



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE QUÍMICA
Departamento de Química Geral e Inorgânica



DISSERTAÇÃO de MESTRADO

“Síntese, Caracterização e Reatividade de Aminas de
Rutênio com Dicianobenzeno e Seus Derivados
Carboxamidos e Carboxamidas”.

ANTÔNIO MARCOS de SOUZA MACÊDO

SALVADOR- BAHIA

2002

“Síntese, Caracterização e Reatividade de Aminas de
Rutênio com Dicianobenzeno e Seus Derivados
Carboxamidos e Carboxamidas”.

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

Orientadora: Prof^ª. Dra. ZÊNIS NOVAIS DA ROCHA.

Salvador-2002

Dedico:

A todas as pessoas que não tiveram chances ou não souberam aproveitá-las, a fim de poder estudar mais e ampliar seus conhecimentos com relação ao mundo que nos cerca.

**A minha família pelo exemplo e amor em especial à minha mãe , mais do que mãe uma
amiga sempre presente**

A Roberta, companheira e presente

Agradeço:

A Zênis Novais: pelo exemplo de mulher, profissional e ser humano. Que enfrenta as dificuldades com profissionalismo, obstinação resignação e cumplicidade com a árdua tarefa de ser mestre, que para mim tem servido como “farol” nas etapas mais difíceis da minha vida profissional.

Agradeço:

A todos os professores que me ensinaram pela vida, em particular aos professores do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

Ao sofrido povo brasileiro , que financiou a minha educação.

Aos funcionários e técnicos do Instituto de Química, pela dedicação e prestatividade.

Ao Kleber Ferreira , Vilberto , Lúcia Marques e novos integrantes do Laboratório de Química de Coordenação, ao qual eu desejo que tudo o que está sendo plantado germine e cresça.

Aos meus colegas de trabalho que muito tem me ensinado.

A Universidade Pública e Gratuita que embora sucateada ainda consegue manter um padrão de qualidade na graduação, pesquisa e extensão.

A CAPES e CNPQ.

Aos professores Dr. Elia Tfouni e Adelaide Maria Vieira Viveiros, membros da banca examinadora.

ÍNDICE

I- INTRODUÇÃO	01
I-1-Química de alguns complexos de rutênio com nitrilas e amidas	01
I-2-Objetivo	12
I-3-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13
II-PARTE EXPERIMENTAL	16
II.1- Reagentes e Solventes	16
a - Purificação do tetrafluorborato de sódio	17
b - Purificação do 1,4-dicianobenzeno (1,4-dcb)	17
II.2 - Amálgama de zinco	17
II.3 - Solução de perclorato de mercúrio(II)	18
II.4 - Síntese do 1,2-diamidabenzeno (1,2-dambz)	18
II.5 - Análises	18
II.6 - Síntese dos compostos de Rutênio	18
II-6.1 - $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	18
II-6.2 - <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	19
II-6.3 - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ (L=1,4-dcb(1), 1,2-dcb(I))	20
II-6.4 - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ (L=1,4-dcb(1), 1,2-dcb(I) oxidados)	21
II.6.5 - <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(1,2\text{-dambz})]^{2+}$	22
II.6.5 - <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(1,2\text{-dambz})]^{2+}$ Método A	22
II.6.5 - <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(1,2\text{-dambz})]^{2+}$ Método B	23
II.7 - Equipamentos e técnicas experimentais	23
a - Espectros de absorção na região do UV-visível e infravermelho	23
b - Medidas de pH	24
c - Determinação dos valores de pKa para os complexos	24
d - Medidas eletroquímicas	25
e - Medidas espectroeletroquímicas	26
e-1 –Eletrodo de trabalho para medidas de espectroeletroquímicas	27
f -Determinação do coeficiente de difusão	27
g - Medidas cinéticas	28
II.8 - Aspectos teóricos de algumas técnicas eletroquímicas empregadas	29

a - Voltametria cíclica	29
b - Eletrólise a potencial controlado	33
c - Espectroeletróquímica	34
II.9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
III - Resultados e Discussão	38
III-1- Sínteses	38
a - Complexos de rutênio(II)-nitrilas	38
b - Complexos de Ru(III)-amida(o)	39
III-2 - Análise Elementar	42
III-3 - Espectros de absorção	43
a - Região do Ultravioleta –Visível	43
a-1- rutênio(II)-nitrilas	43
a-2- rutênio(III)-amidas	47
b - Região do Infravermelho	60
III-4 - Voltametria Cíclica	68
III-5 - Reatividade Química e Eletroquímica dos Complexos de Rutênio	79
a - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$	79
b - Rutênio com carboxamidobenzeno ou carboxamidabenzeno	87
b-1 - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-CNbzam})]$ e derivados	87
b-2 - $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-CNbzam})]$ e derivados	94
b-2-a - em solução aquosa pH = 4,65	94
b-2-b - em solução aquosa pH = 1,0	
III-6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
IV - CONSIDERAÇÕES GERAIS	122
IV-1 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125
V - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Célula Espectroeletróquímica completa e esquema da parte inferior.	27
Figura 2 - a- Variação do potencial com o tempo para voltametria linear. b- forma da curva I-E para a voltametria cíclica	30
Figura 3 - Ilustração dos parâmetros de um voltamograma cíclico completo: a- na ausência de linha base b- com linhas base anódicas e catódicas definidas	31
Figura 4- Espectro de absorção em solução aquosa do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ $7,97 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.	43
Figura 5 - Espectro de absorção em solução aquosa do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ $7,17 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.	44
Figura 6 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(4\text{-cianobenzamido})]^{2+}$, $1,18 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. (cela L= 0,5cm). pH = 4,65.	53
Figura 7 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(4\text{-cianobenzamido})]^{2+}$, em solução aquosa pH= 4,3 e 0,97.	54
Figura 8 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(2\text{-cianobenzamido})]^{2+}$, $1,29 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$. (cela L= 0,5 cm). pH = 4,65.	55
Figura 9 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-CNbzam})]^{2+}$ em solução aquosa pH = 5,0 e pH = 1,0	56
Figura 10 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$, $8,28 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$. (cela L= 0,5 cm). pH = 4,65.	57
Figura 11 - a- Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-diamidobenzeno})]^{2+}$ em diferentes valores de pH. b- $\log(\text{Abs}_{371\text{nm}} / \text{Abs}_{327\text{nm}}) \times \text{pH}$	58
Figura 12 - Espectro de absorção do complexo <i>cis</i> - $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(1,2\text{-diamidobenzeno})]^{2+}$ em diferentes valores de pH	59
Figura 13(a) - Espectro na região do infravermelho em pastilha de KBr do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$.	62
Figura 13(b) - Espectro na região do infravermelho em pastilha de KBr do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-CNbzam})](\text{BF}_4)_3 \text{H}_2\text{O}$	63
Figura 14(a-1) - Espectro na região do infravermelho em pastilha de KBr do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$.	64

- Figura 14(a-2) - Espectro na região do infravermelho em solução aquosa do complexo **65**
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$.
- Figura 14(b) - Espectro na região do infravermelho em pastilha de KBr do complexo **66**
 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- Figura 15 - Espectro na região do infravermelho em pastilha de KBr do complexo *cis*- **67**
 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(1,2\text{-dambz})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Figura 16(a) - Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ $1,15 \times 10^{-3}$ mol. L⁻¹ em solução de CH₃COOH/CH₃COO⁻ 0,1 mol. L⁻¹; T = 25 °C e $v = 50, 100, 200$ e 300 mV s^{-1} . **68**
- Figura 16(b) - Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ $1,31 \times 10^{-3}$ mol. L⁻¹ em solução de HCl/ KCl 0,1 mol. L⁻¹; T = 25 °C e $v = 10, 25, 50, 100 \text{ mV s}^{-1}$. **69**
- Figura 17(a) - Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ em solução de CH₃COOH/CH₃COO⁻ 0,1 mol. L⁻¹, $1,39 \times 10^{-3}$ mol. L⁻¹ T = 25 °C e $v = 10, 25, 50$ e 100 mV s^{-1} (a-1) e $v = 200, 300, 400$ e 500 mV s^{-1} (a-2). **70**
- Figura 17(b) - Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ $1,8 \times 10^{-3}$ mol. L⁻¹, em solução de HCl/ KCl 0,1 mol. L⁻¹; T = 25 °C e $v = 25, 50, 100, 200., 300, 400$ e 500 mV s^{-1} . **71**
- Figura 18 - Variação da I_{pa} com $v^{1/2}$ do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ em solução aquosa de CH₃COOH/ CH₃COO⁻, pH = 4,65. **75**
- Figura 19 - Variação da I_{pa} com $v^{1/2}$ do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ em solução aquosa de CH₃COOH/ CH₃COO⁻, pH = 4,65. **76**
- Figura 20a - Alteração espectroscópica do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ a $1,5 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em solução de CH₃COOH/CH₃COO⁻ $\mu = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH= 4,65 á 25 °C durante eletrólise a potencial controlado a + 500 mV vs Ag/AgCl. **81**
- Figura 20b - Alteração espectroscópica do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ (1) a $2,6 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em solução de KCl/HCl $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH= 1,0 à 25 °C durante eletrólise a potencial controlado a + 500 mV vs Ag/AgCl **82**
- Figura 21a - Alteração espectroscópica do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ (I) a $2,9 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em solução de CH₃COOH/CH₃COO⁻ $\mu = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH= 4,65 a 25 °C durante eletrólise a potencial controlado a + 550 mV vs Ag/AgCl. **83**
- Figura 21b-Alteração espectroscópica do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ (I) a $2,9 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em solução de HCl/KCl $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH= 1 à 25 °C durante eletrólise a potencial controlado a + 550 mV vs Ag/AgCl. **84**

- Figura 22- Alteração espectroscópica do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{3+}$ (2) em solução aquosa de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, pH = 4,65 à 25 °C, via oxidação química com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ do complexo análogo de Ru(II). 85
- Figura 23- Alteração espectroscópica do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{3+}$ (II) em solução aquosa de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, pH = 4,65 à 25 °C, via oxidação química com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ do complexo análogo de Ru(II). 86
- Figura 24- Voltamograma cíclico da espécie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-CNbzam})]^{2+}$ (2) $1,16 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1} , obtida logo após a eletrólise a potencial controlado de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ (1) em solução de KCl pH 4,8. T = 25 °C e $v = 100$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 88
- Figura 25- Voltamograma cíclico da espécie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-CNbzam})]^{2+}$ (3) $1,16 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1} , obtida após 12 horas da eletrólise a potencial controlado de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ (1) em solução de KCl pH 4,8. T = 25 °C e $v = 100$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ a – varredura no sentido do potencial positivo b – Varredura no sentido do potencial negativo 89
- Figura 26- Voltamograma cíclico da espécie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-CNbzam})]^{2+}$ (3) $1,16 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1} , a - obtida após 12 horas da eletrólise a potencial controlado de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ (1) b - posterior redução em solução de KCl pH 4,8. T = 25 °C e $v = 100$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 92
- Figura 27- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +550 mV, em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,1 mol. L^{-1} , $1,39 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1} T = 25 °C e $v = 100$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 95
- Figura 28 – Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +550 mV, em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,1 mol. L^{-1} , $1,39 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1} T = 25 °C. (a) $v = 100$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. (b) $v = 500$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 95
- Figura 29 – Alteração espectroscópica do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +550 mV e posteriormente E aplicado = -500mV, em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,1 mol. L^{-1} , $[\text{Ru}]_{\text{inicial}} = 5,2 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1} . 97
- Figura 30a -Espectro do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +550 mV e posteriormente redução química em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,1 mol. L^{-1} , $[\text{Ru}] = 1,34 \times 10^{-4}$ mol. L^{-1} 97

- Figura 30 b – Voltamogramas cíclicos sucessivos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +550 mV e posteriormente E aplicado = -500 mV, em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,1 mol. L^{-1} , $1,29 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1} T = 25 °C. $v = 100$ mVs^{-1} . **b-** antes do final de eletrólise. **c-** final da eletrólise. **100**
- Figura 31 – Voltamogramas cíclicos sucessivos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +550 mV e posteriormente redução química, em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,1 mol. L^{-1} , $1,29 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1} T = 25 °C. **a-** $v = 100$ mVs^{-1} . **c-** $v = 500$ mVs^{-1} . **101**
- Figura 32- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +500 mV, em solução de HCl/KCl 0,1 mol. L^{-1} , $1,0 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1} T = 25 °C. $v = 100$ mVs^{-1} . **105**
- Figura 33a- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +500 mV em solução de KCl 0,1 mol. L^{-1} , pH = 4 e pH = 1,99. T = 25 °C. $v = 100$ mVs^{-1} **106**
- Figura 33b- Variação da I_{pc} (1c) em função do tempo em solução aquosa pH = 1,75. **106**
- Figura 34- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ 1×10^{-3} mol. L^{-1} após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +500 mV em solução de HCl/KCl 0,1 mol. L^{-1} , T = 25 °C. $v = 25, 50, 100$ e 200 mVs^{-1} **108**
- Figura 35- Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$ (**III**) e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$ (**IV**). $[\text{Ru}] = 8,28 \times 10^{-5}$ mol. L^{-1} (caminho ótico da cela = 0,5 cm). **109**
- Figura 36- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ 1×10^{-3} mol. L^{-1} **a-** imediatamente após eletrólise com E aplicado = +500 mV **b-** após 2 horas do término da eletrólise (produto XI). **c-** após “a” e redução química. Eletrólito de suporte: solução de HCl/KCl 0,1 mol. L^{-1} , T = 25 °C. $v = 100$ mVs^{-1} **110**
- Figura 37- Espectros de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$ (**XII**) com $[\text{Ru}] = 9,1 \times 10^{-5}$ mol. L^{-1} . **111**
- Figura 38- Espectro eletrônico do íon $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$ após redução e na presença de ligantes aromáticos nitrogenados. **113**
- Figura 39- Voltamograma cíclico do produto da reação entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ e 1,2–dambz, em $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ 0,1 mol. L^{-1} . pH = 4,65. $v = 100$ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$. **114**
- Figura 40- Espectro eletrônico produto da reação entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ e 1,2–dambz, após redução química na presença de excesso de bipyridina. **115**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Análise elementar do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.	42
Tabela 2 - Análise elementar do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	42
Tabela 3 - Análise elementar do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-CNbzam})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	42
Tabela 4 - Análise elementar do composto do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.	42
Tabela 5 - Análise elementar do composto do <i>cis</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(1,2\text{-dmabz})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.	43
Tabela 6 - Dados dos espectros eletrônicos de alguns complexos de rutênio(II) coordenados à nitrilas.	45
Tabela 7 - Dados dos espectros de Absorção Eletronica de Alguns Ru(III)-amida Complexos.	52
Tabela 8 - Frequência de estiramento (ν NC em cm^{-1}) de algumas nitrilas livres e coordenadas a $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^n$.	61
Tabela 9 - Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo de eletrodo, calculados para o par 1a / 1c presentes nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{pH} = 4,65$ e $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	73
Tabela 10 -Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo de eletrodo, calculados para o par 1a / 1c presentes nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ em solução de HCl/KCl^- . $\text{pH} = 4,65$. $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.	74
Tabela 11 -Potencial de eletrodo e coeficiente de difusão para complexos de rutênio com organonitrilas.	78
Tabela 12 - Bandas de TCML de alguns complexos $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-R})]$.	100
Tabela 13 - Dados Eletroquímicos de alguns sistemas Ru(III)/Ru(II)	114

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-NCpy})]^{2+}$ em solução aquosa pH = 4,65	5
Esquema 2 - Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-NCpy})]^{2+}$ em solução aquosa pH = 4,65	6
Esquema 3 - Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{x-NCpy})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ em solução aquosa pH 4,65	7
Esquema 4 - Mecanismo de isomerização N - O em <i>trans</i> -[cloro(cyclam)carboxamidopiridínio]rutênio(III).	10
Esquema 5 - Proposta de mecanismo ilustrando isomeria de ligação no íon pentaamin(2-cianobenzamida)cobalto(III)	11
Esquema 6 - Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ e derivados carboxamido(a) em solução de KCl pH = 4,8.	93
Esquema 7 - Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ e derivados carboxamidos(as) em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. pH = 4,65.	103
Esquema 8 - Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ e derivados carboxamidos(as) em solução de HCl/KCl. pH = 1,0	117

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados os complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$, (dcb = dicianobenzeno) bem como os compostos obtidos a partir da oxidação por eletrólise a potencial controlado dessas espécies contendo nitrilas, tais como: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-NCbzam})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,4-NCbzam = 1,4-cianobenzamida) (1,2-dambz = 1,2-diamidabenzeno). Foram efetuados estudos espectroscópicos nas regiões do ultravioleta- visível e do infravermelho, eletroquímicos e espectroeletroquímicos em solução aquosa.

Os compostos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$ apresentam bandas nas regiões do ultravioleta que podem ser atribuídas às transições $\pi\text{-}\pi^*$ e chamadas de interna do ligante (IL). Na região do visível apresentam uma banda atribuída a transferência de carga do metal para o ligante (TCML). Para os complexos de Ru(III), a banda de absorção que ocorre na faixa de 300-400 nm pode ser designada como sendo uma transferência de carga do ligante para o metal (TCLM), Ru(III)-amida(o).

Os resultados dos espectros na região do infravermelho ratificam a coordenação do ligante dicianobenzeno ao Ru(II). Analisando a região da frequência de estiramento NC, verificam-se sinais correspondentes ao grupo NC coordenado e não coordenado. Observa-se ainda, para cada nitrila coordenada ao grupo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, um decréscimo da frequência de estiramento NC em relação ao ligante livre. Esta alteração no valor do estiramento NC é resultado da diminuição da ordem de ligação causada pela "ligação reversa" dos elétrons $d\pi$ do metal para os orbitais π^* da nitrila.

Os resultados de voltametria cíclica em solução aquosa ácida indicam que o processo de eletrodo $[\text{Ru}^{\text{II/III}}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]$ (L= 1,4-dcb ou 1,2-dcb) é reversível e controlado por difusão. Através da eletrólise a potencial controlado em conjunto com a voltametria cíclica, espec-

troscopia na região do UV-vis e infravermelho conclui-se que a oxidação do Ru(II) à Ru(III) em solução aquosa apresenta uma reação química subsequente. Esta reação refere-se à hidrólise da nitrila, formando o amida(o) complexo correspondente. A constante de velocidade de hidrólise para os complexos $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]$ (L= 1,4-dcb ou 1,2-dcb) estimada a 25 °C, após oxidação química dos complexos análogos de Ru(II) com o íon peroxidissulfato, sendo $2,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para o complexo com 1,4-dcb e de $5,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para o complexo com 1,2-dcb.

Foi ainda investigado neste trabalho o processo de eletrodo dos compostos obtidos após hidrólise dos complexos $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{dcb})]$.

A redução química do centro metálico em $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-NCbzam})]^{3+}$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NCbzam})]^{3+}$ é seguida por uma reação de aquação resultando nos produtos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$, amida e ainda em uma reação de isomerização onde formam-se os complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-NCbzam})]^{2+}$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NCbzam})]^{2+}$.

Para o sistema $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NCbzam})]^{3+}$, ainda no complexo de Ru(III), tem-se também a reação de isomerização envolvendo o átomo de “N” do grupo amida e “N” do grupo nitrila, cuja constante de velocidade mostrou-se dependente do pH com um valor estimado de $2,28 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$ em pH = 1,99 a 25 °C. Como produto desta reação de isomerização no complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NH-CO-C}_6\text{H}_4\text{-CN})]^{3+}$ tem-se o íon $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NCbzam})]$, que hidrolisa formando $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]^{2+}$. Este mesmo produto é obtido após oxidação de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NCbzam})]^{2+}$ e posterior hidrólise.

O processo de eletrodo para o sistema $[\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$ apresenta um comportamento reversível e sem reação química subsequente, comportamento não comum em outros sistemas Ru(II)-amida.

ABSTRACT

The synthesis of the complexes $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$ (dcb=dicyanobenzene) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-NCbzam})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,4-NCbzam= 1,4-cyanobenzamide) (1,2-dambz = 1,2-diamidebenzene) are described. The Ru(III) complexes were obtained through controlled-potential electrolysis or chemical oxidation of the corresponding nitriles are reported. The complexes and their reactions in aqueous media were studied by means of UV-visible and infrared spectroscopies, electrochemistry, and spectroelectrochemistry.

These compounds display absorption bands in the UV range which were assigned to π - π^* transitions in the ligand and called internal-ligand (IL). In the visible range display one absorption band, assigned as metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) for $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$. For the Ru(III) complexes the bands in the 300-400 nm range were assigned as ligand-to-metal charge-transfer (LMCT).

The presence of nitrile stretching bands in the infrared spectra was indicative of the coordination of nitrile to Ru(II). In the nitrile stretching range displays two bands. The lower energy and higher intensity band show that nitrile coordinated and higher energy and lower intensity indicate nitrile no coordinated. In each complex, for nitrile coordinated, there is a shift of the NC stretching band to lower energy, when compared with the free nitrile. This shift to lower energy can be assigned to a bond-order lowering of the coordinated nitrile by the population of the nitrile antibonding orbitals through Ru(II) back-bonding.

Cyclic voltammetric results, in acidic aqueous solutions, showed that the electrode process is reversible and diffusion controlled.

Controlled potential electrolysis, cyclic voltammetric , UV-visible and infrared

range spectroscopy results indicated that the oxidation of Ru(II) to Ru(III), in the nitrile complexes, is followed by chemical reaction. This reaction is a hydrolysis of coordinated nitriles, forming the corresponding amide(o) complex. The estimated value of the rate constant through oxidation with peroxydisulfate of the analogous Ru(II) complexes at 25 °C is $2,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{3+}$ complex and $5,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{3+}$ complex.

Also reported are the electrode processes in the $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{dcb})]$ systems after hydrolysis reaction.

After reduction of the metallic center in the $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{MHC}(\text{O})_x\text{-bzn})]^{3+}$ ($x = 4$ or 2) species undergoes an aquation reaction forming $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ and free cyanobenzamide. In addition there is another reaction that results a linkage isomer complex, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{NC-4-bzam})]^{2+}$ or $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{NC-2-bzam})]^{2+}$. In case of 4-substitute, the linkage isomerization occurs through π -bonded intermediates. In the case $x = 2$ the reaction occurs with neighboring group participation. This species the linkage isomerization occurs too in Ru(III) complexes, this reaction depends on the pH media.

I – INTRODUÇÃO

I-1 A química de alguns complexos de rutênio com nitrilas e amidas

Os estudos das aminas de rutênio foram intensificados no final da década de 60 (Taube, H.; Endicott, J. F.(1962); Allen, A. D.; Bottomley, F.; Harris, R.O; Reinsalu, V. P.; Senoff, C. V.(1967)). Essa intensificação deveu-se, em parte, às propriedades interessantes dos complexos de rutênio, especialmente nos estados de oxidação (II) e (III), e às analogias possíveis com complexos de Co(III) e Rh(III). As aminas de rutênio(II) e (III) têm sido usadas sob diversos aspectos. Quimicamente, os estudos abrangem síntese, cinética e mecanismos de reações de transferência de elétrons.

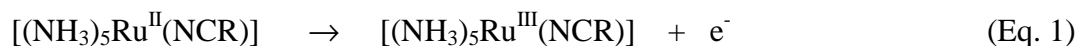
O rutênio(II) apresenta uma reatividade às vezes imprevisível. É interessante observar que, já em 1967, foi isolado o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-$, I^- , BF_4^- ou PF_6^-) (Allen, A. D.; Bottomley, F.; Harris, R.O; Reinsalu, V. P. ; Senoff, C. V(1967)). Essa espécie foi o primeiro composto estável contendo nitrogênio molecular como ligante. No caso, isso é possível justamente devido à “ligação-reversa” do rutênio(II) para o nitrogênio. Essa capacidade do rutênio(II) de formar complexos estáveis com nitrogênio molecular em condições ambientais pode ser tomada como exemplo de reatividade anteriormente imprevisível, embora, atualmente se conheça um número grande de complexos com esse ligante, o qual era considerado inerte.

Complexos de rutênio(II) e rutênio(III) coordenados a nitrilas e amidas têm uma reatividade interessante para ser avaliada a qual tem mostrado dependência do estado de oxidação do íon metálico e da natureza dos ligantes.

As nitrilas são conhecidas por gerarem amidas quando hidrolisadas (Zanella, A.W. and Ford, P. C.(1975); Politti, M.J.(1980); Diamond, S. E.; Grant, B.; Tom, G. M. e Taube, H.(1974); Diamond, S. E.(1975); Rocha, Z. N.(1987); Naal, Z.; Tfouni E.; Benedetti, A. V(1993); Oliveira, E. C.(1998); Rocha, Z. N.(1995); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E.(1997)). As velocidades de hidrólise de nitrilas são alteradas quando estas nitrilas

encontram-se coordenadas a íons de metais de transição (Zanella, A.W. and Ford, P. C. (1975)).

Zanella e Ford (Zanella, A.W. and Ford, P. C.(1975)) relataram os resultados de hidrólise em solução alcalina dos complexos $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})]^{3+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NCR})]^{3+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{CH}_3\text{CN})]^{2+}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$ ou C_6H_5). As constantes de velocidade de hidrólise de nitrilas nos complexos $\text{Ru}^{\text{III}}\text{NCCH}_3$ e $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NCC}_6\text{H}_5$ são muito maiores do que as constantes respectivas nos complexos análogos de $\text{Ru}(\text{II})$ que por sua vez são, em geral, maiores que as dos ligantes livres (Zanella, A.W. and Ford, P. C.(1975)). A diminuição da constante no $\text{Ru}(\text{II})$ em relação ao $\text{Ru}(\text{III})$ mostra a influência tanto da diminuição da carga quanto da “ligação-reversa” do $\text{Ru}(\text{II})$. A doação de elétrons presentes em um dado orbital d_π do rutênio para os orbitais π antiligantes do ligante nitrila aumenta a densidade eletrônica do carbono da nitrila, tornando menos favorável o ataque nucleófilo pelo íon hidróxido, nos complexos de $\text{Ru}(\text{II})$, quando comparados aos homólogos de $\text{Ru}(\text{III})$. A seqüência de reações está representada pelas equações 1 e 2.



Diamond, Taube e colaboradores (Diamond, S. E.; Grant, B.; Tom, G. M. e Taube, H.(1974)) estudaram a hidrólise em meio ácido de algumas nitrilas sem cargas coordenadas ao pentaaminrutênio(II) através de oxidação química do centro metálico. Diamond (Diamond, S. E.(1975)) realizou alguns estudos de voltametria cíclica para a espécie pentaamin(etilcianoformato)rutênio(II). Neste estudo verificou que o par de picos correspondentes ao processo $\text{Ru}(\text{II})/\text{Ru}(\text{III})$ deixa de mostrar a influência da reação química de hidrólise, após a transferência de carga, somente a velocidades de varredura maiores que 50 mV s^{-1} . A velocidade da reação de hidrólise que ocorre após a oxidação eletroquímica do $\text{Ru}(\text{II})$ foi estimada, segundo Nicholson e Shain (Nicholson, R. S. e Shain, I.(1964)), como

sendo $10 \pm 1 \text{ s}^{-1}$ à 22°C . Baseando-se nos resultados de oxidação e redução química, os autores propuseram um método seletivo de conversão de nitrilas a amidas.

Rocha e Tfouni (Rocha, Z. N. e Tfouni, E. (1992)) sintetizaram e estudaram algumas propriedades dos complexos $[\text{Ru}(\text{rcp}^+)(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ (rcp^+ = cianopiridínios). Analisando o comportamento dessas espécies em solução básica, Rocha (Rocha, Z. N. (1987)) verificou que há hidrólise da nitrila sem formação de piridona, a qual é um dos produtos formados quando os cianopiridínios são hidrolisados (Politti, M. J. (1980)), e que, até três meias vidas, a reação é de pseudo primeira ordem. Nessas espécies, há uma diminuição da velocidade de hidrólise em relação aos cianopiridínios livres, mostrando, assim, que o efeito da retrodoação é mais importante nesse sistema do que nos sistemas análogos com nitrilas sem carga. Esse parece ser o primeiro exemplo de inibição de velocidade de hidrólise de nitrilas coordenadas em relação à nitrila livre.

Naal, Benedetti e Tfouni (Naal, Z.; Tfouni E.; Benedetti, A. V. (1993)) estudaram o comportamento eletroquímico de uma série de complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(4\text{-rcp}^+)(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ (sendo rcp^+ = cianopiridínio, r = metil, decil, dodecil e benzil). O mecanismo proposto para o processo global de eletrodo indicou que, após oxidação do Ru(II), o Ru(III) há uma reação de hidrólise. O produto obtido é o complexo onde $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5$ encontra-se ligado a uma amida. Redução posterior do Ru(III), indica que $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5$ coordenado à amida sofre uma reação de aquação rápida, levando à formação do complexo aquapentaamina de Ru(II) e amida livre.

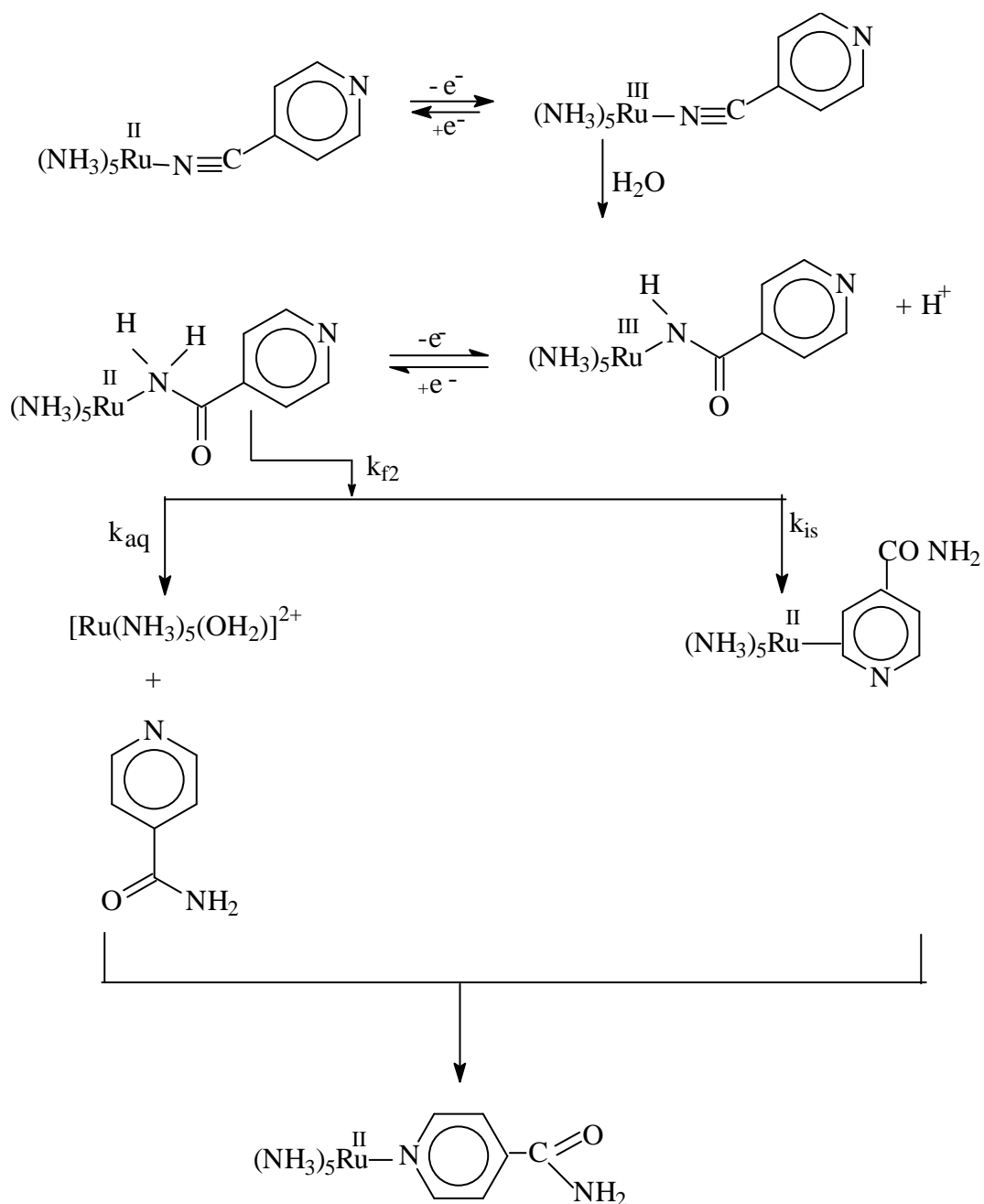
Rocha (Rocha, Z. N. (1995)) estudou o comportamento eletroquímico, através de voltametria cíclica e eletrólise a potencial controlado com espectroscopia UV-vis “in-situ”, de uma série de complexos de rutênio(II), $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ (L = 4-cianopiridina (4-NCpy) (esquema 1), 3-cianopiridina (3-NCpy) (Rocha, Z. N. (1995); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1997)), 2-cianopiridina (2-NCpy) (Rocha, Z. N. (1995); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1994); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1997)) (esquema 2) e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{LRu}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ (L = 4-NCpy 3-NCpy) (Rocha, Z. N. (1995); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1997)) (esquema 3). Foi verificado que após o processo de oxidação do rutênio(II) a rutênio(III), há em meio aquoso uma reação de hidrólise da nitrila, resultando como produto, o complexo Ru(III)-amida. A redução dessas espécies Ru(III)-amida, onde o centro metálico encontra-se coordenado ao “N” da amida desprotonada,

apresenta resultados interessantes e dependentes tanto da natureza da amida quanto do fato do complexo ser mononuclear ou binuclear.

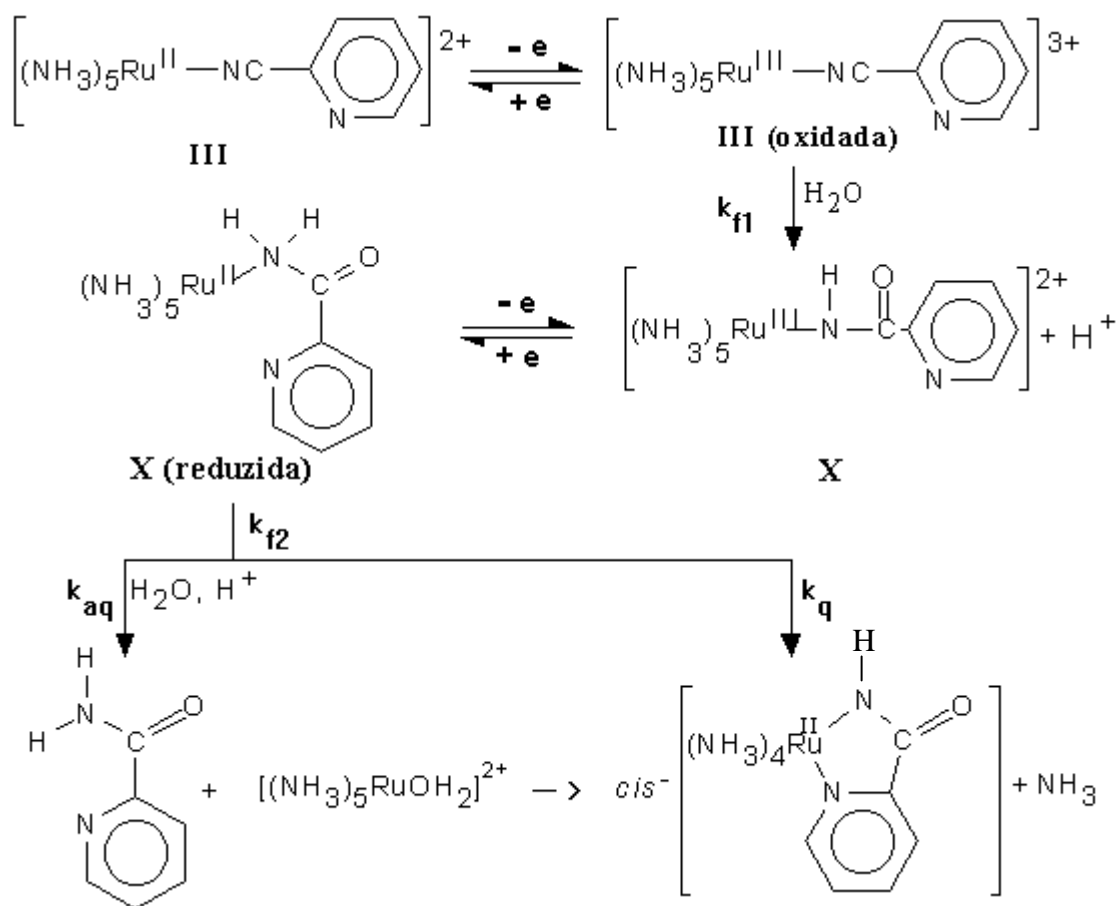
Para os complexos Ru(III)-amida (amida desprotonada e coordenada via átomo de nitrogênio do grupo NHC(O)), oriundos dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ (L = 4-NCpy ou 3-NCpy), Rocha, em analogia aos resultados obtidos e relatados por Creutz e colaboradores (Chou, M. H.; Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N.; Yeh, A; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992)), descreveu que após redução dos complexos $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ (L = NHC(O)-4-py (isn = isonicotinamida desprotonada), NHC(O)-3-py (nic = nicotinamida desprotonada), NHC(O)-2-py (pic = picolinamida desprotonada)), há uma reação de aquação resultando $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ e amida livre. Para os complexos com isonicotinamida e nicotinamida tem-se ainda uma reação de isomerização, onde no mecanismo proposto infere-se a existência de um intermediário, no qual o ligante derivado de piridina se encontra coordenado ao Ru(II) via ligação π do aromático, e como produto final tem-se $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ coordenado ao “N” do anel piridínico, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{isn}]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{nic}]^{2+}$ (esquema 1).

Para a espécie com picolinamida (pic) há uma reação de quelação formando o complexo, $\text{cis}-[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{pic}]^{2+}$, com o deslocamento de uma amônia em *cis* (Rocha, Z. N.; Chiericato, Jr., G., Tfouni, E. (1994)).(esquema 2).

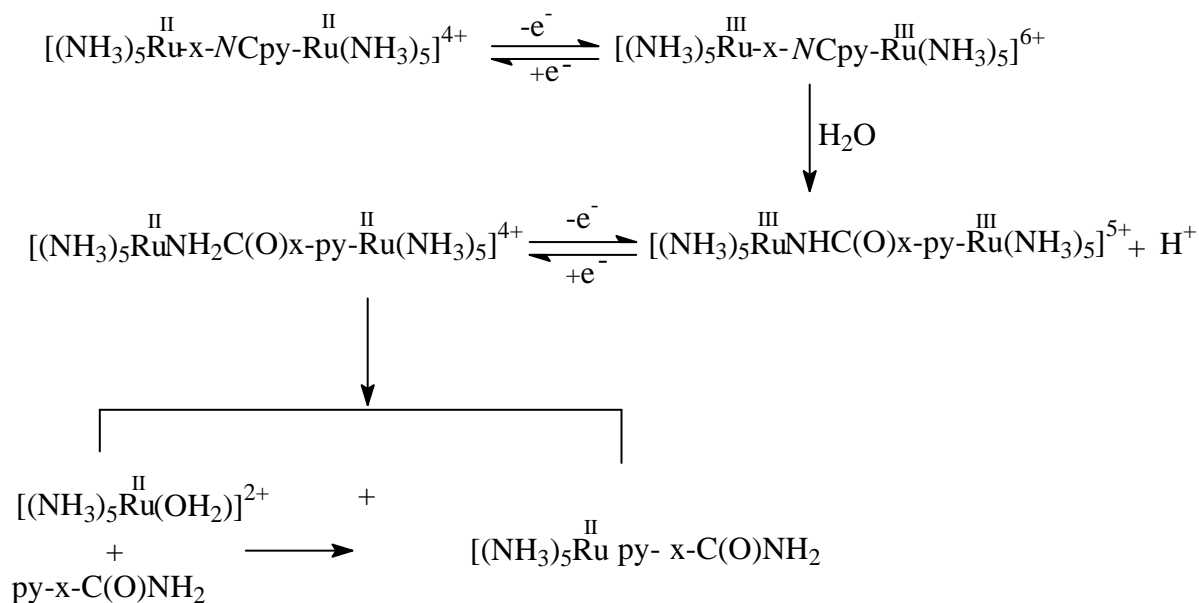
De modo semelhante, a reação de aquação também ocorre com os complexos $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})_x\text{-py})\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$ (x = 3-py ou 4-py) quando reduzidos, formando $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ (L= isn ou nic) coordenados via “N” do anel piridínico (esquema 3).



Esquema 1- Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-NCpy})]^{2+}$ em solução aquosa $\text{pH} = 4,65$ (Rocha, Z. N.(1995); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr., G.; Tfouni, E(1997); Chou, M. H.; Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N.; Yeh, A; Chang, R. C.; Lin, C. T.(1992)).



Esquema 2- Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-NCpy})]^{2+}$ em solução aquosa $\text{pH} = 4,65$. (Rocha, Z. N.(1995); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr., G., Tfouni, E. (1994); (1997).



Esquema 3- Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{x-NCpy})\text{-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ ($\text{x}= 4$ ou 3) em solução aquosa $\text{pH}= 4,65$ (Rocha, Z. N.(1995)).

Chatterjee e Bajaj (Chatterjee, D.; Bajaj, H.(1995)) descreveram uma reação de isomerização a partir do complexo $[\text{Ru}(\text{edta})\text{isn}]^{3+}$ (edta = ácido etilenodiaminatetraacético), onde a isomerização se dá pelo grupo amida, o qual é convertido no isômero com coordenação via o nitrogênio piridínico, devido à influência do pH do meio. No mecanismo é sugerida a presença de um intermediário onde isn ou nic se encontra coordenada ao metal via ligação π do anel aromático.

Katz e Fagalde (Katz, N. E.; Fagalde, F.(1993)) relataram um exemplo de reação de isomerização que ocorre quando o estado de oxidação do rutênio é alterado nos complexos pentaaminrutênio(II/III), partindo de uma amida coordenada ao $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{am})]^{3+}$ (am = acrilamida ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$), para o complexo reduzido $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{am})]^{2+}$ onde se tem a coordenação η^2 da acrilamida ao centro metálico.

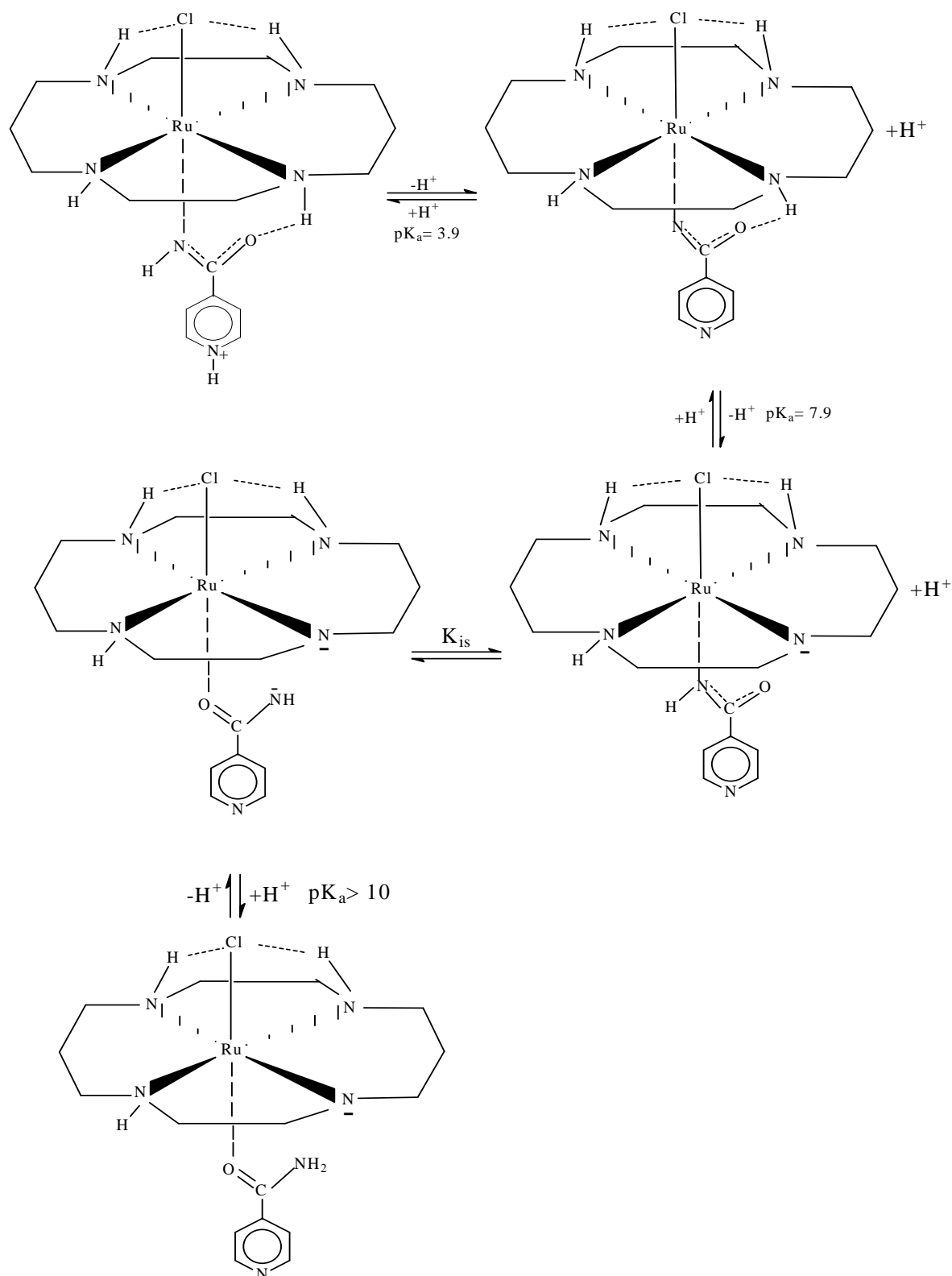
Estudos recentes têm apresentado que o complexo *trans*-[cloro(cyclam)(cianopiridínio)rutênio(II)] (Rocha, Z. N.; Ferreira, K. Q.; Silva, M.; Oliveira, E. C.; Chiericato, Jr., G.; Tfouni, E.(2001)) (cyclam=1,4,8,11-tetraazociclotetradecano), após oxidação do rutênio(II) à rutênio(III), tem-se uma reação de hidrólise resultando Ru(III)-

amida, (amida = 4-carboxamidopiridínio ou 4-carboxamidapiridínio). Após redução a rutênio(II), há formação de uma espécie com tempo de vida relativamente longo, a qual apresenta uma reação de isomerização com velocidade relativamente lenta, envolvendo os átomos de nitrogênio e oxigênio. Esta reação apresenta uma dependência do pH (esquema 4). Fairlie, Illan e Taube(1997), também estudaram os complexos $[\text{Ru}^{\text{II/III}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$ (L = amidas monodentadas) e verificaram que os complexos onde L coordena-se via átomo de nitrogênio ou oxigênio ao núcleo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]$ são lábeis, porém inertes, quando coordenados ao centro $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$.

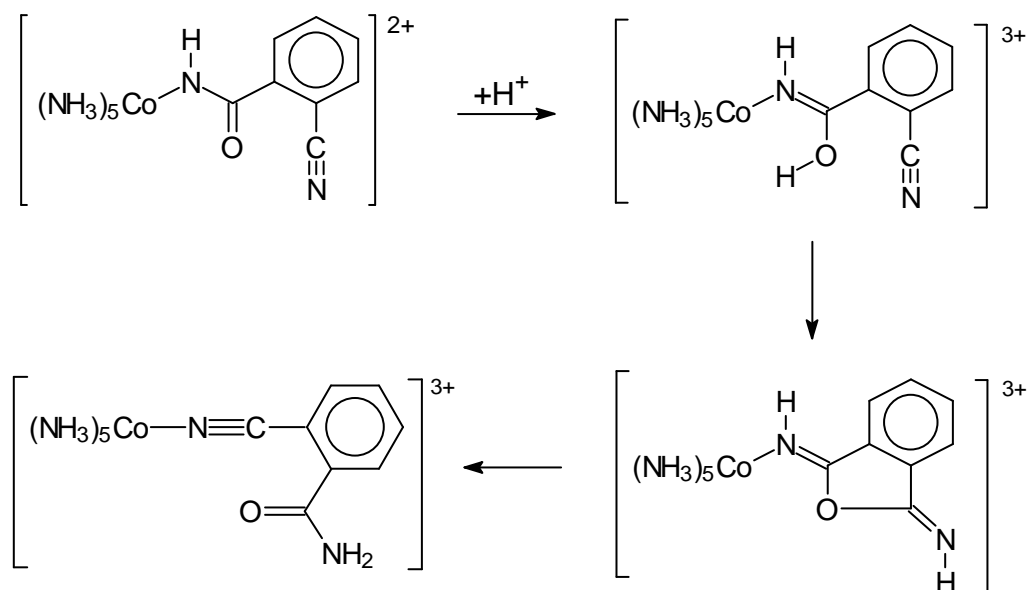
As reações de isomerização com amidas também têm sido objeto de estudo em complexos de Co(III) (Balahura, R. J.; Purcell, W. L.(1979); Balahura, R. J.; Purcell, W. L.(1981); Hoq, M. F.; Jonhson, C. R.; Paden, S.; Shepherd, R. E.(1983); Angus, P. M.; Jackson, W. G.(1994); Fairlie, D. P.; Angus, P. M.; Fenn, M. D.; Jackson(1991)); Balahura e Purcell(1979, 1981) estudaram o mecanismo de reação de isomerização do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ com cianobenzamida, na proposta (esquema 5) é sugerida a formação de um intermediário cíclico (Balahura, R. J.; Purcell, W. L.(1979)). Outras possibilidades de mecanismos encontram-se relatados na literatura. Em um dos estudos propõe-se a formação de um intermediário π (Hoq, M. F.; Jonhson, C. R.; Paden, S.; Shepherd, R. E.(1983)). Angus e Jackson(1994), relataram as diferenças entre os mecanismos propostos para o sistema com cianobenzamida, através da análise da estrutura do complexo pentaaminocobalto(III) com cianosuccinamida.

Oliveira estudou (Oliveira, E. C.(1998)) vários complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$ (L= acetonitrila ($\text{CH}_3\text{-CN}$), benzonitrila ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$), acrilonitrila ($\text{H}_2\text{C=CH-CN}$), fumaronitrila (NC-CH=CH-CN), succinonitrila ($\text{NC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$), 1,4-dicianobenzeno ($\text{NCC}_6\text{H}_4\text{CN}$)) e os carboxamidos(as) correspondentes coordenados ao Ru(III). Os complexos Ru(III)-carboxamidos, apresentam após redução do centro metálico, uma reação rápida de aquação, originando $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$, cujo valor da constante para o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2\text{C(O)-C=C-CN})]$ (1-nitrila 2-amidaeteno) é de $7,76 \text{ s}^{-1}$. (Oliveira, E. C.(1998)) propôs para os complexos carboxamidos, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC(O)C=C-CN})]$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC(O)-4-NCC}_6\text{H}_5)]$ que após redução do centro metálico, além da reação de aquação tem-se uma reação de isomerização. No primeiro caso, a formação do isômero dá-se devido a recombinação dos produtos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ e 1-nitrila-2-amidaeteno, oriundos de uma dissociação prévia do complexo Ru(II)-amida. No segundo caso, foi proposto que a

formação da espécie $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5$ coordenado via “N” do grupo NC do ligante 1-carboxamida-4-cianobenzeno passa por um intermediário coordenado via η^2 do sistema olefinico do ligante.



Esquema 4- Mecanismo de isomerização N-O em *trans*-[(cloro)(cyclam)(carboxamidopiridínio)rutênio(III)] (Rocha, Z. N.; Ferreira, K. Q.; Silva, M.; Oliveira, E. C.; Chiericato, Jr., G.; Tfouni, E.(2001)).



Esquema 5 -Proposta de mecanismo ilustrando isomeria de ligação no íon pentaamin(2-cianobenzamida)cobalto(III) (Balahura, R. J.; Purcell, W. L.(1979)).

Assim, com o conhecimento da complexidade e peculiaridade dos sistemas aminas de rutênio(II) e rutênio(III) coordenados a nitrilas ou amidas protonadas ou não protonadas, neste trabalho é dada continuidade nos estudos da química referentes às reações de hidrólise de nitrilas coordenadas à aminas de rutênio(III), reações de isomerização envolvendo Ru(III) e Ru(II)-amida. Aqui encontram-se relatadas as sínteses e os estudos das propriedades dos complexos pentaaminrutênio(II) com 1,4-dicianobenzeno e 1,2-dicianobenzeno e seus correspondentes rutênio(III) e rutênio(II) carboxamidos / carboxamidas.

I-2 – OBJETIVO

Os complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$ (L= nitrila), quando oxidados em meio aquoso resultam em $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$ (L= amido(a)) como produto.

Neste trabalho o objetivo foi sintetizar, caracterizar e estudar a reatividade dos complexos com aminrutênio(II) e (III) coordenados à nitrila contendo dois grupos “NC” sendo esses: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dicianobenzeno})]^{2+/3+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dicianobenzeno})]^{2+/3+}$ e seus respectivos derivados carboxamidos e carboxamidas.

A finalidade de se estudar estes complexos carboxamidos e, ou carboxamidas, oriundos de nitrilas que contém dois grupos NC é sustentada no comportamento avaliado com o sistema análogo de cobalto(III) com 1,2-cianobenzamida e no processo de eletrodo dos sistemas $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-carboxamidopiridina})]^{3+/2+}$ (Rocha, Z. N.(1995); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr., G.; Tfouni, E. (1997)) e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-carboxamidopiridina})]^{3+/2+}$ (Rocha, Z. N.(1995); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1994); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr.,G.; Tfouni, E. (1997)) obtidos através da hidrólise dos respectivos complexos contendo nitrilas.

I-3- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allen, A. D.; Bottomley, F.; Harris, R.O; Reinsalu, V. P.; Senoff, C. V. "Ruthenium Complex Containing Molecular Nitrogen". *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89(25), 5595-5599.

Angus, P. M.; Jackson, W. G. "Definitive Evidence Concerning the Mechanism of the N to N Rearrangement of Pentaamine (nitrile amide-N)cobalt(III) Complex". *Inorg. Chem.*, **1994**, 33(7), 1569-1571.

Balahura, R. J.; Purcell, W. L. "Novel Reactions of 1,2-Disubstituted Benzenes Coordinated to Cobalt(III): Neighboring-group participation". *Inorg. Chem.*, **1979**, 18(4) 937-941.

Balahura, R. J.; Purcell, W. L. "Neighboring-Group Participation in Hydrolysis of Coordinated Nitriles". *Inorg. Chem.*, **1981**, 20(12), 4159-4163.

Chatterjee, D.; Bajaj, H. "Pyridyl to Amido and Amido-Pyridyl Isomerization in Isonicotinamide Complex of Ruthenium(III). C. J. J. Chem. Soc. Dalton. Trans., **1995**, 3415-3417.

Chou, M. H.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N.; Yeh, A; Chang, R. C.; Lin, C. T. "Facile Amido to Pyridyl Isomerization: Pentaamminruthenium(II) Walks the Nicotinamide and Isonicotinamide Rings". *Inorg. Chem.* **1992**, 31(26), 5347-5348.

Diamond, S. E. "Functional Group Modification Employing Ruthenium Ammines". Ph.D.Thesis. Stanford University. **1975**.

Diamond, S. E.; Grant, B.; Tom, G. M. e Taube, H. "The Mild Selective Conversion of Nitriles to Amides". *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 46, 4025-4028.

Fairlie, D. P.; Angus, P. M.; Fenn, M. D.; Jackson, W. G. "Factors Influencing the Nitrogen vs Oxygen Bonding Mode of Amides Bound to Pentaamminecobalt(III) and Kinetics and Mechanism of Rearrangement". *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 1564-1569.

Fairlie, D. P.; Ilan, Y.; Taube, H. "Oxygen versus Nitrogen Bonding of Carboxamides to Pentaammineruthenium(II/III)". *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1029-1037.

Hoq, M. F.; Jonhson, C. R.; Paden, S.; Shepherd, R. E. "Adjacent Metyhl to Remote Metyhl Isomerization of 4-metylhimidazole)pentaamminecobalt(III)". *Inorg. Chem.* **1983**, 22(19), 2693-2700.

Katz, N. E.; Fagalde, F. "Redox-Induced Linkage Isomerizations of Acrylamide Complexes of Pentaammineruthenium(II) and (III)". *Inorg. Chem.*, **1993**, 32(23), 5391-5393.

Naal, Z. ; Tfouni E.; Benedetti, A. V. "Electrochemical Behaviour of (N-R-Cyanopyridinium) Pentamminruthenium(II) Derivatives in Acidic Medium". *Polyhedron.*, **1993**, 13(1), 133-142.

Nicholson, R. S. e Shain, I. "Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible and Kinetic Systems". *Anal.Chem.*, **1964**, 36(4), 706-723.

Oliveira, E. C. "Alguns Aspectos da Hidrólise de Nitrilas, Reações de Aquação e Isomeria de Ligação em Nitrilas e Amidas Coordenadas a Aminas de Rutênio". Dissertação de Mestrado. USP- Ribeirão Preto. **1998**.

Politti, M.J. "Estudo da Reação de Hidrólise Alcalina de Íons N-alkuil-4-cianopiridínio em Micelas". Dissertação de Mestrado. Instituto de Química- USP- São Paulo. **1980**.

Rocha, Z. N. "Estrutura e Reatividade de Pentaaminas de Rutênio(II) com Alguns Cianopiridínios" Dissertação de mestrado Unesp. Instituto de Química de Araraquara-SP. **1987**.

Rocha, Z. N. "Química e Eletroquímica de Aminas de Rutênio com Nitrilas e Carboxamidas Piridínicas. Reações de Aquação, Hidrólise, Isomeria de Coordenação e Quelação". Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química de Araraquara –UNESP. Fevereiro de **1995**.

Rocha, Z. N.; Chiericato, Jr G., Tfouni, E. "Reduction of Amido Bonded (2 - picolinamido)pentaammineruthenium(III) Is Followed by Formation of cis-(2-picolinamide)tetraammineruthenium(II)". *Inorg. Chem.*, **1994**. 33(21), 4419-4620.

Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. "Hydrolysis of Coordinated Nitriles and Linkage Reactions in Ruthenium Ammine Complexes with Nitriles and Amide. In: " Electron Transfer

Reactions. Inorganic, organometallic and biological applications”. Isied,S.S Editor ACS. *Adv. Chem. Ser.* **1997**, 253, capítulo (18), 297- 313.

Rocha, Z. N.; Ferreira, K. Q.; Silva, M.; Oliveira, E. C.; Chiericato, Jr G., Tfouni, E. “4-Cyanopyridine, and Amide-N and Amide-O Linkage Isomers of 4-Pyridinecarboxamide on *trans*-chloro(1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane)ruthenium(II/III)”. *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5385-5392.

Rocha, Z. N. e Tfouni, E. "Synthesis and Properties of [Ru(NH₃)₅(N-R-Cyanopyridinium)] Complexes". *Polyhedron.*, **1992**, 11(18), 2375-2381.

Taube, H.; Endicott, J. F. “Oxidation-Reduction of Complex Ammines of Ruthenium(II)-(III)”. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 4984.

Zanella, A.W. and Ford, P. C. "Base Hydrolysis of Coordinated Organonitriles Reaction of Ruthenium (III) and Rhodium(III) Complexes". *Inorg. Chem.* **1975**, 14(1), 42-47.

II – PARTE EXPERIMENTAL

II.1 - Reagentes e Solventes

Estão relacionados abaixo alguns dos reagentes utilizados com a respectiva procedência.

REAGENTES	PROCEDÊNCIA
1,2-dicianobenzeno (ftalonitrila) (98,0 %)	Aldrich Chem. Com., In
1,4-dicianobenzeno (98,0 %)	Aldrich Chem. Com., In
1,2-diimidobenzeno (98,0 %)	Aldrich Chem. Com., In
2-acetilpiridina(98,0 %)	Aldrich Chem. Com., In
Acetato de sódio n-hidratado (99,5 %)	Merck
Acetona (99,8 %)	Merck
Ácido acético (99,5 %)	Merck
Ácido clorídrico (37,0 %)	Merck
Ácido nítrico (65,0 %)	Merck
Ácido oxálico (99,8 %)	Merck
Ácido perclórico (70,0 %)	Merck
Ácido trifluoracético (98,0 %)	Aldrich Chem. Com., Inc
Argônio (99,9 %)	Air Products
2,2'-Bipiridina (99,5 %)	Aldrich Chem. Com., Inc
Brometo de potássio (99,9 %)	Japan Inc.
Cloreto de potássio (99,0 %)	Merck
Cloreto de Rutênio(III) n-hidratado (42,98% em Ru)	Strem Chemicals, Inc
Ditionato de sódio (87,0 %)	Merck
Etanol (99,8 %)	Merck
Éter etílico (96,0 %)	Químis
Hidrato de hidrazina (98,0 %)	Aldrich Chem. Com., Inc
Hidróxido de potássio (85,0 %)	Merck
Hidróxido de sódio – lentilhas (97,0 %)	Merck
Isonicotinamida (98,0 %)	Aldrich Chem. Com., Inc
Metanol (99,8 %)	Merck
Óxido de mercúrio (99,8 %)	Merck
Peroxodissulfato de potássio (98,0 %)	Merck
Peróxido de Hidrogênio (29-32 %)	Químis

Piridina (99,0 %)	Aldrich Chem. Com., Inc
Tetrafluorborato de sódio (97,0 %)	Fluka
Zinco granulado (99,5 %)	Merck

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

a - Purificação do tetrafluorborato de sódio

O sal foi recristalizado pela dissolução de 10 g do mesmo em 5 mL de água bidestilada (90–100 °C), adicionando carvão ativo, filtrando a quente e resfriando em banho de gelo. Os cristais foram coletados por filtração, lavados com água gelada e secados sob vácuo. Rendimento 60%.

b - Purificação do 1,4-dicianobenzeno (1,4-dcb)

3 gramas de 1,4-dicianobenzeno foram dissolvidos em 10 mL de acetona e adicionou-se uma pequena quantidade de carvão ativo, aqueceu-se o sistema até ebulição. Em seguida, com a mistura ainda quente, efetuou-se uma filtração à vácuo. O filtrado foi levado à geladeira, e os cristais brancos foram coletados e secados por filtração também à vácuo. Rendimento médio de 65%.

II.2 - Amálgama de zinco

O amálgama de zinco foi utilizado na forma granulada. A sua preparação foi feita pela lavagem de pastilhas de zinco com ácido nítrico concentrado e em seguida com água. Depois adicionou-se uma solução de perclorato de mercúrio(II), preparada de acordo com o experimento do item a seguir. Após alguns minutos, separa-se a solução do amálgama e este é lavado com água bidestilada e secado ao ar.

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

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

II.4- Síntese do 1,2-diamidabenzeno (1,2-dambz)

O 1,2-diamidabenzeno foi preparado a partir da hidrólise da solução básica do 1,2- diimidobenzeno. O método usado encontra-se descrito na literatura(Vogel, A I. (1996)).

II.5- Análises

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

II.6 – Sínteses dos Compostos de Rutênio

II.6.1 $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

Este composto foi sintetizado pela reação de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com hidrato de hidrazina. O procedimento usado foi o descrito por Allen e colaboradores(Allen, A D.; Senoff, C. V.(1967); Allen, A D.; Bottomley, F.; Harris, R. O; Reinsalu, V. P.; Senoff, C. V.(1970)) e por Marchant(Marchant, J. A(1976)), com algumas modificações.

5 gramas de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 67 mL de água. A esta solução foram adicionados lentamente (gota a gota) 47 mL de hidrato de hidrazina (100%), sob agitação magnética constante, havendo liberação de calor e vigorosa efervescência. A mistura resultante foi mantida sob agitação constante por 4 horas. Após resfriamento em banho de gelo, adicionou-se vagorosamente à mistura 162 mL de HCl concentrado, havendo o aparecimento de cor marrom-amarelada. A mistura, foi então, submetida a refluxo por duas horas, havendo a formação de um sólido amarelo. Posteriormente, a mistura foi resfriada em banho de gelo, filtrada em funil de vidro sinterizado, sendo o

precipitado lavado com pequenas quantidades de solução de HCl 1,5 mol. L⁻¹ para remoção de cloreto de amônio formado.

Para purificação do sólido, este foi dissolvido em solução quente de HCl aproximadamente 0,1 mol.L⁻¹ (em torno de 500 mL) e filtrado a quente. O produto foi reprecipitado por adição de excesso de ácido clorídrico concentrado, com o filtrado ainda quente. Após resfriamento, o sólido amarelo cristalino foi coletado por filtração, lavado com etanol, éter e secado ao ar.

Várias preparações foram feitas e o rendimento médio foi de 85 %, onde o produto obtido apresentou no seu espectro eletrônico valores de absorção máxima, $\lambda_{\text{máx}} = 328$ nm e absorvidade molar de 1900 mol⁻¹. L cm⁻¹, sendo estes, muito próximos aos dados da literatura cujo $\lambda_{\text{máx}}$ é de 328 nm e ϵ de 1890 mol⁻¹ L. cm⁻¹ (Marchant, J. A(1976). Cabe ressaltar que esta análise foi suficiente para informar a respeito da espécie em estudo, uma vez que se trata de um composto já relatado na literatura(Marchant, J. A(1976).

II.6.2 *cis*-[RuCl₂(NH₃)₄]Cl

Para a síntese deste composto usou-se como precursor o complexo [RuCl(NH₃)₅]Cl₂. O procedimento usado foi o descrito por Ford e colaboradores(Boggs, S. E.; Clarke, R. E.; Ford, P. C.(1996)).

1g (3,4mmol) do complexo de rutênio(III) foi dissolvido em solução de NH₃ (25 mL). O sistema foi mantido em atmosfera de argônio e refluxado até a solução apresentar uma coloração violácea. Adicionou-se a essa solução, ainda quente e sob agitação, 0,70 g (3,4 mmol) de ditionato de sódio (Na₂S₂O₆). Após resfriamento (banho de gelo) e adição de etanol absoluto um sólido violeta claro foi formado. Este sólido foi coletado , lavado com etanol e seco sob vácuo. A massa obtida de ditionato de hidroxopentaaminarutênio(III) foi de (m₁ = 1,6 g).

O sólido obtido (1,6 g) foi dissolvido em 16 mL de solução saturada de ácido oxálico. A solução foi mantida em atmosfera de argônio e refluxada por 15 minutos. Nesse estágio formou-se um sólido amarelo e a solução apresentou uma coloração marrom. A solução foi então resfriada em banho de gelo e o precipitado amarelo foi coletado por filtração e lavado com etanol absoluto ($m_2 = 1,17$ g). Este sólido trata-se do ditionato de *cis*-(oxalato)tetraaminarutênio(III).

O sólido amarelo foi adicionado em 32 mL de solução de HCl 5 mol. L⁻¹ e a solução foi aquecida por 10 minutos. A seguir foi efetuada uma filtração e à solução de coloração amarela foram adicionados 50 mL de etanol absoluto, onde com o resfriamento, um sólido de coloração amarelo-esverdeado foi formado. O sólido foi coletado por filtração, lavado com etanol e secado a vácuo. Este sólido refere-se ao *cis*-[RuCl₂(NH₃)₄]Cl ($m_3 = 0,74$ g). O rendimento calculado em função do precursor foi de 80%.

O espectro eletrônico na região do UV-visível apresentou bandas de absorção com absorção máxima, $\lambda_{\text{máx}} = 360$ nm e 260 nm, coerentes com os dados da literatura(350, 308 e 260 nm)(Boggs, S. E.; Clarke, R. E.; Ford, P. C.(1996)). Cabe ressaltar que esta análise foi suficiente para informar a respeito da espécie em estudo.

II.6.3 [Ru(NH₃)₅L]²⁺ (L = 1,4-dcb (1-A), 1,2-dcb(1-B)).

Esses complexos foram sintetizados pelo método geral de síntese de complexos pentaaminrutênio(II) contendo azinas como ligantes(Ford, P. C.; Rudd, De. F. R.; Gauder, R.; Taube, H.(1968)), com algumas modificações. 100 mg (0,342 mmol) de [RuCl(NH₃)₅]Cl₂ foram suspensos em 5 mL de água e gás argônio foi borbulhado através da mistura. Em uma segunda etapa, o composto de rutênio(III) foi reduzido ao estado de oxidação (II) com zinco amalgamado, em atmosfera de argônio, protegendo-se a reação da presença de luz. Após a solução adquirir coloração amarelo brilhante, processo que levou cerca de 30 minutos, adicionou-se, lentamente, solução desaerada do ligante. O ligante foi dissolvido em 5 mL de acetona e em 5 mL de etanol. Para obtenção do complexo (1-A), usou-se 200 mg (1,540 mmol) de 1,4-dcb e para obtenção de (1-B) usou-se 260 mg (2,000 mmol) de 1,2-dcb. Deixou-se o sistema reagir por 2

horas ao abrigo da luz, e, então, filtrou-se sobre solução aquosa recém preparada, filtrada, desaerada e saturada de tetrafluoroborato de sódio (0,150 g em 0,150 mL). O solvente foi evaporado sob pressão reduzida e um sólido foi obtido. Este sólido foi dissolvido em água bidestilada e desaerada, a fim de remover o complexo do excesso do respectivo ligante. O volume do filtrado foi diminuído através de evaporação à pressão reduzida, onde formou-se um sólido alaranjado, o qual foi coletado por filtração e lavado várias vezes com etanol desaerado. O sólido foi ainda lavado com uma solução água/etanol, desaerada e gelada e finalmente com etanol desaerado. Rendimento médio: 65-75 % para o complexo com 1,4 -dcb e 83% para o complexo com 1,2-dcb. Através dos valores da absorvidade molar na região do UV-visível, dos valores dos potenciais redox, análise elementar e correlações com os dados da literatura (Ford, P. C.; Rudd, De. F. R.; Gaunder, R.; Taube, H.(1968), (Oliveira, E. C.(1998)) foi possível caracterizar essas espécies.

II.6.4 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ (L = 1,4-dcb(1-A), 1,2-dcb(1-B) oxidados e hidrolisados)

Essas espécies foram obtidas em solução e, ou no estado sólido, através de oxidação química e eletroquímica. No processo eletroquímico efetuou-se eletrólise a potencial controlado a + 500 mV em solução contendo o complexo com 1,4-dcb e +550 mV em solução contendo o complexo com 1,2-dcb e como eletrólito de suporte usou-se solução de tampão ácido acético/acetato de sódio em pH = 4,65. O procedimento foi repetido usando como eletrólito de suporte solução aquosa de KCl e HCl preparada a partir de 0,1 mol do ácido e do sal em água suficiente para completar 1 L, e ainda, em solução aquosa de KCl preparada a partir de 0,1 mol do sal em água suficiente para completar 1 L. Outra solução de eletrólito usada foi de HCl 0,1 mol.L⁻¹.

Através de voltametria cíclica, verificou-se o desaparecimento dos picos correspondentes ao par Ru^(II)/^(III) coordenado à nitrila. Posteriormente, as soluções resultantes foram avaliadas por espectroscopia UV-visível, voltametria cíclica e espectroeletroquímica.

Para a oxidação química, dissolveu-se 50 mg do complexo Ru(II) em solução de HCl 1 mol.L⁻¹ e adicionou-se 0,5 mL de H₂O₂. Deixou-se o sistema reagir por 24 horas sob agitação constante. Após este período foi acrescentada lentamente à mistura acetona gelada. Dessa adição resultou a formação de um sólido amarelo que foi coletado por filtração e lavado com etanol. Rendimento médio de 62%.

O complexo com 1,2-dcb oxidado foi isolado a partir da oxidação eletroquímica e também química do complexo [Ru(NH₃)₅(1,2-dcb)]²⁺ em solução de HCl 0,1 mol. L⁻¹. Para o processo aplicou-se um valor de potencial de +550 mV até o consumo de carga correspondente a 1 faraday mol⁻¹. Posteriormente, seguiu-se o registro do perfil da curva corrente x potencial até este não mostrar alteração.

Para a oxidação química, dissolveu-se 26 mg do complexo Ru(II) em solução de HCl 1 mol.L⁻¹ e adicionou-se 0,5 mL de H₂O₂. Deixou-se o sistema reagir por 24 horas sob agitação constante. Durante o processo ocorreu a formação de um sólido amarelo que foi coletado por filtração e lavado com etanol. O volume da solução resultante foi diminuído através de evaporação a pressão reduzida, sendo obtido o mesmo sólido amarelo, que foi, também, lavado com etanol. Rendimento médio de 45%.

II.6.5 *cis*-[Ru(NH₃)₄(1,2-dambz)]²⁺

Este complexo foi preparado por dois métodos diferentes. **Método A:** 100 mg(0,342 mmol) de [RuCl(NH₃)₅]Cl₂ foram suspensos em 5 mL de água e gás argônio foi borbulhado através da mistura. A seguir, o composto de rutênio(III) foi reduzido ao estado de oxidação (II) com zinco amalgamado, sendo esse totalmente dissolvido, o sistema foi mantido em atmosfera de argônio e protegido da luz. Após a solução adquirir coloração amarelo brilhante, processo que levou cerca de 30 minutos, adicionou-se, lentamente, uma suspensão desaerada do ligante contendo 150 mg (0,890 mmol) de 1,2-diamidabenzeno em mistura dos solventes acetona:etanol (5:5). Deixou-se o sistema reagir por duas horas mantendo-se o borbulhamento contínuo de argônio. Após este período, a solução apresenta uma coloração amarela. A solução foi filtrada e mantida sob agitação constante em atmosfera de oxigênio por 24 horas. A coloração da solução tornou-se violeta e esta foi filtrada sobre solução aquosa recém preparada, filtrada, desaerada e quase saturada de tetrafluoroborato de sódio (0,150 g em 0,15 mL).

A solução foi evaporada sob pressão reduzida e um sólido violáceo foi obtido. Este sólido foi lavado com solução água/etanol gelada e finalmente com etanol e secado a vácuo. Rendimento médio de 66%.

Método B: 50 mg (0,18 mmol) de $[\text{RuCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ foram suspensos em 5 mL de água e o sistema foi mantido em atmosfera de argônio. A seguir, o composto de rutênio(III) foi reduzido ao estado de oxidação (II) com zinco amalgamado. O sistema foi mantido em atmosfera de argônio e protegido da luz. Após 30 minutos, a solução foi filtrada sob uma suspensão preparada a partir de 150 mg (1,19 mmol) de 1,2-diamidobenzeno e 5 mL de água, 2 mL de etanol, 2 mL de acetona e 1 mL de solução de NH_3 (25 %). A mistura foi mantida sob agitação constante em atmosfera de oxigênio por 24 horas. A solução apresentou coloração violácea clara cujo comportamento espectroscópico na região do visível mostrou-se semelhante ao produto obtido através do método A.

II.7 - Equipamentos e técnicas experimentais

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

As medidas de absorção na região do ultravioleta e visível foram efetuadas em espectrofotômetro HP modelo 8453A da Hewlett Packard. Foram empregadas celas de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm.

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

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos na faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ usando espectrofotômetro BOMEM-MB-102. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas de KBr.

b - Medidas de pH.

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

c – Determinação dos valores de pKa para os complexos .

Os valores de pKa foram determinados por espectrofotometria na região do UV-visível, pois os comprimentos de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) da banda de transferência de carga para as espécies protonadas e desprotonadas são diferentes. Uma vez que a relação entre pH e pKa é dada pela equação matemática onde:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

em que: [HA] = concentração da espécie protonada e [A⁻] = concentração da espécie não protonada.

Essas concentrações são calculadas através dos valores de absorvâncias e absortividades nos respectivos comprimentos de onda, das espécies envolvidas. Através da curva $\log[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ versus pH, tem-se o pKa, no ponto da curva onde a razão das concentrações resulta o valor de $\text{pH} = \text{pKa}$.

Para os complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ (1-A) e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ (1-B) oxidados usou-se como solução estoque a solução obtida a partir da eletrólise de 1×10^{-3} mol. L⁻¹ deste complexo dissolvido em solução de HCl 0,1 mol. L⁻¹. Uma alíquota de 1 mL desta solução foi colocada em balão volumétrico de 10 mL, ao qual era adicionada solução aquosa de KCl e HCl ou KCl e NaOH para o ajuste do pH desejado. A força iônica de 0,1 mol. L⁻¹ foi ajustada com NaCl. Neste caso, avaliou-se a razão do log da absorvância das bandas posicionadas em 388 nm e 324 nm em função do pH.

Para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ (1-B) oxidado, além do procedimento descrito para o complexo (1-A) oxidado, em solução de HCl 0,1 mol. L⁻¹, foi ainda determinado o pKa do produto obtido através da eletrólise de (1-B) em solução de KCl 0,1 mol. L⁻¹. Para o produto obtido no primeiro caso usou-se a razão de absorvâncias das

bandas em 371 nm e 327 nm e no segundo caso as bandas posicionadas em: 385 nm e 315 nm.

Para o complexo *cis*-[Ru(NH₃)₄(1,2-dambz)]³⁺, foi preparada uma solução estoque de concentração aproximada de 10⁻³ mol. L⁻¹ do complexo em solução de KCl 0,1 mol. L⁻¹ e efetuou-se diluições adequadas, onde foram adicionados solução de HCl/KCl ou HCl/NaOH para o ajuste de pH e também, manutenção da força iônica. O pKa foi estimado a partir da razão das absorvâncias da banda de transferência de carga em 543 nm e de 491 nm em função do pH.

d - Medidas eletroquímicas.

As medidas de voltametria cíclica e coulometria a potencial controlado foram efetuadas com potenciostado/galvanostado marca Princeton Applied Research (PAR) modelo 273, acoplado a um microcomputador compatível. A temperatura da célula foi controlada com um banho termostático de marca Quimis. Foram adicionados 20 mL ou 15 mL da solução de eletrólito suporte de CH₃COOH/CH₃COO⁻ 1 mol .L⁻¹ ou HCl /KCl 0,1 mol.L⁻¹ em pH = 4,6 à célula eletroquímica, com fluxo constante de argônio durante 20 minutos. Posteriormente, adicionou-se quantidade do complexo suficiente para uma concentração de aproximadamente 10⁻³ mol. L⁻¹.

Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, provida de tampa de teflon com cinco orifícios, onde foram inseridos os eletrodos, sistema para borbulhamento de argônio para permitir a remoção de oxigênio do meio. A célula apresenta um sistema adequado para circulação de água, propiciando uma manutenção da temperatura da solução durante o experimento. Para os experimentos de voltametria cíclica, utilizou-se como eletrodo de trabalho o carbono vítreo (área de 0,082 cm²) enquanto que, para a eletrólise a potencial controlado esse foi substituído por uma rede de platina. Foi empregado, como eletrodo auxiliar, um fio de platina inserido em um compartimento cilíndrico de vidro separado da solução do composto por placa de vidro

sinterizado, e como eletrodo de referência utilizou-se eletrodo de Ag/AgCl em NaCl 3 mol.L⁻¹.

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

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

A carga passada foi usada como parâmetro para indicar o término do processo pois o valor foi sempre suficiente para transferência de um elétron. Os valores foram previamente calculados a partir da quantidade de matéria da espécie eletroativa sendo estes coerentes com os resultados experimentais.

e - Medidas Espectroeletróquímicas.

As medidas espectroeletróquímicas foram obtidas utilizando-se o potenciostato/galvanostato 273 PAR em associação com um espectrofotômetro HP 8452A. Uma cela de quartzo de caminho ótico de 0,035 cm, com gargalo, provida de uma tampa de teflon foi utilizada. Uma rede transparente de ouro foi usada como eletrodo de trabalho conectada a uma moldura de platina. Foram também empregados eletrodo de referência Ag/AgCl e contra-eletrodo fio de platina, ambos inseridos em capilares de vidro. A figura 1 ilustra o esquema da célula espectroeletróquímica utilizada.

As espécies eletroativas foram eletrolisadas a potencial constante e os espectros de absorção na região do UV-visível foram obtidos em tempos selecionados. As medidas foram efetuadas a 25°C, temperatura esta mantida com uso de um banho

termostático, em atmosfera inerte, e na ausência de luz. O tempo de resposta do eletrodo foi medido fixando-se o comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção de cada espécie atribuído ao processo de transferência de carga.

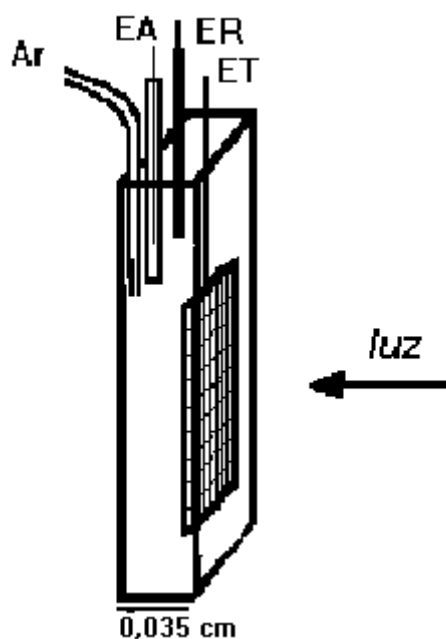


Figura 1 – Esquema da Célula Espectroeletródica.

e -1 - Eletrodo de Trabalho para Espectroeletródica.

Construiu-se uma moldura retangular de platina com tamanho suficiente para atingir toda parte inferior da cela espectroscópica. Posteriormente, essa foi totalmente revestida com minitela de ouro (500 linhas por polegada). O sistema foi prensado, cuidadosamente, para aderir a minitela à moldura de platina.

f - Determinação do Coeficiente de Difusão.

Um processo controlado por difusão apresenta uma variação linear da corrente de pico (I_p) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), e, além disso,

mostra a função corrente $I_p/v^{1/2}$ independente da velocidade de varredura, como indicado pela equação I (Bard, A. J.; Faulkner, L. R. (1980)).

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C_0 \quad (\text{eq.I}) \quad (\text{a } 298 \text{ K})$$

onde:

n = número de elétrons envolvidos.

A = área do eletrodo cm^2 .

D = coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

v = velocidade de varredura $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

C_0 = concentração da espécie eletroativa $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Através da voltametria cíclica é possível estimar o coeficiente de difusão fazendo uma análise do comportamento gráfico de I_p vs $v^{1/2}$ em conjunto com a equação 1.

g - Medidas Cinéticas.

A cinética envolvendo a reação seguida após oxidação química do centro metálico Ru(II) nos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ foi estimada seguindo a alteração da intensidade da banda de absorção correspondente à espécie Ru(III)-carboxamido(a).

Em uma solução aquosa de Ru(II) com concentração de $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ adicionou-se solução aquosa do oxidante $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). A seguir os resultados da alteração espectroscópica foram avaliados através do método cinético de primeira ordem (Wilkins, R. G. (1974)).

A constante cinética para a reação envolvida no complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após oxidação eletroquímica e posterior hidrólise, foi estimada seguindo a alteração da intensidade da corrente de pico catódica para o processo $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ no complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-cianobenzamida})]$, gerado eletroquimicamente em solução de KCl 0,1

mol.L⁻¹. Posteriormente, a solução foi acidulada e segue-se a alteração de I_{pc} . A constante de velocidade foi obtida determinando-se o coeficiente angular da função:

$$\ln(I_t - I_f) = -k_{obs}t$$

onde:

I_t = intensidade de corrente de pico em um referido tempo

I_f = intensidade de corrente de pico final (foi considerado o voltamograma cíclico da amostra após não mostrar mais alteração com o tempo).

k = constante de velocidade

t = tempo em segundos.

Todos os experimentos foram efetuados com controle de temperatura de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

II.8 - Aspectos Teóricos de Algumas Técnicas Eletroquímicas Empregadas.

a - Voltametria cíclica.

O comportamento eletroquímico de um sistema pode ser obtido através de uma série de informações fornecidas por técnicas eletroquímicas (Nicholson, R. S.; Shain, I(1964)). Entre essas tem-se a voltametria cíclica. A voltametria cíclica fornece informações que possibilitam o entendimento de mecanismos centrados em reações de transferências de elétrons, sejam estas reversíveis, irreversíveis ou quase reversíveis, seguidas ou precedidas de reações químicas relativamente lentas e, até mesmo, avaliar adsorções em eletrodos.

A técnica voltamétrica consiste na aplicação de uma variação linear de potencial com o tempo, sob a forma de uma onda triangular (**figura 2a**), a uma solução eletrolítica contendo a espécie eletroativa em estudo numa célula de três eletrodos. No eletrodo de trabalho aplica-se a variação de potencial desejada, sendo esta variação dada pela diferença entre o potencial deste eletrodo e o potencial conhecido de um eletrodo de referência. Através de um terceiro eletrodo é possível a leitura da intensidade da

corrente que flui na interface eletrodo/solução, sendo a corrente resultante registrada em função do potencial como representada na (figura 2b).

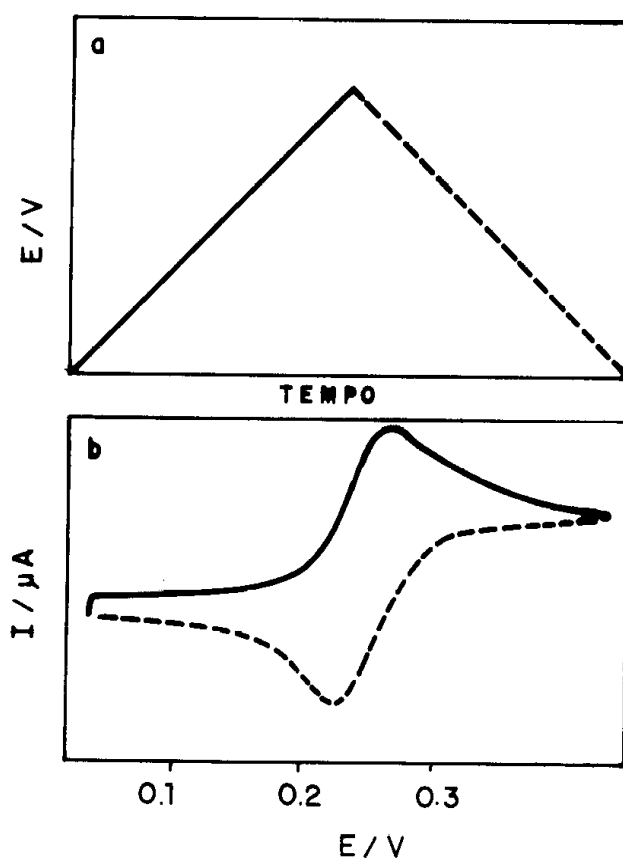


Figura 2 - a - Variação do potencial com o tempo para voltametria linear.
b - Forma da curva I-E para a voltametria cíclica.

Os parâmetros obtidos e mais comumente avaliáveis de um voltamograma cíclico são os potenciais e correntes de picos anódico e catódico (E_{pa} , E_{pc} , I_{pa} , e I_{pc}), o potencial de meia onda de um processo redox ($E_{1/2}$) e o potencial e corrente de inversão de varredura (E_{ps} e I_{ps}). As figuras 3a e 3b ilustram voltamogramas cíclicos com a indicação dos parâmetros relatados.

A diferença de potencial e a relação entre as correntes de pico podem dar uma idéia da reversibilidade de uma transferência carga e também da presença de uma reação química acoplada. A razão entre as correntes de pico é obtida diretamente dos

voltamogramas, caso o mesmo apresente linhas de base anódica e catódica bem definidas (figura 3b).

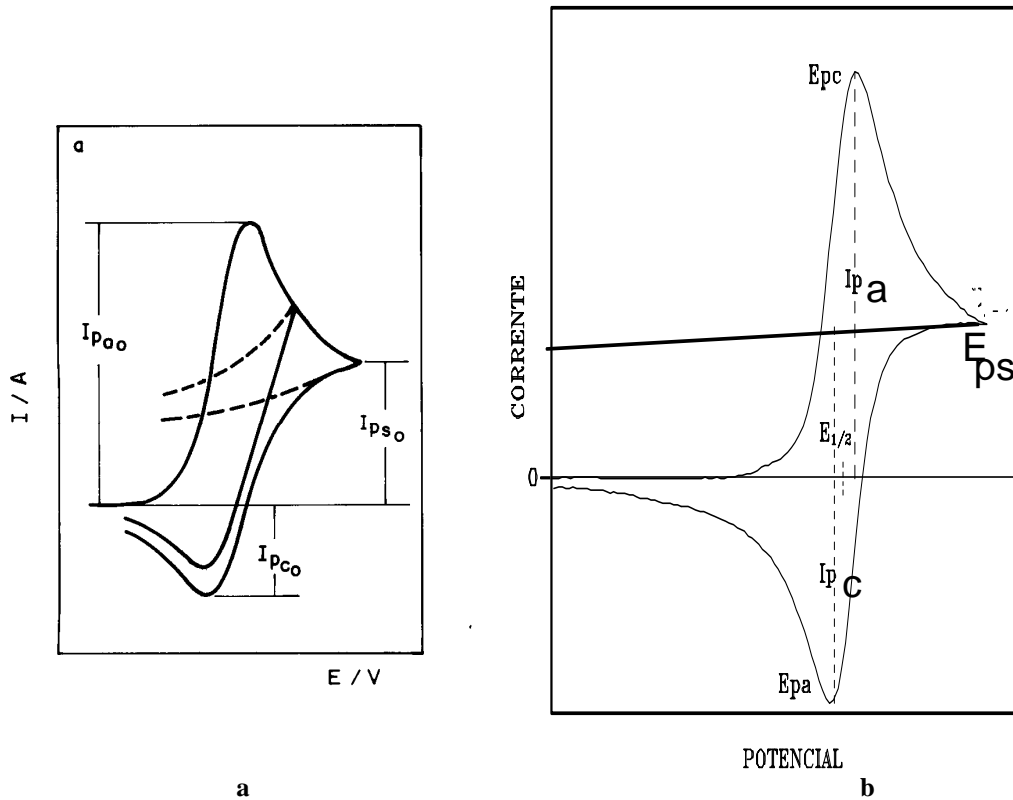


Figura 3- Ilustração dos parâmetros de um voltamograma cíclico completo:
 a- na ausência de linha base
 b- com linhas base anódicas e catódicas definidas

Se o sistema não exibe linha de base catódica definida na redução (ou, anódica na oxidação), utiliza-se o método empírico de Nicholson e Shain (Nicholson, R. S.; Shain, I(1964)) que determina a razão I_{pc}/I_{pa} pela equação II.

$$I_{pc}/I_{pa} = I_{pc(0)}/I_{pa(0)} + 0,485(I_{ps(0)})/I_{pa(0)} + 0,086 \quad (\text{eq. II})$$

Os parâmetros da equação II estão mostrados na (figura 3).

Para análise a respeito da reversibilidade de um processo de transferência de elétrons, a voltametria cíclica oferece alguns pontos importantes(Nicholson, R. S.;

Shain, I.(1964); Greef, R.; Pear, R.; Pletcher, D.; Robinson, J.(1985)), onde os seguintes critérios devem ser obedecidos:

- a diferença entre os potenciais de pico (ΔE_p) deve ser igual a 59 mV;
- o potencial de pico não depende da velocidade de varredura;
- a razão I_{pc}/I_{pa} deve ser aproximadamente 1.

Quando a transferência de carga reversível é seguida de uma reação química, as suas características de reversibilidade são afetadas. O potencial de pico passa a depender da velocidade de varredura, deslocando-se catodicamente para as reduções ou anodicamente para as oxidações, com o aumento da velocidade de varredura. A função corrente, para velocidades de varredura onde ocorrem influências de reações químicas, e a razão I_{pc}/I_{pa} podem apresentar valores inferiores à unidade.

Para processo de transferência de carga irreversível, resumidamente, entre os critérios que deverão ser investigados são: a inexistência de pico reverso; que deve ser analisado com cautela, pois o processo pode ser reversível, e a ausência do pico, pode encontrar-se relacionada com uma reação química acoplada; a corrente de pico (I_p) em função de $v^{1/2}$ deve ser linear e passar pela origem, sendo assim, a função corrente $I_p \cdot v^{-1/2}$ como a velocidade de varredura deve ser constante, e, em um processo anódico, E_p deslocar-se-á cerca de $30/\alpha n$ mV (α = coeficiente de transferência de carga para etapa eletroquímica determinante da velocidade e n = número de elétrons envolvidos) para valores mais positivos na oxidação ou valores mais negativos na redução quando houver um aumento de dez vezes na velocidade de varredura (Nicholson, R. S.; Shain, I(1964); Greef, R.; Pear, R.; Pletcher, D.; Robinson, J.(1985)).

Em se tratando de um processo de transferência de carga quase-reversível, entre os critérios que devem ser obedecidos, tem-se, como principal, um aumento da separação de potencial, sendo que este comportamento deve ser analisado com cuidado pois um efeito semelhante é também observado quando o sistema apresentar queda ohmica (Nicholson, R. S.; Shain, I(1964); Greef, R.; Pear, R.; Pletcher, D.; Robinson, J.(1985)).

b - Eletrólise a potencial controlado.

A voltametria cíclica também tem uso associado à eletrólise a potencial controlado. A eletrólise é realizada através da aplicação de um potencial constante à célula eletroquímica, com algumas alterações necessárias, suficiente para ocorrer a transferência de carga (mais positivo que o potencial de oxidação ou mais negativo que o potencial de redução). Este procedimento provoca a reação eletródica em toda solução. Para isso, é necessária a utilização de eletrodo de trabalho de área superficial grande. Na maioria dos casos, é utilizado um sistema de controle de temperatura (termostatização), pois muitas vezes a aplicação de um potencial durante um período relativamente longo pode provocar um aumento na temperatura do sistema podendo interferir no mecanismo ou até mesmo decompor os compostos envolvidos no sistema.

Segundo a Lei de Faraday, para a reação eletródica de um mol de qualquer substância, são necessários 96485 C para os processos monoeletrônicos. Dessa forma, a eletrólise pode ser usada para a determinação do número de elétrons envolvidos no processo da concentração da substância eletrolisada, ou, conhecendo-se ambos, apenas provocar o processo em toda a solução com o objetivo de permitir o estudo do(s) produto(s) da transferência de elétrons, sendo a solução eletrolisada muitas vezes avaliada por voltametria cíclica e , ou técnicas espectroscópicas.

A determinação da quantidade de matéria (N) da substância eletroativa em uma reação de eletrodo é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade e para determiná-la aplica-se a lei de Faraday.

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (\text{eq III})$$

onde:

Q = quantidade de eletricidade consumida em coulombs.

n = número de elétrons ganhos ou perdidos por molécula ou íon, ou número de faradays por mol de substância eletrolisada.

$F =$ constante de Faraday (96487 C por equivalente na escala de carbono 12).

Várias técnicas eletroquímicas, tais como a polarografia, voltametria cíclica, cronopotenciometria e cronoamperometria são utilizadas para o estudo de processos de eletrodos. Porém essas técnicas são utilizadas em sistemas cujas reações ocorrem em tempos relativamente pequenos, ao redor de alguns segundos, assim as reações que não possuem extensão apreciável nesse intervalo de tempo, não afetam a medida eletroquímica significativamente. Como os experimentos de coulometria a potencial controlado ocorrem em tempos que vão de alguns minutos a horas, eles podem ser aplicados a sistemas que não podem ser estudados através das técnicas citadas anteriormente. Uma vez que na coulometria a potencial controlado ocorre uma mudança na concentração da espécie eletroativa em solução (Meites, L.; Moros, S. A. (1959)), durante os experimentos é possível aplicar outras técnicas analíticas, como por exemplo, espectroscopia na região do UV- visível e outras.

c - Espectroeletroquímica.

Várias técnicas eletroquímicas podem ser usadas para ajudar a elucidar mecanismos de reações redox e determinar parâmetros cinéticos. Mais de um método pode ser aplicado, porém, as informações são limitadas pelas variáveis de corrente, potencial, carga e tempo. Em eletroquímica sabe-se que a corrente é uma medida direta da velocidade de uma dada reação química que precede ou antecede a transferência de elétrons. Sendo assim, um parâmetro de velocidade para um processo simples pode ser facilmente obtido.

Em várias situações são necessárias informações diretas sobre os intermediários ou produtos de reação. Precisa-se acompanhar a variação da concentração dessas espécies com o tempo, e sabe-se que uma medida puramente elétrica sem especificidade molecular representa a velocidade global do processo, não oferecendo nenhuma informação a respeito da identidade dos produtos ou intermediários da reação. Portanto,

a falta de dados que permitam a identificação dos intermediários e produtos levou à combinação dos métodos eletroquímicos com outras técnicas, principalmente, com técnicas espectroscópicas, surgindo assim a espectroeletroquímica (Nicholson, R. S.; Shain, I. (1964); DeAngelis, T. P.; Heineman, W. R. (1976)).

Assim, a espectroeletroquímica abrange qualquer técnica que envolve o acoplamento "in-situ" da técnica espectroscópica com a técnica eletroquímica.

A técnica espectroeletroquímica depende de instrumentos ópticos e eletrodos apropriados e ainda de células espectroeletroquímicas (conciliando propriedades ópticas e eletroquímicas ideais).

Em resumo, através da espectroeletroquímica pode-se efetuar medidas em solução ou na superfície do eletrodo, e, pode-se utilizar diferentes técnicas espectroscópicas, como, por exemplo: UV-visível (transmissão e reflexão), IV (transmissão e reflexão) e EPR.

A espectroeletroquímica "in-situ" com UV-visível pode ser usada na identificação de intermediários e produtos de reações eletródicas (diagnósticos de mecanismos de reações redox), na determinação de potenciais padrões e n (n° de elétrons envolvidos)

para pares redox e ainda na determinação de parâmetros cinéticos. Essa técnica consiste em incidir um feixe de luz UV-visível perpendicularmente ao eletrodo e medir as variações de absorvâncias decorrentes de espécies produzidas ou consumidas num processo eletródico. A célula espectroeletroquímica é colocada diretamente no compartimento do espectrofotômetro.

II-9- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allen, A.D.; Bottomley, F.; Harris, R. O.; Reinsalu, V. P.; Senoff, C. V. "Pentaammine-(nitrogen)ruthenium(II) Salts and Other Ammines of Ruthenium". *Inorg.Synth.*, **1970**, 12(2).

Allen, A. D.; Senoff, C. V. "Preparation and Infrared Spectra of Some Ammines Complexes of Ruthenium(II) and Ruthenium(III)". *Can. J. Chem.*, **1967**, 45, 1337-1341.

Bard, A. J.; Faulkner, L. R. "Electrochemical Methods. Fundamentals and application". Ed. Wiley & Sons: New York, **1980**, p143, 22 e 229.

Boggs, S. E.; Clarke, R. E.; Ford, P. C. "Syntheses of *cis* and *trans*-tetraamminedichlororuthenium(III) chloride" *Inorg. Chim. Acta.* **1996**. 327; 29-130.

DeAngelis, T. P.; Heineman, W. R. "An Electrochemical Experiment Using an Optically Transparent Thin Layer Electrode". *J. Chem. Ed.*, **1976**, 53(9), 594-597.

Ford, P. C.; Rudd, De. F. R.; Gaunder, R.; Taube, H. "Synthesis and Properties of Pentaammine-ruthenium(II) and Related Pentaammineruthenium Complexes Aromatic Nitrogen Heterocycles". *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**. 90(5); 1187-1194.

Gale, R.J. "Spectroelectrochemistry Theory and Practice". Plenum Press. New York, **1988**.

Greef, R.; Pear, R.; Pletcher, D.; Robinson, J. (Southampton Electrochemistry Group). "Instrumental Methods in Electrochemistry". 2ª edição. Edit. John Wiley D & Sons, **1985**, p 317-331

Marchant, J. A. "A Cyclic Voltametry Investigation of Some Ruthenium(III/II) Complexes". Masters of Arts in Chemistry. University of California. Santa Barbara. **1976**.

Meites, L.; Moros, S. A. "Background Corrections in Controlled-Potential Coulometric Analysis". *Anal. Chem.* **1959**, 31(1), 23-28.

Nicholson, R. S.; Shain, I. "Theory of Stationary Electrode Polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems". *Anal. Chem.*, **1964**, 36(4), 706-723.

Oliveira, E. C. “Alguns Aspectos da Hidrólise de Nitrilas, Reações de Aquação, Isomeria de ligação em Nitrilas e Amidas Coordenadas a Aminas de Rutênio”. Dissertação de Mestrado na FFCL-USP-Ribeirão Preto-SP. **1998**.

Vogel, A. I. A Textbook of Practical Organic Analysis Including Organic Analysis, 3rd ed. **1996**, p.983, Longmans Green and Co, London..

Wilkins, R. G. “The Study of Kinetics and Mechanism of Reaction of Transition Metal Complexes”. Allyn and Bacon, Inc: Boston, **1974**, cap. 1

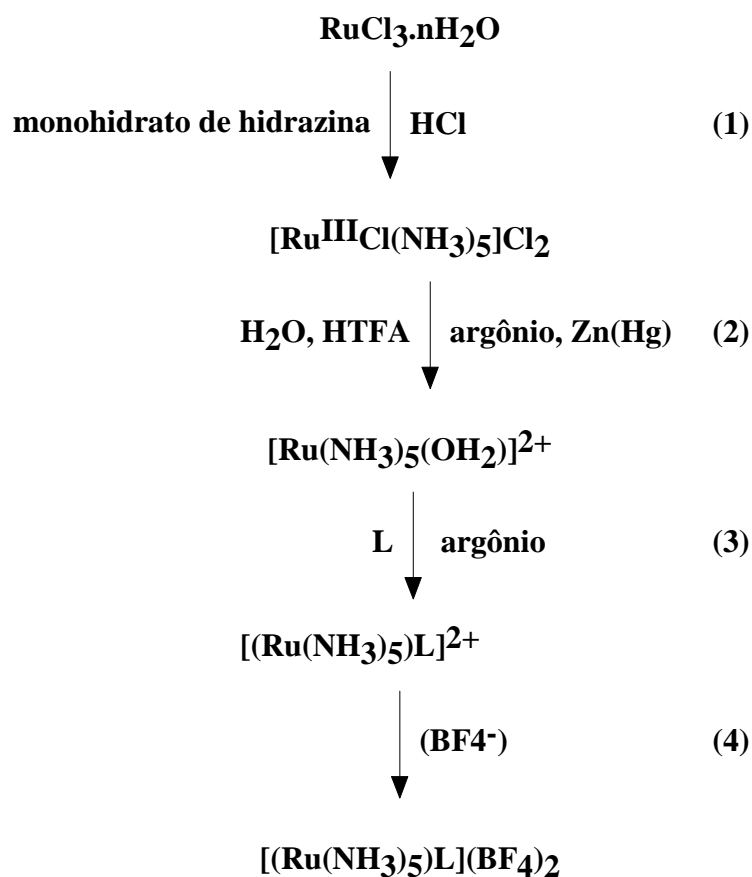
III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.

III.1 - Sínteses.

a - Complexos de rutênio(II)-nitrilas.

Para obter-se os compostos descritos neste trabalho, foi utilizado o $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a partir do qual obtém-se o cloreto de pentaaminclororutênio(III), sendo este usado como composto de partida para os complexos de Ru(II)

O esquema a seguir mostra a rota de síntese utilizada neste trabalho para obtenção das espécies $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$ (L= 1,4-dicianobenzeno e 1,2-dicianobenzeno).



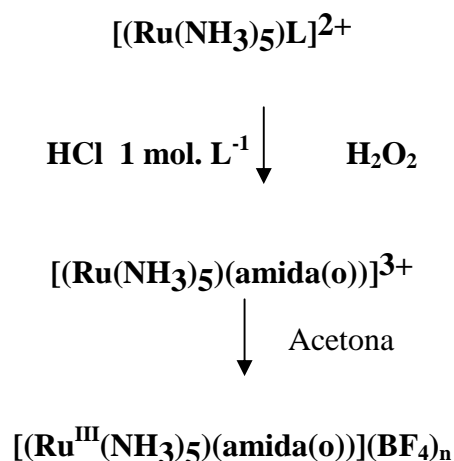
Na primeira etapa, o cloreto de pentaaminclororutênio(III) é obtido a partir do $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em presença de monohidrato de hidrazina e HCl. No passo 2, o cloreto de pentaaminclororutênio(III) é suspenso em água. Durante todo o processo borbulha-se argônio. Com adição de amálgama de zinco inicia-se a redução do complexo de rutênio(III) que passa a rutênio(II).



O cloreto, um ligante saturado, é lábil em relação ao Ru(II), ocorrendo uma rápida aquação do composto (Coleman, G. N.; Gesler, J. W.; Shirley, F. A.; Kuempel, J. R (1973)). Esta rápida reação de aquação é responsável pelo $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ser tão extensivamente usado como precursor para $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ e portanto para $[(\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L})]^{n+}$ ($n = 2, 3$ ou 4) (Seddon, E. A.; Seddon, K. R. (1984); Ford, P. C.; Rudd, DeF. P.; Gaunder, R.; Taube, H.(1968)). O íon pentaaminaquarutênio(II) deve ser mantido em condições não oxidantes, pois seu potencial de redução é relativamente baixo (Lim, H. S.; Barclay, D. J.; Anson, F. C.(1972)), indicando uma facilidade de oxidação. Na 3ª etapa, o ligante nitrila 1,4-dicianobenzeno ou 1,2-dicianobenzeno, L, é preferido por Ru(II), substituindo a água, formando-se o $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$. Este ligante estabiliza o estado de oxidação II do rutênio. A seguir, na etapa 4, após filtração, adiciona-se o agente precipitante, que no caso é tetrafluorborato.

b- Complexos de Ru(III)-amida(o)

Para obtenção dos complexos Ru(III)-amida(o), usou-se a hidrólise dos complexos de Ru(III) com nitrilas através do processo de eletrólise a potencial controlado e, ou oxidação química dos complexos análogos de Ru(II). Para a oxidação química seguiu-se o esquema mostrado a seguir:



No processo eletroquímico aplicou-se o potencial de +500mV e de +550 mV vs Ag/AgCl, nos sistemas contendo as espécies $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dicianobenzeno})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dicianobenzeno})]^{2+}$, respectivamente, valores que são coerentes para promover a oxidação do centro metálico. O valor da carga, foi previamente calculado para o consumo da quantidade de matéria inicial de rutênio, considerando um processo monoeletrônico. Em cada caso, o resultado da carga experimental foi correspondente a 1 Faraday. O perfil dos voltamogramas cíclicos registrados antes e após a eletrólise, ratificaram o consumo total da quantidade de matéria de rutênio(II). Após oxidação do centro metálico tem-se a reação de hidrólise. As equações 1 e 2 mostradas na introdução, ilustram as duas etapas citadas.

A hidrólise de nitrilas (Zanella, A. W.; Ford, P. C. (1975)); Diamond, S. E.; Taube, H.(1974); Diamond, S. E.; Grant, B.; Tom, G. M.; Taube, H. (1974); Hung, H. Y.; Chen, W. J.; Yang, C. C.; Yeh, A (1991); Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A V. (1993)) tem sido extensivamente explorada e o processo é em geral acelerado quando a espécie encontra-se complexada a um dado centro metálico.

Estudos têm indicado que a amida desprotonada (RC(O)NH) coordena-se preferencialmente ao centro metálico através do nitrogênio, com valores de pKa < 2,5(Fairlie, D. P.; Ilan, Y.; Taube, H.(1997). Por outro lado, a protonação favorece a coordenação através

do oxigênio, cujas espécies sofrem uma rápida aquação e apresentam valores de $pK_a \geq 10$ (Fairlie, D. P.; Ilan, Y.; Taube, H. (1997) (equação V).



Com vermos adiante, os dados espectroscópicos na região do UV-visível, o comportamento eletroquímico explorado através do uso de voltametria cíclica e espectroeletroquímica, bem como a análise dos valores de pK_a dos carboxamidos complexos e o comportamento frente à redução química, levam a concluir que as espécies em estudo contendo o grupo $NHC(O)-X$ se encontram coordenadas ao centro metálico através do "N" da amida. Para o complexo inicial, $[Ru(NH_3)_5(1,4-dcb)](BF_4)_2$ (1-B), o produto obtido em solução de HCl 1 mol.L^{-1} refere-se ao complexo $[Ru(NH_3)_5(1-NH_2C(O)C_6H_4)(4-NC)](BF_4)_3 \cdot H_2O$, e para o complexo $[Ru(NH_3)_5(1,2-dcb)](BF_4)_2$ (1-A), tem-se como produto o complexo de fórmula geral $[Ru(NH_3)_5(1-NHC(O)C_6H_4)(2-NH_2C(O))](BF_4)_2 \cdot 4H_2O$.

O produto da oxidação do complexo $[Ru(NH_3)_5(1,2-dcb)]^{2+}$, em solução de HCl 1 mol.L^{-1} , após hidrólise dos dois grupos "NC", apresentou um comportamento peculiar quando comparado aos demais complexos $[(NH_3)_5Ru^{III}-NHC(O)-R]$, deste modo, verificou-se a necessidade de sintetizar e avaliar algumas propriedades do complexo Ru(III)-amida, obtido a partir da reação entre $[Ru^{III}(NH_3)_5(OH_2)]$ e 1,2-diamidabenzeno. A princípio esperava-se obter desta reação bimolecular um produto igual ao obtido da oxidação e hidrólise dos 2 grupos nitrilas do complexo 1-B. Os dados espectroscópicos, valor de pK_a , voltametria cíclica e comportamento frente a redução química, indicaram que tratam-se de espécies diferentes.

III.2 - Análise Elementar

Os resultados de análise elementar são consistes com a fórmula apresentada em cada caso.

Tabela 1- Análise elementar do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1-A).

Elemento	% Calculada	% Experimental	% Erro
C	18,34	17,91	2,0
N	18,71	18,55	0,8
H	4,42	4,30	2,7

Tabela 2 – Análise elementar do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1-B)

Elemento	% Calculada	% Experimental	% Erro
C	18,99	18,55	2,3
N	19,38	18,95	2,2
H	4,18	4,10	1,9

Tabela 3 – Análise elementar do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-CNbzam})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Elemento	% Calculada	% Experimental	% Erro
C	15,73	15,53	1,3
N	16,05	16,92	5,4
H	3,79	3,84	1,3

Tabela 4 – Análise elementar do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Elemento	% Calculada	% Experimental	% Erro
C	16,14	15,77	2,3
N	16,48	16,35	0,79
H	5,08	5,33	4,9

Tabela 5 – Análise elementar do composto *cis*-[Ru(NH₃)₄(1,2-dambz)](BF₄)₂.H₂O.

Elemento	% Calculada	% Experimental	% Erro
C	18,34	18,30	0,22
N	16,04	15,66	2,4
H	4,04	3,89	3,7

Como pode ser constatado pelas fórmulas, considerou-se em quase todos os compostos a presença de água de hidratação, proposta esta coerente, haja vista que as reações foram realizadas em meio aquoso. Os resultados dos espectros na região do infravermelho ratificam essa possibilidade.

III.3 - Espectros de Absorção.

a - Região do Ultravioleta-Visível

a-1 Rutênio(II)-nitrilas.

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível dos complexos [Ru(NH₃)₅(1,4-dcb)]²⁺ e [Ru(NH₃)₅(1,2-dcb)]²⁺ estão apresentados nas figuras 4 e 5. A tabela 6 apresenta os dados dos espectros eletrônicos relativos aos complexos com nitrilas aqui estudados bem como de outras espécies de interesse nas discussões.

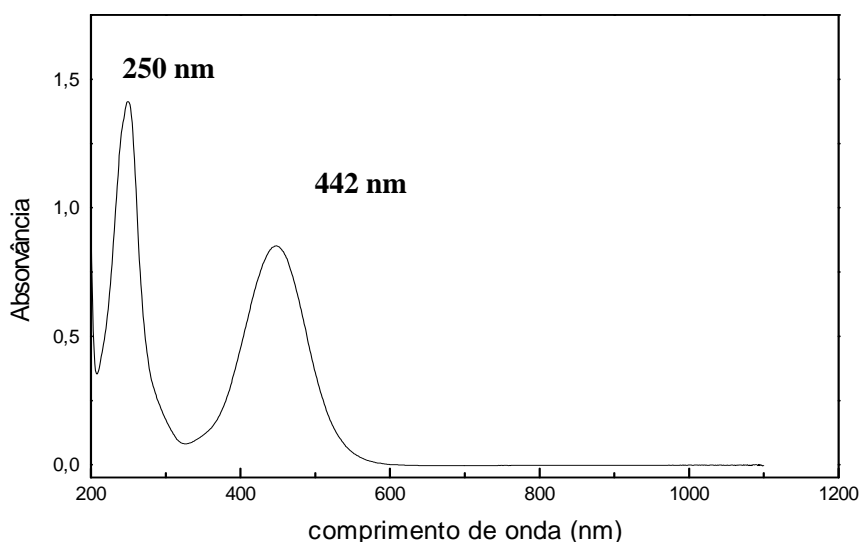


Figura 4- Espectro de absorção em solução aquosa do íon complexo [Ru(NH₃)₅(1,4-dcb)]²⁺ 7,97 x 10⁻⁵ mol.L⁻¹.

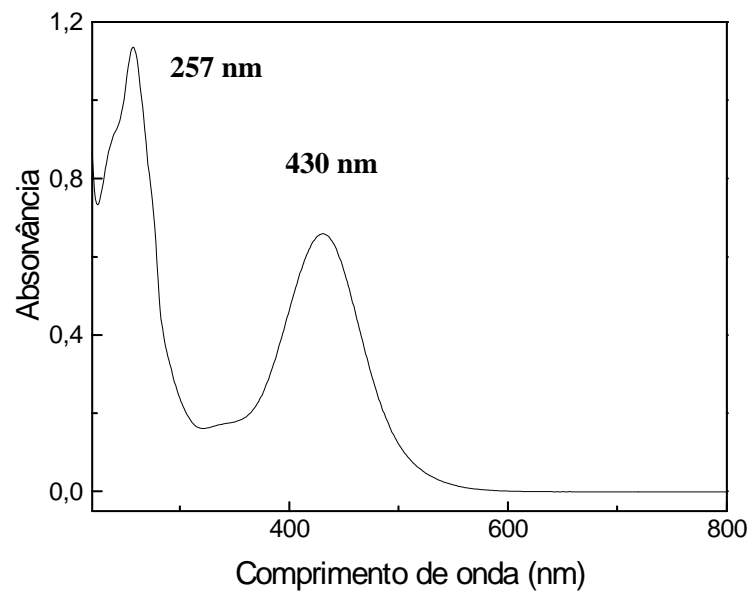


Figura 5 -Espectro de absorção em solução aquosa do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ $7,17 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 6 - Dados dos espectros eletrônicos de alguns complexos de rutênio(II) coordenados a nitrilas.

L	λ_{max} (nm)($\nu_{\text{máx}}$ (cm ⁻¹)) (log ϵ)			Ref
	CL	TCML	IL	
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (4-NCpy)] ²⁺ (cordenado via NC).		425 (23,5)(3,73)	253 (39,5)(3,95)	a
		424 (23,6)(4,00)		b
		422 (23,7)(4,05)	253 (39,5)(4,22)	c
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (2-NCpy)] ²⁺ (cordenado via NC)			212 (47,2)(4,09)	
		406 (24,6)(3,97)	256 (39,1)(4,18)	c
			222 (45,0)(3,94)	
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (bzn)] ²⁺		408 (24,5)(3,82)	256 (39,1)(4,18)	a
			222 (45,0)(3,94)	
		376 (26,6)(3,93)	249 (40,2)(4,21)	d
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (1,4-dcb)] ²⁺		347(28,8)(3,84)sh	226 (44,2)(4,17)	
		442 (22,6)(4,19)	250 (40,0)(4,45)	e
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (4-tln)] ²⁺		448 (22,3)(4,01)	250 (40,0)(4,24)	*
		367 (27,2)(3,86)		d
		347 (28,8)(3,8)sh		
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (1,2-dcb)] ²⁺		430 (23,5)(3,90)	257 (38,9)(4,19)	a
			236 (42,4)(4,09)	
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (acn)] ²⁺	350(28,6)(2,40)	229 (43,7)(4,19)		a
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (prn)] ²⁺	350(28,6)(2,38)	262 (38,2)(4,18)		f
[Ru ^{II} (NH ₃) ₅ (2-cedp)] ²⁺	334(29,9) sh (2,58)		307 (32,6)(3,46)	g

bzn = benzonitrila, 4-tln = 4-toluenonitrila, acn = acetonitrila, prn = propionitrila, 2-cedp = 2-cianoetildifenilfosfina.

a- Clarke, R. E.; Ford, P. C. (1970).

b- Hung, H. Y.; Chen, W. J.; Yang, C. C.; Yeh, A (1991).

c- Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E.(1997).

d- Clarke, R. E.; Ford, P. C. (1970).

e- Oliveira, E. C.(1998).

f-Alves, J. J. F.; Plepis, A M. G.; Davango, C. U.; Franco, D. W.(1993)

g-Caetano, W.; Alves, J. J. F.; Lima N, B. S.; Franco, D. W.(1995).

*- Neste trabalho

As bandas de absorção observadas na região do ultravioleta nos complexos em estudo, apresentam posições e intensidades semelhantes às bandas dos ligantes não coordenados e são atribuídas, por analogia em compostos semelhantes(Ford, P. C.; Rudd, De F. P.; Gaunder, R.; Taube, H. (1968)), a transições π - π^* características do anel aromático .

As bandas apresentadas na região do visível para os complexos de Ru(II) com nitrilas são provenientes de transferência de carga do metal para o ligante. Pode-se atribuir a banda na região do visível, para estes complexos, como uma transferência de carga do metal para o ligante, baseando-se no alto valor da absorvidade molar, sua ausência no ligante livre e também no complexo precursor além da analogia com complexos semelhantes, como exemplo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{benzônitrila})]^{2+}$, com banda de TCML posicionada em 376 nm ($26,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)(Clarke, R. E.; Ford, P. C(1970)).

As energias da banda de TCML nos complexos pentaaminrutênio(II) com piridinas substituídas do tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py-x})]^{2+}$ são dependentes da natureza do substituinte no anel, podendo sofrer um deslocamento para região de maior ou menor energia dependendo da capacidade aceitadora de elétrons do grupo X(Ford, P. C.; Rudd, De F. P.; Gaunder, R.; Taube, H. (1968); Ford, P. C.(1970)). Este fato deve ser o responsável pela diferença na energia da banda de transferência de carga nos complexos estudados em relação ao complexo análogo com benzonitrila.

De acordo com dados da literatura(Ford, P. C.; Rudd, De F. P.; Gaunder, R.; Taube, H. (1968); Ford, P. C.(1970); Zwickel, A M.; Creutz, C.(1971)) a capacidade de aceitação de elétrons do substituinte encontra-se também relacionada com a intensidade de "ligação-reversa", refletindo-se assim, na energia da banda de TCML. Considerando a banda de TCML para a espécie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$, verifica-se um deslocamento de 407 nm ($24,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)^[3] para 397 nm ($25,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) (Ford, P. C.; Rudd, De F. P.; Gaunder, R.; Taube, H. (1968)) quando se substitui H por CH₃ na posição 4 do anel piridínico. O mesmo comportamento é verificado em relação à espécie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bzn})]^{2+}$, cuja banda de TCML

encontra-se posicionada em 376 nm ($26,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)(Clarke, R. E.; Ford, P. C(1970)) e há um deslocamento hipsocrômico quando o H no anel benzênico for substituído por CH_3 ($27,2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$)(Clarke, R. E.; Ford, P. C(1970)). Assim, a capacidade doadora de elétrons do CH_3 provoca um aumento de energia na banda de transferência de carga nos pares de íons complexos com (py), (4-pic), (bzn) e (4-metilbenzonitrila). Por outro lado, verifica-se um deslocamento batocrômico quando compara-se os pares $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{2+}$ com $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-NCpy})]^{2+}$ 425 nm ($23,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) (Clarke, R. E.; Ford, P. C(1970)) e 422 nm ($23,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) (Clarke, R. E.; Ford, P. C(1970)) e ainda $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bzn})]^{2+}$ (Clarke, R. E.; Ford, P. C(1970)) com $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dicianobenzeno})]^{2+}$ (442 nm)($22,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) (Neste trabalho), 448($22,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) (Oliveira, E. C(1998)).

Comparando os valores da energia da banda de transferência de carga dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dicianobenzeno})]$ ($22,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) com o complexo análogo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dicianobenzeno})]$ ($23,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$), tem-se que este último apresenta valor mais alto. O mesmo comportamento foi verificado comparando o par dos complexos análogos com 4-NCpy e 2-NCpy ($23,5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) (Clarke, R. E.; Ford, P. C.(1970); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E.(1997)). Esta variação de comportamento é esperada, pois nos sistemas aromáticos são bastante conhecidas as diferenças de propriedades entre as diversas posições do anel.

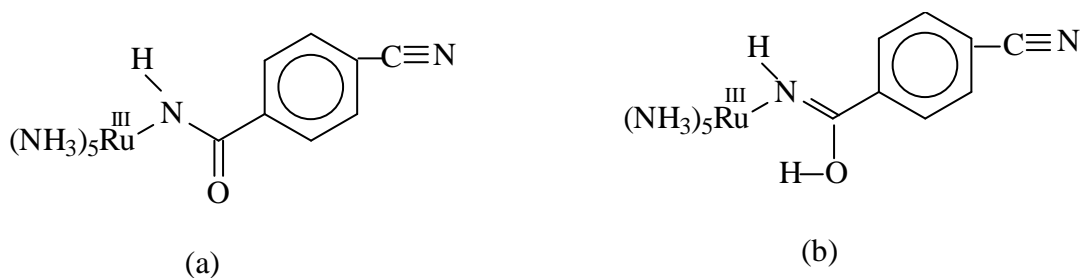
a-2 Rutênio(III)-amidas.

A tabela 7 apresenta dados dos espectros dos produtos obtidos após oxidação do rutênio nos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ e compostos análogos. Os complexos de Ru(III) coordenados a amidas apresentam em seus espectros de absorção bandas posicionadas na faixa de 300-400 nm, atribuídas como uma transição do ligante para o metal (TCLM) (Zanella, A W.(1975); Fairlie, D. P.; Ilan, Y.; Taube, H.(1997); Chou, M. H.; Szalda, D. J.; Creutz, C.; Sutin, N.(1994); Fairlie, D. P.; Taube, H.(1985). A energia desta referida banda de absorção mostra ser dependente do pH, como no complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru(III)}\text{-}(\text{benzamida})]$, para o qual tem-se uma banda de absorção em 385 nm para o íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)]^{2+}$ e uma banda em 393 nm para o íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5)]^{2+}$ (Zanella, A W.(1975). No complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3)]^{2+}$

tem-se $\lambda_{\text{máx}}$ em 383 nm e no íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)]^{3+}$ em 322 nm (Zanella, A W.(1975). Há várias possibilidades do ligante amida coordenar-se ao centro metálico, entre essas tem-se os isômeros de ligação os quais envolvem os átomos de nitrogênio e oxigênio.

A amida não protonada coordenada ao núcleo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ como nos complexos citados, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{-R})]$, não apresenta banda de absorção acima de 300 nm. Deste modo, com o decréscimo do pH, propõe-se uma protonação do átomo de oxigênio do grupo amido (Fairlie, D. P.; Ilan, Y.; Taube, H.(1997)).

Os complexos com grupo amida coordenado ao $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}$, via átomo de oxigênio, como $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{OCHNH}_2)]^{3+}$ apresentam $\lambda_{\text{máx}}$ em 292 nm. Tais compostos Ru(III)-amida, em geral, apresentam $\text{pK}_a \geq 10$, quando coordenados através do átomo de oxigênio (Fairlie, D. P.; Ilan, Y.; Taube, H.(1997)); Chou, M. H.; Szalda, D. J.; Creutz, C.; Sutin, N.(1994)), enquanto que os isômeros coordenados via átomo de nitrogênio apresentam $\text{pK}_a \leq 2,5$ (Fairlie, D. P.; Ilan, Y.; Taube, H.(1997)); Chou, M. H.; Szalda, D. J.; Creutz, C.; Sutin, N.(1994)). Baseando-se nessas informações o complexo obtido através da oxidação do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ em $\text{pH} = 4,65$ refere-se ao complexo onde a amida encontra-se desprotonada. Para este composto, o qual tem $\lambda_{\text{máx}}$ em 388 nm e 320 nm (figura 6), propõe-se a estrutura "a". Acidulando o meio (estrutura b), a intensidade relativa dessas bandas é alterada (figura 7), sendo possível estimar um valor de pK_a de 1,8.



Em analogia ao espectro do complexo $[(\text{NH}_3)_5(\text{RuNHC}(\text{O})\text{-me})]^{2+}$ (Fairlie, D. P.; Ilan, Y.; Taube, H.(1997)), em solução ácida HClO_4 ou $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ com concentração $\geq 1 \text{ mol.L}^{-1}$, essa banda em 320 nm deve-se a uma possível contribuição do tautômero iminol .

O complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$, após oxidação, a depender do pH resulta no complexo Ru(III)–amida, com a hidrólise de um grupo nitrila, porém pode ocorrer a hidrólise dos dois grupos NC. Como produto originado da hidrólise de um grupo NC tem-se $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{-2-NC-C}_6\text{H}_4)]$, cujo espectro eletrônico em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, em pH = 4,65, apresenta bandas de absorção em 385 nm ($\log \epsilon = 3,56$); 315 nm ($\log \epsilon = 3,41$); 278 nm ($\log \epsilon = 3,43$) e 227 nm ($\log \epsilon = 4,02$) (figura 8) e em solução aquosa, pH = 1,0, as bandas de absorção são posicionadas em 385 nm ($\log \epsilon = 3,03$); 319 nm ($\log \epsilon = 3,93$); 293 nm ($\log \epsilon = 3,83$) e 220 nm ($\log \epsilon = 4,49$) (figura 9). Através dos valores das intensidades relativas das bandas de absorção em 385 nm e 315 nm estimou-se um pK_a para esta espécie é de 1,5.

Visto que os complexos com grupo amida coordenado ao centro $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$, apresentam para os isômeros coordenados via átomo de “N” com $\text{pK}_a < 2,5$, assim a formulação proposta parece ser coerente, e o sítio de protonação, como já comentado anteriormente é o átomo de oxigênio.

O conjunto de resultados experimentais de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível e voltametria cíclica, levam a propor que após oxidação do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ resulta em $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NHC}(\text{O})\text{bzn})]$. Neste complexo de Ru(III) há possibilidade de ocorrer uma reação de isomerização, envolvendo o “N” do grupo amida e o “N” do grupo NC, sendo que a velocidade da reação é dependente do pH. Deste modo há formação do $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NCbzam})]$. Este complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NCbzam})]$, onde o Ru(III) se encontra coordenado ao “N” do grupo nitrila do 1,2 NC-bzam, assim a nitrila coordenada é hidrolisada.

Com a oxidação do íon complexo e posterior hidrólise dos grupos “NC”, tem-se como produto o complexo com formulação $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{L})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (L= (2- $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4$), (2-benzamida)) cujo espectro eletrônico em solução aquosa pH = 4,65 apresenta bandas de absorção em 516 nm ($\log \epsilon = 3,02$), 371 nm ($\log \epsilon = 3,69$), 327 nm ($\log \epsilon = 3,76$) e 276 nm ($\log \epsilon = 4,46$) (figura 10). Em solução aquosa pH = 1,0, tem-se bandas de absorção em 331 nm ($\log \epsilon = 3,89$), 321 nm ($\log \epsilon = 3,88$) e 295 nm ($\log \epsilon = 3,74$). A

intensidade relativa das bandas de 371 nm e 327 nm foi avaliada em diferentes pH e assim estimou-se um valor de pKa de 4,3 para este produto (figura 11).

O valor de pKa estimado para o complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$ é relativamente alto para a protonação do oxigênio do grupo NHC(O)-R , coordenado ao centro $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$. Como exemplo, para o complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC(O)Ph})]$, tem-se um pKa de 0,9 (Zanella, A W.(1975)). Uma vez que as amidas livres apresentam valores de pKa relativamente altos, como exemplo benzamida, cujo pKa deve ser aproximadamente 15 (Chou, M. H.; Creutz, C. Sutin, N(1992)) e quando coordenada ao centro $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$, como pode ser avaliado pelos dados, há um aumento na acidez da ordem de mais ou menos 14 vezes, deste modo, pode-se propor que no complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$, o centro de protonação envolve o grupo $\text{NH}_2\text{C(O)}$, não coordenado ao centro metálico.

Considerando o valor do pKa para 1,2-dambz semelhante ao relatado para benzamida, tem-se que a alteração da acidez para o par 1,2-diamidobenzeno livre (15) e coordenado ao centro $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ (4,3), é menor do que para o par benzamida livre (15) e coordenada ao centro $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ (0,9).

Através dos valores das alterações dos pKa citados acima, pode-se inferir que o 1,2-diamidobenzeno, um ligante bidentado, deve encontrar-se coordenado ao centro metálico através apenas do “N” do grupo NHC(O) . Neste complexo a coordenação do Ru(III) a um dos grupos amido, por consequência do sistema conjugado, deve afetar a densidade eletrônica do grupo $\text{NH}_2\text{C(O)}$ não coordenado, em relação ao ligante livre, propiciando uma alteração significativa no valor de pKa.

Continuando a avaliação do valor de pKa para o complexo de Ru(III) coordenado ao 1,2-diamidobenzeno, isolou-se o produto obtido da reação entre $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]$ e 1,2-diamidobenzeno. Os resultados de voltametria cíclica, espectroscopia na região do ultravioleta visível, pKa e análise elementar, indicam que o complexo obtido via reação bimolecular, envolvendo pentaaminaquarutênio(III) e 1,2 diamidobenzeno, é diferente do obtido através da oxidação química ou eletroquímica do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]$, após hidrólise dos dois grupos NC.

O conjunto de dados e os resultados obtidos para as reações entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ com piridinas e pirazinas orto-substituídas bidentadas que levam à formação de *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{L})]$ (L= py ou pz orto-substituída) com substituinte coordenante (Alvares, V. E.; Allen, R. J.; Matsubara, T.; Ford, P.C(1974); Paula, A S. A .T(1999)) ou 2-

piridinacarboxaldeído Paula, A S. A .T(1999)), além da tentativa de síntese a partir do *cis*-[RuCl₂(NH₃)₄]Cl levam a propor que se trata de um complexo de formulação *cis*-[Ru^{III}(NH₃)₄(1,2-dambz)](BF₄)₂.H₂O.

O espectro eletrônico do *cis*-[Ru^{III}(NH₃)₄(1,2-dambz)]²⁺ apresenta bandas de absorção em 543 nm (logε = 3,31), 753 nm (logε = 2,6), 376 nm (logε = 3,23) em pH =5,0; 380 nm (logε = 3,23) e 491 nm (logε = 3,22) em pH = 1,0 . Através da alteração na intensidade relativa das bandas em 543 nm e 491 nm (figura 12) estimou-se um valor do pK_a para este composto que é de 1,28, o que indica que os dois nitrogênios do grupo NHC(O) encontram-se coordenados. Fato este que ainda pode ser sustentado pelo comportamento espectroscópico do produto obtido da reação entre *cis*-[Ru^{III}(NH₃)₄(H₂O)] e 1,2-dambz o qual é o mesmo da reação resultante da mistura contendo pentaaminaquarutênio(III) e 1,2 diamidobenzeno.

Tabela 7- Dados dos espectros de Absorção Eletônica de Alguns Ru(III)-amida Complexos.

Complexos	λ_{\max} em nm (log ϵ)	Ref
[Ru ^{III} (NH ₃) ₅ (NHCOCH ₃)] ²⁺	^a 383 (3,54), 249(3,36)	1
[Ru ^{III} (NH ₃) ₅ (NHCHO)] ²⁺	^b 383 (3,58);	2
[Ru ^{III} (NH ₃) ₅ (NH ₂ COCH ₃)] ³⁺	^c 322(3,19)	1
[Ru ^{III} (NH ₃) ₅ (NHCO-4-py)] ²⁺	^d 386(3,51), 306(3,49), 270(3,57)	3
	^e 386	4
	^f 384(3,57); 262(3,71); 228(3,61)	5
[Ru ^{III} (NH ₃) ₅ (HNCO-4-pyH)] ³⁺	^g 358(3,67), 264(3,67)	3
	^c 358(3,48)	4
[Ru ^{III} (NH ₃) ₅ (NHCO-4-pyCH ₃)] ³⁺	^d 358(3,70), 268(3,67), 220(3,86)	3
	^h 350	6
[Ru ^{III} (NH ₃) ₅ (NH ₂ COC ₆ H ₅)] ²⁺	ⁱ 385(3,17),320(3,54),270(3,42)	1
	219(3,97)	
[Ru ^{III} (NH ₃) ₅ (NHCOC ₆ H ₅)] ²⁺	^j 393(3,61),314(3,56),270(3,58)	1
	228(3,97)	
[Ru(NH ₃) ₅ (4-NHC(O)C ₆ H ₄ NC)]	^f 388(3,77), 320(3,89), 235(4,38)	
	^e 388(3,69), 320(4,0), sh285, 234	*
	^f 384(3,19), 326(3,70), 236(4,01)	
		7
		*
[Ru(NH ₃) ₅ (2-NHC(O)C ₆ H ₄ NC)]	^f 385(3,56),315(3,41),278(3,43), 227(4,02).	*
	^l 385 (3,03),327(3,93) 319 (3,93)	*
[Ru(NH ₃) ₅ (1-NHC(O)C ₆ H ₄ 2-NH ₂ CO)]	^f 516(3,02), 376(3,69), 325(3,76), 292 278(sh)(3,72), 237(4,46)	*
	^l 331(3,89), 321(3,89), 295 (3,74) 220(4,49) ^m 376(3,80),324(3,68),516(sh)	

^a NaClO₄ 1mol. L⁻¹. ^bHCONH₂, ^c HClO₄ 1mol. L⁻¹. ^d Solução aquosa pH = 6,8 (tampão fosfato). ^e LiClO₄ 0,1mol. L⁻¹. ^f Solução de CH₃COOH/CH₃CO₂Na pH= 4.65. ^g solução de ácido triflico 0,1 mol. L⁻¹. ^h Solução CF₃COOH/CF₃COONa 0,1mol . L⁻¹. ⁱ HClO₄ 2 mol . L⁻¹, ^jH₂O, pH ~ 8(NaHCO₃) , ^l pH = 1, ^m pH = 9,5.* Neste trabalho.

1- (Zanella, A W.(1975). 2 - Fairlie, D. P.; Taube, H.(1985). 3 - Chou, M. H.; Szalda, D. J.; Creutz, C.; Sutin, N.(1994). 4-Hung, H. Y.; Chen, W. J.; Yang, C. C.; Yeh, A (1991). 5-Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1997). 6-Diamond, S. E.; Taube, H.. (1974). 7-Oliveira, E. C. (1998).

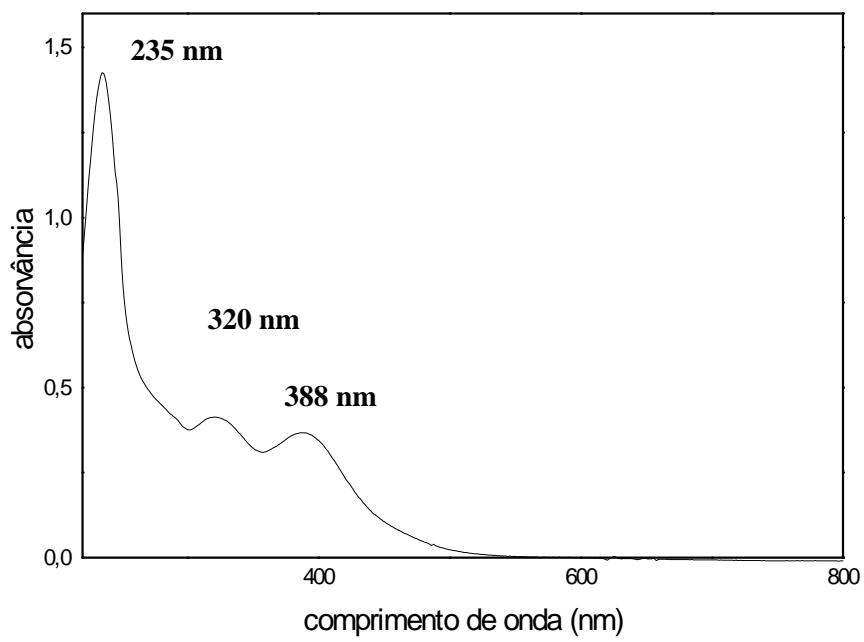


Figura 6 – Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(4\text{-cianobenzamido})]^{2+}$, $1,18 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
(cela $L= 0,5 \text{ cm}$). $\text{pH} = 4,65$.

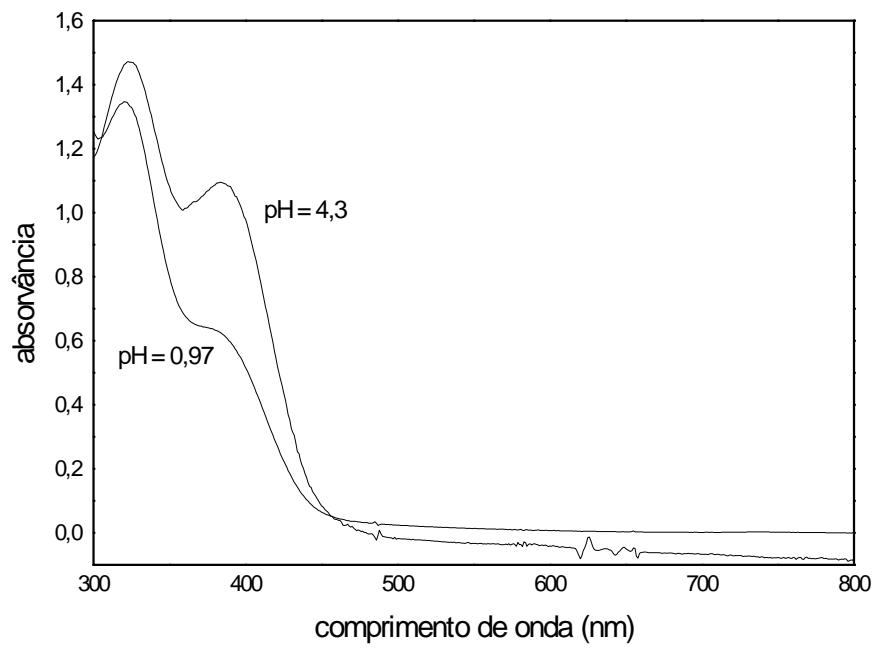


Figura 7 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(4\text{-cianobenzamido})]^{2+}$, em solução aquosa pH= 4,3 e 0,97.

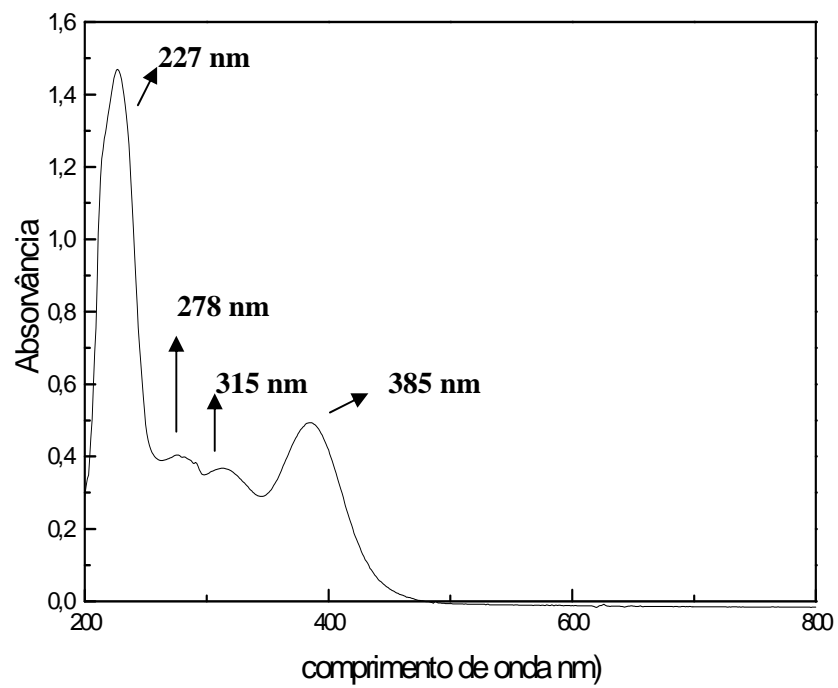


Figura 8 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(2\text{-cianobenzamido})]^{2+}$, $1,29 \times 10^{-4}$ mol. L^{-1} . (cela $L = 0,5$ cm). Em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ pH = 4,65.

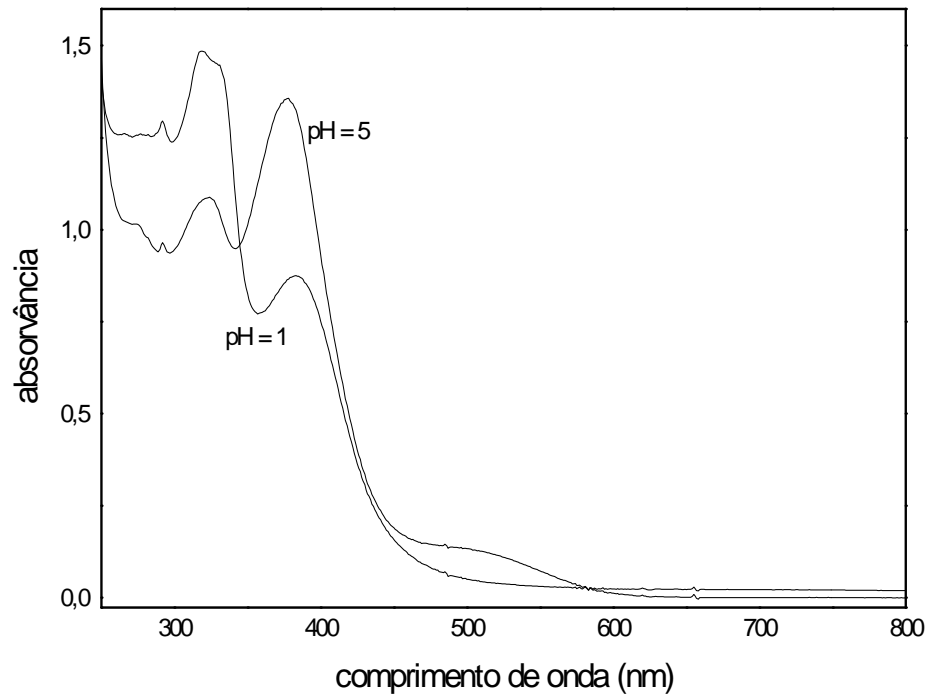


Figura 9 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(2\text{-Cianobenzamido})]^{2+}$ em solução aquosa pH = 5,0 e pH = 1,0

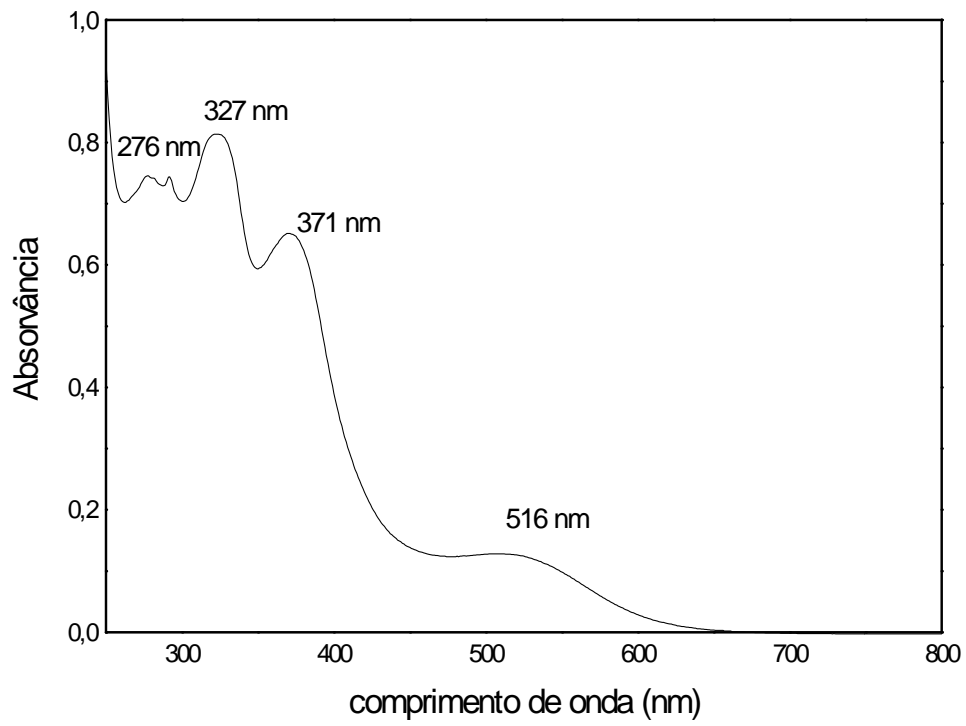


Figura 10 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$, $8,28 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$. (cela L= 0,5 cm). Em solução aquosa pH = 4,65.

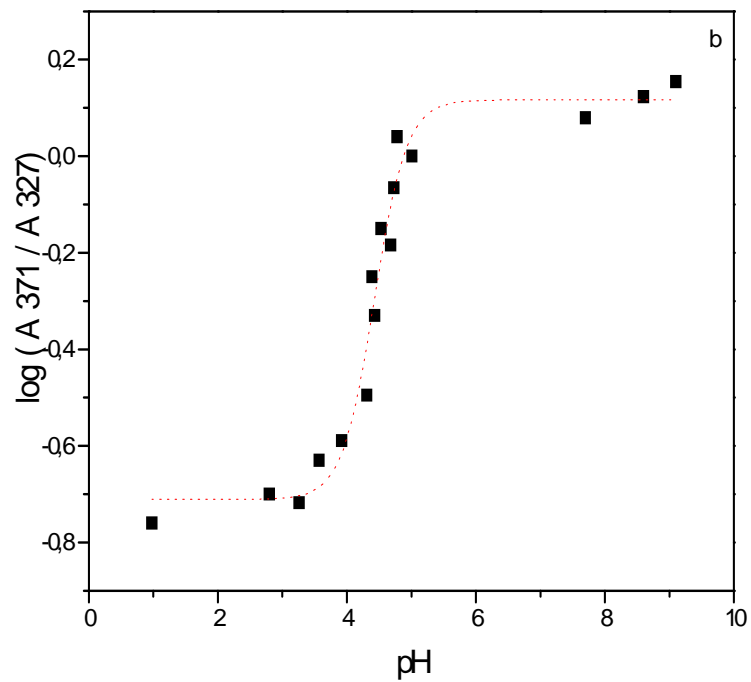
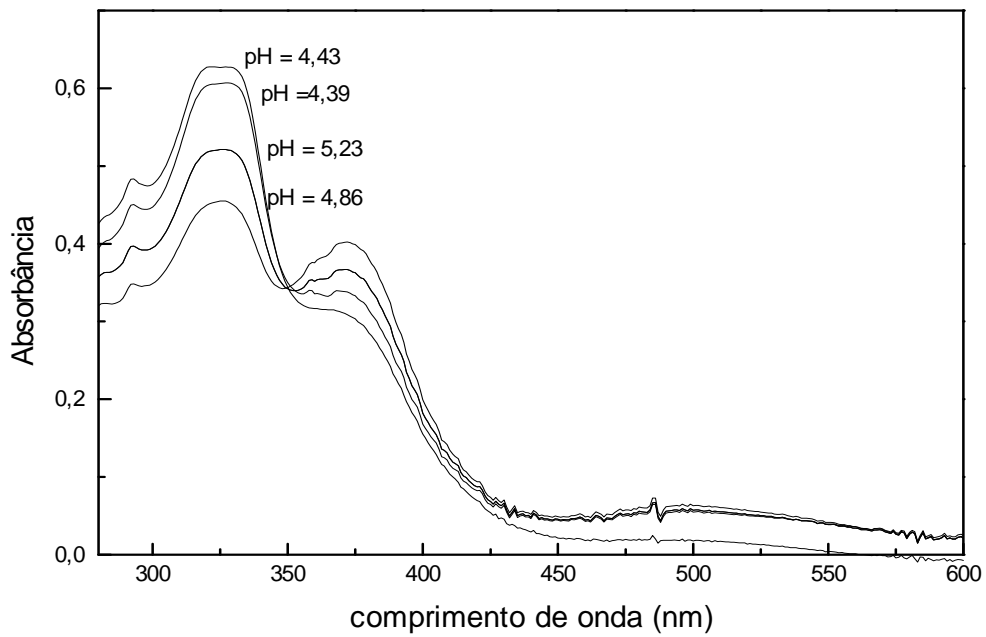


Figura 11 - a- Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-diamidobenzene})]^{2+}$ em diferentes valores de pH. b- $\log(\text{Abs}_{371\text{nm}} / \text{Abs}_{327\text{nm}}) \times \text{pH}$

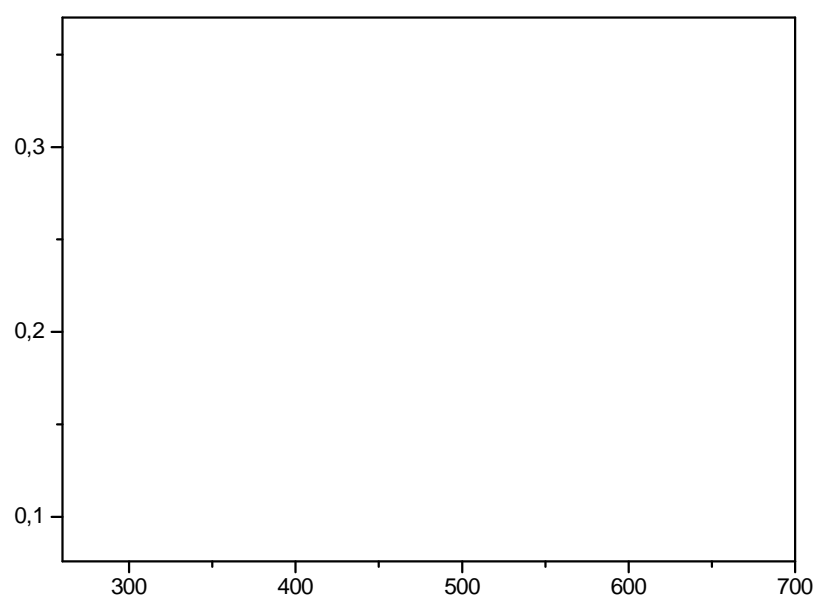


Figura 12-Espectros de absorção do complexo $cis\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(1,2\text{-diamidobenzene})]^{2+}$ em diferentes valores de pH.

b- Região do Infravermelho

As figuras 13(a) e 13(b) referem-se respectivamente aos espectros dos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-CNbzam})](\text{BF}_4)_3$. As figuras 14(a-1), 14(a-2) e 14(b) referem-se aos complexos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})](\text{BF}_4)_2$ e a figura (15) para o íon complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(1,2\text{-dambz})](\text{BF}_4)_2$. Os complexos $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$ (L = 1,4-CNbzam e 1,2-dambz), foram obtidos a partir da oxidação química dos centros metálicos nos correspondentes complexos nitrilas, em solução aquosa pH = 1,0 e posterior hidrólise de um grupo nitrila e de dois grupos nitrilas, respectivamente.

Na tabela 8 encontram-se os valores das frequências de estiramento do grupo nitrila $\text{N}\equiv\text{C}$, obtidos para os complexos Ru(II)-nitrila, que de modo semelhante às informações dadas na literatura^[11,13,17,24], evidenciam que a coordenação do ligante nitrila ao Ru(II) provoca um deslocamento do estiramento NC para região de menor frequência, portanto o valor da variação da frequência de estiramento do grupo NC coordenado e livre ($\Delta\nu$) é negativo. Em outros complexos com centro metálico em estado de oxidação II, este comportamento é diferente, pois o deslocamento ocorre na região de energia mais alta (Nakamoto, K. (1986)). Este decréscimo da frequência de estiramento é resultante de uma diminuição na ordem de ligação da nitrila, causada pela “ligação reversa” dos elétrons $d\pi$ do metal para o orbitais π^* da nitrila. A existência deste efeito propicia um aumento da densidade eletrônica dos orbitais antiligantes do grupo NC, o que provoca um decréscimo na ordem de ligação, e conseqüentemente, na frequência de estiramento deste grupo

Tabela 8 - Frequência de estiramento (ν NC em cm^{-1}) de algumas nitrilas livres e coordenadas ao $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{2+}$.

L	$\nu(\text{NC})/\text{cm}^{-1}$				$\Delta\nu$	ref
	Livre	Coordenada	não coordenada	ânion		
Acn	2254	2239	-	BF_4^-	-15	a
Fumn	2259	2160	2200	BF_4^-	-99	b
Bzn	2231	2194	-	ClO_4^-	-37	a
1,4-CNbz	2233	2182	2230	BF_4^-	-51	b
		2178		BF_4^-	-55	c
1,2-CNbz	2230	2180	2230	BF_4^-	-50	c

(a) – Clarke, R. E.; Ford, P. C (1970) (b) Oliveira, E. C (1998). (c) -neste trabalho.

$\Delta\nu$ = deslocamento da frequência de estiramento $\text{N}\equiv\text{C}$ entre a nitrila livre e coordenada.

Avaliando as figuras 13(a) e 14(a), verificam-se as presenças das bandas em 2178 e 2180 cm^{-1} , correspondente ao estiramento NC coordenado. Nos dois casos há um ombro ao redor de 2225 cm^{-1} , referente à nitrila não coordenada. Comparando os valores de estiramento do grupo NC não coordenado no complexo, com o valor da frequência de estiramento para o ligante livre, verificam-se valores semelhantes para frequência NC, enquanto que para o par $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{fumn})]^{2+}$ (fumn = fumaronitrila , $\text{NC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$) e fumaronitrila livre (Oliveira, E. C (1998)). a alteração é significativa. Este fato indica, que a extensão da ligação reversa que vai desde a nitrila coordenada até a nitrila não coordenada, por consequência do sistema conjugado, é mais acentuado no complexo com fumaronitrila, quando comparado, a complexos com anéis aromáticos.

O espectro na região do infravermelho para o complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,4-\text{NCbzam})]$ mostra o desaparecimento da banda de estiramento NC coordenado ao centro metálico presente no espectro do precursor, permanecendo uma banda relativa ao estiramento deste grupo em 2230, o que indica que este não encontra-se coordenado. Para o complexo oxidado e hidrolisado oriundo do sistema $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2-\text{dcb})]^{2+}$ há desaparecimento dos grupos NC. Em ambos espectros tem-se a presença de bandas em 1610 e 1630 cm^{-1} , respectivamente. Essas bandas referem-se ao grupo $\text{C}=\text{O}$ da amida. Entretanto nesta região as amônias

coordenadas também apresentam bandas de absorção o que compromete uma atribuição segura.

Na figura 15 encontra-se o espectro na região do infravermelho para o complexo obtido da reação entre o par $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ e 1,2-diamidabenzeno. Verifica-se que na região correspondente ao estiramento C=O e deformação NH, há uma diferença significativa no perfil do espectro do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$.

A banda de estiramento correspondente a deformação simétrica da amônia nos espectros dos carboxamidos complexos em estudo encontram-se posicionadas em 1300 cm^{-1} , a frequência é menor do que em outros complexos de amins de rutênio(III) (Yeh, A; Haim, A; Tanner, M.; Udi, A (1979)). Este deslocamento é resultante do aumento da densidade eletrônica nos orbitais d_{π} do Ru(III) propiciado pela capacidade doadora de elétrons do ligante carboxamido.

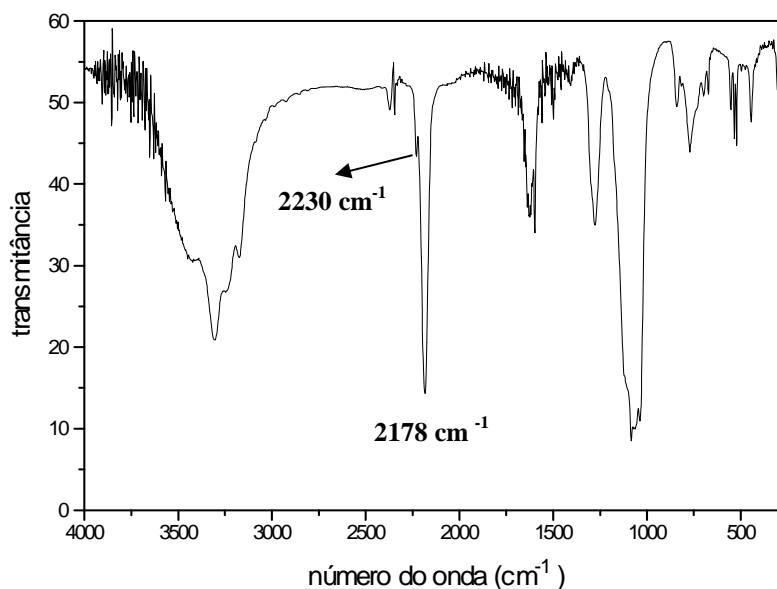


Figura 13(a) - Espectro na região do infravermelho em pastilha de KBr do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$.

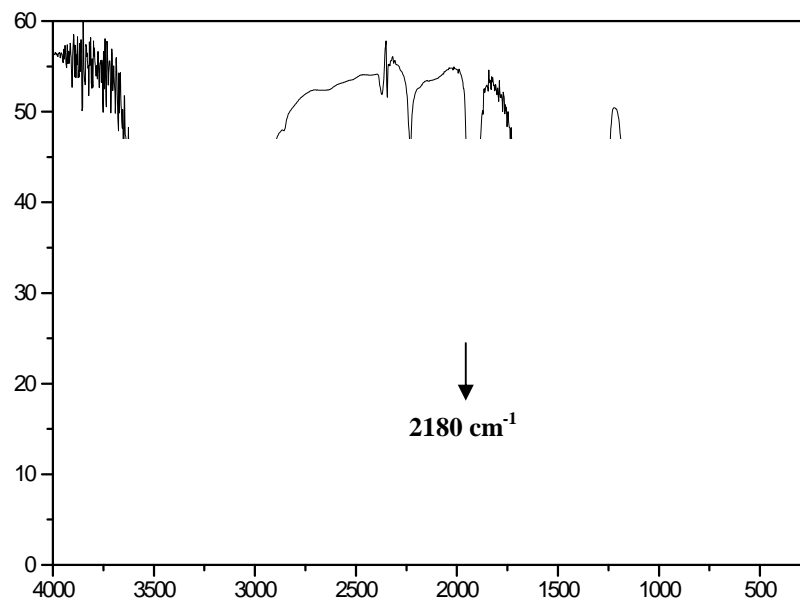


Figura13(b) - Espectro na região do infravermelho em pastilha de KBr do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-CNbzam})](\text{BF}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

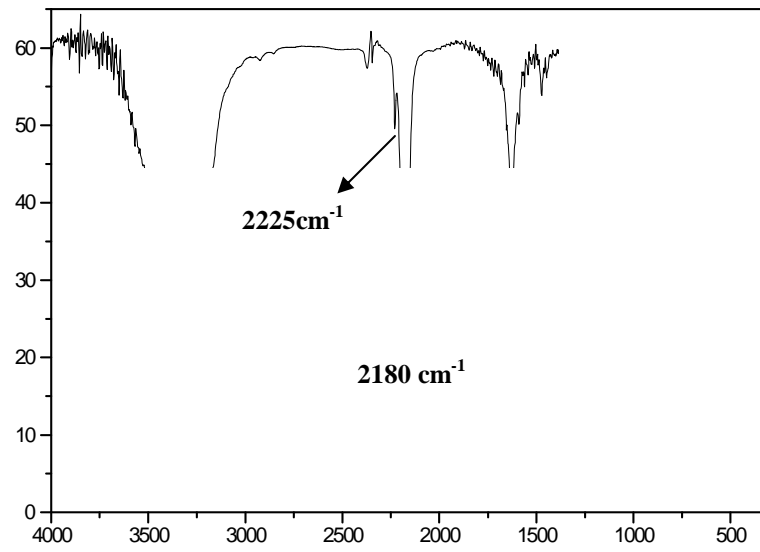


Figura 14(a-1) - Espectro na região do infravermelho em pastilha de KBr do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$.

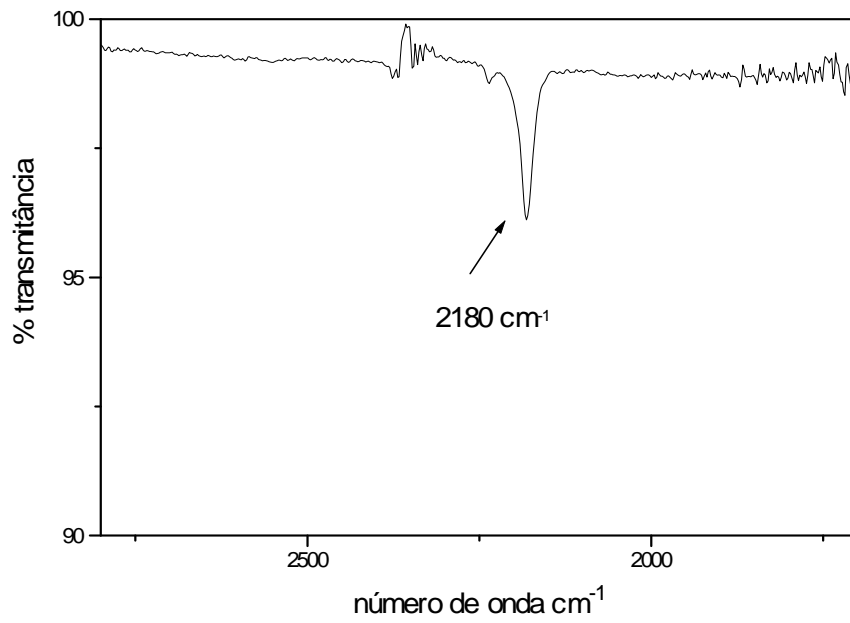


Figura 14(a-2) - Espectro na região do infravermelho em solução aquosa do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})](\text{BF}_4)_2$.

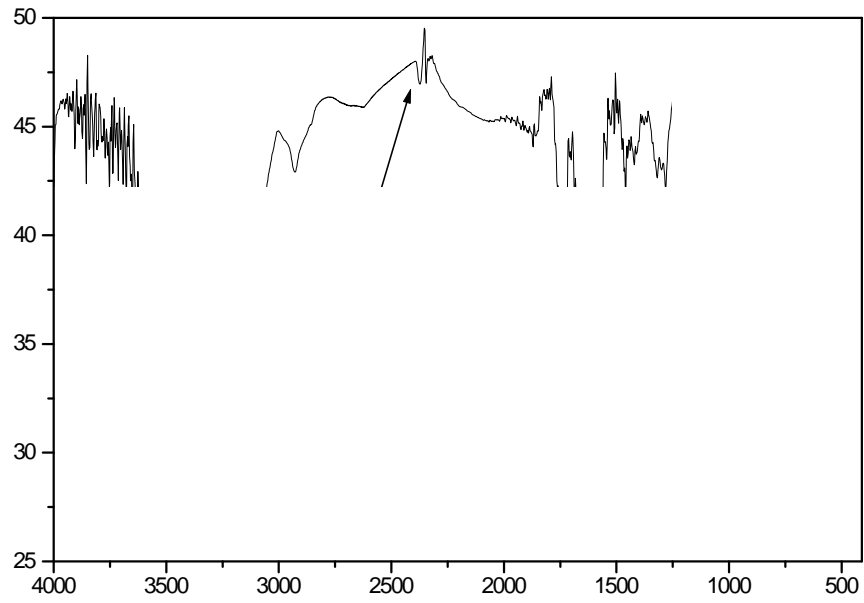


Figura 14(b) - Espectro na região do infravermelho em pastilha de KBr do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})](\text{BF}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

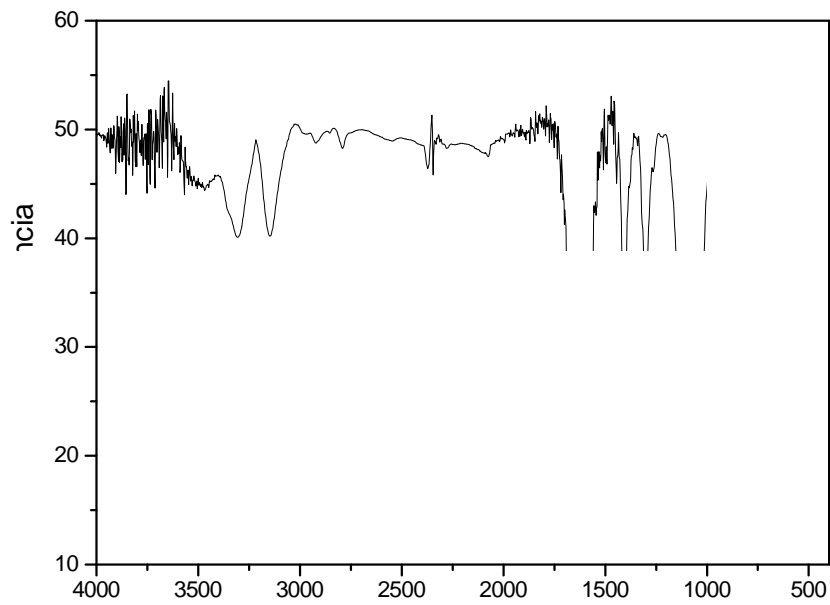


Figura 15 - Espectro na região do infravermelho em pastilha de KBr do complexo $cis\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(1,2\text{-dambz})](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III.4 - Voltametria Cíclica.

As figuras 16 e 17 apresentam, respectivamente, o comportamento voltamétrico dos complexos $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ (a) em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ (b), respectivamente. A partir dos voltamogramas cíclicos foram obtidos os parâmetro necessários para o diagnóstico do tipo de processo de eletrodo referente ao par de picos que encontra-se posicionado em potencial positivo (1a/1c).

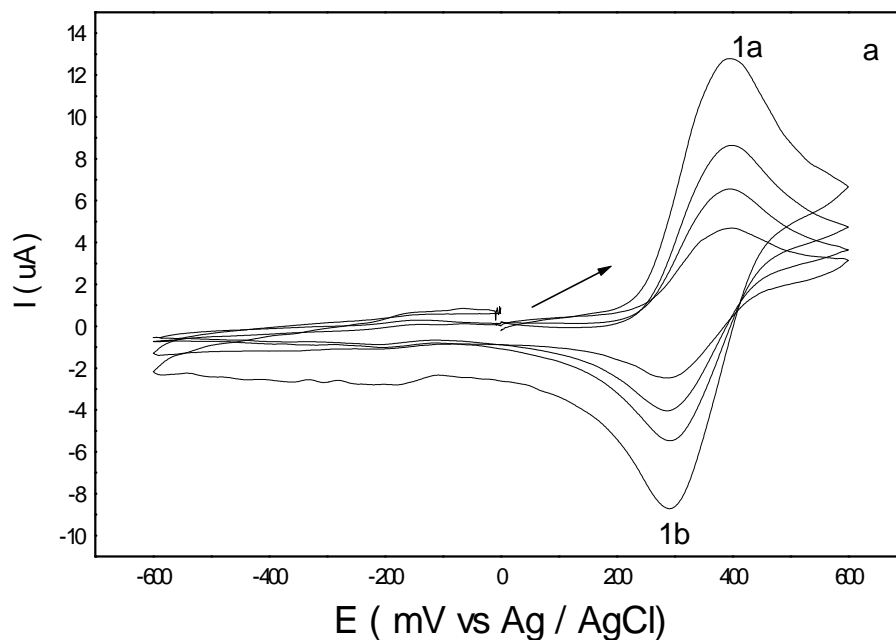


Figura 16(a) - Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ $1,15 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 50, 100, 200$ e 300 mV s^{-1} .

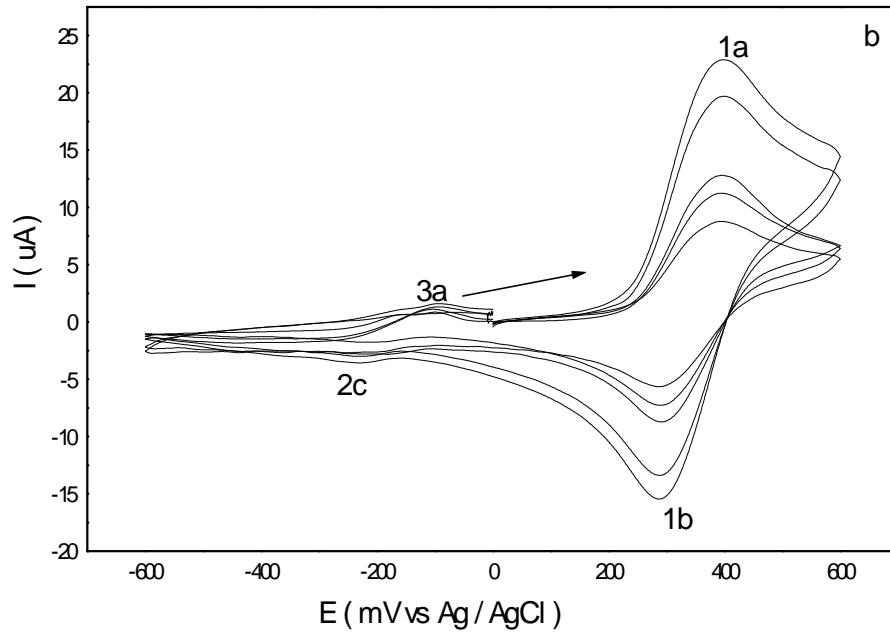


Figura 16(b) - Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ $1,31 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ em solução de HCl/ KCl $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 25, 50, 100, 150$ e 200 mV s^{-1} .

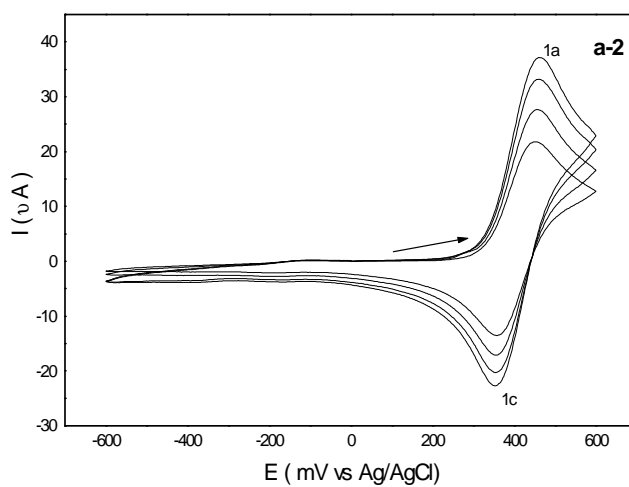
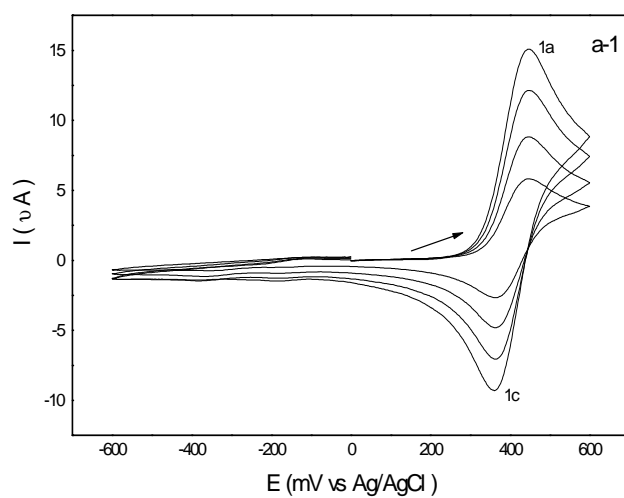


Figura 17(a) - Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, $1,39 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 10, 25, 50$ e 100 mV s^{-1} (a-1) e $v = 200, 300, 400$ e 500 mV s^{-1} (a-2).

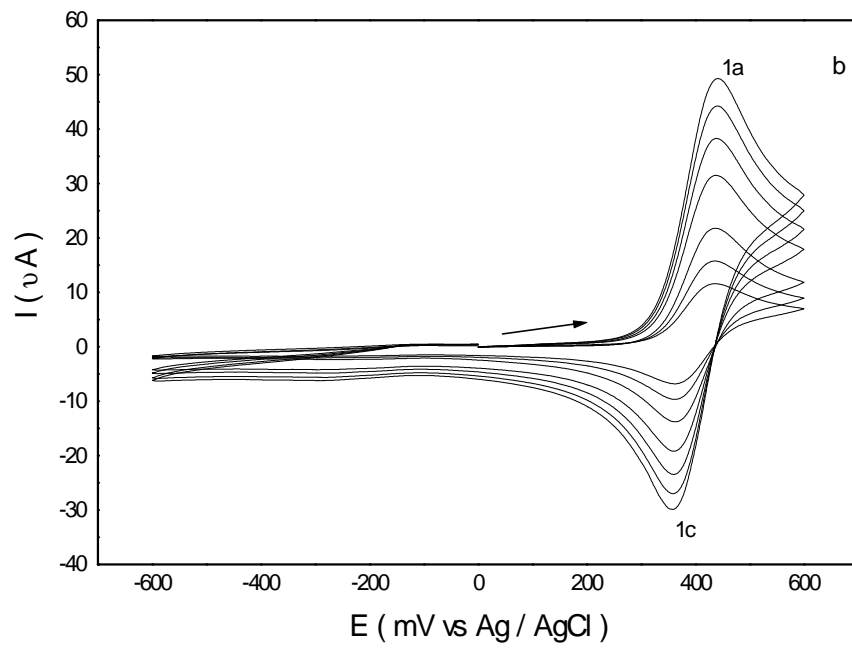


Figura – 17(b)- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, em solução de HCl/ KCl $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 25, 50, 100, 200., 300, 400$ e 500 mV s^{-1} .

Nas tabelas 9 e 10 encontram-se representados os parâmetros eletroquímicos obtidos para os complexos de rutênio(II).

Através das figuras 16 e 17, pode-se observar que os potenciais redox para o processo de eletrodo Ru(II)/Ru(III) (1a/1c), encontram-se em +357 mV e +400 mV vs Ag/AgCl em NaCl 3 mol.L⁻¹, para os sistemas [Ru(NH₃)₅(1,4-dcb)]^{2+/3+} e [Ru(NH₃)₅(1,2-dcb)]²⁺ respectivamente. Na figura 16 (b) verifica-se que além do par de picos referentes ao processo redox Ru(II)/(III), há picos (2(c) e 3(a)) os quais são provenientes da reação química acoplada ao processo de oxidação do centro metálico, como observado em outras nitrilas (Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A V (1993)); (Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1997)); (Oliveira, E. C. 1998)); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1994)).

Os parâmetros apresentados nas tabelas 9 e 10 indicam que o potencial de pico anódico (1a) apresenta-se praticamente constante em função da velocidade de varredura. A separação dos potenciais de picos anódico e catódico esperada é de 60 mV, visto que o processo envolve um único elétron. No entanto, os valores obtidos foram maiores, pode-se propor que o acréscimo deve-se a uma possível queda ôhmica do sistema e , ou à influência da reação química acoplada.

Continuando a análise dos dados das tabelas 9 e 10, tem-se que a razão das correntes de picos catódica e anódica (I_{pc}/I_{pa}), calculada através da aplicação da equação II é aproximadamente igual à unidade. Portanto, com base nos critérios de diagnóstico de Nicholson e Shain (Nicholson, R. S.; Shain, I. (1964)), o processo redox Ru(II)/(III) avaliado através de voltametria cíclica para estes dois complexos é eletroquimicamente reversível.

A função corrente I_{pa}.v^{-1/2} para os dois complexos de Ru(II)-nitrila é independente da velocidade de varredura, indicando que o processo é controlado por difusão. O coeficiente de difusão foi determinado a partir da curva de I_{pa} vs v^{1/2} (figuras 18 e 19) e da equação I, sendo os valores de 1,56 x 10⁻⁶ e 1,21 x 10⁻⁶ cm².s⁻¹ para os complexos [Ru(NH₃)₅(1,4-dcb)]²⁺ e [Ru(NH₃)₅(1,2-dcb)]²⁺, respectivamente. Esses valores são coerentes com os relatados para outros complexos análogos (Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A V (1993)); Oliveira, E. C (1998)).

Tabela 9- Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo de eletrodo, calculados para o par 1a/1c presentes nos voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{pH} = 4,65$ e $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

v (V.s^{-1})	E_{pa} (mV)	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	$E_{1/2}$ (mV)	$I_{\text{pa}} \cdot v^{-1/2} / \mu\text{A} \cdot$ $(\text{mV.s}^{-1})^{-1/2}$	$I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$
0,05	394	320	74	357	36,66	1,01
0,10	394	320	74	357	35,89	1,00
0,20	394	320	74	357	36,00	1,00
0,30	394	318	76	356	36,24	1,00
0,40	397	316	81	356,5	36,24	1,00

$E_{1/2}$ = média aritmética dos potenciais anódico e catódico.

Tabela 10- Parâmetros eletroquímicos e relações utilizadas como critérios de diagnóstico do processo de eletrodo, calculados para o par 1a/1c presentes nos voltamogramas

cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ em solução de HCl/KCl. pH = 4,65. $\mu = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

$v \text{ (V.s}^{-1}\text{)}$	$E_{\text{pa}} \text{ (mV)}$	$E_{\text{pc}} \text{ (mV)}$	$\Delta E_{\text{p}} \text{ (mV)}$	$E_{1/2} \text{ (mV)}$	$I_{\text{pa}} \cdot v^{-1/2} / \mu\text{A(mV.s}^{-1}\text{)}^{-1/2}$	$I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$
0,025	438	365	73	401,5	70,49	0,91
0,05	438	365	73	401,5	70,18	0,97
0,10	438	365	73	401,5	68,63	0,99
0,20	438	361	77	399,5	69,97	0,98
0,30	438	361	77	399,5	70,15	0,96
0,40	438	361	77	399,5	70,58	0,96
0,50	438	358	80	398	69,61	0,98

$E_{1/2}$ = média aritmética dos potenciais anódico e catódico.

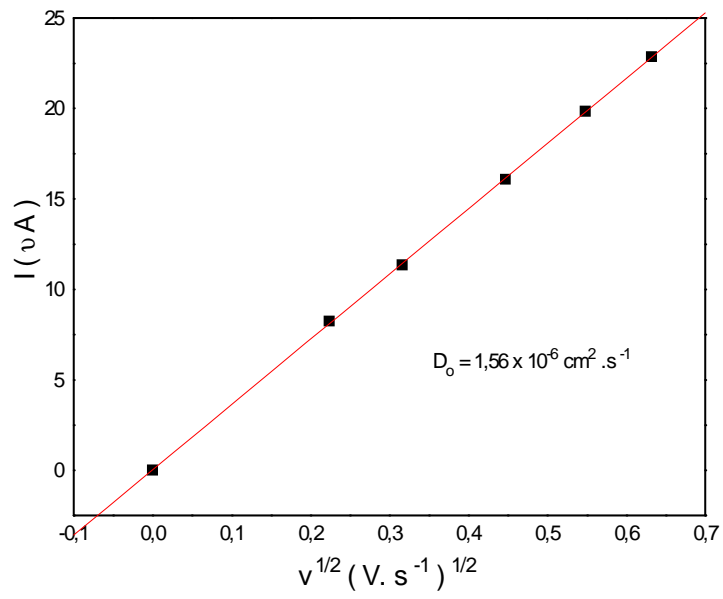


Figura 18– Variação da I_{pa} com $v^{1/2}$ do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ em solução aquosa de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{pH} = 4,65$.

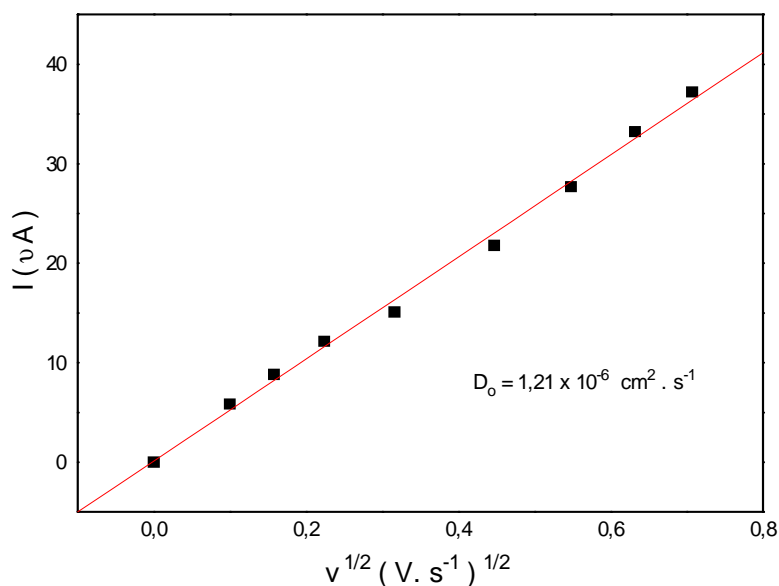


Figura 19– Variação da I_{pa} com $v^{1/2}$ do íon complexo $[Ru(NH_3)_5(1,2-dcb)]^{2+}$ em solução aquosa de CH_3COOH/CH_3COO^- , pH = 4,65.

Os dados dos estudos de determinação de potenciais de eletrodo para os complexos pentaaminrutênio(II) com ligantes organonitrilas (R-CN) indicam que as espécies com grupos R insaturados apresentam valores mais altos. Alteração semelhante foi também verificada nos complexos análogos com derivados piridínicos (tabela 11).

O potencial de eletrodo da espécie $[Ru(NH_3)_5(py)]^{2+}$ apresenta um deslocamento de +298 mV* para +280 mV* quando se faz a substituição de H por CH_3 na posição 4 do anel

piridínico (Matsubara, T.; Ford, P.C. (1976)). O mesmo comportamento foi verificado em relação à espécie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bzn})]^{2+}$, cujo potencial de eletrodo encontra-se em 485 mV*, porém é alterado para 475 mV* quando se substitui H por CH_3 (Matsubara, T.; Ford, P.C. (1976)) e verifica-se ainda um deslocamento de 485 mV* para 579 mV*, 568 mV* (Oliveira, E. C (1998)) quando substitui H por CN.

A diferença de potenciais de eletrodo quando compara-se os sistemas 4-bzn-X (X= H, CH_3 , CN) está coerente com as alterações verificadas em relação à banda de transferência de carga do metal para o ligante. Tanto as alterações da energia da banda de TCML como os potenciais de eletrodo ilustram um aumento da intensidade da “ligação reversa” nos sistemas onde, no anel do ligante, o substituinte é σ doador e π acceptor de elétrons.

Neste trabalho fica mais uma vez ratificado que a posição do substituinte no anel, bem como a natureza deste substituinte, interferem na energia da banda de transferência de carga e também nos valores do potencial de eletrodo.

* = (E vs EPH).

Tabela 11 - Potencial de eletrodo para complexos de rutênio com organonitrilas.

Composto	*E ⁰ ' vs EPH*	Referência
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{acn})]^{3+/2+}$	426 [a]	1

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bzn})]^{3+/2+}$	485 [a]	1
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{bznCH}_3)]^{3+/2+}$	475 [a]	1
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{3+/2+}$	579 [b]	2
	568 [b]	3
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{3+/2+}$	622 [b]	2
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{3+/2+}$	298 [a]	1
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-CH}_3\text{py})]^{3+/2+}$	280 [c]	1
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-NCpy})]^{3+/2+}$	589 [b]	4
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(2\text{-NCpy})]^{3+/2+}$	562 [b]	5

* = (**E** vs **EPH**).

(1) - Matsubara, T. ; Ford, P. C. (1976). (2) - Neste trabalho. (3) – Oliveira, E. C. (1998). (4) – Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E (1997). (5) – Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1994).

a- Solução aquosa 0,1 mol. L⁻¹ de ácido p- toluenosulfônico/p-toluenosulfonato de potássio 0,1 mol. L⁻¹. b- Solução aquosa 0,1 mol.L⁻¹ de CH₃COOH/ CH₃COO⁻Na⁺ 0,1 mol. L⁻¹, pH = 4,65. c- Solução aquosa 0,1 mol.L⁻¹ de CF₃COOH/ CF₃COO⁻Na⁺ 0,1 mol. L⁻¹.

III-5- Reatividade Química e Eletroquímica dos Complexos de Rutênio.

a- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$

Os complexos de rutênio em estudo, do mesmo modo que as espécies $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{NCR})]^{n+}$, tais como aquelas onde NCR = cianopiridínio ou benzonitrila, sofrem

em meio aquoso uma reação de hidrólise após uma reação de transferência de elétrons, resultando como produto um complexo de rutênio(III) coordenado à amida, podendo essa coordenação ocorrer através do átomo de nitrogênio ou do átomo de oxigênio, dependendo do pH do meio.

Nos complexos onde o rutênio encontra-se no estado de oxidação 2+ a reação de hidrólise é inibida quando comparada aos complexos análogos de rutênio no estado de oxidação 3+, fato este, explicado pela doação da densidade eletrônica do centro metálico para a nitrila (ligação reversa). Após a oxidação do Ru(II) a Ru(III), a ligação reversa é eliminada e a carga do centro metálico é aumentada, favorecendo o ataque nucleofílico,

A fim de avaliar o comportamento dessas espécies após o processo de oxidação, efetuou-se eletrólise a potencial controlado de uma solução aquosa contendo 1×10^{-3} mol. L⁻¹ dos complexos nitrilas, com E_{aplicado} de +500 mV para o complexo com 1,4-dcb e E_{aplicado} de +550 mV para o complexo com 1,2-dcb. (E vs Ag/AgCl).

Durante a eletrólise da solução contendo o íon $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ (1-A) ou $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ (1-B) houve uma alteração de cor do alaranjado para o amarelo claro com consumo de 1 faraday.mol⁻¹. A alteração espectroscópica para o complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ durante a eletrólise apresentou o decaimento da banda de transferência de carga posicionada em 448 nm com isobéstico em 337 nm e aparecimento de ombro em 279 nm, este último deve ser atribuído à TCLM no complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]$ (1-A) (figuras 20a e 20b). Para o complexo com 1,2-dcb (1-B) ocorreu um decréscimo da banda posicionada em 430 nm, a qual, como já atribuída, é uma TCLM, amida-Ru(III) e aparecimento de banda de absorção em 385 nm em solução aquosa pH = 4,65 (figura 21a). Em solução de pH = 1,0, ocorreu aparecimento de um ombro aproximadamente em 300 nm que pode ser atribuído à TCLM nitrila-Ru(III) (figura 21b). A banda de 385 nm, como já foi atribuída, refere-se à transferência de carga do amido(a) para o Ru(III). Nos dois casos tem-se pontos isobésticos bem definidos em 270 e 330 nm.

A fim de estimar a constante de velocidade de hidrólise para os complexos de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{L})]$, sendo (L = 1,4-dcb (2-A) ou 1,2-dcb (2-B)) efetuou-se a oxidação química dos complexos correspondentes de Ru(II) usando como oxidante K₂S₂O₈, em concentrações de 1×10^{-3} mol. L⁻¹ e 1×10^{-4} mol. L⁻¹, respectivamente.

A constante de velocidade de hidrólise (k_h) foi estimado a partir da oxidação química, acompanhando a alteração espectroscópica, no comprimento de onda máximo correspondente à Ru(III)-amida e tratando os dados utilizando o programa para cinética de reações de primeira ordem ou tratamento da velocidade inicial. Os valores encontrados para a espécie com 1,4-dcb oxidada (2-A) é de $2,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (figura 22) e com 1,2-dcb oxidada (2-B) o valor estimado foi de $5,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (figura 23).

A constante de velocidade de hidrólise para o complexo Ru(III)-benzoniitrila ($2,01 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ em pH = 5,0 e $3,39 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ em pH = 2,3) é menor do que a dos complexos de Ru(III) com 1,4-dcb e 1,2-dcb. O aumento da constante de hidrólise ilustra que o grupo "CN" adicionado ao anel torna o carbono da nitrila coordenada ao centro metálico mais adequado ao ataque nucleofílico, vista que é um substituinte que atua como puxador de elétrons, provocando assim um decréscimo da densidade eletrônica no carbono da nitrila que encontra-se coordenada.

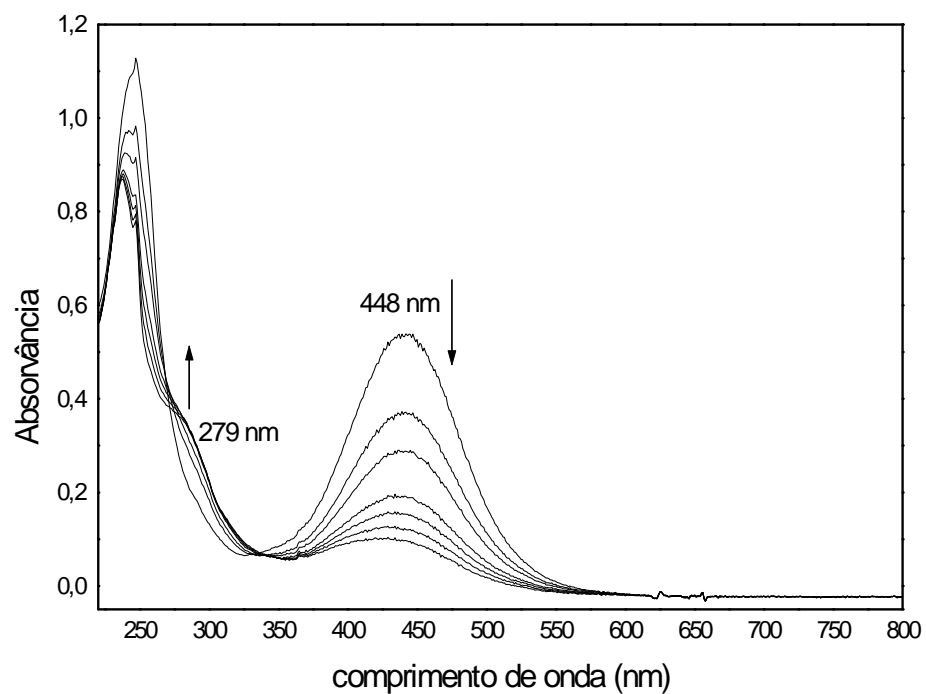


Figura 20a - Alteração espectroscópica do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ a $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $\mu = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,65$ à 25°C durante eletrólise a potencial controlado a $+500 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl . Tempo global de eletrólise = 4 minutos

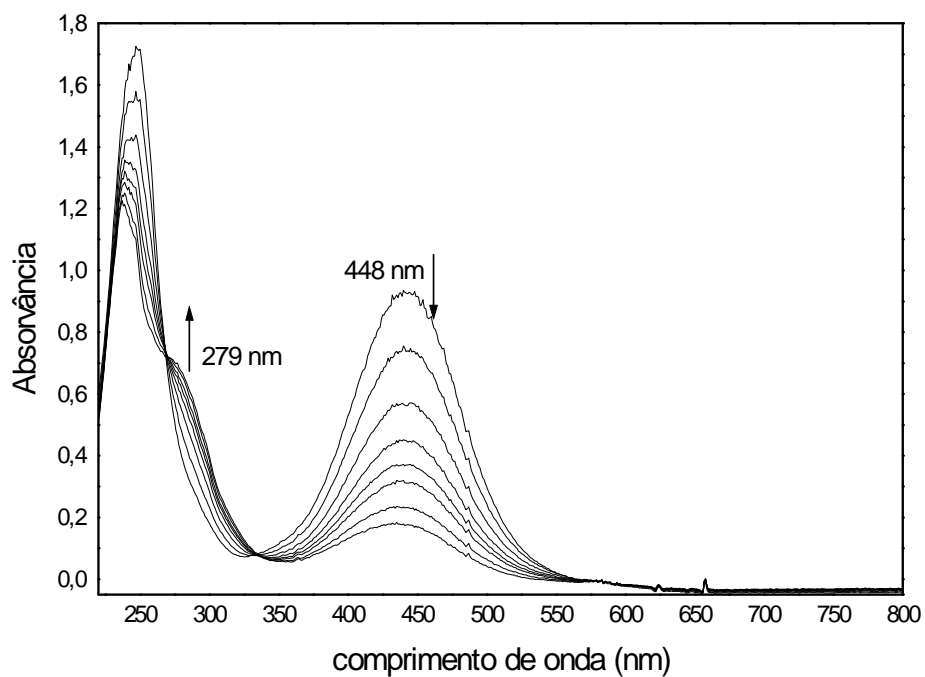


Figura 20b - Alteração espectroscópica do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ (1) a $2,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de KCl/HCl $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 1,00$ à 25°C durante eletrólise a potencial controlado a $+500 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl . Tempo global de eletrólise = 5 minutos

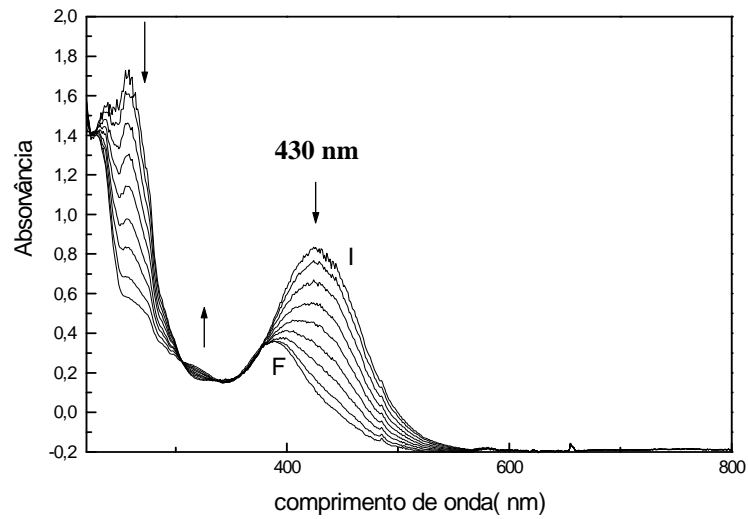


Figura 21a - Alteração espectroscópica do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ (1-A) a $2,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $\mu= 1\text{mol.L}^{-1}$, $\text{pH}= 4,65$ à 25°C durante eletrólise a potencial controlado a $+ 550 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl . Tempo global de eletrólise = 65 minutos

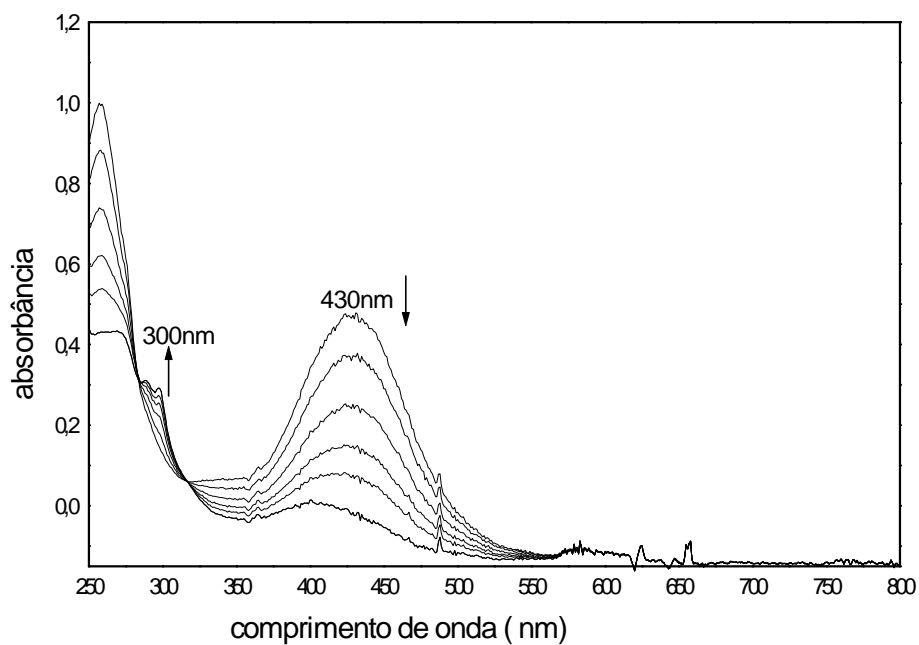


Figura 21b-Alteração espectroscópica do íon $[Ru(NH_3)_5(1,2-dcb)]^{2+}$ (1-A) a $2,9 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl/KCl $\mu = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH= 1 à 25 °C durante eletrólise a potencial controlado a + 550 mV vs Ag/AgCl. Tempo global de eletrólise = 5 minutos

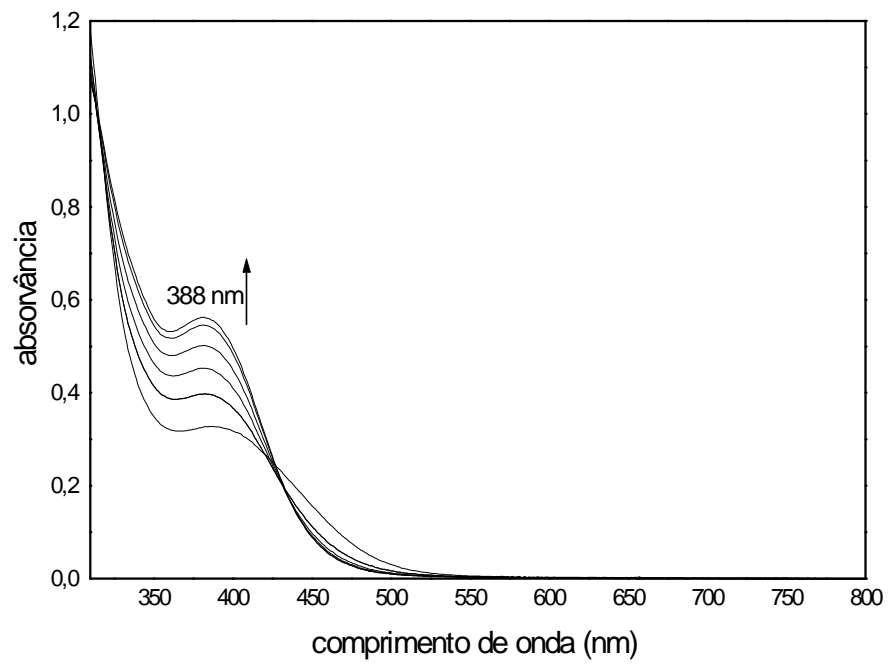


Figura 22- Alteração espectroscópica do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{3+}$ (2) em solução aquosa de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{pH} = 4,65$ à 25°C , via oxidação química com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ do complexo análogo de $\text{Ru}(\text{II})$.

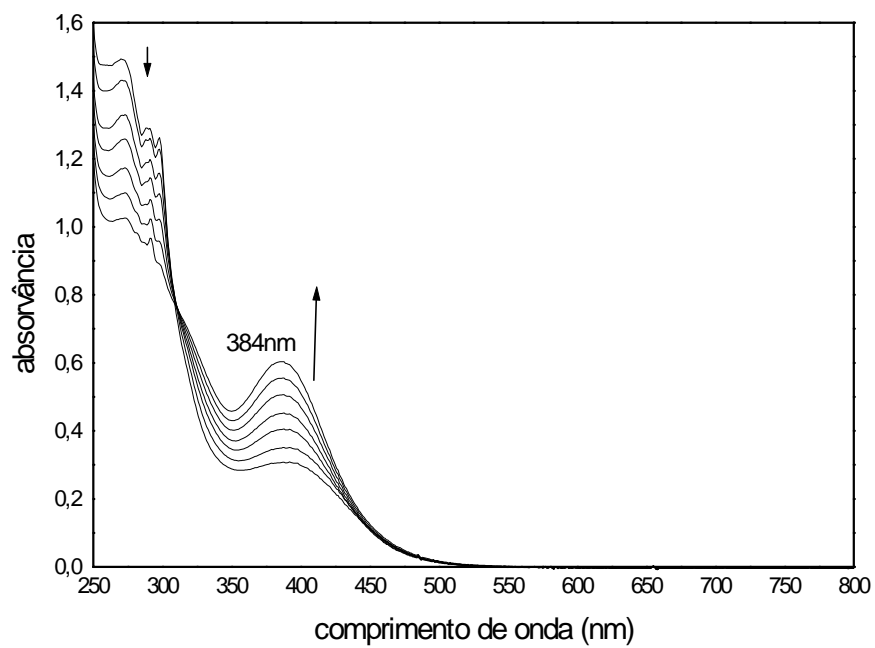


Figura 23- Alteração espectroscópica do íon $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{3+}$ (2-A) em solução aquosa de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{pH} = 4,65$ à 25°C , via oxidação química com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ do complexo análogo de Ru(II).

b- Rutênio com carboxamidobenzeno ou carboxamidabenzeno* .**b-1- [Ru^{III}(NH₃)₅(1,4-CNbzam)] e derivados.**

Os complexos Ru(III)-carboxamida ou carboxamido podem ser obtidos, como já comentado, através da hidrólise das espécies correspondentes Ru(III)-nitrilas. A hidrólise das nitrilas coordenadas resultam como produto o complexo de Ru(III) coordenado através do átomo de nitrogênio do grupo amida(o).

Na figura 24 tem-se o voltamograma cíclico do íon complexo [(NH₃)₅Ru^{III}(NHC(O)-bz-4-CN)]²⁺ (**3-A**) (esquema 6)), obtido a partir da eletrólise a potencial controlado do complexo [Ru^{II}(NH₃)₅(1,4-dcb)]²⁺ (**1-A**) e subsequente hidrólise parcial do complexo [Ru^{III}(NH₃)₅(1,4-dcb)]²⁺ (**2-A**) em solução de KCl pH = 4,8.

O voltamograma cíclico registrado após o consumo de carga corresponde a 1 faraday, iniciando a varredura a partir de 0,0 mV e seguindo a potencial negativo indica: pico catódico (1c) em -294 mV, pico anódico (2a) em -105 mV e um par de picos em potencial positivo, sendo (3a) em +397 mV com correspondente (3c) em +317 mV. O par de picos em potencial 3a/3c também é apresentado quando a varredura é seguida no sentido de potenciais positivos (figura 24). Este comportamento indica que mesmo após eletrólise exaustiva, ainda há presença da espécie [Ru(III)-(1,4-dcb)], (**2-A**) a qual desaparece, após total hidrólise do complexo de [Ru(III)(1,4-dcb)]. Esta proposta é ratificada quando registra-se o voltamograma cíclico da referida solução, após 12 horas do término da eletrólise. Neste voltamograma verifica-se um pequeno sinal próximo ao par de picos 3a'/3c' quando a varredura for efetuada primeiramente no sentido de potenciais positivos, o que indica um decréscimo da concentração do complexo de [Ru(III)-1,4-dcb] (figura 25a). Para o voltamograma registrado seguindo inicialmente a varredura no sentido de potenciais negativos, tem-se, após inversão, um par de picos bem nítido com E_{pa} de +368 mV e E_{pc} de +300 mV (figura 25b).

O mesmo perfil da curva I vs E foi obtido para o produto em solução com pH =1,0 , porém há deslocamentos dos potenciais de pico posicionados em valores negativos, no sentido de indicar um processo redox mais favorável.

* As fórmulas estão representadas, de modo a facilitar, o entendimento do sítio de coordenação dos ligantes ao rutênio.

O pico 1c (figuras 24 e 25) em analogia aos outros complexos Ru(III)-amida é atribuído ao processo de eletrodo Ru^{III/II} coordenado ao nitrogênio da amida. O pico 2a é atribuído à oxidação do sistema [Ru(NH₃)₅(OH₂)]²⁺ em pH = 1,0, visto que o pKa do aqua complexo é de 4,2, resultante da dissociação e da aquação do complexo Ru(II)-amida (esquema 6).

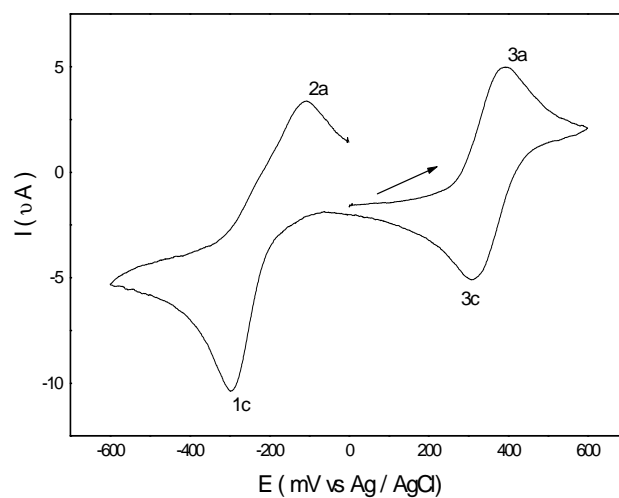


Figura 24 – Voltamograma cíclico de [Ru(NH₃)₅(1,4-dcb)]²⁺ (1,16 x 10⁻³ mol.L⁻¹) (1-A), registrado logo após a eletrólise a potencial controlado em solução de KCl pH = 4,8 , T = 25 ° C e v = 100 mV. s⁻¹.

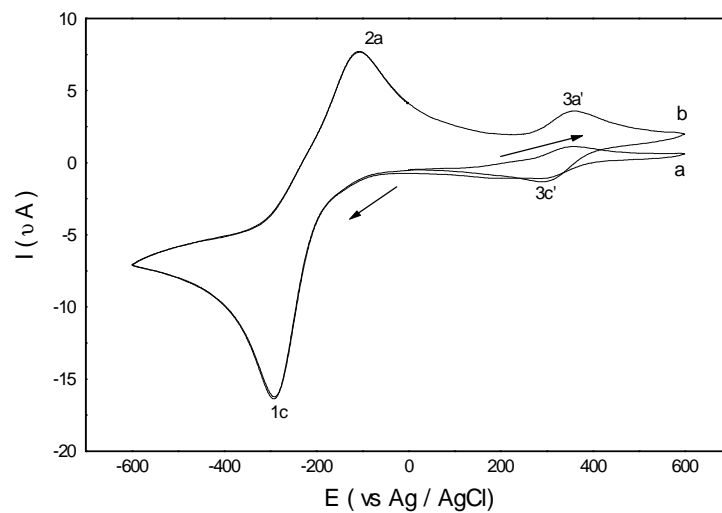


Figura 25- Voltamograma cíclico da espécie $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-4-CN})]^{2+}$ (**3-A**)⁺ $1,16 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, obtida após 12 horas da eletrólise a potencial controlado de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ (**1-A**) em solução de KCl pH= 4,8 , T = 25 ° C e $v= 100 \text{ mV. s}^{-1}$. a – Varredura no sentido do potencial positivo. b – Varredura no sentido do potencial negativo

Na figura 26 tem-se os voltamogramas cíclicos de uma solução obtida após redução química do íon complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-4-CN})]^{2+}$ (**3-A**). O voltamograma registrado a partir de 0,0 mV e seguindo a potencial positivo indicou o par de picos (1a) em +368 mV e (1c) em +300 mV com ΔE de 68 mV, consistente com 1 elétron envolvido no processo redox. Uma vez que o espectro na região do infravermelho indicou a presença do grupo NC (figura 13b) não coordenado, e ainda, na figura 26b, pode ser verificado uma dependência do par de picos (3a')/(3c') de (1c) é portanto viável sugerir, que após redução do centro metálico, tem-se uma reação de isomerização envolvendo o nitrogênio do grupo amida e do grupo nitrila. Assim, é razoável atribuir ao par de picos (3a')/(3c') ao processo de eletrodo no sistema $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{NC-bz-4-NH}_2\text{C}(\text{O})]^{2+}$ (**9-A**). Portanto, o centro metálico encontra-se neste caso coordenado ao "N" do grupo nitrila.

Avaliando a figura 26a, além do par de picos 3a'/3c', tem-se um pico catódico em -290 mV (1c) com correspondente anódico em -232 mV(1a). O pico anódico (2a) apresenta-se com maior intensidade de corrente. Verifica-se ainda ombro catódico (*) ao redor de -400 mV e um pico anódico (2a) em -96 mV. Uma vez que o complexo inicial, refere-se ao Ru(III) coordenado ao "N" do grupo amida em 1,4-CNbzam, portanto, após redução, tem-se o processo redox $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$, ainda coordenado ao "N" da amida, o qual se atribui ao par 1a/1c, com ΔE de 58 mV, indicando que o processo envolve 1 elétron.

Lembrando que um centro metálico pode coordenar-se ao grupo amida através do átomo de "N" ou de "O", então o pico catódico em -400 mV(*), deve ser atribuído ao processo redox do isômero coordenado ao oxigênio (estrutura 6-A-esquema 6). O pico anódico em -96 mV, como já comentado, é resultado da aquação, e neste caso, o produto é proveniente da dissociação e aquação de Ru(II)-amida bem como da rápida aquação do Ru(II) coordenado à amida através do átomo de oxigênio.

Após redução exaustiva (26b) observa-se que o pico 1c tem sua intensidade de corrente diminuída consideravelmente, e o pico anódico em -96 mV desaparece. O espectro eletrônico dessa solução apresentou banda de absorção em 421 nm ($23,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Essa banda é atribuída a uma transição eletrônica do Ru(II)-nitrila em $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{NC-bz-4-NH}_2\text{C}(\text{O})]$ (**9-A**), com o centro metálico coordenado ao "N" do grupo "NC" do 1,4-cianobenzamida.

Esses resultados indicam que $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-4-CN})]^{2+}$ (**3-A**), após a redução do centro metálico, resulta no produto Ru(II)-amida (4-A), este apresenta reação de

isomerização, gerando 5-A e 6-A, reação de aquação, produzindo 7-A e reação de dissociação, onde se forma 7-A e 8-A. A reação de isomerização deve envolver átomos de oxigênio e nitrogênio do grupo amida e ainda átomos de nitrogênio do grupo amida e do grupo nitrila (esquema 6).

Investigando este sistema, Oliveira (Oliveira, E. C. (1998)) efetuou a redução eletroquímica do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-CN})]^{2+}$ (**3-A**) na presença de excesso de 4-acetilpiridina e acompanhou as alterações espectroscópicas. Os resultados indicaram que há formação do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-acetilpiridina})]^{2+}$. A quantidade de matéria deste produto indicou que ocorreu o consumo de 45% da quantidade de matéria inicial de Ru^{III} -amida. Deste modo pode-se propor que 55% do Ru^{III} inicial, leva à formação do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}\text{NC-bz-4-NH}_2\text{C}(\text{O})]$ (**9-A**). Considerando este valor, foi estimada a absorvidade molar para este complexo em 421 nm a qual é de $7960 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L cm}^{-1}$ e em 239 nm o valor é de $20500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L cm}^{-1}$.

Supondo que a constante global da reação que segue após redução do centro metálico de (**3-A**), tenha valor semelhante ao complexo análogo Ru^{III} -benzamida, que é 34 s^{-1} (Chou, M. H.; Brunshwing, B. S.; Cruetz, C.; Sutin, N.; Yeh, A. ; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992)), este dado, em conjunto com o valor de 55% relativo à formação da espécie (**9-A**) resulta numa constante para a reação de isomerização de $18,7 \text{ s}^{-1}$. Do mesmo modo, o valor da constante global e a porcentagem que resulta na formação do complexo de Ru^{II} com acetilpiridina, logo a porcentagem de formação do $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$, resulta em uma constante de 15,3 para aquação do Ru^{II} -amida.

A soma dos resultados aqui apresentados em conjunto com os estudos efetuados por Oliveira (Oliveira, E. C (1998)) e o comportamento do sistema $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{NH}_2\text{C}(\text{O})4\text{-py})]$ (Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr., G.; Tfouni, E. (1997)), (Chou, M. H.; Brunshwing, B. S.; Cruetz, C.; Sutin, N.; Yeh, A. ; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992)), levam a sugerir o mecanismo apresentado no (esquema 6), para o processo de eletrodo do complexo Ru^{II} -1,4-dcb, após a sua oxidação e redução do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-CN})]^{2+}$ (**3-A**). Propõe-se no esquema que a reação de isomerização dá-se através de um mecanismo intramolecular passando por um intermediário em que o ligante cianobenzamida encontra-se coordenado através de ligações η^2 , ao centro metálico.

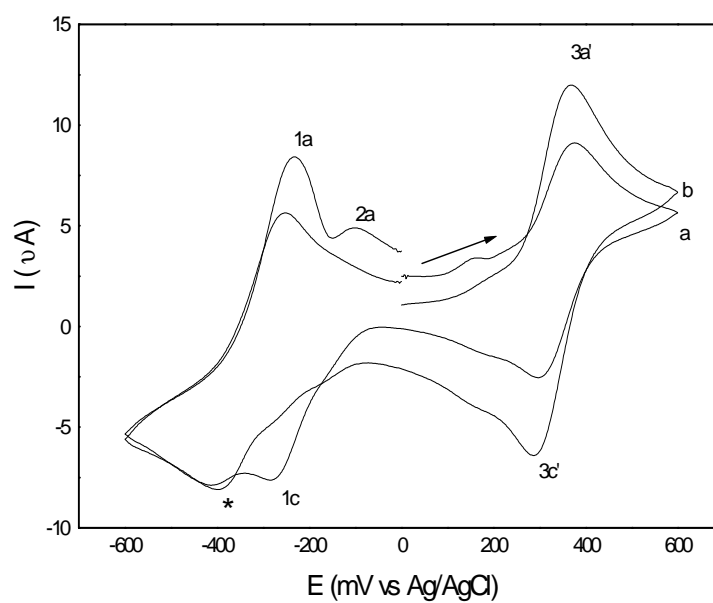
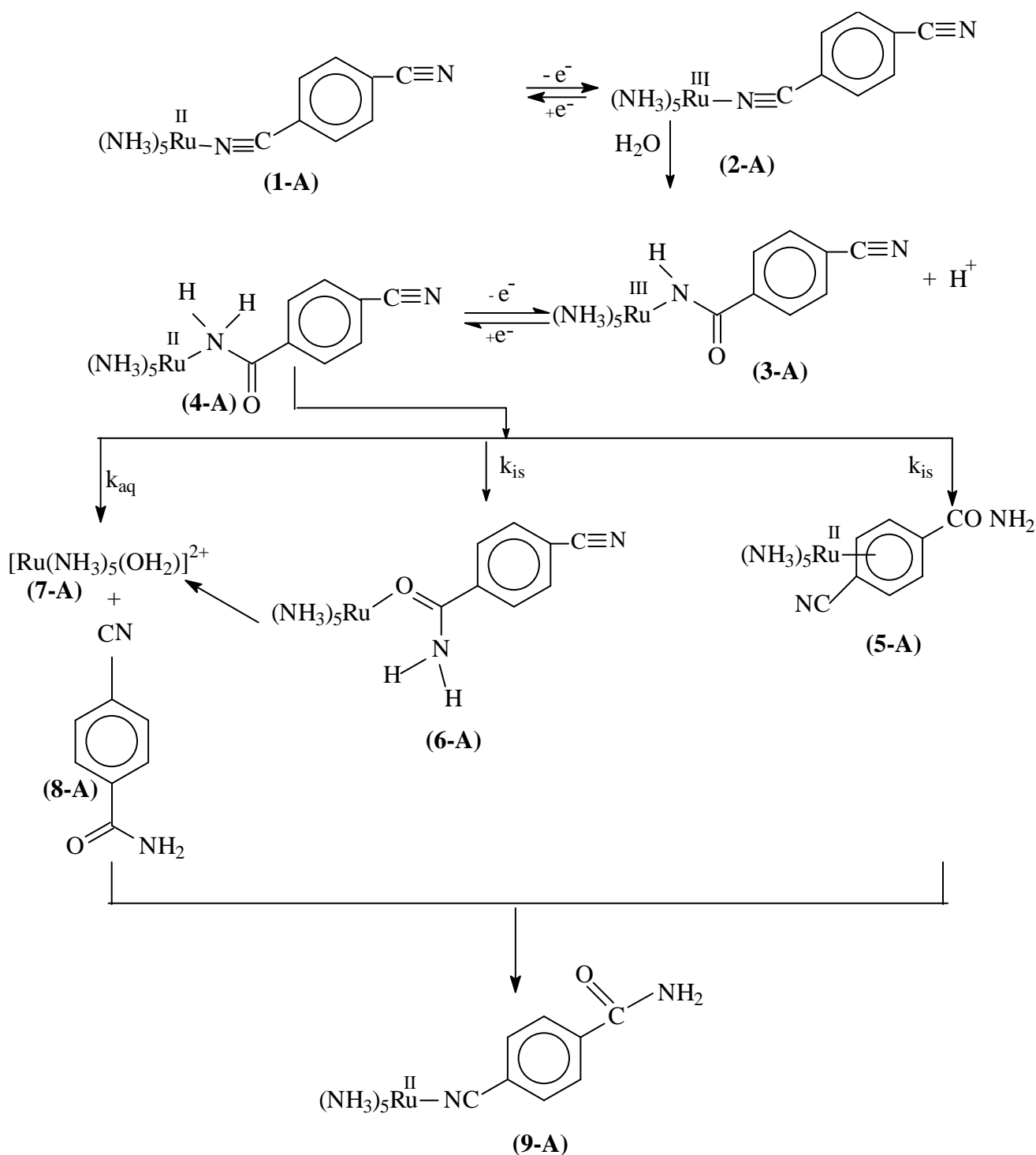


Figura 26- Voltamograma cíclico da espécie $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-CNbzam})]^{2+}$ (**3**) $1,16 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, obtida após 12 horas da eletrólise a potencial controlado de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ (**1**) em solução de KCl de $\text{pH} = 4,8$. $T = 25^\circ \text{C}$ e $v = 100 \text{ mV. s}^{-1}$ **a** – após redução química (20 minutos). **b** – redução exaustiva (1 hora)



Esquema 6- Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{2+}$ e derivados carboxamido(a) em solução de KCl com pH = 4,8.

b-2-[Ru(NH₃)₅(1,2-CNbzam)] e derivados***b-2-a- em solução aquosa pH = 4,65****b-2-b- em solução aquosa pH = 1,0**

A figura 27 mostra o voltamograma cíclico do complexo de Ru(III) obtido após eletrólise do complexo [Ru^{II}(NH₃)₅(1,2-dcb)] (**1-B**) e subsequente hidrólise do complexo [Ru^{III}(NH₃)₅(1,2-dcb)] (**2-B**) (**esquema 7**) em solução de CH₃COOH/CH₃COO⁻, pH = 4,65. Quando a varredura de potencial é efetuada a partir de 0,0 mV e seguida à potencial positivo nenhum potencial de pico é observado. Invertendo a varredura em +600 mV, e seguindo em direção a potenciais negativos, observa-se somente um pico catódico (1c) em -410 mV vs Ag/AgCl. Após nova inversão de varredura em -600 mV, e seguindo em direção anódica, aparecem dois picos anódicos posicionados em -130 mV (2a) e +360 mV (4a) vs Ag/AgCl. Este último pico mostra um pico catódico correspondente em +290 mV, com E_f de +325 mV. Esses resultados indicam que o par de picos 4a / 4c é dependente do processo de redução 1c.

A figura 28a mostra o perfil da curva I-E da mesma solução descrita anteriormente, registrada com velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹, só que agora com cíclicos repetitivos. No voltamograma cíclico registrado quando efetua-se a segunda varredura catódica verifica-se além do picos já relatados, picos catódico em: -186 mV (2c) e +35 mV (3c), sendo que o primeiro tem um pico anódico correspondente em -130 mV(2a), logo com ΔE = 56 mV, o que indica que se encontra envolvido um elétron. Ao mesmo tempo a corrente de pico de (1c) diminui. Efetuando a inversão de varredura em -600 mV e seguindo no sentido anódico é observado o pico anódico em +100 mV (3a) que é correspondente de (3c), com ΔE ≅ 60 mV.

O par de picos posicionado em -130 mV(2a) e -186 mV (2c) vs Ag/AgCl pode ser atribuído ao processo redox em [Ru^{II/III}(NH₃)₅(OH₂)] indicando assim, uma dissociação do complexo de Ru(II) coordenada à amida (**4-B**) (**esquema 7**)

A fim de obter informações sobre o par de picos 3a/3c foi registrado o perfil da curva I-E a 500 mV.s⁻¹, ainda da referida solução citada anteriormente, e efetuando varredura sucessivas. Neste caso, verifica-se que a intensidade de corrente do par 3a/3c, mostrou-se menor do que o voltamograma registrado em velocidade de 100 mV. s⁻¹ (figura 28a). Além disso, este par de picos mostrou-se dependente do pico anódico 4a, aliás o par 4a/4c em

* As fórmulas estão representadas, de modo a facilitar, o entendimento do sítio de coordenação dos ligantes ao rutênio.

velocidades de varreduras mais altas apresenta correntes também maiores, ratificando a afirmação efetuada.

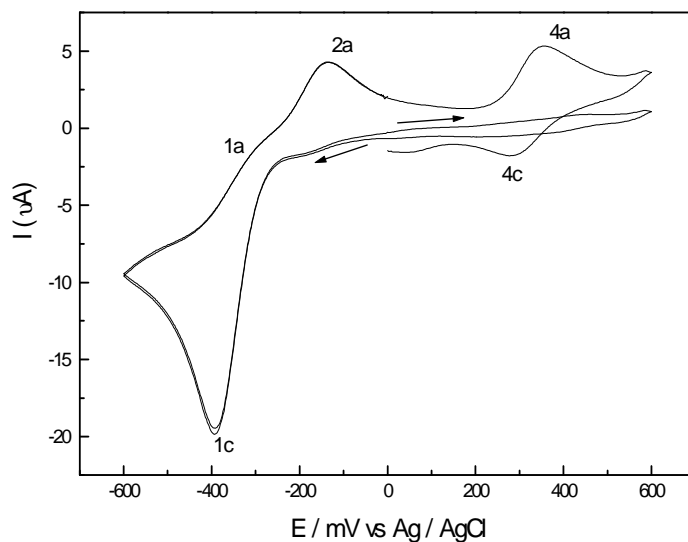


Figura 27- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +550 mV, em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $1,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

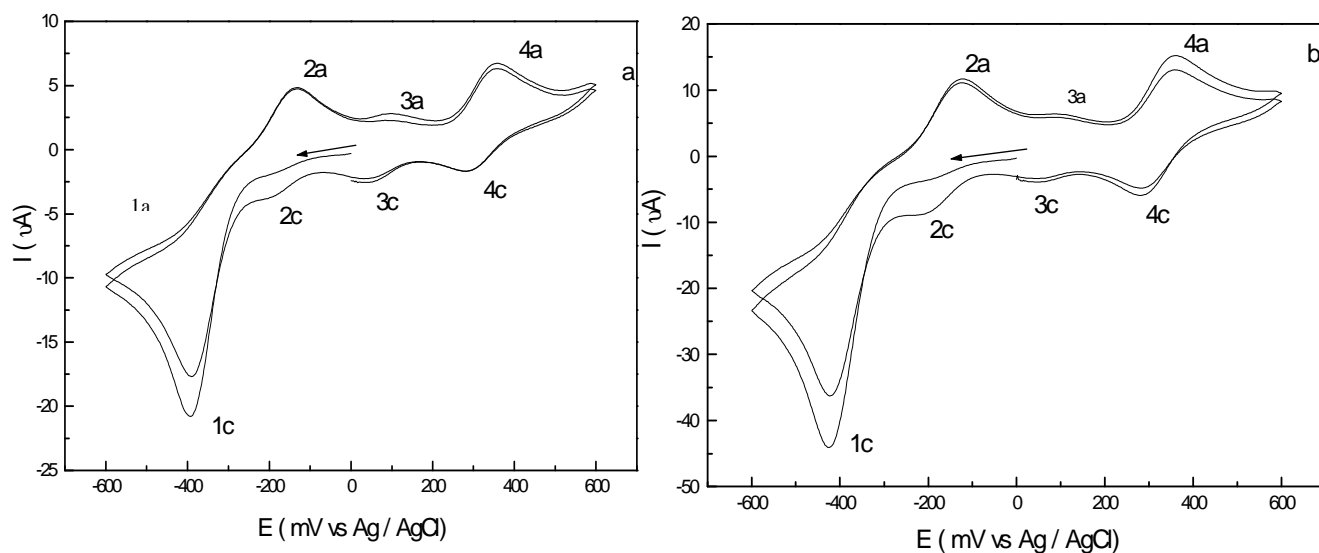


Figura 28- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +550 mV, em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $1,39 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$. (b) $v = 500 \text{ mV.s}^{-1}$.

Com o objetivo de buscar informações em relação à dependência do par de picos 4a/4c de 1c, bem como do par de picos 3a /3c de 4a /4c, efetuou-se eletrólise a potencial controlado em -500 mV de uma solução contendo o complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})]^{2+}$, (**3-B**) acompanhando ao mesmo tempo a alteração espectroscópica na região do ultravioleta-visível. O espectro eletrônico ilustra o deslocamento da banda de absorção posicionada em 385 nm, a qual corresponde à transferência de carga do 1,2-CNbzam para Ru(III) em **3-B** e aparecimento de bandas de absorção em 408 nm ($\log \epsilon = 3,96$) e 246 nm ($\log \epsilon = 4,26$) (figura 29).

Da redução química do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})]^{2+}$ (**3-B**) (**esquema 7**), após 12 minutos, verifica-se que a solução apresenta uma coloração violácea e o espectro eletrônico apresenta bandas de absorção em 535 nm e 408 nm (figura 30a). Após 2 horas de redução química a solução adquire uma coloração alaranjada. Comparando os espectros eletrônicos (figura 30a) verifica-se que após as duas horas da redução a banda de absorção de menor energia tem sua intensidade diminuída em relação ao espectro registrado no início da redução e, paralelamente, a banda de maior energia aumenta de intensidade. Através do valor da absorvância da banda em 408 nm, após 12 minutos da redução, estimou-se que 48 % da quantidade de matéria do Ru(II) inicial leva à formação do complexo de Ru(II) coordenado pela nitrila da cianobenzamida. Essa porcentagem também foi estimada após o desaparecimento quase que total da banda em 535 nm, sendo esta de 53%. Os 47% da quantidade de matéria do Ru(II) inicial, em analogia ao complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-4-CN})]^{2+}$ (**3-A- esquema 6**), deve ser atribuída ao processo de aquação da espécie Ru(II)-amida (figura 30a).

Do mesmo modo que foi proposto para o complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-4-CN})]^{2+}$ (**3 A**), em que, após redução, um dos produtos é um complexo de Ru(II) coordenado ao “N” do grupo CN da cianobenzamida, este comportamento ocorre para o complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})]^{2+}$ (**3-B**) quando reduzido. Portanto, a banda de absorção posicionada em 408 nm pode ser designada como sendo uma transferência de carga do Ru(II) para 1,2-cianobenzamida, coordenada através do “N” da nitrila e o par de picos 4a/4c ao processo redox $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II/III}}(\text{NC-bz-2-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$, o qual hidrolisa após oxidação do centro metálico, o que explica o par de picos 3a / 3c.

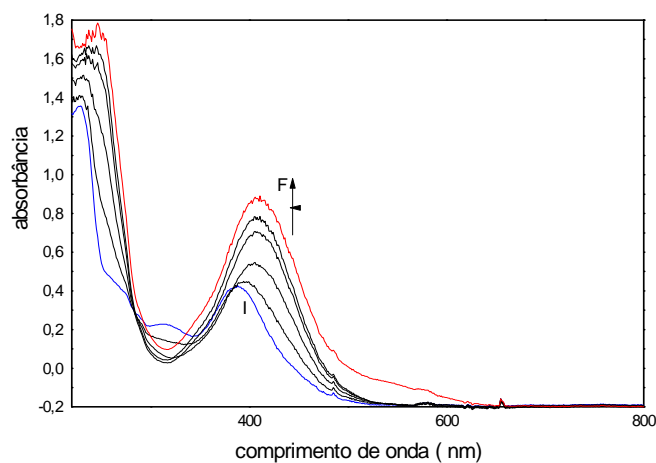


Figura 29 –Alteração espectroscópica do íon complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})^{2+}]$ durante redução eletroquímica (E aplicado = -500mV) em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, $[\text{Ru}]_{\text{inicial}} = 5,2 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$.

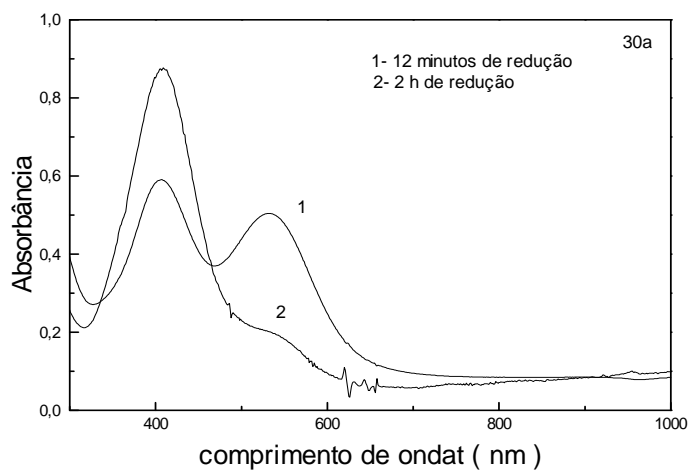


Figura 30a -Espectro do íon complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})^{2+}]$ após redução química, em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, $[\text{Ru}] = 1,34 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$

Como pode ser verificado pelos dados apresentados, a solução reduzida apresenta uma coloração violácea e mostra uma banda em 535 nm. Este comportamento não é peculiar para este referido complexo. Aliás, outros complexos, tais como $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{R})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ^[7] 4- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1997), Chou, M.; Brunshwing, B. S.; Cruetz, C.; Sutin, N.; Yeh, A.; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992)) ou 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^+$ (Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A. V. (1993); Chou, M.; Brunshwing, B. S.; Cruetz, C.; Sutin, N.; Yeh, A.; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992)), resultam também em soluções coloridas após redução. Para ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ou 4- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CH}_3^+$), a coloração desaparece devido a uma reação de aquação subsequente à redução (Chou, M.; Brunshwing, B. S.; Cruetz, C.; Sutin, N.; Yeh, A.; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992)). A redução monoelétrica efetuada através de eletrólise a potencial controlado, em solução aquosa contendo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{R})]$ ($\text{R} = 1\text{-metil} - 4\text{-piridínio}$ e 1-benzil-4-piridínio) resultam em uma solução de coloração azul, cuja cor desaparece rapidamente (Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A. V. (1993). Um intermediário de coloração azul também foi obtido quando à uma solução contendo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]$ foi adicionada uma solução contendo excesso do íon carboxamidapiridínio ou benzamida (Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A. V. (1993)); Chou, M.; Szalda, D. J.; Creutz, C.; Sutin, N. (1994)). Os espectros eletrônicos dos íons complexos Ru(III)-amida (benzamida, isonicotinamida ou 1-metil-carboxamidapiridínio) após redução apresentam bandas de absorção na região do visível que são atribuídas a uma transição eletrônica do Ru(II)-amida (tabela 12) A grande faixa do espectro na qual essas bandas de TCML nos complexos Ru(II)-amida ocorrem, pode ser um indicativo de uma transição com maior caráter de transferência de carga do que nos complexos análogos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]$, coordenados a benzonitrilas e derivados e, ou ligantes aromáticos nitrogenados.

Diante do comportamento dos diversos complexos de Ru(II)-amida apresentados, é seguro atribuir a banda em 535 nm para o complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})]$ reduzido, a uma TCML do Ru(II) para 1,2-CNbzam. A espécie reduzida no complexo análogo com 1,4-CNbzam, provavelmente, apresenta rápida aquação e isomerização, e como resultado o espectro apresenta banda de absorção em 421 nm, a qual é atribuída a uma transição eletrônica do Ru(II)-NC-4-bzam. Uma reação de isomerização para resultar no complexo Ru(II)-nitrila , partindo da redução do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})]$ também ocorre, haja visto a atribuição da banda de 408 nm como sendo TCML do Ru(II)-NC-2-bzam.

Diante dos resultados, esses dois complexos com cianobenzamidas após redução, apresentam mecanismos diferentes para resultar em : $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NC-bz-4-NH}_2\text{C}(\text{O}))^{2+}$ (**9-A**) (esquema 6) e $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NC-bz-2-NH}_2\text{C}(\text{O}))^{2+}$ (**9-B**) (esquemas 7 e 8).

Na figura 30b tem-se o voltamograma cíclico do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN}]$ (**3-B**) reduzido eletroquimicamente e registrado após eletrólise em -500 mV, antes do desaparecimento completo do pico 1c. Verifica-se neste caso, os pares de picos 2a/2c, 4a/4c, o pico anódico (1a) em -310 mV, o qual é correspondente a (1c), além do par de picos 3a/3c o qual é observado em uma segunda varredura. O par de picos 2a/2c é atribuído ao processo redox em $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+/3+}$, ratificando assim, a proposta de que 47% da quantidade de matéria do rutênio-1,2-dcb após oxidado, hidrolisado e posterior redução sofre aquação.

A figura 30c mostra o perfil I-E da curva registrado após eletrólise exaustiva de **3-B**. Verifica-se nesta figura que o par de picos 2a/2c tem a intensidade de corrente diminuída quando comparada com o voltamograma da figura 30b, enquanto que o par de picos 4a/4c tem sua intensidade aumentada. Este último com $E_{1/2}$ de $+312$ mV é atribuído ao processo redox $[\text{Ru}^{\text{II/III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NC-bz-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$. Esses resultados sugerem que a intensidade para a corrente de picos 4a/4c deve ser proveniente de dois processos que ocorrem com diferentes velocidades (esquema 8).

O voltamograma cíclico mostrado na figura 31a foi obtido após redução química da solução contendo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN}]$. Este foi registrado iniciando-se a varredura no sentido positivo, tendo sido observados os picos 4a ($+360$ mV) e 4c ($+290$ mV). Após inversão de varredura em -600 mV, tem-se o par de picos 3a ($+100$ mV) e 3c ($+35$ mV). Esta dependência dos pares de picos 3a/3c em relação ao par 4a/4c, pode ser confirmada na menor intensidade de 3a na primeira varredura quando comparada à segunda varredura e ainda em velocidade de varredura mais alta, como no caso de 500 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (figura 31b).

Estudo relatado para o sistema $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(2\text{-NCpy})]$ (2-NCpy = 2-cianopiridina) em solução aquosa indicou que após oxidação do centro metálico a nitrila é hidrolisada resultando como um dos produtos o amido complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{-2-py})]$ (Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E (1994)). A redução deste referido complexo Ru(III)-amido resulta no complexo Ru(II)-amida o qual apresenta uma reação de aquação, neste processo consome-se 30% da quantidade de matéria do Ru(II) inicial e ainda tem-se uma reação de isomerização, consumindo 70% do Ru(II) original. O complexo *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(2\text{-pic})]$ (pic=

picolinamida) é o produto da reação de isomerização, logo há um deslocamento de uma amônia em *cis*.

Tabela 12. Bandas de TCML de alguns complexos $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-R})]$.*

R	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$
Fenil	380 ^[a]
4-piridínio	475 ^[a, b]
1-metil-4-piridínio	695 ^[a, c]
3-piridínio	427 ^[a, b]

*em solução aquosa na temperatura ambiente. a - Chou, M.; Brunschwig, B. S.; Cruetz, C.; Sutin, N.; Yeh, A.; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992). b - Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1997). c - Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A V (1993).

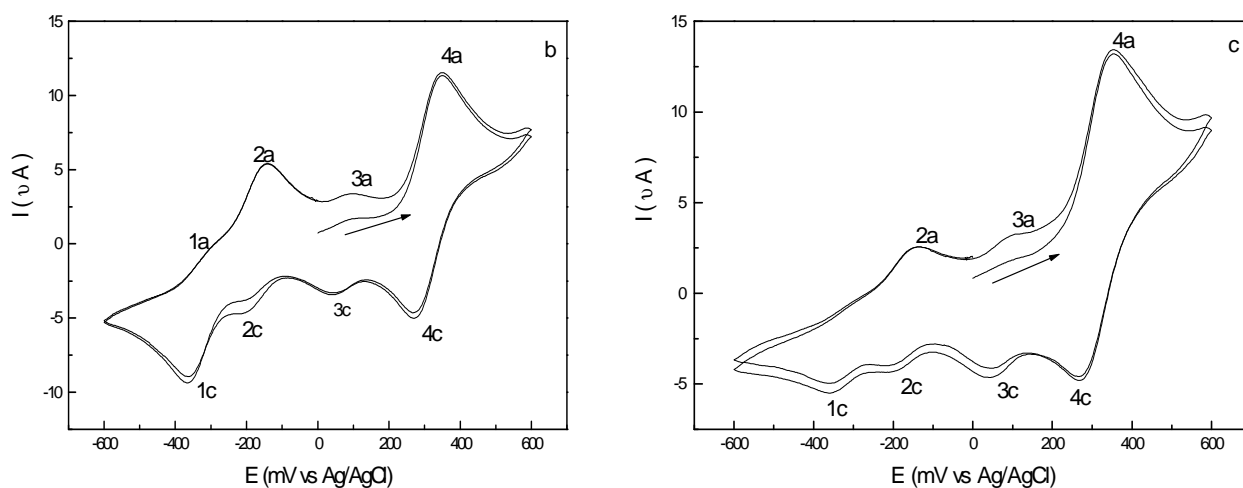


Figura 30 b – Voltamogramas cíclicos sucessivos do íon complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})]$ após redução eletroquímica (E aplicado = -500 mV), em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $1,0 \text{ mol. L}^{-1}$, $1,29 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$. **b** - antes do final da eletrólise. **c** - próximo ao final da eletrólise.

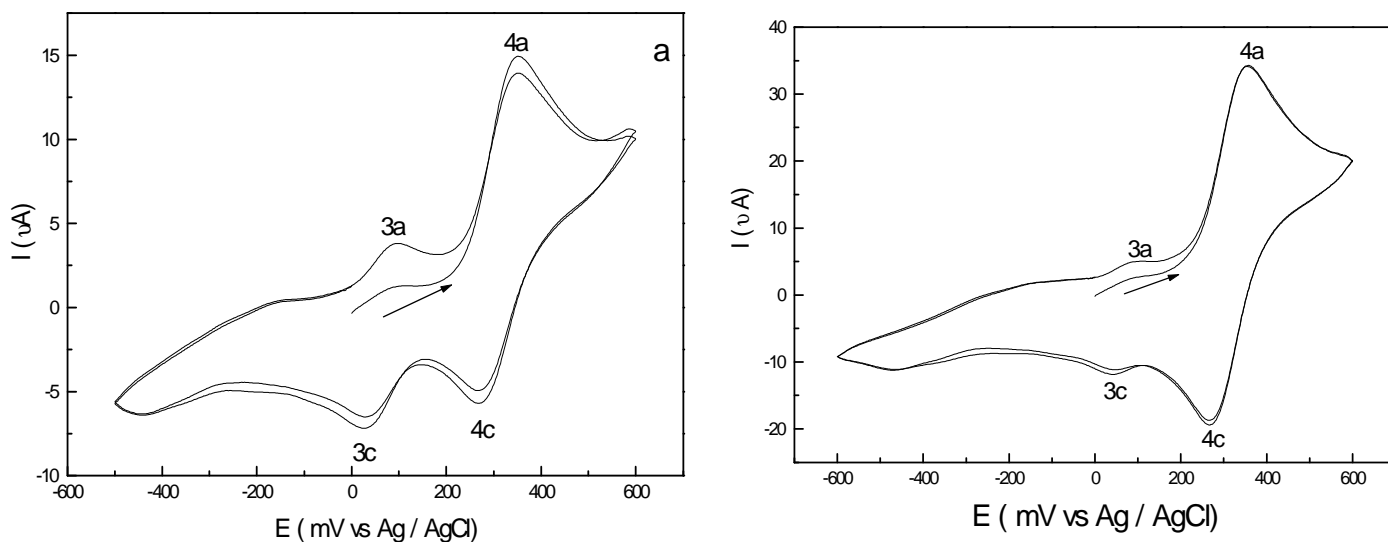
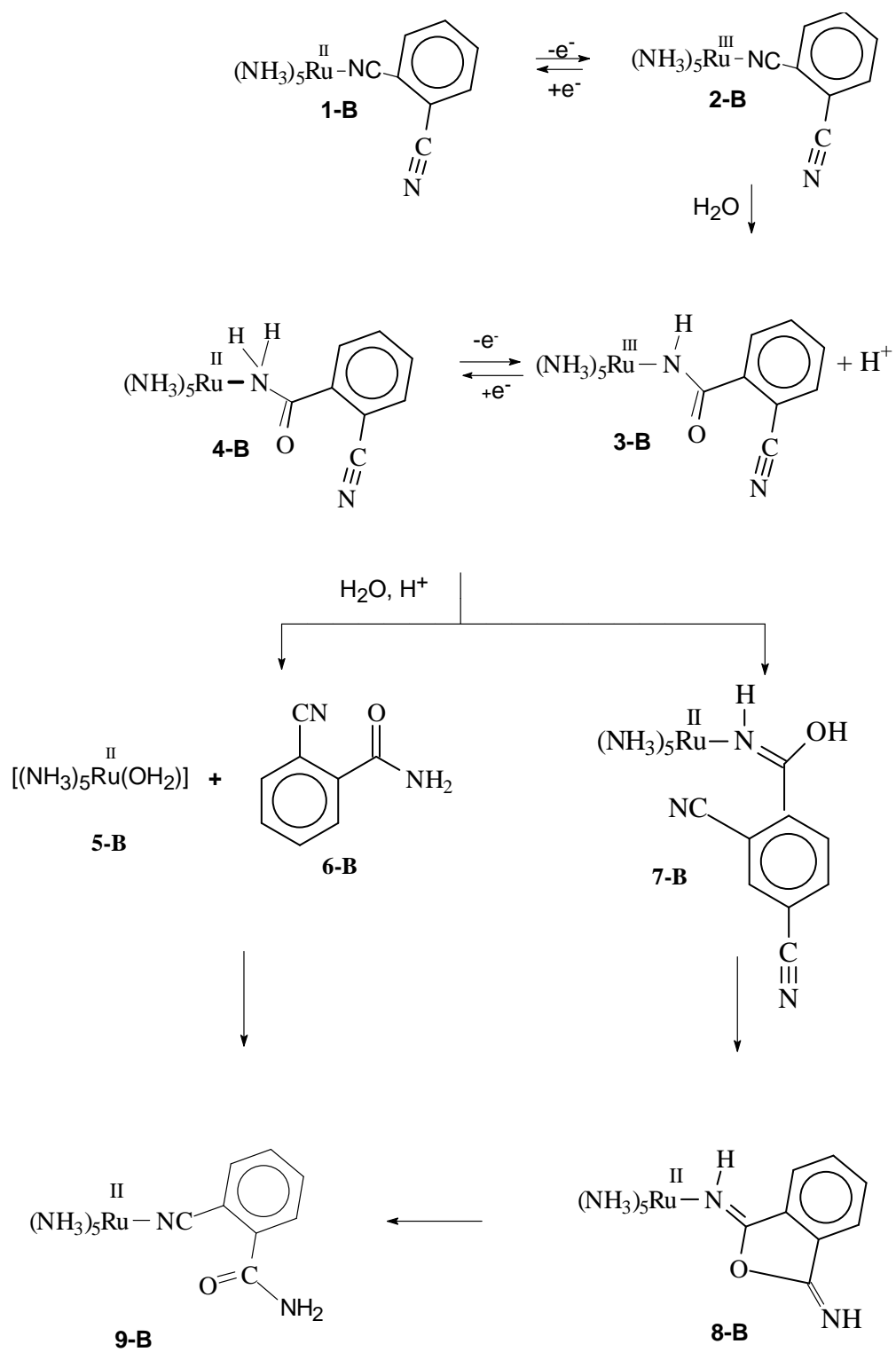


Figura 31 – Voltamogramas cíclicos sucessivos do íon complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})]$ após redução química, em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $1,0 \text{ mol. L}^{-1}$, $1,29 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. **a** - $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, **b** - $v = 500 \text{ mVs}^{-1}$.

Tomando como referencial o complexo com picolinamido esperar-se-ia um comportamento semelhante para o produto da redução do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})]$ (**3-B**). Entretanto os presentes resultados indicam que a redução de **3-B** a **4-B** (esquema 7) é seguida por uma reação de aquação do Ru(II)-amida e uma reação de isomerização, como já sugerido, por um mecanismo diferente do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-4-CN})]$ (**3-A**) quando reduzido (**4-A**). Em analogia ao complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-CNbzam})]$ (Balahura, R. J.; Purcell, W. L. (1979); (1981); Angus, P. M.; Jackson, W. G.(1994); (1996)), propõe-se uma reação de isomerização de ligação envolvendo o “N” do grupo amida e o “N” do grupo nitrila da cianobenzamida.

O mecanismo sugerido para a reação de isomeria de ligação envolvendo o átomo de “N” da amida e “N” da nitrila do grupo cianobenzamida coordenado ao núcleo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$ envolve um grupo vizinho através da participação de um grupo funcional não coordenado, resultando na formação de um intermediário cíclico (Angus, P. M.; Jackson, W. G.(1994); (1996)). Assim a estrutura **8-B** apresentada no (esquema 7) é proposta em função do mecanismo citado para o complexo de Co(III) com 1,2-cianobenzamida e no espectro eletrônico, o qual tem bandas de absorção em 535 nm e 408 nm. Essa proposta é sustentada em função dos estudos efetuados em solução ácida pH= 1,0 que estão relatados a seguir.



Esquema 7 - Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ e derivados carboxamidos(as) em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. pH = 4,65.

A reação de isomerização N-amida e N-nitrila no sistema $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-CNbzam})]$ (Angus, P. M.; Jackson, W. G.(1994); (1996)) mostrou ser catalisada em solução ácida. Em solução ácida o referido complexo de Co(III)-2-cianobenzamida tem o grupo amido protonado $\text{pK}_a = 0,4$ e as condições favorecem a isomerização envolvendo o grupo nitrila não coordenado resultando como produto o complexo $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NCbzam})]$ (Angus, P. M.; Jackson, W. G.(1994); (1996)), com uma constante de $0,3 \text{ s}^{-1}$. Deste modo, efetuou-se também investigações para o processo de eletrodo do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]$ e derivados carboxamidos(as) em solução aquosa $\text{pH} = 1,0$.

O voltamograma cíclico da espécie **3-B** obtida após eletrólise a potencial controlado de I em solução de HCl/KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, registrado na faixa de -600 mV à $+600 \text{ mV}$ com velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} mostra pico catódico em -260 mV (1c) e anódico em -150 mV (2a) e ainda dois pares de picos com $E_{\text{pa}} = +140 \text{ mV}$ (3a) com $E_{\text{pc}} = +64 \text{ mV}$ (3c) e $E_{\text{pa}} = +396 \text{ mV}$ (4a) com E_{pc} correspondente de $+286 \text{ mV}$ (4c). Esses potenciais de picos são observados quando a varredura se inicia em $0,0 \text{ mV}$ e prossegue seja para potencial positivo ou negativo. Porém há uma alteração relativa das intensidades de corrente de picos, mostrando que $4a/4c$ é dependente de $1c$ e $3a/3c$ de $4a/4c$ (figura 32).

Após 30 minutos do término da eletrólise, o perfil da curva I-E foi registrado e esta mostrou o desaparecimento do par de picos $4a/4c$. Em analogia ao mecanismo sugerido para este sistema em $\text{pH} 4,65$, após oxidação de 1-B a 2-B tem-se que este se hidrolisa resultando no complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2- CN})]$ (**3-B**). Em solução de HCl $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ uma porcentagem da espécie 3-B se encontra com o grupo $\text{NHC}(\text{O})$ protonado, visto que apresenta um pK_a de $1,5$, deste modo tem-se um rearranjo intramolecular que propicia uma reação de isomerização, resultando um produto com o centro metálico coordenado ao “N” do grupo nitrila (esquema 8). Assim o par de picos $4a/4c$ é atribuído ao processo redox no sistema $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NC-bz-2-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$ (figura 32). Seguida dessa reação de isomerização tem-se a reação de hidrólise da nitrila do grupo cianobenzamida que resulta como produto o íon complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$ o que justifica a existência do par de picos $3a /3c$. Esta reação de isomerização deve ocorrer em solução de $\text{pH} = 4,65$, porém com velocidade menor.

Para estimar o valor da constante de isomerização N-amida e N-nitrila do 1,2-cianobenzamida coordenado ao centro $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$, foi efetuada eletrólise a potencial em solução aquosa de KCl $\text{pH} = 4,5$, posteriormente essa solução foi acidulada em $\text{pH} = 1,99$ e o

voltamograma cíclico foi registrado em diferentes tempos (figura 33a) . A curva I-E mostra o decréscimo da intensidade de corrente de 1c e aumento da intensidade de corrente de 3a/3c e 4a/4c, este último mostra um decréscimo somente após 25 minutos do término da eletrólise. O experimento foi repetido na faixa de pH mais baixa como exemplo pH = 1,7 e o mesmo perfil de curva foi obtido. Através dos dados de corrente de pico de 1c e usando o tratamento cinético para uma reação de primeira ordem estimou-se uma constante global da reação de $2,28 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$ (pH= 1,99) (figura 32) e $2,2 \pm 0,05 \text{ s}^{-1}$ (pH =1,75) (figura 33b).

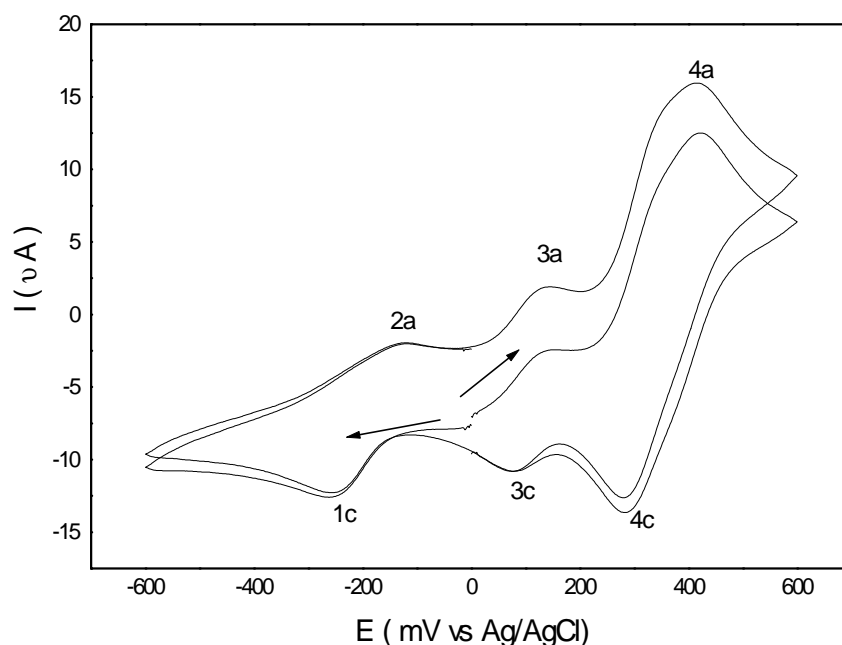


Figura 32- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +500 mV, em solução de HCl/ KCl 0,1 mol. L^{-1} , $1,0 \times 10^{-3}$ mol. L^{-1}
 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

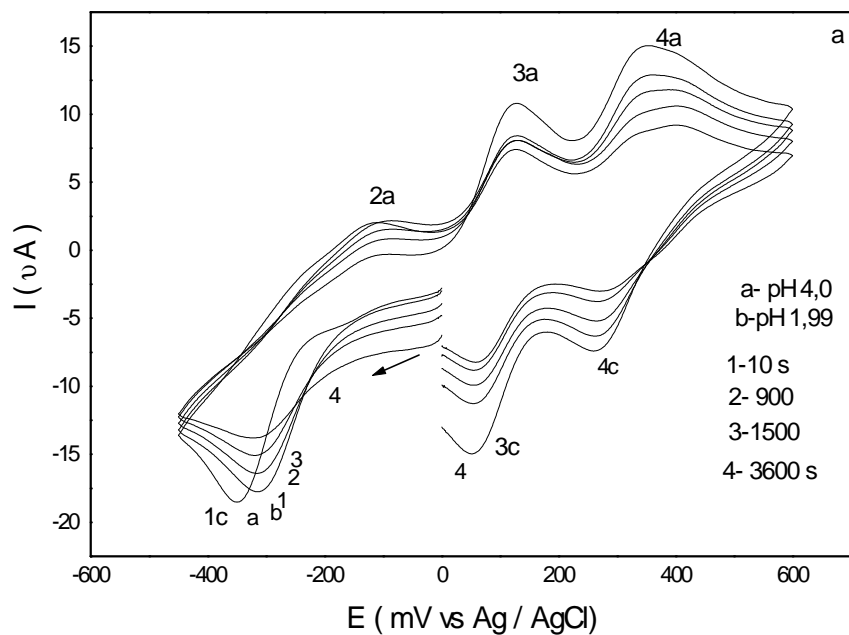


Figura 33a- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +500 mV em solução de KCl 0,1 mol.L⁻¹, pH= 4,0 e pH = 1,99.

T = 25 °C.v=100 mV.s⁻¹

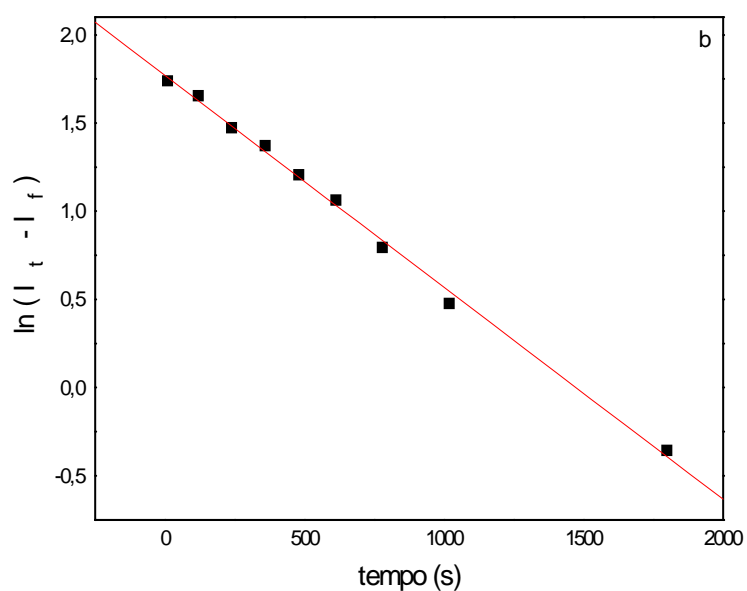


Figura 33b- Variação da Ipc (1c) em função do tempo em solução aquosa pH = 1,75.

Em analogia ao complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{Me})]$ (Fairlie, D. P.; Illan, Y.; Taube, H. (1997)) pode-se considerar que a reação de aquação do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-CN})]$ é muito lenta, pois no complexo com acetamida (Fairlie, D. P.; Illan, Y.; Taube, H. (1997)), somente após 15 dias ocorreu a evidência de formação do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]$ (Fairlie, D. P.; Illan, Y.; Taube, H. (1997)) e como a constante de hidrólise para o complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]$ é de $5,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ em $\text{pH} = 4,65$ e sabendo que esta velocidade em solução mais ácida, como neste caso, $\text{pH} = 2,0$ é inibida, então esses dois processos, não devem interferir para o decréscimo da intensidade de corrente do pico 1c (figura 33a). Com base nas considerações citadas é possível afirmar que a constante de velocidade estimada a partir da alteração da intensidade de 1c se deve à reação de isomerização “N”-amida- “N”- nitrila.

É conhecido que as nitrilas coordenadas ao Ru(III) hidrolisam em uma velocidade com cerca de 10^2 vezes maior do que os complexos análogos de Co(III) (Zanella, A. W.; Ford, P. C. (1975)), assim é coerente propor que após a reação que leva ao isômero de ligação de espécie 3-B, o qual se trata de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NC-bz-2-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$, ocorre uma reação de hidrólise da nitrila e o produto final é o complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-2-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$. Por outro lado no sistema de Co(III) o produto é o isômero coordenado pelo “N” do grupo nitrila da cianobenzamida (Angus, P. M.; Jackson, W. G. (1994); (1996)).

A eletrólise a potencial controlado (E aplicado = +450 mV) da solução contendo 9-B (esquema 8) em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}$, $\text{pH} = 4,65$, provoca o desaparecimento da banda de absorção em 408 nm e aparecimento de bandas de absorção em 516, 371, 275 e 220 nm, sendo essas dependentes do pH. O voltamograma cíclico desta solução na faixa de +300 mV à -400 mV mostra, independente do sentido inicial de varredura, um único par de picos com valor de potencial de pico anódico de +140 mV e potencial de pico catódico de +66 mV vs Ag/AgCl (figura 34) e com razão de corrente de picos $I_{\text{pc}}/I_{\text{pa}}$ igual à unidade. Este par de picos já pode ser notado no voltamograma da solução obtida após eletrólise (E aplicado = +550 mV) de **1-B** em solução aquosa $\text{pH}=1,0$ (figura 32). O valor de potencial para este par de picos é dependente do pH, sendo E_{pc} de -130 mV e E_{pa} de -60 mV em $\text{pH} = 9,0$.

Com base no esquema 7 que representa o processo de eletrodo do complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]$ e derivados carboxamido(a) em $\text{pH} = 4,65$, tem-se que após a oxidação da espécie **9-B** ocorre a hidrólise do grupo nitrila. Esta afirmação bem como a dependência do

par de picos 3a/3c nos voltamogramas cíclicos das soluções contendo as espécies **3-B** e **4-B** e os resultados de eletrólise a potencial controlado em + 500 mV confirmam esta afirmação.

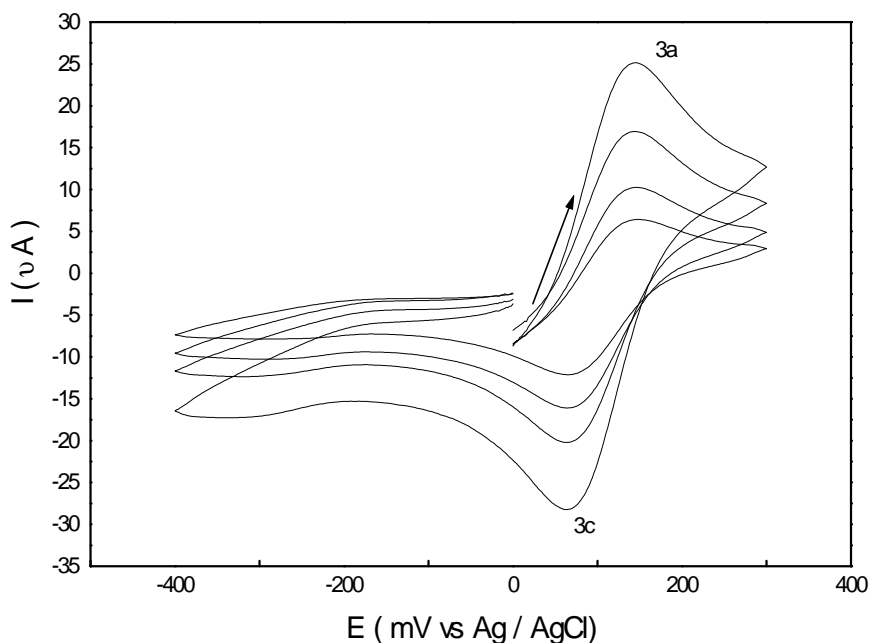


Figura 34- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ após eletrólise a potencial controlado E aplicado = +500 mV em solução de HCl/ KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$. $v = 25, 50, 100$ e 200 mV.s^{-1}

Na redução química do íon $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$ (**11-B**) tem-se uma alteração de cor da solução do amarelo para o violeta. A espécie **9-B** tem absorção em 516 (ombro), 371, 325, 275 e 220 nm, em $\text{pH} = 1,0$, sendo que a banda de 325nm se apresenta com intensidade de absorvância maior do que a banda de 371 nm. Em solução com pH acima de 6,0 essa situação é invertida. A espécie 11-B, após redução resulta 12-B, a qual apresenta banda de absorção em 533 nm ($\log \epsilon = 3,99$), 285 nm (essa banda desaparece após duas horas de redução) e 225 nm ($\log \epsilon = 4,27$) (figura 35) em $\text{pH} = 1,0$ e em $\text{pH} = 9,0$, permanecendo a banda de 533nm ($\log \epsilon = 4,02$) e tem-se outra banda em 324nm.

O voltamograma cíclico desta espécie de Ru(II) (**12-B**), apresenta o mesmo perfil do voltamograma de **11-B** (figura 36), ratificando que o sistema é reversível e sem reação química acoplada. Ora, este comportamento surpreendentemente, é diferente dos complexos de Ru(III)-carboxamidos já relatados (Diamond, S. E.; Taube, H. (1974); Diamond, S. E.; Grant, B.; Tom, G. M.; Taube, H. (1974); Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A. V. (1993); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1997); Chou, M. H.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N.; Yeh, A ; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992)) cuja redução química é seguida de reações de aquação, dissociação e, ou isomerização.

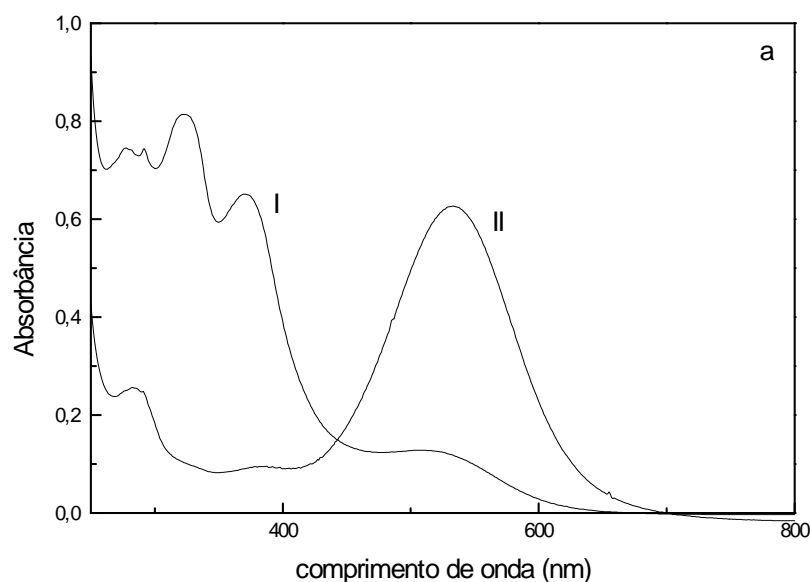


Figura 35 - Espectro de absorção do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$ (**3-A**) e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]$ (**4-A**). $[\text{Ru}] = 8,28 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ (caminho ótico da cela = 0,5 cm).

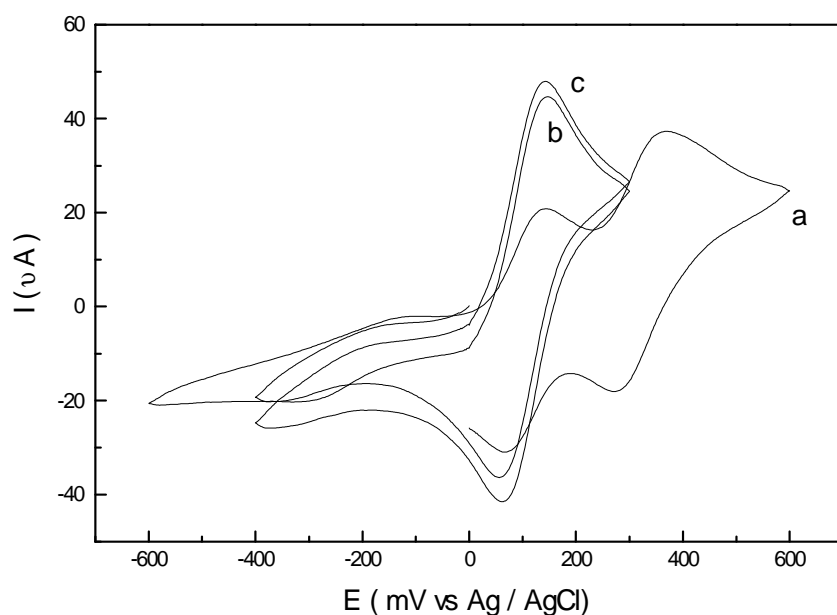


Figura 36- Voltamogramas cíclicos do íon complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ 1×10^{-3} mol. L^{-1} **a** - imediatamente após eletrólise com E aplicado = +500 mV **b**- após duas horas do término da eletrólise (produto **11-B**). **c**- após “a” e redução química. Eletrólito de suporte: solução de HCl/KCl 0,1 mol. L^{-1} , $T = 25$ °C. $v = 100$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

A fim de confirmar que o complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$ reduzido (**12-B**), apresenta uma maior estabilidade cinética do que os complexos análogos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{R})]$ ($\text{R} = 1\text{-metil-4-piridinio}$, $1\text{-decil-4-piridinio}$, $1\text{-dodecil-4-piridinio}$, $1\text{-benzil-4-piridinio}$ (Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A. V. (1993)), fenil, etilcianoformato, metil (Diamond, S. E.; Taube, H. (1974); Diamond, S. E.; Grant, B.; Tom, G. M.; Taube, H. (1974), 4 ou 3-py (Chou, M. H.; Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N.; Yeh, A ; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1997)), 2-py (Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr. G.; Tfouni, E. (1994)) foi efetuada redução química do referido composto e acompanhou-se a sua alteração espectroscópica na região do UV - Visível. Neste experimento foi verificado o decréscimo da banda de absorção posicionada em 535 nm e aumento da intensidade da banda de absorção em 370 nm com isobéstico bem definido em

422 nm (figura 37). O tempo de meia vida para essa espécie foi estimado com sendo 50 minutos. Neste ponto, cabe ressaltar que essa alteração deve estar relacionada com a difusão de oxigênio na solução, acarretando assim a oxidação do centro metálico, originando novamente o íon complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$, visto que quando a solução é mantida em atmosfera de argônio não há alteração espectroscópica. A reversibilidade é confirmada ao analisar o comportamento do composto após uma nova redução química, cujo resultado é idêntico ao obtido da primeira redução, aliás este comportamento de reversibilidade também foi confirmada através de voltametria cíclica.

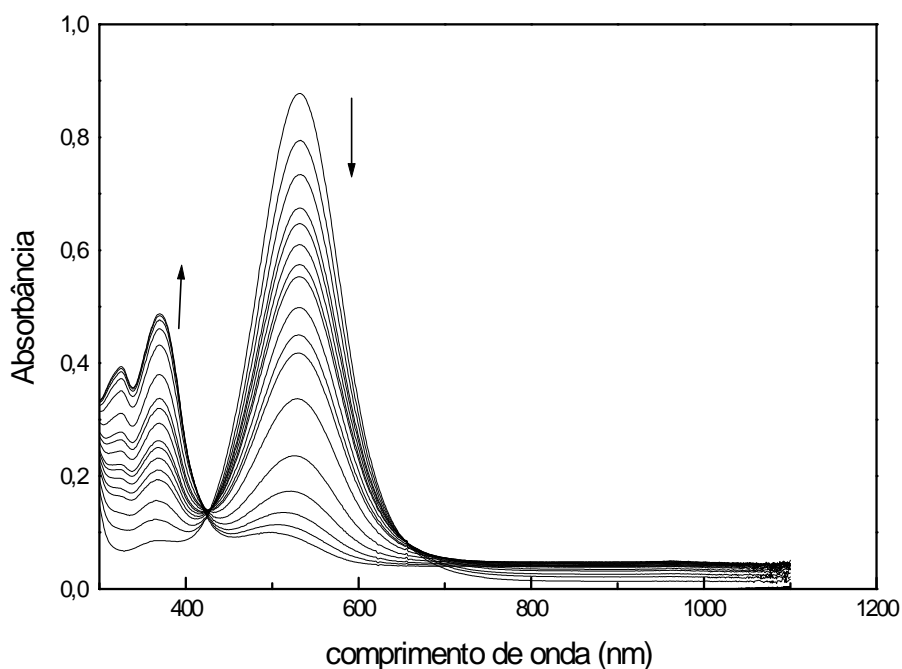


Figura 37- Espectros de absorção do complexo $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$, (**12-B**) com $[\text{Ru}] = 9,1 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

A estabilidade termodinâmica deste complexo de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$, também é maior do que os complexos de Ru(II)-amida citados, quando coordenados ao “N” do grupo amida. Essa confirmação é baseada nos resultados obtidos através da redução química na presença de outros ligantes (usando um excesso de 80 vezes em relação ao rutênio) que têm afinidade pelo Ru(II), entre esses, bipyridina(bpy), piridina (py), isonicotinamida(isn), 2-acetilpiridina(2-acpy) e 1,2-dcb.

Na figura 38 tem-se os espectros eletrônicos das soluções de $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$ reduzidos (**12-B**) na presença de ligantes aromáticos nitrogenados. Nos experimentos onde a redução foi efetuada e adicionou-se bpy à solução, nenhuma alteração espectral foi observada, este fato sustenta que o produto da redução de **11-B** apresenta o centro $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5]$. Na presença de py, ocorreu o aparecimento de uma banda de absorção em 407 nm, designada como TCML em $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]$ e a banda em 533 nm atribuída à TCML Ru(II)-dambz. Verificou-se que com o ligante isn, uma banda de absorção em 510 nm, a qual deve ter uma contribuição da transferência de carga do Ru(II)-L (L = isn e dambz) em $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})]$ e $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{-bz-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$. Quando a redução foi efetuada na presença de 2-acpy o espectro eletrônico ilustrou uma banda de absorção em 388 nm e uma banda larga em 550-630 nm, este resultado está de acordo com a formação da espécie *cis*- $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(2\text{-acpy})]$ (Alvares, V. E.; Allen, R. J.; Matsubara, T.; Ford, P. C.(1974); Paula, A. S. A. T.; Mann, B.; Tfouni, E. (1999)). A redução química com a adição de 1,2-dicianobenzeno ao meio resulta no espectro eletrônico um ombro em 535 nm o qual se refere a TCML em Ru(II)-1,2-dambz e banda de absorção em 430 nm atribuída à TCML do Ru(II)-1,2-dcb. Este conjunto de resultado é explicado com base na estabilidade termodinâmica dos complexos envolvidos. Na tabela 13 encontram-se os valores de E_f dos compostos de Ru(II) em discussão os quais estão relacionados com a constante de formação dos complexos.

A proposta de que a redução química do composto $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$, resulta no complexo, $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{-bz-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$, é reforçada ao se comparar o comportamento do produto obtido da reação entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ e 1,2-dambz. Essas espécies apresentam comportamento espectroscópico e voltamétrico diferentes.

A figura 39 apresenta o voltamograma cíclico do produto da reação bimolecular entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ e 1,2-dambz, em solução de $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, registrado a 100 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, este apresenta um pico catódico em -388 mV atribuído ao processo redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ -1,2-dambz com pico anódico correspondente em -310 mV e outro pico anódico em -180 mV com

correspondente catódico em -206 mV, este último só aparece na primeira varredura. O espectro eletrônico na região do visível, após redução química do Ru(III) e presença de ligante bidentado como bipyridina indica a formação do complexo de $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{bpy})]$ ($\lambda = 522(\log \epsilon = 3,24)$ (Brown, G. M.; Sutin, N. (1979)) $524(\log \epsilon = 3,55)^a$; 366 nm ($\log \epsilon = 3,76$) (Brown, G. M.; Sutin, N. (1979)), 370 ($\log \epsilon = 3,80^a$ (figura 36), que é um parâmetro que leva a propor a existência, originalmente, de $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4(1,2\text{-dambz})]$. Este resultado sustenta a proposta da existência do grupo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]$ em **12-B**.

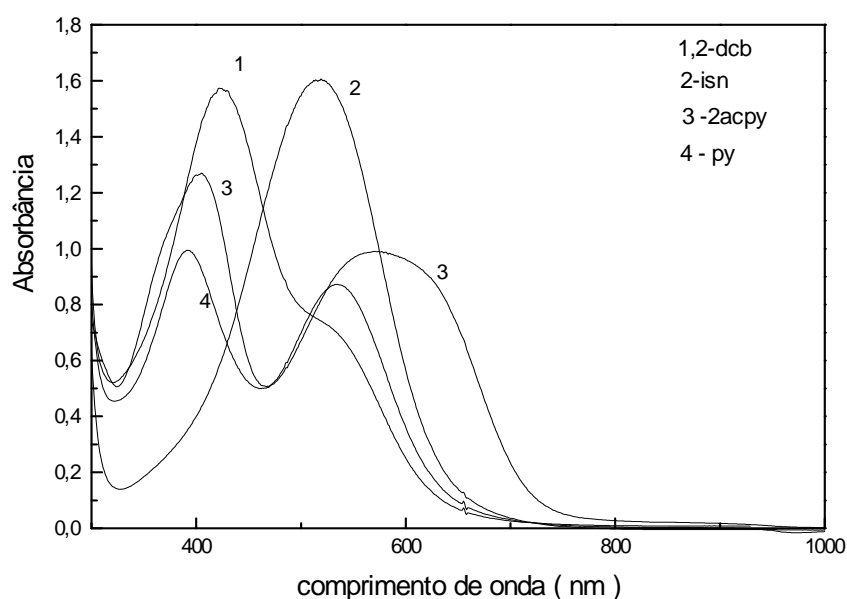


Figura 38- Espectro eletrônico do íon $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-NH}_2\text{C}(\text{O}))]$ após redução e na presença de ligantes aromáticos nitrogenados.

^a Neste trabalho.

Tabela 13- Dados Eletroquímicos de alguns sistemas Ru(III)/Ru(II)^a

Par Redox	E _f V vs EPH	Ref
[Ru(NH ₃) ₅ (py)] ^{3+/2+}	0,305 ^a	e
[Ru(NH ₃) ₅ (isn)] ^{3+/2+}	0,375 ^b	e
[Ru(NH ₃) ₄ (2-acpy) ₂] ^{3+/2+}	0,58 ^a	f
[Ru(NH ₃) ₅ (1,2 dcb)] ^{3+/2+}	0,62 ^c	g
[Ru(NH ₃) ₄ (bpy)] ^{3+/2+}	0,51 ^d	h
[Ru(NH ₃) ₅ (1,2-dambz)] ^{3+/2+}	0,297 ^c	g

^aSolução aquosa 0,1 mol. L⁻¹ de CF₃COOH/ 0,1 mol. L⁻¹ CF₃COO⁻Na⁺ ^bSolução aquosa de p-ácido toluenosulfônico. 0,1 mol. L⁻¹ / p-toluenesulfonato de potássio 0,1 M ^csolução aquosa de 0,1 M CH₃COOH (0,1 mol. L⁻¹) / CH₃CO₂⁻Na⁺ (0,1 mol. L⁻¹) pH 4,65. ^dSolução aquosa de CF₃SO₃H (0,1 mol. L⁻¹). ^eMatsubara, T.; Ford, P. C.(1976). ^fPaula, S. A. A.T.; Mann, B. E; Tfouni, E. (1999). ^gNeste trabalho. ^hBrown, G. M.; Sutin, N. (1979).

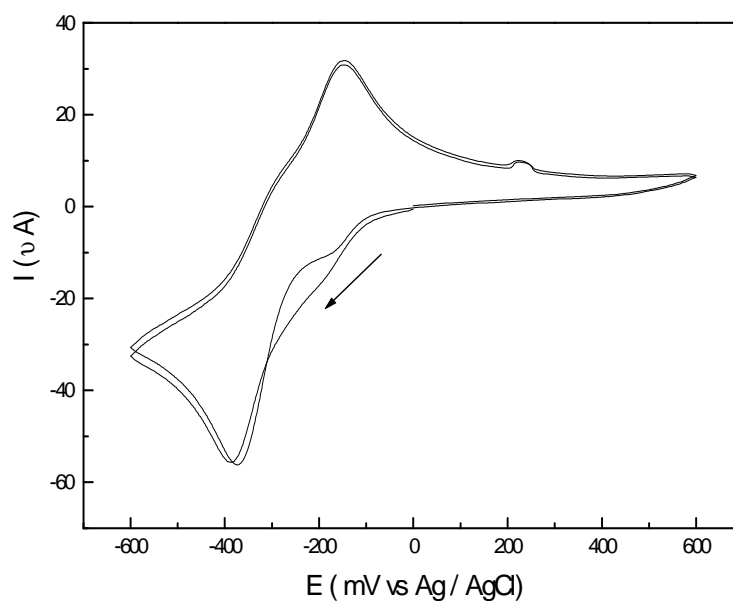


Figura 39- Voltamograma cíclico do produto da reação entre [Ru(NH₃)₅(OH₂)]³⁺ e 1,2-dambz, em CH₃COOH/CH₃COO⁻ 0,1 mol. L⁻¹. pH = 4,65. v = 100 mV. s⁻¹.

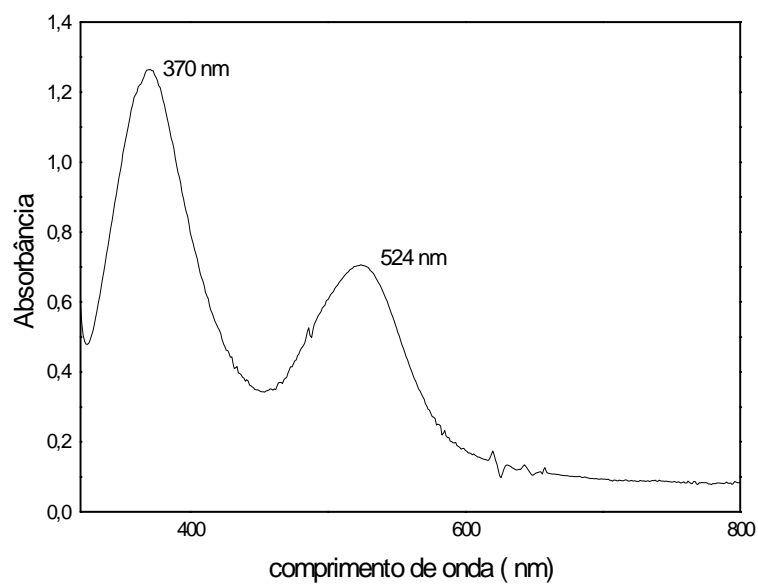
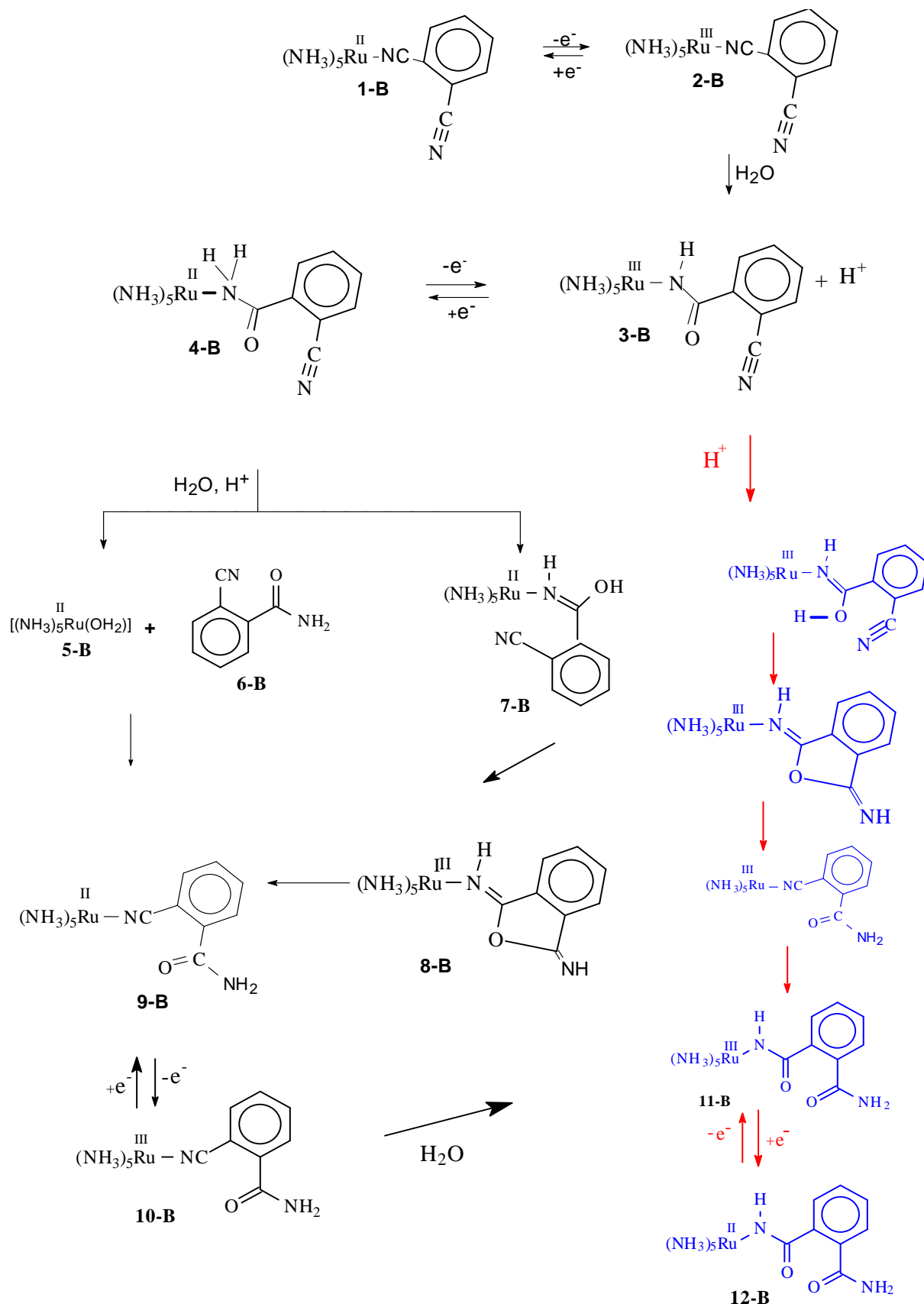


Figura 40- Espectro eletrônico produto da reação entre $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ e 1,2-dambz, após redução química na presença de excesso de bipyridina.

Deste modo com base em todas as argumentações efetuadas é possível propor o mecanismo apresentado no (esquema 8) para o processo de eletrodo do complexo $[\text{Ru}^{\text{II/III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]$ e derivados carboxamidos/(as) em solução de HCl pH =1,0.



Esquema 8 - Processo de eletrodo para o complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$ e derivados carboxamidos (as) em solução de HCl/KCl, pH = 1,0.

III.6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alvares, V. E. ; Allen, R. J.; Matsubara, T.F. P.C. "Synthesis and Properties of Some Tetraammineruthenium(II) Complexes of Bidentate Ligands, $cis-[Ru(NH_3)_4(X-Y)]^{2+}$ ". *J.Am.Chem.Soc.*, **1974**, 96(25), 7698-7692.

Alves, J. F. F.; Plepis, A. M. G.; Davango, C. U.; Franco, D. W. "Synthesis, Characterization and Reactivity of the Propionitrile Complexes of Ruthenium(II) and Ruthenium(III)". *Polyhedron.*, **1993**, 12, 2215-2219.

Angus, P. M.; Jackson, W. G. "Definitive Evidence Concerning the mechanism of the N to N Rearrangement of Pentaamine (nitrile–amideN)cobalt(III) Complex". *Inorg. Chem.* **1994**, 33(7), 1569-1571.

Angus, P. M.; Jackson, W. G. "Occurrence of Neighboring Group Participation Reactions in Amide-N and Amidine Complexes Derived from Peentaammine(dinitrile)cobalt(III) Ions". *Inorg.Chem.*, **1996**, 35(25), 7196-7204.

Balahura, R. J.; Purcell, W. L. "Novel Reactions of 1,2-Disubstituted Benzenes Coordinated to Cobalt(III): Neighboring-group participation". *Inorg.Chem.*, **1979**, 18(4) 937 941.

Balahura, R. J.; Purcell, W. L. "Neighboring-Group Participation in Hydrolysis of Coordinated Nitriles". *Inorg.Chem.*, **1981**, 20(12), 4159-4163.

Brown, G. M.; Sutin, N. "A Comparison of the Rates of Electron Exchange Reactions of Ammine Complexes of Ruthenium(II) and Ru(III) with The Predictions of Adiabatic Outer Sphere Electron Transfer Models" *J.Am.Chem.Soc.*, **1979**, 101, 883-892.

Caetano, W.; Alves, J. J. F.; Lima Neto, B. S.; Franco, D. W "The Competition for Ruthenium(II) between Phosphorus(II) and Nitrogen(III) Binding Sites in 2-Cyanoethyldiphenylphosphine". *Polyhedron.*, **1995**, 14, 1295.

Chou, M. H.; Creutz, C.; Sutin, N. "Donor-Acceptor Electronic Coupling as a Function of Bridging Group: Mixed-valence diruthenium(II,III) complexes bridged by isonicotinato and isonicotinamido ligands". *Inorg. Chem.* **1992**, *31*(12), 2318-2327.

Chou, M. H.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N.; Yeh, A.; Chang, R. C.; Lin, C. T. "Facile Amido to Pyridyl Isomerization: Pentaammineruthenium(II) walks the nicotinamide and isonicotinamide rings". *Inorg.Chem.* **1992**, *31*(26), 5347-5348.

Chou, M. H.; Szalda, D. J.; Creutz, C.; Sutin, N. "Reactivity and Coordination Chemistry of Aromatic Carboxamide $RC(O)NH_2$ and Carboxylate Ligands: Properties of pentaammineruthenium(II) and (III) complexes". *Inorg Chem.*, **1994**. *33*(8), 1674-1684.

Clarke, R. E. and Ford, P. C. "Cyanopyridine Complexes of Pentaammineruthenium(II)". *Inorg.Chem.*, **1970**, *9*(3), 495-499.

Clarke, R. E.; Ford, P. C. "Benzonitrile and Acetonitrile Complexes of Ruthenium Ammine". *Inorg. Chem.*, **1970**, *9*(2), 227-235.

Coleman, G. N.; Gesler, J. W.; Shirley, F. A.; Kuempel, J. R. "Rates of Acid Hydrolysis and Stabilities of Ruthenium(II) Pentaammine Chloride and Bromide Complex Ions". *Inorg.Chem.*, **1973**, *12*(5), 1036-1038.

Diamond, S. E.; Taube, H. "Nucleophilic Attack on Cyanofornate Induced by Coordination to Ruthenium Ammine". *J. Chem.Soc., Chem. Commun.*, **1974**, *15*, 622- 623.

Diamond, S. E.; Grant, B.; Tom, G. M.; Taube, H. "The Mild Selective Conversion of Nitriles to Amides". *Tetrahedron Lett.*, **1974**, *46*, 4025-4028.

Fairlie, D. P.; Ilan, Y.; Taube, H. "Oxygen versus Nitrogen Bonding of Carboxamides to Pentaammineruthenium(II/III)". *Inorg.Chem.* **1997**, *36*, 1029-1037.

Fairlie, D. P.; Taube, H. "Linkage Isomerization of (Urea)pentaammineruthenium(III) and Inter-vs-Intramolecular Substitution on Ruthenium(III) ". *Inorg.Chem.* **1985**, *24*(20), 3199-3206.

Ford, P. C. "Properties and Reactions of Ruthenium(II) Amine Complexes". *Coord. Chem.Rev.* **1970**, 5,75-99.

Ford, P. C.; Rudd, DeF. P.; Gaunder, R.; Taube, H. "Synthesis and Properties of Pentaamminepyridineruthenium(II) and Related Pentaammineruthenium Complexes of Aromatic Nitrogen Heterocycles". *J. Am.Chem. Soc.*, **1968**, 90(28), p 1187-1194.

Hung, H. Y.; Chen, W. J.; Yang, C. C.; Yeh, A. "4- and 3-Cyanopyridine –Bridged Binuclear Complexes of Pentacyanoferrate and Pentaammineruthenium". *Inorg. Chem.*, **1991**, 30(8), 1862-1868.

Lim, H. S.; Barclay, D. J.; Anson, F. C. "Formal Potentials and Cyclic Voltammetry of Some Ruthenium-Amine Complexes". *Inorg. Chem.*, **1972**, 17(7), 1460-1466.

Matsubara, T.; Ford, P.C. "Some Applications of Cyclic Voltammetry to the Reactions and Properties of Ruthenium Ammine Complexes. Reduction potentials and rate studies". *Inorg.Chem*, **1976**, 15(5), 1107-1110.

Naal, Z. ; Tfouni E.; Benedetti, A. V. "Electrochemical Behaviour of (N-R-4-Cyano pyridinium) pentammineruthenium(II) Derivatives in Acidic Medium. Hydrolysis of coordinated nitriles. *Polyhedron*, **1993**.13(1), 133-142.

Nakamoto, K. "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*". 4ª edição. Wiley Interscience, EUA. **1986**. p 280-282.

Nicholson, R. S.; Shain, I. "Theory of Stationary Electrode Polarograph. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems". *Anal.Chem*, **1964**, 36(4), 706-723.

Oliveira, E. C. "Alguns Aspectos da Hidrólise de Nitrilas, Reações de Aquação, e Isomeria de Ligação em Nitrilas e Amidas Coordenadas a Aminas de Rutênio". Msc. Dissertação. USP-Ribeirão Preto. **1998**.

Paula, A. S. A .T.; Mann, B. E.; Tfouni, E. "Properties and One Step Synthesis of tetraammine(2-acetylpyridine)ruthenium(II), $cis-[Ru(2-acpy)(NH_3)_4]^{2+}$ and

tetraammine(2benzopyridine)ruthenium(II) *cis*-[Ru(2-bzpy)(NH₃)₄]²⁺. Redox potentials, UV-vis and NMR spectra". *Polyhedron*. **1999**, *18*(15), 2017-2026.

Rocha, Z. N.; Chiericato, Jr., G.; Tfouni, E. "Reduction of Amido Bonded (2picolinamido)pentaammineruthenium(III) Is Followed by Formation of *cis*-(2picolinamide)tetraammineruthenium(II)". *Inorg Chem.*, **1994**. 33(21), 4419-4620.

Rocha, Z. N.; Chiericato, Jr., G.; Tfouni, E. "Hydrolysis of Coordinated Nitriles and Linkage Reactions in Ruthenium Ammine Complexes with Nitriles and Amide. Electron Transfer Reactions. Inorganic, organometallic and biological applications". ACS. *Adv. Chem. Ser.*, **1997**, 253, capítulo (18), p. 297-313

Rocha, Z. N.; Tfouni, E. "Synthesis and Properties of [Ru(NH₃)₅(N-R-Cyanopyridinium)] Complexes". *Polyhedron*. **1992**, *11*(18), 2375-2381.

Seddon, E. A.; Seddon, K. R. "The Chemistry of Ruthenium". Elsevier Science Publishers V., Amsterdam, **1984**. p 368-369.

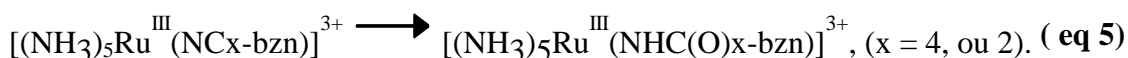
Yeh, A; Haim, A; Tanner, M.; Ludi, A . "Synthesis and Properties of Binuclear Complexes (CN)₅Fe-N-Ru(NH₃)₅ and (CN)₅FeN-N-Ru(NH₃)₅ " *Inorg.Chim.Acta*, **1979**, *33*, 51.

Zanella, A.W.; Ford, P. C. "Base Hydrolysis of Coordinated Organonitriles Reaction of Ruthenium(III) and Rhodium(III) Complexes". *Inorg.Chem.*,**1975**, *14*(1), 42-47.

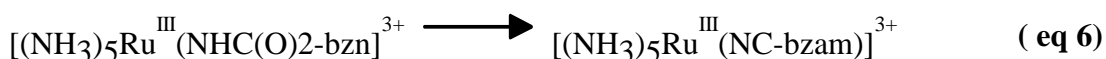
Zwickel, A. M.; Creutz, C. "Charge-Transfer Spectra of Ruthenium(II) Complexes". *Inorg.Chem.*, **1971**, *10*(11), 2395-2399.

IV – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os dicianobenzenos coordenados ao pentaaminrutênio(II) apresentam uma reação química após o processo de oxidação do rutênio(II) a rutênio(III). Essa reação, em meio aquoso, é de hidrólise formando um amido(a) complexo, cuja coordenação ao rutênio(III) dá-se via nitrogênio do grupo NHC(O)-R.



Para o complexo com o substituinte na posição 2, o produto desta reação de hidrólise, apresenta ainda uma reação de isomerização, envolvendo “N”- amida e “N”- nitrila.



A velocidade de hidrólise para os dois compostos com dicianobenzeno, bem como a velocidade da reação de isomerização do complexo com 1,2–cianobenzamida são dependentes do pH. O produto da hidrólise pode estar na forma protonada ou desprotonada, dependendo do pH do meio.

O comportamento eletroquímico avaliado através de voltametria cíclica para os complexos com 1,4-dcb e 1,2-dcb, indicou que o processo de eletrodo é reversível. As constantes de velocidade de hidrólise estimadas através da oxidação química do Ru(II) a Ru(III) apresentam valores de $2,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para a espécie $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-dcb})]^{3+}$ e $5,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{3+}$ as medidas foram efetuadas à 25 °C.

A constante de velocidade de hidrólise para o complexos Ru(III)-benzonitrila (Zanella, A.W.; Ford, P. C (1975)), $2,01 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ em pH = 5,0 e $3,39 \times 10^{-5}$ em pH = 2,3, é menor do que a dos complexos de Ru(III) com 1,4-dcb e 1,2-dcb. Este fato ilustra

que o grupo "CN" adicionado ao anel torna o carbono da nitrila coordenado ao centro metálico mais adequado para ataque nucleofílico.

O complexo onde 1,4-CNbzam se encontra coordenado ao $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]$, do mesmo modo que ocorre para as espécies $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{R})]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ (Chou, M. H.; Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin. N.; Yeh, A. ; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992)), 4- $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ (Chou, M. H.; Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin. N.; Yeh, A. ; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr., G.; Tfouni, E. (1997)), ou 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (Chou, M. H.; Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin. N.; Yeh, A. ; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992), Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A.V. (1993)), após redução química do centro metálico, sofre uma reação de aquação com a formação $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ e uma reação de isomerização levando à espécie $\text{NH}_2\text{C}(\text{O})\text{bz-4-CN-Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5$, logo $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-NCbzam})]^{2+}$. A formação deste complexo, no qual o Ru(II) encontra-se coordenado ao NC do ligante 1,4-cianobenzamida, em analogia às espécies $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{x-py})]^{2+}$ ($\text{x} = 4$ ou 3) (Chou, M. H.; Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin. N.; Yeh, A. ; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr., G.; Tfouni, E. (1997)) passa por um intermediário, onde o ligante, se encontra coordenado através de ligações η^2 ao Ru(II).

Considerando que o valor da constante global de velocidade do processo de eletrodo para o íon complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz-4-CN})]^{2+}$ seja igual a constante do sistema $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{-bz})]^{2+}$ que é de 34 s^{-1} (Chou, M. H.; Brunshwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin. N.; Yeh, A. ; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992)) e as porcentagens de formação do aqua-complexo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ (45%) e do complexo de Ru(II), $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-NCbzam})]^{2+}$, (55%,) estima-se uma constante de $18,7 \text{ s}^{-1}$ para a reação de isomerização e um valor de $5,3 \text{ s}^{-1}$ para a reação de aquação.

Fato semelhante deve à primeira vista ocorrer após a redução química do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{bz-2-CN})]^{2+}$. Em solução aquosa, $\text{pH} = 4,65$, após a redução do centro metálico tem-se uma reação de aquação e isomerização, formando as espécies $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ e $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NCbzam})]^{2+}$.

O comportamento deste complexo, com o centro metálico ainda com o estado de oxidação III, mostrou ser dependente do pH do meio. Em soluções mais ácidas pode-se propor uma reação de isomerização também envolvendo “N”- amida e “N”-nitrila, com uma constante de velocidade estimada de $2,28 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$ (pH = 1,99).

Em analogia ao sistema $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-cianobenzamida})]^{2+}$ (Balahura, R. J.; Purcell, W. L. (1979); Angus, P. M.; Jackson, W. G. (1994)), a formação do isômero onde o Ru(II) ou Ru(III) encontra-se coordenado através do “N”- nitrila, $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NCbzam})]^{2+}$ ou $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NCbzam})]^{3+}$, passa por um intermediário cíclico, onde se tem a participação do grupo NC, originalmente, não coordenado.

A reação de hidrólise do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-NCbzam})]^{2+}$ resulta no íon complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dambz})]^{2+}$, o qual de modo peculiar, após redução do centro metálico, é estável e inerte se comparado aos complexos análogos $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{NHC}(\text{O})\text{R})]$ (R = 1-metil-4-piridínio, 1-decil-4-piridínio, 1-dodecil-4-piridínio ou 1-benzil-4-piridínio (Naal, Z.; Tfouni, E.; Benedetti, A.V. (1993), fenil, etilcianoformato, metil (Diamond, S. E.; Taube, H. (1974); Diamond, S. E.; Grant, B.; Tom, G. M.; Taube, H. (1974)) , 4 ou 3-py (Chou, M. H.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N.; Yeh, A. ; Chang, R. C.; Lin, C. T. (1992); Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr., G.; Tfouni, E. (1997)) e 2-py (Rocha, Z. N.; Chiericatto, Jr., G.; Tfouni, E. (1994)).

IV-1- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Angus, P. M.; Jackson, W. G. "Definitive Evidence Concerning the mechanism of the N to N Rearrangement of Pentaamine (nitrile–amide N)cobalt(III) Complex". *Inorg. Chem.* **1994**, 33(7), 1569-1571.

Balahura, R. J.; Purcell, W. L. "Novel Reactions of 1,2-Disubstituted Benzenes Coordinated to Cobalt(III): Neighboring-group participation". *Inorg. Chem.* **1979**, 18(4) 937-941.

Chou, M. H.; Brunshwing, B. S.; Creutz, C.; Sutin, N.; Yeh, A.; Chang, R. C.; Lin, C.T. "Facile Amido to Pyridyl Isomerization: Pentaammineruthenium(II) Walks the Nicotinamide and Isonicotinamide Rings". *Inorg.Chem.* **1992**, 31(26), 5347-5348

Diamond, S. E.; Taube, H. "Nucleophilic Attack on Cyanofornate Induced by Coordination to Ruthenium Ammine". *J. Chem.Soc., Chem.Commun.* **1974**, 15, 622-623.

Diamond, S. E.; Grant, B.; Tom, G. M.; Taube, H. "The Mild Selective Conversion of Nitriles to Amides". *Tetrahedro Letters.***1974**, 46, 4025-4028

Naal, Z. ; Tfouni E.; Benedetti, A. V. "Electrochemical Behaviour of (N-R-4-Cyanopyridinium)pentammineruthenium(II) Derivatives in Acidic Medium. Hydrolysis of coordinated nitriles". *Polyhedron* **1993**,.13(1), 133-142

Rocha, Z. N. Chiericato, Jr., G., Tfouni, E. "Reduction of Amido Bonded (2-picolinamido)pentaammineruthenium(III) Is Followed by Followed *cis*-(2-picolinamide)tetraammineruthenium(II)". *Inorg.Chem.*, **1994**. 33(21), 4419-4620.

Rocha, Z. N.; Chiericato, Jr.,G.; "Tfouni, E. Hydrolysis of Coordinated Nitriles and Linkage Reactions in Ruthenium Ammine Complexes with Nitriles and Amide.

Electron Transfer Reactions. Inorganic, organometallic and biological applications". ACS. *Adv. Chem. Ser.* **1997**, 253, capítulo (18),p 297-313.

Zanella, A.W.; Ford, P. C. "Base Hydrolysis of Coordinated Organonitriles Reaction of Ruthenium(III) and Rhodium(III) Complexes". *Inorg.Chem.***1975**, 14(1), 42-47.

V – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudo cinético do processo de eletrodo do sistema $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,4\text{-CNbzam})]$.
2. Análise da estrutura cristalina dos complexos $[\text{Ru}(\text{III})-(1,2\text{-diamidobenzeno})]$ obtidos através da oxidação química do composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(1,2\text{-dcb})]^{2+}$.
3. Análise da estrutura cristalina dos complexos $[\text{Ru}(\text{III})-(1,2\text{-diamidobenzeno})]$, obtidos através da reação química entre composto $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{2+}$ e diamidabenzeno.
4. Comparar a estrutura cristalina dos produtos citados em 2 e 3.