



Universidade Federal do Paraná
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

JULIANA PAULA DA SILVA

**Síntese, Caracterização e Reatividade de Complexos Nitrosilos de Rutênio Contendo
Ligantes P/N doadores**

CURITIBA

2011

JULIANA PAULA DA SILVA
(BOLSISTA CAPES)

**Síntese, Caracterização e Reatividade de Complexos Nitrosilos de Rutênio Contendo
Ligantes P/N doadores**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do Título de Mestre em Química
pelo Programa de Pós Graduação em Química
– Área de Química Inorgânica, do Setor de
Ciências Exatas da Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo

CURITIBA
2011

S586s

Silva, Juliana Paula da
Síntese, caracterização e reatividade de complexos nitrosilos de Rutênio
contendo ligantes P/N doadores/ Juliana Paula da Silva. – Curitiba, 2011.
81f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-graduação em Química, 2011.

Orientador: Márcio Peres de Araujo .
Bibliografia: p. 68-72.

1. Espectrometria. 2. Ligantes (Bioquímica). 3. Análise eletroquímica. 4.
Compostos de rutênio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Araujo, Márcio
Peres de. III. Título.

CDD: 661.0632

*Aos meus pais, Aroldo e Terezinha,
por todo esforço e dedicação para
que eu pudesse chegar até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao meu orientador Márcio Peres de Araujo, pela paciência, dedicação e pelo aprendizado ao longo da nossa convivência, desde a iniciação científica.

Prof. Andersson Barison e a aluna Caroline Weber pelas análises de RMN de ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ e HMBC ^1H - ^{31}P .

Prof. Javier Ellena pelas análises de cristalografia de raios X de monocristal.

Prof^a. Maria Jaworska e Piotr Lodowski pelo desenvolvimento dos cálculos teóricos.

Prof. Alzir Azevedo Batista – UFSCAR, pela realização das medidas de análise elementar e pela doação do ligante $\text{P}(\rho\text{-tol})_3$.

Prof. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira e amigos do laboratório de síntese orgânica: Murilo Belini Marcondes de Mello, Daiane Szczerbowski e Guilherme Purcote dos Santos, pela ajuda com reagentes e solventes.

Prof. Márcio Vidotti, não só pela disponibilização do potenciostato AUTOLAB para as medidas de voltametria cíclica, mas também pela amizade.

Prof^a. Sueli M. Drechsel e Prof. Fábio Souza Nunes pela participação na banca de qualificação.

Prof^a. Dra. Karen Wohnrath e Prof^a. Dra. Marcela Mohallem Oliveira por terem aceitado o convite para participação na banca de defesa de mestrado.

Leonardo Lordello pela síntese do ligante P-N'.

Prof. Jackson Rodrigues de Sousa pela hospitalidade com que me recebeu em seu laboratório na UFC e aos alunos Fernando Barroso, Aldenor Oliveira, José Marcos da Silveira Carvalho e Jefferson Saraiva.

Prof^a. Dra. Francinete Ramos Campos e Prof^a. Dra. Izabel Cristina Riegel pela amizade.

Rogério Gariani pelas análises de espectrometria de massas, realizadas na USP.

Denis Gulin e Otávio Fuganti pelos cálculos teóricos para os complexos catiônicos.

Ao Francisco Dinis Fagundes, não só pelas inúmeras contribuições no trabalho experimental, mas pela convivência no laboratório e amizade adquirida ao longo do curso de mestrado.

Aos meus familiares, principalmente minha irmã: Ana Paula da Silva.

Aos atuais e antigos amigos do laboratório: Otávio Fuganti, Santina Maria Rebelo Borges, Guilherme Augusto Barbosa, Karine Priscila Naidek, Deividi Alexandre Cavarzan, Evandro Rozentalski e Fabio Roberto Caetano pelo agradável ambiente de trabalho que proporcionaram.

Aos amigos do departamento: Ana Cristina Trindade Cursino, Patrícia Arianne Cornelsen, Agne Roani de Carvalho, Rafael Soldi, Diogo Montes Vidal, Emir Saad, Ana Paula Pitarelo e Mayara Evelyn Vendramin pelo apoio e pelos momentos de descontração.

Às amigas do LEAP: Elis Witeck Fischer, Franciele Wolfart e Raquel Vichessi.

A Johnson Matthew pela doação do $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento do trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS ANEXOS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
LISTA DE COMPLEXOS E NUMERAÇÃO	xi
LISTA DE LIGANTES E ABREVIATURAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Óxido Nítrico: Aspectos Gerais e Características como Ligante	1
1.2. Complexos Rutênio Nitrosilo.....	5
1.3. Ligantes Fosfínicos e seus Complexos.....	8
2. JUSTIFICATIVA DO TRABALHO.....	10
3. OBJETIVOS	11
3.1. Objetivos Gerais	11
3.2. Objetivos Específicos.....	11
4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	12
4.1. Materiais.....	12
4.2. Análise Instrumental.....	13
4.3. Cálculos DFT.....	14
5. COMPLEXOS PRECURSORES	15
5.1. Síntese dos Complexos Precursores	15
5.1.1. <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-N)] – (1).....	15
5.1.2. <i>mer, trans</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-N)] – (2) (isomerização fotoquímica).....	15

5.1.3 <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-N')] – (3)	16
5.1.4 <i>mer, trans</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-N')] – (4).....	16
5.2. Testes de Reversibilidade (<i>isomerização térmica</i>).....	16
5.3 Testes de reatividade dos complexos precursores (1) e (2) em atmosfera de ¹⁵ NO(g).....	17
5.3.1. <i>mer,trans</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(P-N)] – (2').....	18
5.3.2. <i>fac</i> -[RuCl ₃ (¹⁵ NO)(P-N)] – (1')	18
5.4. Resultados e Discussão	19
5.4.1. RMN ³¹ P { ¹ H} e RMN de ¹⁵ N { ¹ H}.....	19
5.4.2. Considerações sobre o possível mecanismo de isomerização <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-N)] → <i>mer,trans</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-N)].	20
5.4.3. RMN de ¹ H.....	21
5.4.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	24
5.4.5. Difração de raios X para os complexos (1), (2) e (4).....	26
5.4.6. Cálculos DFT e TDDFT para os complexos (1) e (2).	34
5.4.6.1. Cálculos de NAO e NBO e NPA	34
5.4.6.2. Otimização da Geometria	37
5.4.6.3. Orbitais Moleculares	38
5.4.6.4. Espectro Eletrônico.....	40
5.4.7. Voltametria Cíclica	43
6. COMPLEXOS CATIÔNICOS.....	48
6.1. Síntese dos Complexos Catiônicos	48
6.1.1 [RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -CH ₃ O-Ph} ₃)]PF ₆ – (1a).....	48
6.1.2. [RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -tol ₃ })]PF ₆ – (1b)	48
6.1.3. [RuCl ₂ (NO)(P-N)(PPh ₃)]PF ₆ – (1c).....	49
6.1.4. [RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -F-Ph} ₃)]PF ₆ – (1d).....	49
6.2. Resultados e Discussão	50
6.2.1. RMN de ¹ H, ³¹ P { ¹ H} e HMBC ¹ H – ³¹ P	50
6.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	54
6.2.3 Difração de raios X.....	55
6.2.4. Voltametria cíclica	60
6.2.5. Propriedades Estruturais e de RMN de ³¹ P{ ¹ H} para complexos RuCl ₂ (L)(P-N)(PR ₃).....	63

6.2.6. Espectrometria de Massas	65
7. CONCLUSÕES	66
8. PERSPECTIVAS FUTURAS	67
9. PRODUÇÃO CIENTÍFICA	67
10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
ANEXOS.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação do diagrama de orbitais moleculares para molécula de NO. [1]	1
Figura 2 - Representação dos modos de coordenação do NO. [5].....	2
Figura 3 - Representação dos ângulos M-N-O para os três possíveis estados de oxidação do ligante. [7]	2
Figura 4- Representação das interações metal-ligante: (a) doação σ , (b) retroligação π . [7]	3
Figura 5 – Representação das interações entre o centro metálico e o ligante nitrosilo na presença de um ligante fosfínico rico (a) e pobre (b) em densidade eletrônica.....	3
Figura 6 - Deslocamento químico de ^{15}N para complexos nitrosilos metálicos. Adaptação da ref. [6].....	4
Figura 7 - Representação simplificada do diagrama de orbitais moleculares para complexos nitrosilos metálicos hexacoordenados com M-N-O = 180° . [1, 7].....	5
Figura 8 - Representação simplificada dos orbitais da ligação L-M-NO com diferentes tipos de ligantes L: (a) doador σ , (b) doador σ e receptor π e (c) doador σ e π . [16].....	6
Figura 9 – Representação do ângulo de cone de Tolman para PR_3 . [30]	8
Figura 10 - Esquema da síntese de um complexo nitrosilo contendo um ligante P-O.....	9
Figura 11 - Representação dos ligantes P/N doadores: P-N e P-N'.....	11
Figura 12 - Representação do sistema utilizado para obtenção de NO(g).....	12
Figura 13 - Representação do sistema utilizado para obtenção do ^{15}NO (g).	13
Figura 14 - Representação esquemática da síntese dos precursores. (* A designação <i>fac</i> e <i>mer</i> refere-se à posição relativa dos cloretos e a designação <i>trans</i> refere-se à posição do NO^+ em relação ao átomo de fósforo).	15
Figura 15 – Representação dos produtos formados a partir da reação dos complexos (1) e (2) em atmosfera de ^{15}NO (g).	17
Figura 16- Espectros de RMN de ^{31}P { ^1H } e ^{15}N { ^1H } para as misturas contendo <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ e <i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$ (A) e <i>mer,trans</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ e <i>mer,trans</i> - $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$ (B) (vide esquema 2). * sinal referente ao complexo (1) e ** sinal referente ao complexo (2).	20
Figura 17 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) em CD_2Cl_2 para o complexo (1).(* CDHCl_2)	22
Figura 18 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) em CD_2Cl_2 para o complexo (2). (* CDHCl_2)	22
Figura 19 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) em CD_2Cl_2 para o complexo (3) com expansão da região entre 3,9 e 4,6 ppm. (* CDHCl_2 e ** H_2O).....	23
Figura 20 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) em CD_2Cl_2 para o complexo (4). (* CDHCl_2 e ** H_2O).....	24

Figura 21 - Representação ORTEP do precursor <i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-N)] (A) e <i>mer,trans</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-N)] (B), mostrando a posição dos átomos e os elipsóides com 30% de probabilidade.	27
Figura 22 - Representação ORTEP do precursor <i>mer,trans</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-N')] mostrando a posição dos átomos e os elipsóides com 30% de probabilidade.	31
Figura 23- Gráfico dos deslocamentos químicos de ³¹ P { ¹ H} vs. distância Ru – P	33
Figura 24 - Geometrias otimizadas e energia relativa dos três isômeros do precursor [RuCl ₃ (NO)(P-N)].	37
Figura 25 – Representação da participação de alguns ligantes nos orbitais moleculares dos complexos (1) e (2).	38
Figura 26 - Espectros eletrônicos dos complexos (1) e (2).	40
Figura 27 - Espectros eletrônicos dos complexos (3) e (4).	42
Figura 28 - Voltamogramas cíclicos em DCM dos complexos (1) e (2). [complexo] = 1,0 x 10 ⁻³ M em DCM. Pt vs g/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: 100 mV.s ⁻¹	43
Figura 29 - Voltamogramas cíclicos em CH ₃ CN dos complexos (1) e (2). [complexo] = 1,0 x 10 ⁻³ M. Pt vs Ag/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: 100 mV.s ⁻¹	44
Figura 30 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (1) e (2) em acetonitrila. [complexo] = 1,0 x 10 ⁻³ M. Pt vs Ag/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: 100 mV/s.	45
Figura 31 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (3) e (4) em diclorometano. [complexo] = 1,0 x 10 ⁻³ M. Pt vs Ag/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: 100 mV/s.	45
Figura 32 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (3) e (4) em acetonitrila. [complexo] = 1,0 x 10 ⁻³ M. Pt vs Ag/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: 100 mV/s.	46
Figura 33 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (3) e (4) em acetonitrila. [complexo] = 1,0 x 10 ⁻³ M. Pt vs Ag/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: 100 mV/s-1.	46
Figura 34 – Rota sintética para obtenção dos complexos catiônicos.	48
Figura 35 – Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz) do complexo [RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -F-Ph}) ₃]]PF ₆ em CD ₂ Cl ₂	50
Figura 36 – Espectro de RMN ³¹ P{ ¹ H} (161.98 MHz) em CH ₂ Cl ₂ para o complexo [RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -tol}) ₃]]PF ₆	51
Figura 37 – Região expandida dos espectros de RMN de ³¹ P{ ¹ H} (81 MHz) em CDCl ₃ para os complexos catiônicos.	51
Figura 38 - Espectro de HMBC ¹ H – ³¹ P do complexo [RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -CH ₃ O-Ph}) ₃]]PF ₆	52
Figura 39 - Espectro de HMBC ¹ H – ³¹ P do complexo [RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -tol}) ₃]]PF ₆	52
Figura 40 - Espectro de HMBC ¹ H – ³¹ P do complexo [RuCl ₂ (NO)(P-N)(PPh ₃)]PF ₆	53
Figura 41- Espectro de HMBC ¹ H – ³¹ P do complexo [RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -F-Ph}) ₃]]PF ₆ . 53	

Figura 42 – Região expandida do espectro de FTIR para os complexos catiônicos.	55
Figura 43 - Representação ORTEP das estruturas obtidas por difração de raios-X dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{\textit{p}\text{-tol}\}_3)\text{PF}_6^-]$, $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6^-$ e $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{\textit{p}\text{-F-Ph}\}_3)\text{PF}_6^-$ (de cima para baixo) mostrando a posição dos átomos e os elipsóides com 50 % de probabilidade.....	58
Figura 44 - Voltamograma cíclico do complexo 1b em acetonitrila. (* Fc/Fc ⁺)	61
Figura 45 - Gráfico do $E_{1/2} \text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}^0$ versus pKa dos ligantes fosfínicos.....	61
Figura 46 - Relação entre o $E_{1/2} \text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}^0$ versus v_{NO}	63
Figura 47 - Representação da fragmentação e valores de relação m/z dos para os complexos catiônicos.	65

ÍNDICE DE FIGURAS ANEXOS

Figura A 1 - Espectros de UV-Vis dos complexos catiônicos 1a, 1b, 1c e 1d em DCM....	73
Figura A 2 - Espectro de RMN de ^1H (600MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{\text{Ph-O}\text{Me}\})]\text{PF}_6$ em CDCl_3 . ($^*\text{H}_2\text{O}$).....	74
Figura A 3 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{\text{p-tol}\})]\text{PF}_6$ em CDCl_3 . ($^*\text{H}_2\text{O}$).....	74
Figura A 4 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{PPh}_3)]$ em CDCl_3 . ($^*\text{H}_2\text{O}$).	75
Figura A 5 - Voltamograma cíclico do complexo 1 ^a em acetonitrila. ($^*\text{Fc}/\text{Fc}^+$)	76
Figura A 6 - Voltamograma cíclico do complexo 1c em acetonitrila. ($^*\text{Fc}/\text{Fc}^+$).....	76
Figura A 7 - Voltamograma cíclico do complexo 1d em acetonitrila. ($^*\text{Fc}/\text{Fc}^+$).....	77
Figura A 8 - Espectro de massas (ESI-MS e MS-MS) mostrando o íon molecular (caixa pontilhada) e os íons filhos para o complexo 1a.	78
Figura A 9 - Espectro de massas (ESI-MS e MS-MS) mostrando o íon molecular (caixa pontilhada) e os íons filhos para o complexo 1b.	79
Figura A 10 - Espectro de massas (ESI-MS e MS-MS) mostrando o íon molecular (caixa pontilhada) e os íons filhos para o complexo 1c.....	80
Figura A 11 - Espectro de massas (ESI-MS e MS-MS) mostrando o íon molecular (caixa pontilhada) e os íons filhos para o complexo 1d.	81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de deslocamento químico no RMN de ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ para complexos nitrosilos com a ligação Ru-N-O linear e angular.	5
Tabela 2 - Distâncias de ligação Ru-L para diferentes complexos de rutênio.	7
Tabela 3 - Valores de ν_{NO} para os complexos precursores.	24
Tabela 4 – Dados dos cristais e parâmetros de refinamento estrutural dos precursores (1) e (2).	26
Tabela 5 - Valores de distância e ângulo de ligação para os complexos (1) e (2).	28
Tabela 6 - Parâmetros de refinamento e dados do cristal para o complexo (4).	30
Tabela 7 - Valores de distância e ângulo de ligação para o complexo (4).	31
Tabela 8 – Valores de ordem de ligação calculados por NAO (<i>Natural Atomic Orbital</i>). ..	35
Tabela 9 – Calculos por NBO (<i>Natural Bond Orbital</i>) da participação dos orbitais atômicos do Ru, P e N nos orbitais moleculares da ligação Ru-P e Ru-N(1).	36
Tabela 10 – Valores da carga total de cada átomo nos complexos (1) e (2) (<i>NPA: Natural Population Analysis</i>).	37
Tabela 11 - Participação dos orbitais de alguns ligantes nos principais orbitais moleculares do complexo.	39
Tabela 12 - Espectro eletrônico calculado para o complexo (1) através do método TDDFT em DCM.	41
Tabela 13- Espectro eletrônico calculado para o complexo (2) através do método TDDFT em DCM.	41
Tabela 14 – Valores de potencial de oxidação e redução para os complexos precursores.	47
Tabela 15 - Valores de $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) e $^2J_{\text{P-P}}$ (Hz) para os complexos catiônicos e os valores de $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) e pKa das respectivas monofosfinas.	54
Tabela 16 - Valores de ν_{NO} para os complexos catiônicos e pKa das respectivas fosfinas.	54
Tabela 17 - Dados do cristal e parâmetros de refinamento estrutural para 1b, 1c e 1d. ..	56
Tabela 18 - Principais distâncias e ângulo de ligação (experimental e teórico) para os complexos catiônicos.	59
Tabela 19 - Dados obtidos a partir da análise dos complexos catiônicos por voltametria cíclica.	62
Tabela 20 – Valores de distância de ligação Ru-P e $\delta^{31}\text{P}$ $\{^1\text{H}\}$	63

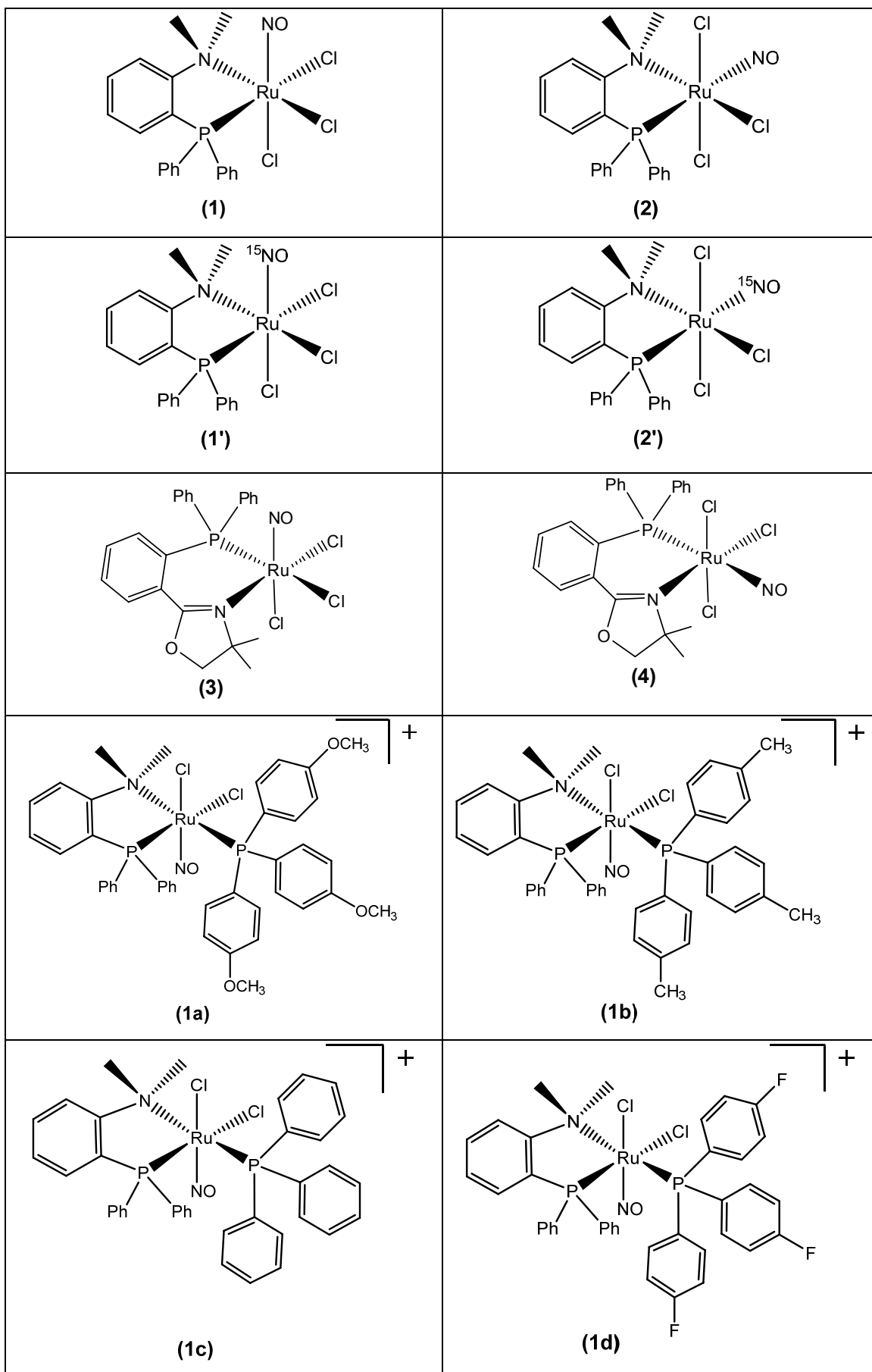
RESUMO

Nesse trabalho foram sintetizados complexos nitrosilos de rutênio contendo ligantes P/N doadores. O complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (1) foi sintetizado a partir da reação do ligante (P-N) ([*o*-(N,N-dimetilamina)fenil]difenilfosfina) com RuCl₃(NO).xH₂O e o seu isômero *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (2) foi obtido a partir da isomerização fotoquímica de (1). Do mesmo modo foram obtidos os complexos *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N')] (3) e *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N')] (4) (P-N'= 2-(2-difenilfosfina)fenil-4,4-dimetil-2-oxazolina).Esses complexos foram caracterizados por RMN de ¹H, ³¹P{¹H}, espectroscopia vibracional, UV-Vis e voltametria cíclica. As análises de espectroscopia vibracional para esses complexos apresentaram bandas intensas próximas a 1860 cm⁻¹ características do ligante NO⁺ coordenado. No espectro de RMN de ³¹P {¹H} para esses compostos foi observado apenas um simpleto referente ao ligante P/N coordenado. Na análise eletroquímica foram observados processos de redução atribuídos ao par Ru^{II}-NO⁺/Ru^{II}-NO⁰ e processos de oxidação do centro metálico (Ru^{II}/Ru^{III}) em potenciais altos, próximos a 2,0V. Mono-cristais foram obtidos para os complexos (1), (2), (4) e a estrutura obtida através da análise por difração de raios-X confirmou a disposição dos átomos ao redor do centro metálico proposta através dos dados de RMN de ¹H e ³¹P {¹H}. Cálculos DFT foram realizados para os complexos (1) e (2) para estimar a energia dos isômeros e para atribuição das transições observadas nos espectros eletrônicos. Observou-se que o orbital HOMO para ambos complexos é de caráter predominante do metal enquanto o LUMO está centralizado no ligante nitrosilo. O complexo (1) foi testado quanto a sua reatividade frente a ligantes monofosfínicos *para*-substituídos. Essas reações levaram a formação de quatro complexos catiônicos com fórmula geral [RuCl₂(NO)(P-N)(PR₃)]⁺ (R= *p*-MeO-Ph, *p*-tol, Ph, *p*-F-Ph. Os complexos obtidos foram analisados por espectroscopia vibracional, RMN ¹H, RMN ³¹P {¹H}, HMBC ¹H – ³¹P, voltametria cíclica e espectrometria de massas. O RMN de ³¹P {¹H} apresentou dois dupletos para cada composto, com valores de ²J_{P-P} de aproximadamente 18 Hz, valores característicos para fósforos em posição *cis*. Mono-cristais foram obtidos para os complexos catiônicos 1b, 1c, 1d que, através da análise por difratometria de raios-X, confirmaram a estrutura proposta com a entrada de uma monofosfina em posição *trans* ao nitrogênio do ligante P-N, conforme visto através das correlações no espectro de HMBC ³¹P - ¹H. A análise dos complexos por voltametria cíclica revelou a presença de um processo de redução monoelétrônico quasi-reversível atribuído ao par Ru^{II}-NO⁺ → Ru^{II}-NO⁰ para todos os complexos; o potencial observado é dependente da natureza do ligante PR₃. A análise por espectrometria de massas (ESI-MS) confirmou a formulação proposta para os complexos catiônicos sintetizados neste trabalho.

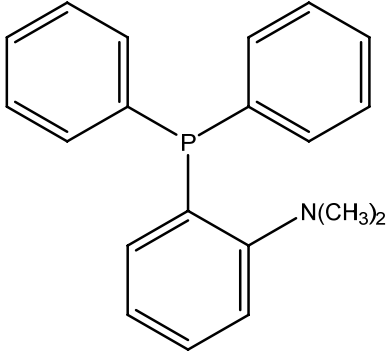
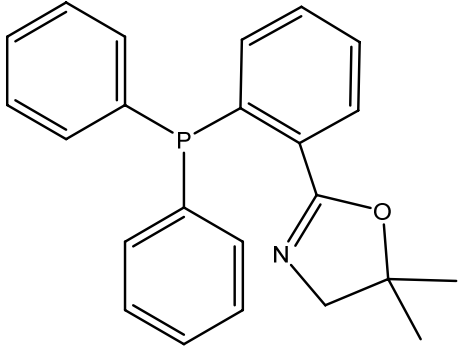
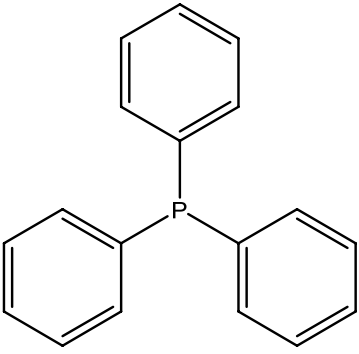
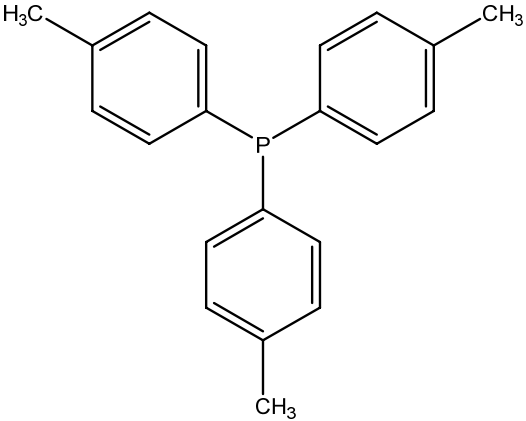
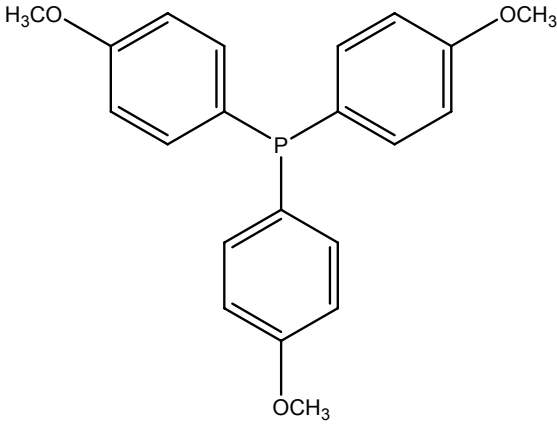
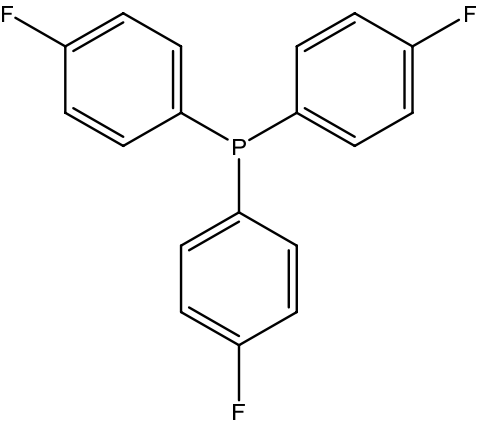
ABSTRACT

In this work ruthenium nitrosyl complexes containing P/N donor ligands were synthesized. The complex *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (1) was obtained from the reaction of P-N ligand (P-N = [*o*-(N, N-dimethylamino) phenyl] diphenylphosphine) with RuCl₃(NO).xH₂O and its isomer *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (2) was obtained by the photochemical isomerization of (1). In the same way, the complexes *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N')] (3) and *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N')] (4) (P-N' = 2 - (2-diphenylphosphine) phenyl-4,4-dimethyl-2-oxazoline) were obtained. These complexes were characterized by NMR (¹H, ³¹P{¹H}), vibrational spectroscopy, UV-Vis and cyclic voltammetry. Vibrational spectra revealed the presence of an intense band around to 1860 cm⁻¹ attributed to the stretching of the coordinated NO⁺. In ³¹P {¹H} NMR spectra was observed only one singlet assigned for the phosphorus atom of the coordinated P/N ligand. The electrochemical studies revealed the presence of only one irreversible monoelectronic reduction process assigned to the pair Ru^{II}-NO⁺/Ru^{II}-NO⁰ and a metal centred oxidation process (Ru^{II}/Ru^{III}) in potentials around to 2.0 V. Single-crystals of complexes (1), (2) and (3) were grown and the structures were solved by X-ray diffraction. The connectivities of the ligands around the ruthenium centre are the same with those found in solution by ¹H and ³¹P {¹H} NMR analysis. DFT calculations were carried out for complexes (1) and (2) to estimate the energy of the isomers and for assignment of transitions observed in electronic spectra. It was observed that the HOMO orbital for both complexes is centered on d-metal orbitals, while the LUMO is centered on the nitrosyl ligands. The complex (1) has been studied in reactions with *para* substituted phosphine ligands. These reactions yielded four new cationic complexes with general formula [RuCl₂(NO)(P-N)(PR₃)]⁺ [R = (*p*-MeO-Ph) (1a), (*p*-tol) (1b), (Ph) (1c), (*p*-Ph-F) (1d)]. The cationic complexes were analyzed by vibrational spectroscopy, ¹H NMR, ³¹P {¹H} NMR, HMBC ¹H-³¹P, cyclic voltammetry and mass spectrometry. The ³¹P {¹H} NMR spectrum revealed two doublet for each compound, with ²J_{P-P} around to 18 Hz, these coupling constants are in agreement with *cis* positioned phosphorus atoms. Single-crystals for 1b, 1c and 1d were grown and the structures were also solved by X-ray diffraction and this analysis confirms the structure proposed by HMBC ¹H-³¹P, in which one monophosphine is *trans* positioned to the P-N nitrogen. The cyclic voltammograms of the cationic complexes showed one quasi-reversible monoelectronic reduction process assigned to the pair Ru^{II}-NO⁺/Ru^{II}-NO⁰. The ESI-MS analysis confirmed the proposed formulation for the cationic complexes synthesized in this work.

LISTA DE COMPLEXOS E NUMERAÇÃO



LISTA DE LIGANTES E ABREVIATURAS

	
<p style="text-align: center;">P-N</p> <p style="text-align: center;">[o-(N,N-dimetilamina)fenil]difenilfosfina</p> <p style="text-align: center;">Massa molecular: 305,35 g.mol⁻¹</p>	<p style="text-align: center;">P-N'</p> <p style="text-align: center;">2-[2-(difenilfosfina)fenil]-4-4-dimetil-4,5dihidro-1,3oxazol</p> <p style="text-align: center;">Massa molecular: 359,40 g.mol⁻¹</p>
	
<p style="text-align: center;">PPh₃</p> <p style="text-align: center;">Trifenilfosfina</p> <p style="text-align: center;">Massa molecular: 262,28 g.mol⁻¹</p>	<p style="text-align: center;">P{p-tol}₃</p> <p style="text-align: center;">Tri-p-toluilfosfina</p> <p style="text-align: center;">Massa molecular: 304,37 g.mol⁻¹</p>
	
<p style="text-align: center;">P{p-CH₃O-Ph}₃</p> <p style="text-align: center;">Tris(4-metoxifenil)fosfina</p> <p style="text-align: center;">Massa molecular: 352,38 g.mol⁻¹</p>	<p style="text-align: center;">P{p-F-Ph}₃</p> <p style="text-align: center;">Tris-(4-fluorfenil)fosfina</p> <p style="text-align: center;">Massa molecular: 316,26 g.mol⁻¹</p>

LISTA DE ABREVIATURAS

Ar – Argônio

E_{1/2} – Potencial de meia onda.

E_{pa} – Potencial de pico anódico.

E_{pc} – Potencial de pico catódico.

Fc - Ferroceno

δ - Deslocamento químico em ppm.

DCM – Diclorometano

DFT –DensityFunctionalTheory (Teoria do Funcional de Densidade).

FTIR – Fourier TransformInfraredSpectroscopy (Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier).

HMBC –HeteronuclearMultiple Bond Correlation (Correlação Heteronuclear a Múltiplas Ligações).

HOMO – HighestOccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia).

HSQC –Heteronuclear Single Quantum Coherence (Coerência Heteronuclear de Quantum Simples).

KTE – Kinetictranseffect (Efeito *trans* cinético).

LUMO – LowestUnoccupied Molecular Orbital (Orbital Molecular Não-ocupado de Menor Energia).

ν - Número de onda (cm⁻¹).

MeOH– Metanol.

NAO –Natural atomic orbital(Orbital Natural Atômico)

NBO –Natural Bond Orbital (Orbital Natural de Ligação)

NPA – Natural PopulationAnalisys (Análise de População Natural)

P/X – Denominação genérica para um ligante potencialmente bidentado que contém um átomo de fósforo e um outro átomo doador denominado como X.

P/N – Denominação genérica para ligantes que contenham fósforo e nitrogênio como átomos doadores.

P-N* - Denominação para o ligante 2-piridildifenilfosfina.

P-N - Denominação para o ligante [o-(N,N-dimetilamina)fenil]difenilfosfina.

P-N' - Denominação para o ligante2-[2-(difenilfosfina)fenil]-4-4-dimetil-4,5-dihidro-1,3-oxazol.

PTBA –Perclorato de tetrabutyl amônio.

PCM – PolarizableContinuumModel.

RMN – Ressonância Magnética Nuclear.

RMN de ^1H –Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio.

RMN de ^{31}P { ^1H } – Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo desacoplado de hidrogênio.

RMN de ^{15}N { ^1H } - Ressonância Magnética Nuclear de Nitrogênio desacoplado de hidrogênio.

STE –Structural *transeffect* (efeito *trans* estrutural).

TDDFT – Time DependentDensityFunctionalTheory (Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo).

TMS – tetrametilsilano.

$^x\text{J}_{\text{Y-Z}}$ – Constante de Acoplamento a x ligações entre os átomos y e z.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Óxido Nítrico: Aspectos Gerais e Características como Ligante

Em 1980 foi descoberta a grande importância do óxido nítrico como regulador fisiológico devido ao seu papel fundamental em sistemas nervosos, cardiovasculares e imunológicos. Desde então, esta molécula tem sido alvo de muitos estudos na química biológica, principalmente em compostos de coordenação. [1]

O óxido nítrico, NO, é um gás incolor moderadamente insolúvel em água (saturação ocorre em aproximadamente 1,9 mmol/L a 25°C), sendo muito mais solúvel em solventes apolares, tais como hexano (0,13 mol/L a 25°C). Dentre os óxidos de nitrogênio, o NO, radical diatômico, é considerado o membro mais simples, apresentando um comprimento de ligação médio de 1,15 Å. A ordem de ligação para esta molécula neutra é de 2,5 conforme pode ser observado através do diagrama de orbital molecular representado na Figura 1. Entretanto, ao remover um elétron do orbital antiligante do NO obtém-se o NO⁺ com distância de ligação de 1,06 Å e ordem de ligação igual a 3. A adição de um elétron à molécula de NO gera um aumento na distância de ligação para 1,26 Å devido ao aumento da população nos orbitais π* e a ordem de ligação para o NO⁻ é igual a 2. [2]

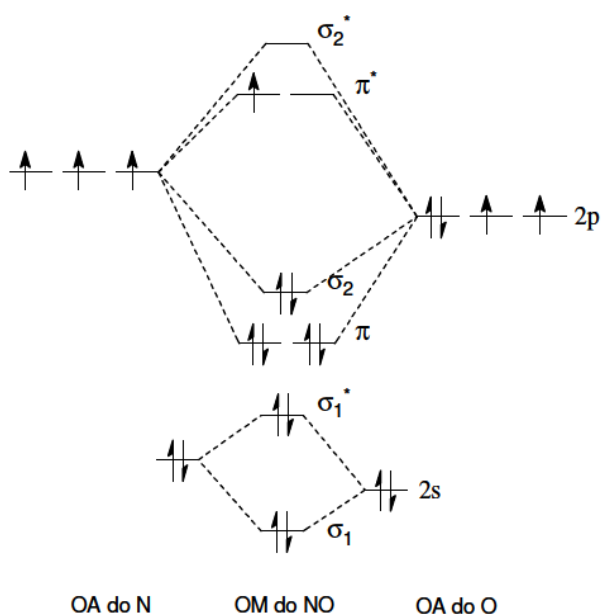


Figura 1 - Representação do diagrama de orbitais moleculares para molécula de NO. [1]

Em laboratório, o NO pode ser sintetizado de várias maneiras, entretanto, uma das vias mais utilizadas consiste na acidificação do nitrito de sódio. Outra alternativa para obtenção deste gás é a reação de oxirredução entre cobre metálico e ácido nítrico 33%.

Já em larga escala, o NO é sintetizado através da oxidação da amônia na presença de um metal que atue como catalisador. [3]

Quando se trata dessa molécula como ligante, a mesma pode se ligar a um centro metálico através do átomo de N gerando o ligante nitrosilo (M-NO) ou através do átomo de oxigênio dando origem ao ligante isonitrosilo (M-ON). Na maioria dos casos, a ligação do NO envolve o ataque do nitrogênio ao centro metálico e o ângulo M-N-O pode ser linear ou angular. Alguns complexos metaestáveis gerados fotoquimicamente apresentam no estado sólido a baixa temperatura o ligante coordenado na forma η^2 -NO com a ligação N-O perpendicular ao eixo metal-ligante (Figura 2). Deste modo, o grupamento nitrosilo pode se ligar a mais de um centro metálico, tanto pelo átomo de nitrogênio bem como pelo átomo de N e O concomitantemente.[4]

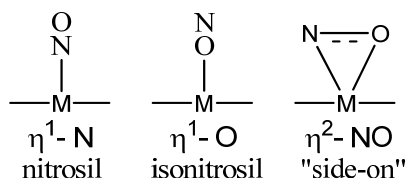


Figura 2- Representação dos modos de coordenação do NO. [5]

Nos complexos metálicos, o NO pode existir em três diferentes formas: NO^+ (cátion nitrosônio), NO^0 e NO^- (ânion nitróxido), a representação das ligações M-N-O e as diferenças no ângulo de ligação para estes três estados de oxidação do NO quando coordenado estão representados na Figura 3. [6]

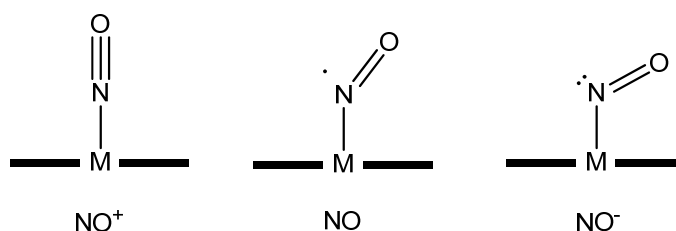


Figura 3 - Representação dos ângulos M-N-O para os três possíveis estados de oxidação do ligante. [7]

Uma das principais características do ligante nitrosilo é a sua habilidade de se ligar ao centro metálico através de duas interações: a doação de densidade eletrônica do NO para o metal através de um orbital σ e a retroligação do metal para os orbitais π^* vazios do NO, conforme representado na Figura 4.

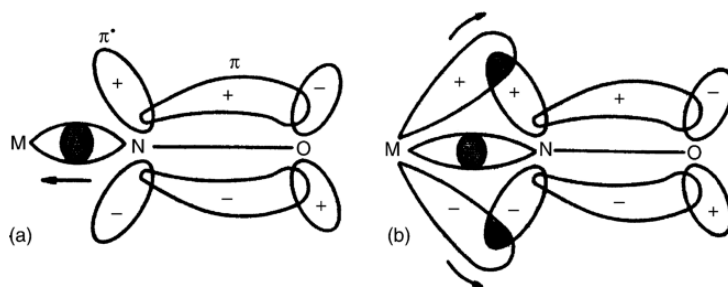


Figura 4- Representação das interações metal-ligante: (a) doação σ , (b) retrodoação π . [7]

Em nitrosilos complexos, a frequência de estiramento da ligação N-O pode ser observada através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O valor de ν_{NO} para o ligante não coordenado é de 1870 cm^{-1} e, quando coordenado, esses valores podem variar em decorrência do aumento ou diminuição das interações eletrônicas σ doadoras e π receptoras do NO. A Figura 5 representa as interações entre o metal e o NO^+ na presença de um ligante fosfínico rico (a) e pobre (b) em densidade eletrônica. Nota-se que no primeiro caso a presença de um ligante fosfínico que doa mais elétrons para o metal favorece a retrodoação para o NO^+ , coordenado. Deste modo, há um aumento no número de elétrons nos orbitais π antiligantes do NO e a ordem da ligação diminui, dando origem a uma banda de estiramento da ligação N-O em uma região de menor energia. De modo contrário, um ligante fosfínico que retira mais densidade eletrônica do metal enfraquece a retrodoação $M \rightarrow NO^+$ e fortalece a ligação N-O dando origem a uma banda ν_{NO} em uma região de maior energia.

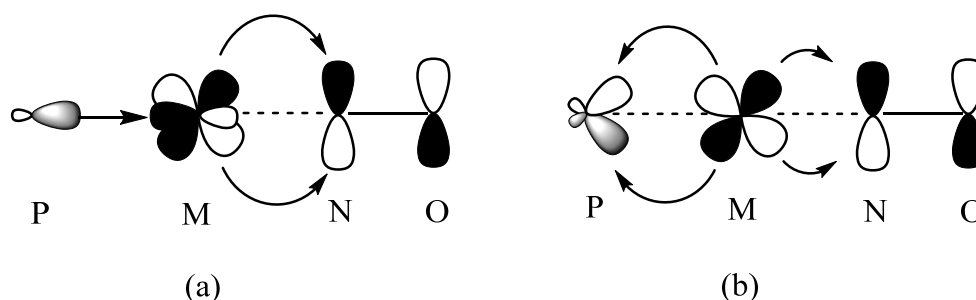


Figura 5 – Representação das interações entre o centro metálico e o ligante nitrosilo na presença de um ligante fosfínico rico (a) e pobre (b) em densidade eletrônica.

Além do efeito proveniente da natureza do ligante expectador (citada acima), fatores como configuração eletrônica do centro metálico, carga total, estrutura do complexo e modo de coordenação do ligante nitrosilo (NO^+ , NO^0 , NO^-) também influenciam a posição do ν_{NO} . Um exemplo bem claro dessa variação foi observado para os complexos de fórmula geral $[Ru(tpm)(pap)(NO)]^n$ (tpm = tris(1-pirazolil)metano e pap = 2-fenilazopiridina) onde $n=3^+$ para o complexo com o ligante na forma de NO^+ e $n=2^+$ para o complexo com NO^0 coordenado. O autor relata o valor do estiramento da ligação

N-O em 1962 cm^{-1} para o composto com $n= 3^+$ e em 1638 cm^{-1} para o composto $n= 2^+$. Esta diferença de 324 cm^{-1} no valor de ν_{NO} se deve à mudança da geometria praticamente linear ($175,6^\circ$ - hibridização sp) para a ligação Ru-N-O no complexo $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{pap})(\text{NO})]^{3+}$ para uma geometria angular (138° - hibridização sp^2) para o complexo $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{pap})(\text{NO})]^{2+}$. [8]

Outra técnica muito utilizada para identificar a geometria da ligação M-N-O é a ressonância magnética nuclear de ^{15}N , uma vez que existe um grande deslocamento no sinal para regiões mais protegidas quando se trata do ligante linear em comparação com o ligante angular. Esta blindagem ocorre devido ao maior caráter s na ligação N-O tripla. Como o núcleo de ^{14}N é quadrupolar ($I=1$) e gera sinais alargados, para este tipo de análise as amostras devem ser enriquecidas com ^{15}N ($I = \frac{1}{2}$). Os valores típicos de deslocamento químico de ^{15}N observados para complexos nitrosilos metálicos estão relatados na Figura 6.[7]

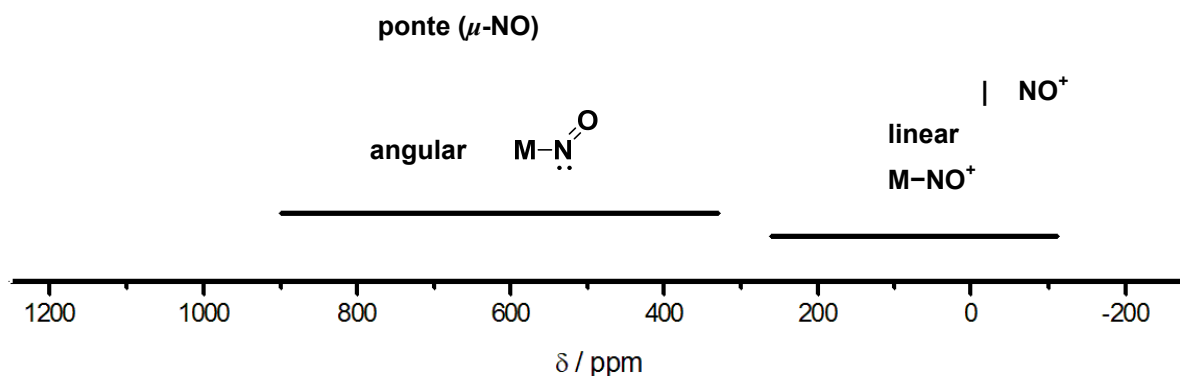


Figura 6 - Deslocamento químico de ^{15}N para complexos nitrosilos metálicos. Adaptação da ref. [6]

A Tabela 1 relata valores de deslocamento químico de ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ para complexos de rutênio contendo o ligante NO coordenado tanto na forma linear quanto na forma angular, comprovando as faixas de deslocamento demonstradas na Figura 6.

Tabela 1 - Valores de deslocamento químico no RMN de ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ para complexos nitrosilos com a ligação Ru-N-O linear e angular.

Complexo	δ de ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ (ppm)* [9]
$[\text{Ru}(^{15}\text{NO}^+)(\text{NH}_3)_5]^3$	257
$[\text{RuCl}_5(^{15}\text{NO}^+)]^{2-}$	228
$[\text{Ru}(\text{hedta})(^{15}\text{NO}^+)]$	250
$[\text{Ru}(\text{hedta})(^{15}\text{NO}^-)]^{2-}$	609

*Utilizando como referência a formamida [^{15}N] e como padrão interno o $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$.

1.2. Complexos Rutênio Nitrosilo

A molécula de NO tende a reagir rapidamente com alguns metais de transição, através da deslocalização do elétron desemparelhado para os orbitais d vazios do metal. Nesse sentido, complexos nitrosilos de rutênio são muito explorados e dentre os compostos conhecidos muitos deles apresentam, além do ligante nitrosilo, aminas, iminas e fosfinas.[10-15] Observa-se que esses compostos apresentam uma ligação Ru-NO forte, caracterizadas formalmente pelo par $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+$ e os ligantes estão dispostos ao redor do centro metálico em uma geometria octaédrica. O diagrama de orbitais moleculares generalizado para um complexo metalonitrosilo(Figura 7) demonstra uma grande estabilização do campo cristalino para essa classe de complexos, devido à grande força de campo ligante do NO^+ , que apresenta orbitais π^* de simetria adequada para interagir com os orbitais d_{xz} e d_{yz} do metal (considerando a ligação M-N-O definida no eixo z). [1, 7]

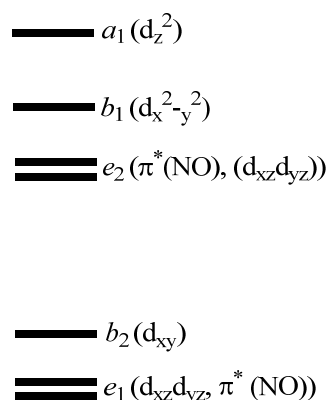


Figura 7 - Representação simplificada do diagrama de orbitais moleculares para complexos nitrosilos metálicos hexacoordenados com M-N-O = 180°. [1, 7]

As propriedades termodinâmicas e cinéticas dessa classe de complexos podem ser melhor compreendidas a partir do conceito de efeito *trans* estrutural (*structuraltrans-effect* - STE) gerado pelo ligante nitrosilo. O conceito de efeito *trans* estrutural envolve parâmetros termodinâmicos e pode ser evidenciado pela alteração na força (encurtamento ou alongamento) da ligação M-L, sendo que L é o ligante em posição *trans* ao ligante avaliado (neste caso, NO⁺). De outro modo, o efeito *trans* cinético (*kinetictrans-effect* - KTE) refere-se ao efeito na labilidade do ligante em posição *trans* ao ligante avaliado, este segundo efeito não será discutido neste trabalho. [16]

Uma análise da distância de ligação para complexos nitrosilos octaédricos revela o efeito *trans* estrutural do ligante nitrosilo frente à presença de diferentes ligantes em posição *trans*: para doadores σ o efeito é desprezível (a); moderado quando na presença de um ligante receptor π (b) e inverso (o comprimento da ligação em *trans* é encurtado) frente a ligantes doadores π (c), conforme representado na Figura 8.

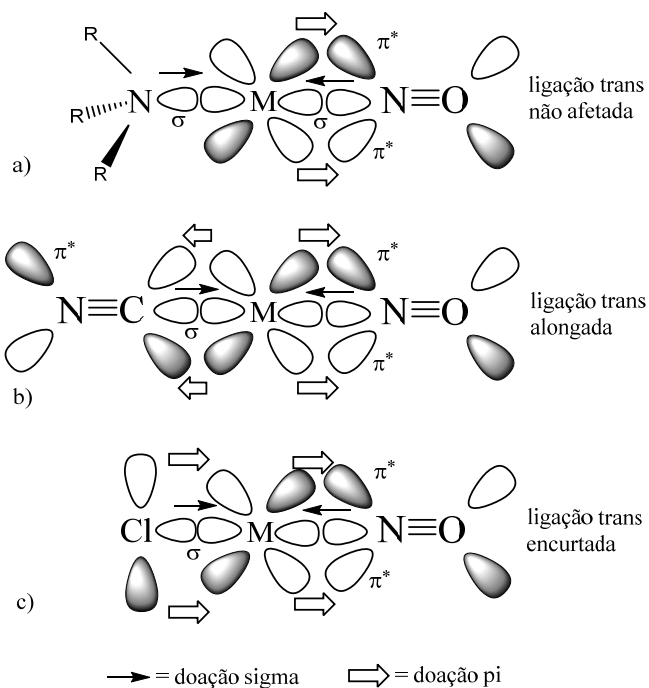


Figura 8- Representação simplificada dos orbitais da ligação L-M-NO com diferentes tipos de ligantes L: (a) doador σ , (b) doador σ e receptor π e (c) doador σ e π . [16]

Uma breve comparação entre a distância de ligação Ru-L quando L está em posição *trans* ao NO e em posição *trans* a outros ligantes, como aminas e fosfinas, por exemplo, torna ainda mais evidente o efeito *trans* estrutural gerado pelo ligante nitrosilo (Tabela 2).

Tabela 2 - Distâncias de ligação Ru–L para diferentes complexos de rutênio.

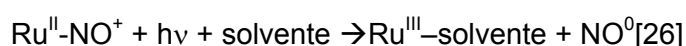
Complexo	Distância de ligação Ru-L (Å)	L	Referência
<i>trans</i> -[Ru(S ₄) ₂ (NH ₃)(NO)]PPh ₄ (a)	2,145	NH ₃ (*)	[17]
[Ru(NH ₃) ₆]I ₂ (b)	2,145	NH ₃	[16]
<i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppf)] (c)	2,347	Cl (*)	[15]
<i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(dppf)] (c)	2,453	Cl (***)	[15]
<i>trans</i> -[Ru(NO)(NH ₃) ₄ (P{OEt} ₃) ₃] ³⁺ (d)	2,420	P(OEt) ₃ (*)	[18]
<i>trans</i> -[Ru(P{OEt} ₃) ₄ Cl ₂] (e)	2,329	P(OEt) ₃	[18]

* Ligante em posição *trans* ao NO. **Ligante em posição *trans* ao NH₃. ***Ligante em posição *trans* ao P.

Ao comparar a distância Ru-N nos complexos (a) e (b) observa-se que não há variação nas distâncias de ligação Ru-N quando o ligante NH₃ está em posição *trans* a outro NH₃ se comparado à distância Ru-N quando este mesmo ligante encontra-se em posição *trans* ao ligante nitrosil, comprovando o efeito *trans* estrutural desprezível do NO⁺ quando este está em posição *trans* a ligantes π inocentes. O efeito *trans* estrutural inverso do NO⁺ pode ser observado a partir da diferença nas distâncias de ligação Ru-Cl no composto (c) que é de 2,347 Å quando o cloreto está *trans* ao NO⁺ e 2,453 Å quando este mesmo ligante está em posição *trans* ao P, esta diferença se dá devido ao encurtamento da ligação Ru-Cl quando o NO⁺ está em posição *trans* a ligantes doadores π. Já o efeito de enfraquecimento da ligação Ru-L quando o ligante nitrosilo está *trans* a ligantes receptores π torna-se evidente quando se observa a diferença na distância de ligação Ru-P para os complexos (d) e (e), há um aumento de aproximadamente 0,09 Å na distância de ligação Ru-P quando o fósforo está *trans* ao ligante nitrosilo se comparado ao mesmo ligante em posição *trans* a outro átomo de fósforo.

A grande estabilidade de complexos nitrosilo de rutênio aliada às propriedades biológicas do ligante nitrosilo e a baixa toxicidade do rutênio quando comparado com metais como a platina, por exemplo, impulsionou as pesquisas envolvendo a aplicação desses compostos como metalodrogas.[19, 20] Estudos recentes revelam a aplicação de complexos nitrosilo de rutênio como agentes liberadores de óxido nítrico no organismo.[21-25]

A liberação fotoquímica de NO pode ocorrer em diferentes comprimentos de onda, que podem variar de acordo com o tipo de ligante presente no complexo e as respectivas bandas de absorção no UV-Vis. Nesse sentido, a liberação de NO envolve, na maioria dos casos, a formação de um “solvente complexo” gerado a partir da oxidação do centro metálico aliada à liberação do NO⁰ de acordo com a seguinte equação geral:



Os complexos capazes de liberar óxido nítrico em comprimentos de onda que compreendem a janela terapêutica (de 400 a 800 nm) apresentam grande potencial para atuar como metalodrogas, especialmente no controle da pressão sanguínea. [27-29]

1.3. Ligantes Fosfínicos e seus Complexos

Complexos fosfínicos de metais de transição têm despertado bastante interesse nos últimos trinta anos e uma das principais vantagens inerentes à utilização desses ligantes está associada à sua capacidade de estabilizar altos e baixos estados de oxidação do centro metálico. Esta característica se deve à alta força de campo ligante das fosfinas, que podem formar ligações tanto σ quanto π com o centro metálico, proporcionando uma maior estabilização da ligação.

A variação dos substituintes ligados ao átomo de fósforo com grupos doadores ou retiradores de densidade eletrônica torna as fosfinas interessantes para os estudos dos efeitos na labilidade da ligação M-L em complexos do tipo P-M-L (P *trans* a L). Outro aspecto interessante da versatilidade das fosfinas refere-se ao impedimento estérico decorrente da variação no volume dos substituintes R em ligantes do tipo P(OR)₃ ou PR₃ que geram uma variação no ângulo R-P-R. Tolman introduziu o chamado ângulo de cone de Tolman (Figura 9), que serve como parâmetro para a avaliação do volume de um ligante fosfínico quando coordenado a um centro metálico. A partir do aumento desse ângulo é possível, por exemplo, aumentar as distâncias M-P e M-L, reduzir o caráter doador dos pares de elétrons isolados do fósforo e favorecer a coordenação e formação de isômeros onde o impedimento estérico seja menor. [30]

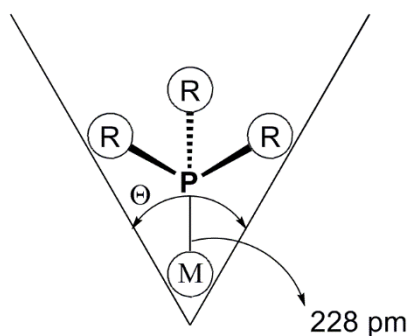


Figura 9– Representação do ângulo de cone de Tolman para PR₃. [30]

Os ligantes fosfínicos têm sido amplamente explorados na química de coordenação, especialmente em complexos de rutênio. Nesse sentido, a utilização de ligantes contendo átomos doadores diferentes se tornou uma estratégia interessante. A presença de átomos doadores duros e moles no mesmo ligante pode conferir propriedades diferenciadas em relação aos análogos contendo o mesmo átomo doador.

Este fato pode ser evidenciado pela química do ligante *o*-(*N,N*-dimetilamina)fenil]difenilfosfina (P-N). A reatividade dos seus complexos é diferenciada quando comparada com complexos similares, mas contendo somente átomos de fósforo como doadores. Por exemplo, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-N})(\text{PR}_3)]$ não dissocia o ligante PR_3 , [31] por outro lado, o complexo similar $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{PR}_3)]$, [32] quando em solução, libera o ligante PR_3 levando à formação de uma espécie binuclear. A aplicação de ligantes híbridos do tipo P/X em complexos rutênio-nitrosilos, até o momento, permanece pouco explorada. Além dos trabalhos desenvolvidos pelo nosso grupo envolvendo ligante P-N [11, 33], consta na literatura apenas mais um estudo envolvendo ligante P-X em complexos nitrosilos, nesse caso, o ligante híbrido utilizado foi o P-O na forma de ligante ceto fosfínico ($\text{PPh}_2\text{PCH}_2\text{-C}(\text{t-Bu})=\text{O}$) e como enolato fosfínico ($\text{PPh}_2\text{PCH}=\text{C}(\text{t-Bu})\text{O}$). Foram isolados compostos com esses ligantes coordenados na forma mono e bidentada, conforme representado na Figura 10. [34]

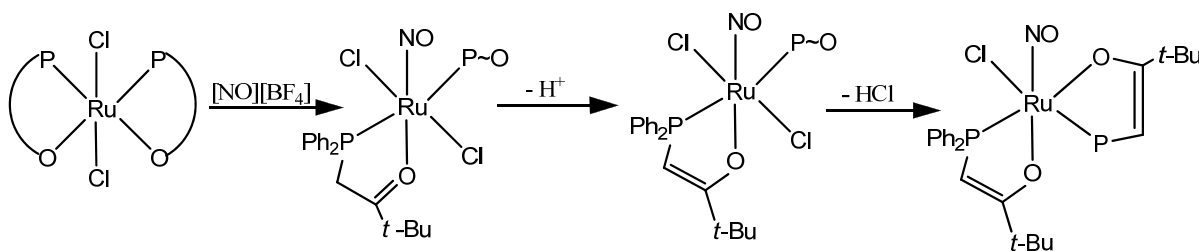


Figura 10 - Esquema da síntese de um complexo nitrosilo contendo um ligante P-O.

Uma das ferramentas mais utilizadas na elucidação estrutural de complexos fosfínicos é a ressonância magnética nuclear de ^{31}P . O núcleo de fósforo com número de spin $I = 1/2$ é encontrado com 100% de abundância natural e, apesar de apresentar uma receptividade de apenas 7% em comparação com a do hidrogênio, o uso de aparelhos pulsados em conjunto com o desacoplamento total dos hidrogênios permite sua observação na maioria dos compostos, fornecendo dados importantes sobre a estrutura dos mesmos.

A análise dos deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento podem dar informações importantes sobre a estrutura dos complexos de interesse. Mudanças no ambiente químico dos átomos de fósforo podem causar alterações nos espectros obtidos. Estas dependem de efeitos estéricos, efeitos eletrônicos e em alguns casos um ou outro pode ser dominante. As variáveis mais importantes para o deslocamento químico no RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ são eletronegatividade dos átomos ligados ao fósforo, os ângulos de cone, a natureza do átomo em posição *trans* ao fósforo e o tamanho do anel quelato formado pelo ligante fosfínico [35]. Estas variáveis determinam o deslocamento químico e as constantes de acoplamento dos átomos de

fósforo presentes no complexo. Outra vantagem que a técnica fornece é a correlação heteronuclear ^1H - ^{31}P obtida através dos experimentos de HMBC ^1H - ^{31}P , *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*, que fornece os acoplamentos dos núcleos de hidrogênio com os de fósforo à longa distância, e HSQC ^1H - ^{31}P , *Heteronuclear Single Quantum Coherence*, que fornece informações de correlação direta (a uma ligação). [36]

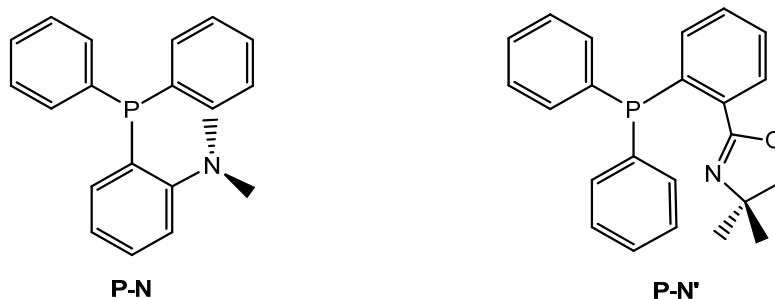
2. JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

O presente trabalho tem como principal motivação o estudo de novos complexos nitrosilos de rutênio contendo ligantes P/X (neste caso, mais especificamente, ligantes P/N doadores) tendo em vista que esta classe de compostos foi reportada na literatura pela primeira vez em um trabalho desenvolvido pelo nosso grupo [11] e desde então permanece muito pouco explorada, tendo sido encontrado apenas um artigo envolvendo esta temática até o momento[34]. Deste modo, acredita-se que os dados obtidos pelo nosso grupo (neste projeto) têm muito a contribuir para química de complexos nitrosilos de rutênio em geral e, de modo específico, para a química de complexos nitrosilos contendo ligantes hemilábeis, do tipo P/X, visto que o volume de resultados descritos envolve um estudo aprofundado das propriedades eletrônicas e estruturais desses compostos, com a apresentação de dados experimentais e comparações com resultados teóricos obtidos através de cálculos DFT.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos Gerais

Este projeto tem como objetivo a síntese e caracterização de complexos nitrosilos de rutênio contendo ligantes P/N doadores (Figura 11).



[o-(N,N-dimetilamina)fenil]difenilfosfina 2-[2-(difenilfosfina)fenil]-4,4-dimetil-4,5dihidro-1,3oxazol

Figura 11 - Representação dos ligantes P/N doadores: P-N e P-N'.

A denominação P/N, no presente trabalho, refere-se a qualquer ligante que apresente um átomo de fósforo e um de nitrogênio atuando como doadores de elétrons para o metal, enquanto a denominação P-N e P-N' referem-se exclusivamente aos ligantes representados acima.

3.2. Objetivos Específicos

Sintetizar e caracterizar complexos neutros do tipo *fac/mer*-[RuCl₃(NO)(P/N)]a partir da reação do precursor RuCl₃(NO).xH₂O com ligantes P/N doadores denominados de P-N e P-N' (Figura 11).

Estudar a reatividade dos complexos *fac/mer*-[RuCl₃(NO)(P-N)] frente à substituição de um ligante Cl⁻ por um ligante L neutro (L = PPh₃, P{*p*-tol}₃, P{*p*-F-Ph}₃, P{*p*-CH₃O-Ph}₃, visando a obtenção de complexos catiônicos com fórmula geral [RuCl₂(NO)(P-N)(L)]⁺.

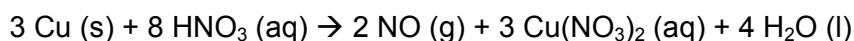
Uma vez atingido este objetivo, espera-se aliar as propriedades do ligante NO⁺ ao efeito da substituição dos ligantes L. Além disso, pretende-se realizar cálculos teóricos envolvendo o método da teoria do funcional de densidade (DFT) para o entendimento das energias das espécies, participação dos orbitais do centro metálico e dos ligantes nos orbitais moleculares, bem como atribuição dos processos eletroquímicos e espectros eletrônicos.

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1. Materiais

Todas as sínteses dos complexos foram realizadas em atmosfera de argônio, de procedência White Martins, tratado por uma coluna de Sílica, Cloreto de Cálcio e Óxido de Manganês II. Os solventes de grau analítico foram adequadamente secos e destilados de acordo com a literatura [36]. O $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi fornecido pela Johnson Matthey Ltda e as fosfinas PPh_3 , $\text{P}\{p\text{-tol}\}_3$, $\text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3$ e $\text{P}\{p\text{-CH}_3\text{O-Ph}\}_3$ bem como o $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ da Sigma-Aldrich foram utilizadas sem tratamento prévio. Os ligantes P/N doadores foram sintetizados de acordo com procedimentos publicados na literatura.[37, 38]

O óxido nítrico foi gerado pela reação de oxidação-redução entre cobre metálico e HNO_3 33% conforme a equação descrita abaixo:



O cobre metálico e a solução de ácido nítrico foram colocados em um frasco de Kipp. e o NO gasoso gerado durante a reação foi borbulhado em uma solução saturada de NaOH, seco através da passagem por uma coluna contendo CaCl_2 anidro e borbulhado em uma solução contendo o $[\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ conforme representado na Figura 12.

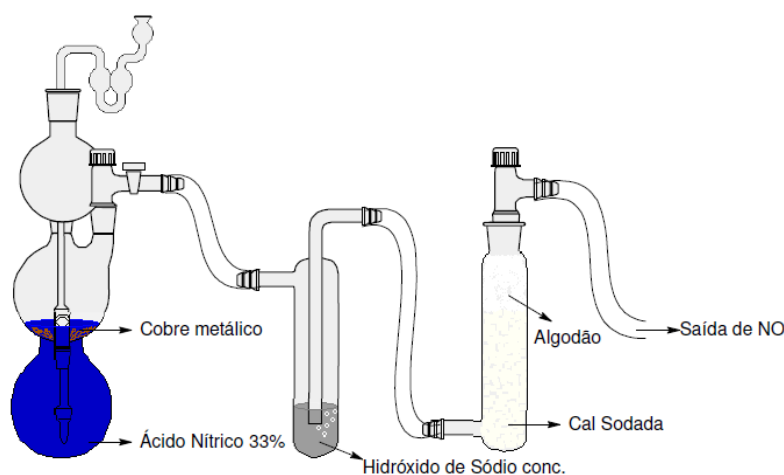


Figura 12 - Representação do sistema utilizado para obtenção de NO(g) .

O $^{15}\text{NO(g)}$ foi obtido a partir do gotejamento de $\text{HCl } 0,1\text{mol.L}^{-1}$ em um balão contendo $\text{Na}^{15}\text{NO}_2(\text{s})$ conforme representado na Figura 13 .[39]

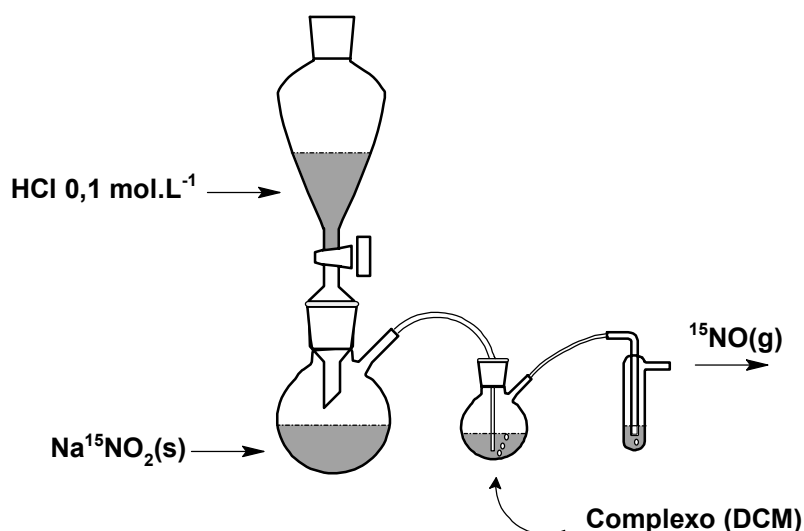
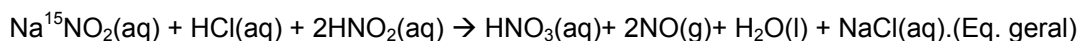
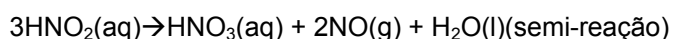
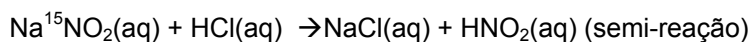


Figura 13 - Representação do sistema utilizado para obtenção do $^{15}\text{NO}(\text{g})$.

As equações abaixo representam as reações que ocorrem para formação do $^{15}\text{NO}(\text{g})$ a partir do $\text{Na}^{15}\text{NO}_2(\text{aq})$ e HCl ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$):



4.2. Análise Instrumental

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro FTIR Bomen-Michelson 102 na região entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ utilizando amostras sólidas prensadas em pastilhas de KBr ou em solução de diclorometano utilizando janelas de CaF_2 . Os espectros de RMN ($^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$, $^{15}\text{N} \{^1\text{H}\}$, ^1H e HMBC $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$) foram adquiridos a temperatura ambiente em espectrômetros da Bruker modelo AVANCE (a frequência de precessão do núcleo será discriminada em cada espectro de acordo com o campo magnético do equipamento utilizado para cada análise). O espectro de RMN de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ foi obtido em CH_2Cl_2 utilizando capilar contendo D_2O , enquanto os espectros de RMN de $^{15}\text{N} \{^1\text{H}\}$, ^1H e HMBC $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ foram obtidos em CDCl_3 ou em CD_2Cl_2 , de acordo com a solubilidade de cada complexo. Os deslocamentos químicos de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$, $^{15}\text{N} \{^1\text{H}\}$, ^1H foram dados em ppm em relação ao H_3PO_4 (85%, capilar), CH_3NO_2 (puro, capilar) e TMS (referência interna), respectivamente. Os experimentos de voltametria cíclica foram feitos utilizando um potenciostato PARC 273 (Princeton Applied Research) a temperatura ambiente em solução de CH_2Cl_2 ou CH_3CN contendo $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ (PTBA) (FlukaPurum) $0,1 \text{ M}$. Foi utilizado como eletrodo de referência Ag/AgCl e como eletrodo de trabalho e contra eletrodo utilizou-se a Pt. O espectro

eletrônico foi obtido utilizando um espectrofotômetro Hewlett-Packard em solução de CH_2Cl_2 utilizando cubetas de quartzo com 1,0 cm (amostras mais diluídas) ou 0,5 cm (amostras mais concentradas) de caminho óptico, com concentrações variando de 10^{-6} a 10^{-2} mol.L⁻¹. A análise elementar foi realizada em um equipamento Fisons CHNS-O, EA 1108. Os dados coletados na difração de raios X utilizando o programa COLLECT foram obtidos em um difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD utilizando radiação de grafite monocromático Mo-K α (0,71073 Å). As estruturas foram resolvidas pelo método direto utilizando o programa SHELXS-97. Os espectros de massas foram obtidos em um equipamento Esquire 3000 plus – Bruker Daltonics, ionização ESI⁺ (*electro spray*, modo positivo), utilizando MeOH como solvente. Os espectros de EPR foram obtidos em um espectrômetro Bruker EMX a -196 °C, operando em banda X, equipado com cavidade ressonante retangular TE₁₀₂.

4.3. Cálculos DFT

Os cálculos foram realizados utilizando o programa Gaussian 03. Os métodos DFT e TDDFT foram usados com o funcional B3LYP. Nos cálculos foi utilizado o modelo de solvente PCM, com diclorometano (DCM) como solvente. As estruturas moleculares foram descritas pelo programa MOLDEN e os orbitais moleculares foram desenhados utilizando o programa GopenMol.

5. COMPLEXOS PRECURSORES

5.1. Síntese dos Complexos Precursores

A Figura 14 representa a síntese dos isômeros *face mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)]*:

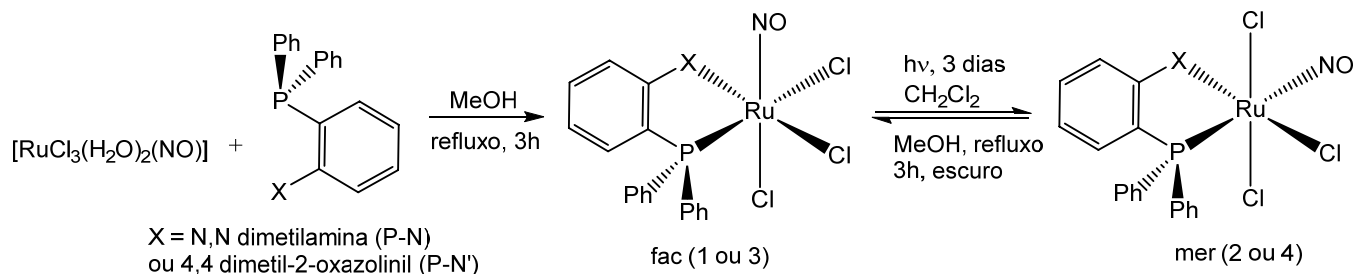


Figura 14 - Representação esquemática da síntese dos precursores. (* A designação *fac* e *mer* refere-se à posição relativa dos cloretos e a designação *trans* refere-se à posição do NO⁺ em relação ao átomo de fósforo).

5.1.1. *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] – (1)

Obteve-se o precursor partindo de 0,200 g de RuCl₃(NO).xH₂O (0,731mmol) e 0,246 g do ligante P-N (0,806 mmol, excesso de 10%). A reação foi feita em metanol (10 mL), sob refluxo a 78°C, em atmosfera de argônio e agitação magnética. Foi observada a formação de um sólido laranja após 3 horas de reação. O sólido obtido foi filtrado em funil de placa porosa e seco à vácuo. O rendimento da reação foi de 94% (0,372g). Análise Elementar para C₂₀H₂₀N₂OPCl₃Ru.1/2H₂O: (calculado) C 42,40%; H 3,48%, N 5,16%. Encontrados por análise de CHN: C 42,84%, H: 3,95%; N 5,00%.

5.1.2 *mer, trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)] – (2) (isomerização fotoquímica)

O isômero *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)] foi obtido a partir de 0,100 g (0,184 mmol) do complexo (1) em DCM na presença de luz ambiente durante 3 dias. A solução de coloração verde obtida foi reduzida até um volume de aproximadamente 1mL e a partir da adição de éter etílico obteve-se um sólido verde. O rendimento da reação foi de 98% (0,098g). Análise Elementar para C₂₀H₂₀N₂OPCl₃Ru: (calculado) C 43,0%; H 3,85; N 5,10%. Encontrados por análise de CHN: C 42,84%, H 3,95%, N 5,00%.

5.1.3 *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N')] – (3)

O complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N')] foi obtido a partir da reação de 0,118g (0,550 mmol) de [RuCl₃(NO)(H₂O)₂] com 0,217 g (0,605 mmol, excesso de 10%) do ligante P-N' em metanol sob refluxo a 78°C, em atmosfera de argônio e agitação magnética. Após 3 horas de reação, o sólido laranja obtido foi filtrado em funil de placa porosa e seco à vácuo. O rendimento obtido foi de 90% (0,295 g).

5.1.4 *mer, trans*-[RuCl₃(NO)(P-N')] – (4)

O complexo *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N')] foi obtido a partir de 0,100 g (0,184 mmol) do complexo (3) em DCM na presença de luz durante 3 dias. A solução de coloração verde resultante foi reduzida até um volume de aproximadamente 1 mL e após a adição de éter etílico o sólido verde foi isolado. O rendimento foi de 98% (0,098 g).

Todos os complexos precursores foram lavados com metanol e éter etílico para remoção do excesso de ligante.

5.2. Testes de Reversibilidade (isomerização térmica).

Uma solução metanólica do complexo *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (2)(0,050 g, 0,183 mmol) foi colocada sob refluxo sob atmosfera de argônio durante 4 horas. A solução resultante foi filtrada e um sólido laranja referente ao isômero *fac*(1) foi isolado. O mesmo comportamento reversível foi observado para o complexo *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N')] (4) que, nessas mesmas condições, levou à formação de um sólido laranja correspondente ao isômero *facial* (3).

5.3 Testes de reatividade dos complexos precursores (1) e (2) em atmosfera de $^{15}\text{NO}(\text{g})$.

Um mecanismo aceitável para isomerização fotoquímica de complexos nitrosilo de rutênio envolve a dissociação de NO^0 que ocorre através da transferência de carga $\text{Ru}^0 \rightarrow \text{NO}^+$. Para auxiliar o entendimento do provável mecanismo, foram realizadas reações dos precursores sob atmosfera de $^{15}\text{NO}(\text{g})$.

A Figura 15 representa as reações dos complexos (1) e (2) em atmosfera de $^{15}\text{NO}(\text{g})$

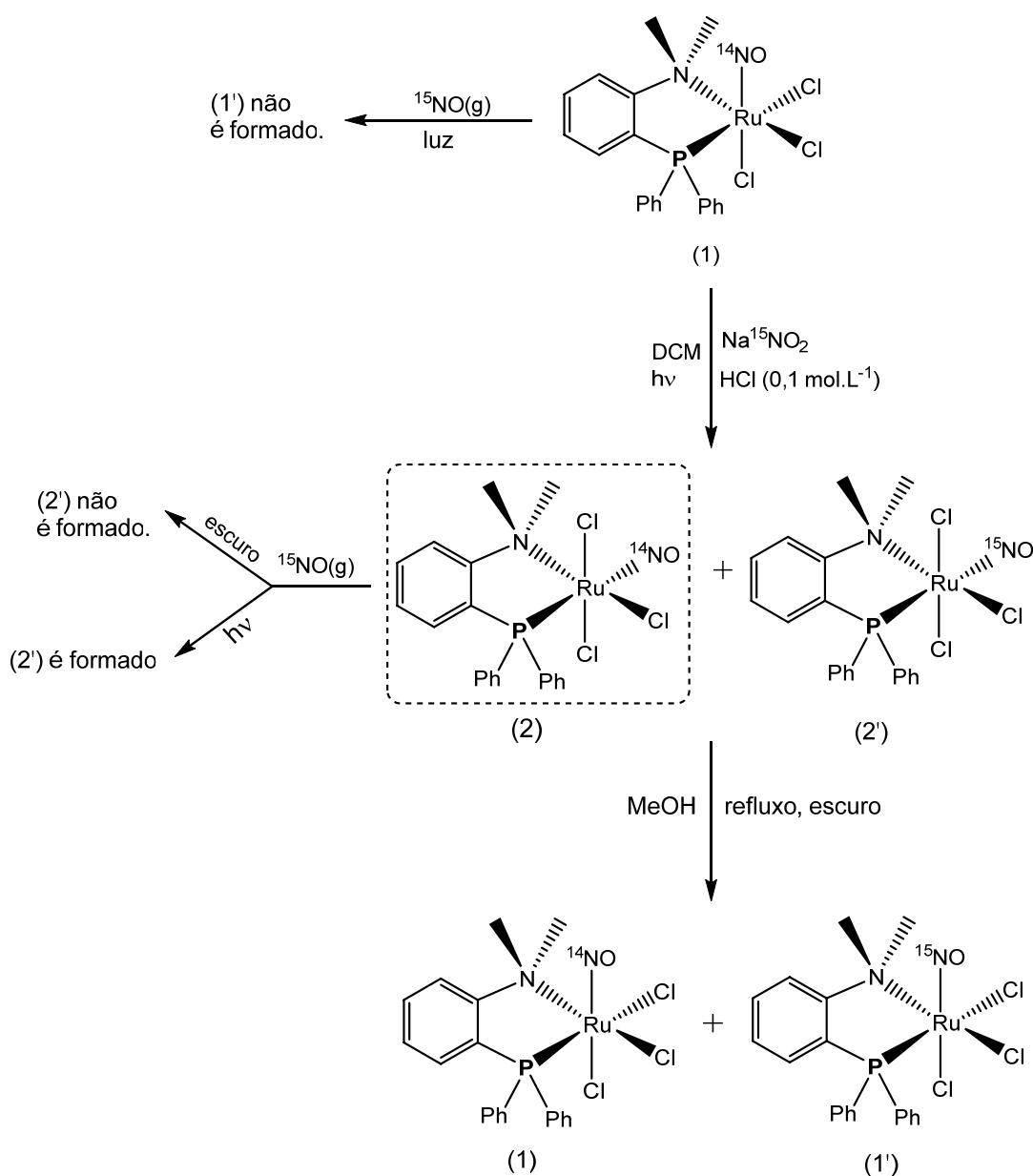


Figura 15 – Representação dos produtos formados a partir da reação dos complexos (1) e (2) em atmosfera de $^{15}\text{NO}(\text{g})$.

5.3.1. *mer,trans*-[RuCl₃(¹⁵NO)(P-N)] – (2')

O procedimento para obtenção do complexo *mer,trans*-[RuCl₃(¹⁵NO)(P-N)] foi o mesmo utilizado para a obtenção do complexo (2), com a diferença de que a reação foi realizada em atmosfera de ¹⁵NO. O sólido obtido, neste caso, consiste em uma mistura (B) entre o complexo *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (2) e o *mer,trans*-[RuCl₃(¹⁵NO)(P-N)] (2').

5.3.2. *fac*-[RuCl₃(¹⁵NO)(P-N)] – (1')

A mistura contendo os complexos *mer,trans*-[RuCl₃(¹⁵NO)(P-N)] e *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)] foi colocada em metanol sob refluxo no escuro durante 4 horas. Após esse período a solução foi filtrada e o sólido obtido corresponde a uma mistura (A) entre os complexos *fac*-[RuCl₃(¹⁵NO)(P-N)] (1') e *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (1).

5.4. Resultados e Discussão

5.4.1. RMN ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e RMN de ^{15}N $\{^1\text{H}\}$

Os espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para os precursores *facmer,trans*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ apresentaram apenas um simpleto em 35,0 e 29,0 ppm respectivamente, referente ao fósforo do ligante P-N presente em ambas estruturas (Figura 11). No caso do precursor *mer*, a presença de um ligante nitrosilo em posição *trans* ao fósforo gera uma maior disputa por densidade eletrônica e o fósforo adquire um caráter próximo ao de um ligante livre e, por conseqüência, o deslocamento químico aparece em uma região onde o núcleo está mais blindado. Além disso, as análises de NBO (Tabela 9) revelam um maior caráter s na hibridização do fósforo do ligante P-N para o complexo (2), o que também está de acordo com a maior blindagem desse núcleo. Para os complexos (3) e (4) o mesmo perfil é observado, um simpleto em 29,3 ppm para o isômero *fac* e outro em 20,6 ppm para o isômero *mer,trans*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$. Todos os sinais são mais desblindados do que o observado para o ligante livre: $\delta^{31}\text{P}$ $\{^1\text{H}\} = -14,0$ ppm para o P-N e -5,5 ppm para o P-N', indicando a coordenação desses ligantes.

No espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ para a mistura obtida a partir da reação de fotoisomerização em atmosfera de $^{15}\text{NO}(\text{g})$ foram observados dois sinais com o mesmo deslocamento químico, um simpleto e um duplete em 29,3 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 75,4$ Hz). O simpleto corresponde ao complexo *mer,trans*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ (2) e o duplete corresponde ao complexo *mer,trans*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$ (2'). O valor de $^2J_{\text{P-P}}$ de 75,4 Hz está de acordo com a presença do fósforo *trans* ao ^{15}N . [13, 40] No espectro de ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ para essa mistura foi observado apenas um duplete em -15,6 ppm ($^2J_{\text{N-P}} = 75,4$ Hz). A amostra contendo esses dois complexos foi submetida à isomerização térmica e o RMN de ^{31}P do produto revelou a presença de um simpleto e um duplete em 35,6 ppm ($^2J_{\text{P-P}} = 4,0$ Hz). O simpleto corresponde ao complexo *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ enquanto o duplete corresponde ao complexo *fac*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$. No espectro de RMN de ^{15}N contendo os isômeros faciais com ^{14}N e ^{15}N foi observado apenas um duplete em -39,5 ppm com $^2J_{\text{N-P}}$ de 4,0 Hz (Figura 16).

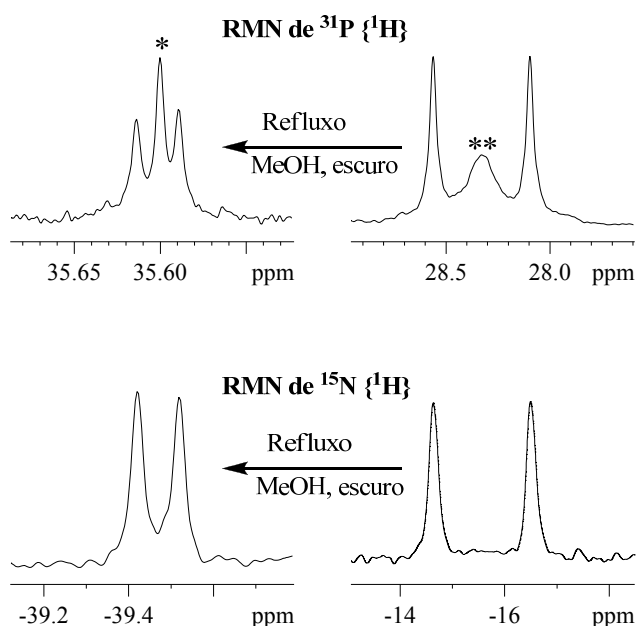


Figura 16- Espectros de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ para as misturas contendo *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ e *fac*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$ (A) e *mer,trans*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ e *mer,trans*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$ (B) (vide esquema 2). * sinal referente ao complexo (1) e ** sinal referente ao complexo (2).

O deslocamento químico de ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ para o complexo *fac*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$ aparece em regiões onde o núcleo está mais blindado, isto é um indicativo da maior linearidade da ligação Ru-N-O (Figura 6) para esse complexo se comparado com o seu isômero *meridional*, o que está de acordo com o observado experimentalmente através das análises de difração de raios X (Tabela 5). Além disso, os deslocamentos químicos para os dois complexos são característicos de compostos contendo a unidade $\text{Ru}^{\text{II}} - ^{15}\text{NO}^+$.

5.4.2. Considerações sobre o possível mecanismo de isomerização *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})] \rightarrow \text{mer,trans-}[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$.

Um mecanismo aceitável para isomerização fotoquímica de complexos nitrosilo de rutênio envolve a dissociação de NO^0 que ocorre através da transferência de carga $\text{Ru} \rightarrow \text{NO}^+$. Para auxiliar o entendimento do provável mecanismo, foram realizadas reações dos precursores sob atmosfera de ^{15}NO . Apesar da ocorrência de troca do ^{14}NO por ^{15}NO durante a isomerização indicar um possível mecanismo dissociativo, a reação do complexo 2 com ^{15}NO em luz branca também leva à formação do complexo *mer,trans*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$ (2') e a reação do complexo 2 sob atmosfera de ^{15}NO não ocorre no escuro. Deste modo, torna-se difícil assumir que o mecanismo seja dissociativo, uma vez que a reação pode ocorrer por outro mecanismo, como por exemplo, via estados

metaestáveis do ligante nitrosilo[5, 41, 42]e somente depois da formação do complexo(2) ocorrer a troca de ^{14}NO por ^{15}NO . É importante mencionar que a reação do complexo (1) sob atmosfera de ^{15}NO na presença de luz não leva à troca de ^{14}NO por ^{15}NO , visto que foram feitas análises de RMN de ^{31}P antes da reação se completar e foram observados apenas sinais referentes ao complexo (1), (2) e (2'). Além disso, não foram observadas espécies paramagnéticas como NO^0 e Ru^{III} por exemplo, nos espectros de EPR durante a reação de isomerização ou no sólido verde isolado (2). Essas observações estão de acordo com o alto rendimento para a conversão do complexo (1) para o (2).

A isomerização foi feita utilizando DCM não desaerado e também em solução saturada de O_2 (com o intuito de tentar “capturar” o possível NO liberado formando NO_2 e impedir a coordenação do NO novamente ao centro metálico) entretanto a isomerização ocorreu do mesmo modo e nenhum subproduto sem NO foi detectado. A isomerização também ocorre na presença de MeOH (DCM:MeOH 2:1) que poderia favorecer a substituição do NO devido a seu caráter mais coordenante se comparado ao DCM, mas nenhuma espécie sem NO foi observada. Todas essas evidências experimentais permitem que o mecanismo dissociativo envolvendo a saída do NO^0 seja descartado.

Foi observado que a reação de isomerização ocorre mais rapidamente quando uma solução do complexo (1) em DCM é irradiada utilizando uma lâmpada de UV (350nm/200W) e, mais uma vez, nenhuma espécie sem NO é observada.

5.4.3. RMN de ^1H

O espectro de RMN de ^1H para o precursor *fac*- $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})$ apresentou sinais na região de 7,48 a 7,94 ppm (14H) referente aos hidrogênios dos anéis aromáticos do ligante P-N e dois simpletos em 3,76 (3H) e 3,15 (3H) ppm referente aos hidrogênios das duas metilas do grupamento amino deste mesmo ligante. Todos os sinais aparecem em regiões mais desblindadas do que os sinais observados para o ligante livre, o que sugere a coordenação do P/N na forma bidentada. Para o complexo *mer,trans*- $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})$ os sinais dos hidrogênios aromáticos aparecem entre 7,30 a 7,76 ppm (14H), porém apenas um simpleto em 3,25 ppm (6H) é observado para os hidrogênios das metilas do grupamento amino, isto ocorre devido a existência de um plano de simetria nesta molécula. No espectro da Figura 17 é possível observar a não equivalência entre as metilas do grupamento amino para os isômero *fac* se comparado com o isômero *mer,trans*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ (Figura 18).

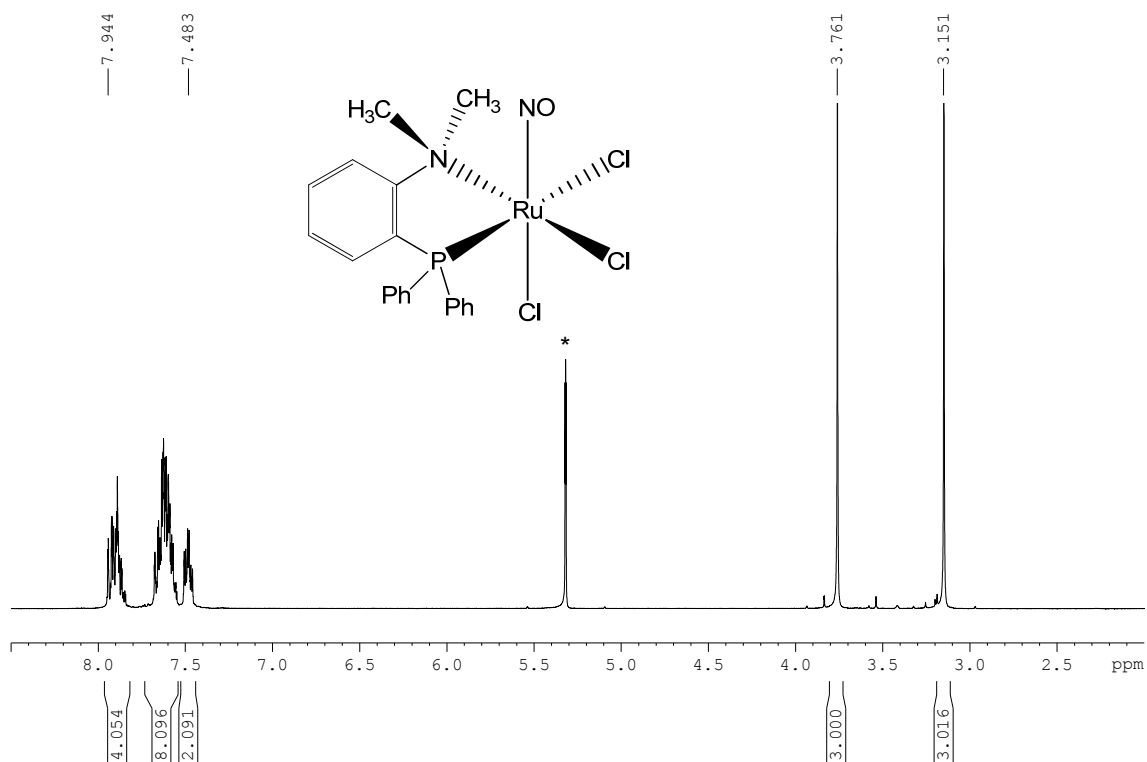


Figura 17 - Espectro de RMN de ¹H (200 MHz) em CD₂Cl₂ para o complexo (1). (* CDHCl₂)

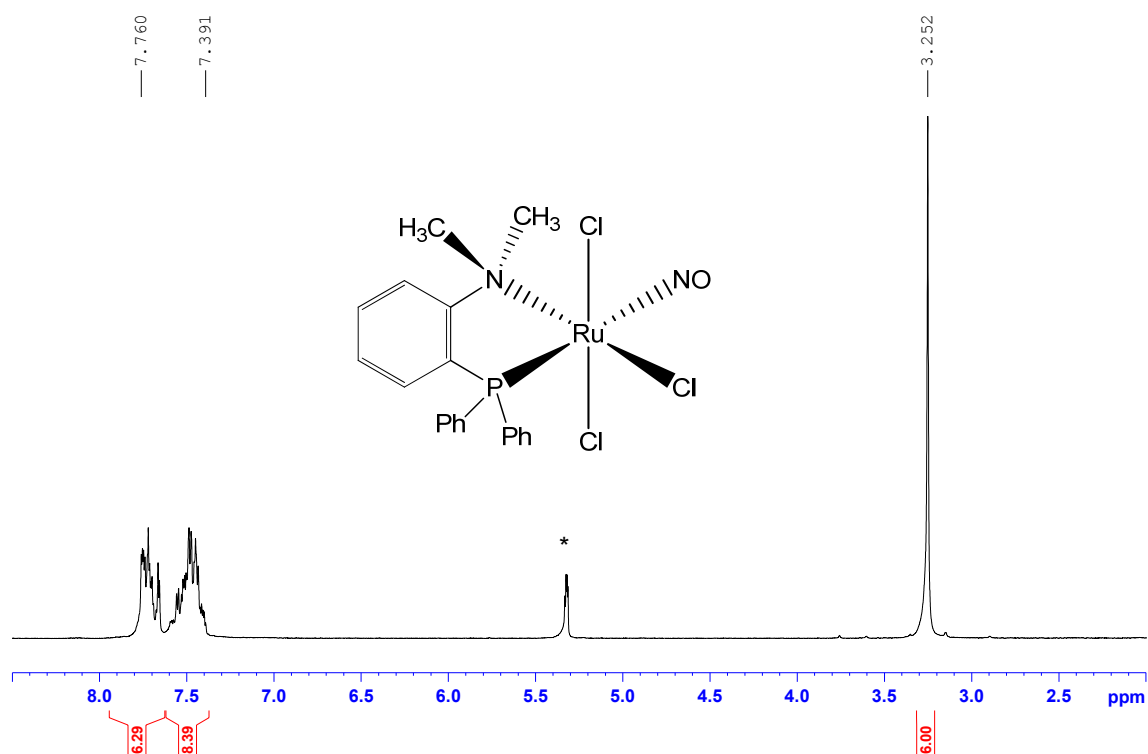


Figura 18 - Espectro de RMN de ¹H (200 MHz) em CD₂Cl₂ para o complexo (2). (* CDHCl₂)

No espectro de RMN de ¹H para o complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N')] foram observados sinais na região de 6,88 a 8,27 ppm (m,14H) referente aos hidrogênios dos

anéis aromáticos do ligante P-N', dois dupletos em 3,98 ppm (1H) e 4,49 ppm (1H) referente aos hidrogênios carbinólicos do grupamento oxazolinico e dois simples em 1,59 ppm (3H) e 1,88 ppm (3H) referente às duas metilas da oxazolina. Para o isômero *mer,trans* desse mesmo complexo foram observados sinais referente aos hidrogênios aromáticos na mesma região entre 6,84 a 8,23 ppm (14H). Entretanto, foram observados apenas um simpleto em 4,28 ppm (2H) para os hidrogênios carbinólicos e um simpleto em 1,37 ppm (6H) referente aos hidrogênios das duas metilas do anel oxazolinico, essa equivalência entre os átomos de hidrogênio ocorre devido à existência de um plano de simetria na molécula. Os espectros de ^1H para os complexos (3) e (4) são apresentados nas Figuras 19 e 20.

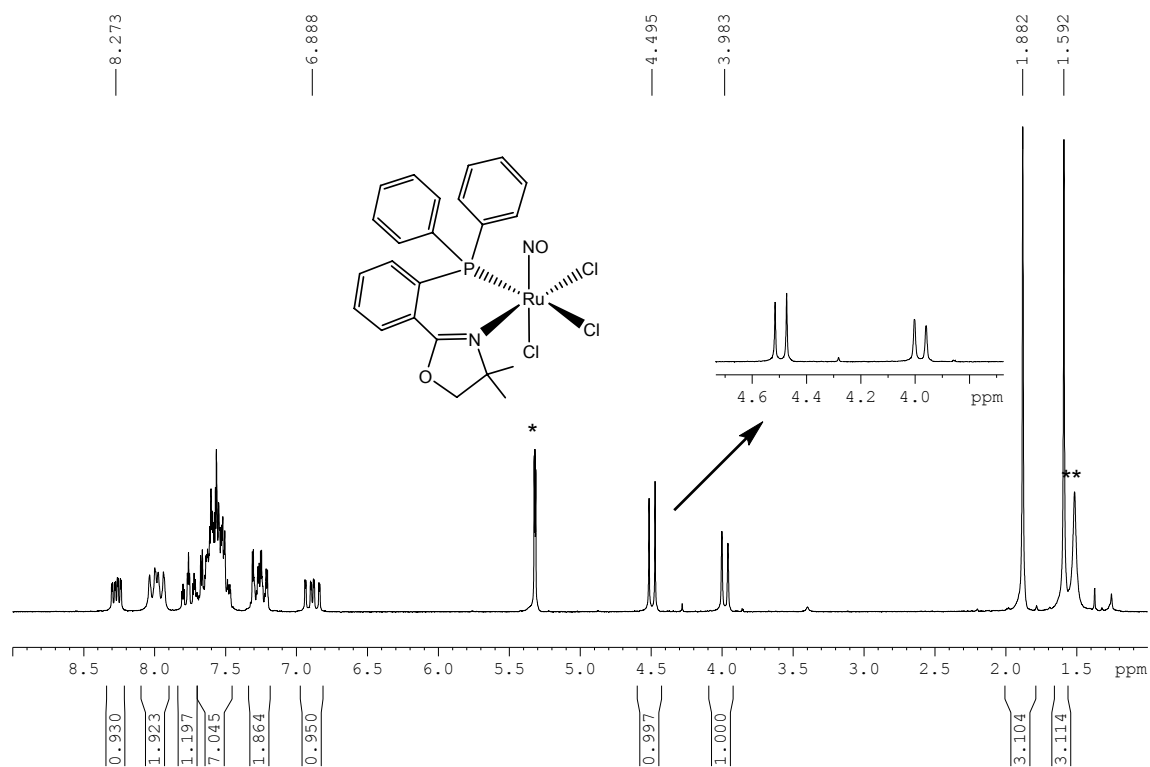


Figura 19 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) em CD_2Cl_2 para o complexo (3) com expansão da região entre 3,9 e 4,6 ppm. (* CDHCl_2 e ** H_2O)

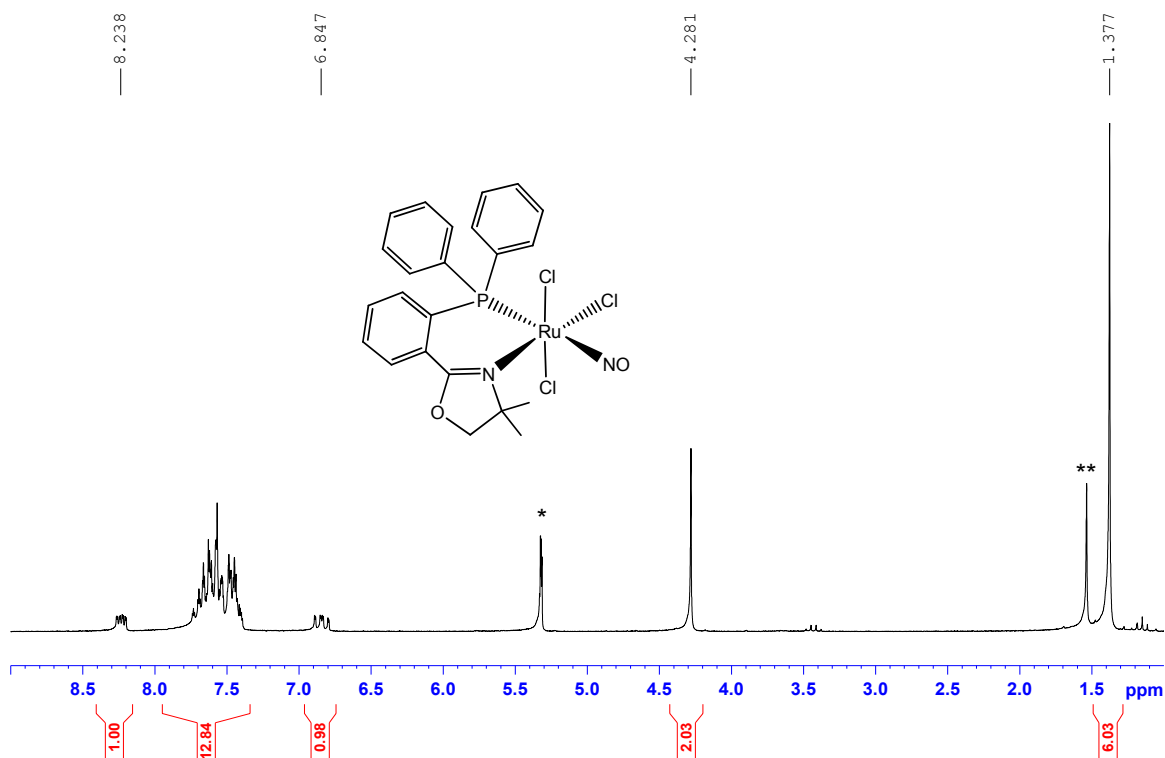


Figura 20 – Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) em CD_2Cl_2 para o complexo (4). (* CDHCl_2 e ** H_2O)

5.4.4. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais dos complexos precursores apresentaram uma banda intensa referente ao ligante NO^+ coordenado. Alguns efeitos de interações a curta distância, presentes no estado sólido e que podem influenciar os valores do estiramento do NO, foram minimizados a partir de medidas em solução para os complexos 1-4. Os valores observados para todos os complexos estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de ν_{NO} para os complexos precursores.

Complexo	Pastilha KBr	Solução(DCM)	Calculado
	$\nu_{\text{NO}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{NO}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{NO}} (\text{cm}^{-1})$
<i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$	1866	1872	1929
<i>mer,trans</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$	1842	1860	1934
<i>fac</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N}')]]$	1872	1871	-
<i>mer,trans</i> $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N}')]]$	1860	1865	-
<i>Fac</i> - $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$	1828	-	-
<i>mer, trans</i> - $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$	1807	-	-

Os valores de ν_{NO} para os complexos precursores estão dentro da faixa observada para outros complexos nitrosilos e são característicos para espécies $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+$. [8, 10, 12-14, 27, 43-46] Os valores de ν_{NO} (1929 cm^{-1} para o complexo (1) e 1934 cm^{-1} para o complexo (2)) calculados pelo método do solvente PCM/ CH_2Cl_2 estão de acordo com o esperado, uma vez que a presença de um ligante receptor π em posição *trans* ao NO^+ deveria deslocar o ν_{NO} para regiões de maior energia, ao contrário do observado experimentalmente. Além disso, os valores de ν_{NO} calculados também estão de acordo com os valores de distância de ligação Ru-N e N-O (Tabela 5). Os valores de ν_{NO} para os complexos *fac*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$ e *mer,trans*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$ aparecem em regiões de menor energia, deslocados em 38 e 34 cm^{-1} , respectivamente, se comparados com os análogos contendo ^{14}NO . Os valores de $\nu^{14}\text{NO}/\nu^{15}\text{NO}$ são 1,021 e 1,019 para (1') e (2'), respectivamente; estes valores estão muito próximos dos valores teóricos calculados a partir da lei de Hooke (1,018). [47]

5.4.5. Difração de raios X para os complexos (1), (2) e (4)

A partir da evaporação lenta de uma solução do complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] em diclorometano, no escuro, foi possível obter pequenos monocristais de coloração laranja que foram analisados por difração de raios X. Do mesmo modo, foram obtidos cristais de coloração verde para o complexo *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)]. Os dados do cristal e do refinamento estrutural para ambos isômeros estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 – Dados dos cristais e parâmetros de refinamento estrutural dos precursores (1) e (2).

	<i>fac</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-N)] (1)	<i>mer,trans</i> -[RuCl ₃ (NO)(P-N)] (2)
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ OPCl ₃ Ru	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ OPCl ₃ Ru
Massa molecular	542,77	542,77
Cor	Laranja	Verde
Sistema cristalino	Ortorrômico	Ortorrômico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensões da Cella Unitária	a = 9,3629(1) Å b = 14,6378(2) Å c = 15,3757(3) Å	a = 8,7986 (1) Å b = 15,2385(3) c = 16,2248(2) Å
Volume da Célula (Å³)	2107,27(6)	2175,38(6)
Cella unitária, Z	4	4
Dimensões do cristal (mm³)	0,315 x 0,309 x 0,296	0,47 x 0,23 x 0,15
Densidade calculada	1,711 mg/m ³	1,657 mg/m ³
Temperatura	150(2) K	293(2) K
Coeficiente de absorção	1,214 mm ⁻¹	1,176 mm ⁻¹
F (000)	1088	1088
Comprimento de onda	0,71073 Å	0,71073 Å
Limites de θ para col, de dados	3,43 a 27,5°	3,42 a 27,48°
Razão de h, k l	-12 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19	-11 ≤ h ≤ 11, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 18
Coleta de até θ=27,5°	99,7 %	99,4 %
Reflexões independentes	4828 [R(int) = 0,0258]	4942 [R(int) = 0,0230]
R1; wR2 [I > 2σ(I)]	R1 = 0,0231, wR2 = 0,0565	R1 = 0,0316, wR2 = 0,0818
R1; wR2 (total)	R1 = 0,0238, wR2 = 0,0569	R1 = 0,0321, wR2 = 0,0821
Residual Max, e mín,	0,589 e -0,659 Å ⁻³	2,044 e -0,445 Å ⁻³

As estruturas obtidas a partir da difração de raios X nos dão informações não somente sobre a conectividade entre os átomos, mas também a posição espacial de cada um deles, conforme é possível observar na Figura 21.

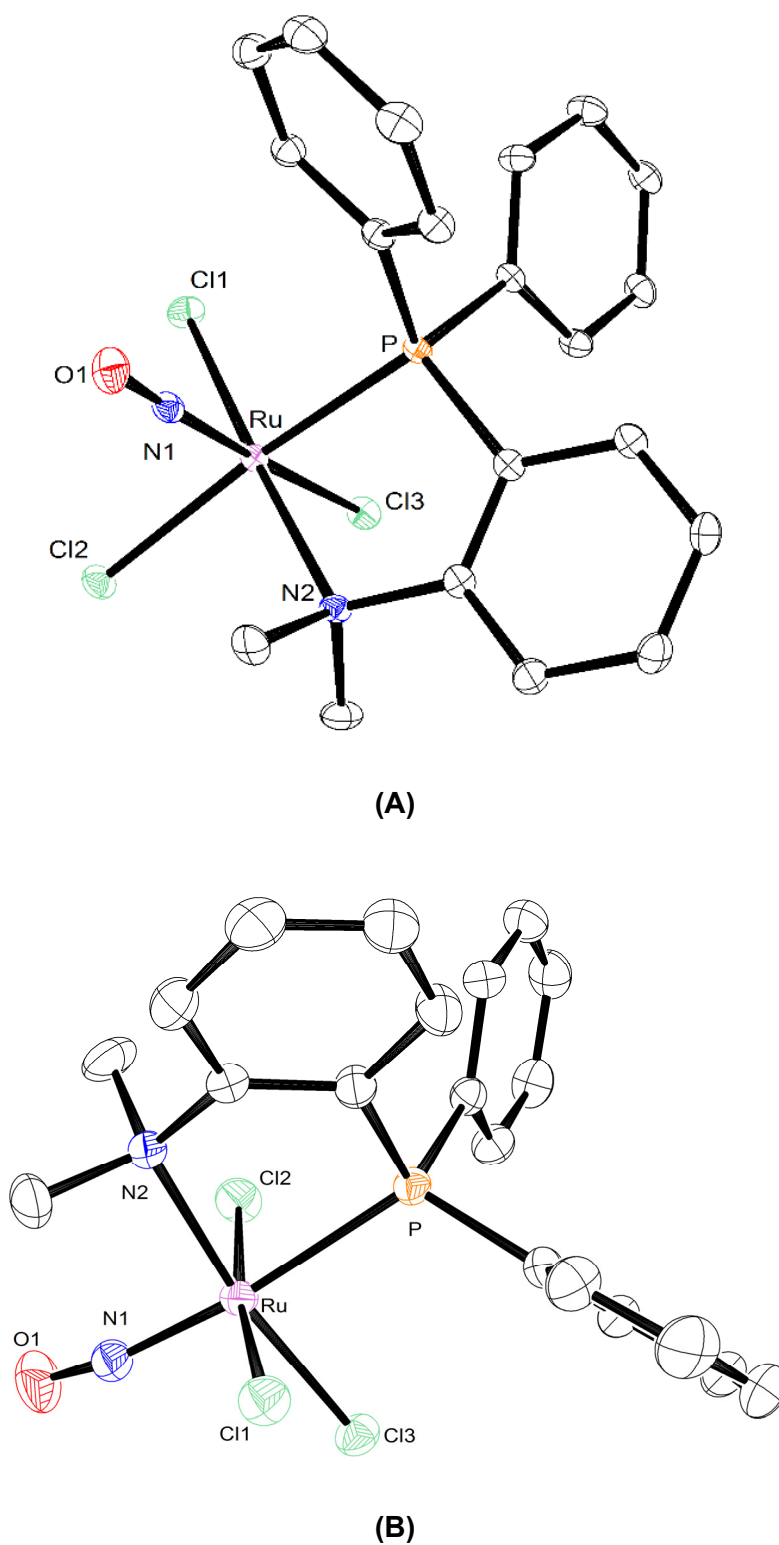


Figura 21 - Representação ORTEP do precursor *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (A) e *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (B), mostrando a posição dos átomos e os elipsóides com 30% de probabilidade.

As estruturas de raios X confirmam a presença do ligante nitrosilo em posição *trans* ao cloreto para o isômero *facial* e *trans* ao fósforo para o isômero *meridional*. Na Tabela 5 são relatados os valores calculados e experimentais para os ângulos e distâncias de ligação nos dois isômeros.

Tabela 5 - Valores de distância e ângulo de ligação para os complexos (1) e (2).

	(1)		(2)	
	Calculado	Exp.	Calculado	Exp.
Distância de ligação (Å)				
Ru-N(1)	1,752	1,750(2)	1,766	1,770(3)
Ru-N(2)	2,333	2,2155(18)	2,348	2,222(3)
Ru-P	2,374	2,3241(6)	2,476	2,4038(9)
Ru-Cl(3)	2,364	2,3390(6)	2,374	2,3681(9)
Ru-Cl(1)	2,399	2,3759(6)	2,431	2,3536(8)
Ru-Cl(2)	2,460	2,4153(6)	2,425	2,3710(9)
O-N(1)	1,154	1,135(3)	1,151	1,148(4)
Ângulo de ligação (°)				
N(1)-Ru-P	95,50	89,96(6)	177,93	171,45(10)
N(2)-Ru-P	82,99	84,71(5)	78,86	81,67(8)
N(1)-Ru-Cl(3)	176,67	177,64(7)	94,76	93,63(10)
P-Ru-Cl(3)	86,12	87,99(2)	86,70	89,09(3)
N(1)-Ru-Cl(1)	88,08	92,24(7)	93,35	102,79(10)
P-Ru-Cl(1)	92,45	94,56(2)	85,13	85,35(3)
Cl(3)-Ru-Cl(1)	88,95	86,75(2)	91,85	89,07(3)
N(1)-Ru-Cl(2)	87,86	90,84(7)	90,23	84,05(10)
P-Ru-Cl(2)	173,13	174,78(2)	91,25	87,89(3)
Cl(3)-Ru-Cl(2)	90,84	91,31(2)	89,18	89,13(4)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	93,66	90,56(2)	176,17	173,03(4)
O-N(1)-Ru	174,37	178,3(2)	178,94	163,7(3)

Os valores de distância de ligação obtidos experimentalmente comprovam o acentuado efeito *trans* estrutural do ligante nitrosilo, especialmente quando em posição *trans* a ligantes doadores ou receptores π . Ligantes receptores π em posição *trans* ao NO^+ sofrem um alongamento na distância de ligação. Uma evidência deste efeito é a

distância de ligação Ru-P para o complexo (2) (fósforo está *trans* ao NO⁺) que é de 2,4038 Å enquanto para o complexo (1) (fósforo *trans* a cloreto) esta distância é de 2,3241 Å. De maneira contrária, quando o ligante nitrosilo está *trans* a ligantes doadores π , como o cloreto, a ligação M-Cl é encurtada.[47]Esse efeito pode ser observado pelas distâncias de ligação Ru-Cl(3) de 2,3390 Å (cloreto *trans* a NO⁺) se comparada com a distância Ru-Cl(2) de 2,4153 Å (cloreto *trans* a P).Uma análise mais geral das distâncias de ligação Ru-Cl permite observar que todas elas apresentam uma distância de ligação maior do que a ligação Ru-Cl quando o cloreto está *trans* ao ligante nitrosilo.

A partir dos dados experimentais da Tabela 5 é possível observar que a distância Ru-N(1) para o isômero *meridional* é 0,020 Å maior se comparado com o isômero *facial*.Esta diferença ocorre devido a presença da fosfina *trans* ao nitrogênio no isômero, o forte caráter receptor π do fósforo gera uma disputa pelos elétrons do centro metálico e um enfraquecimento da ligação Ru-N(1), o que não ocorre para o isômero *facial*, pois neste complexo o NO está *trans* a um ligante doador σ e π , que fortalece a retroligação Ru→NO aumentando a força da ligação e tornando a distância de ligação menor. A presença de ligantes doadores ou receptores π também influenciam a distância de ligação N-O. A distância de ligação N-O para o complexo (1) é de 1,135 Å enquanto para o complexo (2) esta distância é de 1,148 Å. Estes valores não estão de acordo com o esperado uma vez que a presença de um ligante receptor π deveria gerar um fortalecimento da ligação N-O. Entretanto, essas distâncias estão de acordo com os valores de estiramento de ligação do NO⁺ observados para os complexos precursores: $\nu_{NO}(1) > \nu_{NO}(2)$.

O isômero *fac* apresenta um ângulo de ligação Ru-N(1)-O de 178°, característico de ligante nitrosilo na forma NO⁺. Já no isômero meridional este ângulo é de 163,7°, ou seja, neste caso a ligação N-O assume um caráter próximo ao de dupla e com isso há uma diminuição no ângulo da ligação Ru-N(1)-O. Esses valores de ângulo de ligação estão de acordo com os valores de δ observado no RMN de ¹⁵N {¹H} observados para os complexos contendo ¹⁵NO. Já para os valores calculados (Tabela 5), obtidos a partir da otimização da geometria dos dois compostos em questão, esse ângulo é de 174° no complexo (1) e 178,9° para o complexo (2), esses valores são contrários ao esperado e podem ser resultado das forças do empacotamento cristalino. A mesma relação inversa é observada para os valores de distância de ligação N-O calculados que estão de acordo com o conceito de fortalecimento da ligação Ru-N através da maior retroligação do Ru→NOe conseqüente enfraquecimento da ligação N-O para o complexo (1)que apresenta um ligante doador σ e π *trans* ao NO⁺.

Dentre os precursores contendo o ligante P-N' só foram obtidos cristais para o complexo de coloração verde denominado como *mer,trans* [RuCl₃(NO)(P-N')] (4) até o momento. Os dados do cristal e parâmetros de refinamento para o complexo em questão estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros de refinamento e dados do cristal para o complexo (4).

	<i>Mer</i>-[RuCl₃(NO)(P-N)] (4)
Fórmula Empírica	C ₂₃ H ₂₁ Cl ₃ N ₂ O ₂ PRu
Massa molecular	595.81
Cor	Verde
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
Dimensões da Cella Unitária	(a) 15,4253(5) (b) 10.0424 (3) (c) 16,2163(6)
Volume da Célula (Å³)	2377.66(14)
Cela unitária, Z	4
Dimensões do cristal (mm³)	0,24 x 0,15 x 0,14
Densidade calculada	1.664 mg/m ³
Temperatura	293(2) K
Coefficiente de absorção	1.088 mm ⁻¹
F (000)	1196
Comprimento de onda	0,71073 Å
Limites de θ para col, de dados	1.39 a 27.15°
Razão de h, k l	-19<=h<=19, -12<=k<=12, - 20<=l<=20
Coleta de até θ=27,5°	99.1 %
Reflexões independentes	36115 / 5224 [R(int) = 0.0545]
R1; wR2 [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0782
R1; wR2 (total)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0949
Residual Max, e mín,	0.539 and -0.649 Å ⁻³

A Figura a seguir representa a estrutura ORTEP obtida através da análise do cristal por difratometria de raios – X de monocristal.

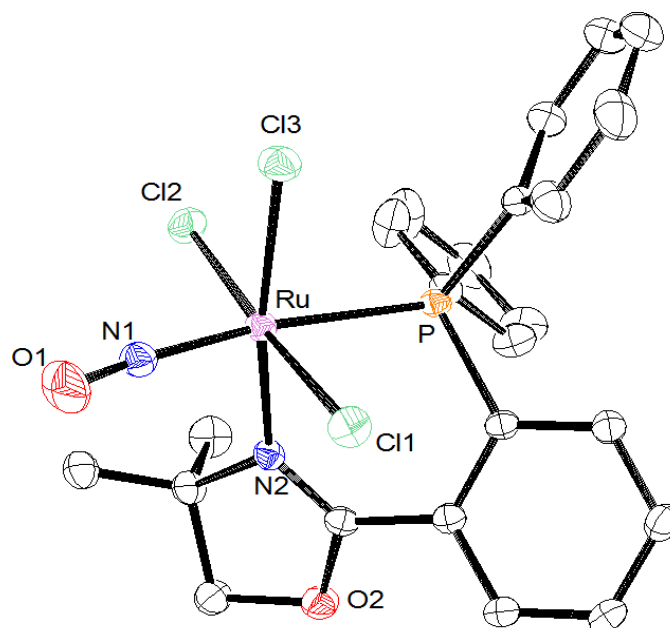


Figura 22 - Representação ORTEP do precursor *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N')] mostrando a posição dos átomos e os elipsóides com 30% de probabilidade.

Na Tabela a seguir estão descritos as principais distâncias e ângulos de ligação para o complexo *mer*-[RuCl₃(NO)(P-N')]

Tabela 7 - Valores de distância e ângulo de ligação para o complexo (4).
mer,trans-[RuCl₃(NO)(P-N')] (4)

Distância de Ligação (Å)		Ângulo de Ligação (°)	
Ru-N(1)	1.755(3)	N(1)-Ru-P	170,76(10)
Ru-N(2)	2.105(2)	N(2)-Ru-P	80,08(7)
Ru-P	2.4626(8)	N(1)-Ru-Cl(3)	90,96(9)
Ru-Cl(3)	2.3612(8)	P-Ru-Cl(3)	90,94(3)
Ru-Cl(1)	2.3879(9)	N(1)-Ru-Cl(1)	84,62(10)
Ru-Cl(2)	2.3473(9)	P-Ru-Cl(1)	86,39(3)
O(1)-N(1)	1,133(4)	Cl(3)-Ru-Cl(1)	88,27(3)
-	-	N(1)-Ru-Cl(2)	96,73(10)
-	-	P-Ru-Cl(2)	92,39(3)
-	-	Cl(3)-Ru-Cl(2)	87,40(3)
-	-	Cl(1)-Ru-Cl(2)	175,48(3)
-	-	O(1)-N(1)-Ru	168,4(3)

Comparando os valores de distância de ligação obtidos para o complexo (4) com os obtidos para o mesmo isômero contendo o ligante P-N (complexo 2) é possível fazer algumas correlações. Se observarmos a distância Ru-P para estes dois complexos vemos que no caso do complexo (4) essa distância é maior (2,4626(8) Å) do que a observada para o complexo (2) (2,4038(9)Å), esta diferença pode ser justificada pela maior interação π na ligação Ru-P (maior ordem de ligação) para o complexo (2) ,uma vez que o complexo em questão possui um N com hibridização sp^3 que atua como um doador σ mais forte do que o N sp^2 presente no complexo 4. Esses valores de distância de ligação também estão de acordo com o deslocamento químico, uma vez que quanto maior a força de ligação maior o deslocamento químico pois a nuvem eletrônica do fósforo passa a ser mais compartilhada com o centro metálico a medida que a distância de ligação diminui.

Entretanto não podemos atribuir a variação no δ de $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ somente à natureza do ligante N doador, visto que a mudança do ângulo de mordida N(2)-Ru-P e o tamanho do anel quelato são fatores que também alteram o deslocamento químico, conforme reportado por Garrou em 1981.[35] Segundo o autor existe um parâmetro determinado como Δ_R que representa a contribuição do tamanho do anel quelato (“*ringsize*”) no deslocamento químico de fósforo, no trabalho em questão o autor nota que este parâmetro acarreta de dois modos o deslocamento químico do núcleo de fósforo: **(a)** gerando um efeito de blindagem – no caso de ligantes fosfínicos que formam anel quelato de quatro ou seis membros (sendo que a blindagem observada para anel fosfínico de quatro membros é maior do que para anel de seis) – e **(b)** gerandoum efeito de desblindagem – no caso de ligantes fosfínicos que formam anel quelato de cinco membros. Esses dados estão de acordo com a variação de deslocamento químico observado para o complexo 2 (anel de 5 membros – 29 ppm) se comparado ao complexo (4) (anel de 6 membros – 20,6 ppm). Os valores de ângulo de mordida N(2)-Ru-P seguem a ordem (1)>(2)>(4) e são inversos ao valor de deslocamento químico, ou seja, quanto maior o ângulo mais desprotegido está o núcleo de fósforo, entretanto a diferença entre os valores de ângulo (N2)-Ru-P para os dois isômeros *meridionais* é muito pequena (81,67(8) em (2) e 80,08(7) em (4)) para ser atribuído como um dos principais fatores que inferem na variação do deslocamento químico.

Avaliando os dados de FTIR observa-se que o menor valor de distância de ligação N(1)-O(1) observado para o complexo (4) está de acordo com os dados de infra vermelho, onde o complexo (4) apresenta um maior valor de energia do estiramento da ligação N-O (1860 cm^{-1}) enquanto o complexo (2) tem valor de ν_{NO} igual a 1842, ou seja, como a ligação N(1)-O(1) é mais forte para o complexo (4) devido a menor eficiência da retroligação $\text{Ru} \rightarrow \text{NO}^+$ (menor número de elétrons nos orbitais π antiligantes e maior

ordem e força de ligação) é necessário uma maior energia para vibrar a ligação

Dentro do contexto que envolve a correlação de dados estruturais com valores de deslocamento químico de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ é possível afirmar que existe uma relação (já estabelecida) entre distâncias de ligação Ru-P e o deslocamento químico de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (Figura 23). Através do gráfico a seguir é possível notar que quanto maior a distância Ru-P mais blindado está o núcleo, pois este adquire um caráter mais próximo ao de ligante livre e o sinal aparece em regiões mais protegidas (**r**, **s** e **q** no gráfico). Por outro lado, quanto menor a distância Ru-P, mais forte a ligação, maior o compartilhamento de elétrons do P para o rutênio e mais desblindado está o núcleo deslocando o sinal de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para regiões onde o δ é mais positivo.

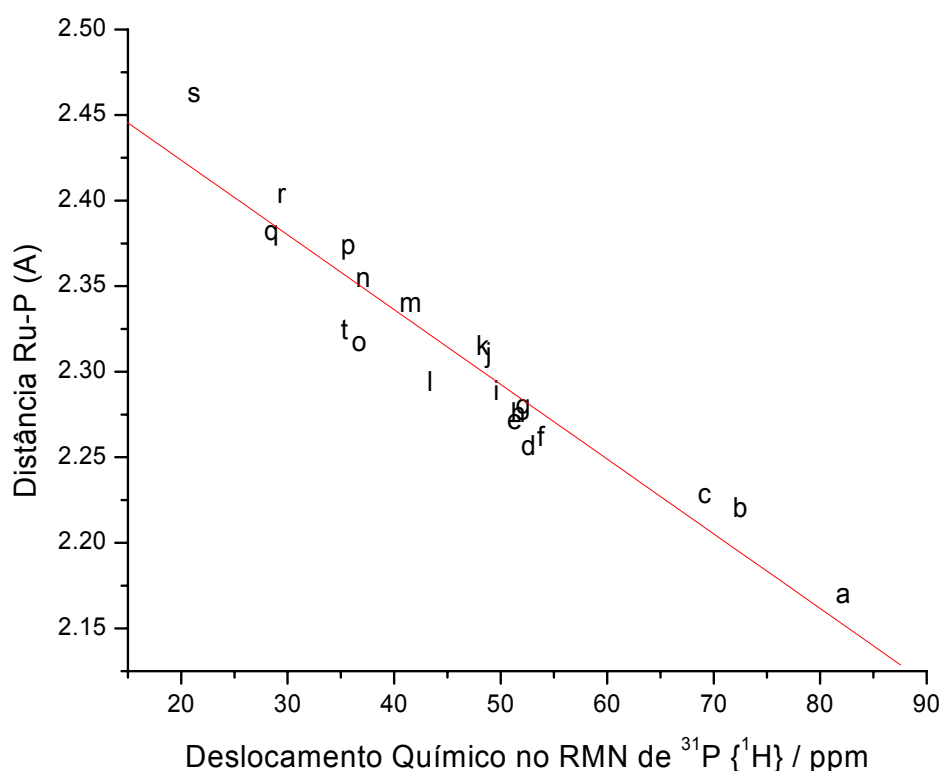


Figura 23- Gráfico dos deslocamentos químicos de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ vs. distância Ru – P

Legenda: a = *trans*-[RuCl₂(P-N)(p-tol)]; b = *trans*-[RuCl₂(P-N)(p-tol)(OH₂)]; c = *trans*-[RuCl₂(P-N)(PPh₃)(OH₂)]; d = *cis*-[RuCl₂(P-N)(p-tol)(SH₂)]; e = *cis*-[RuCl₂(P-N)(PPh₃)(SH₂)]; f = *cis*-[RuBr₂(P-N)(PPh₃)(SH₂)]; g = *cis*-[RuCl₂(P-N)(PPh₃)(MeSH)]; h = *cis*-[RuCl₂(P-N)(PPh₃)(EtSH)]; i = *cis*-[RuCl₂(P-N)(PPh₃)(H₂)]; j = [RuCl₂(CO)(PPh₃)(P-O)]; k = *trans*-[RuCl₂(P-N)(PPh₃)(OH₂)][31]; l = [RuCl₂(CO)(PPh₃)(P-N)]; m = [RuCl₂(CO)(PPh₃)(P-N*)]; n = [RuCl₂(CO)(PPh₃)(P-N)]; o = [RuCl₂(CO)(PPh₃)(P-O)][48]; p = *c,c*-[RuCl(CO)(dppb)(bipy)]PF₆[48]; q = *c,c*-[RuCl(CO)(dppb)(bipy)]PF₆; r = *mer*-[RuCl₃(P-N)(NO)][33]; s = *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)]; t = *fac*-[RuCl₃(P-N)(NO)][33].

Os complexos que apresentam o átomo de fósforo *trans* a ligantes receptores π fortes, como CO (**o**, **p** e **q** no gráfico) e NO^+ (**r**, **s** e **t**- complexos 2, 4 e 1 do presente trabalho, respectivamente) apresentam um menor δ e maior distância de ligação, enquanto os complexos que apresentam P em posição *trans* a um sítio vago ou *trans* a doadores π são os que apresentam menores valores de distância de ligação (maior força da ligação) e maior δ (complexos **a**, **b**, **c**). É interessante notar que dentre os complexos estudados no presente trabalho o complexo denominado como (4) e que aparece como **s** no gráfico acima encontra-se em um dos extremos da “reta”, isto ocorre porque este complexo além de ter um ligante NO^+ apresenta um ligante P-N com um nitrogênio sp^2 tornando o seu caráter π receptor ainda maior do que os análogos derivados da N.N' dimetil anilina (P-N).

5.4.6. Cálculos DFT e TDDFT para os complexos (1) e (2).

5.4.6.1. Cálculos de NAO e NBO e NPA

Alguns dados de distância de ligação também podem ser analisados através dos cálculos de ordem de ligação por NAO (*Natural Atomic Orbital*) (Tabela 8) e através da participação dos orbitais atômicos do Ru, P e N nos orbitais moleculares da ligação Ru-P e Ru-N(1) por NBO (*Natural Bond Orbital*) (Tabela 9). As distâncias de ligação Ru-N(1) e Ru-P são maiores para o isômero *mer*, uma vez que neste isômero observa-se a presença de dois ligantes receptores π em posição *trans* um em relação ao outro o que gera um enfraquecimento da ligação M-L (L = P ou NO^+), o que está de acordo com os valores de ordem de ligação obtidos por NAO que, para a ligação Ru-N(1) e Ru-P são maiores para o complexo (1), bem como os valores de ordem de ligação total para os átomos de Ru, P e N que também são maiores para este mesmo isômero.

Tabela 8– Valores de ordem de ligação calculados por NAO (*Natural Atomic Orbital*).

	Ordem de ligação		Total de ligações por átomo	
	(1)	(2)	(1)	(2)
Ru-P	0,6756	0,6343	Ru	3,7699
Ru-N(1)	1,0033	0,9809	P	3,2710
Ru-N(2)	0,3339	0,3315	N(1)	2,3725
Ru-Cl(1)	0,5986	0,5911	O	1,2276
Ru-Cl(2)	0,5818	0,6015	N(2)	2,6774
Ru-Cl(3)	0,6768	0,6171	Cl(1)	0,6579
N(1)-O	1,2879	1,2917	Cl(2)	0,6102
-	-	-	Cl(3)	0,7299

A maior força da ligação Ru-N(1) no complexo (1) também pode ser explicada pela análise por NBO, que demonstra que essa ligação é formada através da participação adicional de um orbital de simetria σ , formado por orbitais híbridos spd do rutênio e orbitais híbridos sp do N(1), predominantemente localizado no átomo de nitrogênio. A presença desse orbital adicional sugere uma maior doação $\sigma P \rightarrow Ru$, proporcionando o fortalecimento da ligação Ru-NO⁺. Este orbital de simetria σ adicional não está presente no caso do complexo (2), no qual o par de elétrons em questão é considerado como um par de elétrons isolados localizados somente no átomo de nitrogênio. Através dos dados da Tabela 9 também é possível observar que os orbitais π da ligação Ru-NO estão localizados predominantemente (próximo de 65%) nos orbitais d do rutênio. Deste modo, a densidade eletrônica fica mais centralizada no rutênio e ligante nitrosilo adquire uma carga positiva, conseqüentemente a ligação Ru-NO pode ser formalmente descrita como Ru^{II}-NO⁺ para os dois complexos. Isto também pode ser observado através das análises por NPA (*Natural Population Analysis*), na Tabela 10 observamos que a carga total no ligante nitrosil é positiva (0,276 para (1) e 0,283 para (2)) nos cálculos utilizando o modelo de solvente PCM/CH₂Cl₂) e a carga no rutênio é negativa nos dois complexos. Além disso, os dados calculados por NPA também estão de acordo com os valores de δ de fósforo, uma vez que a densidade de carga é menos positiva no átomo de fósforo para o complexo (2), o que gera uma maior blindagem desse núcleo que aparece em 29 ppm no espectro de RMN de ³¹P, enquanto no complexo (1) o mesmo fósforo aparece em 35,6 ppm.

Tabela 9 – Calculos por NBO (*Natural Bond Orbital*) da participação dos orbitais atômicos do Ru, P e N nos orbitais moleculares da ligação Ru-P e Ru-N(1).

NBO		Ocupação
Complexo (1)		
Orbital ligante		
$\sigma(\text{Ru-P})$	$0,592(s^{15.51}p^{47.45}d^{36.92})_{\text{Ru}}+0,806(s^{30.07}p^{69.73})_{\text{P}}$ 35,0% 65,0%	1,8213
$\sigma(\text{Ru-N(1)})$	$0,445(s^{13.95}p^{42.84}d^{42.69})_{\text{Ru}}+0,895(s^{65.02}p^{34.97})_{\text{N(1)}}$ 19,8% 80,2%	1,9345
$\pi_1(\text{Ru-N(1)})$	$0,802(d^{98.02})_{\text{Ru}}+0,598(p^{99.92})_{\text{N(1)}}$ 64,3% 35,7%	1,9709
$\pi_2(\text{Ru-N(1)})$	$0,795(d^{91.47})_{\text{Ru}}+0,606(p^{98.88})_{\text{N(1)}}$ 63,2% 36,8%	1,9183
Par isolado		
d_{xy} LP ₁ (Ru)	$d^{99.76}$	1,9614
Complexo (2)		
Orbital Ligante		
$\sigma(\text{Ru-P})$	$0,584(s^{22.97}p^{27.54}d^{49.45})_{\text{Ru}}+0,812(s^{30.50}p^{69.36})_{\text{P}}$ 34,1% 65,9%	1,8846
$\pi_1(\text{Ru-N(1)})$	$0,805(d^{94.55})_{\text{Ru}}+0,592(p^{99.94})_{\text{N(1)}}$ 65,0% 35,0%	1,9276
$\pi_2(\text{Ru-N(1)})$	$0,802(d^{98.31})_{\text{Ru}}+0,598(p^{99.94})_{\text{N(1)}}$ 64,3% 35,7%	1,9613
Par Isolado		
d_{yz} LP ₁ (Ru)		1,9762
sp_x LP ₁ (N(1))	$s^{68.52}p^{31.48}$	1,6235

Tabela 10 – Valores da carga total de cada átomo nos complexos (1) e (2) (NPA: *Natural Population Analysis*).

Complexo	Carga							
	Ru	N(1)	O(1)	N(2)	P	Cl(1)	Cl(2)	Cl(3)
Vácuo								
(1)	-0,145	0,413	-0,168	-0,438	1,328	-0,305	-0,391	-0,286
(2)	-0,090	0,424	-0,159	-0,439	1,279	-0,375	-0,366	-0,285
Diclorometano								
(1)	-0,132	0,422	-0,146	-0,428	1,348	-0,365	-0,463	-0,324
(2)	-0,079	0,423	-0,140	-0,431	1,287	-0,401	-0,396	-0,345

5.4.6.2. Otimização da Geometria

Foram feitos cálculos teóricos para otimizar a estrutura e estimar a energia relativa dos isômeros do precursor $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ (Figura 24).

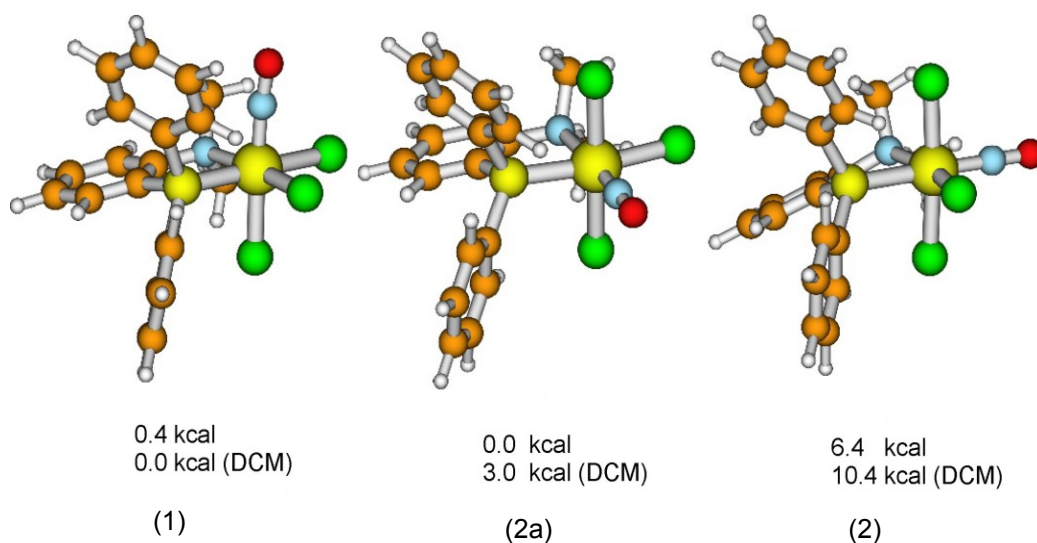


Figura 24 - Geometrias otimizadas e energia relativa dos três isômeros do precursor $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$.

As energias relativas calculadas para os dois isômeros estão de acordo com o observado experimentalmente uma vez que o complexo (2), proveniente da isomerização fotoquímica, é o que apresenta maior energia: 6,0 Kcal (no vácuo) e 10,4 Kcal (em DCM) maior do que o isômero (1), proveniente da isomerização térmica. Isto pode ser justificado pelo fato de que a isomerização fotoquímica ao contrário do rearranjo térmico, por ocorrer em um estado de energia excitado, não leva necessariamente à formação do

isômero mais estável. Já o isômero 2a, apesar de apresentar uma energia inferior ao do isômero 2, ainda não foi observado.

5.4.6.3. Orbitais Moleculares

Na Figura 25 é possível observar a participação dos orbitais atômicos de determinados ligantes nos orbitais moleculares dos complexos (1) e (2). Nota-se que os orbitais ligantes da ligação Ru-NO (119, 120 para o isômero *face* 117, 118 para o isômero *mer,trans*) são de caráter d, ou seja, predominantemente do metal. Já os orbitais antiligantes (137 e 138, para ambos isômeros) são predominantemente de caráter do ligante nitrosilo. Observou-se que o HOMO (136) possui participação principalmente dos orbitais dos cloretos e do orbital d do rutênio enquanto o LUMO (137) possui participação principalmente dos orbitais π^* do NO.

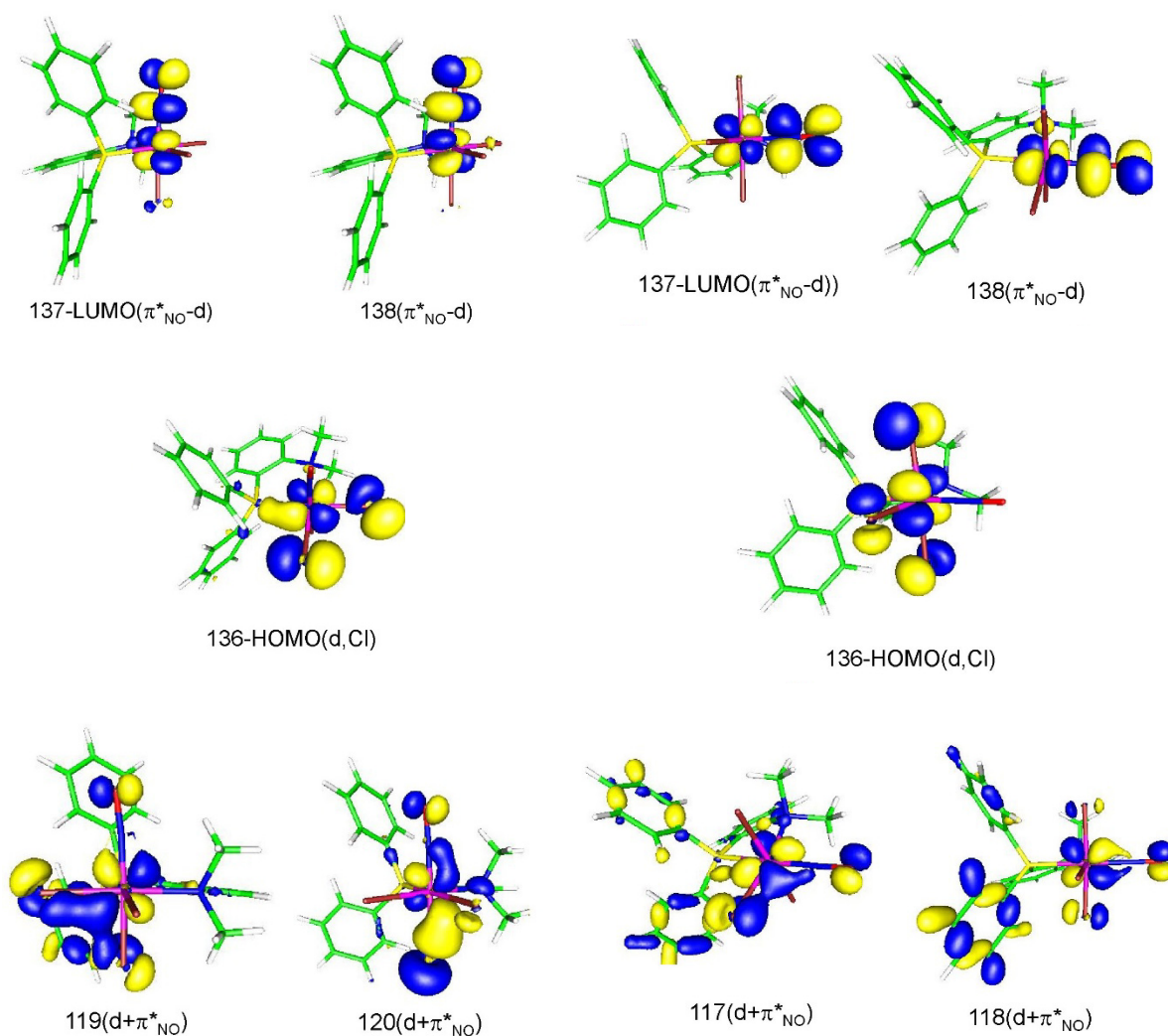


Figura 25– Representação da participação de alguns ligantes nos orbitais moleculares dos complexos (1) e (2).

A porcentagem de participação dos orbitais do ligante nitrosilo, do cloreto e do rutênio nos orbitais de fronteira representados acima bem como a energia desses orbitais estão descritas na Tabela 11.

Tabela 11 - Participação dos orbitais de alguns ligantes nos principais orbitais moleculares do complexo.

<i>fac</i>-[RuCl₃(NO)(P-N)]						
Orbital	119	120	122	136	138	139
Energia	-9,52	-9,30	-9,02	-6,69	-3,14	-3,09
NO	6,0%	8,6%	0,7%	0,2%	52,9%	57,4%
Ru	32,8%	31,6%	44,0%	46,6%	38,4%	34,4%
Cl1(25)	0,7%	4,5%	11,3%	19,0%	0,3%	3,0%
Cl2(26)	10,0%	0,7%	19,2%	22,5%	0,2%	0,7%
Cl3(27)	7,8%	36,8%	3,6%	1,0%	3,0%	2,4%
<i>mer,trans</i>-[RuCl₃(NO)(P-N)]						
Orbital	117	118	119	136	137	138
Energia	-9,51	-9,50	-9,27	-6,48	-3,10	-3,08
NO	1,4%	7,6%	9,1%	0,1%	58,2%	55,1%
Ru	8,9%	32,5%	33,7%	57,4%	31,5%	34,7%
Cl1(25)	0,7%	0,2%	7,7%	14,1%	3,1%	0,2%
Cl2(26)	2,8%	0,8%	3,9%	16,9%	2,3%	0,3%
Cl3(27)	0,8%	9,8%	0,2%	8,0%	0,3%	2,3%

5.4.6.4. Espectro Eletrônico

O espectro de UV- visível para o complexo (1) apresentou duas bandas intensas em 274 nm ($\epsilon = 7,5 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 319 nm ($\epsilon = 4,5 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), além de outras duas bandas de menor intensidade em 396 nm ($\epsilon = 458 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 481 nm ($\epsilon = 102 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). O complexo (2) apresentou duas bandas intensas em 273 nm ($\epsilon = 5 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 313 nm ($\epsilon = 5,1 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e três bandas em 400, 480 e 625 nm com $\epsilon < 100 \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (Figura 26).

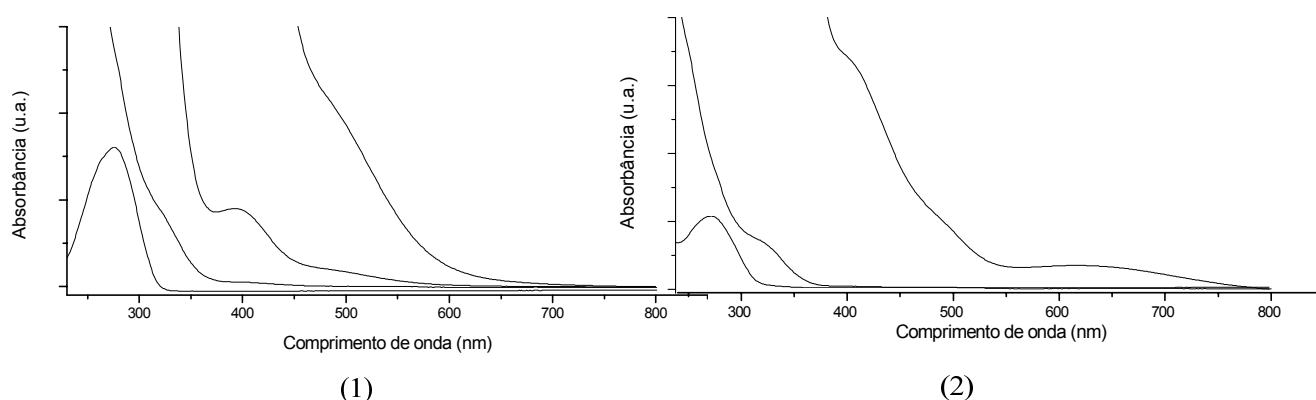


Figura 26 - Espectros eletrônicos dos complexos (1) e (2).

As possíveis atribuições para as bandas observadas no espectro acima podem ser feitas a partir das transições eletrônicas calculadas através do método TDDFT (Tabelas 12 e 13). As atribuições foram feitas considerando apenas as transições com maior valor de f (força de oscilador), que está relacionada à transição eletrônica de maior probabilidade num dado comprimento de onda. Os símbolos N, P, CI presentes nas Tabelas abaixo se referem aos orbitais com pares de elétrons livres, σ refere-se a um orbital σ_{P-C} e π são os orbitais dos grupamentos fenílicos. A representação d-NO e NO-d dizem respeito aos orbitais ligantes e antiligantes da ligação Ru-NO, sendo a primeira de caráter predominante do metal e a segunda de caráter predominante dos orbitais π^* do NO.

Tabela 12 - Espectro eletrônico calculado para o complexo (1) através do método TDDFT em DCM.

$\Delta E/eV$	$\lambda/nmCalc.$	F	Transições	$\lambda/nm (L.mol^{-1}cm^{-1}) Exp.$
2.68	462.2	0.0049	136(d,Cl)→139(d)	481 (102)
			129(Cl, π)→138(NO,d)	396 (458)
3.54	349.4	0.0071	131(π)→138(NO,d)	
			124(N,Cl)→137(NO,d)	
			134(π ,Cl)→140(d)	
4.18	296.3	0.0852	135(P,Cl)→140(d)	319 (4,5 x 10 ³)
			130(Cl, π)→140(d)	
			132(π ,Cl)→140(d)	274 (7.5x10 ⁵)
4.50	275.3	0.1015	135(P,Cl)→140(d)	

Tabela 13- Espectro eletrônico calculado para o complexo (2) através do método TDDFT em DCM.

$\Delta E/eV$	$\lambda/nmCalc$	F	Transições	$\lambda/nm (L.mol^{-1}cm^{-1}) Exp.$
2.04	607.0	0.0002	136(d,Cl)→138(NO,d)	625 (<100)
			136(d,Cl)→139(d)	
2.77	447.5	0.0005	135(Cl)→137(NO,d)	480 (< 100)
			131(Cl)→139(d)	
3.70	335.0	0.0084	133(π)→139(d)	400 (< 100)
			133(π)→140(d)	
4.27	290.0	0.1223	134(P, π)→140(d)	313 (5,1 x 10 ³)
			123(Cl,N)→138(NO,d)	
4.51	274.4	0.0361	124(N,Cl)→137(NO,d)	273 (5.0 x 10 ⁵)

Os espectros eletrônicos obtidos para os complexos (3) e (4) apresentaram um perfil bem semelhante ao dos complexos (1) e (2). Para o isômero *facial* do complexo em questão foi possível observar uma banda intensa em 274 nm ($\epsilon = 1,05 \times 10^5 L.mol^{-1}cm^{-1}$)

e outras duas de menor intensidade em 365 nm ($\epsilon = 498 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 453 nm ($\epsilon < 100$). O isômero *meridional* também apresentou três principais bandas: em 360 nm ($\epsilon = 4,6 \times 10^3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 424 nm ($\epsilon = 320 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e uma banda bem definida em 615 ($\epsilon < 100 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

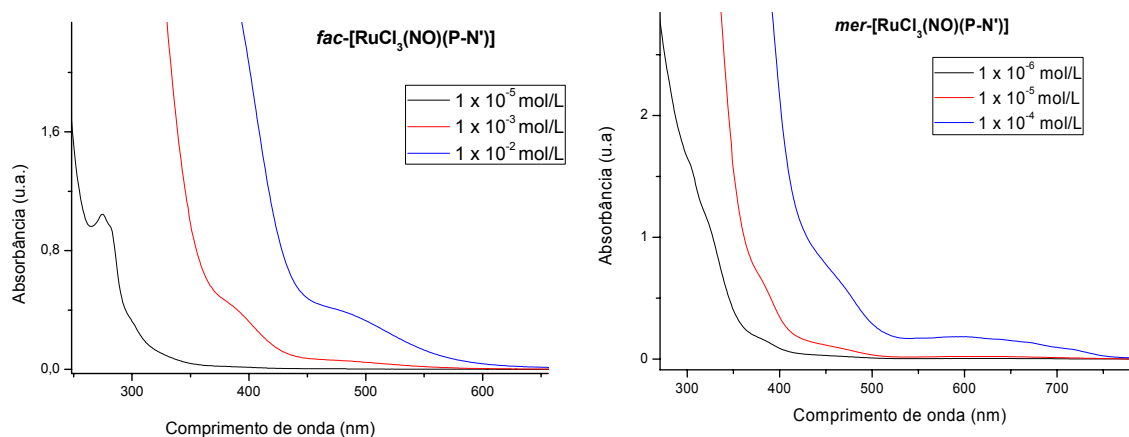


Figura 27 - Espectros eletrônicos dos complexos (3) e (4).

A grande similaridade entre os complexos (1) e (2) com os complexos (3) e (4) nos permite fazer uma atribuição comparativa das bandas observadas nos espectros acima. As transições de maior energia e com altos valores de ϵ podem ser atribuídas à transferência de carga $\pi - \pi^*$ entre os orbitais do ligante P-N'. As bandas próximas a 420 nm podem ser atribuídas à transferência de carga dos orbitais do cloreto para o orbital d do metal, enquanto a banda de menor energia que aparece em 615 nm para o complexo (3) deve-se a transferência de carga do metal para o ligante nitrosilo.

A maior energia da banda de transferência de carga $\text{Ru} \rightarrow \text{NO}^+$ para o complexo (4) se comparado ao complexo (2) está de acordo com o esperado, uma vez que o ligante P-N, por apresentar um N sp^2 que atua como receptor π , retira densidade eletrônica do rutênio tornando essa transição mais difícil.

5.4.7. Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos para os complexos (1) e (2) revelaram a presença de um processo monoelétrônico irreversível que foi atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+ \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$, uma vez que o orbital LUMO, onde ocorre a redução, é de caráter predominante dos orbitais π^* do NO. Esse processo ocorre em -0,81 V para (1) e -0,62 V para (2) nas análises em DCM (Figura 28) e em -0,490 V para (1) e -0,452V para (2) em acetonitrila (Figura 29). A redução ocorre mais facilmente no complexo (2) porque neste isômero o ligante nitrosilo está em posição *trans* a um átomo de P que, por apresentar um forte caráter π receptor, acaba gerando uma disputa por densidade eletrônica e o ligante nitrosilo torna-se uma espécie mais fácil de ser reduzida. O contrário ocorre para o complexo (1) que apresenta um ligante cloreto em posição *trans* ao NO. Como o cloreto atua como ligante doador σ e π , este torna a retroligação $\text{Ru} \rightarrow \text{NO}$ mais eficaz gerando um aumento da densidade eletrônica sobre o ligante nitrosilo, dificultando a redução. Para complexos rutênio nitrosilos, é comum que o processo de redução $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+/\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$ seja seguido por uma reação química que leva à liberação de cloreto, dissociação do NO^0 e formação de espécies de Ru^{II} denitrosiladas. Essas espécies são oxidadas na faixa de 0 a 1,5 V, conforme observado nos voltamogramas a seguir (1) e (2).

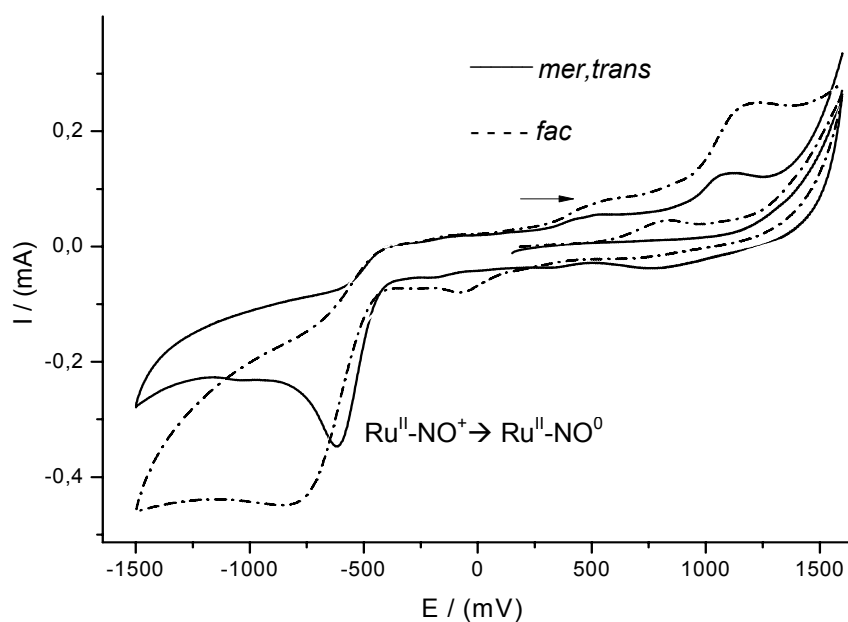


Figura 28 - Voltamogramas cíclicos em DCM dos complexos (1) e (2). [complexo] = $1,0 \times 10^{-3}$ M em DCM. Ptvsg/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

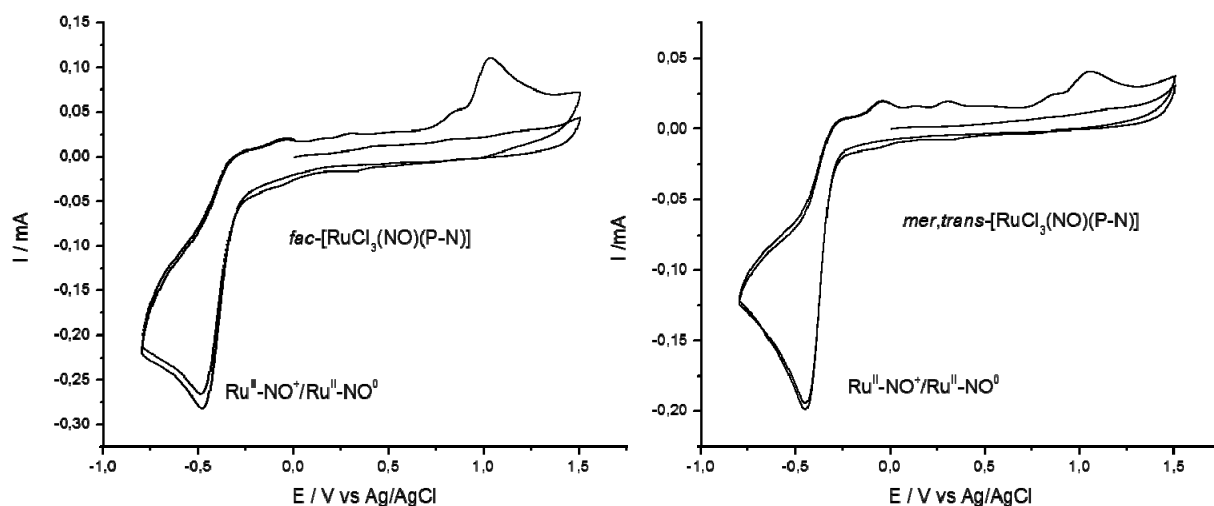


Figura 29 - Voltamogramas cíclicos em CH_3CN dos complexos (1) e (2). [complexo] = $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$. Pts Ag/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

É possível notar que os valores de potencial de redução não estão de acordo com os valores de ν_{NO} , uma vez que uma maior energia de estiramento da ligação NO [1872 cm^{-1} para (1) e 1860 para (2) em DCM] deveria implicar em uma menor densidade eletrônica sobre o NO e um processo de redução menos catódico. Além disso, também não estão de acordo com a energia dos orbitais LUMO: $-3,14 \text{ eV}$ em (1) e $-3,10 \text{ eV}$ em (2) (Tabela 11), entretanto a diferença entre estes dois estados é pequena. Uma explicação para essa inversão pode ser feita através das análises por NPA que demonstram que as cargas no complexo (2) são $0,05$ mais positivas no rutênio e $0,007$ no ligante nitrosilo se comparadas ao complexo (1), o que está de acordo com os valores de potencial de redução para os dois complexos.

Os processos de oxidação para os complexos precursores ocorrem em potenciais altos, $2,19\text{V}$ para (1) e $1,95\text{V}$ para (2) (Figura 30), devido ao grande caráter π receptor do NO^+ . [14, 35, 40] Esse processo é atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{II}}-\text{NO}^+ \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}-\text{NO}^+$, uma vez que o orbital HOMO, onde ocorre a oxidação, é de caráter predominante do orbital d do rutênio. O potencial de oxidação menos anódico para o isômero (2) se deve à presença do ligante nitrosilo *trans* ao fósforo, essa disputa por densidade eletrônica deixa o rutênio mais rico em elétrons tornando-se uma espécie mais fácil de ser oxidada. Além disso, a energia do orbital HOMO para o complexo (2) é maior do que a energia do HOMO no complexo (1), o que também está de acordo com os potenciais de oxidação observados.

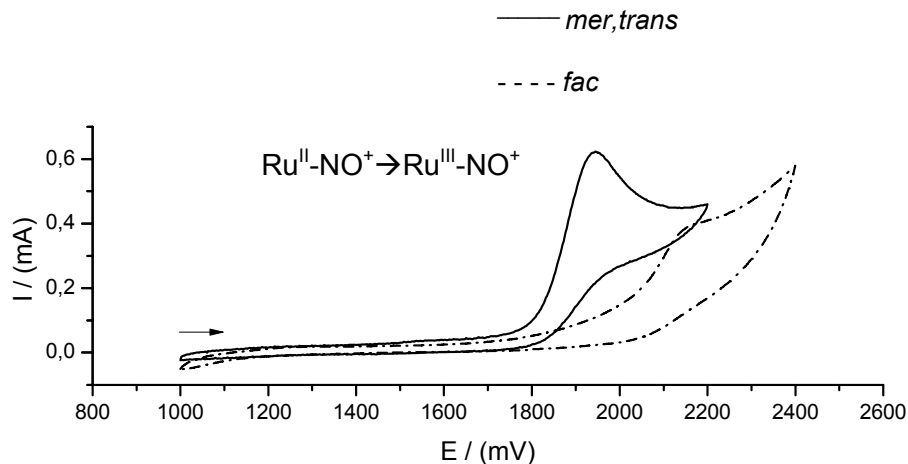


Figura 30 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (1) e (2) em acetonitrila. [complexo] = $1,0 \times 10^{-3}$ M. Pts Ag/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: 100 mV/s.

Os voltamogramas cíclicos para os complexos *fac/mer*-[RuCl₃(NO)(P-N')] apresentaram um comportamento eletroquímico semelhante aos análogos contendo o ligante (P-N). Foram observados processos de redução monoelétrônicos irreversíveis referente ao par Ru^{II}-NO⁺/Ru^{II}-NO⁰ que aparecem em -0,71V para o complexo (1) e em -0,62V para o complexo (2) em DCM (Figura 31). Além disso foram observados processos de oxidação entre 0 e 0,5 V atribuídos a espécies formadas após a redução do ligante nitrosilo.

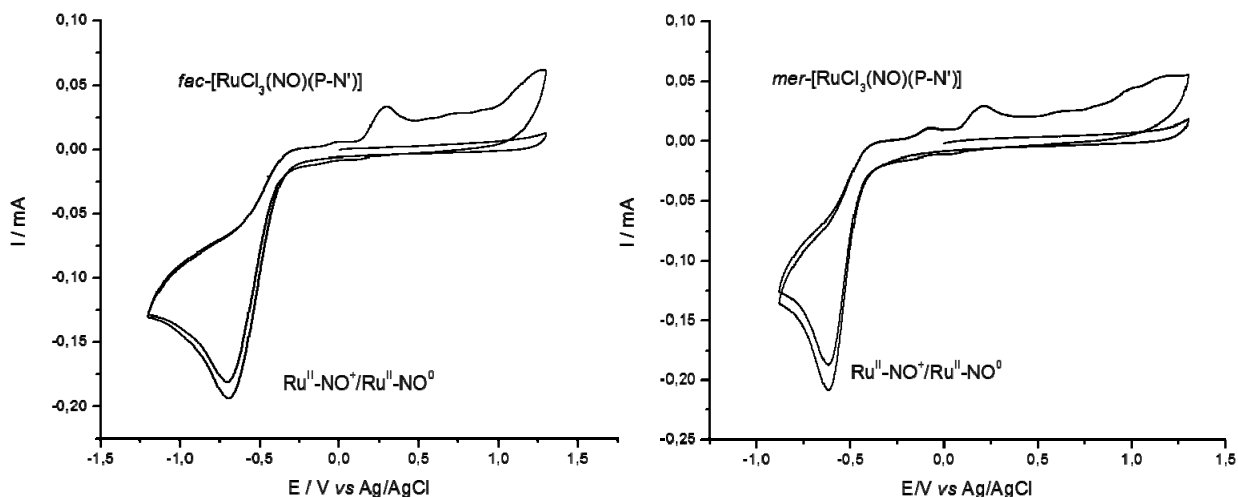


Figura 31 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (3) e (4) em diclorometano. [complexo] = $1,0 \times 10^{-3}$ M. Pts Ag/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: 100 mV/s.

No voltamograma cíclico em acetonitrila (Figura 32) foi observado o mesmo processo catódico atribuído à redução do ligante NO⁺ coordenado. A presença do solvente coordenante gera uma variação nos potenciais de redução que aparecem em -0,39 V para o composto (3) e em -0,41 V para o (4).

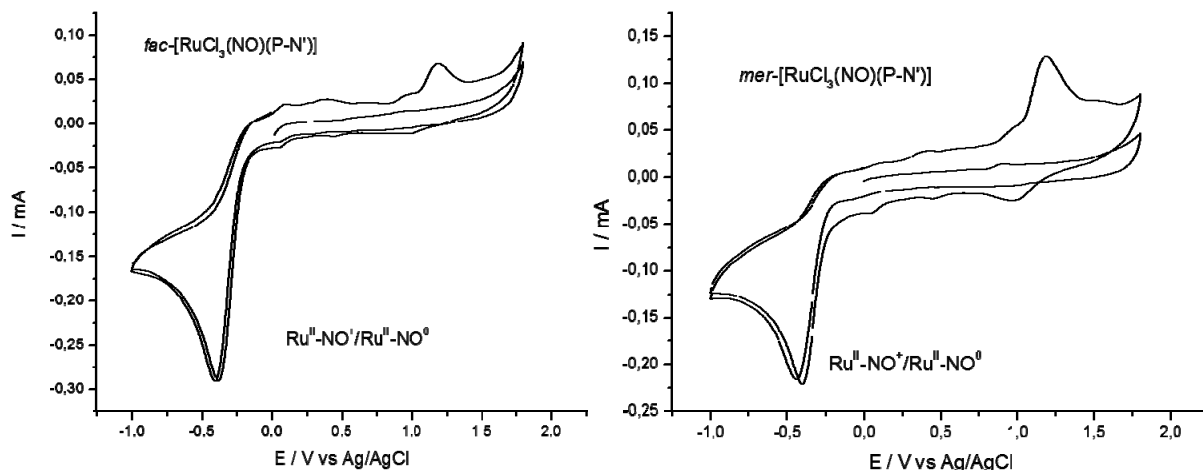


Figura 32 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (3) e (4) em acetonitrila. [complexo] = $1,0 \times 10^{-3}$ M. Pivs Ag/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: 100 mV/s.

Os processos de oxidação atribuídos ao par $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+/\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NO}^+$ para os complexos contendo o ligante oxazolinico aparecem em potenciais altos: 2,27 V para (3) e 2,04 V para (4) (Figura 33).

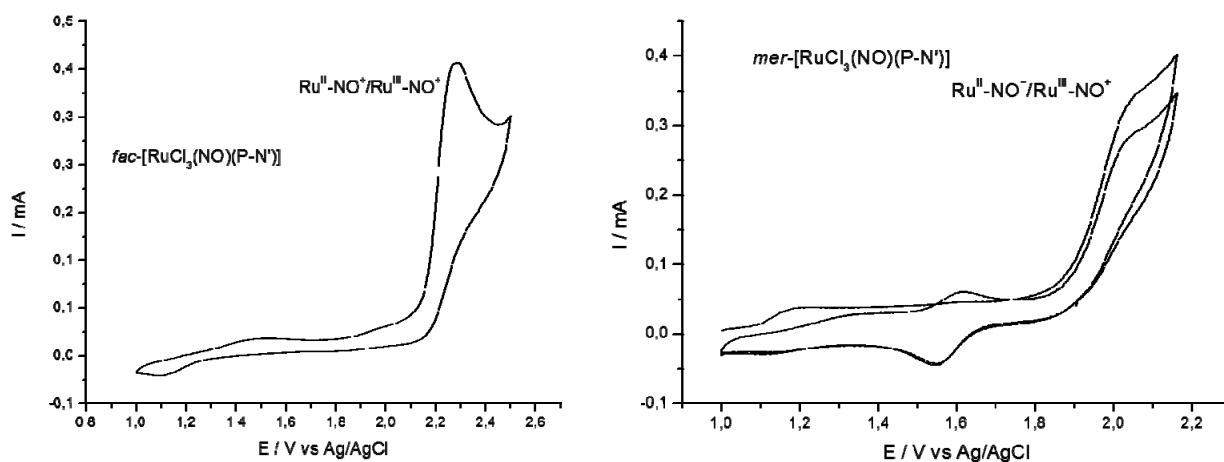


Figura 33 - Voltamogramas cíclicos dos complexos (3) e (4) em acetonitrila. [complexo] = $1,0 \times 10^{-3}$ M. Pivs Ag/AgCl, eletrólito de PTBA 0,1 M; velocidade: 100 mV/s-1.

A partir dos dados da Tabela 14 é possível observar uma relação entre os potenciais de oxidação e redução para os complexos precursores contendo o ligante P-N e P-N'.

Tabela 14 – Valores de potencial de oxidação e redução para os complexos precursores.

	E_{pc} (V) $Ru^{II}-NO^+/Ru^{II}-NO^0$ (DCM)	E_{pc} (V) $Ru^{II}-NO^+/Ru^{II}-NO^0$ (CH_3CN)	E_{pa} (V) $Ru^{II}-NO^+/Ru^{III}-NO^+$ (CH_3CN)
(1)	-0,81	-0,49	2,19
(2)	-0,62	-0,45	1,95
(3)	-0,71	-0,39	2,27
(4)	-0,62	-0,41	2,04

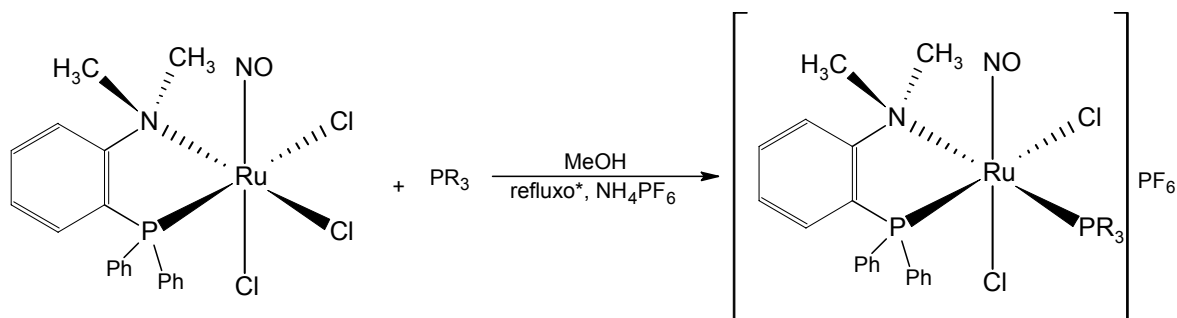
Os isômeros *faciais*, por apresentarem um cloreto em posição *trans* ao ligante nitrosilo, apresentam valores de potencial de redução em DCM mais negativos do que os observados para os respectivos isômeros *meridionais*. Já os isômeros *meridionais* apresentam uma maior facilidade de oxidação do centro metálico devido à presença de um ligante fosfínico em posição *trans* ao NO^+ . Além disso, a grande diferença nos valores de potencial de redução para os voltamogramas realizados em DCM e CH_3CN estão de acordo com a atribuição dos processos de redução centrados no NO^+ , uma vez que processos eletroquímicos envolvendo ligantes sofrem maiores alterações de acordo com as mudanças no meio.[39]

Comparando os valores de potenciais de redução (em CH_3CN) nota-se que o potencial de redução para os complexos (3) e (4) são menos negativos do que os observados para os complexos (1) e (2), isto ocorre porque o ligante a oxazolínico possui um nitrogênio sp^2 , que atua como receptor π e com isso retira densidade eletrônica do centro metálico, diminuindo a retroligação $Ru \rightarrow NO^+$, facilitando o processo de redução. O mesmo fato dificulta o processo de oxidação para esses dois complexos, que aparecem em potenciais ainda mais altos dos que os observados para os complexos (1) e (2).

6. COMPLEXOS CATIÔNICOS

6.1. Síntese dos Complexos Catiônicos

A Figura 34 representa a síntese dos complexos catiônicos obtidos a partir da reação do complexo precursor *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (1) com diferentes monofosfinas *para*-substituídas.



R = (*p*-MeO-Ph), (*p*-tol), (Ph), (*p*-FPh).

* exceto para o complexo contendo o ligante P{*p*-tol}₃, que foi sintetizado a temperatura ambiente.

Figura 34 – Rota sintética para obtenção dos complexos catiônicos.

6.1.1 [RuCl₂(NO)(P-N)(P{*p*-CH₃O-Ph}₃)]PF₆ – (1a)

Obteve-se o complexo a partir de 0,050 g (0,092 mmol) do precursor *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)], 0,035 g (0,099 mmol) da tri(*p*-metoxifenil)fosfina e 0,045 g (0,276 mmol) de NH₄PF₆. A reação foi feita em metanol (10 mL), em refluxo a 78°C sob atmosfera de Argônio e agitação magnética. Após 3 horas obteve-se um solução amarela que foi seca sob vácuo e ao sólido restante foi adicionado um mínimo volume de DCM (aproximadamente 1mL) e a essa solução foi adicionado hexano gelado para obter um precipitado amarelo. Esse sólido foi filtrado e seco sob pressão reduzida. O rendimento obtido foi de 80% (0,074 g). Análise elementar para C₄₁H₄₁N₂O₄F₆P₃Cl₂Ru: (calculado) C 49,00%, H 4,11%, N 2,79%. Encontrados por análise de CHN: C 49,23%, H 4,00%, N 2,84% Análise de UV-Vis: 275 nm ($\epsilon = 4,3 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 311 (ombro), 358 (ombro), 447 nm (ombro).

6.1.2. [RuCl₂(NO)(P-N)(P{*p*-tol}₃)]PF₆ – (1b)

Obteve-se o complexo partindo de 0,050 g (0,092 mmol) do precursor *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)], 0,030 g (0,1mmol) da tri(*p*-toluol) fosfina e 0,045 g (0,276 mmol) de NH₄PF₆. A reação foi feita em metanol (10 mL), à temperatura ambiente, sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Após 4 horas observa-se a formação de um precipitado laranja que foi filtrado e seco sob pressão reduzida. O rendimento da reação foi de 70% (0,061 g). Análise elementar para C₄₁H₄₁N₂O₄F₆P₃Cl₂Ru: (calculado) C 51,47%, H 4,32%,

N 2,92%. Encontrados por análise de CHN: C 51,9% H 4,22%, 2,80%. Análise de UV-Vis: 275 nm ($\epsilon = 1,8 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 310 nm (ombro), 360 nm (ombro), 430 nm (ombro).

6.1.3. $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6 - (1\text{c})$

Obeve-se o complexo partindo de 0,035 g (0,064 mmol) do precursor *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$, 0,018g (0,070 mmol) de PPh_3 e 0,031 g (0,1932 mmol) de NH_4PF_6 . A reação foi feita em metanol (8 mL), em refluxo a 78°C, sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Após 3 horas de reação observou-se a formação de um sólido amarelo, que foi filtrado e seco à vácuo. O rendimento obtido foi de 90% (0,052 g). Análise elementar para $\text{C}_{38}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{OF}_6\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ru}$: (calculado) C 49,9%, H 3,85%, N 3,06%. Encontrados por análise de CHN: C 49,2%, H 3,92%, N 3,02%. Análise de UV-Vis: 290 nm ($\epsilon = 1,65 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 350 nm (ombro), 430 nm (ombro).

6.1.4. $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3)]\text{PF}_6 - (1\text{d})$

Obeve-se o complexo a partir de 0,050 g (0,092 mmol) do precursor *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$, 0,032 g (0,1 mmol) da tri(*p*-fluorfenil)fosfina e 0,074 g (0,454 mmol) de NH_4PF_6 . A reação foi feita em metanol (10 mL), em refluxo a 78°C, sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Após 3 horas de reação observou-se a formação de um sólido amarelo que foi filtrado e seco à vácuo. O rendimento da reação foi de 85% (0,076 g). Análise elementar para $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{OF}_9\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ru}$: (calculado) C 47,12%, H 3,33%, N 2,89%. Encontrados por análise de CHN: C 47,82%, H 3,25%, 2,78%. Análise de UV-Vis: 276 nm ($\epsilon = 1,14 \times 10^{-5} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 299 nm (ombro), 341 nm (ombro), 382 nm (ombro).

Os complexos catiônicos sintetizados foram lavados com água e éter etílico, para remoção do excesso de ligante e do contra íon NH_4PF_6 . Para os complexos 1b, 1c e 1d a lavagem também foi feita utilizando metanol para remoção do ligante fosfínico oxidado que pode ser formado durante a reação.

As sínteses com ligantes PR_3 também foram feitas partindo do precursor *mer,trans*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ (2) e as análises por RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ mostraram dois dupletos para cada complexo com os mesmos deslocamentos químicos e constantes de acoplamento observados para os produtos obtidos a partir da reação com o precursor (1). As análises de RMN de ^1H também indicaram a formação do mesmo composto.

6.2. Resultados e Discussão

6.2.1. RMN de ^1H , ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ e HMBC $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$

Nos espectros de RMN de ^1H dos complexos catiônicos foi observado um aumento no número de sinais na região de aromáticos (entre 6,5 e 8,0 ppm) se compararmos com a mesma região no espectro dos precursores. Este incremento se deve a presença dos hidrogênios do ligante PR_3 (15H para $\text{R}=\text{Ph}$ e 12H para $\text{R} = p\text{-OCH}_3\text{-Ph}$, $p\text{-tole}$ $p\text{-F-Ph}$) além dos 14 H do aligante P-N presentes na estrutura. Além desses sinais foi observada a presença de dois simples referente aos hidrogênios das metilas do ligante P-N.

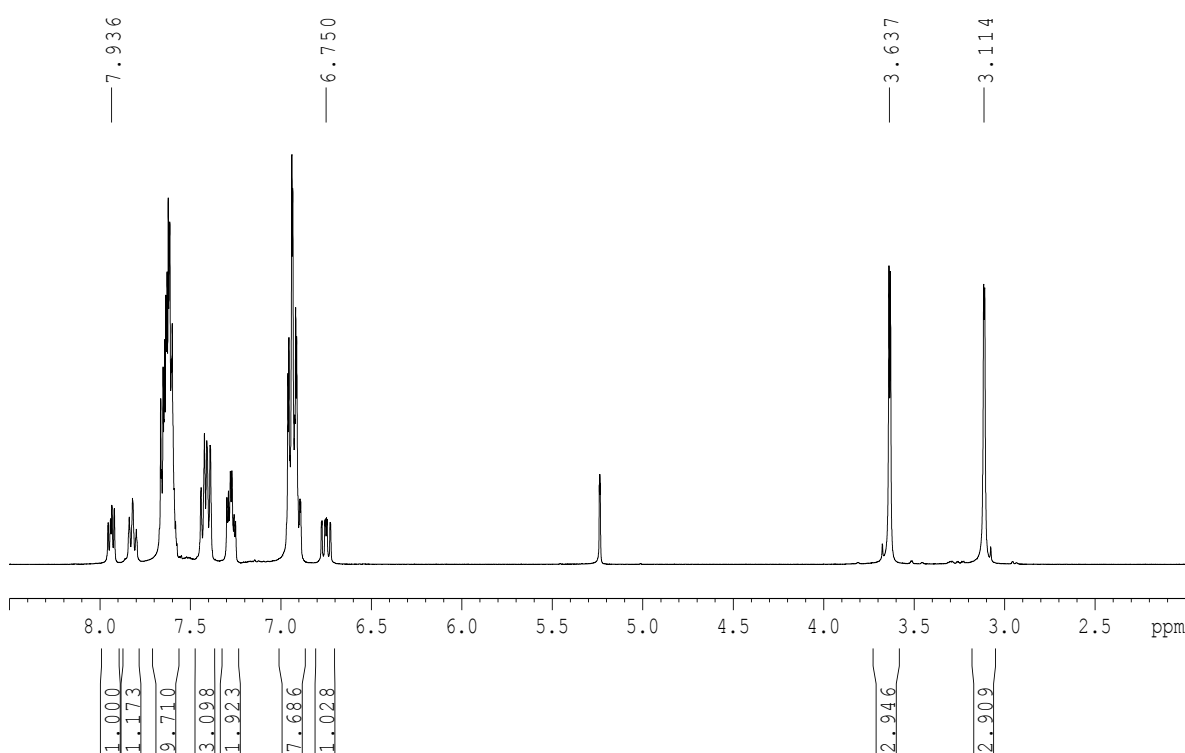


Figura 35 – Espectro de RMN de ^1H (400 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3)]\text{PF}_6$ em CD_2Cl_2 .

Nos espectros de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ dos quatro complexos catiônicos foram observados dois dupletos referente à presença de dois núcleos de fósforo não equivalentes nas estruturas (Figura 36). Os valores de constante de acoplamento dos dupletos, de aproximadamente 18 Hz, são característicos para fósforos em posição *cis*. [49]. Além disso, foi observado também um septeto em -144,3 ppm, devido à presença do contra íon PF_6^- .

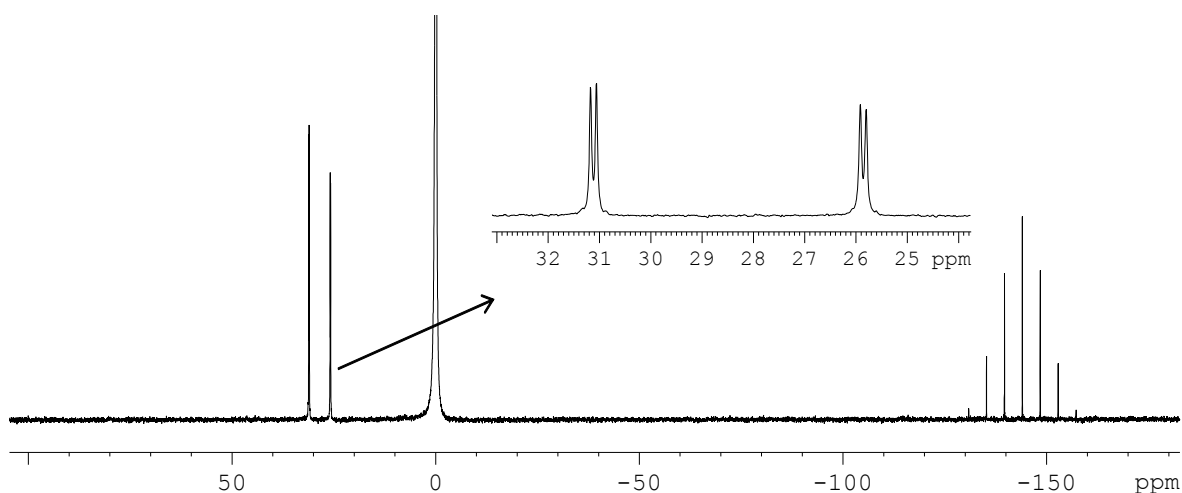


Figura 36 – Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161.98 MHz) em CH_2Cl_2 para o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]\text{PF}_6$.

A Figura 37 apresenta a região expandida dos espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos catiônicos, onde é possível observar uma pequena diferença no deslocamento químico entre os dupletos dos 4 complexos estudados. Atribui-se como P_B o sinal que aparece na região de menor deslocamento químico e como sendo P_A o duplete mais desblindado presente em cada espectro.

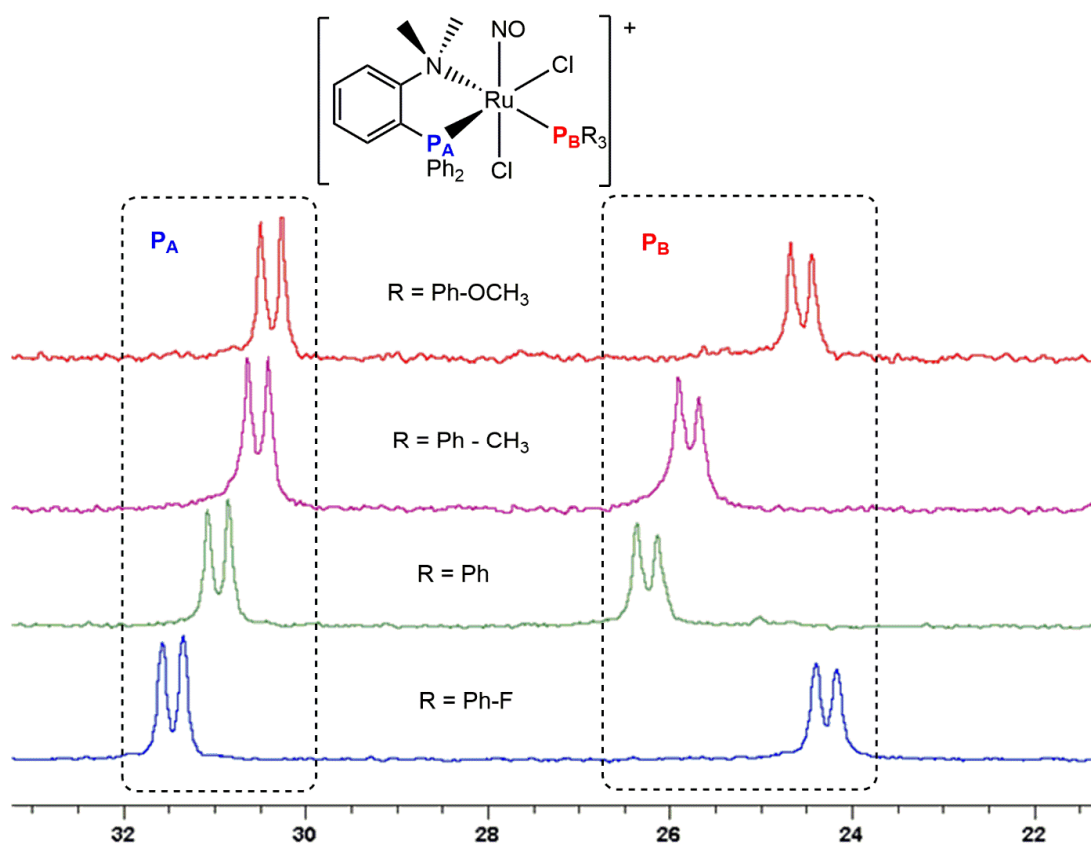


Figura 37 – Região expandida dos espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (81 MHz) em CDCl_3 para os complexos catiônicos.

Para determinar qual fósforo presente na estrutura corresponde a cada um dos dupletos observados nos espectros, foram realizados experimentos de HMBC $^{31}\text{P} - ^1\text{H}$. A partir da análise do espectro 2D foi possível observar uma correlação entre o fósforo mais blindado e os hidrogênios das metilas do ligante P-N para todos os complexos e que, no caso do ligante tri-(*p*-toluil)fosfina, esse sinal também se correlaciona com os hidrogênios das metilas presentes na posição *para* do anel aromático (Figura 39). Essa correlação comprova que o sinal mais blindado refere-se ao fósforo do ligante fosfinico monodentado, que está em posição *trans* ao N do ligante P-N. No caso do complexo contendo o ligante $\text{P}\{p\text{-CH}_3\text{O-Ph}\}_3$ não foi possível observar a correlação entre o fósforo do ligante monodentado com os hidrogênios da metoxila porque a presença de um átomo eletronegativo como o oxigênio diminui o acoplamento spin-spin entre os núcleos.

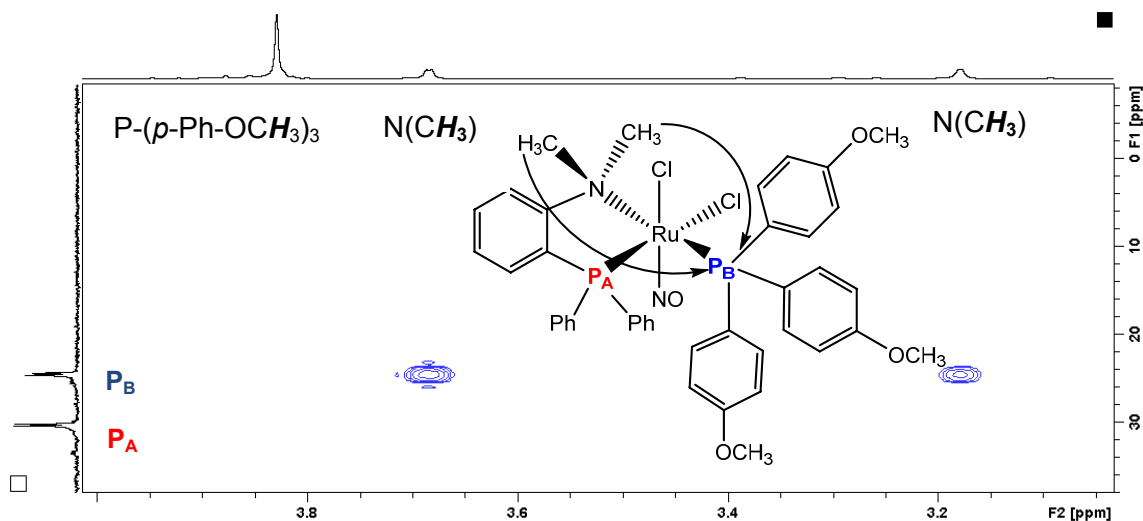


Figura 38 - Espectro de HMBC $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{p\text{-CH}_3\text{O-Ph}\}_3)]\text{PF}_6$

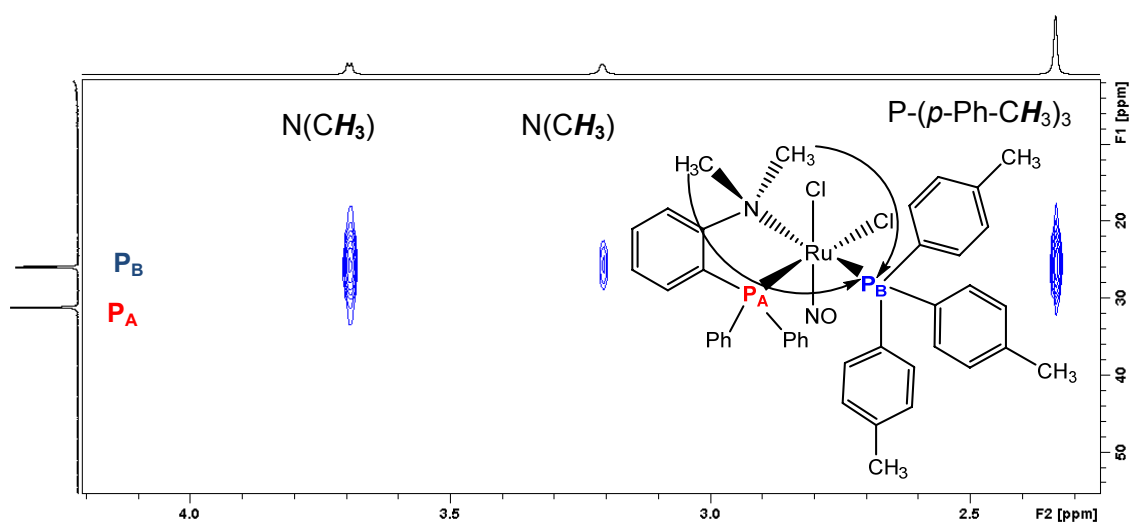


Figura 39 - Espectro de HMBC $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]\text{PF}_6$.

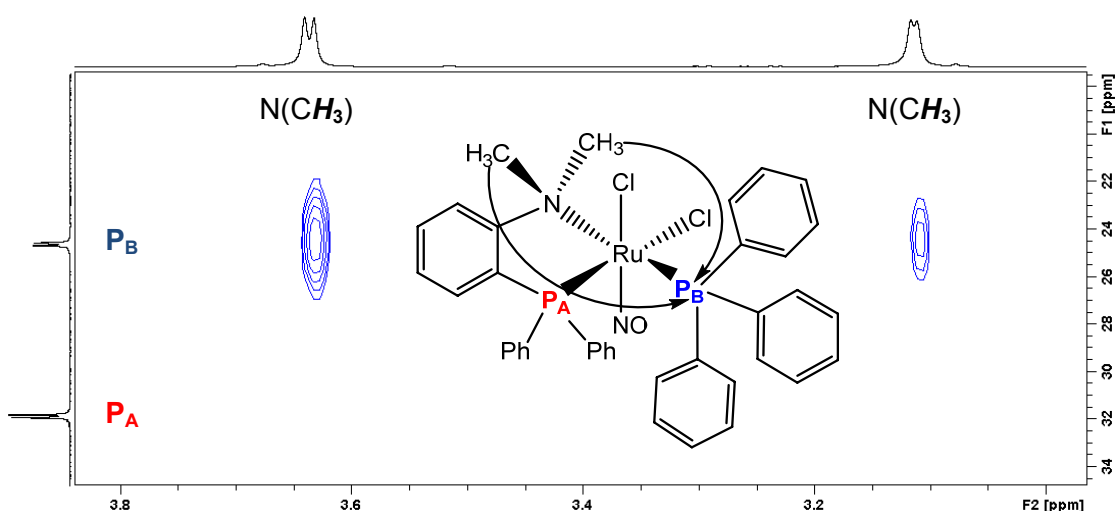


Figura 40 - Espectro de HMBC $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$.

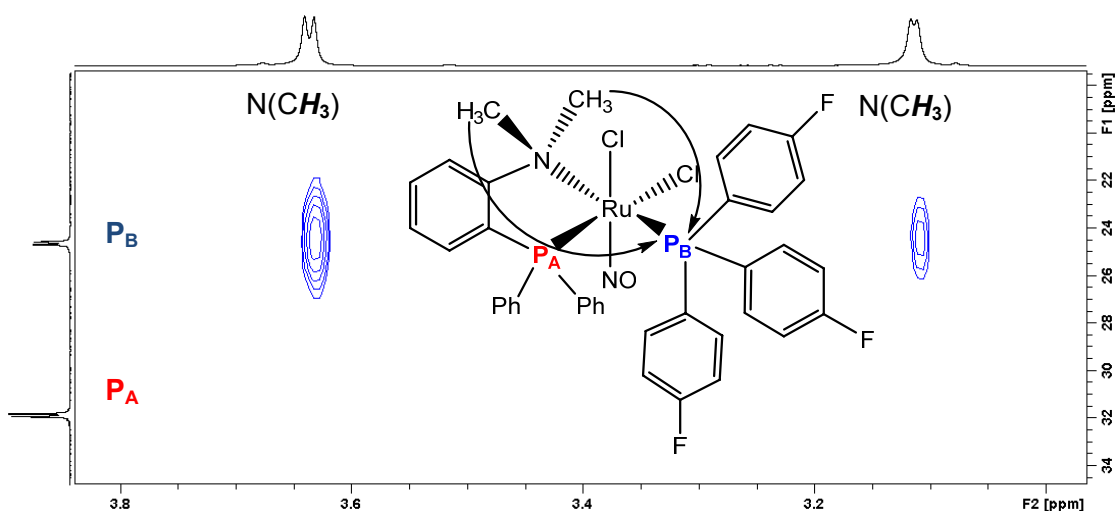


Figura 41- Espectro de HMBC $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3)]\text{PF}_6$.

Os deslocamentos químicos de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ do fósforo do ligante P-N (P_A) seguem a relação de basicidade das fosfinas ($\text{P}\{p\text{-CH}_3\text{O-Ph}\}_3 > \text{P}\{p\text{-tol}\}_3 > \text{PPh}_3 > \text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3$: isto sugere que quando o Ru está mais deficiente em elétrons devido à presença de um ligante PR_3 mais ácido, este retira mais densidade eletrônica do nitrogênio do ligante P-N, que por sua vez retira elétrons do anel aromático deixando o fósforo P_A mais desblindado. Já para os fósforos P_B observa-se que a presença de um átomo de flúor como substituinte dos anéis aromáticos da monofosfina gera uma maior blindagem do núcleo, isto pode ser justificado pela nuvem eletrônica dos átomos de flúor que protegem o fósforo, fazendo com que este sinta menos o campo magnético gerado, deslocando o sinal para regiões de menor deslocamento químico. Este mesmo efeito é observado no deslocamento químico de fósforo dos ligantes livres, que seguem a relação de basicidade, exceto para o ligante $\text{P}\{p\text{-F-Ph}\}_3$. (Tabela 15).

Tabela 15 - Valores de $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) e $^2J_{\text{P-P}}$ (Hz) para os complexos catiônicos e os valores de $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) e pK_a das respectivas monofosfinas.

Complexo	$\delta^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ (ppm) P _A	$\delta^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ (ppm) P _B	$^2J_{\text{P-P}}$ (Hz)	$\delta^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$ (ppm) PR ₃	pK_aPR_3 [51]
[RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -CH ₃ O-Ph} ₃)]PF ₆	30,38(d)	24,54(d)	18,65	- 10,55 (s)	4,57
[RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -tol ₃ })]PF ₆	30,54(d)	25,80(d)	18,50	- 8,32 (s)	3,84
[RuCl ₂ (NO)(P-N)(PPh ₃)]PF ₆	30,86(d)	26,27(d)	17,80	- 5,72 (s)	2,73
[RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -F-Ph} ₃)]PF ₆	31,47(d)	24,30(d)	18,72	- 9,27 (s)	1,97

^a P do ligante P-N; ^b P do ligante PR₃

6.2.2. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Nos espectros de FTIR foram observadas bandas referentes ao ν_{NO} que variam de acordo com os diferentes substituintes na posição *para* do anel aromático da monofosfina. Entretanto, para as medidas realizadas em pastilha de KBr, não é possível fazer uma correlação entre todos os valores de ν_{NO} e a basicidade do ligante fosfínico, apenas para o ligante P{Ph-F}₃ (< pK_a) observa-se um aumento significativo na energia do estiramento da ligação devido ao maior caráter ácido desse ligante que retira densidade eletrônica do fósforo diminuindo a retroligação Ru → NO tornando a ligação NO mais forte (Tabela 16). Os valores de ν_{NO} obtidos em solução e calculados, apesar de apresentarem pequenas variações entre os complexos, seguem a tendência esperada: quanto maior a acidez, maior ordem de ligação N-O o que gera um deslocamento da banda para regiões de maior energia (Figura 42). Esses fatores indicam que a discordância entre os ν_{NO} obtidos em pastilha de KBr podem ser consequência do arranjo estrutural do sólido.

Tabela 16 - Valores de ν_{NO} para os complexos catiônicos e pK_a das respectivas fosfinas.

Complexo	$\nu_{\text{NO}} (\text{cm}^{-1})$ - Pastilha KBr	$\nu_{\text{NO}} (\text{cm}^{-1})$ DCM	$\nu_{\text{NO}} (\text{cm}^{-1})$ calculado	$\text{pK}_a(\text{L})$ [50]
[RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -CH ₃ O-Ph} ₃)]PF ₆	1867	1872	1962	4,57
[RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -tol ₃ })]PF ₆	1863	1874	1965.1	3,84
[RuCl ₂ (NO)(P-N)(PPh ₃)]PF ₆	1853	1875	1967.1	2,73
[RuCl ₂ (NO)(P-N)(P{ <i>p</i> -F-Ph} ₃)]PF ₆	1870	1877	1966.6	1,97

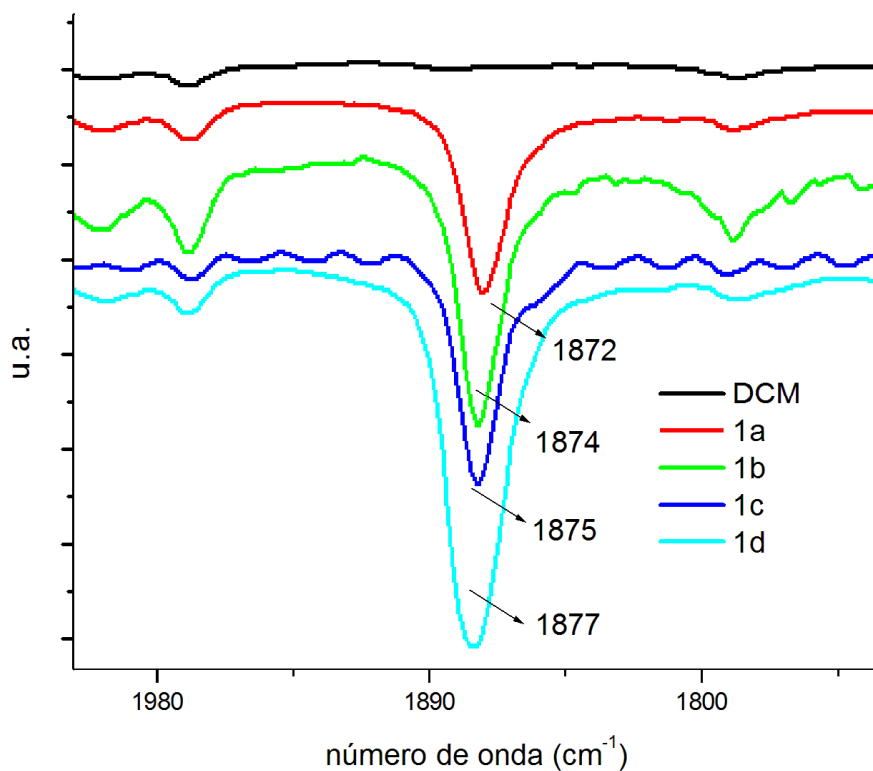


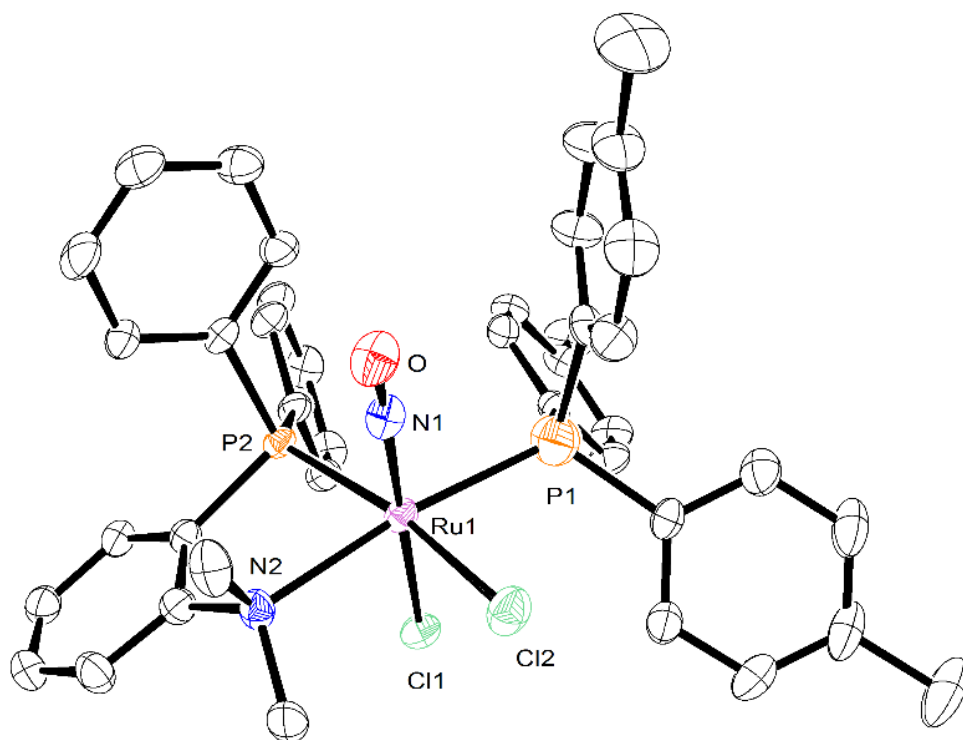
Figura 42 – Região expandida do espectro de FTIR para os complexos catiônicos.

6.2.3 Difração de raios X

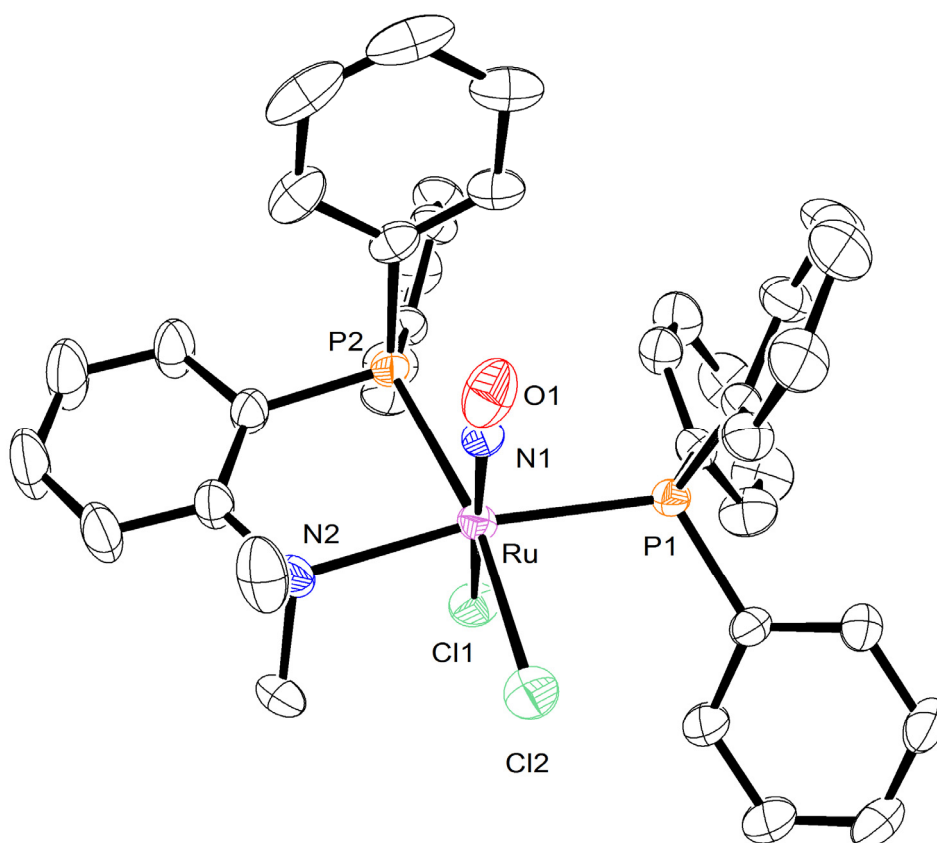
Foram obtidos cristais de três complexos catiônicos a partir da lenta evaporação de uma solução dos complexos 1b, 1c e 1d em diclorometano. Os dados do cristal e os parâmetros de refinamento para esses complexos estão descritos na Tabela 17. A representação ORTEP desses complexos é demonstrada na Figura 43.

Tabela 17 - Dados do cristal e parâmetros de refinamento estrutural para 1b, 1c e 1d.

	1b	1c	1d
Fórmula empírica	[C ₄₂ H ₄₃ Cl ₄ N ₂ OP ₂ Ru](PF ₆). CH ₂ Cl ₂	[C ₃₈ [C ₃₈ H ₃₅ N ₂ OP ₂ Cl ₂ Ru] ⁺ .(PF ₆) ⁻	[C ₃₈ H ₃₂ N ₂ OF ₃ P ₂ Cl ₂ Ru] PF ₆
Massa molecular	1041.56	914.56	968.54
Cor	Laranja	Laranja	Amarelo
Sistema cristalino	Monoclinic	Triclínico	Triclínico
Grupo espacial	C2/c	P-1	P-1
	<i>a</i> = 19.7556(8)	<i>a</i> = 11.6712(3) Å	<i>a</i> = 10.9551(3) Å
Dimensões da Cella Unitária	<i>b</i> = 14.1693(5) β = 94.540 (2)	<i>b</i> = 14.1713(4) Å	<i>b</i> = 11.9232(3) Å
	<i>c</i> = 33.0706(12)	<i>c</i> = 14.2296(5) Å	<i>c</i> = 15.5108(4) Å
Volume da Célula (Å ³)	9228.2(6)	1951.2(1)	1967.36(9)
Cela unitária, Z	8	2	2
Dimensões do cristal (mm ³)	0.44 x 0.34 x 0.21	0.2 x 0.15 x 0.1	0.15 x 0.06 x 0.06
Densidade calculada	1.499 Mg/m ³	1.557 Mg/m ³	1.635 Mg/m ³
Temperatura	296(2) K	293(2) K	293(2) K
Coefficiente de absorção	0.73 mm ⁻¹	0.724 mm ⁻¹	0.734 mm ⁻¹
F (000)	4224	924	972
Comprimento de onda	MoKaradiation, 0.71073	MoKaradiation 0.71073 Å	MoKaradiation 0.71073 Å
Limites de θ para col. de dados	1.8 to 27.2	3.17 a 25.00°	3.01 to 26.07°
Razão de h, k l	-25 ≤ h ≤ 25, -18 ≤ k ≤ 18, -41 ≤ l ≤ 42	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19
Coleta de até θ=27,5°	99.6 %	99.6 %	99.6 %
Reflexões independentes	6902 [R(int) = 0.035]	6843 [R(int) = 0.0250]	7759 [R(int) = 0.0348]
R1; wR2 [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0574, wR2 = 0.1414	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1126	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1050
R1; wR2 (total)	R1 = 0.0954, wR2 = 0.1907	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1177	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1166



$[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{\textit{p}\text{-tol}\}_3)]\text{PF}_6^-$



$[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6^-$

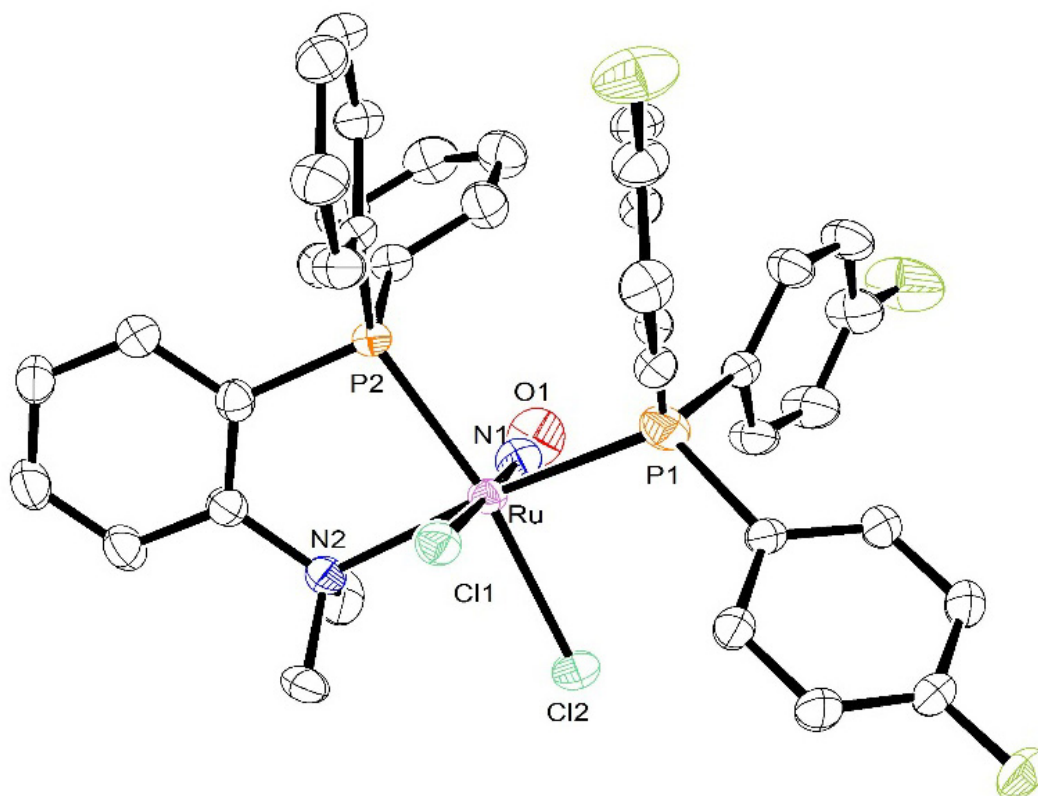


Figura 43 - Representação ORTEP das estruturas obtidas por difração de raios-X dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{\textit{p}\text{-tol}\}_3)]\text{PF}_6^-$, $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6^-$ e $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{\textit{p}\text{-F-Ph}\}_3)]\text{PF}_6^-$ (de cima para baixo) mostrando a posição dos átomos e os elipsóides com 50 % de probabilidade.

A partir da estrutura resolvida por difração de raios X é possível confirmar a formação dos complexos catiônicos com a monofosfina em posição *trans* ao átomo de nitrogênio do ligante P-N.

Tabela 18 - Principais distâncias e ângulo de ligação (experimental e teórico) para os complexos catiônicos.

	(1a) (1b)			(1c)		(1d)	
Distância							
de ligação (Å)	Calc.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
Ru-N(1)	1,75	1,75	1,749(5)	1,76	1,870(5)	1,76	1,783(3)
Ru-N(2)	2,43	2,42	2,303(4)	2,41	2,298(3)	2,41	2,299(3)
Ru-P(1)	2,49	2,48	2,4112(14)	2,48	2,4272(10)	2,48	2,3647(9)
Ru-P(2)	2,44	2,44	2,3703(13)	2,44	2,3937(10)	2,44	2,4551(9)
Ru-Cl(1)	2,37	2,37	2,3237(13)	2,37	2,2947(11)	2,37	2,3222(9)
Ru-Cl(2)	2,46	2,46	2,4390(16)	2,46	2,4093(14)	2,46	2,4910(10)
O(1)-N(1)	1,15	1,15	1,035(6)	1,15	0,911(5)	1,15	1,147(4)
Ângulos							
de ligação(°)	Calc.	Calc.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
N(1)-Ru-N(2)	93,7	93,8	94,38(19)	93,8	93,20(15)	93,9	92,53(13)
N(1)-Ru-P(2)	92,5	92,6	92,62(15)	92,6	88,91(12)	92,6	90,02(11)
N(1)-Ru-Cl(1)	178,9	179,2	178,77(15)	179,5	175,69(2)	179,5	178,08(11)
Cl(1)-Ru-Cl(2)	93,0	93,0	95,33(6)	93,2	96,13(5)	93,2	90,87(4)
O(1)-N(1)-Ru	176,6	176,7	178,4(5)	176,8	177,2(5)	176,8	178,8(4)
P(2)-Ru-P(1)	105,7	105,5	103,02(5)	105,6	104,81(4)	105,6	101,90(3)
N(2)-Ru-Cl(1)	85,3	85,4	86,40(12)	85,6	88,95(10)	85,6	87,42(8)

*Não foram obtidos monocristais para o complexo 1a.

A partir dos dados observados na Tabela 18 é possível comprovar a presença de um ligante NO⁺ coordenado com um ângulo de ligação próximo a 180° para os dois complexos. Entretanto a distância de ligação O(1)-N(1) para o complexo (1c) é anormalmente pequena (~0,91 Å), isto ocorre provavelmente devido à grande vibração térmica do NO que leva a uma incerteza na distância de ligação, dificultando o cálculo da posição dos átomos de oxigênio e nitrogênio. Entretanto a soma das distâncias de ligação Ru-N(1) e N(1)-O(1) apresenta um valor de 2,78 Å e está de acordo com valores de distância de ligação para o fragmento Ru-NO observados para outros complexos rutênio nitrosilos. [51]

A distância de ligação Ru-P(1) observada experimentalmente é menor para o complexo contendo o ligante P{Ph-F}₃, isso pode ser justificado pelo fato de que a retroligação Ru→P(1) torna-se maior neste complexo pois a presença dos átomos de flúor como substituintes na posição *parados* anéis aromáticos da fosfina deixam o fósforo mais pobre em elétrons. De maneira oposta o P(2) (fósforo do ligante P-N) para este mesmo composto apresenta maior valor de distância (2,4151) que o observado para os complexos 1b (2,3937) e 1c (2,3703), devido ao fato de que o Ru está mais deficiente em

elétrons e a retroligação Ru→P(2) é enfraquecida. Este dado está de acordo com o valor de pKa dos ligantes, que aumentam na ordem P{Ph-F}₃ < P{Ph}₃ < P{Ph-CH₃}₃, sendo assim quanto maior o pKa da monofosfina, maior a retroligação e maior a força da ligação Ru-P(2).

O ângulo de ligação entre Cl(2)-Ru-Cl(1) de aproximadamente 90° comprova a presença de átomos de cloros em posição *cis*. Também é possível evidenciar a presença de fósforos em posição *cis*, como proposto pelos espectros de RMN ³¹P {¹H}, uma vez que o ângulo de ligação P(1)-Ru-P(2) está próxima de 100°.

Os valores de ângulo e distância de ligação obtidos através dos cálculos DFT estão próximos aos valores experimentais, entretanto não mostram uma grande variação entre os complexos da série.

6.2.4. Voltametria cíclica

Os complexos catiônicos foram analisados por voltametria cíclica a fim de avaliar o comportamento eletroquímico destes compostos quando submetidos a potenciais entre -200 a 1200 mV. O foco deste estudo foi voltado para a correlação entre o potencial de redução Ru²⁺-NO⁺ → Ru²⁺-NO⁰ e a natureza do ligante PR₃.

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados utilizando-se acetonitrila como solvente, PTBA (perclorato de tetrabutil amônio) como eletrólito suporte e usando eletrodos de Platina como eletrodo de trabalho e contra-eletrôdo e Ag/AgCl como referência. Os voltamogramas cíclicos de todos os complexos catiônicos apresentaram o mesmo perfil, sendo observado um processo de redução monoeletrônico quase-reversível atribuído ao par Ru²⁺-NO⁺ / Ru²⁺-NO⁰ (Figura 44) o que está de acordo com dados observados na literatura para sistemas próximos ao estudado neste trabalho.[12, 14]

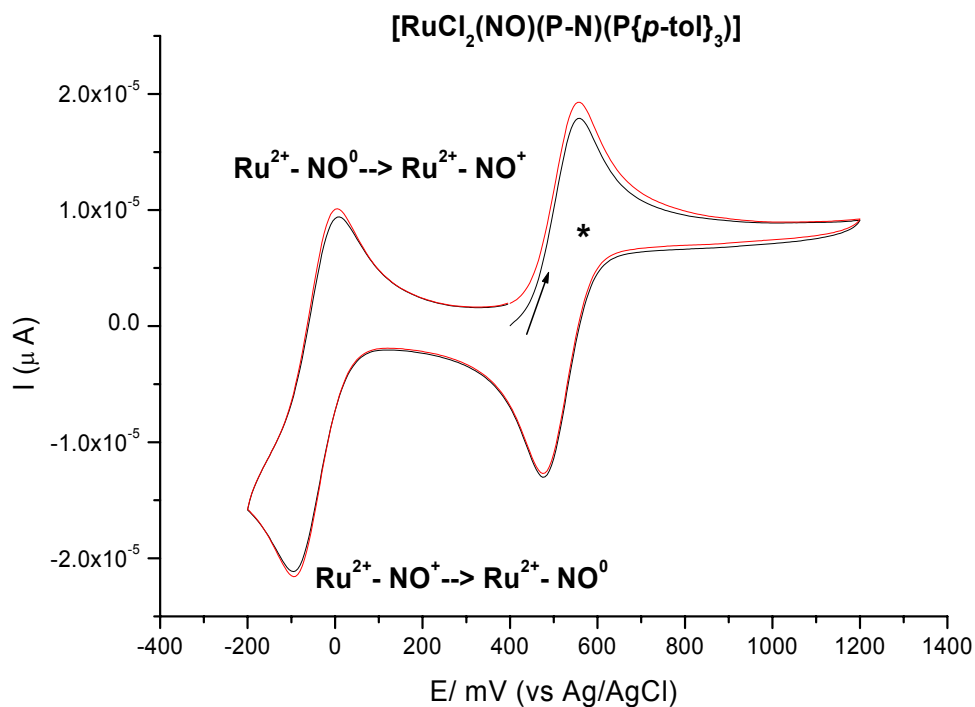


Figura 44 - Voltamograma cíclico do complexo 1b em acetonitrila. (* Fc/Fc⁺)

Os valores de $E_{1/2}$ podem ser inversamente relacionados aos valores de pKa das triarilfosfinas. Deste modo, o complexo 1d apresenta o maior valor de $E_{1/2}$ enquanto o complexo 1a apresenta o menor valor de $E_{1/2}$. Essa correlação é apresentada na Figura 45 onde foram plotados os valores de $E_{1/2}$ versus o pKa dos ligantes PR₃.

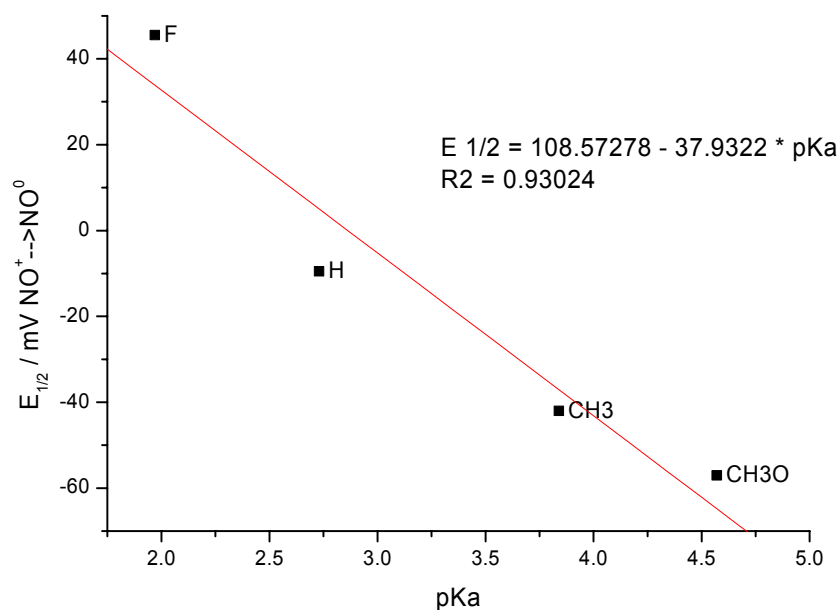


Figura 45 - Gráfico do $E_{1/2} \text{ NO}^+ \rightarrow \text{NO}^0$ versus pKa dos ligantes fosfínicos.

A partir da Figura 45 é possível observar que quanto maior o pKa da monofosfina menor o potencial de redução $\text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}^0$, isto ocorre porque a quanto mais deficiente em elétrons está o complexo mais fácil se torna a redução para a formação de uma espécie neutra.

Tabela 19 - Dados obtidos a partir da análise dos complexos catiônicos por voltametria cíclica.

Complexes	E_{pa} /mV	E_{pc} / mV	$E_{1/2}$/ mV	$E_{pa} - E_{pc}$	I_{pa} / I_{pc}
1a	-12.0	-102.0	-57.0	90.0	0.56
1b	10.0	-95.0	-42.0	105.0	0.45
1c	38.0	-57.0	-9.5	95.0	0.53
1d	88.0	3.0	45.5	91.0	0.53

Os experimentos de voltametria cíclica foram conduzidos a temperatura ambiente utilizando uma solução de 0.100 mol/L de PTBA em CH_3CN . Como eletrodo de trabalho e contra eletrodo foram utilizados um disco e um cilindro de Platina, respectivamente. Como eletrodo de referência foi utilizado o par Ag/AgCl inserido em um capilar de Luggin preenchido com a solução do eletrólito (PTBA em CH_3CN – 0,1 mol/L). Nessas condições o $E_{1/2}$ para o par Fc^+/Fc é 518mV e $|E_{pa} - E_{pc}| = 85$ mV.

Como discutido anteriormente, o valor do estiramento da ligação NO (ν_{NO}) é uma medida da retroligação $\text{Ru} \rightarrow \text{NO}$ e da carga positiva no ligante nitrosilo. Os valores de potencial de redução do par NO^+/NO^0 estão de acordo com os dados observados por FTIR uma vez que quanto maior o caráter ácido do ligante, menor a retroligação $\text{Ru}-\text{NO}^+$ e maior a ordem (força) da ligação N-O e maior o caráter positivo do ligante. Sendo assim, os valores de ν_{NO} seguem a ordem inversa do pKa. O gráfico a seguir demonstra claramente a relação dos valores ν_{NO} versus o potencial de redução onde é possível observar que quanto maior o valor de energia do estiramento da ligação NO, mais positivo o caráter do ligante (pois maior a ordem de ligação) e portanto mais fácil de reduzir (valor de potencial de redução menos negativo).

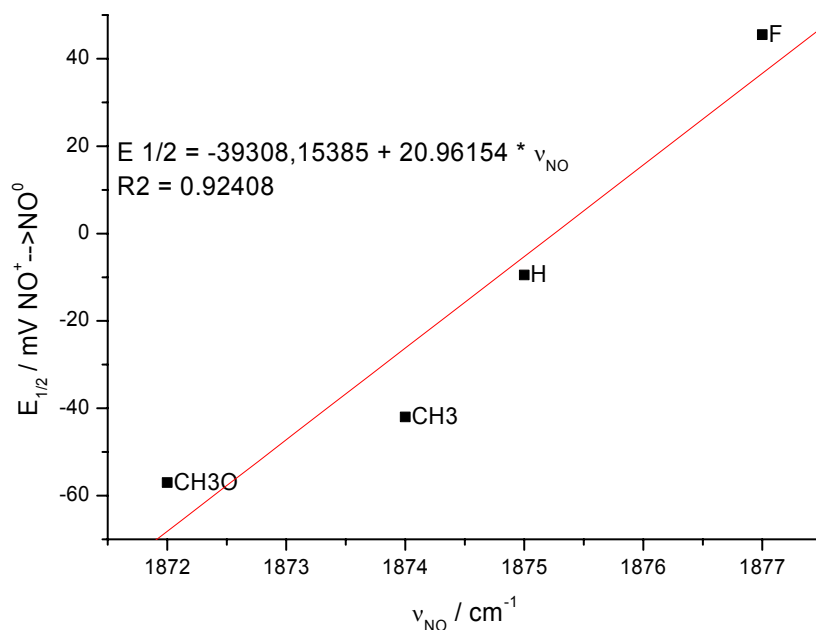


Figura 46 - Relação entre o $E_{1/2} \text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}^0$ versus ν_{NO} .

6.2.5. Propriedades Estruturais e de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para complexos $\text{RuCl}_2(\text{L})(\text{P-N})(\text{PR}_3)$

Os complexos sintetizados no presente trabalho apresentaram resultados compatíveis com os observados para outros complexos contendo o ligante P-N e as fosfinas PPh_3 e $\text{P}\{p\text{-tol}\}_3$. [31, 48, 52] A Tabela 20 mostra os valores de $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^2J_{\text{P-P}}$ e distância Ru-P para os complexos em questão. Todos os complexos citados apresentam a monofosfina em posição *trans* ao nitrogênio do ligante P-N. Para os complexos pentacoordenados o sítio vago está em posição *trans* ao fósforo do ligante P-N e para os carbonilos o CO está em posição *trans* a um ligante cloreto.

Tabela 20 – Valores de distância de ligação Ru-P e $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

Complexo	Ru-P _A (Å)	Ru-P _B (Å)	δ de ^{31}P (ppm) / $J_{\text{P-P}}$ (Hz)
$[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{PPh}_3)]^+(\text{a})$	2,3937(10)	2,4272(10)	30,86(d); 26,27(d) / 17,8
$[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{p\text{-tol}_3\})]^+(\text{a})$	2,4112(14)	2,3703(13)	30,54(d); 25,8(d) / 18,5
$[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P-N})(\text{PPh}_3)]$ [48, 52]	2,2938	2,3546	43,0(d); 36,6(d) / 25,3
$[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P-N})(\text{P}\{p\text{-tol}_3\})]$ [48, 52]	-	-	43,2(d) ; 35,1(d) / 25,2
$[\text{RuCl}_2(\text{P-N})(\text{PPh}_3)]$ [31]	-	-	83,7(d); 48,9 (d) / 36,5
$[\text{RuCl}_2(\text{P-N})(\text{P}\{p\text{tol}\}_3]$ [31]	2,17	2,29	81,5 (d); 47,6 (d) / 37,1

^a Este trabalho

Para todos os complexos citados, o fósforo mais blindado refere-se ao fósforo da monofosfina, enquanto o sinal mais desblindado diz respeito ao fósforo do ligante P-N. A partir dos dados da tabela é possível observar que os valores de $\delta_{\text{de}}^{31\text{P}}$ para os complexos nitrosilos são mais baixos se comparados aos complexos contendo o ligante carbonilo, esta diferença se deve ao maior caráter receptor π do NO^+ , que diminui a retroligação $\text{Ru} \rightarrow \text{P}$, deixando o fósforo com o caráter mais próximo ao de um ligante livre. Como consequência a ligação Ru-P é enfraquecida, justificando os maiores valores de distância de ligação para os complexos nitrosilos.

Para os complexos pentacoordenados a ausência de um ligante receptor π forte desloca os sinais para regiões de maior deslocamento químico, uma vez que uma maior densidade eletrônica sobre o átomo de rutênio aumenta a força da ligação Ru-P.

Outra relação possível diz respeito à maior blindagem dos fósforos P_B (observado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$) dos complexos contendo o ligante P{*p*-tol} se comparado aos análogos contendo PPh_3 . Torna-se evidente também a relação inversa entre $\delta^{31\text{P}}\{^1\text{H}\}$ e distância de ligação Ru-P para esses compostos (conforme já foi descrito no tópico 4.4.5 na Figura 23 deste documento para os complexos precursores), pois quanto menor a distância Ru-P mais forte a ligação e mais desblindado está o núcleo de fósforo (maiores valores de deslocamento químico). Além disso, é possível correlacionar os valores de $^2J_{\text{P-P}}$ e distância de ligação Ru-P visto que a presença de ligantes receptores π ocasiona um enfraquecimento da ligação e com isso o acoplamento torna-se menor, já para os complexos com menores distâncias de ligação Ru-P a maior sobreposição orbital permite um maior acoplamento entre os núcleos.

6.2.6. Espectrometria de Massas

Os espectros de massas para os complexos 1a, 1b, 1c e 1d apresentaram a mesma fragmentação característica, conforme observado na Figura 47.

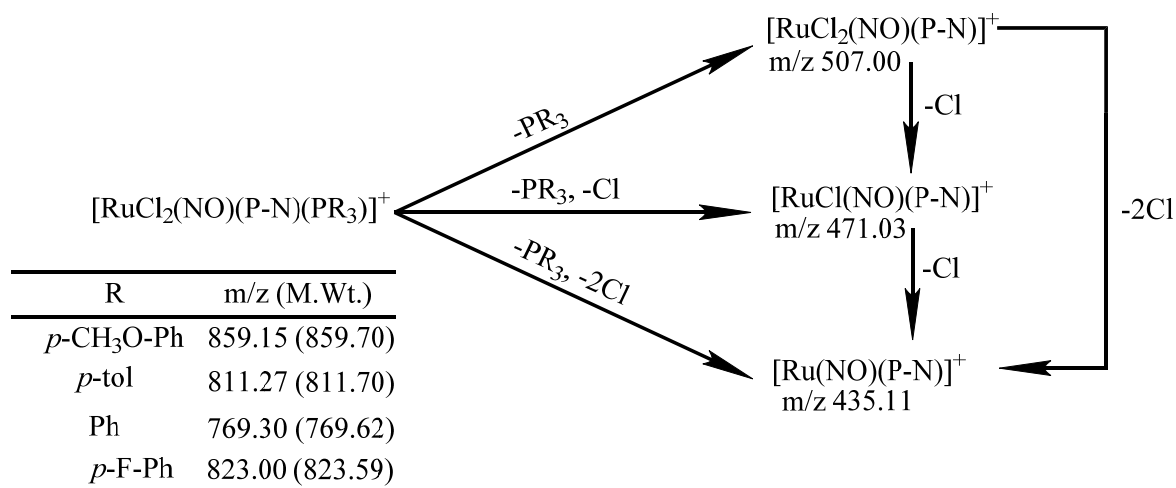


Figura 47 - Representação da fragmentação e valores de relação m/z dos para os complexos catiônicos.

Os valores da relação m/z para todos os íons moleculares observados por ESI-MS estão de acordo com a massa molar dos complexos sintetizados, desconsiderando o valor do contra-íon (PF_6^-). Observou-se também que a ionização do íon molecular (MS-MS ou TANDEM MS) dá origem aos mesmos fragmentos para os quatro complexos analisados, sendo o pico referente à perda da fosfina ($m/z = 507\text{u}$) o mais intenso, o que indica a maior labilidade desse ligante. Os outros fragmentos correspondem à perda da fosfina mais um cloreto ($m/z = 471,03\text{u}$) seguido pela perda da fosfina e dois cloretos ($m/z = 435,11\text{u}$). Em nenhum dos espectros de massa foi observado o fragmento relativo à perda do ligante nitrosilo, o que comprova a força da ligação Ru-NO^+ .

7. CONCLUSÕES

As sínteses dos precursores contendo o ligante P-N e PN' foram feitas com sucesso obtendo-se rendimentos próximos de 90%. Esses complexos apresentaram bandas de ν_{NO} características para espécies contendo o ligante NO^+ coordenado. Os voltamogramas cíclicos para os precursores apresentaram o mesmo perfil, com um processo de redução irreversível centrado no NO^+ e um processo de oxidação atribuído ao par $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^+/\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NO}^0$.

Os dados estruturais para os complexos (1) e (2), obtidos através da difração de raios X, estão de acordo com as estruturas propostas a partir das análises por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e ^1H . Além disso, os valores de distâncias e ângulos de ligação obtidos através da difração de raios X são compatíveis com outros complexos nitrosilosde rutênio reportados na literatura. Os cálculos pelo método DFT para esses dois complexos auxiliaram no entendimento das propriedades eletrônicas (atribuição dos espectros eletrônicos e processos eletroquímicos) e energia dos isômeros.

A reação dos complexos contendo o ligante P-N sob atmosfera de ^{15}NO levou à formação dos complexos *fac/mer,trans*- $[\text{RuCl}_3(^{15}\text{NO})(\text{P-N})]$ que foram caracterizados por RMN de $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Os estudos envolvendo a troca de ^{14}NO por ^{15}NO e a ausência de espécies denitrosiladas permitiram a exclusão do mecanismo de isomerização dissociativo.

A reação dos precursores (1) e (2) com ligantes fosfínicos neutros levou a formação de quatro complexos catiônicos. Os dois dupletos observados no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para esses complexos estão de acordo com a presença de dois fósforos não equivalentes na estrutura. As análises por espectrometria de massas (ESI-MS) confirmaram a formação dos produtos desejados, através dos valores de relação m/z do íon molecular que são compatíveis com a massa molecular de cada um dos complexos. Além disso, foi possível observar através desta mesma técnica que o ligante NO^+ não sai da esfera de coordenação, confirmando a força da ligação entre este ligante e o centro metálico.

Este trabalho apresenta um volume de dados que contribuem para química de complexos nitrosilos envolvendo ligantes P/N doadores, visto que esta classe de compostos ainda permanece pouco explorada. O comportamento eletrônico destes complexos foi extensivamente estudado por diversas técnicas e os dados obtidos foram correlacionados com dados teóricos obtidos através de cálculos DFT.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

Pretende-se avaliar a reatividade do $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_2$ frente a outros ligantes P/N doadores, derivados da quinolina ou de ligantes oxazolínicos, por exemplo.

As reações de substituição do cloreto por ligantes fosfínicos do tipo PR_3 também serão testadas para os complexos contendo o ligante P-N'.

As reações dos complexos precursores serão realizadas utilizando-se outros ligantes fosfínicos, variando não só o substituinte bem como a posição dos mesmos nos anéis aromáticos, a fim de se avaliar os efeitos eletrônicos gerados.

Além disso, serão realizados estudos envolvendo a possível isomerização fotoquímica dos complexos catiônicos. Para esses complexos, pretende-se também avaliar a reatividade frente a nucleófilos, tais como NaN_3 e NaOMe .

Pretende-se avaliar a atividade catalítica (frente a reações de redução de cetonas) e atividade antitumoral dos complexos sintetizados no presente trabalho.

9. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Apresentação do trabalho intitulado: Complexos nitrosilos e carbonilos de rutênio contendo ligantes P-X (X = O e N): Síntese, caracterização e estruturas de raios X na forma de pôster na 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química em Águas de Lindóia - SP, realizada no período de 28 a 31 de março de 2010.

fac-mer- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})](\text{P-N}=[\text{o}(\text{N,Ndimethylamino})\text{phenyl}]\text{diphenylphosphine})$): Synthesis, Characterization and DFT calculations, Juliana P. da Silva, Deividi A. Cavarzan, Fabio R. Caetano, Francisco D. Fagundes, Lincoln L. Romualdo, Javier Ellena, Maria Jaworska, Piotr Lodowski, and Márcio P. de Araujo, **Inorganica Chimica Acta**, 373, p.8-18, 2011.

Apresentação do trabalho intitulado: Isomerização *fac*→*mer* para o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$, Silva da, J. P. (UFPR), Ellena, J. (IFSC-USP), Jaworska, M. (UFPR), Lodowski, P. (UFPR), Barison, A. (UFPR), Araujo, M. P., na forma de pôster na 34ª reunião anual da sociedade brasileira de química, realizada em Florianópolis – SC no período de 23 a 26 de maio.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MCCLEVERTY, J. A., Chemistry of Nitric Oxide Relevant to Biology. **Chemical Reviews**, 104, p.403-418, 2004.
- [2] QUEIROZ, S. L., BATISTA, A. A., Funções biológicas do óxido nítrico. **Química Nova**, 22, p.584-590, 1999.
- [3] FLORA FILHO, R., ZILBERSTEIN, B., Óxido nítrico: o simples mensageiro percorrendo a complexidade. Metabolismo, síntese e funções. **Revista da Associação Médica Brasileira**, 46, p.265-271, 2000.
- [4] BITTERWOLF, T. E., Photochemical nitrosyl linkage isomerism/metastable states. **Coordination Chemistry Reviews**, 250, p.1196-1207, 2006.
- [5] V. FOMITCHEV, D., COPPENS, P., LI, T., A. BAGLEY, K., CHEN, L., B. RICHTER-ADDO, G., Photo-induced metastable linkage isomers of ruthenium nitrosyl porphyrins. **Chemical Communications**, p.2013-2014, 1999.
- [6] RICHTER-ADDO, G., LEGZDINS, P., Metal Nitrosyls. **Oxford**, 1992.
- [7] MACHURA, B., Structural and spectroscopic properties of rhenium nitrosyl complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 249, p.2277-2307, 2005.
- [8] DE, P., MONDAL, T. K., MOBIN, S. M., LAHIRI, G. K., Electronic structures and reactivity aspects of ruthenium–nitrosyls. **Inorganica Chimica Acta**, 372, p.250-258, 2011.
- [9] CHEN, Y., LIN, F.-T., SHEPHERD, R. E., ¹⁵N NMR and Electrochemical Studies of [RuII(hedta)]⁻ Complexes of NO, NO⁺, NO²⁻, and NO. **Inorganic Chemistry**, 38, p.973-983, 1999.
- [10] BATISTA, A. A., PEREIRA, C., QUEIROZ, S. L., DE OLIVEIRA, L. A. A., DE A. SANTOS, R. H., GAMBARDELLA, M. T. D. P., Nitrosyl ruthenium complexes with general formula [RuCl₃(NO)(P-P)] (P-P = {PPh₂(CH₂)_nPPh₂}, N = 1-3 and {PPh₂-CH=PPh₂}). X-ray structure of [RuCl₃(NO){PPh₂(CH₂)₃PPh₂}. **Polyhedron**, 16, p.927-931, 1997.
- [11] CAVARZAN, D. A., CAETANO, F. R., ROMUALDO, L. L., DO NASCIMENTO, F. B., BATISTA, A. A., ELLENA, J., BARISON, A., DE ARAUJO, M. P., The first P–N containing RuCl₃NO complex: fac-[RuCl₃(NO)(P–N)] (P–N=[o-(N,N-dimethylamino)phenyl]diphenylphosphine). **Inorganic Chemistry Communications**, 9, p.1247-1250, 2006.
- [12] GOLFETO, C. C., POELHSITZ, G. V., SELISTRE-DE-ARAÚJO, H. S., ARAUJO, M. P. D., ELLENA, J., CASTELLANO, E. E., LOPES, L. G. L., MOREIRA, I. S., BATISTA, A. A., Synthesis, characterization and cytotoxic activities of the [RuCl₂(NO)(dppp)(L)]PF₆ complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 104, p.489-495, 2010.
- [13] POELHSITZ, G. V., BATISTA, A. A., CASTELLANO, E. E., ELLENA, J., On a ruthenium nitrosyl and monocoordinated biphosphine monoxide complex: Synthesis,

characterization and X-ray structure of. **Inorganic Chemistry Communications**, 9, p.773-776, 2006.

[14] POELHSITZ, G. V., BOGADO, A. L., DE SOUZA, G. D., RODRIGUES-FILHO, E., BATISTA, A. A., DE ARAUJO, M. P., New nitrosyl ruthenium complex [RuCl(NO)(dcype)(bipy)](PF₆)₂: Synthesis, electrochemistry, NMR and ESI-MS/MS studies. **Inorganic Chemistry Communications**, 10, p.133-138, 2007.

[15] VON POELHSITZ, G., BOGADO, A. L., DE ARAUJO, M. P., SELISTRE-DE-ARAÚJO, H. S., ELLENA, J., CASTELLANO, E. E., BATISTA, A. A., Synthesis, characterization, X-ray structure and preliminary in vitro antitumor activity of the nitrosyl complex fac-[RuCl₃(NO)(dppf)], dppf = 1,1'-bis(diphenylphosphine)ferrocene. **Polyhedron**, 26, p.4707-4712, 2007.

[16] COE, B. J., GLENWRIGHT, S. J., Trans-effects in octahedral transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 203, p.5-80, 2000.

[17] MUELLER, A., KHAN, M. I., KRICKEMEYER, E., BOEGGE, H., Preparation and x-ray structure of tetraphenylphosphonium amminebis(tetrasulfido)nitrosylruthenate, (PPh₄)[Ru(NO)(NH₃)(S₄)₂]: the first polysulfido nitrosyl complex of ruthenium. **Inorganic Chemistry**, 30, p.2040-2043, 1991.

[18] LOPES, L. G. F., CASTELLANO, E. E., FERREIRA, A. G., DAVANZO, C. U., CLARKE, M. J., FRANCO, D. W., Reactivity of : modulation of the release of NO by the trans-effect. **Inorganica Chimica Acta**, 358, p.2883-2890, 2005.

[19] CLARKE, M. J., Ruthenium metallopharmaceuticals. **Coordination Chemistry Reviews**, 236, p.209-233, 2003.

[20] TFOUNI, E., DORO, F. G., FIGUEIREDO, L. E., PEREIRA, J. C. M., METZKER, G., FRANCO, D. W., Tailoring NO Donors Metallopharmaceuticals: Ruthenium Nitrosyl Amines and Aliphatic Tetraazamacrocycles. **Current Medicinal Chemistry**, 17, p.3643-3657, 2010.

[21] DE CARVALHO, A. N., FORNARI, E. C., GOMES, W. R., ARAÚJO, D. M. S., MACHADO, A. E. H., NIKOLAOU, S., The bimolecular sensitization of nitric oxide release from weak interacting ruthenium units. **Inorganica Chimica Acta**, 370, p.444-448, 2011.

[22] FORNARI, E. C., MARCHESI, M. S. P., MACHADO, A. E. H., NIKOLAOU, S., Exploring weak interactions to assemble a nitrosyl-ruthenium compound able to release NO under visible light irradiation. **Polyhedron**, 28, p.1121-1126, 2009.

[23] PEREIRA, A. D. C., FORD, P. C., DA SILVA, R. S., BENDHACK, L. M., Ruthenium-nitrite complex as pro-drug releases NO in a tissue and enzyme-dependent way. **Nitric Oxide**, 24, p.192-198, 2011.

- [24] SAUAIA, M. G., DE SOUZA OLIVEIRA, F., TEDESCO, A. C., SANTANA DA SILVA, R., Control of NO release by light irradiation from nitrosyl-ruthenium complexes containing polypyridyl ligands. **Inorganica Chimica Acta**, 355, p.191-196, 2003.
- [25] SERLI, B., ZANGRANDO, E., GIANFERRARA, T., YELLOWLEES, L., ALESSIO, E., Coordination and release of NO by ruthenium-dimethylsulfoxide complexes--implications for antimetastases activity. **Coordination Chemistry Reviews**, 245, p.73-83, 2003.
- [26] ROSE, M. J., MASCHARAK, P. K., Photoactive ruthenium nitrosyls: Effects of light and potential application as NO donors. **Coordination Chemistry Reviews**, 252, p.2093-2114, 2008.
- [27] DE LIMA, R. G., SAUAIA, M. G., BONAVENTURA, D., TEDESCO, A. C., BENDHACK, L. M., DA SILVA, R. S., Influence of ancillary ligand L in the nitric oxide photorelease by the $[\text{Ru}(\text{L})(\text{tpy})\text{NO}]^{3+}$ complex and its vasodilator activity based on visible light irradiation. **Inorganica Chimica Acta**, 359, p.2543-2549, 2006.
- [28] MARCONDES, F. G., FERRO, A. A., SOUZA-TORSONI, A., SUMITANI, M., CLARKE, M. J., FRANCO, D. W., TFOUNI, E., KRIEGER, M. H., In vivo effects of the controlled NO donor/scavenger ruthenium cyclam complexes on blood pressure. **Life Sciences**, 70, p.2735-2752, 2002.
- [29] OLIVEIRA, F. D. S., FERREIRA, K. Q., BONAVENTURA, D., BENDHACK, L. M., TEDESCO, A. C., MACHADO, S. D. P., TFOUNI, E., SILVA, R. S. D., The macrocyclic effect and vasodilation response based on the photoinduced nitric oxide release from $\text{trans-}[\text{RuCl}(\text{tetraazamacrocyclo})\text{NO}]^{2+}$. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 101, p.313-320, 2007.
- [30] TOLMAN, C. A., Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, 77, p.313-348, 1977.
- [31] MA, E. S. F., Reactivity and Coordination Chemistry of Ruthenium (II) aminophosphine complexes with H_2S , thiols, H_2O and other small molecules. **University of British Columbia**, Department of Chemistry, 1999.
- [32] JUNG, C. W., GARROU, P. E., HOFFMAN, P. R., CAULTON, K. G., Reexamination of the reactions of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-4$) with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. **Inorganic Chemistry**, 23, p.726-729, 1984.
- [33] DA SILVA, J. P., CAETANO, F. R., CAVARZAN, D. A., FAGUNDES, F. D., ROMUALDO, L. L., ELLENA, J., JAWORSKA, M., LODOWSKI, P., BARISON, A., DE ARAUJO, M. P., *fac-/mer- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ ($\text{P-N} = [\text{o}-(\text{N,N-dimethylamino})\text{phenyl}]$ diphenylphosphine): Synthesis, characterization and DFT calculations. **Inorganica Chimica Acta**, 373, p.8-18, 2011.*
- [34] DEMERSEMAN, B., TOUPET, L., Bis(keto-phosphane) and Bis(enolato-phosphane) Ruthenium Complexes – Synthesis and X-ray Structure Determination of $\text{RuCl}(\text{NO})[\eta^2-$

- (P,O)-Ph₂PCH=C(tBu)O]₂. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2002, p.249-257, 2002.
- [35] GARROU, P. E., .DELTA.R-ring contributions to phosphorus-31 NMR parameters of transition-metal-phosphorus chelate complexes. **Chemical Reviews**, 81, p.229-266, 1981.
- [36] PREGOSIN, P. S., ³¹P and ¹³C NMR studies on metal complexes of phosphorus-donors: Recognizing surprises. **Coordination Chemistry Reviews**, 252, p.2156-2170, 2008.
- [37] RAUCHFUSS, T. B., PATINO, F. T., ROUNDHILL, D. M., Platinum metal complexes of amine- and ether-substituted phosphines. **Inorganic Chemistry**, 14, p.652-656, 1975.
- [38] WÜSTENBERG, B., PFALTZ, A., Homogeneous Hydrogenation of Tri- and Tetrasubstituted Olefins: Comparison of Iridium-Phospinoxazoline [Ir-PHOX] Complexes and Crabtree Catalysts with Hexafluorophosphate (PF₆) and Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (BARF) as Counterions. **Advanced Synthesis & Catalysis**, 350, p.174-178, 2008.
- [39] GOLFETO, C. C., Nitrosilos Complexos de rutênio: sínteses, caracterização e avaliação de suas potencialidades citotóxicas, **Mestrado**, Química, 2008.
- [40] VON POELHSITZ, G., DE LIMA, R. C., CARLOS, R. M., FERREIRA, A. G., BATISTA, A. A., DE ARAUJO, A. S., ELLENA, J., CASTELLANO, E. E., Influence of ligands on the isomerization in [RuCl₃(NO)(P-P)] complexes, [P-P = R₂P(CH₂)_nPR₂ (n = 1-3) and R₂P(CH₂)POR₂, PR₂-CHCH-PR₂, R = Ph and (C₆H₁₁)₂P-(CH₂)₂-P(C₆H₁₁)₂]. **Inorganica Chimica Acta**, 359, p.2896-2909, 2006.
- [41] DA SILVA, S. C., FRANCO, D. W., Metastable excited state and electronic structure of [Ru(NH₃)₅NO]³⁺ and [Ru(NH₃)₄(OH)NO]²⁺. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 55, p.1515-1525, 1999.
- [42] MORIOKA, Y., ISHIKAWA, A., TOMIZAWA, H., MIKI, E.-I., Light-induced metastable states in nitrosyl-ruthenium complexes containing ethylenediamine and oxalate ion ligands. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, p.781-786, 2000.
- [43] AULLÓN, G., ALVAREZ, S., CAO, R., ORTIZ, M., DÍAZ-GARCÍA, A. M., Substitution of chloride by nitrosyl ligand in a scorpionate ruthenium(III) compound: A theoretical study. **Inorganica Chimica Acta**, 362, p.4651-4658, 2009.
- [44] DO NASCIMENTO, F. B., VON POELHSITZ, G., PAVAN, F. R., SATO, D. N., LEITE, C. Q. F., SELISTRE-DE-ARAÚJO, H. S., ELLENA, J., CASTELLANO, E. E., DEFLON, V. M., BATISTA, A. A., Synthesis, characterization, X-ray structure and in vitro antimycobacterial and antitumoral activities of Ru(II) phosphine/diimine complexes containing the "SpymMe2" ligand, SpymMe2 = 4,6-dimethyl-2-mercaptopyrimidine. **Journal of Inorganic Biochemistry**, 102, p.1783-1789, 2008.

- [45] TOLEDO, J. C., DOS SANTOS LIMA NETO, B., FRANCO, D. W., Mutual effects in the chemical properties of the ruthenium metal center and ancillary ligands upon coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, 249, p.419-431, 2005.
- [46] VON POELHSITZ, G., DE ARAUJO, M. P., DE OLIVEIRA, L. A. A., QUEIROZ, S. L., ELLENA, J., CASTELLANO, E. E., FERREIRA, A. G., BATISTA, A. A., fac-[RuCl₃(NO)(dppb)] (I) and mer-[RuCl₃(NO)(diop)] (II) complexes: syntheses, characterization and X-ray structures. **Polyhedron**, 21, p.2221-2225, 2002.
- [47] FREEDMAN, D. A., JANZEN, D. E., VREELAND, J. L., TULLY, H. M., MANN, K. R., Ligand Substitution, pH Dependent Deoxygenation, and Linkage Isomerization Reactions of the 2,2'-Bipyridinetetranitroruthenate Dianion. **Inorganic Chemistry**, 41, p.3820-3829, 2002.
- [48] FAGUNDES, F. D., DA SILVA, J. P., VEBER, C. L., BARISON, A., PINHEIRO, C. B., BACK, D. F., DE SOUSA, J. R., DE ARAUJO, M. P., Ruthenium-carbonyl complexes with P/O or P/N donor ligands: Effect of the chelate ring size and donor atom. **Polyhedron**, 42, p.207-215, 2012.
- [49] GUO, Z., HABTEMARIAM, A., SADLER, P. J., JAMES, B. R., Chelate ring-opening ruthenium complexes: X-ray crystal structure and solution studies of cis, trans-bis(2-dimethyl-aminoethyl)-diphenyl-phosphino(dichloro)ruthenium(II). **Inorganica Chimica Acta**, 273, p.1-7, 1998.
- [50] BUSH, R. C., ANGELICI, R. J., Phosphine basicities as determined by enthalpies of protonation. **Inorganic Chemistry**, 27, p.681-686, 1988.
- [51] BORGES, S. D. S. S., DAVANZO, C. U., CASTELLANO, E. E., Z-SCHPECTOR, J., SILVA, S. C., FRANCO, D. W., Ruthenium Nitrosyl Complexes with N-Heterocyclic Ligands. **Inorganic Chemistry**, 37, p.2670-2677, 1998.
- [52] FAGUNDES, F. D., Síntese, caracterização e reatividade de complexos de rutênio contendo ligantes hemilábeis P-X (X=O ou N), **Mestrado**, Química, 2010.

ANEXOS

Espectros eletrônicos dos complexos catiônicos.

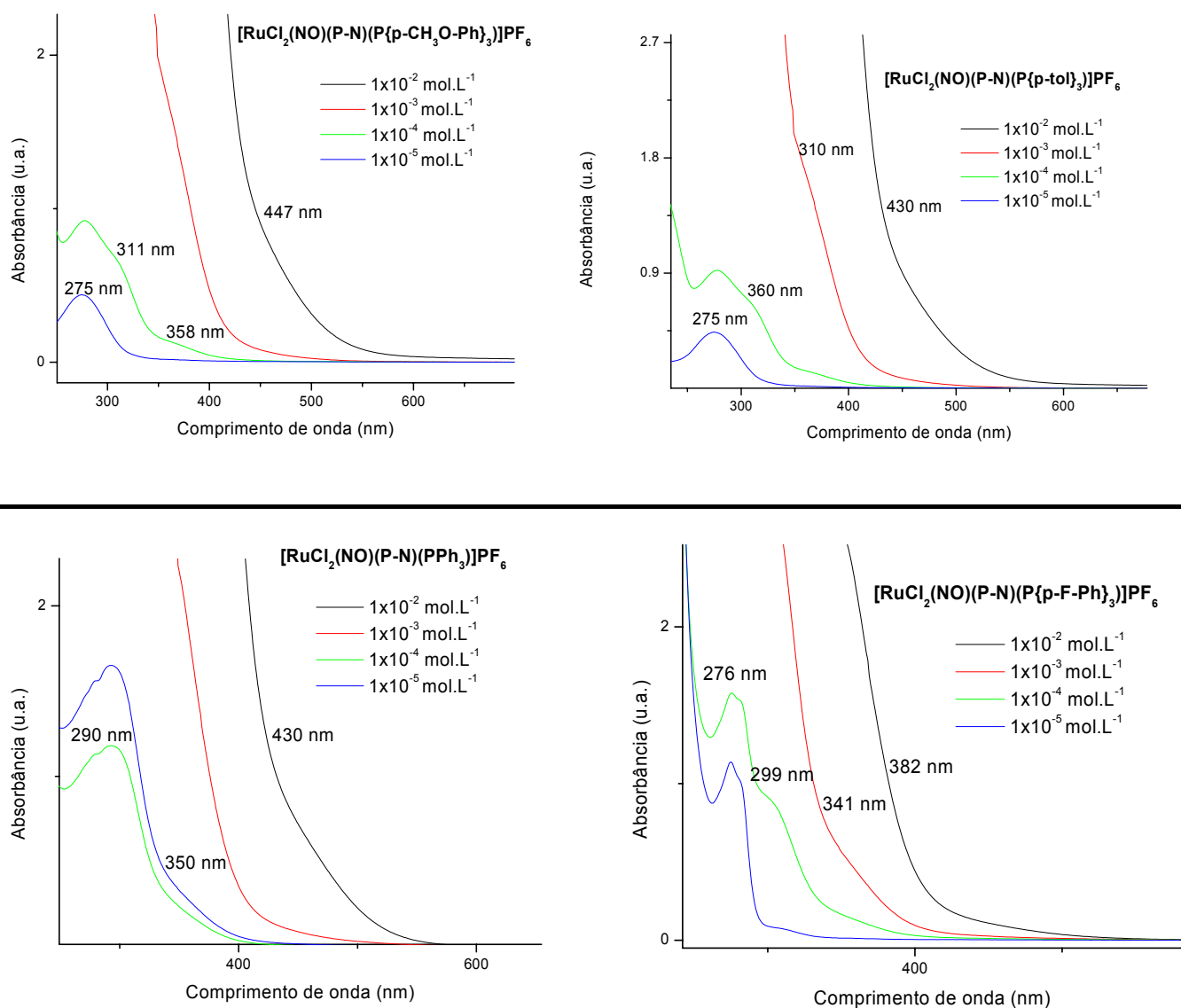


Figura A 1 - Espectros de UV-Vis dos complexos catiônicos 1a, 1b, 1c e 1d em DCM.

Espectros de RMN de ^1H dos complexos catiônicos

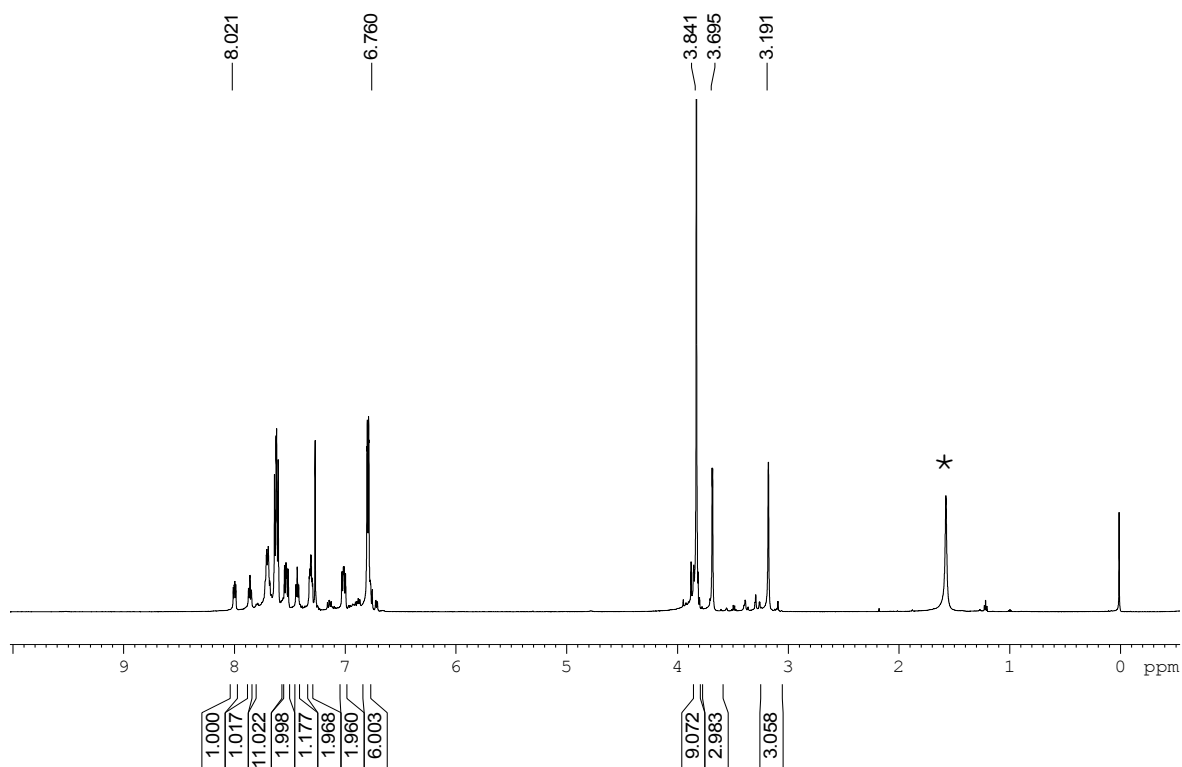


Figura A 2 - Espectro de RMN de ^1H (600MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{p\text{-CH}_3\text{O-Ph}\}_3)]\text{PF}_6$ em CDCl_3 . (* H_2O)

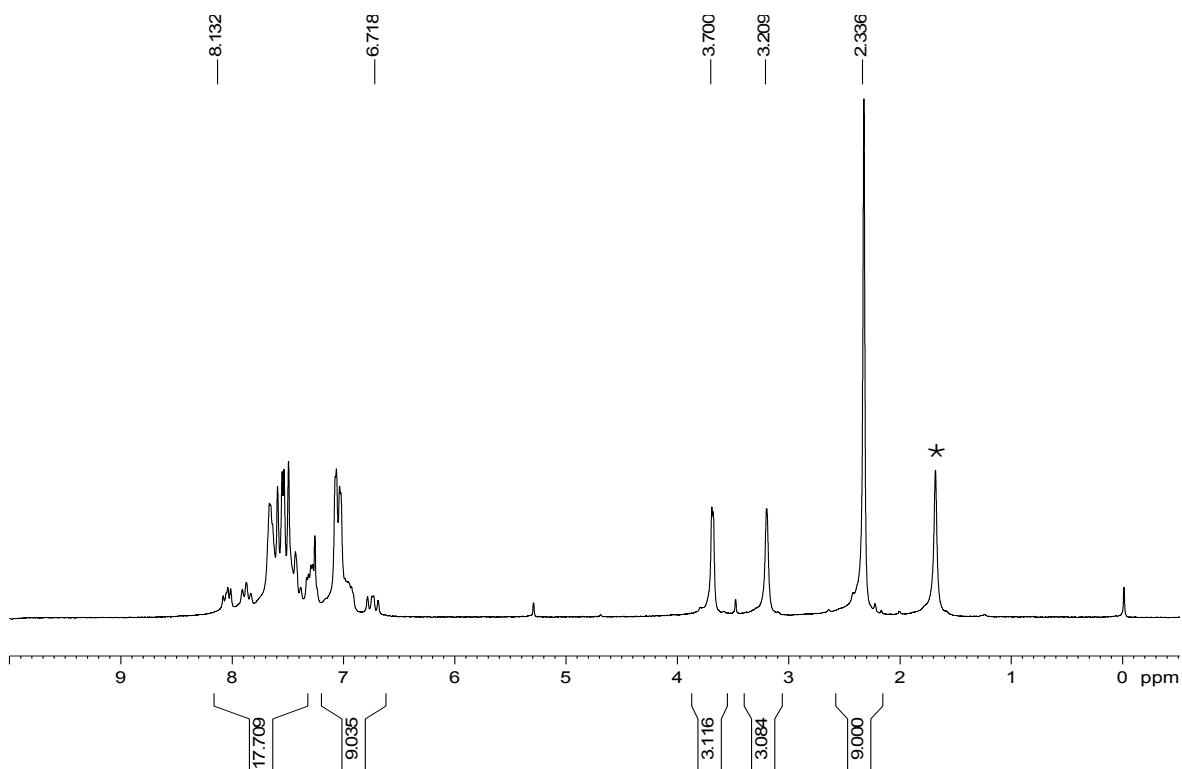


Figura A 3 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)]\text{PF}_6$ em CDCl_3 . (* H_2O)

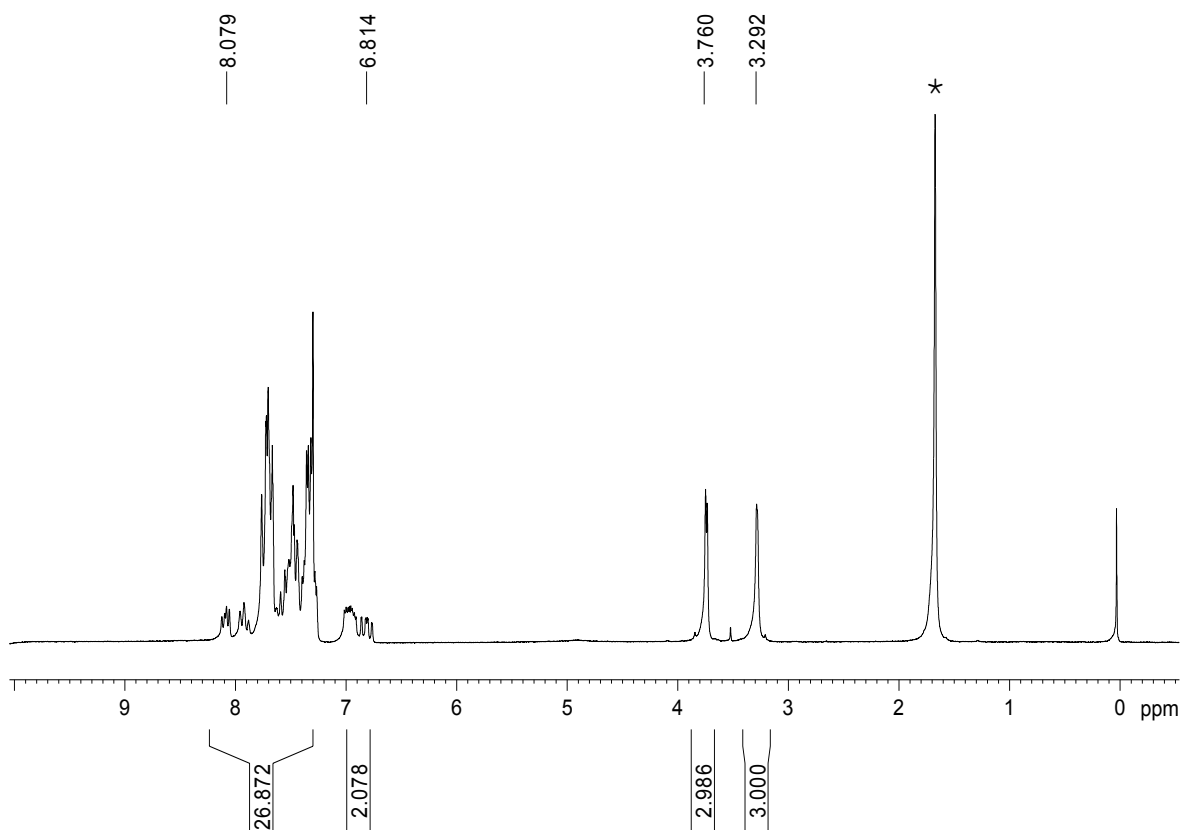


Figura A 4 - Espectro de RMN de ^1H (200 MHz) do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{NO})(\text{P-N})(\text{PPh}_3)]$ em CDCl_3 . (* H_2O).

Voltamogramas cíclicos para os complexos catiônicos

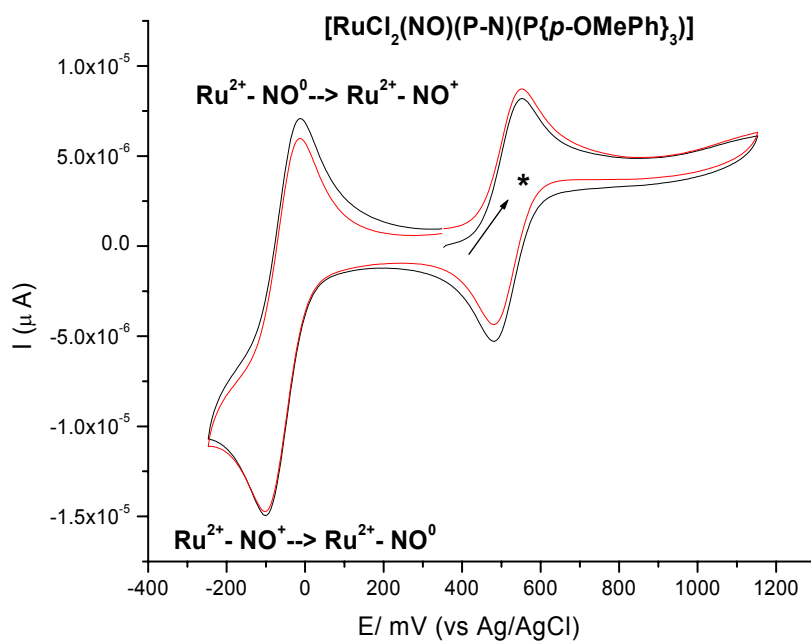


Figura A 5 - Voltamograma cíclico do complexo 1^a em acetonitrila. (* Fc/Fc⁺)

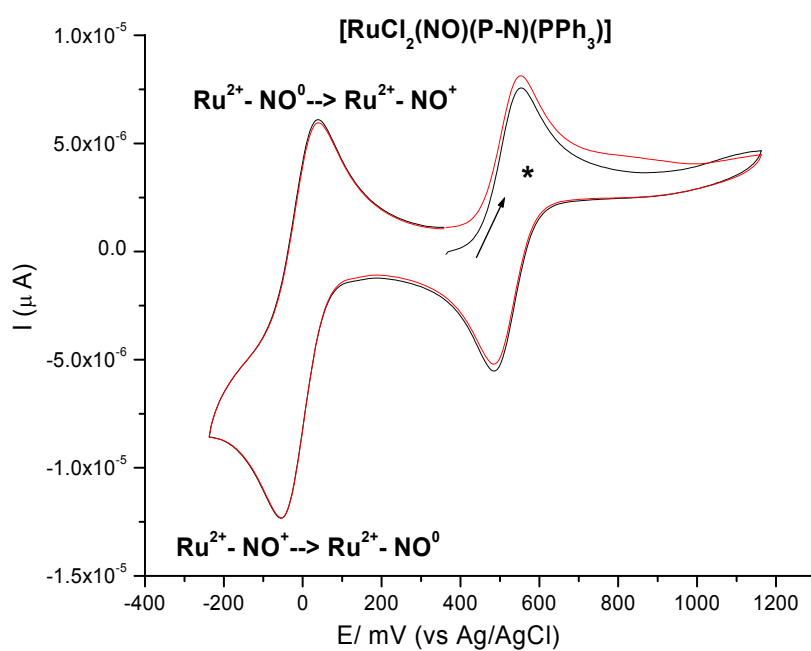


Figura A 6 - Voltamograma cíclico do complexo 1c em acetonitrila. (* Fc/Fc⁺)

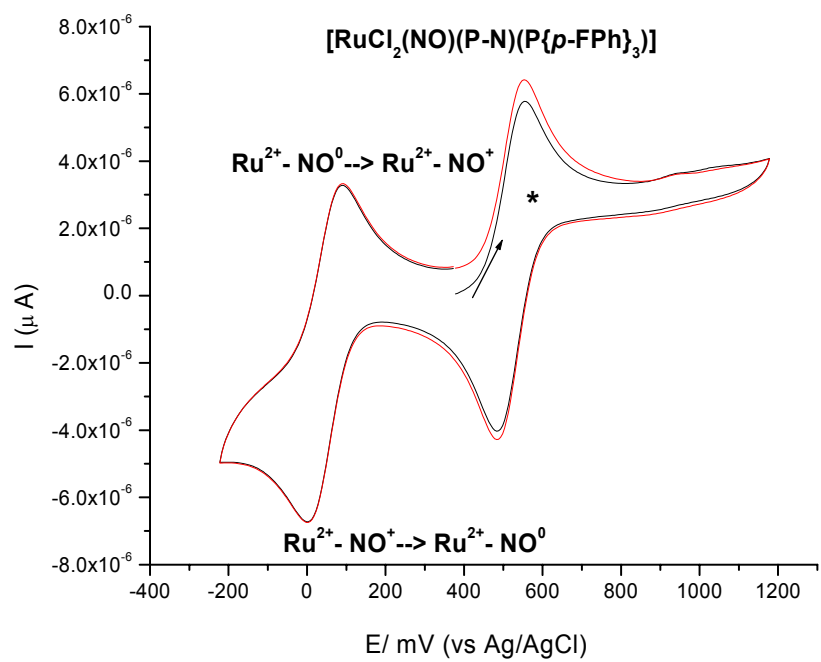


Figura A 7 - Voltamograma cíclico do complexo 1d em acetonitrila. (* Fc/Fc⁺)

Espectros de massas dos complexos catiônicos (ESI-MS E MS-MS)

155-MPARA-PNP-METOXI_131001140603#705 RT: 5,08 AV: 1 NL: 4,48E5
T: ITMS+c.ESI.Ful.ms2.859,10@cid23,10[235,00-860,00]

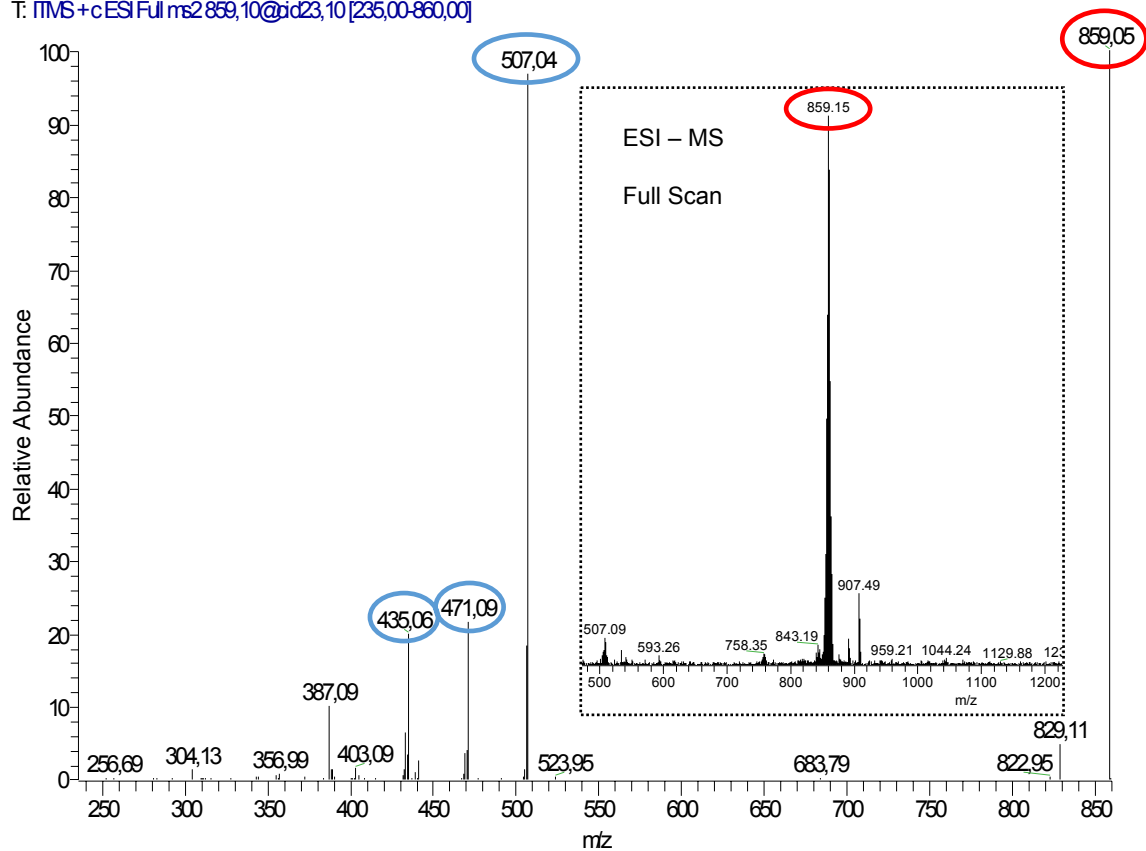


Figura A 8 - Espectro de massas (ESI-MS e MS-MS) mostrando o íon molecular (caixa pontilhada) e os íons filhos para o complexo 1a.

154/MPARA-PNPTCL_131001140603#1023 RT: 6,99 AV: 1 NL: 4,12E6
T: ITMS+c.ESI.FULL.ms2.811,30@cid23,10[220,00-815,00]

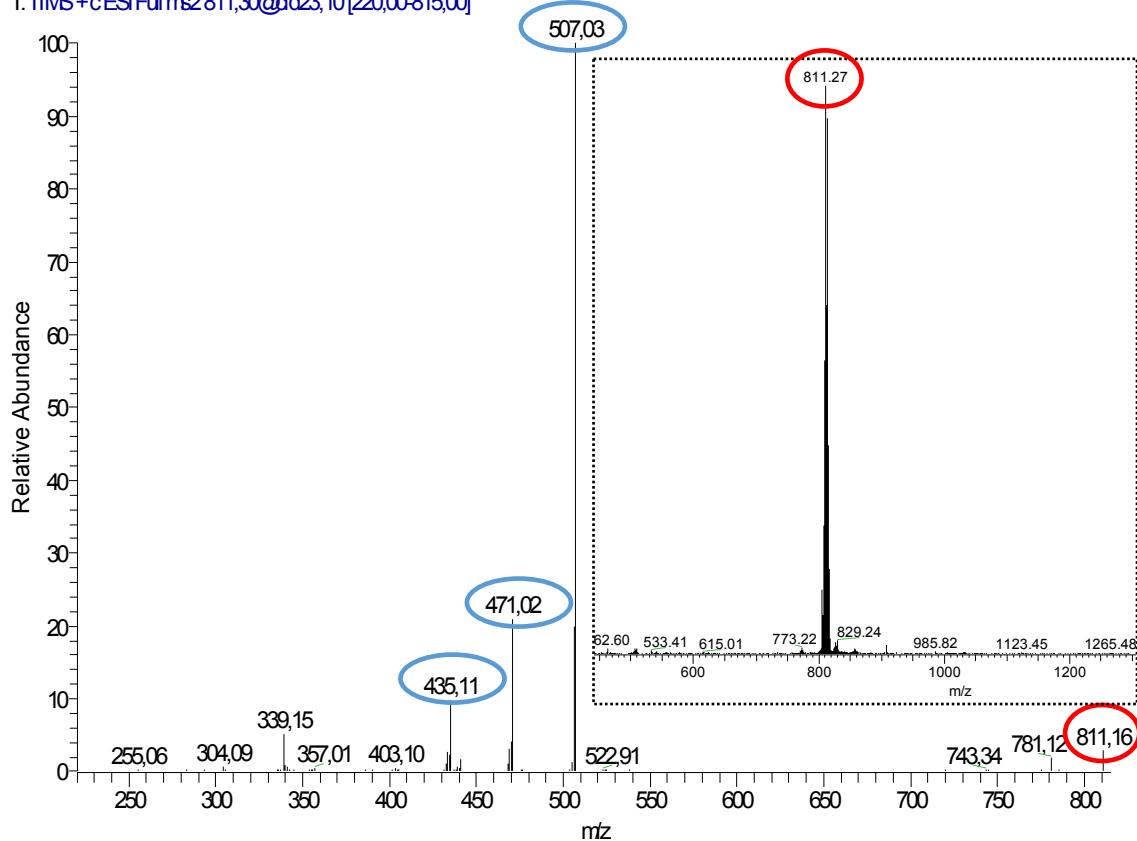


Figura A 9 - Espectro de massas (ESI-MS e MS-MS) mostrando o íon molecular (caixa pontilhada) e os íons filhos para o complexo 1b.

86-MPARA-PNPPH_130920083313#1088 RT: 9,74 AV: 1 NL: 1,92E6
T: ITMS+c.ESI.Ful.ms2.769,30@cid23,10[210,00-800,00]

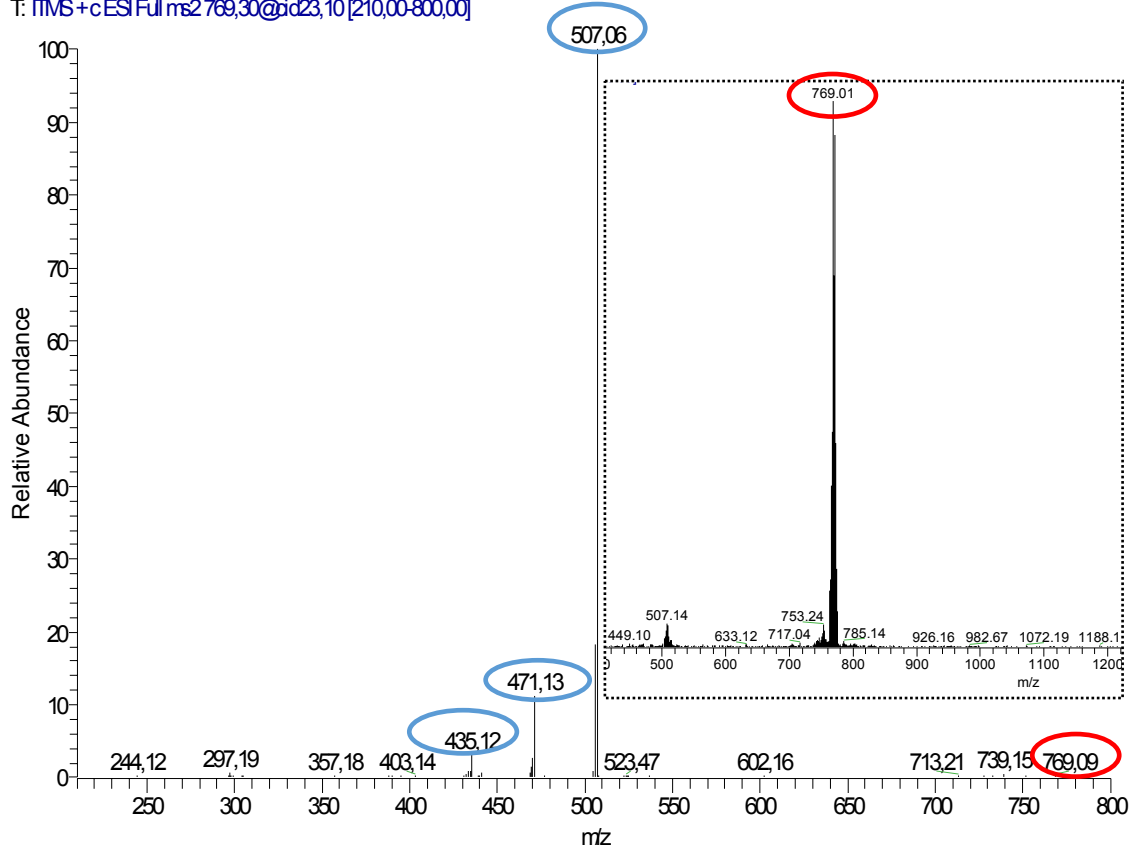


Figura A 10 - Espectro de massas (ESI-MS e MS-MS) mostrando o íon molecular (caixa pontilhada) e os íons filhos para o complexo 1c.

153-MPARA-PNPF_131001140603 #1181 RT: 6,76 AV: 1 NL: 9,32E5
T: ITMS+cESI.Ful.ms2.823,10@id23,10 [225,00-830,00]

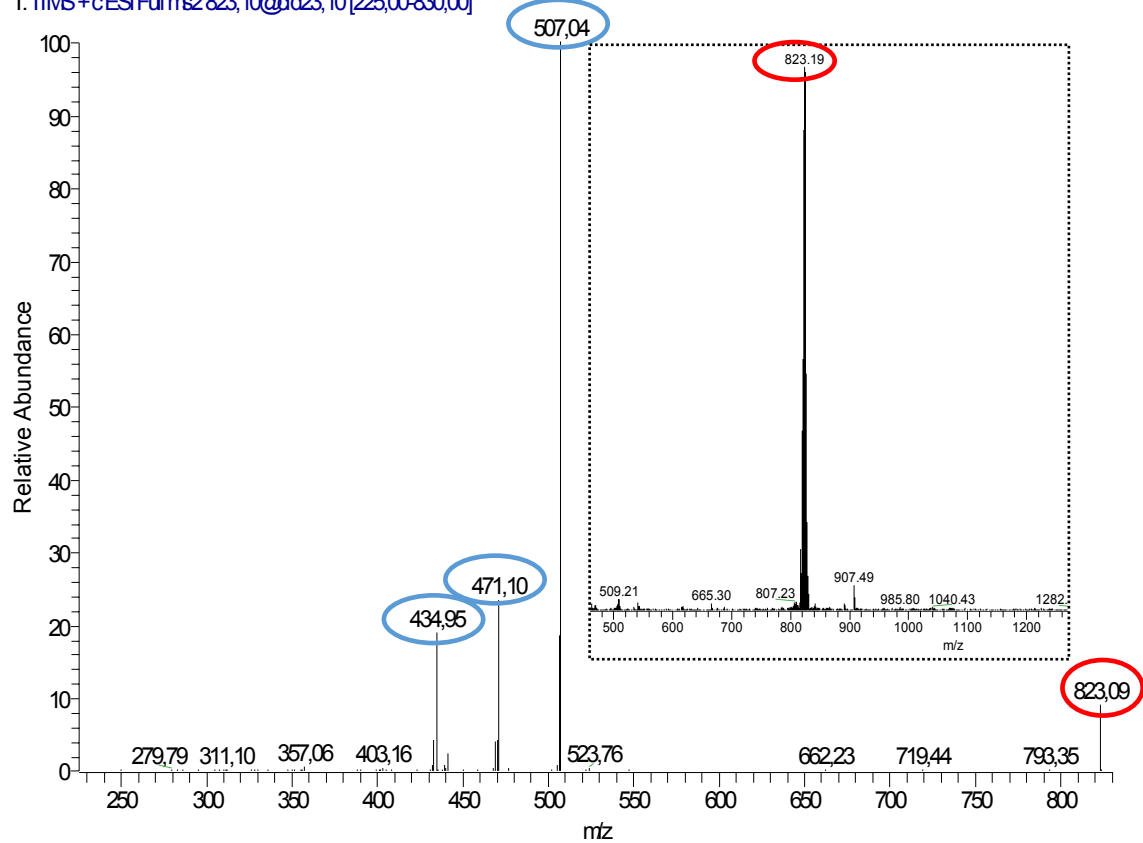


Figura A 11 - Espectro de massas (ESI-MS e MS-MS) mostrando o íon molecular (caixa pontilhada) e os íons filhos para o complexo 1d.