ O	45
Tabela 2 – Análise elementar do composto <i>cis</i> -[Ru(4-NCpyH ⁺) ₂ (cyclen)](BF ₄) ₄	46
Tabela 3 – Análise elementar do composto <i>cis</i> -[Ru(cyclen)bpy](BF ₄) ₂	46
Tabela 4 – Análise elementar do composto do <i>cis</i> -[Ru(cyclen)phen](BF ₄) ₂	46
Tabela 5 - Dados de espectro eletrônico de alguns complexos <i>cis</i> e <i>trans</i> rutênio macrocíclicos	48
Tabela 6 - Dados de absorvidade molar aparente do íon <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)] ⁺	48
Tabela 7 - Dados de espectro eletrônico de alguns complexos <i>trans</i> rutênio macrocíclicos	49
Tabela 8 - Dados de espectro eletrônico de alguns complexos <i>cis</i> -[Ru(A ₄)L] ²⁺ (L = derivado piridínico)	53
Tabela 9 - Frequências vibracionais (cm ⁻¹) e tentativas de atribuições dos complexos macrocíclicos <i>cis</i> -[Ru(cyclen)L] ⁿ⁺ (L = 4-NCpyH ⁺ ,bpy e phen)	62
Tabela 10 - Dados de espectro no infravermelho nas regiões de 3000-3200 e 750-950 cm ⁻¹ de alguns complexos macrocíclicos <i>trans</i> e <i>cis</i> -rutênio(III)	71
Tabela 11 - Afinidade de compostos de Ru(II) e Ru(III) por cloreto	82
Tabela 12 – Dados eletroquímicos para o processo de eletrodo Ru(III)/(II) em compostos com ligantes nitrogenados	83
Tabela 13 - Dados de E _f para o processo Ru(III)/(II) em complexos com macrocíclicos	83
Tabela 14 - Dados eletroquímicos para os complexos <i>cis</i> -[Ru(cyclen)L] ⁿ⁺ em KCl/HCl 0,1 mol.L ⁻¹	92
Tabela 15 - Dados eletroquímicos para alguns complexos <i>cis</i> -[Ru(A ₄)L] ⁿ⁺ em CF ₃ SO ₃ H 0,1 mol.L ⁻¹	93
Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos obtidos dos voltamogramas cíclicos para o complexo <i>cis</i> -[Ru(cyclen)bpy] ²⁺ em KCl/HCl 0,1 mol.L ⁻¹ e a 25°C, e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo controlado por difusão	93

Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos obtidos dos voltamogramas cíclicos para o complexo *cis*-[Ru(cyclen)phen]²⁺ em KCl/HCl 0,1 mol.L⁻¹ e a 25°C, e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo controlado por difusão 94

Tabela 18 - Parâmetros eletroquímicos obtidos dos voltamogramas cíclicos para o complexo *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)]⁴⁺ em KCl/HCl 0,1 mol.L⁻¹ e a 25°C, e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo controlado por difusão 94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ligantes azomacrocíclicos N-substituídos	14
Figura 2 - Representação do íon <i>cis</i> -[Ru(4-NCpyH ⁺) ₂ (cyclen)] ⁴⁺	18
Figura 3 - Espectro de absorção UV-vis de <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)] ⁺	51
Figura 4 - Deconvolução do espectro de absorção na região do visível de <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)] ⁺	51
Figura 5 - Espectros de absorção UV-vis de <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)] ⁺ e <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclam)] ⁺	52
Figura 6 - Espectros UV-vis. do <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl, inicialmente e após 24h	52
Figura 7 - Espectro de absorção UV-vis de <i>cis</i> -[Ru(cyclen)bpy] ²⁺	55
Figura 8 - Espectro de absorção na região do visível de <i>cis</i> -[Ru(cyclen)phen] ²⁺	56
Figura 9 - Espectro de absorção UV-vis de <i>cis</i> -[Ru(cyclen)phen] ²⁺	57
Figura 10 - Espectro de absorção UV-vis de <i>cis</i> -[Ru(4-NCpyH ⁺) ₂ (cyclen)] ⁴⁺	58
Figura 11 - Espectro no infravermelho do cyclen em pastilha de KBr	63
Figura 12 - Espectro no infravermelho da bipyridina em pastilha de KBr	64
Figura 13 - Espectro no infravermelho da fenantrolina em pastilha de KBr	65
Figura 14 - Espectro no infravermelho da 4-cianopiridina em pastilha de KBr	66
Figura 15 - Espectro no infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Ru(4-NCpyH ⁺) ₂ (cyclen)]-(BF ₄) ₄ em pastilha de KBr	67
Figura 16 - Espectro no infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Ru(cyclen)bpy](BF ₄) ₂ em pastilha de KBr	68
Figura 17 - Espectro no infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Ru(cyclen)phen](BF ₄) ₂ em pastilha de KBr	69
Figura 18 - Espectro no infravermelho do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl.2H ₂ O em pastilha de KBr	72
Figura 19 - Espectro no infravermelho (região 750-950cm ⁻¹) para complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl.2H ₂ O em pastilha de KBr	73
Figura 20 - Espectro de RMN ¹³ C do complexo <i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl em DMSO-d ₆	76

- Figura 21** – Espectro de RMN ^1H do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}$ em $\text{DMSO-d}_6/\text{CDCl}_3$, com irradiação do pico de água em δ 3,35 77
- Figura 22** – Espectro de RMN ^1H do complexo $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}$ em D_2O , com irradiação do pico de água em δ 4,63 78
- Figura 23** – Espectro de correlação heteronuclear (HETCOR) para o complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(4\text{-NCpyH}^+)_2(\text{cyclen})](\text{BF}_4)_4$ em DMSO-d_6 79
- Figura 24** - Voltamogramas cíclicos dos íons $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^+$, $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]^+$ e $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]^+$ em solução de HCl/KCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl . $v = 100\text{ mV.s}^{-1}$ 84
- Figura 25** - Voltamogramas cíclicos do íon $\text{cis}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^+$ em solução de HCl/KCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl varrendo no sentido anódico e com hold em $-0,2\text{ V}$. $v = 100\text{ mV.s}^{-1}$ 85
- Figura 26** - Voltamogramas cíclicos do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^+$ em solução de KCl/HCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C , vs Ag/AgCl . $v = 500, 400, 300, 200, 100, 50, 30\text{ mV.s}^{-1}$ 86
- Figura 27** - Espectros UV-vis. do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}$ em HCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$, inicialmente e após redução química 87
- Figura 28** - Alteração espectral do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}$ em HCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ durante aplicação de potencial de -200 mV vs Ag/AgCl $T = 25^\circ\text{C}$ e na presença do ligante 4-cianopiridina com proporção estequiométrica 1:1 88
- Figura 29** - Alteração espectral. do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}$ em HCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ durante aplicação de potencial de -200 mV vs Ag/AgCl $T = 25^\circ\text{C}$ e na presença do ligante 4-cianopiridina com proporção estequiométrica 1:10 89
- Figura 30** - Alteração espectral do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}$ em HCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ durante aplicação de potencial de -200 mV vs Ag/AgCl $T = 25^\circ\text{C}$ 90
- Figura 31** - Voltamograma cíclico da bipyridina em solução de HCl/KCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100\text{ mV.s}^{-1}$ 95
- Figura 32** - Voltamograma cíclico da fenantrolina em solução de HCl/KCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100\text{ mV.s}^{-1}$ 96
- Figura 33** - Voltamograma cíclico da 4-cianopiridina em solução de HCl/KCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100\text{ mV.s}^{-1}$ 97
- Figura 34** - Voltamograma cíclico do íon $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{bpy}]^{2+}$ em solução de HCl/KCl $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100\text{ mV.s}^{-1}$ 98

- Figura 35** - Voltamogramas cíclicos do íon $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{bpy}]^{2+}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100, 200, 300, 400, 500 \text{ mV.s}^{-1}$ 99
- Figura 36** - Voltamogramas cíclicos do íon $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{bpy}]^{2+}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 10, 20, 30, 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 100
- Figura 37** - Voltamograma cíclico do íon $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{phen}]^{2+}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ 101
- Figura 38** - Voltamogramas cíclicos do íon $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{phen}]^{2+}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 50, 100, 200, 300, 400$ e 500 mV.s^{-1} 102
- Figura 39** - Voltamogramas cíclicos do íon $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{phen}]^{2+}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 10, 25, 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 103
- Figura 40** - Voltamograma cíclico do íon $cis\text{-}[\text{Ru}(4\text{-NCpyH}^+)_2(\text{cyclen})]^{4+}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ 104
- Figura 41** - Voltamogramas cíclicos do íon $cis\text{-}[\text{Ru}(4\text{-NCpyH}^+)_2(\text{cyclen})]^{4+}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100, 200, 300, 400$ e 500 mV.s^{-1} 105
- Figura 42** - Voltamogramas cíclicos do íon $cis\text{-}[\text{Ru}(4\text{-NCpyH}^+)_2(\text{cyclen})]^{4+}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 25, 50 \text{ mV.s}^{-1}$ 106
- Figura 43** - Variação de I_{p_a} com $v^{1/2}$ do composto $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{bpy}]^{2+}$ 107
- Figura 44** - Variação de I_{p_a} com $v^{1/2}$ do composto $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{phen}]^{2+}$ 108
- Figura 45**- Variação de I_{p_a} com $v^{1/2}$ do composto $cis\text{-}[\text{Ru}(4\text{-NcpyH}^+)_2(\text{cyclen})]^{4+}$ 109

I – INTRODUÇÃO

I.1. Ligantes macrocíclicos

Um ligante macrocíclico é descrito como sendo um composto com estrutura cíclica com nove ou mais membros, incluindo todos os heteroátomos, e com três ou mais átomos doadores^[1]. Quando coordenado a centros metálicos, a espécie formada exibe características específicas diferentes de sistemas similares, mas de cadeia aberta, como maior força de campo ligante, elevada constante de formação desses complexos (efeito macrocíclico)^[2a-c], e uma maior estabilidade cinética. Essas propriedades estão relacionadas principalmente a rigidez do ciclo, tamanho da cavidade do ligante, tamanho do metal, presença de insaturações no macrocíclico, bem como a existência de substituintes ligados aos átomos doadores.

Na fase inicial do estudo desses complexos, por volta da década de 60, o maior interesse estava nas ftalocianinas e porfirina^[3,4], de existência natural. Alguns macrocíclicos sintetizados em laboratório eram relatados, porém dificuldades experimentais na ciclização e purificação de compostos com anéis grandes, limitaram muito essas sínteses. Um fator decisivo para aumentar o interesse pela química dos complexos macrocíclicos foi a descoberta da ocorrência de ligantes macrocíclicos, nas estruturas de um grande número dos complexos naturais, mais especificamente aqueles de importância biológica. Isso implica que há vantagens significantes na estrutura com ligantes macrocíclicos, pois muitas atividades biológicas no organismo são desempenhadas por complexos macrocíclicos, tais como: transporte de oxigênio, farmacologia, catálise enzimática entre outros. Atualmente diversas ramificações no estudo do comportamento dessas espécies no organismo são abordadas na literatura^[5-10]. As dificuldades na obtenção dos macrocíclicos, foram contornadas na medida que tornou-se possível via síntese “template”^[11-14] gerar esses ligantes e imediatamente coordená-los a vários íons metálicos diferentes. Dessa maneira é possível realizar diversas comparações com espécies semelhantes, porém de cadeia aberta^[15-17], assim como dispor de modelos para compreender os mecanismos de atuação biológica para sistemas de ocorrência natural.

I.2. Complexos tetraazomacrocíclicos de metais pesados

Os primeiros complexos de metais da série 4d com ligantes macrocíclicos foram sintetizados por Collman e Schneider^[18]. Os autores sintetizaram complexos de ródio(III) com ligantes [12]- e [14]aneN₄, mostrando que anéis menores formavam complexos *cis* ao passo que anéis maiores formavam complexos *trans*. Em seguida, Bounsall e Koprach^[19] isolaram complexos *cis* e *trans* de Rh(III) com [14]aneN₄, onde as atribuições estereoquímicas foram baseadas nos espectros eletrônicos dos complexos. A cinética da hidrólise em meio básico dos cátions *cis*-[RhCl₂(mac)]⁺ (mac= [12] ou [14]aneN₄) foi estudada^[20] e os resultados indicam uma maior velocidade para a reação de hidrólise do complexo contendo o macrocíclico de 12 membros do que de 14 membros.

Complexos de Co(III) com ligantes macrocíclicos [13]aneN₄, [15]aneN₄ e [16]aneN₄, foram preparados e caracterizados por Busch e colaboradores^[21]. Eles estudaram o efeito do tamanho do anel sobre as propriedades dos complexos. Em seguida, isolaram isômeros configuracionais para *trans*-[CoCl₂(15)aneN₄]⁺ e *trans*-[CoCl₂(16)aneN₄]⁺ cuja estrutura detalhada desses isômeros foi elucidada através de espectros de RMN ¹³C. A cinética de aquação desses complexos^[22], indica fortemente a influência do tamanho do anel sobre as propriedades físicas e químicas do complexo metálico, isso porque a força de campo ligante do átomo doador de uma amina secundária é grandemente afetada pelo tamanho do anel^[21-24].

A síntese do complexo *cis*-[CoCl₂(cyclen)]⁺ foi relatada pela primeira vez em 1966^[18], e mais tarde, a estrutura dos complexos análogos do tipo: *cis*-dinitro^[25] e carbonato^[26] foi estudada por difração de raio-X. Mas, somente em 1985, a configuração absoluta dos prótons no nitrogênio secundário da dicloro-espécie foi determinada por RMN ¹H^[27] e este composto mostrou ter a configuração *sin,anti-cis*. No ano de 1994 o isômero configuracional *sin,sin-cis*-[CoCl₂(cyclen)]⁺ foi preparado e caracterizado^[28]. Em 1997, Hay e Norman estudaram a cinética e mecanismo para a reação de hidrólise deste sistema, cujos resultados são dependentes do pH^[29].

Desde meados da década de oitenta vem aumentando o número de aplicações para agentes complexantes, que contém como substituintes grupos funcionais reativos. Esta presença de grupos funcionais pode permitir a ligação entre agentes complexantes, ou talvez introduzir uma forma complexante em biomoléculas, polímeros ou outros suportes sólidos. Em se tratando de suportes sólidos, tem-se a possibilidade de

imobilizar o complexo com ligante macrocíclico funcionalizado, onde a imobilização no suporte é possível devido a presença do grupo substituinte.

Sabe-se que as modificações na estrutura do ligante macrocíclico afetam os potenciais redox dos seus complexos metálicos e isto é de grande importância para o perfil de reagentes seletivos para oxidação ou redução. Para ligantes tetraazomacrocíclicos, vários fatores influenciam os valores de potenciais redox de seus complexos com níquel, como: tamanho do anel, insaturações no anel e substituintes nos átomos doadores^[23, 30]. Os dados eletroquímicos avaliados sugerem que a conversão de aminas secundárias para aminas terciárias, no cyclam, torna a oxidação mais difícil e a redução mais fácil.

Os primeiros complexos de Co(II), Ni(II) e Cu(II) com ligante N,N-dimetilcyclam foram reportados por Basak e Kaden^[31]. As sínteses e caracterização de complexos desses íons metálicos, com os ligantes da figura 1, foram também reportadas^[32, 33].

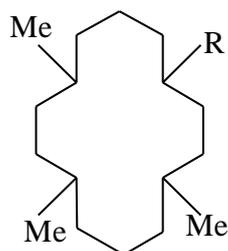


Figura 1 – Ligantes azomacrocíclicos N-substituídos.

I.3. Um pouco sobre a química e fotoquímica do rutênio

Diversos estados de oxidação são possíveis para o átomo de rutênio em seus compostos, eles vão de -1 à $+8$. Entretanto, nos compostos de coordenação envolvendo o elemento químico rutênio como átomo central, os estados de oxidação mais importantes são II e III. No estado de oxidação dois, o íon metálico apresenta configuração d^6 , baixo spin, simetria octaédrica ou derivada^[34]. A alta densidade eletrônica sobre o rutênio, ocasionada pela coordenação dos ligantes, teria como

consequência uma baixa estabilidade termodinâmica do complexo formado. Quando o ligante é um π -aceptor de elétrons, é possível a formação do complexo, explicado segundo o mecanismo de Nyholm e Tobe^[35]. A diminuição da densidade eletrônica sobre o rutênio está relacionada com a doação de elétrons do metal para o ligante, denominada de back-bonding (“retro-doação”), onde os elétrons são doados à partir dos orbitais d do metal para os orbitais do ligante, com simetria e energia adequadas. Pode-se afirmar que a estabilidade termodinâmica será tanto maior quanto maior for a capacidade receptora do ligante. De acordo com os conceitos de Pearson^[36] de ácido e base duro e mole, o rutênio(II) é classificado como íon metálico de caráter mole quando comparado ao Ru(III), e prefere coordenar-se a ligantes de mesmas características. Já o rutênio(III) de sistema d^5 , normalmente baixo spin e hexacoordenado, tem caráter mais duro e é muito comum encontrar-se coordenado a ligantes tipicamente duros como Cl^- , Br^- , I^- , entre outros. Como o rutênio(II) é um doador π , temos que o íon metálico rutênio(III) é receptor π . Mesmo assim, ainda é possível encontrar rutênio(II) ou (III) coordenados a ligantes de características diferentes daquelas ressaltadas acima, podendo-se citar: rutênio(II) coordenado com H_2O ; Cl^- ; NH_3 etc, e rutênio(III) com py, isn, bpy etc. Até mesmo complexos de rutênio pentacoordenados, como $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{L}]^{2+}$ (L= ligantes com átomo doador P, As e Sb), são relatados^[37].

Para a obtenção de compostos de rutênio(II) ou (III), as características envolvendo a natureza da ligação, que dependem diretamente do estado de oxidação do íon metálico, são tomadas como fundamentais para a estabilidade do complexo.

De maneira geral, os complexos de rutênio podem apresentar diversos estados excitados onde cita-se: a) TCS, transferência de carga para o solvente; b) IL, estado excitado primordialmente interno do ligante; c) TCLM, transferência de carga do ligante para o metal; d) TCML, transferência de carga do metal para o ligante; e) CL, campo ligante (transição envolvendo orbitais “d” do rutênio); f) TCMM, transferência de carga do metal para o metal; g) TCLL, transferência de carga de um ligante para outro ligante, onde os estados excitados podem ser considerados como “isômeros” do estado fundamental. Como cada estado excitado tem uma configuração eletrônica diferente, eles terão reatividades diferentes entre si e do estado fundamental.

Aminas de rutênio(II) com ligantes insaturados monodentados apresentam reações de fotossustituição oriundas de estados excitados de campo ligante^[38-46]. A comprimento de onda menores ou iguais a 330 nm é possível observar, em alguns

casos, também reações de fotooxidação oriundas de transferência de carga para o solvente^[47, 48].

I.4. Complexos tetraazomacrocíclicos Rutênio

Rutênio(II) e (III) coordenados a ligantes tetraazomacrocíclicos têm sido sintetizados e suas propriedades relatadas^[49-54]. Os primeiros estudos com ligantes macrocíclicos e íons de metais de transição da série 4d, mostraram que ligante com menor número de átomos, como cyclen, leva preferencialmente ao complexo *cis*, e macrocíclicos de cavidade maior favorecem a geometria *trans*^[18]. O complexo *trans*-[RuCl₂(cyclam)]⁺ (I) (cyclam = 1,4,8,11-tetraazociclotetradecano), cuja estrutura molecular obtida por difração de raios-x foi relatada por Walker e Taube^[16], mostra interações N(H)...Cl intramoleculares. Resultados obtidos através de voltametria cíclica ilustram que a cinética de aquação de I é menor do que para a espécie [RuCl₂(NH₃)₄]⁺^[15, 49].

O complexo *cis*-[RuCl₂(cyclam)]⁺ foi sintetizado, utilizando K₃[Ru(ox)₃] (ox = oxalato) como material de partida^[50, 51, 52] e sua estrutura molecular obtida por difração de raios-x foi relatada por Poon e colaboradores^[51].

Walker^[15] relatou estudos envolvendo complexos tipo *trans*-[RuCl(mac)L]⁺ em que L= 4-cianopiridina (4-NCpy) e benzonitrila (bzNC) e mac= [13], [14], [15], [16]aneN₄. Foi verificado naquele trabalho que a cinética do cloreto encontra-se relacionada ao tamanho do macrocíclico e a velocidade de aquação maior é verificada no sentido de aumento do tamanho do macrocíclico. Para um mesmo macrocíclico, verificou-se ainda que os compostos de configuração *cis* apresentam uma maior velocidade de reação de aquação com relação àqueles de configuração *trans*.

Em *trans*-[Ru(cyclam)L₂]²⁺, Isied^[51], a partir de *trans*-[RuCl₂(cyclam)]⁺, sugere a formação de complexo bis-substituído, tendo isonicotinamida como ligante, porém esse composto não foi isolado. Segundo Walker^[15], a síntese de complexos bis-substituído só é possível através de sucessivas precipitações de cloreto com íons prata. Poon e colaboradores^[51], a partir de *cis*-[RuCl₂(cyclam)]⁺, sintetizaram *cis*-[Ru(cyclam)(py)₂]²⁺, *cis*-[Ru(cyclam)bipy]²⁺ e *cis*-[Ru(cyclam)phen]²⁺, sugerindo a diaquação de Cl⁻, em etapas que antecede a coordenação do ligante derivado piridínico.

As sínteses e propriedades de complexos macrocíclicos *trans*-[RuCl(cyclam)L]⁺¹ (L= piridina (py), 4-picolina (4-pic), isonicotinamida (isn), 4-acetilpiridina (4-acpy)) foram reportadas^[53]. Esses compostos tem algumas semelhanças com as respectivas pentaaminas [Ru(NH₃)₅L], no que diz respeito a energia da banda TCML (Transferência de Carga do Metal para o Ligante) e seus potenciais de redução, no entanto a substituição térmica ou fotoquímica só ocorre com o ligante insaturado L^[46]. A inércia do cloreto foi explicada como decorrente de possíveis pontes de interação entre os hidrogênios ácidos dos nitrogênios do cyclam e o cloreto^[53, 54]. As propriedades estruturais do *trans*-[RuCl(cyclam)(4-acpy)]⁺¹ foram determinadas por difração de raio-x e espectroscopia de RMN^[54], confirmando essas interações.

II – OBJETIVO

Os complexos macrocíclicos de rutênio(II) e rutênio(III), especialmente aqueles que apresentam “N” como átomo doador exibem propriedades químicas, eletroquímicas, reatividade térmica e fotoquímica interessantes para serem comparadas com as propriedades dos complexos com aminas de cadeia aberta^[49-56]. O tamanho do anel e a presença de insaturações também influenciam as propriedades desses complexos^[26, 30].

Considerando os estudos de complexos de metais de transição com ligantes macrocíclicos verificamos que uma contribuição interessante, do ponto de vista químico e eletroquímico, poderia ser obtida com sistemas de rutênio coordenado a tetraazomacrocíclico, que apresentam configuração *cis*. Deste modo, o trabalho desta dissertação visa sintetizar, caracterizar e estudar a reatividade em meio aquoso para alguns complexos de rutênio (II), quando coordenados a um ligante macrocíclico 1, 4, 7, 10-tetraazociclododecano (cyclen) e ligantes piridínicos, usando técnicas espectroscópicas na região do UV-visível, infravermelho e RMN e ainda técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica e coulometria. Como base de estudo foram escolhidos os complexos *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺ (**I**), *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)]⁴⁺ (4-NCpyH⁺ = 4-cianopiridina protonada) (**II**) e *cis*-[Ru(cyclen)L]²⁺ (L = bipyridina (**III**) e fenantrolina (**IV**)).

A figura abaixo (figura 2) ilustra a forma estrutural do complexo mononuclear com 4-NCpy protonada. Neste complexo, o ligante 4-NCpyH⁺ encontra-se coordenado ao centro metálico através do nitrogênio da nitrila, deste modo com a desprotonação da 4-cianopiridina é possível formar complexos trinucleares uma vez que o nitrogênio do anel torna-se livre.

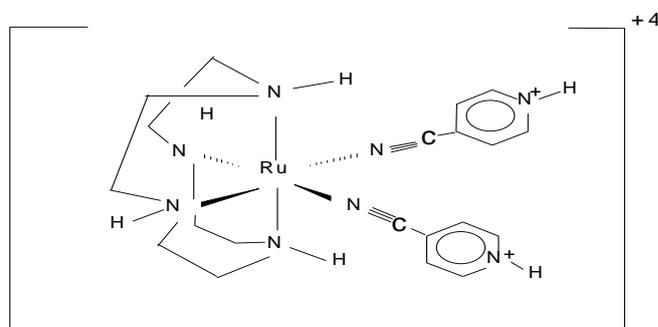


Figura 2 - Representação do íon *cis*-[Ru(4NCpyH⁺)₂(cyclen)]⁴⁺

Referências Bibliográficas

- 1 - Melson, G.A. *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, New York, Plenum, **1979**, p 1.

- 2 - a - Cabiness, D. K.; Margerum, D.W. "Effect of Macrocyclic Structures on the Rate of Formation and Dissociation of Copper(II) Complexes". *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 2151.

- b - Hinz, F. P.; Margerum, D.W. "Ligand Solvation and Macrocyclic Effect. A Study of Nickel(II)-Tetramine Complexes. *Inorg. Chem.*, **1974**, 13, 2941.

- c - Hinz, F. P.; Margerum, D.W. "Effect of Ligand Solvation on the Stability of Metal Complexes in solution. An Explanation of Macrocyclic Effect". *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 4993.

- 3 – Moser, F. H.; Thomas, A. L. *Phtalocyanine Compounds*, London, Chapman e Hall, **1963**.

- 4 - Berezin, B. D. *Coordination Compounds of Porphyrins and Phtalocyanines*, New York, John Willey, **1981**.

- 5 – Henrick, K.; Jasker, P. A.; Lindoy, L.F "The specification of cavities in macrocyclic ligands". *Progress in Inorganic Chemistry*, **1985**, 1-57.

- 6 - Christensen, J. J.; Eatough, D. J.; Tzatt, R.M. "The synthesis and ion binding of sintetic multidentate macrocyclic compounds". *Chemical Reviews*, **1974**, 74, 351.

- 7 - Bernardt, P. V; Lawrence, G.A. "Complexes of polyasa macrocyclics bearing pendent coordination groups". *Coordination Chemistry Reviews*, **1990**, 297.

- 8 - Toma, H. E. “Desenvolvimento de supermoléculas (Em rumo a química supermolecular)”. *Química Nova*, **1991**, 14, 189.
- 9 - Bossard, G. E.; Abrams, M. J.; Darkes, M. C.; Vollano, J. F.; Brooks, R. C. “Convenient synthesis of water soluble, isomerically pure ruthenium phthalocyanine complexes”. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1524.
- 10 - Vollano, J. F; Bossard, G. E.; Martellucci, S. A.; Darkes, M. C.; Abrams, M. J.; Brooks, R. C. “The synthesis and in vitro photodynamic activity of a series of novel ruthenium(II)-2, 3-naphthalocyanines”. *J. Photochem. and Photobiol. B: bio.* **1997**, 37, 230.
- 11 – Curtis, N. F. “Transition metal complexes with aliphatic schift bases. Parte I. Nickel(II) complexes with isopropylidene-ethyliendiamine schift bases”. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 4409.
- 12 - Thompson, M. C.; Bush, D. H. “Reactions of coordinated ligands. IX. Utilizations of the template hypothesis to synthesize macrocyclic ligands in situ”. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3651.
- 13 - Melson, G. A.; Bush, D. H. “The magnetic properties of nickel(II) complexes containing a macrocyclic ligand and the existence of high-low spin equilibrium”. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 4830.
- 14 - Barefield, E. K. “A new synthesis of 1, 4, 8, 11-tetraazocyclotetradecane (cyclam) via the nickel(II) complexes”. *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2273.
- 15 - Walker, D. D. “Saturated tetraaza macrocyclic ligand complexes of ruthenium(II) and (III)”. *Thesis of the degree of doctor of philosophy* – Department of Chemistry. Stanford University, **1980**. Orden in 8024751.

- 16 - Walker, D.D.; Taube, H. "N-macrocyclic complexes of ruthenium(II) and ruthenium (III) *Inorg. Chem.* **1981**, 20; 2828.
- 17 - Adam, K. R.; Antolovich, M.; Brigden, L. G.; Leong, A. J.; Lindoy, L. F; Baillie, P. J.; Uppal, D. K.; McPartlin, M.; Shah, B.; Proserpio, D.; Fabrizi, L.; Tasker, P. A. "Macrocyclic ligand ring effects. Part 2. Synthetic, structural and electrochemical studies of the interaction of Ni(II) with 14-membered tetraaza macrocycles containing fused dibenzene substituents". *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1991**, 2493.
- 18 - Collman, J. P.; Schneider, P. W. "Complexes of cobalt(III) and rhodium(III) with cyclic tetradentate secondary amine". *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1380.
- 19 - Bounsall, E. J.; Koprach, S. R. "Synthesis and characterization of cyclam complexes of rhodium(III)". *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 1481.
- 20 - Hay, R. W.; Norman, P. R. "Kinetics of Base Hydrolysis of the *cis*-Dichloro(1,4,7,10-tetraazacyclododecane)rhodium(III) and *cis*-Dichloro(1,4,8,11-tetraazacyclotetra-decen)rhodium(III) Cations. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1979**, 1441.
- 21 - Hung, Y.; Martin, L. Y.; Jackels, S. C.; Tait, A. M.; Busch, D. H. "Ring size effects among metal complexes with macrocyclic ligands: synthesis, stereochemistry, spectrochemistry and electrochemistry of cobalt(III) complexes with unsubstituted, saturated tetraaza macrocycles". *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4029.
- 22 - Hung, Y.; Busch, D. H. "Ring size effects among metal complexes with macrocyclic ligands. The kinetics of aquation of dichlorotetraamine complexes of cobalt(III) involving macrocyclic ligands". *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4977.

- 23 - Martin, L. Y.; Sperati, C. R.; Busch, D. H. "The spectrochemical properties of tetragonal complexes of high spin nickel(II) containing macrocyclic ligands". *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2968.
- 24 - Watkins, D. D.; Rieley, D. P.; Stone, J. A.; Busch, D. H. "Iron(II) complexes with unsubstituted saturated tetraaza macrocyclic ligands of varying ring size". *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 387.
- 25 - Iitaka, Y.; Shina, M.; Kimura, E. "Crystal structure of dinitro(1,4,7,10-tetraazacyclododecane)cobalt(III) chloride". *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2886.
- 26 - Loehlin, J. H.; Fleischer, E. B. "Carbonato(1, 4, 7, 10-tetraazocyclododecane)-cobalt(III) perchlorate monohydrate". *Acta C. Sect.* **1976**, B32, 3063.
- 27 - Sosa, M. E.; Tobe, M. L. "Proton exchange and base hydrolysis of *syn*, *anti-cis*-dichloro(1, 4, 7, 10-tetraazocyclododecane)cobalt(III) cations". *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1985**, 475.
- 28 - Castillo, S. E.; Sosa, M. E. "A new isomer of the *cis*-[Co(cyclen)Cl₂]⁺ cation (cyclen = 1, 4, 7, 10-tetraazocyclododecane)". *Polyhedron* **1994**, 2, 223.
- 29 - Hay R. W.; Norman, P. R. "The kinetics and mechanism of aquation and base hydrolysis of the *cis*-[Co(cyclen)Cl₂]⁺ cation (cyclen = 1,4,7,10-tetraazacyclododecane)". *Transition Met. Chem.* **1994**, 22, 248.
- 30 - Lovecchio, F. V.; Gore, E. S.; Busch, D. H. "The oxidation and reduction behavior of macrocyclic complexes of nickel. Electrochemical and electron spin resonance studies". *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3109.
- 31 - Basak, A. K.; Kaden, T. A. "Metal-complexes with macrocyclic ligands .18. a study of steric effects in the Co²⁺-complex, Ni²⁺-complex and Cu²⁺-complex with 1-(2-aminoethyl)-4,8,11-trimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and 1-

- (2-dimethyl-aminoethyl)-4,8,11-trimethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane”.
Helv. Chim. Acta **1983**, 66, 2086.
- 32 - Barefield, E. K.; Foster, K. A.; Freeman, G. M.; Hodges, K. D. “Synthesis and characterization of tetra-N-alkylated cyclam ligands that contain a functionalized nitrogen substituent”. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4663.
- 33 - Barefield, E. K.; Freeman, G. M.; Van Derveer, D. G. “Electrochemical and structural studies of nickel(II) complexes of N-alkylated cyclam ligands: X-ray structures of *trans*-[Ni(C₁₄H₃₂N₄)(OH₂)₂]Cl₂·2H₂O and *trans*-[Ni(C₁₄H₃₂N₄)(OH₂)₂](O₃SCF₃)₂”. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 552.
- 34 - Ford, P.C.; Rudd, De F. R.; Gaunder, R.; Taube, H. “Synthesis and properties of pentaammine-ruthenium(II) and related pentaammineruthenium complexes of aromatic nitrogen heterocycles.” *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90(5), 1187-1194.
- 35 - Nyhlholm, R. S.; Tobe, M. C, “The stabilization of oxidation states of transitions metals”. *Advances in Inorg. Chem and Radiochem.* In Emeléus, H. J.; Sharpe, A G. Ed. **1963**, v 5, pg. 1.
- 36 - Pearson, R. G. “Hard and soft acids and bases”. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- 37 - Chen, L.; Poe, A. J. “Sistematic substituent effect on dissociative substitution kinetics of Ru(CO₄)L complexes (L = P-, As- and Sb-donor ligands)”. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3641.
- 38 - Ford, P. C.; Petersen, J. D.; Hintze, R. E. “Photochemistry of hexacoordinated complexes of the heavier transitions metals”. *Coord. Chem. Rev* **1974**, 14, 67.
- 39 - Ford, P. C. "Ligand substituent effects in transition metal photochemistry- the tunning of excited states". *Rev. Chem. Intern.* 1979, **2**, 267.

- 40 - Ford, P. C.; Wink, D.; Dibenedetto, J. "Mechanistic Aspects of the photosubstitution and photo isomerization reactions of d^6 -metal complexes". *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 213.
- 41 - Pavanin, L. A.; Rocha, Z. N.; Giesbracht, E.; Tfouni, E. "Photoaquation of *cis*-bis(azine)tetraamminruthenium(II) complexes $cis-[Ru(NH_3)_4LL']^{n+}$ ". *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2185.
- 42 - Tfouni, E.; Ford, P. C. "Thermal and photochemical properties of some *trans* disubstituted tetraamminruthenium(II) complexes of aromatic nitrogen heterocycles, $trans-[Ru(NH_3)_4LL']^{n+}$ ". *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 72.
- 43 - Carlos, R. M.; Neumann, M. G.; Tfouni, E. "Energy of the photosubstitutionally reactive excited state of pentaammine(pyridine)ruthenium(II). *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2229.
- 44 - Mazzetto, S.E.; Tfouni, E.; Franco, D. W. "Selective photolabilization in $trans-[Ru(NH_3)_4(P(III)H_2O)]^{2+}$ and $[Ru(NH_3)_4(P(OR)_3)_2]^{2+}$ complexes ($P(III) = P(OR)_3, P(R_3)$ ". *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3509.
- 45 - Tfouni, E. "Photochemical reactions of amminruthenium(II) complexes". *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 281.
- 46 - Silva, M.; Tfouni, E.; "Photosubstitution reaction of *trans*-chloro(azine)(1, 4, 4, 11-tetra-azocyclotetradecane)ruthenium(II) complexes". *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 274.
- 47 - Matsubara, T.; Ford, P. C. "Photochemistry of the ruthenium(II)-saturated amine complexes $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ and $[Ru(en)_3]^{2+}$ in aqueous solution." *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1747.
- 48 - Hintze, R. E.; Ford, P. C. "Photochemical reaction pathways of ruthenium(II) complexes. Photoredox and photosubstitution reactions of acetonitrile complex

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{CH}_3\text{CN}]^{2+}$ and of the dinitrogen complex $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2+}$. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2664.

- 49 - Poon, C.K.; Che, C.M.; Kan, Y.P. "Structural and mechanistic studies of Co-ordination compounds. Part 24. Application of cyclic voltammetric to study the chelation effect on acid hydrolysis of some *cis* and *trans*-ruthenium(II) ammine complexes". *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1980**, 128.
- 50 - Isied, S.S. "Complexes of ruthenium(III) and ruthenium(II) with 1, 4, 8, 11-tetraazocyclododecane (cyclam). *Cis* and *trans* isomers". *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 911.
- 51 - Che, C.M.; Kwong, S.S.; Poon, C. K.; Lai, T. F.; Mak, T.C.W. "*Cis* ruthenium complexes of 1, 4, 8, 11-tetraazocyclotetradecane(cyclam): crystal and molecular structure of *cis*- $[\text{Ru}(\text{cyclam})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ". *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1359.
- 52 - Poon, C. K.; Che, C. M. "Structural and mechanistic studies of Co-ordination compounds. Part 29. Synthesis and characterization of some *cis*-macrocyclic secondary amine complexes of ruthenium". *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1982**, 1336.
- 53 - Silva, R. S.; Tfouni, E. "Ruthenium(II) macrocyclic complexes with inert chloride and labile azines. Synthesis and properties of macrocyclic complexes *trans*-chloro(azine)(1, 4, 8, 11-tetraazocyclotetradecane)ruthenium(II), *trans*- $[\text{RuCl}(\text{cyclam})\text{L}]^{+1}$ ". *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3313.
- 54 - Silva, R. S.; Gambardella, M, T, P.; Santos, R. H. A; Mann, B.; Tfouni, E. "Structural properties of *trans*-chloro(4-acetylpyridine) (1, 4, 8, 11-tetraazocyclotetradecane)-ruthenium(II) tetrafluoroborate, *trans*- $[\text{RuCl}(\text{cyclam}(4\text{-acpy}))\text{L}](\text{BF}_4)$ by X-ray diffraction and NMR spectroscopy". *Inorg. Chimica Acta.* **1996**, 245, 215.

- 55 - Isied, S.; Taube, H. "Effects of SO_2 , HSO_3^- and SO_3^{2-} as auxiliary ligands on the reactivity of ammineruthenium(II)-ligands bonds". *Inorg. Chem.* **1974**, 12, 1545.
- 56 - Isied, S. S.; Taube, H. "Rates of substitution in *cis* and *trans* ruthenium(II) aquotetraammines". *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 3070

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1- Reagentes e Solventes

Estão relacionados abaixo alguns dos reagentes utilizados com respectiva procedência. Quando necessário houve purificação das substâncias relatadas na sequência da tabela.

REAGENTES ORGÂNICOS	PROCEDÊNCIA
bis-[2-(metoxietoxi)etil]eter (99%)	Sigma
4-cianopiridina (98%)	Aldrich Chemical Company, Inc
Dimetilformamida (99,5%)	Merck
Etanol (99,8%)	Merck
Metanol (99,8%)	Merck
1,4,7,10-tetraazociclododecano (98%)	Macrocyclics/Stream
Ácido oxálico (99,8%)	Merck
Éter etílico (96%)	Químis
Acetona (99,8%)	Merck
Dimetilsulfóxido (99)	Químis
Tetrahidrofurano (99,8%)	Merck
2,2-dimetoxipropano (98%)	Aldrich Chemical Company, Inc
Tetrafluorborato de tetrametilamônio (97%)	Merck
Diciclopentadieno (98%)	Fluka
n-hexano (98%)	Merck
Clorofórmio (99,8%)	Merck
o-fenantrolina (99,5%)	Merck
2, 2'-bipiridina (99,5%)	Analar
Ácido trifluoracético (99,5%)	Merck
Ácido tricloroacético (99,5%)	Merck

REAGENTES INORGÂNICOS	PROCEDÊNCIA
Cloreto da Rutênio(III) n-hidratado (41,53% em Ru)	Strem Chemicals, Inc
Tetrafluorborato de sódio 97%)	Fluka
Zinco granulado (99,5)	Merck
Argônio (99,9%)	White Martins
Persulfato de potássio (99%)	Merck
Cloreto de potássio (99%)	Merck
Cloreto ferroso (99%)	Merck
Hidróxido de potássio (85%)	Merck
Ácido perclórico (70%)	Merck
Óxido de mercúrio (99,8%)	Merck
Cloreto de crômio (98%)	Merck
Ácido clorídrico (37%)	Merck
Ácido nítrico (65%)	Merck
Carbonato de potássio (99%)	Merck

Em função da decomposição com o tempo, alguns reagentes sofreram um tratamento prévio, antes da sua utilização conforme descrito abaixo .

a- Purificação do éter

Foi purificado segundo o método descrito na literatura^[1]. Preparou-se uma solução contendo 100 g de cloreto de ferro(II), 42 mL de ácido clorídrico concentrado e 85 mL de água. O éter foi lavado diversas vezes com essa solução, para a remoção dos peróxidos. Posteriormente o éter foi lavado com KMnO_4 0,5%, NaOH 5% e água para remoção de aldeídos, sendo que em cada lavagem, as fases eram separadas, coletando-se o éter. Para a eliminação de álcool e água foi feita uma destilação. Ao éter assim destilado adicionou-se ácido sulfúrico concentrado, efetuando-se nova destilação.

b- Purificação do ciclopentadieno

Obtido por destilação do dímero comercial (díciclopentadieno). Aquece-se até 180°C para craquear o dímero a fim de obter-se o monômero, em seguida recolhe-se a fração que destila em 46°C.

Esta fração é submetida a uma segunda destilação e usada a seguir.

c- Purificação do tetraidrofurano

Foi purificado através de refluxo e destilação na presença de sódio metálico e do indicador benzofenona, sob atmosfera de argônio.

d- Purificação do dimetilsulfóxido

Foi tratado com peneira molecular ativada para tirar o excesso de umidade.

e- Purificação do n-hexano

Foi destilado sob presença de sódio e em atmosfera de argônio antes do uso.

f- Purificação do tetrafluorborato de sódio

Foi recristalizado, dissolvendo-se NaBF₄ (10 g) em 5 mL de água bidestilada (90 –100 °C), adicionado carvão ativo, filtrado a quente e resfriado em banho de gelo. Os cristais foram coletados por filtração, lavados com água gelada e secados sob vácuo. Rendimento 68%.

g- Purificação da 4-cianopiridina

20 g de 4-cianopiridina foram dissolvidos em aproximadamente 60 mL de metanol puro e quente, adicionou-se uma pequena quantidade de carvão ativo e filtrou-

se a quente. O filtrado foi levado à geladeira, e os cristais brancos formados foram coletados por filtração a vácuo. Rendimento 75%.

III.2- Amálgama de zinco

O amálgama de zinco foi utilizado na forma granulada com o objetivo de facilitar o borbulhamento de argônio na solução contendo o íon a ser reduzido (Cr^{3+} ou Ru^{+3}), bem como facilitar a circulação do líquido. A sua preparação é feita pela lavagem de pastilhas de zinco com ácido nítrico concentrado e em seguida com água. Depois adicionou-se uma solução de perclorato de mercúrio (II), preparada de acordo com o experimento do item a seguir. Após alguns minutos, separa-se a solução do amálgama e este é lavado com água bidestilada e secado ao ar.

III.3- Solução de Perclorato de mercúrio (II)

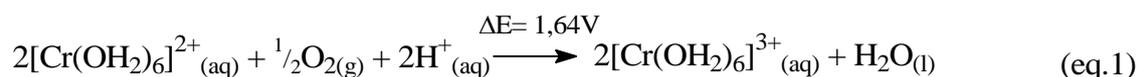
Óxido de mercúrio (II) (41,3 g), foi dissolvido em 200 mL de ácido perclórico 60% e posterior diluição com água destilada até 400 mL, resultando assim numa solução com aproximadamente $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg^{+2} .

III.4- Solução de perclorato de crômio (III)

Dicromato de potássio (18,5 g), foi dissolvido em 150 mL de ácido perclórico 50%,. Resfriou-se essa solução em banho de gelo e adicionou-se gota a gota 125 mL de peróxido de hidrogênio 30%, sob agitação. Terminada a reação, a solução resultante foi deixada em refluxo durante 3 horas para eliminar o excesso de peróxido de hidrogênio. Em seguida a solução foi resfriada em geladeira durante uma noite e o precipitado branco (KClO_4), foi removido por filtração. O filtrado foi diluído a 500 mL, dando uma solução aproximadamente $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de perclorato de crômio (III). Através da redução dessa solução com amálgama de zinco, em atmosfera de argônio, obtém-se uma solução de perclorato de crômio (II) a qual foi usada na linha de argônio.

III.5- Linha de argônio

Argônio foi utilizado para a execução das experiências com compostos de rutênio (II), em atmosfera isenta de oxigênio. O argônio passava por um frasco lavador contendo solução de cromo (II), a qual trata-se do $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ em HClO_4 1 mol.L⁻¹. A



solução do íon hexaaquocromo(II) de cor azul celeste, pode ser obtida por redução da correspondente solução do hexaaquocromo(III) de cor azul escuro. A espécie $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ é um forte agente redutor e é usado para eliminar oxigênio no processo de purificação de argônio para uso de atmosfera inerte (equação I).

III.6- Tratamento da Resina

O tratamento para resina DOWEX AG 50W-X2, foi realizada em béquer e purificada conforme as etapas abaixo, segundo procedimento descrito por Malouf^[2] e Silva^[3]

- 1- Lava-se quatro vezes com água destilada;
- 2- Lava-se duas vezes com solução de hidróxido de sódio 3 mol.L⁻¹;
- 3- Lava-se duas vezes com peróxido de hidrogênio 3%;
- 4- Lava-se duas vezes com ácido clorídrico 6 mol.L⁻¹;
- 5- Lava-se quatro vezes com água destilada e;
- 6- Lava-se quatro vezes com acetona/água 50% (v/v);
- 7- Lava-se com água bidestilada até o pH do eluato ser igual ao da água.

Após cada etapa efetuou-se filtração.

Terminada a operação de tratamento da resina, ela é empacotada em coluna, cujo volume da resina dependia da quantidade de complexo a ser adicionado para a separação.

III.7- Tentativa de síntese do tetracloridrato de cyclen

Para a síntese do tetracloridrato de cyclen (cyclen= 1, 4, 7, 10-tetraazociclo-dodecano), adotou-se o método descrito por Richmann e Atkins^[4] com algumas modificações.

1 g (1,64 mmol) do sal sódico de N,N',N''-tri-p-tosiltrielenotriamina foi dissolvido em quantidade mínima de dimetilformamida e também 1 g (1,68 mmol) de N,N-bis-[2-(p-tolilsulfoniloxi)-etil]-p-toluenosulfonamida foi dissolvido em mínima quantidade de dimetil formamida. Misturou-se as duas soluções e realizou refluxo por duas horas em 20 mL de dimetilformamida à 100 °C.

Após o refluxo foi adicionado lentamente à solução resfriada, 20 mL de água destilada, até formação de um precipitado amarelo. Posteriormente o precipitado amarelo foi dissolvido em 10 mL de ácido sulfúrico concentrado e sofreu refluxo por 48 h à 100 °C. Após o refluxo adicionou-se 5 mL de solução de HCl 6 mol.L⁻¹.

A solução foi rotoevaporada até 1/3 do volume inicial, nesta etapa há formação de um sólido branco, este foi recolhido através de filtração à vácuo e lavado com etanol 95%. A massa de 0,4 g do sólido branco obtido foi recristalizado inicialmente com 10 mL de uma mistura etanol/dimetilformamida 5:1. Em seguida recristalizou-se 0,125 g do sólido branco em 10 mL de solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹. Rendimento:90%.

A caracterização do composto foi feita através de análise elementar para C, H e N, determinação do ponto de fusão, análise de espectro infravermelho.

Para o sólido obtido o ponto de fusão foi de 210-220°C, porém a faixa encontrada na literatura é de 255-259°C.

III.8- Preparação do ferroceno

O interesse na obtenção deste complexo foi voltado para a determinação da área do eletrodo de trabalho usado nas medidas eletroquímicas.

Para essa síntese adotou-se o método descrito na literatura, com algumas modificações^[5].

25 g de hidróxido de potássio foram dissolvidos em tetrahidrofurano (60 mL) sob atmosfera de argônio e deixado por dez minutos a fim de dissolver o máximo possível.

Em seguida adicionaram-se 5,5 mL de ciclopentadieno e agitou-se por mais dez minutos.

Posteriormente foi adicionado lentamente a essa suspensão, uma solução de cloreto ferroso tetra hidratado (6,5 g) em dimetilsulfóxido (25 mL), por um período de 45 minutos. Continuou a agitação, sob atmosfera de argônio, por mais 30 minutos.

III.8.1 - Extração do Ferroceno

Após esse período foi feita uma extração com 2,2-dimetoxipropano e adicionado 25 mL de HCl 2 mol.L⁻¹ à fase etérea. O sólido marrom-alaranjado obtido foi filtrado, lavado com água e seco a vácuo.

Uma parte do sólido foi recristalizada com n-hexano e a outra parte purificada através de sublimação.

O sólido foi caracterizado através de espectroscopia UV-visível, o qual apresenta bandas com λ_{max} em 259 nm, 321 nm e 441 nm^[6], além de espectroscopia na região do infravermelho e ainda do voltamograma cíclico.

III.9- Análises

a- Carbono, nitrogênio, hidrogênio e cloro foram analisados no laboratório de microanálise do IQ-USP.

b- Análise de rutênio foi feita através de dois métodos: 1- Para análise de Ru por ICP-AES usou uma curva de calibração na faixa de 0-100 µg de Ru/mL, construída a partir de uma solução padrão de 1000 µg de Ru/mL. A solução padrão foi preparada pela dissolução do complexo [RuCl(NH₃)₅]Cl em água deionizada.

2- O procedimento usado na análise de Ru por espectrofotometria molecular foi o de Malouf^[21]. Basicamente o método envolve uma oxidação com persulfato de potássio em KOH 2 mol.L⁻¹ na presença de NaClO 5%, medindo-se a absorbância do ponto isobéstico de RuO₄⁻/RuO₄⁻² em 415 nm e cujo $\epsilon = 1047 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Procedimento: Pesa-se, em béquer de 10 mL, complexo suficiente para uma concentração de rutênio entre 10⁻³ e 10⁻⁴ mol.L⁻¹, num volume final de 25 mL. Adiciona-se 30 mg de persulfato de potássio, 4 mL de KOH 2 mol.L⁻¹ e 1 mL de NaClO 5%. A seguir, a mistura é aquecida até quase ebulição. A solução é resfriada, diluída

para 25 mL em balão volumétrico e mede-se a absorvância em 415 nm em relação a um branco.

III.10- Síntese dos compostos de Rutênio

a - $K_3[RuCl_6]$

O procedimento usado para a síntese desse composto foi o descrito por James e McMillan^[7]. 2,5 g (9,56 mmol) de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ foram refluxados em 50 ml de metanol sob atmosfera de hidrogênio; a solução apresenta inicialmente cor marrom-amarelada, tornando-se verde depois de cinco horas. Após este estágio, a atmosfera de hidrogênio é retirada e acrescenta-se 2,25 g (30 mmol) de KCl continuando-se o refluxo agora sob borbulhamento de ar, por cerca de 4 horas. O KCl dissolve-se com formação de um precipitado marrom. A solução é filtrada e lavada com metanol.

a.1 - Recristalização de $K_3[RuCl_6]$

A massa obtida do sólido marrom foi recristalizada em HCl concentrado. Dissolve-se o sólido em 150 mL de HCl concentrado à quente e filtra-se também à quente. O filtrado é rotoevaporado até 1/3 do volume inicial e deixado em repouso na geladeira por uma noite. O sólido marrom avermelhado é filtrado e lavado com pequenas porções de metanol, éter e seco a vácuo. O espectro apresenta bandas com λ_{max} em 348 nm ($\epsilon = 2820 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 310 nm ($\epsilon = 2110 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), o qual é coerente com os dados da literatura, cujas bandas de absorção são^[7]: 349 nm ($\epsilon = 2880 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e 310 nm ($\epsilon = 2140 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Rendimento = 68%.

b - $K_3[Ru(ox)_3]$

2 g (4,6 mmol) de $K_3[RuCl_6]$ e 2,3 g (18 mmol) de ácido oxálico hidratado foram refluxados em 15 mL de água bidestilada por 2 ½ h, durante a qual a solução torna-se marrom. Após o refluxo, carbonato de potássio ou solução saturada de KOH foi adicionado em pequenas quantidades até que o pH tornou-se 7,0. Em seguida, aqueceu-

se a solução até o ponto de ebulição por 20 minutos, onde resultou uma solução verde oliva para usar na preparação do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}$, sem o isolamento do $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{ox})_3]$.

c - *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]\text{Cl}$

Este complexo foi preparado a partir do $\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$, através do método descrito Poon^[8].

Uma solução aquosa foi preparada pela adição de HCl (2 mol.L⁻¹) em uma solução aquosa de cyclam (1 g/25 mL de água), até que o pH da solução tornou-se 6,5. Adicionou-se essa solução à uma solução recém preparada de $[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{-3}$ e o pH ajustado à 7, com carbonato de potássio ou HCl (2 mol.L⁻¹) conforme a alteração do pH. A solução foi refluxada por 3 h, durante a qual torna-se gradualmente marrom. Após o refluxo, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado à solução marrom e realizou novo refluxo por 30 minutos. Nesse estágio formou-se um precipitado verde escuro, recolhido por filtração. A solução foi então evaporada sob pressão reduzida até que algum precipitado marrom formou e foi coletado por filtração.

O sólido marrom foi recristalizado pela dissolução em 25 mL de HCl 0,1 mol.L⁻¹ à quente e em seguida adicionou-se 5 mL de HCl concentrado. Após resfriamento, formou-se um sólido amarelo que foi coletado por filtração, lavado com etanol e seco sob vácuo.

O complexo foi caracterizado por espectroscopia na região do UV-visível e apresenta bandas em 379 nm ($\epsilon = 1071 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 338 nm ($\epsilon = 1584 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e 284 nm ($\epsilon = 1023 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Esses valores são coerentes com os da literatura, cujas bandas de absorção são^[8]: 380 nm ($\epsilon = 1071 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 336 nm ($\epsilon = 1479 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) e 276 nm ($\epsilon = 954 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). A caracterização também foi feita por infravermelho e voltametria cíclica. Rendimento 80%.

d - *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I)

Este complexo foi preparado a partir do $\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$, por modificação dos processos usados por Poon^[8], para a síntese do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]\text{Cl}$.

Uma solução aquosa parcialmente neutralizada foi inicialmente preparada pela adição de HCl (2 mol.L^{-1}) na solução aquosa de cyclen ($0,83 \text{ g}/25 \text{ mL}$ de água), até que o pH da solução tornou-se 6,5. Adicionou-se essa solução à uma solução recém preparada de $[\text{Ru}(\text{ox})_3]^{-3}$ e o pH ajustado à 7 com carbonato de potássio ou HCl (2 mol.L^{-1}) apropriadamente. A solução foi refluxada por 3 h durante a qual torna-se, gradualmente marrom. Após o refluxo, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado à solução marrom e realizou novo refluxo por 30 minutos. Nesse estágio formou-se um precipitado verde escuro recolhido por filtração. A solução foi então evaporada sob pressão até que algum precipitado marrom formou e foi coletado por filtração.

O sólido marrom foi dissolvido em 25 mL de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à quente e em seguida adicionou-se 5 mL de HCl concentrado, onde após resfriamento, um sólido branco precipitou e foi coletado por filtração. O filtrado foi evaporado sob pressão reduzida até o aparecimento de um sólido marrom, que foi coletado e lavado quatro vezes com etanol e seco sob vácuo.

c.1 - Separação cromatográfica de *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A coluna cromatográfica foi montada a fim de separar o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}$. A capacidade da resina utilizada para retenção de íons (DOWEX AG 50W-X2) é igual a $0,7 \text{ meq/mL}$. Assim, utilizou-se uma coluna cromatográfica de 0,6 cm de diâmetro e adição de resina suficiente para a separação de 1 g do complexo. O complexo é dissolvido em HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e passado pela coluna. Os eluentes utilizados seguem a ordem HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e HCl 1 mol.L^{-1} . Com o primeiro observou-se uma solução de cor amarela clara e até que a solução tornou-se incolor, HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi usado como eluente. O HCl 1 mol.L^{-1} foi posteriormente usado, onde foi separada uma solução alaranjada muito intensa, cujo espectro UV-visível apresentou bandas em 206 nm e 293 nm e a espécie foi tomada como sendo o *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}$. Após a eluição total dessa solução alaranjada uma solução rosada foi separada, esta pode se referir ao isômero de geometria *trans* ou ainda outro subproduto. O eluato alaranjado do *cis*-complexo foi evaporado sob pressão reduzida até a secura e o sólido marrom-alaranjado foi recolhido por filtração e lavado várias vezes com etanol. Os valores de análise elementar calculada (encontrada) são os seguintes: C = 23,22% (22,91%), N = 13,54% (12,43%), H = 5,36% (4,87%), Cl = 25,71% (24,8%), Ru = 24,43% (22,7%).O

complexo foi caracterizado por espectroscopia UV-visível e apresentou bandas em 293 nm ($\epsilon = 2818 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), 205 nm ($\epsilon = 7762 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e um ombro em 314 nm ($\epsilon = 2511 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). A caracterização foi feita também por infravermelho, ^1H RMN, ^{13}C RMN, análise elementar e por voltametria cíclica, por comparação com os dados da literatura de espécies análogas como *cis*-[RuCl₂(cyclam)]Cl^[8].

Rendimento = 45%

d - *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)](BF₄)₄ (II)

60 mg ($1,44 \times 10^{-4}$ mol) de *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl.2H₂O, foram dissolvidos em 8 mL de solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹, em atmosfera de argônio. Após total dissolução da amostra adicionou-se zinco amalgamado, mantendo o borbulhamento de argônio e protegendo a reação da luz. Após 20 minutos, adicionou-se ao meio 6 mL de solução ácida desaerada (HCl 0,1 mol.L⁻¹) de 4-NCpy, com excesso de 6 vezes em relação a quantidade de matéria do íon rutênio.

O sistema foi mantido em reação por duas horas. Após as duas horas de reação, a solução foi filtrada e o excesso de 4-NCpy foi removido por extração com clorofórmio (30 mL). A solução foi coletada sobre solução saturada e desaerada de NaBF₄ em HCl 0,1 mol.L⁻¹ e então o filtrado evaporado sob pressão reduzida, até o aparecimento de um sólido laranja. O sólido foi recolhido por filtração e lavado com etanol e HCl 0,1 mol.L⁻¹ gelado.

d.1 - Recristalização de *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)](BF₄)₄

A massa obtida do composto foi dissolvida em acetona desaerada, onde após dissolução, NaBF₄ foi coletado por filtração. À solução acetônica filtrada adicionou-se um volume de n-hexano desaerado 10 vezes maior do que o de acetona, levando-se o recipiente ao congelador. O precipitado assim obtido, foi separado por filtração, lavado com clorofórmio e seco sob vácuo.

Rendimento 60 mg (52%).

Visando tornar o complexo mais puro e obter resultados de análise elementar compatíveis com os valores teóricos, após a recristalização o sólido foi dissolvido em

metanol, passado em coluna cromatográfica contendo resina Sephadex e eluido com com o mesmo solvente.

Rendimento 33 mg (29%).

Entretanto, mais uma vez, os resultados de análise elementar não foram semelhantes com os valores calculados com base na fórmulas moleculares propostas.

Não foi possível explicar as divergências entre valores teóricos e encontrados para a análise elementar, entretanto as medidas de condutividade molar em metanol indicaram a existência de oito íons como previsto na fórmula proposta.

As técnicas de voltametria cíclica, espectroscopia UV-vis, infravermelho e condutividade molar foram utilizadas para caracterização dessa espécie.

e - *cis*-[Ru(cyclen)L](BF₄)₂ (L= bipyridina e fenantrolina) (III, IV)

Para esses complexos seguiu-se o método descrito por Poon, para a síntese de espécies análogas como *cis*-[Ru(cyclam)L]⁺ (L= bipyridina e fenantrolina), com algumas modificações^[8].

60 mg (0,144 mmol) de *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl.2H₂O, foram dissolvidos em 8 mL de água bidestilada, em atmosfera de argônio. Após total dissolução da amostra adicionou-se amálgama de Zn(Hg), mantendo o borbulhamento de argônio e protegendo a reação da luz. Após 20 minutos, 2,2'-bipyridina (bpy) (34 mg, 0,218 mmol) ou fenantrolina (phen) (43 mg, 0,218 mmol) dissolvidos em 6 mL de H₂O e 2 mL de etanol desaerados foram adicionados na solução de Ru(II).

Após 2 h de reação, a solução vermelho escura obtida foi filtrada e o excesso de ligante foi removido por extração com clorofórmio (30 mL). A solução obtida foi coletada sobre solução saturada de NaBF₄ em água bidestilada/desaerada e então o filtrado foi evaporado sob pressão reduzida até a secura. O sólido foi recolhido por filtração e lavado com clorofórmio e etanol

e.1 - Recristalização de *cis*-[Ru(cyclen)L](BF₄)₂ (L= bipyridina e fenantrolina)

Esses complexos foram recristalizados da mesma maneira que o complexo com 4-NCpy, ou seja, pela dissolução em acetona seguida da adição de n-hexano; rendimento 70 mg(80%) para o complexo **III** e 64 mg (71%) para o complexo **IV**.

Em seguida, o sólido dissolvido em metanol, foi passado em coluna cromatográfica contendo resina Sephadex e eluído com o mesmo solvente.

Rendimento 56 mg (64,5%) para o complexo **III** e 37 mg (41%) para o complexo **IV**.

Da mesma forma que aconteceu com o complexo contendo ligante 4-NCpy, os resultados de análise elementar não foram compatíveis com os valores calculados com base na fórmulas moleculares propostas.

Entretanto as medidas de condutividade molar em metanol indicaram a existência de quatro íons como previsto nas fórmulas propostas.

As técnicas de voltametria cíclica, espectroscopia UV-vis, infravermelho e condutividade molar foram utilizadas para caracterização dessas espécies.

III.11 - Equipamentos e técnicas experimentais

a - Espectros de absorção na região do ultravioleta-visível e infravermelho.

As medidas de absorção na região do ultravioleta e visível foram efetuadas em espectrofotômetro HP8453A da Hewlett Packard. Foram empregadas celas de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm.

Os espectros quantitativos foram obtidos através de pesagem direta de massa adequada da espécie. Esses espectros foram registrados em relação a um branco.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos na faixa de 4000-400 cm^{-1} usando espectrofotômetro Jasco modelo Valor III com FTIR. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr.

b - Medidas de pH.

Utilizou-se um pHmetro digital da Hanna, modelo HI 9321, calibrado com tampões de acordo com a faixa utilizada.

c – Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Os espectros RMN foram feitos usando o aparelho Gemini 300 da Varian, operando em 300 MHz para ^1H e 75 MHz para ^{13}C . Os solventes utilizados foram $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (d_6 -dimetilsulfóxido) e D_2O .

d - Medidas de condutividade molar.

As medidas de condutividade são muito importantes para saber a relação entre os íons presentes. Foram feitas usando condutivímetro Metron Herisau modelo E518 com célula de condutância Metron Herisau OH 9100 e constante $1,02 \text{ cm}^{-1}$.

e - Célula eletroquímica e eletrodos.

Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, provida de tampa de teflon com quatro furos, onde foram inseridos os eletrodos e sistema para borbulhamento de argônio visando remover o oxigênio do meio, e jaqueta para termostatar a solução durante o experimento. No experimento de voltametria cíclica, utilizou-se como eletrodo de trabalho o carbono vítreo (área de $0,082 \text{ cm}^2$), já na eletrólise esse foi substituído por uma rede de platina ou eletrodo de pasta de carbono. Como eletrodo auxiliar empregou-se um fio de platina inserido em um tubo de vidro separado da solução do composto por placa de vidro sinterizado e como eletrodo de referência utilizou-se eletrodo de Ag/AgCl em $\text{NaCl } 3\text{mol.L}^{-1}$.

f - Medidas eletroquímicas.

As medidas de voltametria cíclica e coulometria a potencial controlado foram efetuadas com potenciostato/galvanostato 273A da EG&G PAR acoplado a um microcomputador compatível. A temperatura da célula foi controlada com um banho termostático. Foram adicionados 5 mL ou 15 mL da solução de eletrólito de suporte $\text{HCl}/\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à célula eletroquímica com fluxo constante de argônio durante 20 minutos. Em seguida adicionou-se quantidade do complexo suficiente para uma concentração de aproximadamente $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Os voltamogramas, tanto do eletrólito

como dos compostos, foram obtidos a uma dada velocidade de varredura após borbulhamento de argônio e agitação na solução. As diversas velocidades de varredura bem como as faixas de potenciais serão relatadas em cada caso, quando os resultados forem referidos.

Para experimentos de coulometria a potencial controlado utilizou-se eletrodo de trabalho com área superficial grande (rede de platina), a fim de garantir a oxidação da espécie eletroativa. Durante a oxidação foram mantidos na solução borbulhamento de argônio e agitação.

g - Medidas Espectroeletroquímicas.

As medidas espectroeletroquímicas foram obtidas utilizando o potenciostato/galvanostato 273A da EG&G PAR em paralelo ao espectrofotômetro HP8453A. Uma cela de quartzo de caminho ótico 0,038 cm, com gargalo, provida de uma tampa de teflon foi utilizada com uma rede de ouro transparente como eletrodo de trabalho conectada a uma moldura de platina. Foram empregados também eletrodo de referência Ag/AgCl e contra eletrodo fio de platina, ambos inseridos em capilares de vidro.

As espécies eletroativas foram eletrolisadas ou a potencial constante e os espectros de absorção UV-visível foram obtidos em tempos selecionados a uma temperatura constante de 25°C.

h - Deconvolução de bandas.

Os espectros foram decompostos usando o aplicativo Microcal Origin 3.5, segundo uma função gaussiana múltipla. Com esse método permite-se observar bandas superpostas, bem como determinar as absortividades molares aparentes.

Referências Bibliográficas

- 1 – Vogel, A. I. – *Química Orgânica. Análise orgânica qualitativa*. 3ª Ed., Rio de Janeiro, Livro técnico S/A, p. 179, vol. I, **1971**.
- 2 - Malouf, G. “Substituent and solvent effects on the photochemistry of ruthenium(II) ammine complexes of aromatic nitrogen heterocycles”. Ph. D. Thesis, **1977**, University of California, Santa Barbara, CA, USA.
- 3 – Silva, R. S. “Síntese e propriedades de tetrafluoroboratos de *trans*-cloro(N-heterocíclico) 1, 4, 8, 11-tetraazociclotetradecanorutênio(II) *trans*-[RuCl(cyclam)L](BF)₄”. *Dissertação de mestrado*, Universidade Estadual Paulista – Araraquara- SP, **1987**.
- 4 - Richmann, J. E.; Atkins, T. J. “Nitrogen analogs of crown ethers”. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7, 2269.
- 5 – Hartley, F. R. *Elements of Organometallic Chemistry*. The Chemical Society, Burlington House London, **1974**.
- 6 – Lever, A. B. *Inorganic Electronic Spectroscopy Publishing Company Inc.* New Yorck, **1984**
- 7 - James, R. B.; McMillan, R. R. *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1975**, 11, 837.
- 8 - Che, C.M.; Kwong, S.S.; Poon, C. K.; Lai, T. F.; Mak, T.C.W. “*Cis* ruthenium complexes of 1, 4, 8, 11-tetraazociclotetradecane(cyclam): crystal and molecular structure of *cis*-[Ru(cyclam)Cl₂]Cl”. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1359.

IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1- Sínteses

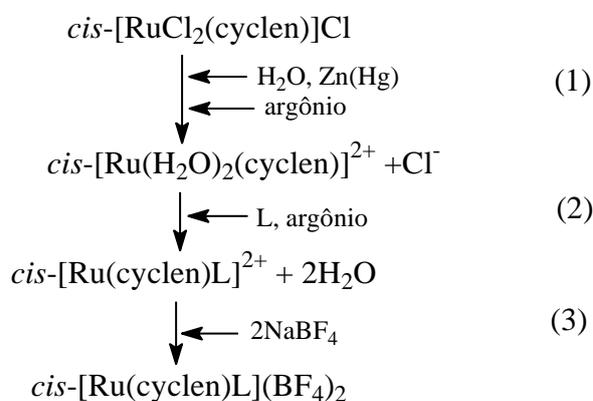
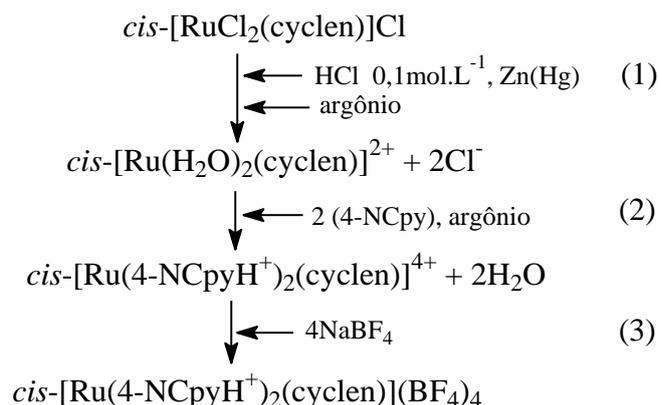
IV.1.1 – *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl.2H₂O (I)

O processo de obtenção desse complexo envolve previamente a síntese do hexaclororutenato(III) de potássio. A síntese usando como material de partida o [Ru(ox)₃]³⁻ (ox⁻: oxalato), gerado em solução pela reação de K₃[RuCl₆] e ácido oxálico diidratado, foi baseada na síntese do *cis*-[RuCl₂(cyclan)]Cl descrita por Poon^[1, 2]. Entretanto, a purificação do complexo apresentou algumas dificuldades, devido a presença de impurezas que são separadas, pelo processo de cromatografia de troca iônica e lavagens do produto com etanol.

Durante a separação cromatográfica, as frações cujo espectro UV-visível apresentavam bandas em 206 nm e 293 nm, foram tomadas como sendo do *cis*-[RuCl₂(cyclen)]^{+(aq.)}. A configuração *cis* foi atribuída, através de comparação com o complexo *cis*-[RuCl₂(cyclam)]⁺, por análise dos espectros UV-visível, infravermelho (região 1000 a 800 cm⁻¹) e dados de voltametria cíclica. Os dados de cristalografia de raio-x obtidos por Poon^[1], para o complexo *cis*-[RuCl₂(cyclam)]⁺, atribuem a configuração *cis* ao complexo. Pode-se dizer portanto que o complexo *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺, utilizado em nosso laboratório para a síntese de compostos de Ru(II) coordenados a N-heteroaromáticos é de configuração *cis*.

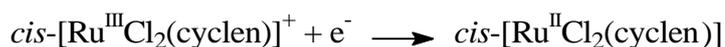
IV.1.2 – *cis*-[Ru(cyclen)L](BF₄)_n [L = 4-NCpy (II), bpy (III), phen (IV)]

A síntese dos complexos bissubstituídos, tipo *cis*-[Ru(cyclam)L₂]ⁿ⁺ ou monosubstituídos por ligante bidentado, tipo *cis*-[Ru(cyclam)L]²⁺, seguiu a linha explorada por Poon^[1], que consistiu de adição de ligante derivado piridínico em excesso ao precursor *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺, em atmosfera de argônio e submetido a redução com amálgama de Zn(Hg). As sínteses aqui descritas seguem basicamente as seguintes etapas:



L = bpy ou phen

A síntese parte do cloreto de *cis*-diclorocyclenrutênio(III). Na etapa (1), o composto é dissolvido em meio aquoso desaerado. Durante todo o processo borbulha-se argônio, mantendo-se todo o sistema em atmosfera inerte. Com adição de amálgama de Zn(Hg), inicia-se a redução do dicloro-complexo de Ru(III) que passa a rutênio (II).



Os cloretos são lábeis em relação ao rutênio (II) e a saída é rápida, formando-se o diaquo complexo $\text{cis-[Ru(OH}_2)_2(\text{cyclen})]^{2+}$. Este deve ser mantido em condições não oxidantes, ou seja, em atmosfera inerte. Na etapa (2) o ligante piridínico é preferido pelo Ru(II), substituindo a água, formando-se o $\text{cis-[Ru(cyclen)L}_2]^{n+}$ ou $\text{cis-[Ru(cyclen)L]}^{n+}$ pois este ligante estabiliza o estado de oxidação (II) do rutênio^[3]. Após

filtração, segue-se na etapa (3), com adição de tetrafluorborato de sódio. Para os ligantes bpy e phen foi usado uma razão de 1(Ru(II)) :1,5(ligante) e para o complexo com 4-NCpy uma razão de 1:6, neste caso a síntese foi realizada em pH = 1, para evitar a coordenação via nitrogênio piridínico, que nesta condição se encontra protonado.

IV.2- Análises

Os resultados de análise elementar são consistentes com a fórmula *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl.2H₂O. A presença de duas moléculas de água também é coerente com os dados de análise térmica, que através da termogravimetria indica a perda de 8,829% na massa em torno de 85°C. O valor calculado para perda de massa com saída de duas moléculas de água é de 8,291%. Os valores de análise elementar calculada (encontrada) são apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Análise elementar do composto *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl.2H₂O.

Elemento	% Calculada	% Experimental
C	23,22	22,91
N	13,54	12,43
H	5,36	4,87
Cl	25,71	24,8
Ru	24,43	22,7* e 21,8**

*Análise por espectrofotometria molecular **Análise por ICP-AES

Os resultados de análise elementar dos complexos de Ru(II) com ligantes piridínicos são vistos nas tabelas 2, 3, 4.

Tabela 2 – Análise elementar do composto *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)](BF₄)₄.

Elemento	% Calculada	% Experimental
C	28,98	20,26
N	13,52	8,80
H	3,40	3,33
Ru	12,19	8,90

Tabela 3 – Análise elementar do composto *cis*-[Ru(cyclen)bpy](BF₄)₂.

Elemento	% Calculada	% Experimental
C	35,96	32,06
N	13,98	11,56
H	4,36	3,63
Ru	16,81	14,39

Tabela 4 – Análise elementar do composto do *cis*-[Ru(cyclen)(phen)](BF₄)₂.

Elemento	% Calculada	% Experimental
C	38,42	33,17
N	13,44	10,92
H	4,19	3,44
Ru	16,17	12,64

Como pode ser constatado pelas tabelas há divergências entre os dados teóricos e experimentais e algumas dificuldades foram encontradas para obter análise elementar satisfatória para os complexos de Ru(II) com derivados piridínicos. Sendo assim, para confirmar a estrutura dos complexos *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)](BF₄)₄, *cis*-[Ru(cyclen(bpy))](BF₄)₂ e *cis*-[Ru(cyclen)(phen)](BF₄)₂ foram feitas medidas de condutividade molar, espectroscopia na região do UV-visível e do infravermelho.

IV.3- Condutividade molar

Os valores de condutividade molar para *cis*-[Ru](cyclen)(bpy)(BF₄)₂ e *cis*-[Ru](cyclen)(phen)(BF₄)₂ foram determinados como 357 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ e 291 Ω⁻¹.cm².mol⁻¹, respectivamente. Estes valores sugerem espécies 1:2 quando comparadas com os dados obtidos para aminas de Ru(II)^[4] e de outros íons complexos dissolvidos em metanol^[5], sendo mais altos que os apresentados para os complexos macrocíclicos de cobalto(III), que apresentam uma razão cátion/anion 1:1^[6]. Assim sendo estas espécies contém um total de quatro cargas, resultado que está de acordo com a fórmula proposta.

O valor de condutividade molar para *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)](BF₄)₄ foi de 737Ω⁻¹.cm².mol⁻¹ sugerindo espécie 1:4^[4-6], portanto contém um total de oito cargas. Este resultado também está de acordo com a fórmula proposta.

IV.4- Espectroscopia ultravioleta-visível

A tabela 5 apresenta os dados espectroscópicos do complexo *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺ e de espécies correlatas.

Tabela 5 - Dados de espectro eletrônico de alguns complexos *cis* e *trans* rutênio macrocíclicos.

Complexo	$\lambda_{\text{máx}}, \text{nm}$ ($\nu_{\text{máx}} \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)(log ϵ)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)] ⁺	314sh(3,18)(3,40); 293(3,41)(3,45); 206(4,85)(3,89)*
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclam)] ⁺	380br(2,63)(3,03); 336br(2,97)(3,17); 276br(3,62)(2,98) ^[11]
	363(2,75)(0,28); 300(3,33)(0,53) ^[7]
	379(2,64)(3,03); 338(2,95)(3,20); 284 br(3,52)(3,01)*
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (cyclam)] ⁺	358(2,79)(3,43); 313(3,19)(3,08) ^[8, 9]
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (NH ₃) ₄]	331(3,02)(3,70); 295sh(3,39)(2,84) ^[10]
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (en) ₂]	343(2,91)(3,58); 292sh(3,42)(2,90). 272(3,68)(2,95) ^[11]
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (NH ₃) ₄]	350(2,86)(3,17), 308(3,25)(3,11); 262(3,82)(2,69) ^[12]
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (en) ₂]	354(2,82)(3,24); 314(3,18)(3,15); 269(3,72)(2,95) ^[11]

* Neste trabalho.

A deconvolução do espectro usando o método da gaussiana indica a existência de três bandas na região de 280-400 nm, cujas absorvidades molares aparentes constam na tabela 6.

Tabela 6 - Dados de absorvidade molar aparente do íon *cis* -[RuCl₂(cyclen)]⁺.

$\lambda_{\text{máx.}} / \text{nm}$	log $\epsilon_{\text{aparente}}$
293	3.29
314	2.95
358	3.18

As atribuições foram feitas por analogia a espectros de compostos semelhantes como *cis*-[RuCl₂(cyclam)]^{+[1, 13, 14]}, *cis*-[RuCl₂(NH₃)₄]^{+[12]} e *cis*-[RuCl₂(en)₂]^[11]. A banda de maior energia (206 nm) é atribuída como sendo transição interna do ligante (IL) em comparação com o espectro eletrônico do cyclen. Os ombros em 314 e 358 nm são atribuídos a uma transição de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), $p_{\pi}(\text{Cl}) \rightarrow d_{\pi}$. A banda em 293 nm é provavelmente devido a uma transição de TCLM $p_{\sigma}(\text{Cl}) \rightarrow d^*_{\pi}$ (banda TCLM). As figuras 3-5 mostram os espectros de absorção na região do UV-visível dos complexos *cis*-[RuCl₂(cyclam)]⁺ e *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺.

O complexo é instável em solução ácida, isso ficou evidenciado pelos espectros sucessivos (em vários tempos) onde após 24 h apareceu uma banda em 470 nm ($\log \epsilon = 2,92$), mantendo a banda em 293 (figura 6). Pode-se assim propor a ocorrência de uma reação de aquação, onde um ligante cloreto é substituído por uma molécula de água, formando a espécie *cis*-[RuCl(OH₂)(cyclen)]⁺.

Comparando os valores de energia da banda entre as espécies *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺ e *cis*-[RuCl₂(cyclam)]⁺, a princípio essa diferença estaria relacionada com alteração no tamanho do anel, porém os estudos com o sistema *trans*-[RuCl₂(mac)]⁺, onde os ligantes macrocíclicos de 14 à 16 membros apresentam os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ independentes do tamanho do anel^[15] (tabela 7).

Tabela 7 - Dados de espectro eletrônico de alguns complexos *trans* rutênio macrocíclicos.

Complexo	$\lambda_{\text{máx}}$, nm ($\nu_{\text{máx}} \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)
<i>trans</i> -[RuCl ₂ [14]aneN ₄] ⁺	358 (2,79); 315(3,17)
<i>trans</i> -[RuCl ₂ [15]aneN ₄] ⁺	359 (2,78); 317(3,15)
<i>trans</i> -[RuCl ₂ [16]aneN ₄] ⁺	360 (2,78); 318(3,14)

Cabe ressaltar que a falta do efeito do tamanho do anel nessa série de complexos *trans* não é comum, visto que para os complexos com metais de transição da série “3d” que apresentam banda de absorção atribuída à transição “d-d”, correspondente ao desdobramento de campo cristalino, tem os valores de energia da referida banda deslocada para a região do azul no complexo com macrocíclico de menor cavidade, na

série $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{mac})]\text{Cl}_2$ ^[16]. Este comportamento é atribuído ao decréscimo da distância de ligação M-N.

A energia da banda atribuída à transição “d - d” é dependente do tamanho do anel, essa avaliação foi feita considerando a simetria dos orbitais envolvidos. Neste caso tem-se que os orbitais de simetria σ do átomo doador do ligante macrocíclico interagem com os orbitais “d” do metal, também de simetria σ , como consequência uma pequena alteração na distância de ligação M-N, provoca uma grande diferença na energia da banda “d-d”.

Nos espectros dos complexos de Ru(III) as bandas de absorção são atribuídas como transferência de carga envolvendo o orbital π do metal. Se os orbitais do metal que apresentam simetria π não interagem fortemente com os orbitais de simetria σ do nitrogênio do macrocíclico, tem-se como resultado que o tamanho do anel não provoca alteração significativa no espectro da série *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{mac})]^{1+}$.

Uma vez que os compostos em estudo apresentam configuração *cis*, é de se esperar uma maior variação na distância de ligação M-N (macrocíclico) quando for alterado o tamanho da cavidade do macrocíclico, o que deve contribuir para o deslocamento da banda de TCLM. Portanto, um maior valor da energia da banda de TCLM em *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^+$ comparado ao *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]^+$ deve estar relacionado com uma menor distância de ligação M-N, bem como a existência de grupo imínico, oriundo da desidrogenação oxidativa do macrocíclico. O espectro na região do infravermelho e RMN de ^{13}C , confirmam a presença de imina. Comportamento semelhante foi também proposto em outros amin complexos de rutênio^[1, 17, 18]. Contribuindo para a proposta da presença de imina, temos que espécies contendo $\text{CH}=\text{N}$ apresentam bandas de absorção com energia semelhante ao complexo de Ru(III) em estudo, como exemplo, tem-se: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}=\text{C}(\text{OH})\text{Me}]^{3+}$, com $\lambda_{\text{máx}}$ em 322 nm^[19] e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{bqdi}]^{3+}$ apresenta $\lambda_{\text{máx}}$ em 324 nm (experimental), 274 (calculado) e 220 nm (experimental) e 238 nm (calculado), atribuídos à TCLM^[20].

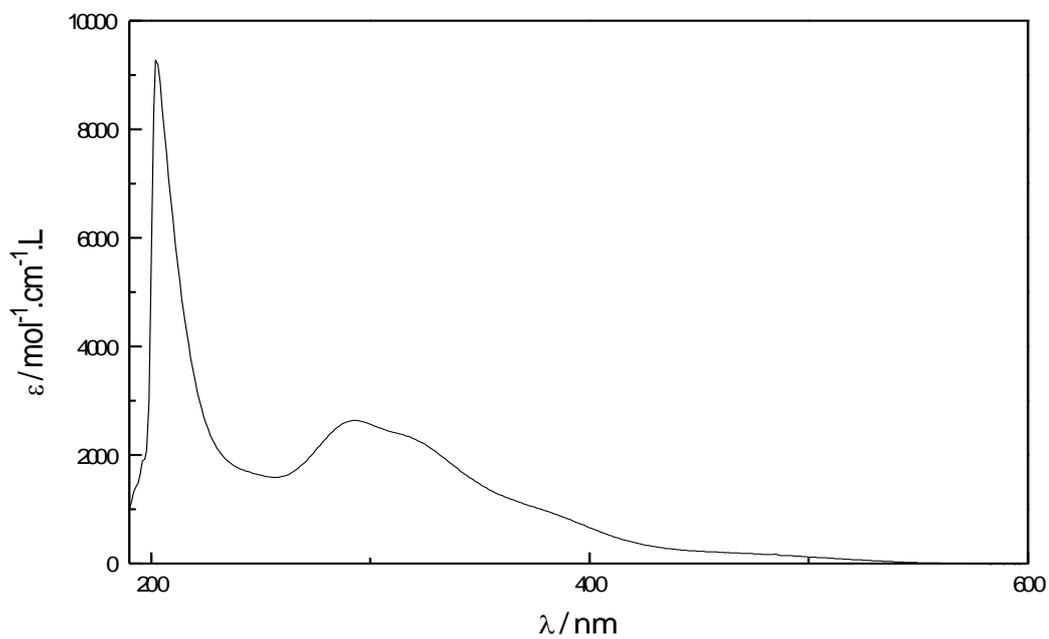


Figura 3 - Espectro de absorção UV-vis de *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^+$ $C = 1,445 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em $\text{HCl } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

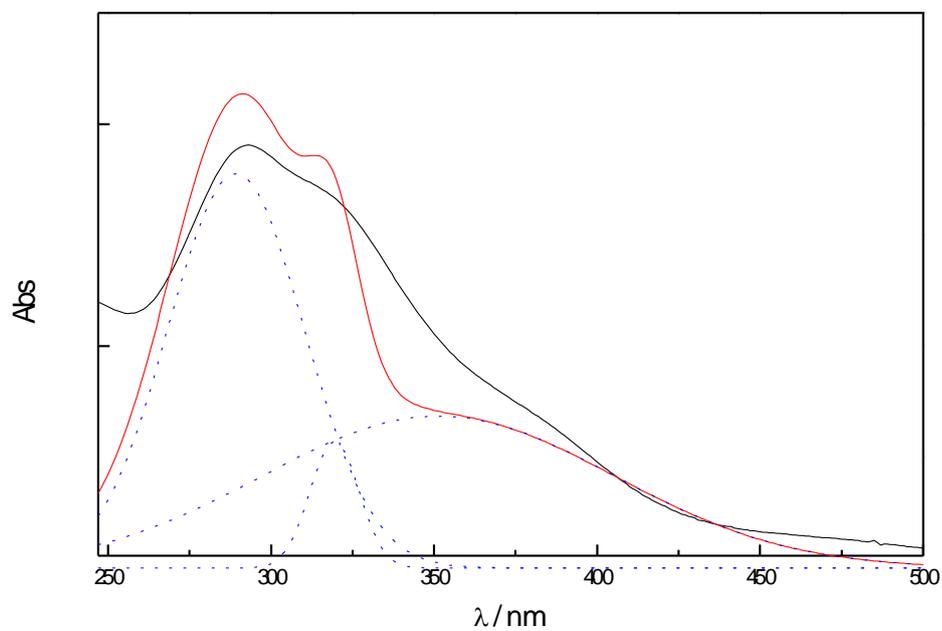


Figura 4 – Deconvolução do espectro de absorção na região do visível de *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^+$ $C = 1,445 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

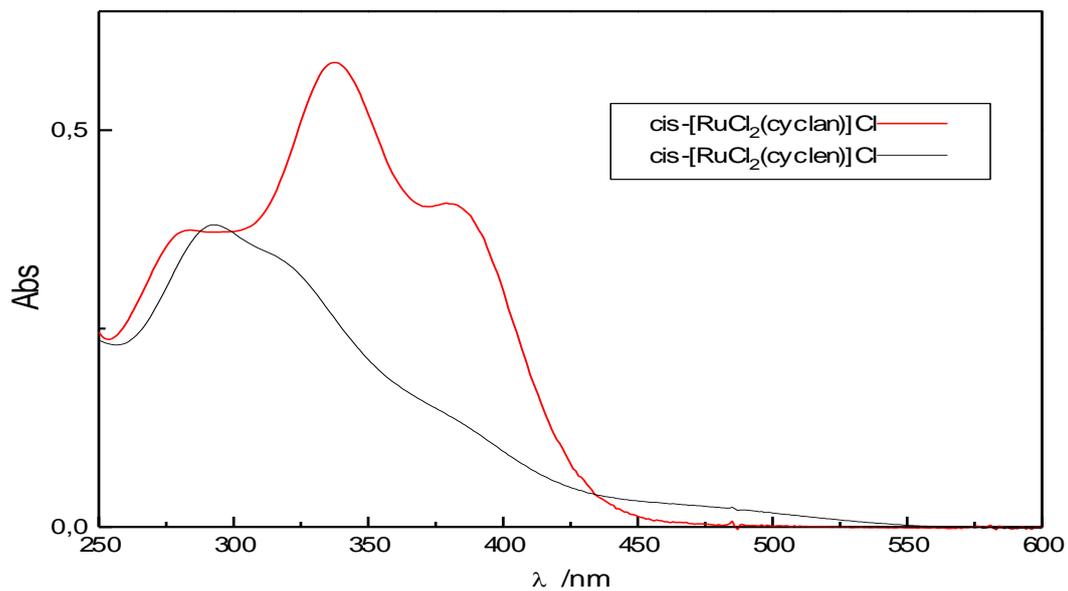


Figura 5 - Espectros de absorção UV-vis de $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^+$ (—) $1,445 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ e $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]^+$ (—) $3,66 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

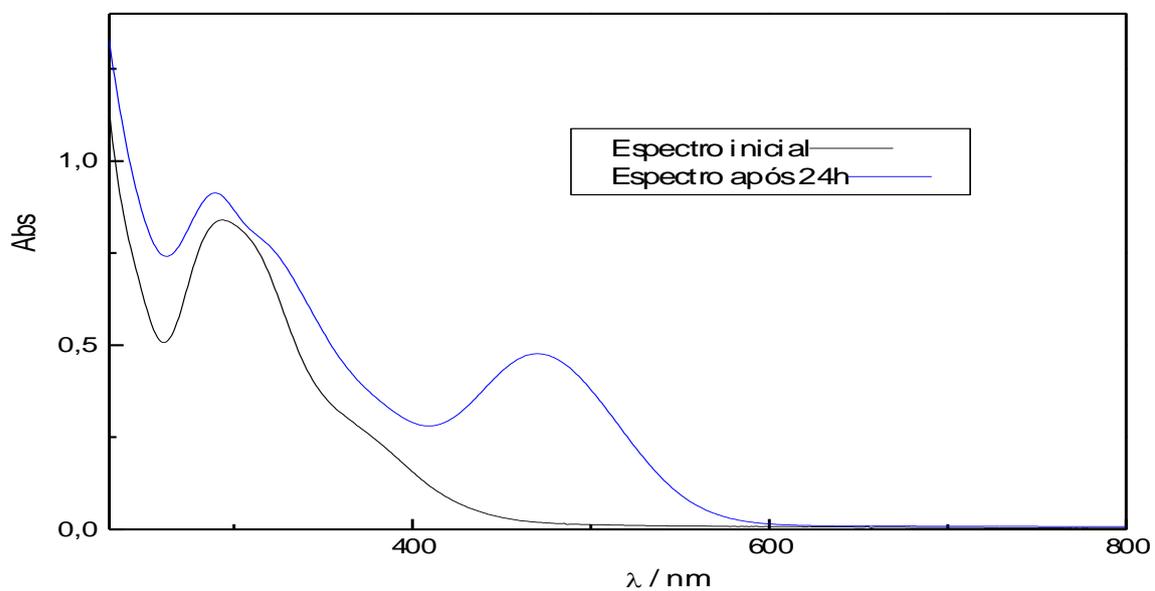


Figura 6 - Espectros UV-vis. do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}$ em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. $C = 2,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, inicialmente (—) e após 24h (—).

A tabela 8 apresenta os dados espectroscópicos dos complexos *cis*-[Ru(cyclen)L]ⁿ⁺ e *cis*-[Ru(cyclen)L₂]ⁿ⁺ onde L = 4-cianopiridina (4-NCpy), bipyridina (bpy) e fenantrolina (phen) e espécies correlatadas. Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível desses complexos estão apresentados nas figuras 7, 8, 9 e 10.

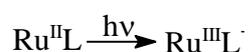
Tabela 8 - Dados de espectro eletrônico de alguns complexos *cis*-[Ru(A₄)L]²⁺ (L = derivado piridínico).

Complexo	$\lambda_{\text{máx.}}$, nm($\nu_{\text{máx}} \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) (log ϵ)
<i>cis</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (bpy)] ²⁺ [1]	522 (1,91)(3,24), 366 (2,73)(3,76), 295(3,39) (4,51), 244 (4,10)(4,00)
<i>cis</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (phen)] ²⁺ [1]	471(2,13)(3,82), 265(3,77) (4,54)
<i>cis</i> -[Ru(en) ₂ (bpy)] ²⁺ [1]	513(1,95) (3,53), 362 (2,76)(3,72), 293(3,41) (4,27), 243 (4,11)(3,89)
<i>cis</i> -[Ru(en) ₂ (phen)] ²⁺ [1]	500sh(2,00), 466(2,15)(3,88), 340sh(2,94)(3,37), 264(3,79)(4,55)
<i>cis</i> -[Ru(cyclam)(bpy)] ²⁺ [1]	504(1,98)(3,66), 359(2,78)(3,81), 294(3,40)(4,12), 243(4,11)(4,00)
<i>cis</i> -[Ru(cyclam)(phen)] ²⁺ [1]	500sh(2,00)(3,8), 458(2,18)(3,86), 340sh(2,94)(3,36), 324 sh, br(3,09), 3,39), 266(3,76)(4,55)
<i>cis</i> -[Ru(cyclen)(bpy)] ²⁺ *	490(2,04)(3,65), 356(2,80)(3,80), 292(3,42)(4,32), 243(4,11)(4,03)
<i>cis</i> -[Ru(cyclen)(phen)] ²⁺ *	486(2,06)(3,74), 442(2,26)(3,70), 346sh(2,89)(3,52), 326 sh, br(3,07)(3,56), 266(3,76)(4,60)
<i>cis</i> -[Ru(4-NCpyH ⁺) ₂ (cyclen)] ⁴⁺ *	458(2,18)(3,92), 313sh(3,19)(3,55), 263(3,80)(3,92)

* Neste trabalho.

As atribuições das bandas de absorção na região do UV-visível foram feitas por analogia a espectros de compostos semelhantes. As bandas na região do UV, em solução aquosa, são assumidas como interna do ligante (IL) baseado nas suas semelhanças em energia e intensidade com aquelas do ligante livre e inexistência no

dicloro-complexo. Os espectros dos complexos com bpy e phen mostram cada um, duas bandas de absorção na região do visível (350-500 nm). Essas bandas foram atribuídas como TCML com base em suas intensidades ($\epsilon \cong 4-8 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) e em analogia com complexos relatados^[1, 20-23]. Dados dos valores de energia da banda de absorção para os aminocomplexos de rutênio(III) ilustram que o aumento da quelação ao redor do íon rutênio central, promove um deslocamento para o vermelho da banda TCLM, mas um efeito inverso na transição TCML^[1]. Previamente, foi atribuído o efeito da quelação na transição TCLM dos amim-complexos de Ru(II) como primariamente devido ao efeito de solvatação^[14]. O aumento da quelação, aumenta a natureza hidrofóbica do complexo, podendo fazer os elétrons p_π de L_2 em $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{ane})\text{N}_4\text{L}_2]^{2+}$ menos solvatados, levando a um aumento no seu nível de energia relativo. Como os níveis d_π^* não são muito afetados pela solvatação, as bandas TCML serão deslocadas para o azul com o aumento da quelação em torno do átomo central. A energia de TCML se refere a diferença de energia entre o estado fundamental $[\text{ane}]\text{N}_4\text{Ru}^{\text{II}}\text{-L}$ e $[\text{ane}]\text{N}_4\text{Ru}^{\text{III}}\text{-L}$, portanto a transição TCML gera um estado excitado polar:



Uma vez que a extensão da solvatação decresce na ordem $(\text{NH}_3)_4 > (\text{en})_2 > \text{cyclam} > \text{cyclen}$, o estado excitado TCML de $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclam})\text{L}_2]^{2+}$ é mais estabilizado com relação a $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{L}_2]^{2+}$. Como as transição TCML para os complexos $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{L}_2]^{2+}$ são as que tem maior energia, pode-se então afirmar que a quelação pelo cyclen é a maior entre todas aminas citadas. Isso também pode ser discutido em termos do $E_{1/2}$, cujos valores são mais positivos, para os complexos com cyclen.

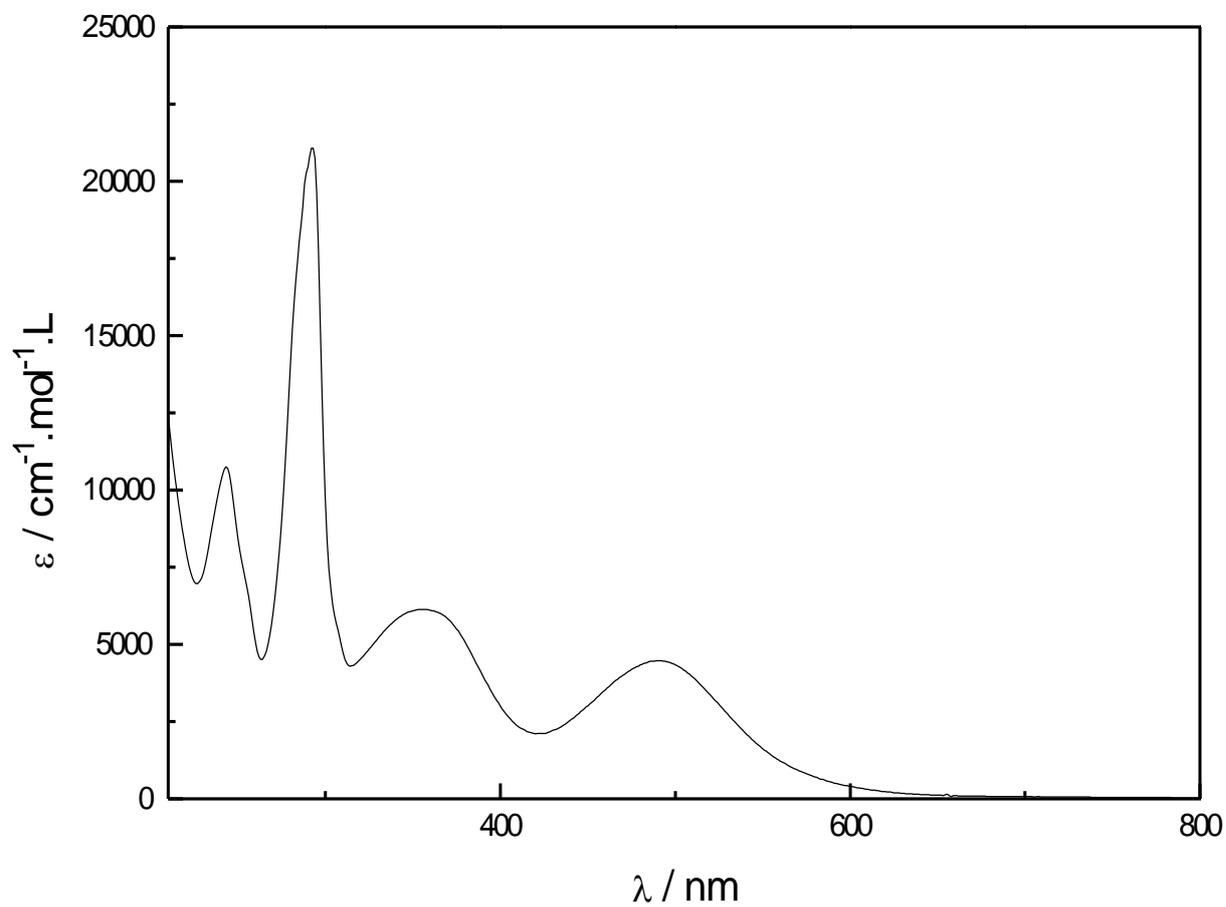


Figura 7 - Espectro de absorção UV-Vis de $\text{cis-[Ru(cyclen)bpy]}^{2+}$ $C = 1,2 \times 10^{-4}$ mol.L^{-1} em água bidestilada.

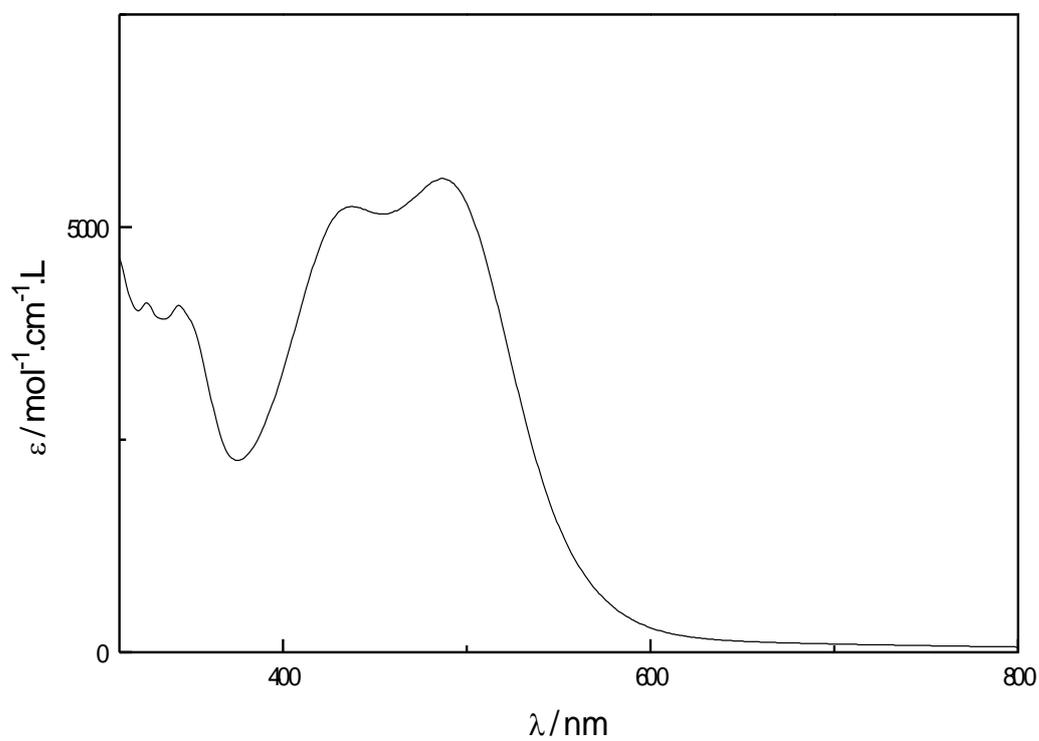


Figura 8 - Espectro de absorção na região do visível de *cis*-[Ru(cyclen)phen]²⁺
C = $1,49 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em água bidestilada.

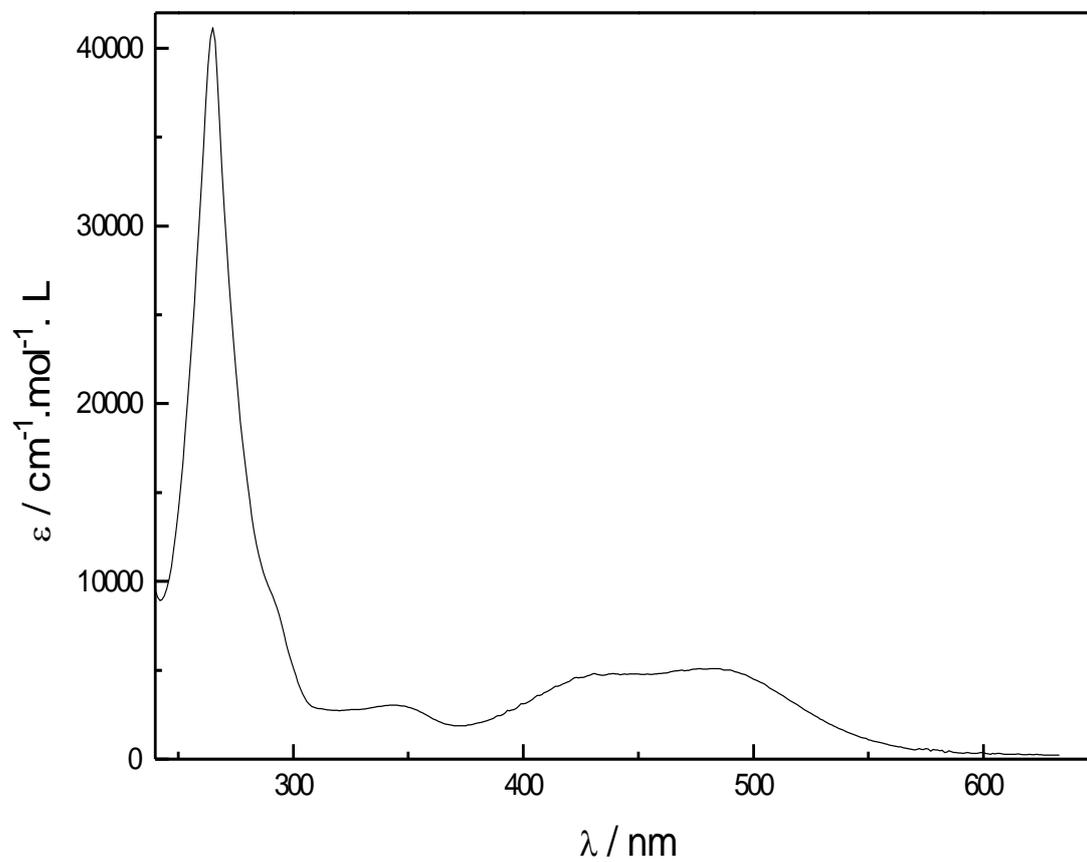


Figura 9 - Espectro de absorção UV-vis de $cis\text{-[Ru(cyclen)phen]}^{2+}$ $C = 4,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em água bidestilada.

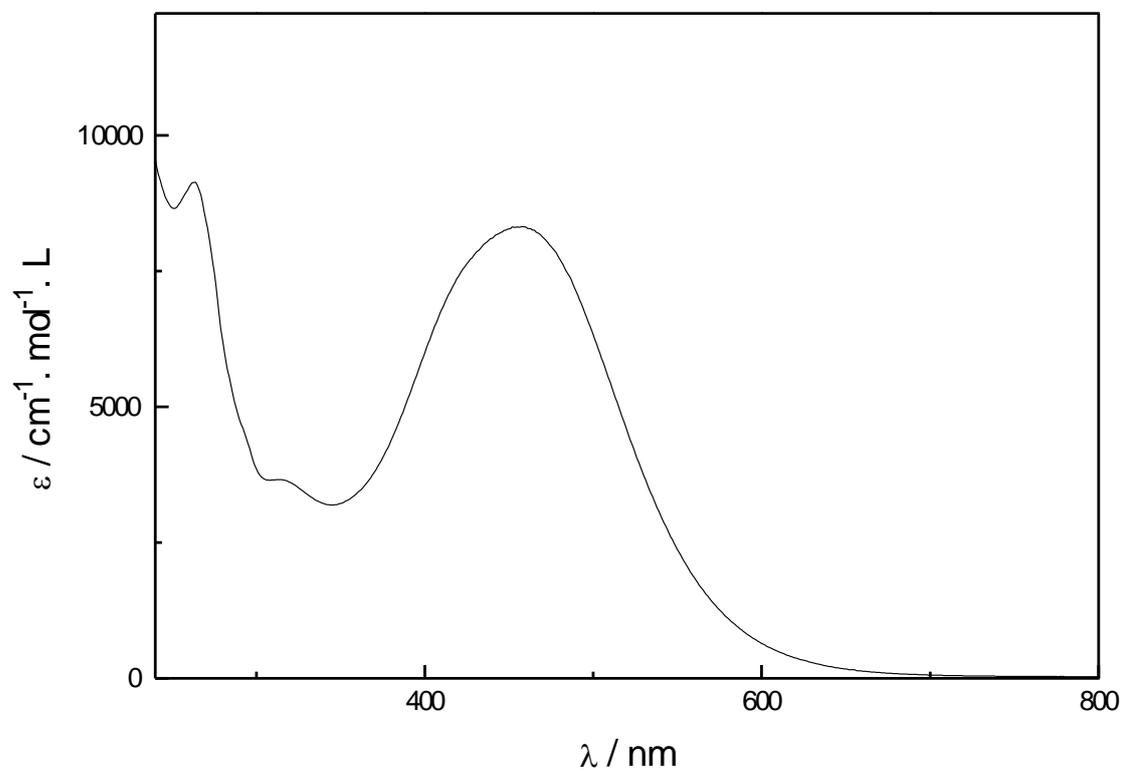


Figura 10 - Espectro de absorção UV-vis de $cis\text{-[Ru(4-NCpyH}^+)_2(\text{cyclen})]^{4+}$
 $C = 1,74 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

IV.5- Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos complexos *cis*-[Ru(cyclen)L]ⁿ⁺ (L = ligante piridínico), apresentam interesse em relação às bandas associadas aos ligantes piridínicos e ao efeito causado, pela “retro-doação”.

Quando o ligante coordena-se a um íon metálico as suas vibrações ativas no infravermelho sofrem alterações, principalmente devido às mudanças de simetria relativas ao ligante livre, isso implica em alteração nas densidades eletrônicas e força de ligação.

As figuras 11 – 19 mostram os espectros de absorção no infravermelho para os ligantes e compostos estudados, sendo de 15 – 17, para o complexos de Ru(II), *cis*-[Ru^{II}(cyclen)L]ⁿ⁺ (L = 4-NCpyH⁺, bpy e phen). A tabela 9 mostra os dados relativos as bandas analisadas.

- **Avaliação das principais regiões:**

IV.5.1 – Região de 3300 – 3500 cm⁻¹

Nesta região observa-se, para os compostos em que o ligante derivado piridínico encontra-se coordenado ao íon, absorções relativas a ligação O-H na água. Essas bandas são decorrentes da absorção de água da umidade do ar, ou então existência de moléculas de água no retículo cristalino.

IV.5.2 – Região de 3100 – 3200 cm⁻¹

Aqui observa-se bandas relativas à vibração de estiramento N-H. O cyclen (1, 4, 7, 10-tetraazociclododecano) tem como átomo doador ao íon metálico o nitrogênio, que por sua vez liga-se a dois átomos de carbono e um de hidrogênio. Assim pode-se analisar pelos dados de infravermelho, a influência da coordenação sobre as vibrações de estiramento N-H em comparação ao ligante livre. Como o cyclen é uma amina secundária essa banda localiza-se na região 3300-3500 cm⁻¹[24], sendo que nessa molécula é observada como uma absorção em 3293 cm⁻¹. Para o complexo *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl.2H₂O, observa-se um abaixamento da energia de vibração de

estiramento $\nu_{\text{N-H}}$ em relação ao ligante livre, o mesmo ocorre para o complexo com cyclam, visto na tabela 12.

A diminuição do estado de oxidação do rutênio e a coordenação do ligante derivado piridínico, em $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{L}]^{2+}$, bem como a troca do contra íon Cl^- por BF_4^- , altera a energia da banda de estiramento N-H em relação ao $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^+$. Embora a coordenação de um ligante receptor de elétrons, que provoca a formação de uma ligação de caráter π , propicie uma diminuição da densidade eletrônica sobre o íon metálico, contribuindo assim para um aumento da ordem da ligação Ru-N, cujo efeito seria a diminuição da energia de estiramento N-H. O resultado observado para os complexos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{L}]^{2+}$ mostra um aumento da energia da vibração do estiramento N-H em relação ao dicloro complexo. Isso pode ser compreendido, levando-se em conta que a redução no estado de oxidação do íon metálico rutênio(III), contribui para diminuição na força de ligação Ru-N, ou seja, aumenta a força de ligação N-H, além de que provavelmente haverá influência relativa à troca do contra íon. A ação conjunta desses fatores devem ocorrer em oposição ao efeito causado pela “retrodoação” presente nos complexos de Ru(II).

IV.5.3 – Região de 3000 – 3100 cm^{-1}

Nessa região situam-se as bandas relativas ao modo normal de estiramento C-H do anel aromático no ligante derivado piridínico livre. Elas podem sofrer alguma alteração após a sua coordenação, nos complexos $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{L}]^{2+}$.

IV.5.4 – Região de 2800 – 3000 cm^{-1}

Observa-se bandas relativas à vibração de estiramento C-H alifático, relativa aos grupos CH_2 do ligante cyclen^[25].

IV.5.5 – Região de 2000 – 2400 cm^{-1}

Para o complexo $\text{cis-}[\text{Ru}(4\text{-NCpyH}^+)_2(\text{cyclen})](\text{BF}_4)_4$ encontra-se nessa região a banda relativa a frequência de estiramento da nitrila (NC). Observa-se um decréscimo da frequência de estiramento NC em relação ao ligante livre ($\Delta\nu = -28 \text{ cm}^{-1}$).

O valor negativo ($\nu_{\text{NC}}(\text{complexo}) - \nu_{\text{NC}}(\text{ligante livre})$) sem dúvida resulta de uma diminuição da ordem de ligação NC, causado pela “retro-doação” dos elétrons d_{π} do metal para os orbitais π^* da nitrila. A “retro-doação” para a cianopiridina protonada aumenta a população dos orbitais antiligante do grupo NC, diminuindo a ordem de ligação, e, portanto a frequência de estiramento NC.

IV.5.6 – Região de 1400 – 1700 cm^{-1}

Os ligantes piridínicos livres apresentam um conjunto de quatro a cinco bandas, na região de 1650-1460 cm^{-1} ^[26] que permitem evidenciar a coordenação do ligante ao íon metálico, por aparecerem em região límpida no espectro do precursor *cis*-[RuCl₂-(cyclen)]Cl. Uma banda entre 1575-1625 cm^{-1} e outra por volta de 1560-1610 cm^{-1} podem ser atribuídas ao “quadrant stretching”^[27]. Outras bandas de origem “semicircle stretching” aparecem ao redor de 1475-1525 cm^{-1} e na região 1439-1470 cm^{-1} ^[27].

Tabela 9 - Frequências vibracionais (cm^{-1}) e tentativas de atribuições dos complexos macrocíclicos *cis*-[Ru(cyclen)L]ⁿ⁺ (L = 4-NCpyH⁺, bpy e phen).

4-cianopiridina	bipiridina	fenantrolina	Atribuição
3438	3477	3411	$\nu_{\text{O-H}}$
3218	3232	3294	$\nu_{\text{N-H}}$
2930	2930	2930	$\nu_{\text{C-H}}$
2215	-	-	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$
1630	1630	1630	$\nu_{\text{C}=\text{N}} + \delta_{\text{OH}}$
1607	-	-	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
-	-	-	Anel aromático
1420	1468	1440	
1362	1442	1426	
	-	-	
1223	1269	1200	$\delta_{\text{C-H}}$
-	-	906	
831	824	846	
743	768	780	
-	730	723	

IV.5.7 – *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl

A configuração geométrica desse complexo foi avaliada com base na espectroscopia na região do infravermelho. Os dados do espectro do complexo nas regiões de interesse são colecionados na tabela 10 e os espectros no infravermelho são vistos nas figuras 18 e 19. Na região 750-950 cm⁻¹ existe uma diferença significativa entre os isômeros *cis* e *trans* do complexo com o ligante macrocíclico, onde é completamente independente da natureza do íon central, presença do outro ligantes e contra íons diferentes^[11, 27-29]. Aqueles complexos que apresentam uma configuração *trans* mostram dois grupos de bandas separadas por $\geq 70\text{cm}^{-1}$. O grupo em baixa frequência, que consiste essencialmente da vibração do grupo metileno^[28], corresponde de uma banda estreita perto 800 cm⁻¹. O grupo em mais alta frequência é devido, predominantemente, à vibração da amina secundária^[28], consistindo, principalmente, de duas bandas perto 900 cm⁻¹. Ao isômero *cis* que é menos simétrico a vibração do grupo metileno, invariavelmente, mostra duas bandas na região 790-830 cm⁻¹, enquanto a vibração do grupo amina fornece ao menos três bandas em menor frequência (840-900 cm⁻¹).

A presença da banda em 1648 cm⁻¹, ausente no espectro do macrocíclico cyclen sem complexar, nos leva a propor uma desidrogenação oxidativa do macrocíclico durante a obtenção do complexo de Ru(III). Aliás, $\nu(\text{C}=\text{N})$ de iminas isoladas posiciona-se em 1660 cm⁻¹ e α -diiminas apresentam bandas posicionadas em 1520 e 1620 cm⁻¹^[30].

Tabela 10 - Dados de espectro no infravermelho nas regiões de 3000-3200 e 750-950 cm^{-1} de alguns complexos macrocíclicos *trans* e *cis*-rutênio(III).

Complexo	Estiramento NH	Vibração CH_2 e/ou NH
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclen)]Cl *	3114f	944fr, 875fr, 828m, 810m 774m
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclam)]Cl ^[1]	3170f	930fr, 895f, 868f, 850f, 840m, 810m, 800f
<i>trans</i> -[RuCl ₂ (cyclam)]Cl ^[1]	3100f	890fr, 875fr, 810fr

f= forte, m= média, fr= fraca.* **neste trabalho.**

Os dados de infravermelho apresentam, além das bandas do ligante, uma banda de intensidade média em 472 cm^{-1} referente à vibração de estiramento $\nu(\text{Ru-N})$, e são consistentes com a coordenação do macrocíclico ao Ru(III).

IV.6- Espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C

A espectroscopia de RMN ^1H e ^{13}C foi utilizada com a finalidade de se verificar a possibilidade de desidrogenação do macrocíclico durante a síntese dos complexos. O espectro de RMN ^{13}C do complexo *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl.2H₂O (figura 20) apresenta 7 picos, de aproximadamente mesma intensidade, em δ 48,95, 52,54, 52,61, 56,53, 58,33, 60,15 e 64,03 que correspondem aos carbonos dos grupos metilênicos ligados a nitrogênio. A não equivalência destes átomos de carbono é um indicativo da distorção que o anel do macrocíclico sofre após coordenação, bem como da ausência de um plano de simetria na molécula. O sinal em δ 171,16, de intensidade similar aos da região de δ 48 a 64, é devido ao carbono do grupo CH=N, confirmando a presença da imina observada no espectro na região do infravermelho anteriormente discutido.

O espectro de RMN ^1H em DMSO-*d*₆/CDCl₃ (figura 21) mostra, além dos multipletos relativo aos hidrogênios do grupo CH₂ entre δ 1,50 e 4,50 (14H), três singletos alargados em δ 4,85 (1H), 4,95 (1H) e 7,55 (2H) que poderiam ser atribuídos aos hidrogênios dos grupamentos amino. Quando o mesmo experimento é realizado em D₂O como solvente (figura 22) os dois sinais em δ 4,85 e δ 4,95 não aparecem, comportamento característico de hidrogênio ligado a nitrogênio, devido a troca por deutério. O sinal em δ 7,55 também se altera, sendo então possível observar a presença de dois singletos alargados, em δ 7,89 e 8,02, região típica para hidrogênio de grupamento imínico conforme descrito por Busch e col^[30]. Uma atribuição detalhada dos sinais no RMN ^1H não pode ser efetuada apenas com estes experimentos, pois a região dos hidrogênios metilênicos apresenta-se bastante complexa e a presença de dois sinais na região de grupos imínicos sugere a existência de um subproduto. Entretanto, os sinais observados são coerentes com a estrutura esperada para a desidrogenação do macrocíclico, com a presença de 3 hidrogênios ligados a nitrogênio, um hidrogênio ligado a um carbono imínico e 14 hidrogênios metilênicos.

Nos espectros de RMN ^1H e ^{13}C dos complexos *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)](BF₄)₄ (**II**), *cis*-[Ru(cyclen)bpy](BF₄)₂ (**III**) e *cis*-[Ru(cyclen)phen](BF₄)₂ (**IV**) também verifica-se a presença do grupamento imínico. No espectro (figura 23) de correlação heteronuclear (HETCOR) do composto **II** observa-se um sinal em δ 173,9 (^{13}C) que se correlaciona com um singlete alargado em δ 8,37 (^1H). No caso dos complexos **III** e **IV**, a região aromática no espectro de RMN ^1H apresenta vários picos

sobrepostos, dificultando a visualização do hidrogênio imínico, mas através dos espectros de HETCOR verifica-se para o composto **III** um pico em δ 169,7 (^{13}C) que se correlaciona a um sinal em δ 8,55 (^1H) e para o composto **IV** um sinal em δ 169,9 correlacionado a outro em δ 8,60.

Algumas informações adicionais podem ser retiradas destes experimentos de RMN, como no caso do complexo **II**, onde o espectro de RMN ^1H também indica que a coordenação do Ru(II) não ocorre com o nitrogênio piridínico, pois não há alteração significativa no deslocamento químico dos hidrogênios da posição α : δ 8,83 na cianopiridina livre e δ 8,78 no complexo **II**. Já para os complexos **III** e **IV**, onde o sítio de coordenação é o nitrogênio heteroaromático, verifica-se o deslocamento do sinal do hidrogênio em α para campo mais baixo: δ 8,69 na bipyridina livre e δ 9,71 no complexo **III**, δ 9,20 na fenantrolina livre e δ 10,14 no complexo **IV**.

Cabe ressaltar que os espectros de RMN ^1H e ^{13}C indicam a presença de mistura e que estes sinais que foram atribuídos se referem ao composto majoritário, como pode ser exemplificado pelo espectro da figura 23.

IV.7- Voltametria cíclica

IV.7.1 – *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl.2H₂O

O voltamograma cíclico, na região de $-0,20$ V a $+0,50$ V (vs. Ag/AgCl), registrado iniciando a varredura em 0 V no sentido de potenciais negativos, com velocidade de $0,10$ V.s⁻¹, apresenta, para o *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺, um pico catódico E_{pc} em $-0,10$ V, e dois picos anódicos, E_{pa1} em $+0,090$ V e E_{pa2} em $+0,21$ V, ambos dependentes de E_{pc} (figuras 24 e 25). Do mesmo modo que ocorre para a espécie *cis*-[RuCl₂(cyclam)]⁺ ($E_{pc} = -0,23$), o pico catódico pode ser atribuído ao processo de eletrodo Ru(III)/(II) seguido da aquação do dicloro complexo, formando *cis*-[Ru(OH₂)₂(cyclen)]³⁺. Os picos anódicos devem corresponder aos processos de oxidação dos mono e diaqua complexos. Fazendo os voltamogramas em várias velocidades de varredura (figura 26) fica evidenciado que o processo de redução do rutênio (III) é seguido por uma reação química acoplada, onde os picos anódicos relativos aos produtos da reação química são detectados em velocidades de varredura a partir de $0,1$ V.s⁻¹.

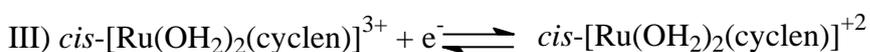
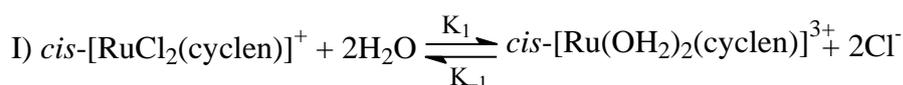
Acompanhando a redução do complexo com Zn(Hg) através dos sucessivos espectros UV-visível, há desaparecimento da banda em 293 nm e simultâneo aparecimento de outra banda em 367 nm ($\log \epsilon = 3.43$) (figura 27), o que pode confirmar a reação de aquação que ocorre no processo de eletrodo, após redução do centro metálico.

Estudos preliminares sugerem que a espécie reduzida com Zn(Hg), em pH 1, reage com 4-cianopiridina para formar o *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)]⁴⁺. Os experimentos efetuados com razão em quantidade de matéria de 1 mol de Ru(III) para 1 mol de 4-NCpy e razão de $1:10$, cuja alteração espectroscópica se encontra apresentado nas figuras 28 e 29, indicam que há substituição dos 2 cloretos após redução do centro metálico. No primeiro caso o espectro eletrônico apresenta banda da absorção com $\lambda_{m\acute{a}x.}$ em 473 nm e no segundo caso $\lambda_{m\acute{a}x.}$ em 458 nm e ombro em 320 nm, valores iguais ao íon complexo *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)]⁴⁺.

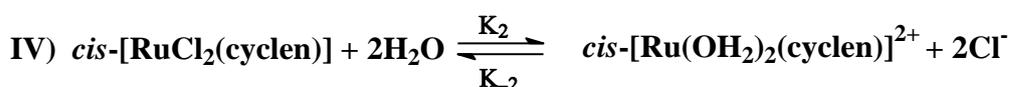
Aplicando-se um potencial de $-0,2$ V vs Ag/AgCl pode-se acompanhar a alteração espectral desse complexo, com o desaparecimento da banda em 293 nm [TCLM p_r(Cl) → d*_π(Ru)] e simultâneo aparecimento de outra banda em 367 nm ($\log \epsilon = 3.43$), a qual

provavelmente se deve à uma transição do tipo TCLM [$p_{\sigma}(\text{O}) \rightarrow d^*_{\pi}(\text{Ru})$], com isosbético em 336 nm (figura 30).

Comportamento semelhante foi verificado para o complexo $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, onde após redução química ou eletroquímica tem-se $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ ^[31]. Estudos efetuados com a espécie *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]^+$, ilustram que a aquação dos cloretos apresenta velocidade diferente e menor do que para a espécie análoga com configuração *cis*, propiciando de modo mais fácil a obtenção de espécies mono e bissubstituídas^[15]. O processo redox para o aqua complexo em *trans* (I) só pode ser detectado através de voltametria cíclica, usando velocidades de varredura acima de 5 Vs^{-1} ^[8]. Aliás, estudos com as espécies *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ e *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ indicam que a velocidade de aquação do primeiro cloreto no *cis* complexo é 32 vezes mais rápida do que no complexo análogo com configuração *trans*^[12]. As equações abaixo ilustram as reações de aquação para as espécies de Ru(III) e Ru(II):



Considerando de I a III temos:



A afinidade de aminocomplexos de Ru(III) e Ru(II) por cloreto, tem mostrado ser bastante dependente da espécie envolvida e complexos com configuração *cis* tem uma menor afinidade do que complexos com configuração *trans*^[15]. Os dados da tabela 11 ilustram as constantes de equilíbrio para o sistema considerando a equação IV.

Os complexos *trans*- $[\text{Ru}(\text{mac})(\text{OH}_2)]^{2+}$ tem uma maior afinidade por cloreto do que o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$. Como visto pelos dados da tabela 11 a espécie *cis*- $[\text{Ru}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{2+}$ tem afinidade 3 vezes maior do que o pentaamin-complexo. O

voltamograma cíclico da espécie $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ obtido com velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} , ilustra um par de picos com E_f de -0.042 V vs NHE correspondente ao processo $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+/1+}$ ^[33], o que não é verificado para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^+$, o qual nas mesmas condições só apresenta o pico catódico correspondente à redução dessa espécie, sem o anódico correspondente, fato que ratifica, neste caso, uma menor afinidade do rutênio(II) pelo cloreto.

Tabela 11 - Afinidade de compostos de Ru(II) e Ru(III) por cloreto.

Complexo	Ru(II)	Ru(II)	Ru(III)	Ru(III)
	K ₁	K ₂	K ₁	K ₂
<i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{cyclam})(\text{OH}_2)_2]^{n+}$ ^[15]	32 ± 6	9 ± 1	2.7 x 10 ⁴	1.9 x 10 ³
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{n+}$ ^[33]	1.6		1.05 x 10 ²	
<i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{n+}$ ^[32]			3.0 x 10 ²	12

A tabela 12 mostra os valores de potenciais para o processo de eletrodo Ru(III)/Ru(II). Verifica-se que o valor de $E_{1/2}$ no *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]^{1+/0}$, ($E_{1/2} = -350 \text{ mV vs Ag/AgCl}$) indica que Ru(III) nesta espécie se encontra mais estabilizado do que no complexo *cis* – $[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]^{1+/0}$, ($E_{1/2} = -200 \text{ mV vs Ag/AgCl}$) e este último mais estável do que o complexo análogo com cyclen ($E_{1/2} = -100 \text{ mV vs Ag/AgCl}$). Aliás o efeito do tamanho do anel pode ser verificado também na série *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{mac})]^{1+/0}$ (Tabela 13).

Os valores de E_f apresentados na tabela 13 indicam que o macrocíclico de menor cavidade estabiliza mais o Ru(III). Nota-se que há um deslocamento de 55 mV entre os valores de E_f para o complexo contendo macrocíclico de 14 membros em relação ao de 16 membros, essa diferença entre os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclam})]^{1+/0}$ e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^{1+/0}$ é de 123 mV. Esses valores são pequenos, se comparados com a alteração apresentada para uma série de complexos de cobalto(III) com macrocíclicos com configuração *trans*, por exemplo, entre *trans*- $[\text{CoCl}_2[13]\text{aneN}_4]^{1+/0}$ ($E_{1/2} = -660 \text{ mV}$) e *trans*- $[\text{CoCl}_2[16]\text{aneN}_4]^{1+/0}$ ($E_{1/2} = -110 \text{ mV}$, em acetonitrila vs Ag/AgCl) tem-se uma diferença de 558 mV^[6].

Nos complexos de rutênio tem-se que o elétron envolvido na redução irá ocupar um orbital π não ligante, deste modo se espera uma pequena contribuição do tamanho do anel na estabilidade do íon metálico. Para os complexos de Co(III), no processo de redução, o elétron ocupa um orbital d de simetria σ , deste modo a estabilidade mostra considerável dependência do tamanho do macrocíclico^[15].

Visto que a diferença entre os potenciais para o processo *cis*-[RuCl₂(cyclam)]^{1+/0} e *cis*- [RuCl₂(cyclen)]^{1+/0} é maior do que os processo de eletrodo entre os complexos com configuração *trans*, este fato pode também ser avaliado em função da possível desidrogenação do macrocíclico menor. Tem-se na literatura que o valor de E_{1/2} em complexos de Fe(II) com macrocíclicos apresenta o processo redox Fe(III)/(II) dependente do número de grupos imínicos no anel^[30].

Tabela 12 – Dados eletroquímicos para o processo de eletrodo Ru(III)/(II) em compostos com ligantes nitrogenados.

Complexo	E _f (mV vs EPH)
<i>trans</i> - [RuCl ₂ (cyclam)] ^{1+/0}	-150 ^{[15], [18], [*]}
<i>trans</i> – [RuCl ₂ (en) ₂] ^{1+/0}	-188 ^[8]
<i>trans</i> - [RuCl ₂ (NH ₃) ₄] ^{1+/0}	-164 ^[8]
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (cyclam)] ^{1+/0}	+22 [*]
<i>cis</i> - [RuCl ₂ (cyclen)] ^{1+/0}	+147 [*]

*Neste trabalho

Tabela 13 - Dados de E_f para o processo Ru(III)/(II) em complexos com macrocíclicos^[15]

Complexo	E _f (mV vs EPH)
<i>trans</i> -[RuCl ₂ [14]aneN ₄] ^{1+/0}	-150
<i>trans</i> -[RuCl ₂ [15]aneN ₄] ^{1+/0}	-125
<i>trans</i> -[RuCl ₂ [16]aneN ₄] ^{1+/0}	-95

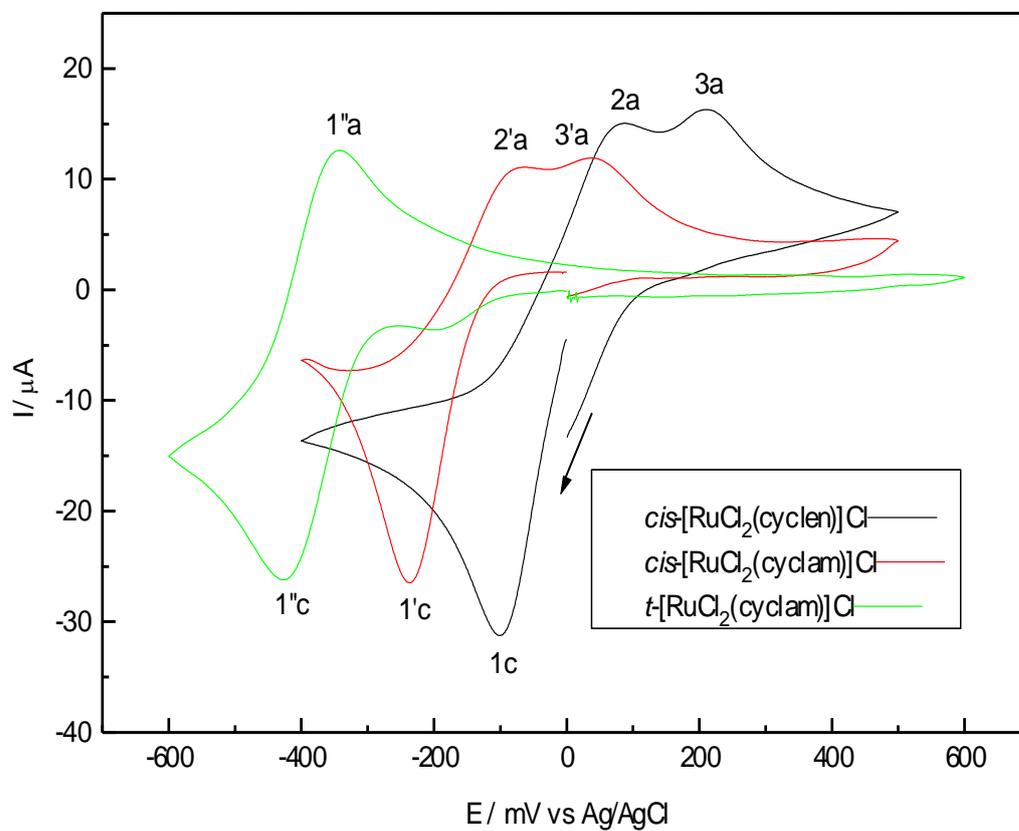


Figura 24 - Voltamogramas cíclicos dos íons *cis*-[RuCl₂(cyclen)]⁺ (—) a $2,6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, *cis*-[RuCl₂(cyclam)]⁺ (—) a $2,9 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ e *trans*-[RuCl₂(cyclam)]⁺ (—) a $2,2 \times 10^{-3}$ em solução de HCl/KCl 0,1 mol.L⁻¹ a 25°C vs Ag/AgCl. $v = 100$ mV.s⁻¹.

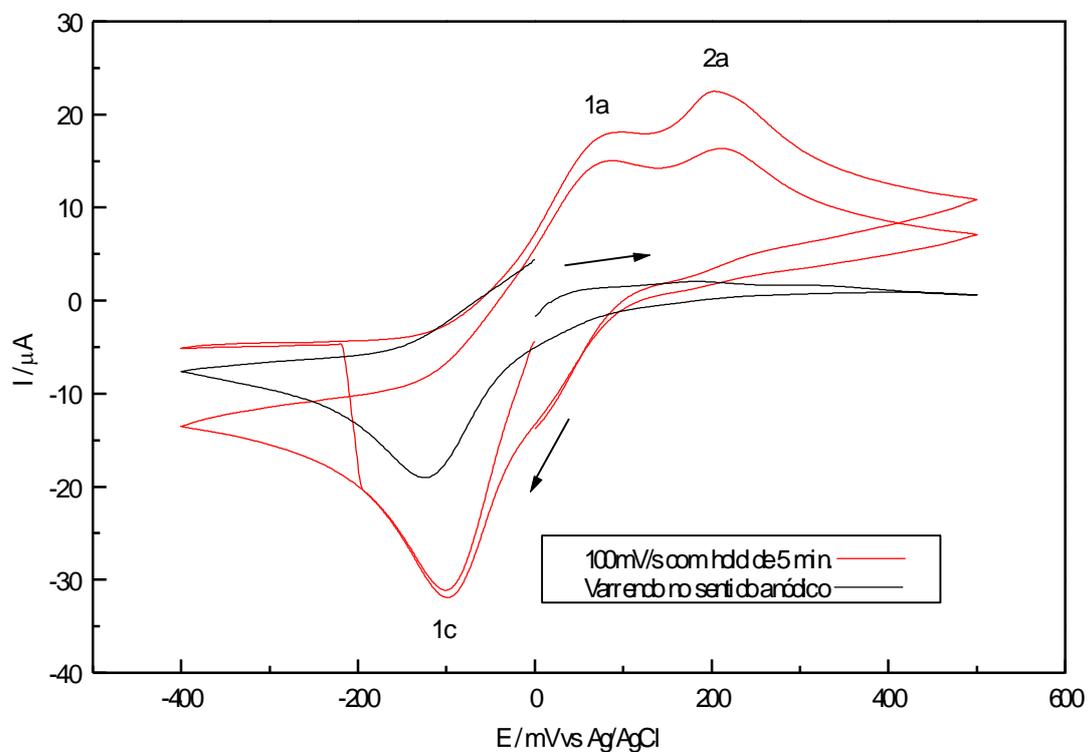


Figura 25 - Voltamogramas cíclicos do íon $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^+$ a $2,6 \times 10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$ em solução de $\text{HCl/KCl } 0,1\text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl . Varrendo no sentido anódico (—) e com hold (—) em $-0,2\text{ V}$. $v = 100\text{ mV.s}^{-1}$.

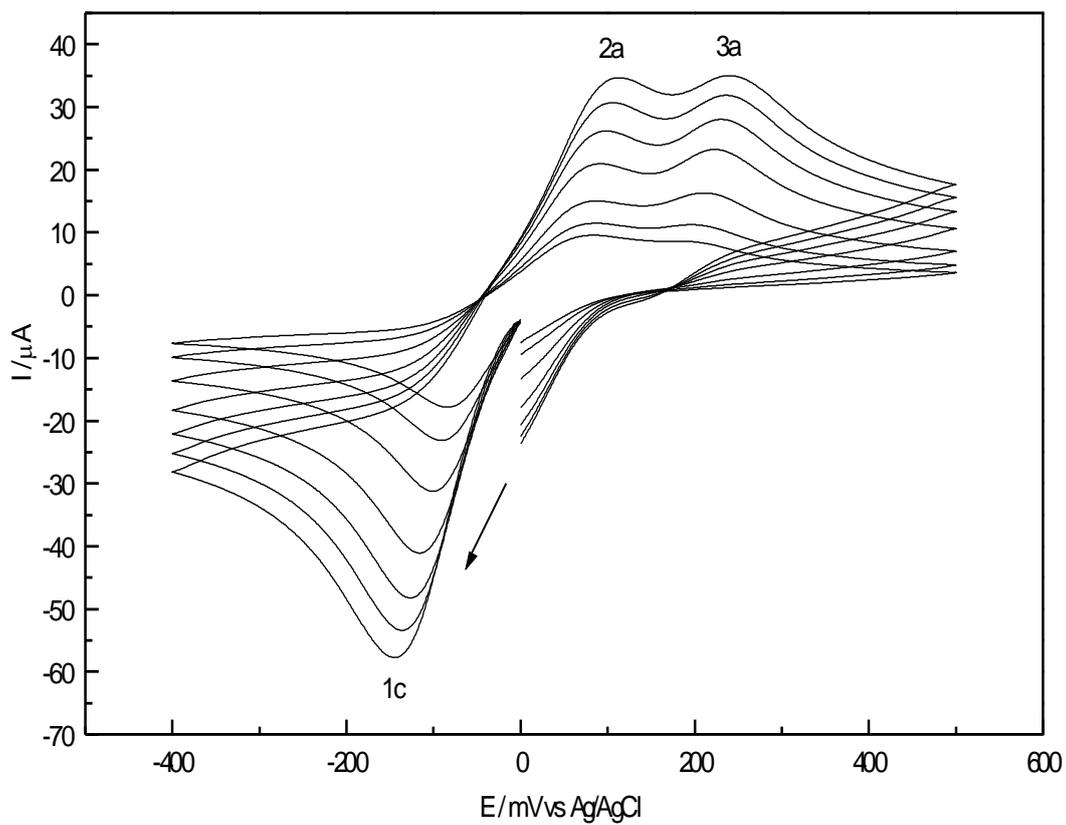


Figura 26 - Voltamogramas cíclicos do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]^+$ a $2,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de $\text{KCl/HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C , vs Ag/AgCl . $v = 500, 400, 300, 200, 100, 50, 30 \text{ mV.s}^{-1}$.

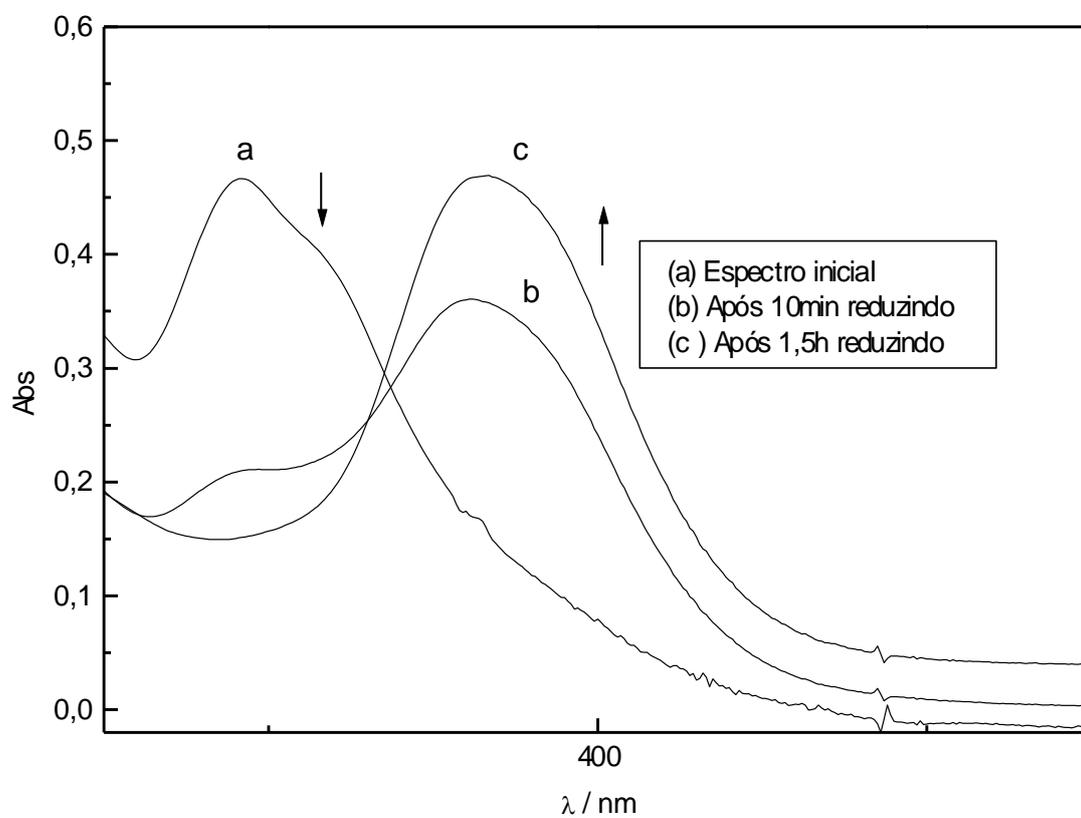


Figura 27 – Espectros UV-vis. do *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl em HCl 0,1 mol.L⁻¹ a 1,85 x 10⁻⁴ mol.L⁻¹, inicialmente e após redução química.

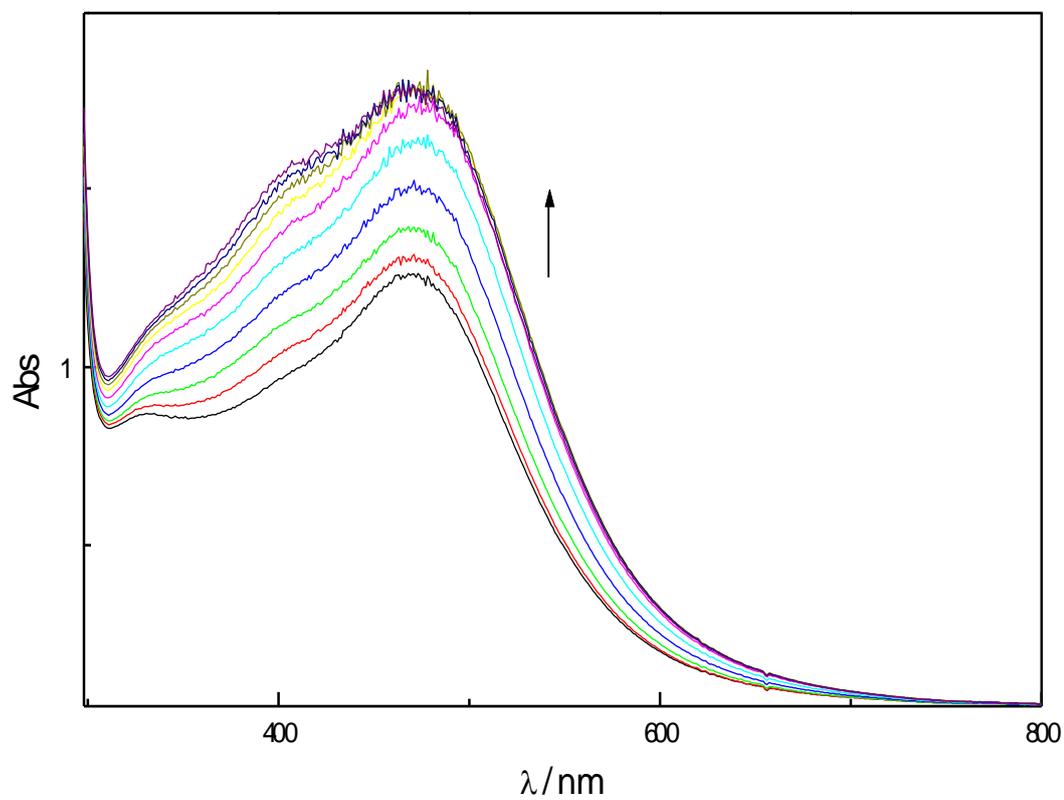


Figura 28 - Alteração espectral. do *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl em HCl 0,1 mol.L⁻¹ a $6,6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, durante aplicação de potencial de -200 mV vs Ag/AgCl T= 25°C e na presença do ligante 4-cianopiridina em proporção estequiométrica 1:1.

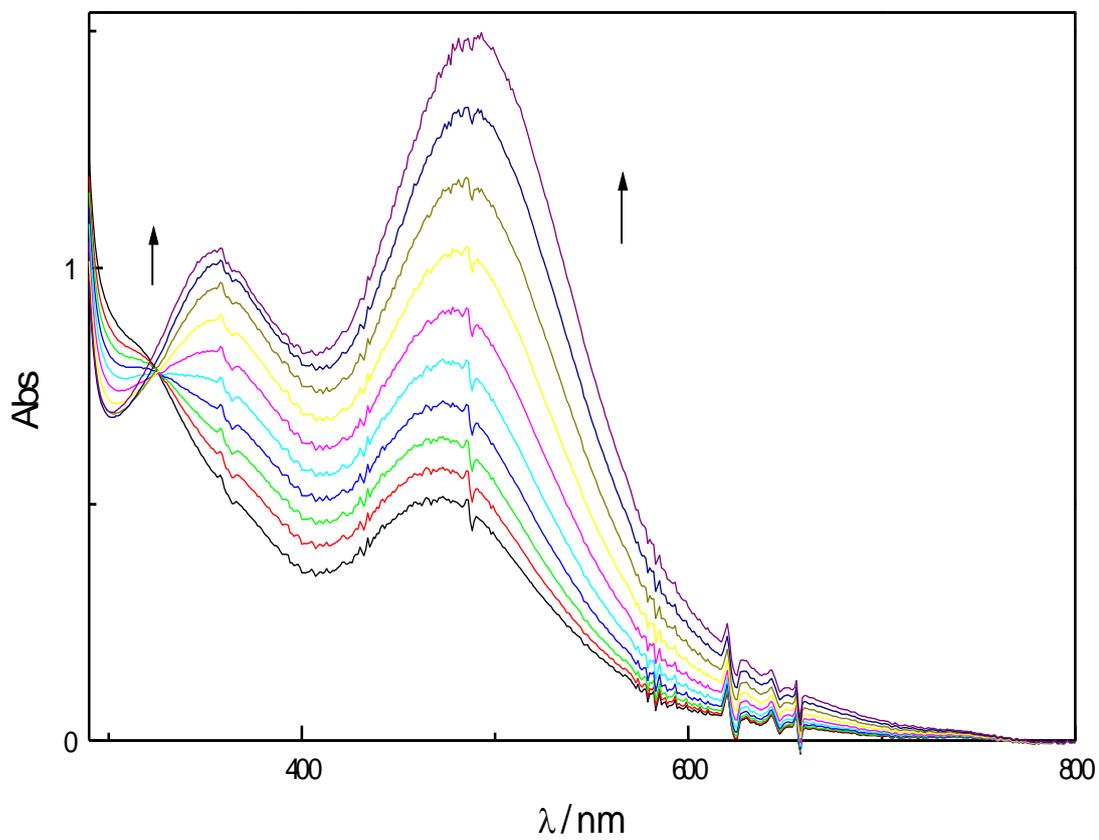


Figura 29 - Alteração espectral. do *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl em HCl 0,1 mol.L⁻¹ a 6,6 x 10⁻³ mol.L⁻¹, durante aplicação de potencial de -200 mV vs Ag/AgCl T= 25°C e na presença do ligante 4-cianopiridina em proporção estequiométrica 1:10.

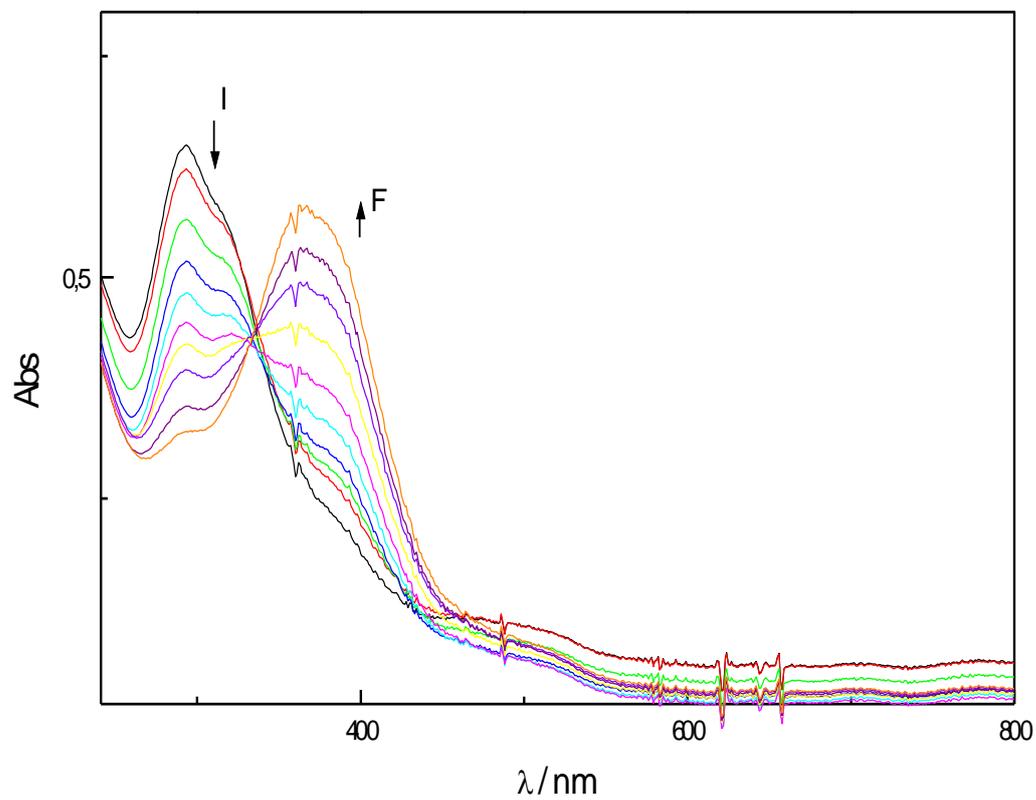


Figura 30 - Alteração espectral. do $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{cyclen})]\text{Cl}$ em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a $2,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, durante aplicação de potencial de $-200 \text{ mV vs Ag/AgCl}$ $T= 25^\circ\text{C}$.

IV.7.2 – *cis*-[Ru(cyclen)L](BF₄)_n [L = 4-NCpy, bpy, phen]

As figuras 31 a 42 mostram alguns voltamogramas cíclicos dos ligantes N-heterocíclicos livres (figuras 31-33) e dos complexos de rutênio(II) (figuras 34-42).

O voltamograma cíclico, na região de +1 V a -1 V (vs. Ag/AgCl), registrado iniciando a varredura em 0 V no sentido de potenciais positivos, com velocidade de 0,10 V.s⁻¹, apresenta, para os complexos *cis*-[Ru(cyclen)L](BF₄)₂, [L = bpy e phen] e *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)](BF₄)₄, apenas um pico anódico: E_{pa} = +0,72V (L = bpy) (fig. 34-36), E_{pa} = +0,708 V (L = phen) (fig 37-39) e E_{pa} = +1,82 V (fig 40-42) respectivamente sem o pico catódico correspondente. Um pico catódico, E_{pc} em -0,9 V (L = bpy) e E_{pc} = -0,860 V em *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)](BF₄)₄, mas no complexo com fenantrolina não aparece esse pico catódico. Do mesmo modo que ocorre para as espécie *cis*-[Ru(cyclam)L]⁺² [L = bpy e phen]^[11], o pico anódico pode ser atribuído ao processo de eletrodo Ru(II)/(III). O pico catódico corresponde ao processos de redução do ligante coordenado, já que ele aparece no voltamograma cíclico do ligante livre. Os valores de E_{1/2} para o par Ru(III)/(II) desses complexos e de espécies correlatas, encontram-se nas tabelas 14 e 15.

Segundo as tabela 14 e 15, nota-se que os valores de E_{1/2} para os complexos com cyclen são maiores que aqueles dos complexos com cyclam. Isso indica que o cyclen é melhor agente quelante, sendo os complexos mais estáveis.

A extensão da solvatação decresce na ordem (NH₃)₄ > (en)₂ > cyclam > cyclen, pois o estado excitado TCML do *cis*-[Ru(cyclen)L]⁺² é o menos estabilizado com maior energia de transição. Além deste fato, os dados de espectroscopia na região do infravermelho e ressonância de ¹³C levam a propor a presença de grupos iminícos. Os valores de potenciais estão consistentes com essa hipótese, visto que estudos com complexos de Ru(II) coordenado à etilenodiamina apresentam valores mais altos de potenciais redox Ru(II)/(III) em espécies contendo grupos iminícos, provenientes da desidrogenação oxidativa da etilenodiamina, como exemplo, [Ru(phen)₂en]^{3+/2+} (E⁰ = 0,80V) e [Ru(phen)₂diim]^{3+/2+} (E⁰ = 1,3V)^[18].

Através dos voltamogramas cíclicos, podem-se obter os valores dos seguintes parâmetros: potencial de pico anódico (E_{pa}), corrente de pico anódico (I_{pa}) e potencial de meia onda (E_{1/2a}), que estão contidos nas tabelas 16, 17 e 18. A observação dos

valores relatados mostram que os potenciais de pico sofrem deslocamentos pequenos com o aumento da velocidade, para as espécies *cis*-[Ru(cyclen)L]²⁺. Os gráficos I_p vs $v^{1/2}$ (figuras 43-45) para essas espécies são lineares e passam pela origem, indicando que os processos são controlados por difusão. Podemos estimar o coeficiente de difusão (D) destas espécies a partir desses gráficos, e da equação que mostra a variação linear da corrente de pico (I_p) com a raiz quadrada da velocidade de varredura (equação 1)^[35], onde: n = número de elétrons, A = área do eletrodo em cm², D = coeficiente de difusão em cm².s⁻¹ e C₀ = concentração em mol.cm⁻³.

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_0 \quad (\text{equação 1})$$

Os valores dos coeficientes de difusão para essas espécies são: D = 2,84 x 10⁻⁵ cm².s⁻¹ para *cis*-[Ru(cyclen)bpy]²⁺, D = 2,75 x 10⁻⁵ cm².s⁻¹ para *cis*-[Ru(cyclen)phen]²⁺ e D = 3,18 x 10⁻⁵ cm².s⁻¹ para *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)]⁴⁺.

Tabela 14 - Dados eletroquímicos para os complexos *cis*-[Ru(cyclen)L]ⁿ⁺ em KCl/HCl 0,1 mol.L⁻¹.

Pares	E _{1/2} (vs. Ag/AgCl) ^a / V
<i>cis</i> -[Ru(cyclen)bpy] ^{3+/2+}	0.683
<i>cis</i> -[Ru(cyclen)phen] ^{3+/2+}	0.672
<i>cis</i> -[Ru(4-NCpyH ⁺) ₂ (cyclen)] ^{5+/4+}	1,820

^a Todos os potenciais foram medidos em solução de KCl / HCl 0,1 mol.L⁻¹.

E (Ag/AgCl) = +0,003 V vs ECS.

Tabela 15 - Dados eletroquímicos para alguns complexos cis -[Ru(A)₄L]ⁿ⁺ em CF₃SO₃H 0,1 mol.L⁻¹.

Pares	E _{1/2} (vs. NHE) ^a / V
cis -[Ru(NH ₃) ₄ bpy] ^{3+/2+}	0,510 ^[36]
cis -[Ru(NH ₃) ₄ phen] ^{3+/2+}	0,510 ^[36]
cis -[Ru(en) ₂ bpy] ^{3+/2+}	0,590 ^[11]
cis -[Ru(en) ₂ phen] ^{3+/2+}	0,550 ^[11]
cis -[Ru(cyclam)bpy] ^{3+/2+}	0,650 ^[11]
cis -[Ru(cyclam)phen] ^{3+/2+}	0,630 ^[11]

^aTodos os potenciais foram medidos em CF₃SO₃H 0,1 mol.L⁻¹.

Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos obtidos dos voltamogramas cíclicos para o complexo cis -[Ru(cyclen)bpy]²⁺ em KCl/HCl 0,1 mol.L⁻¹ e a 25°C, e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo controlado por difusão. C = 1,2 x 10⁻⁶ mol.cm⁻³ D = 2,84 x 10⁻⁵ cm².s⁻¹.

V (v/s)	E _{pa} (V)	E _{1/2} (V)	E _{pa} – E _{1/2} (V)	I _{pa} x10 ⁶ (A)	V ^{1/2} (v/s) ^{1/2}
0,5	0,794	0,762	0,032	102,5	0,707
0,4	0,781	0,752	0,029	95,4	0,632
0,3	0,775	0,745	0,03	86,2	0,548
0,2	0,743	0,712	0,031	68,4	0,447
0,1	0,72	0,683	0,037	50,2	0,316
0,05	0,718	0,692	0,026	38,7	0,223
0,03	0,718	0,69	0,028	30,6	0,173
0,02	0,712	0,68	0,032	25	0,141
0,01	0,687	0,66	0,027	18	0,1

Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos obtidos dos voltamogramas cíclicos para o complexo *cis*-[Ru(cyclen)phen]²⁺ em KCl/HCl 0,1 mol.L⁻¹ e a 25°C, e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo controlado por difusão. C = 2,1 x 10⁻⁶ mol.cm⁻³ D = 2,75 x 10⁻⁵ cm².s⁻¹.

V (v.s ⁻¹)	Ep _a (V)	E _{1/2}	Ep _a - E _{1/2} (V)	Ipax10 ⁶ (A)	V ^{1/2} (v.s ⁻¹) ^{1/2}
0,5	0,801	0,776	0,025	180,5	0,707
0,4	0,782	0,752	0,03	155,4	0,632
0,3	0,763	0,732	0,031	134,8	0,548
0,2	0,794	0,765	0,029	114,5	0,447
0,1	0,726	0,697	0,029	82,8	0,316
0,05	0,68	0,652	0,028	60,2	0,224
0,025	0,674	0,647	0,027	42,8	0,158
0,01	0,668	0,636	0,032	27,6	0,1

Tabela 18 - Parâmetros eletroquímicos obtidos dos voltamogramas cíclicos para o complexo *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)]⁴⁺ em KCl/HCl 0,1 mol.L⁻¹ e a 25°C, e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo controlado por difusão. C = 14 x 10⁻⁶ mol.cm⁻³ D = 3,18 x 10⁻⁵ cm².s⁻¹.

V (v.s ⁻¹)	Ep _a (V)	E _{1/2} (V)	Ep _a - E _{1/2} (V)	Ipax10 ⁶ (A)	V ^{1/2} (v.s ⁻¹) ^{1/2}
0,5	1,93	1,902	0,028	1321	0,707
0,4	1,9	1,87	0,03	1113,92	0,632
0,3	1,88	1,848	0,032	915,49	0,548
0,2	1,84	1,812	0,028	727,05	0,447
0,1	1,82	1,796	0,024	650,08	0,316
0,025	1,74	1,711	0,029	300,12	0,158
0,01	1,71	1,681	0,029	192,65	0,1

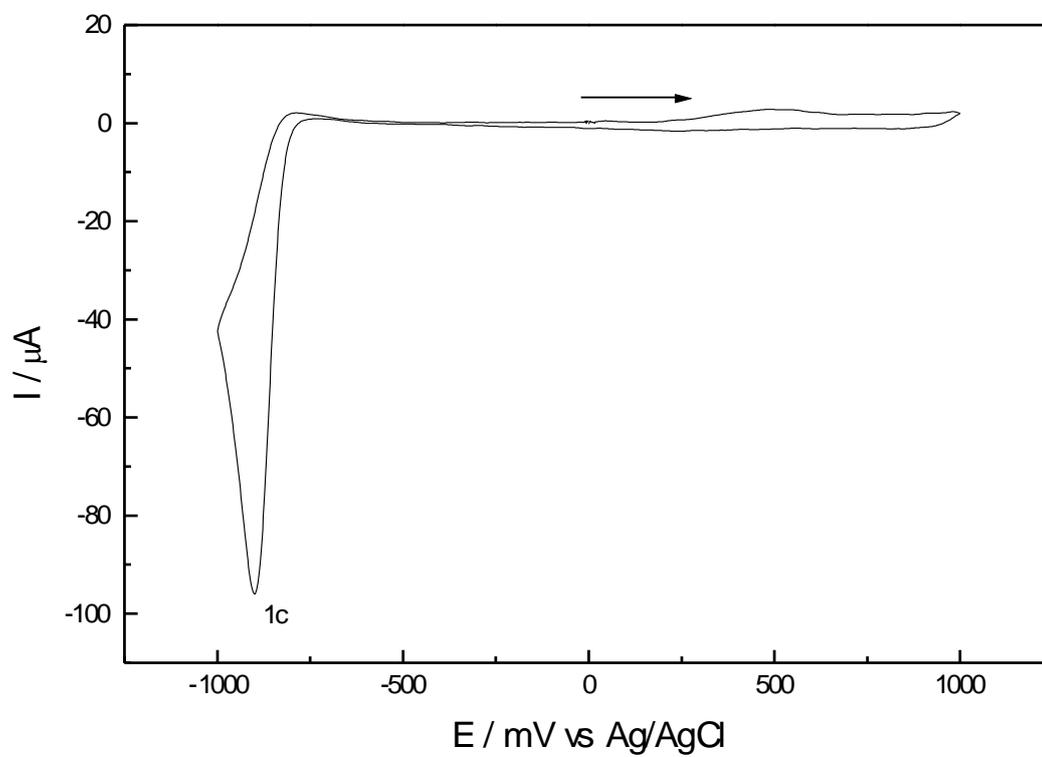


Figura 31 - . Voltamograma cíclico da biperidina a $3,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

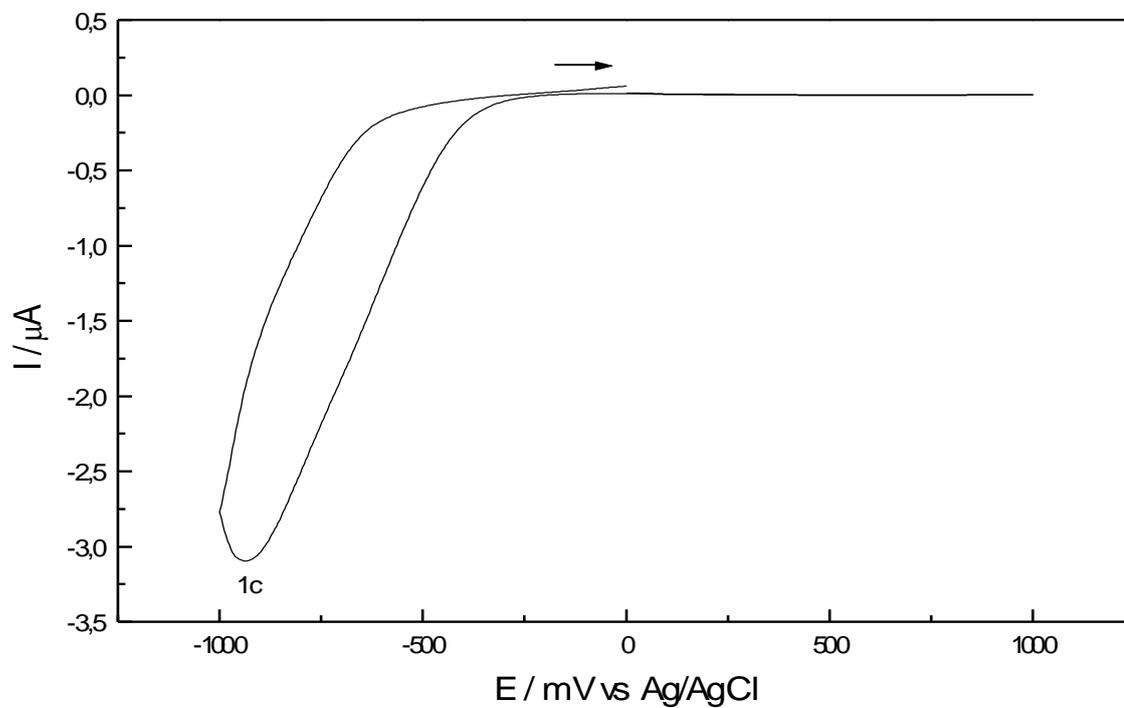


Figura 32 – Voltamograma cíclico da 4-cianopiridina $1,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

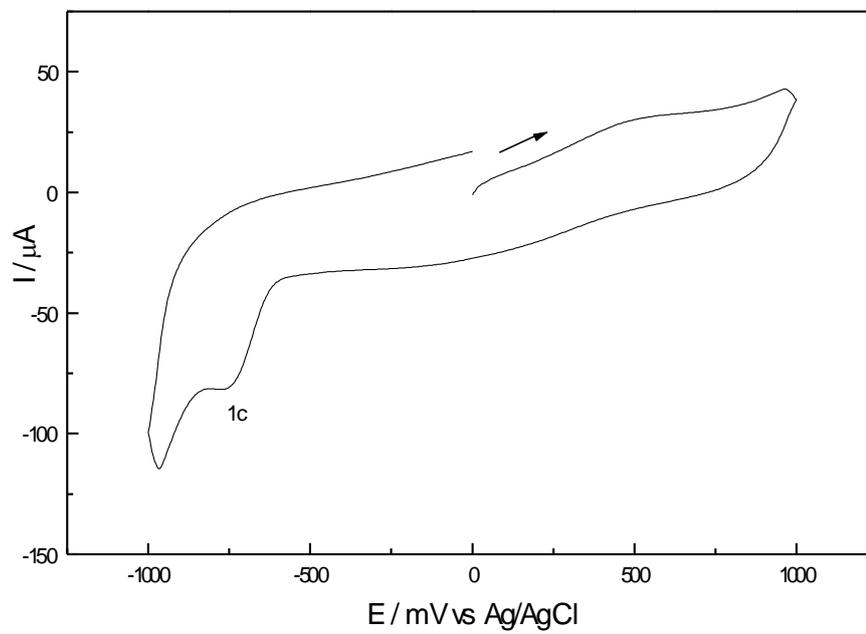


Figura 33 - Voltamograma cíclico da fenantrolina a $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl/KCl 0,1 mol.L⁻¹ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

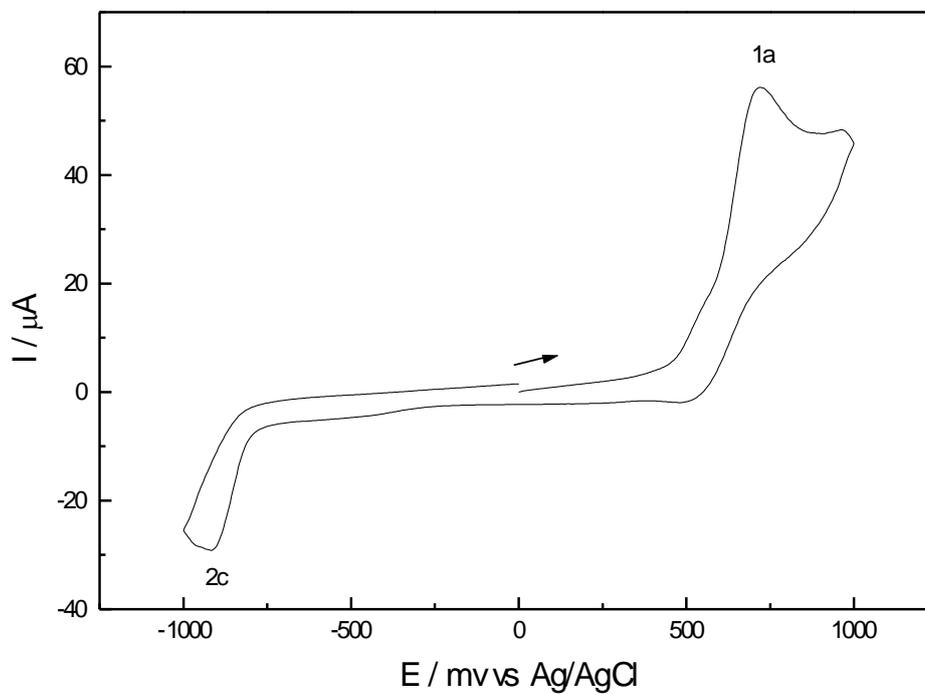


Figura 34 - Voltamograma cíclico do íon $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{bpy}]^{2+}$ a $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

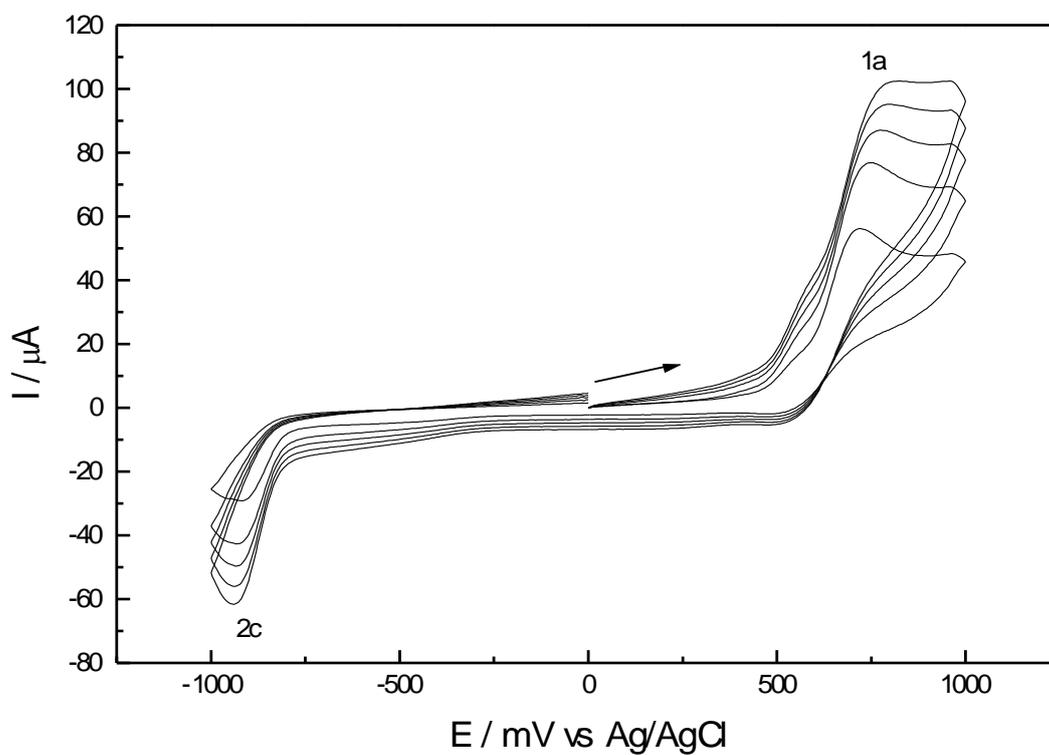


Figura 35 - Voltamogramas cíclicos do íon $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{bpy}]^{2+}$ a $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100, 200, 300, 400, 500 \text{ mV.s}^{-1}$.

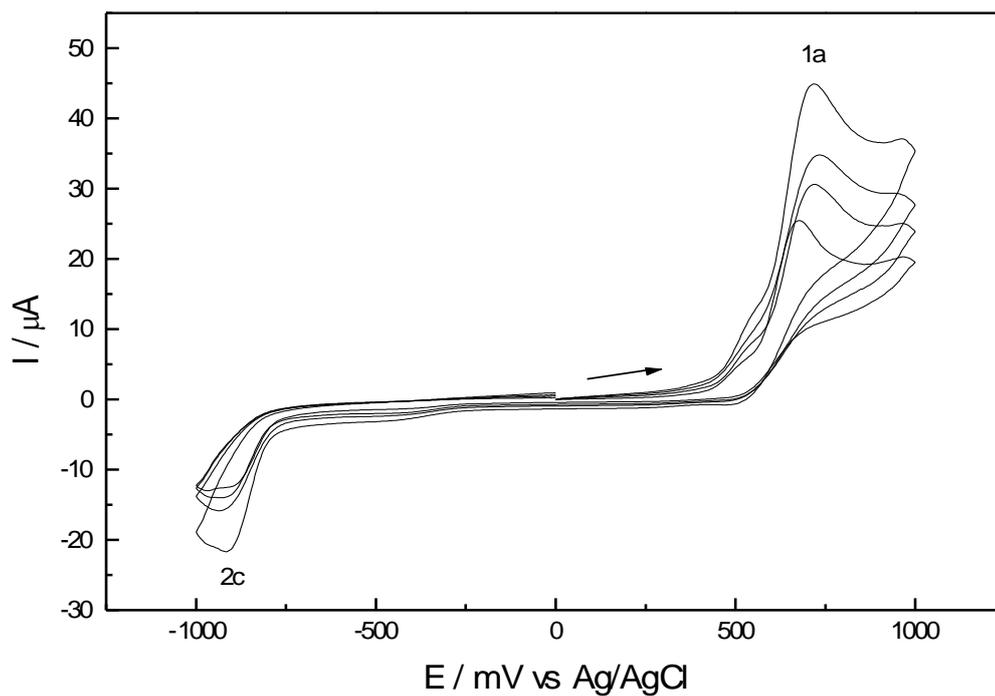


Figura 36 - Voltamogramas cíclicos do íon $\text{cis-[Ru(cyclen)bpy]}^{2+}$ a $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 10, 20, 30, 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

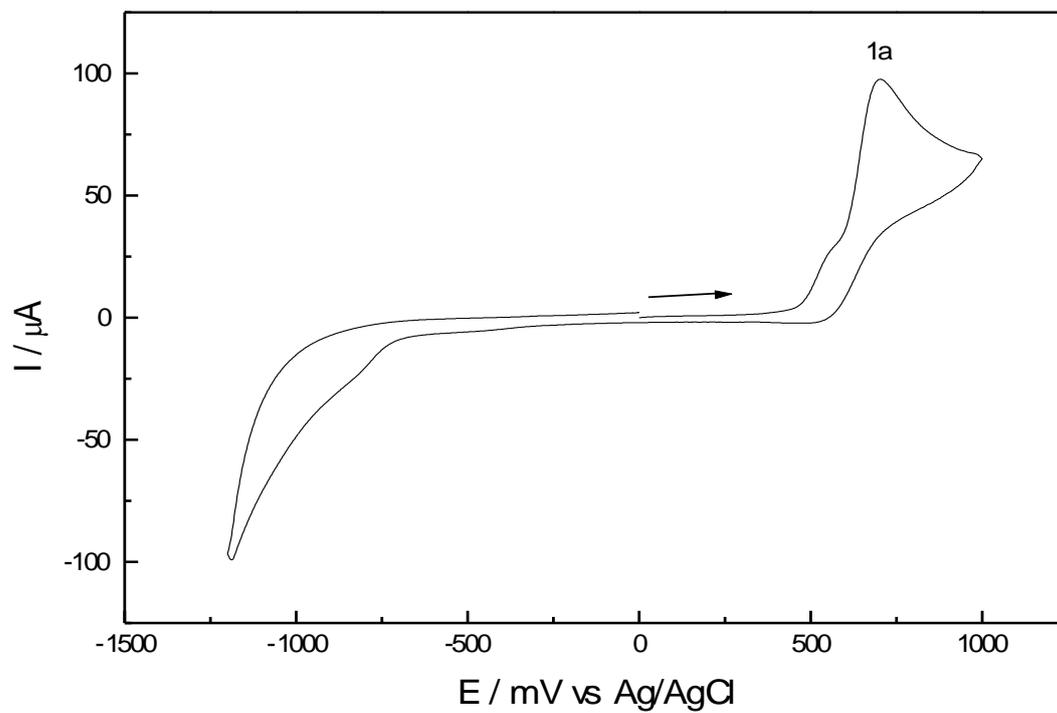


Figura 37 - Voltamogramas cíclicos do íon $cis\text{-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{phen}]^{2+}$ a $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

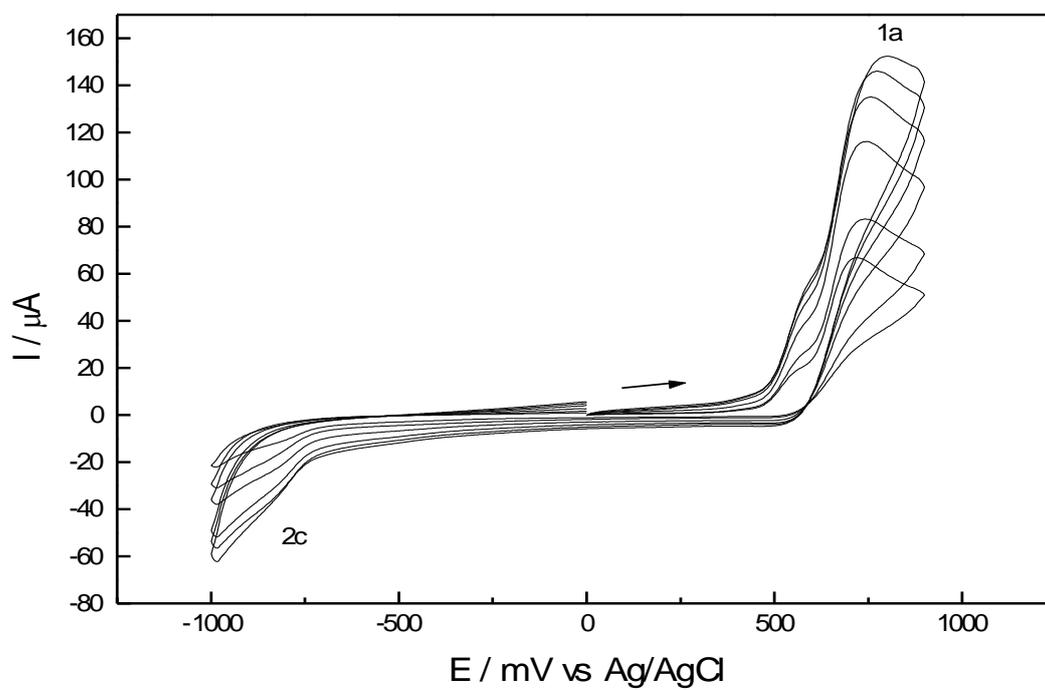


Figura 38 - Voltamogramas cíclicos do íon $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{phen}]^{2+}$ a $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de $\text{HCl/KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 50, 100, 200, 300, 400, 500 \text{ mV.s}^{-1}$.

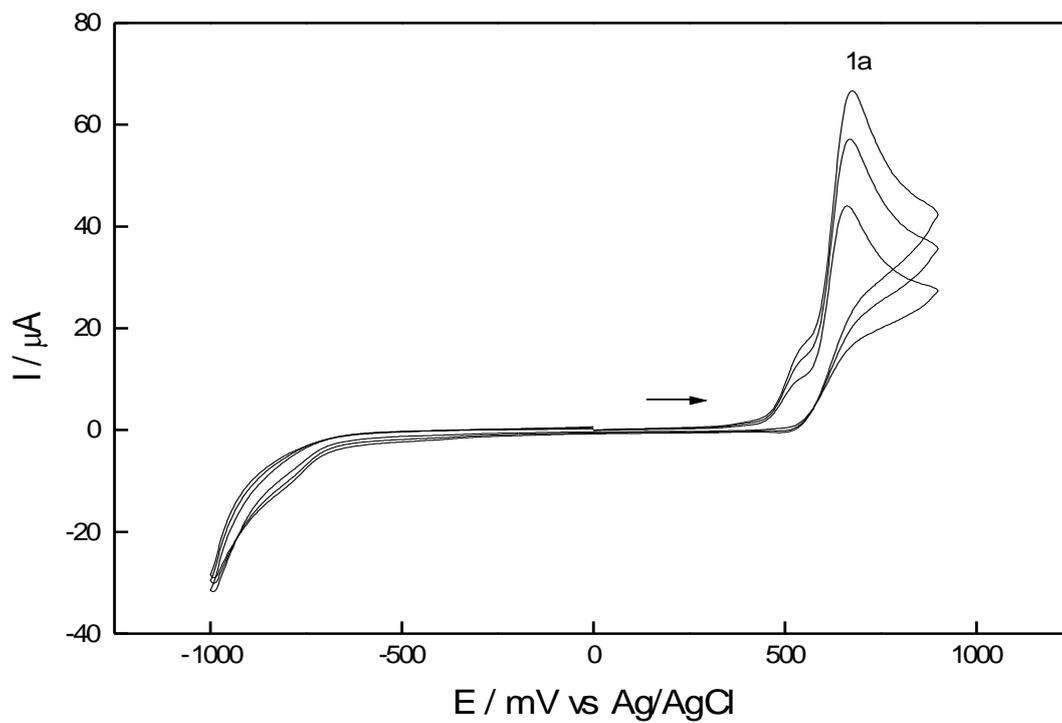


Figura 39 - Voltamogramas cíclicos do íon $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{cyclen})\text{phen}]^{2+}$ a $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em solução de $\text{HCl/KCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 10, 25, 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

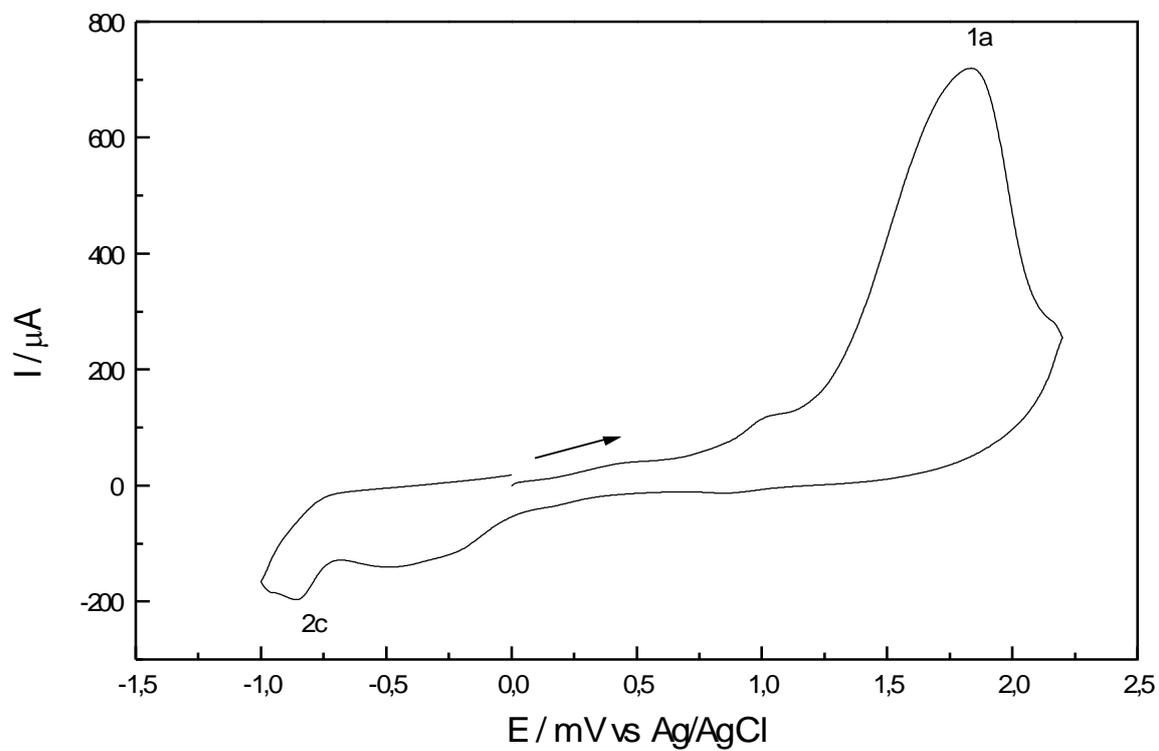


Figura 40 – Voltamograma cíclico do íon $\text{cis-}[\text{Ru}(4\text{-NCpyH}^+)_{2}(\text{cyclen})]^{4+}$ a $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$.

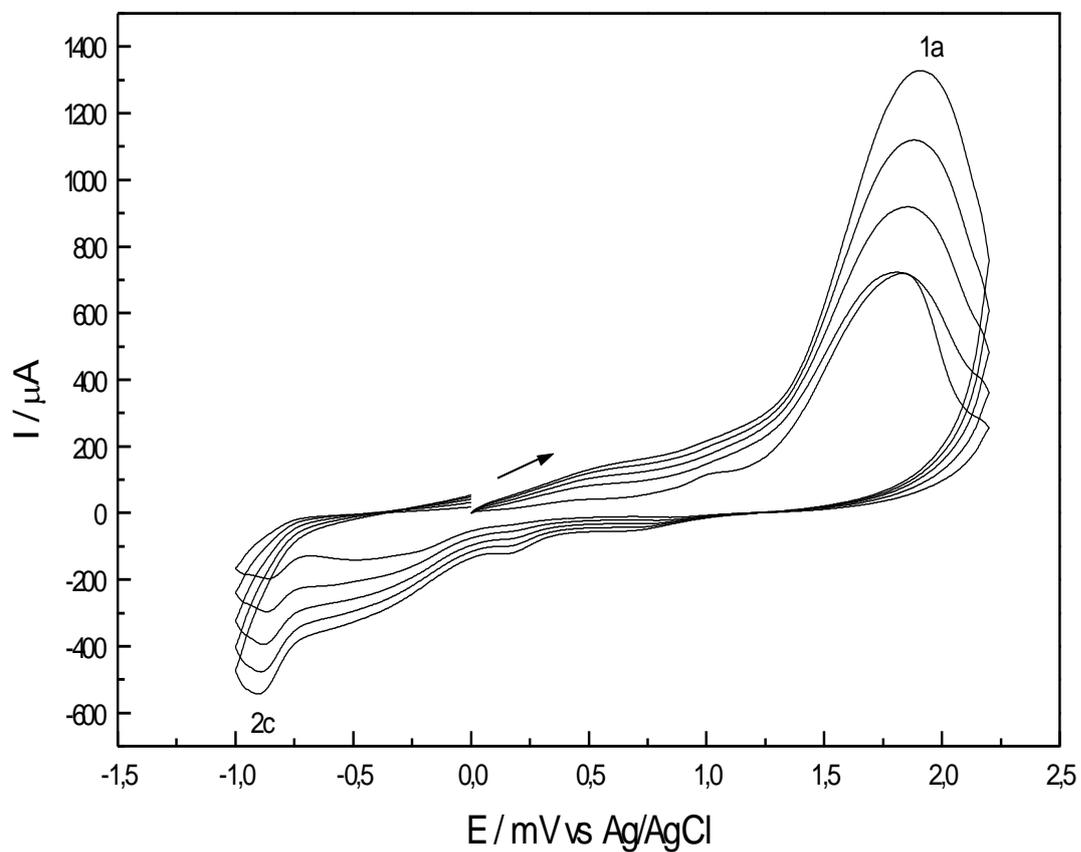


Figura 41 - Voltamogramas cíclicos do íon $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{4-NCpyH}^+)_2(\text{cyclen})]^{4+}$ a $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 100, 200, 300, 400, 500 \text{ mV.s}^{-1}$.

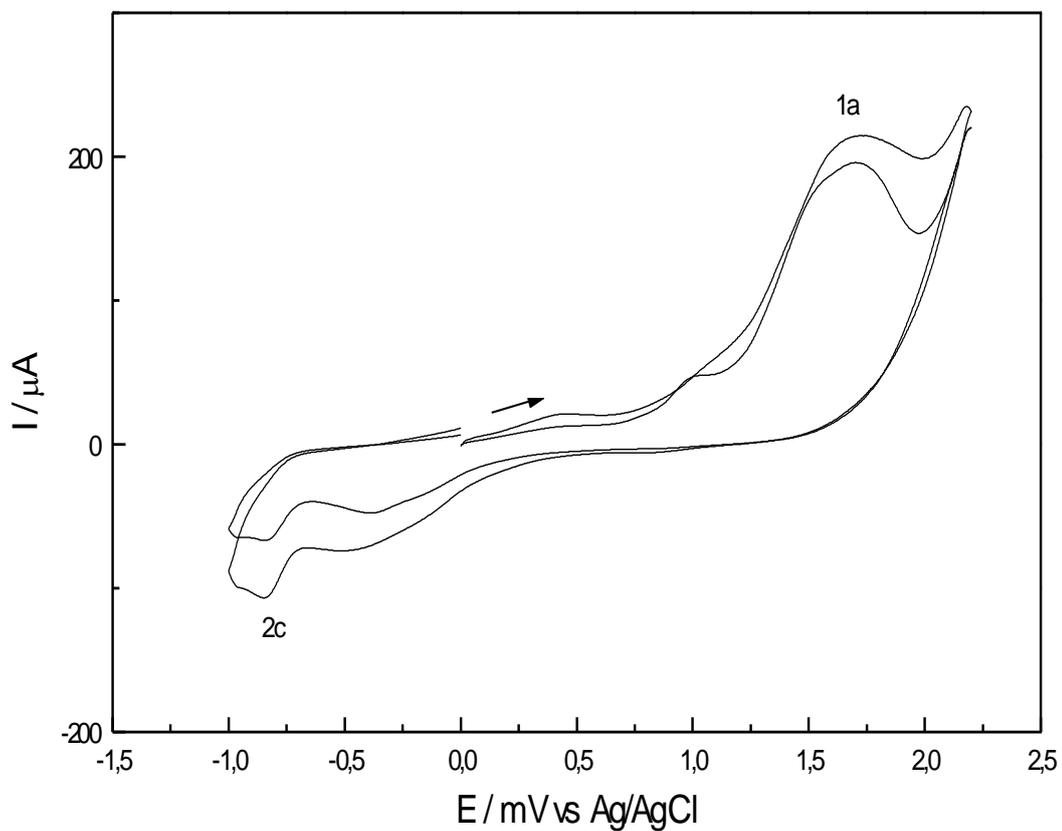


Figura 42 - Voltamogramas cíclicos do íon $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{4-NCpyH}^+)_2(\text{cyclen})]^{4+}$ a $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ a 25°C vs Ag/AgCl e $v = 10, 25 \text{ mV.s}^{-1}$.

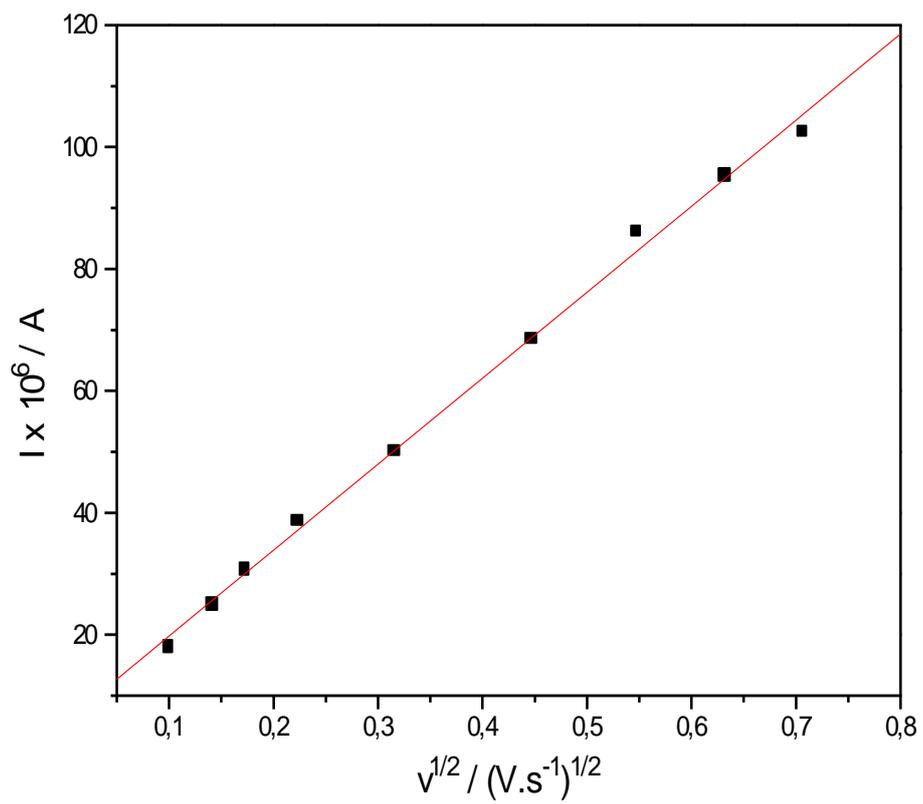


Figura 43 – Variação de I_{p_a} com $v^{1/2}$ do composto $cis-[Ru(cyclen)bpy]^{2+}$.

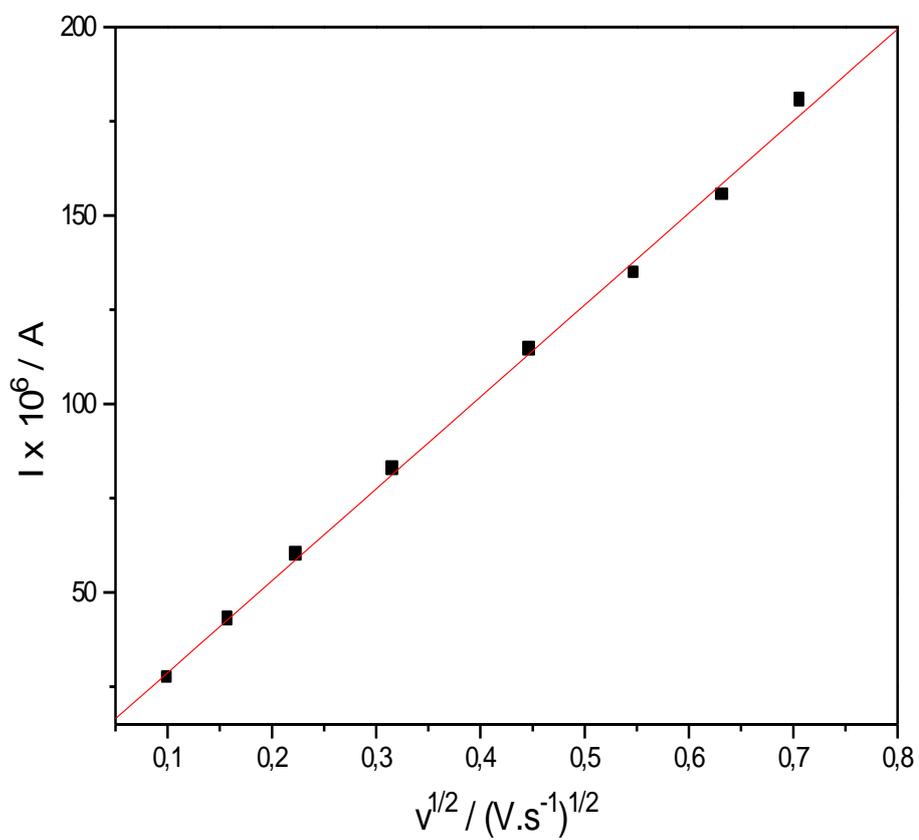


Figura 44 - Variação de I_{p_a} com $v^{1/2}$ do composto $cis-[Ru(cyclen)phen]^{2+}$.

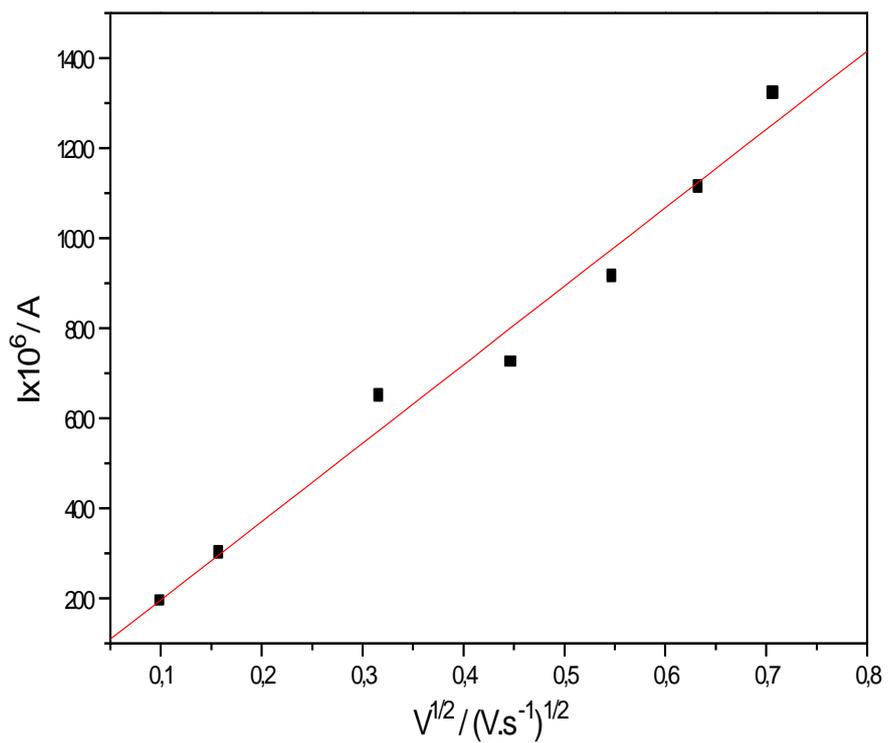


Figura 45 - Variação de I_{pa} com $v^{1/2}$ do composto cis - $[Ru(4-NcpyH^+)_2(cyclen)]^{4+}$.

V – CONCLUSÃO

O comportamento químico e eletroquímico da espécie *cis*-[RuCl₂(cyclen)]Cl.2H₂O (**I**), indica que a redução do centro metálico é seguida do processo de aquação dos dois cloretos propiciando a obtenção dos complexos: *cis*-[Ru(4-NCpyH⁺)₂(cyclen)](BF₄)₄ (**II**), *cis*-[Ru (cyclen)bpy](BF₄)₂ (**III**) e *cis*-[Ru (cyclen)phen](BF₄)₂ (**IV**). A proposta desta formulação se encontra coerente com os valores de condutividade molar de 357 Ω⁻¹. cm².mol⁻¹ e 291 Ω⁻¹. cm².mol⁻¹, onde se tem uma razão cátion/ânion de 1:2 em (**III e IV**) e 737 Ω⁻¹. cm².mol⁻¹ para (**II**) uma razão de 1:4.

A caracterização desses compostos feita através de voltametria cíclica ilustra que o rutênio (**II**) se encontra mais estabilizado do que nos compostos correspondentes, tais como *cis*-[Ru (cyclam)L]²⁺ e *cis*-[Ru (NH₃)₄L]2+ (L = bpy e phen), visto que o processo de eletrodo *cis*-[Ru(cyclen)L]^{2+/3+} apresentam valores mais positivos de potenciais. Uma vez que o potencial é mais alto ainda para a espécie com 4-NCpyH⁺ isso confere uma maior estabilidade ao centro metálico no complexo de rutênio(**II**).

A energia da banda de transferência de carga pode ser avaliada como a diferença entre a energia do estado fundamental Ru(II)-L e o estado excitado Ru(III)-L⁻. Os complexos com o cyclen em estudo apresentam um deslocamento hipsocrômico destas bandas quando comparado com os complexos com o cyclam e aminas de cadeias aberta, este comportamento indica que o estado excitado da TCML nos complexos com cyclen é menos estável. A princípio, este resultado indica uma maior quelação e menor solvatação nos complexos com o cyclen.

Os espectros na região do infravermelho bem como os dados obtidos e avaliados através dos espectros de RMN ¹³C e ¹H, indicam a presença do grupo imina cuja formação é oriunda da desidrogenação oxidativa do ligante macrocíclico. Aliás, a presença desse grupo CH=N também contribui para os valores de energia mais alta para as bandas correspondente a TCML e os valores mais positivos de potenciais.

VI – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudo mais detalhado dos complexos por espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^1H .
2. Estudo espectroeletróquímico dos sistemas.
3. Análise da estrutura cristalina dos complexos através de difração de raio-x.
4. Síntese e caracterização de complexos trinucleares usando como precursor *cis*- $[\text{Ru}(4\text{-NCpyH}^+)_2(\text{cyclen})]^{4+}$.
5. Estudo da reação de desidrogenação oxidativa de macrocíclicos coordenados ao Ru(II) e Ru(III).

Referências bibliográficas

- 1 - Che, C.M.; Kwong, S.S.; Poon, C. K.; Lai, T. F.; Mak, T.C.W. “*Cis* ruthenium complexes of 1, 4, 8, 11-tetraazocyclotetradecane(cyclam): crystal and molecular structure of *cis*-[Ru(cyclam)Cl₂]Cl”. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1359.
- 2 - Poon, C. K.; Che, C. M. “Structural and mechanistic studies of Co-ordination compounds. Part 29. Synthesis and characterization of some *cis*-macrocyclic secondary amine complexes of ruthenium”. *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1981**, 1336.
- 3 - Alvarez, V.; Allen, R. J.; Matsubara, T.; Ford, P. C. “Synthesis and properties of some tetraammineruthenium(II) complexes of bidentate ligands *cis*-Ru(NH₃)₄(X-Y)²⁺”. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7686.
- 4 - Paula, A. S. A. T.; Mann, B.; Tfouni, E. “Properties and one-step synthesis of (2-acetylpyridine)tetraammineruthenium(II), [Ru^{II}(2-acpy)(NH₃)₄]²⁺ and tetraammine(2-benzoylpyridine)ruthenium(II), [Ru^{II}(NH₃)₄(2-bzpy)]²⁺. Redox potentials, UV-vis and NMR spectra” *Polyhedron* **1999**, 18, 2017.
- 5 - Geary, W. J. “The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds” *Coord. Chem. Reviews* **1971**, 7, 81.
- 6 - Hung, Y.; Martin, L. Y.; Jackels, S. C.; Tait, A. M.; Busch, D. H. “Ring size effects among metal complexes with macrocyclic ligands: synthesis, stereochemistry, spectrochemistry and electrochemistry of cobalt(III) complexes with unsubstituted, saturated tetraaza macrocycles”. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4029.

- 7 - Isied, S.S. "Complexes of ruthenium(III) and ruthenium(II) with 1, 4, 8, 11-tetraazocyclododecane (cyclam). *Cis* and *trans* isomers". *Inorg. Chem.* **1980**, 19; 911.
- 8 - Walker, D.D.; Taube, H. "N-macrocyclic complexes of ruthenium(II) and ruthenium (III) *Inorg. Chem.* **1981**, 20; 2828.
- 9 - Silva, R. S.; Tfouni, E. "Ruthenium(II) macrocyclic complexes with inert chloride and labile azines. Synthesis and properties of macrocyclic complexes *trans*-chloro(azine)(1, 4, 8, 11-tetraazocyclotetradecane)ruthenium(II), *trans*-[RuCl(cyclam)L]⁺¹". *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3313.
- 10 - Chaisson, D. A; Hintze, R. E.; Stuermer, D.H.; Peterson, D. P.; McDonald, D. P and Ford, P. C. "Photochemical reaction pathways of ruthenium(II) complexes. III. Metal-to-ligand charge-transfer excitation of the pentaamminepyridineruthenium(II) cations and related species". *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6665.
- 11 - Chan, P. K.; Isabirye, D. A and Poon, C. K. Convenient synthesis of trans-dichlorotetraammineruthenium(III) cations". *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2579.
- 12 - Marchant, J. A; Matsubara, T and Ford, P. C. "Syntheses and properties of ruthenium(III) complexes *cis*-[Ru(NH₃)₄(L)X]²⁺ and *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)X]²⁺- Application of cyclic voltammetry to study *cis* and *trans* effects on substitution-reactions of ruthenium(II) analogs". *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2160.
- 13 - Vendonk, E.; Vanquickenborne, L. G. "Charge-transfer spectra of ruthenium(III)- and osmium(III)-helogenoammine complexes". *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 762.
- 14 - Poon, C. K.; Lau, T. C.; Che, C. M. "Structural and mechanistic studies of coordination-compounds .36. Electronic-spectra and photochemistry of some trans-(tetraamine)ruthenium(III) complexes". *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3893.

- 15 - Walker, D. D. "Saturated tetraaza macrocyclic ligand complexes of ruthenium(II) and (III)". *Thesis of the degree of doctor of philosophy* – Department of Chemistry. Stanford University, **1980**. Orden in 8024751.
- 16 - Martin, L. Y.; Deltayes, L. J.; Zompa, Z. J e Busch, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4046.
- 17 - Poon, C. K.; Che, C. M. J. "Structural and mechanistic studies of coordination-compounds .28. Some octahedral ruthenium complexes of 5, 5, 7,12 ,12 ,14 – hexamethyl -1, 4 ,8 , 11-tetra-azacyclotetradeca-1, 3, 8, 10-tetraene produced by oxidative dehydrogenation reactions". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*. **1981**, 4, 1019.
- 18 - Mahoney, D. F.; Beattie, J. K. "Oxidative dehydrogenation of ethylenediamine complexes of ruthenium(II)" *Inorg. Chem*, **1973**, 12, 2561.
- 19 - Fairlie, D. P.; Ilan, Y.; Taube, H. "Oxygen versus nitrogen bonding of carboxamides to pentaammineruthenium(II/III)" *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1029.
- 20 – Metcalfe, R. A.; Lever, A. B. P. "Tetraammineruthenium(II) and ruthenium(III) complexes of o-Benzoquinone diimine and their redox series" *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4762.
- 21 – Pavanin, L.A.; Giesbrecht, E.; Tfouni, E. "Synthesis and properties of the ruthenium(II) complexes $cis-[Ru(NH_3)_4(isn)L]^{2+}$ - Spectra and reduction potentials". *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4444.
- 22 – Tomita, A.; Santo, M. "Linkage isomerizations of (sulfoxide)ammineruthenium complexes induced by electrochemical processes". *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5825.
- 23 – Clarke, M. J.; Abelleira, A.; Galang, R. D. "Synthesis and electrochemistry of pterins coordinated to tetraammineruthenium(II)". *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 633.

- 24 - Belamy, L. Y. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*; 2^a. Ed., Methuem & Co LTD., London, **1966**.
- 25 - Dodziyk, H.; Kolinsky, R. A.; Dazkiewicz, B. K. "Infrared spectra and structure of 1, 4, 8, 11-tetra-azacyclotetradecanes". *Spectroc. Acta.* **1973**, 29A., 511.
- 26 - Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc. New York, **1991**.
- 27 - Poon, C. K.; Che, C. M. "Structural and mechanistic studies of coordination compounds. Part 25. Synthesis and characterization of some octahedral halogeno-amine and -tioether complexes of ruthenium-(II) and -(III)". *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1980**, 756.
- 28 - Poon, C. K. "The infrared spectra of some *cis e trans* isomers of octahedra cobalt(II) complexes with a cyclic quadridentate secondary ammines". *Inorg. Chim Acta* **1971**, 5, 322.
- 29 - Chan, P. K.; Poon, C. K. "Structural and mechanistic studies of coordination-compounds .12. Syntheses and characterization of some dianion (1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecane)-manganese(III), (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)-iron(III) and (1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)-nickel(III) salts". *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 858
- 30 - Dabrowiak, J. C.; Lovecchio, F. V.; Goedken, V. L.; Busch, D. H "Synthesis and electrochemical behavior of a new series of macrocyclic complexes of iron produced by oxidative dehydrogenation and tautomerization". *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5502.
- 31 - Coleman, G. N.; Gesler, J. W.; Shirley, F. A; Kuempel, J. R. "Rates of acid hydrolysis and stabilities of ruthenium(II) pentaamine chloride and bromide complexes ions". *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1036.

- 32 - Broomhead, J. A and Kane-Maguire, L. "substitution reactions of ruthenium(III)-ethylenediamine and related complexes. I. Acid hydrolysis of *cis*-dihalogenobis(ethylenediamine), (-)-1,2-diaminopropane, triethylenetetramine, and ammonia complexes". *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 2519.
- 33 – Lim, H. S.; Barclay, D. J.; Anson, F. C."Formal potentials and cyclic voltametry of some ruthenium-ammine complexes". *Inorg. Chem.***1972**, 17, 1460.
- 34 - Silva, R. S. "Síntese e propriedades de tetrafluoroboratos de *trans*-cloro(N-heterocíclico) 1, 4, 8, 11-tetraazociclotetradecanorutênio(II) *trans*-[RuCl(cyclam)L](BF₄)". *Dissertação de mestrado*, Universidade Estadual Paulista – Araraquara- SP, **1987**.
- 36 - Bard, A. J. Faulker, L. R. *Electrochemical Methods. "Fundamentals and Application"*. Ed. Wiley & Sons: New York, **1980**, pp143, 22 e 229.
- 37 - Brown, G. M.; Sutin, N. J. "A comparison of the rates o electron exchange reactions of ammine complexes of ruthenium(II) and –(III) with the predictions of adiabatic, outer-sphere electron transfer models". *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 883.