



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese, Caracterização e Reatividade
Química de Complexos de Cloro e Nitrosil de
trans-Tetrakispiridina de Rutênio”**

Ivy Calandreli

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade
de São Paulo, como parte das exigências para a
obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

RIBEIRÃO PRETO -SP
2009



Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

**“Síntese, Caracterização e Reatividade
Química de Complexos de Cloro e Nitrosil de
trans-Tetrakispiridina de Rutênio”**

Ivy Calandreli

Prof. Dr. Elia Tfouni

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para a obtenção do título de Doutor em
Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO -SP
2009

*Ao DEUS da minha vida,
“Como são insondáveis seus juízos e impenetráveis
seus caminhos.”*

(Rm 11,33)

Contigo nada é impossível!

Obrigada por Tudo!

Aos meus pais, Clair e Nilcéia, que sempre me apoiaram e incentivaram em todos os momentos da minha vida. Pela dedicação e amor sempre presente.

Esta conquista também é de vocês!

“O verdadeiro amor nunca se desgasta. Quanto mais se dá mais se tem.”

Antonie de Saint-Exupéry

*Ao meu querido Fernando,
por todo incentivo, paciência, carinho e apoio nestes
últimos meses! Obrigada por ser tão positivo!!!*

*“O valor das coisas não está no tempo que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem. Por isso
existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e
pessoas incomparáveis.”*

Fernando Pessoa

Ao Prof. Dr. Elia Tfouni, minha infinita gratidão pela orientação de altíssima qualidade, tão importante para minha formação e pela compreensão nos momentos mais necessários.

“Ser professor é um privilégio. Ser professor é semear em terreno sempre fértil e se encantar com a colheita. Ser professor é ser condutor de almas e de sonhos, é lapidar diamantes”

Gabriel Chalita

Agradecimentos...

A toda minha família principalmente meus irmãos Flávia e Vitor; meus tios João, Alzira, Leda, Valdivino e Rosângela; aos meus primos Carla, Eduardo, Camilo, João, Lúcia, Agostinho, Rodrigo e Gabi, que de perto e/ou de longe nunca me faltaram com amizade e apoio. Em especial, a Maria Carolina, pela grande alegria que nos trouxe neste último ano.

“Na busca pela felicidade, procuramos algum tipo de solidez, tomamos refúgio na família...”

Lama Padma Samten

Às minhas amigas e irmãs de alma, Carol, Fá Pamplona, Fá Costa Cruz e Flávia “Minha eterna vizinha” que foi para o México e me deixou órfã de irmã (muita saudade), muito obrigada pelo carinho e a amizade sincera de tantos anos.

“Amigo é aquele que sabe tudo a seu respeito, e, mesmo assim, ainda gosta de você.”

Kim Hubbard

Aos meus mais que queridos amigos: Allan, Beth, César, Chucky, Conceição, Danila, Daniela, Fernanda, Fernando Costa, Helén, Jarbas, Mariana, Mari, Magrão, o doido do Mário que está na Austrália, Mirian, Q., Rubão, Solange, Pe. Chicão, Pe. Marcos, Tia Ana, Will pela convivência agradável, pelas risadas, momentos de descontração, palavras amigas e amizade sincera.

“Quando os homens descobrirem o valor da amizade, a vida se tornará melhor, porque vale a pena sentir a felicidade de contar incondicionalmente com alguém”

Maria Helena Matarazzo

Agradecimentos Especiais...

À Prof^a. Dr^a. Zênis N. da Rocha da UFBA pela acolhida em Salvador, pelo auxílio científico e principalmente por sua amizade, a seus alunos Deni e Carlos, por me receberem tão bem em Salvador e a Isley e suas irmãs, por me acolherem em sua casa.

Ao Prof. Dr. Douglas W. Franco do IQSC da USP São Carlos e seu aluno Gustavo pelas observações científicas e experimentos de EPR.

Ao Prof. Dr. Roberto Santana da FCFRP pelas sugestões e amizade e seus alunos Mário, Fabiana e Renata.

Aos Prof. Dr. Herenilton P. Oliveira e Prof^a. Dr^a Sofia Nikolaou pelos conselhos científicos e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Glaico Chiericato por estar sempre pronto a tirar dúvidas e ajudar com os experimentos de eletroquímica.

Ao Prof. Dr. Paulo Sérgio Santos da IQ da USP São Paulo e seu aluno Rômulo pelos experimentos de Raman.

Aos meus amigos e companheiros de laboratórios: Aline, Anderson, Andressa, Bridget, Fábio Doro, Fábio Watanabe, Jeane, Kléber, Leandro, Leonardo, Marcel, Renata, Robson e Zanatto, em especial à Bruna e a Vânia, pelas discussões científicas, colaborações e principalmente pela amizade e apoio durante todo esse tempo

A todos os funcionários do Departamento de Química da FFCLRP, em especial à Mércia pelos experimentos de HPLC, ao Vinícius pelos

experimentos de ^1H RMN, à Lâmia, Bel, Sônia, André, Emerson, Jalmei, Maria, pela atenção e por toda ajuda quando necessária.

À Capes, CNPq e FAPESP pelo auxílio concedido.

E a todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

*“Nas coisas pequenas, mais que nas grandes, muitas vezes
reconhecemos o valor dos homens”.*

Autor desconhecido

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas as sínteses dos complexos *trans*-[RuCl₂(L)₄] (L = py, isn, 4-acpy e 3-acpy), *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, isn e 4-acpy), *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄](PF₆)₂, *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O, *trans*-[Ru(OH)(NO)(py)₄]Cl₂, *cis*-[RuCl₂(DMSO)₄], *trans*-[Ru(NO₂)₂(py)₄], *trans*-[RuCl(NO₂)(py)₄], *trans*-[RuCl(acn)(py)₄](PF₆) e do complexo reduzido *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I. Estes compostos foram submetidos a várias técnicas de caracterização como: análise elementar de CHN, espectroscopia de ¹H RMN, espectroscopia na região do UV-vis e IV, técnicas de eletroquímica e EPR. A análise elementar de CHN e os espectros de ¹H RMN se mostraram consistentes com as estruturas propostas, indicando a pureza destes compostos segundo estas técnicas. A caracterização por espectroscopia na região do UV-vis mostrou que os novos complexos apresentaram semelhança espectral com compostos semelhantes descritos na literatura. Entretanto, para os complexos *trans*-[RuCl(NO)(L)₄](PF₆)₂ (L = py, isn e 4-acpy) e *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]Cl₂·3H₂O não se observa a banda entre 300-400 nm, comumente observada para tetraaminas de rutênio com o NO coordenado e nas bipyridinas de rutênio com o ligante nitrosilo. Os espectros de absorção na região do IV para os complexos nitrosilos apresentaram a banda da frequência de estiramento do NO (ν_{NO}) entre 1870 -1920 cm⁻¹, indicando o caráter nitrosônio do NO. O complexo reduzido *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I apresenta a banda de ν_{NO} em 1854 cm⁻¹ em acetonitrila, este valor está consistente com o deslocamento da banda de ν_{NO} observado durante a eletrólise para a redução de *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]²⁺. A atribuição desta banda ao NO⁰ é reforçada pelo estudo de EPR, cujos espectros apresentaram um sinal característico de NO⁰ coordenado tanto para o complexo reduzido com iodo *trans*-[RuCl(NO)(py)₄]I como para a solução eletrolisada de *trans*-

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

