

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

SILVANE MACHADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DO $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ E POTENCIAL
APLICAÇÃO EM ELETRODO DE CARBONO CERÂMICO

PONTA GROSSA

2016

SILVANE MACHADO

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DO $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ E POTENCIAL
APLICAÇÃO EM ELETRODO DE CARBONO CERÂMICO

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Profa. Dra. Karen Wohnrath

Coorientadora: Profa. Dra. Christiana A. Pessôa

PONTA GROSSA

2016

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

M149 Machado, Silvane
Síntese, caracterização do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ e potencial aplicação em eletrodo de carbono cerâmico/ Silvane Machado. Ponta Grossa, 2016.
147f.
Dissertação (Mestrado em Química Aplicada – Área de Concentração Química) Universidade Estadual de Ponta Grossa .
Orientadora: Profa. Dra. Karen Wohnrath
Coorientadora: Profa. Dra. Christiana A. Pessoa

1. Rutênio - areno. 2. Cálculo teórico DFT. 3. Espectroscopia. 4. Eletroquímica . 5. Carbono cerâmico. I. Wohnrath, Karen. II. Pessoa, Christia A. III. T

CDD: 546

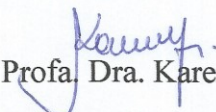
TERMO DE APROVAÇÃO

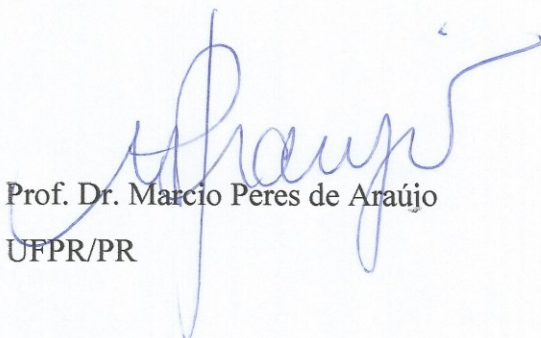
SILVANE MACHADO


“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DO $[Ru(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})Cl]^+$ E POTENCIAL APLICAÇÃO EM ELETRODO DE CARBONO CERÂMICO”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dra. Karen Wohnrath
UEPG/PR


Prof. Dr. Marcio Peres de Araújo
UFPR/PR


Prof. Dra. Eryza Guimarães de Castro
UNICENTRO/PR

Ponta Grossa, 11 de agosto de 2016.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela sua bondade e misericórdia, que tantas graças me concedeu, além dos meus merecimentos, mas na medida sua imensa benevolência.

À Professora Dra. Karen Wohnrath, minha orientadora, pela paciência, orientação e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Dra. Christiana A. Pessoa, minha coorientadora, por me auxiliar e esclarecer minhas dúvidas durante este trabalho.

Ao Prof. Sérgio Ricardo de Lázaro e ao Ms. Ageo Meier de Andrade, pela contribuição valiosa nos cálculos teóricos e discussão dos mesmos.

A minha amiga queridíssima Giselle N. Calaça, pela sua paciência, compreensão e por sempre e incansavelmente, me ouvir e ajudar em tudo que foi preciso, com muito respeito, dedicação, carinho e amizade, pela sua eficiência e competência no auxílio dos experimentos e soluções dos mais diversos problemas e dúvidas.

A todos os alunos e demais integrantes do grupo GDEM que compartilharam seu saber e auxiliaram no meu crescimento intelectual.

Ao laboratório de Química Inorgânica da Universidade Federal do Paraná, especialmente ao Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo e a Dra. Juliana Paula da Silva, por me auxiliar na síntese do complexo e discussões.

Aos Professores Márcio Peres de Araujo e Eryza G. de Castro pela participação na banca defesa de mestrado e sugestões realizadas.

Ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG (CLABMU) pela possibilidade de diversas análises.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da UEPG pela oportunidade.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Erondina Ap. Machado e Neori José Machado, os quais eu os amo muito, agradeço pela paciência, por me ouvir e orientar durante as dificuldades, que com o apoio e ajuda, tornaram esse sonho possível.

RESUMO

Neste trabalho o complexo de rutênio-areno coordenado ao ligante 2-aminomeltipiridina de fórmula $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ (Ru-ampy) foi obtido a partir da clivagem das pontes do clorido do complexo binuclear $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$. A estrutura do Ru-ampy foi elucidada por técnica de difração de raios X e comparada à estrutura otimizada em nível da teoria DFT. A combinação desses resultados comprova a coordenação do ampy ao Ru pelo átomo de nitrogênio do anel N-piridínico e amínico. Os espectros eletrônicos experimentais e teóricos obtidos por método TDDFT, realizados em diferentes solventes, apresentaram um deslocamento das bandas devido à solvatação causada pela natureza do solvente ao complexo. A partir da análise de composição dos orbitais, as bandas observadas foram atribuídas à transição intraligante e transferência de carga do metal para o ligante. Nos espectros vibracionais constatou-se um deslocamento das bandas do ligante ampy e areno deslocam para menores valores de número de onda em relação aos ligantes coordenados. Este resultado corrobora com o aumento da blindagem dos átomo de hidrogênio do $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ em comparação com os prótons do complexo precursor observado por RMN de ^1H . No estudo eletroquímico do Ru-ampy obtido por voltametria cíclica em CH_3CN constatou-se que uma etapa química ocorre com a labilização do areno e substituição do solvente após a oxidação do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ a $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ em 1,57 V, formando a espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$. O Ru-ampy foi utilizado como modificador de eletrodo de carbono cerâmico (ECC-Ru) a fim de explorar sua potencialidade eletrocatalítica na determinação de paracetamol em tampão Britton–Robinson (pH 7,0). O ECC-Ru apresentou um processo quase-reversível com picos de oxidação e redução em 0,39 e 0,35 V vs. Ag/AgCl, respectivamente, caracterizados por processo difusional na superfície do eletrodo. Os parâmetros instrumentais da voltametria de onda quadrada (VOQ) foram otimizados ($f = 20 \text{ s}^{-1}$, $a = 80 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$) e as curvas analíticas construídas na presença de paracetamol no intervalo de $1,99 \times 10^{-6}$ a $3,10 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($R = 0,997$) apresentaram valores de limites de detecção e de quantificação de $5,83 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,94 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. O ECC-Ru foi aplicado para determinação de paracetamol em diferentes amostras (comprimido e solução oral) por VOQ e quando comparados aos resultados obtidos pelo método farmacopeico (UV-Vis) não apresentam diferença significativa em um nível de confiança de 95%.

Palavras-Chave: Rutênio-areno, cálculo teórico DFT, espectroscopia, eletroquímica, eletrodo modificado, carbono cerâmico, paracetamol.

ABSTRACT

In this work the ruthenium arene complex of general formula $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ (Ru-ampy) containing the 2-aminomethylpyridine ligand was obtained from the cleavage of the chloride bridges of the $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ complex. The structure of the Ru-ampy was elucidated by X-ray diffraction, which was compared to the optimized structure DFT theoretical level and there was distinct values of length of Ru-N bond, proving that Ru is coordinated to the ampy ligand by atom of nitrogen N-pyridine ring as the amine nitrogen atom. Experimental electronic spectra, and the theoretical spectra obtained by TDDFT method performed in various solvents showed a small displacement of the bands due to the solvation caused by the nature of the solvent to the complex. From the composition analysis of the orbital, bands observed at 320 and 450 nm were attributed to metal charge transfer transitions to the ligand. In the vibrational spectra observed a shift of the bands of ampy and arene ligands for smaller wavenumber values when they are coordinated to pyridine complex, which results corroborated with the NMR ^1H results where there was an increase in shielding of the hydrogen of the *p*-cymene of the complex Ru-ampy compared with the proton of the precursor. In the electrochemical behavior of Ru-ampy obtained by cyclic voltammetry in CH_3CN it was found that a chemical step occurs with the arene labilization and replacement of the solvent after the oxidation of $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ to $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ at 1.5 V, forming the species $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$. In order to explore the electrochemical potentiality of Ru-ampy, this was used as a ceramic carbon electrode modifier (CCE-Ru). The cyclic voltammogram of CCE-Ru in Britton-Robinson buffer (pH 7.0) showed only an almost reversible process with oxidation and reduction peaks at 0.39 and 0.35 V vs. Ag/AgCl, respectively, characterized by diffusion process on the electrode surface. With instrumental parameters square wave voltammetry (SWV) optimized ($f = 20 \text{ s}^{-1}$, $a = 80 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$) analytical curves were constructed in the presence of paracetamol in the concentration intervals $1.99 \times 10^{-6} - 3.10 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($R = 0.997$), the values detection limit and quantification limit obtained, 1.94×10^{-6} and $5.83 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ respectively are similar to electrodes reported in literature. The proposed method was successfully applied to determination of paracetamol in commercial pharmaceutical formulations (tablets and oral solution), the obtained results are in good agreement with the standard UV-Vis method at a 95% confidence level.

Keywords: Ruthenium-arene, theoretical calculations DFT, spectroscopic, electrochemical mechanism, modified electrode, ceramic carbon, paracetamol.

LISTA DE FIGURAS – Capítulo I

Figura 1.	Estrutura de alguns hidrocarbonetos denominados arenos.....	26
Figura 2.	Ilustração de um banquinho de piano para fins de comparação com a estrutura geral de um complexo de rutênio-areno, onde Z= ligante halogênio (Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻), Y e X= ligante quelante (N-N, N-S, N-O) (direita).....	28
Figura 3.	Esquema da síntese do complexo [Ru(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno)(μ-Cl)Cl] ₂	37
Figura 4.	Esquema da síntese do complexo [Ru(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno)(ampy)Cl]PF ₆ obtido a partir do complexo precursor [Ru(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno)(μ-Cl)Cl] ₂	38
Figura 5.	Representação ORTEP da estrutura cristalográfica determinada por difração de raio X do complexo [Ru(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno)(ampy)Cl]PF ₆ com 30% de probabilidade.....	46
Figura 6.	Espectros de absorção na região UV-Vis: (A) do ligante α-felandreno, ampy e η ⁶ - <i>p</i> -cimeno e (B) do complexo [Ru(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno)(μ-Cl)Cl], em CH ₃ CN 1x10 ⁻³ mol L ⁻¹	51
Figura 7.	Espectros de absorção na região do UV-Vis experimentais (A) e teóricos calculados pelo método TDDFT (B) do complexo [Ru(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno)(ampy)Cl]PF ₆ obtidos em diferentes solventes.....	53
Figura 8.	Orbitais de fronteira relacionados com as excitações 1 e 2 da banda em 300 nm do espectro experimental de UV-Vis.....	56
Figura 9.	Orbitais de fronteira relacionados com as excitações 2 e 3 da banda em 400 nm do espectro experimental de UV-Vis.....	57
Figura 10.	Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho do ligante α-felandreno (A), complexo precursor [Ru(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno)(μ-Cl)Cl] ₂ (B), complexo mononuclear [Ru(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno)(ampy)Cl]PF ₆ (C). Todos os espectros foram obtidos em pastilha de KBr, na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm ⁻¹	60
Figura 11.	Espectro por espalhamento Raman do complexo [Ru(η ⁶ - <i>p</i> -cimeno)(ampy)Cl]PF ₆ obtido em estado sólido a 532 nm.....	64

Figura 12.	Espectro de RMN de ^1H do complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ obtido em $\text{DMSO-}d_6$ a 400 MHz.....	66
Figura 13.	Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ obtido em $\text{DMSO-}d_6$ a 400 MHz.....	68
Figura 14.	Voltamogramas cíclicos do ligante 2-aminometilpiridina na concentração de $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN vs Ag/Ag^+ (A) e dependência da corrente de pico de oxidação vs velocidade de varredura ($60\text{-}250 \text{ mVs}^{-1}$), empregando-se eletrodo de carbono vítreo (B).....	70
Figura 15.	Voltamogramas cíclicos do ligante α -felandreno $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN vs Ag/AgCl ; em diferentes velocidade de varredura ($20 \text{ a } 100 \text{ mV s}^{-1}$).....	72
Figura 16.	Esquema de oxidação do α -felandreno.....	73
Figura 17.	Dependência da variação de corrente de pico com a raiz quadrada velocidade de varredura (A) e dependência do logaritmo da variação de corrente de pico com o logaritmo da velocidade de varredura (B).....	73
Figura 18.	Voltamogramas cíclicos para o $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, sobre eletrodo de carbono vítreo, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA em acetonitrila (A) e diclorometano na 2º varredura (B).....	74
Figura 19.	Voltamogramas cíclicos para $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ a $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, sobre eletrodo de carbono vítreo, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA em acetonitrila: faixa de potencial anódica (A), faixa de potencial catódica (B), varredura de potencial de $0,0 \text{ a } 1,0 \text{ V}$ (C) e varredura de potencial de $1,0 \text{ a } 1,8 \text{ V}$ (D).....	76
Figura 20.	Mecanismo eletroquímico proposto para o processo redox do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$	77
Figura 21.	Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$	

- obtidos em ITO, em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA em acetonitrila, (A) durante a sequência de 25 ciclos varredura e (B) no 1º ciclo e após o 25º ciclo de varredura..... 80
- Figura 22.** Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ obtidos após a eletrólise em 1,6 V na velocidade de 50 mVs^{-1} , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA em acetonitrila: na faixa de varredura de 0,0 a 2,0 V (A), de 0,7 a 1,2 V(B), de -1,4 a 0,0 (C) e de -1,5 a +1,5V (D)..... 81
- Figura 23.** Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ formado após a eletrólise do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{ampy})(\text{Cl})]\text{PF}_6$ 82
- Figura 24.** Voltamogramas cíclicos para $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, sobre eletrodo de carbono vítreo, com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA em diclorometano (A) e com adições de DMSO (B). 83
- Figura 25.** Voltamogramas cíclicos de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ em diferentes velocidades de varredura (20 a 100 mV s^{-1}) sobre eletrodo de carbono vítreo, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA em acetonitrila. Faixa de potencial anódica em diferentes velocidades (A). Gráfico da raiz quadrada da velocidade de varredura pico 2 (B). Gráfico da velocidade de varredura pico 2 (C). Gráfico do log da velocidade pico 2 (D). 86

LISTA DE FIGURAS – Capítulo II

Figura 1.	Estrutura do paracetamol.....	98
Figura 2.	Voltamograma cíclico do eletrodo ECCRu/5mg em tampão BR pH 2, $v = 50\text{mVs}^{-1}$ (A). Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura de (20 a 350mVs^{-1}) (B). Dependência da variação de corrente de pico com a velocidade de varredura (mV s^{-1})(C). Dependência do logaritmo da variação de corrente de pico com o logaritmo da velocidade de varredura(D).....	106
Figura 3.	Dependência da variação de potencial de pico catódico E_{pc} vs $\ln v$	107
Figura 4.	Voltamogramas cíclicos dos eletrodos ECC sem modificação e modificados com complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, ECCRu/1mg, ECCRu/5mg e ECC/10mg, obtidos em $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ em tampão PBS pH 6,5; (A) representação dos diagramas Nyquist na faixa de frequência: 0,1 Hz – 10 KHz .(B).....	108
Figura 5.	Espectros de UV-Vis do eletrólito suporte, tampão BR (pH=7), após os eletrodos de carbono cerâmico serem submetidos a voltametria cíclica em uma sequência de (10, 50 e 100 ciclos) a $v = 50\text{mVs}^{-1}$ para ECCRu/1mg(A), ECCRu/5mg (B) e ECCRu/10mg(C).....	110
Figura 6.	Voltamogramas cíclicos de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em velocidades de varredura (50 mV s^{-1}) dos diferentes eletrodos de carbono cerâmico ECC não modificado, ECCRu/1mg e ECCRu/5mg em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	112
Figura 7.	Microscopia FEG-SEM para ECCRu/5mg pó sem compactação (A) ECCRu/5mg compactado na superfície do eletrodo ECC (B).....	113
Figura 8.	Voltamogramas cíclicos de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de paracetamol em (50 mV s^{-1}) sobre diferentes eletrodos de carbono cerâmico ECC não modificado e modificado ECCRu/5mg em tampão BR, pH 7.....	114
Figura 9.	Voltamogramas cíclicos para o ECCRu/5mg na ausência e na presença de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de paracetamol a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A) e voltamogramas de onda quadrada de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de paracetamol, com $f = 20 \text{ s}^{-1}$, $a = 80 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$ (B), sobre eletrodo de carbono cerâmico ECCRu/5mg, em tampão BR, pH 7.....	115

Figura 10.	Voltamogramas cíclicos do paracetamol em solução de tampão BR em diferentes valores de pHs (2-10) (A). Relação entre pH e potenciais de pico (anódico) e (catódico) sobre eletrodo de carbono cerâmico ECCRu/5mg (B).....	117
Figura 11.	Mecanismo de oxidação eletroquímica do paracetamol (MAO <i>et al.</i> , 2015).....	118
Figura 12.	Voltamogramas da VOQ em diferentes pHs(A). Relação entre a intensidade de corrente de pico (I_{pa}) vs pH sobre eletrodo de carbono cerâmico modificado (ECCRu/5mg) em tampão BR (pH 2 – pH 10) (B).....	118
Figura 13.	Voltamogramas cíclicos em diferentes soluções tampão em pH 7 sobre eletrodo de carbono cerâmico ECCRu/5mg.....	119
Figura 14.	Voltamogramas cíclicos de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de paracetamol em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s^{-1}) sobre eletrodo de carbono cerâmico (ECCRu/5mg) em tampão BR, pH 7.....	120
Figura 15.	Dependência da variação de corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura(A) e dependência do logaritmo da variação de corrente de pico com o logaritmo da velocidade de varredura(B) para o ECCRu/5mg na presença de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de paracetamol.....	121
Figura 16.	Gráfico de $I_{pa}/v^{1/2}$ em função da velocidade de varredura do ECCRu. Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura ($10 - 100 \text{ mVs}^{-1}$) em tampão BR, pH 7 contendo $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de PCM.....	121
Figura 17.	Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o PCM em função da variação da frequência ($a = 20 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$) (A) e dependência de corrente de pico com a variação da frequência(B).....	123
Figura 18.	Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a oxidação do PCM em diferentes valores de amplitudes de pulso de potencial ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$)(A) e dependência de corrente de pico com a variação da amplitude(B).....	123

- Figura 19.** (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a oxidação do PCT em diferentes valores de incremento de pulso de potencial ($f = 100\text{s}^{-1}$, $a = 20\text{ mV}$). (B) Dependência de corrente de pico com a variação do incremento..... 124
- Figura 20.** Voltamogramas de onda quadrada de paracetamol, em tampão BR (pH 7) sobre ECCRu/5mg, $f = 20\text{ s}^{-1}$, $a = 80\text{ mV}$, $\Delta E_s = 1\text{mV}$ (A) e curva analítica (B)..... 125
- Figura 21.** Resultados dos ensaios de recuperação de paracetamol, em tampão BR (pH 7), sobre eletrodo de carbono de carbono cerâmico ECCRu, com $f = 20\text{ s}^{-1}$, $a = 80\text{ mV}$, $\Delta E_s = 1\text{ mV}$. Voltamograma de onda quadra (A) e curva de adição padrão na faixa de concentração de ($3,98 \times 10^{-6}$ a $2,34 \times 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$) (B)..... 127

LISTA DE TABELAS – Capítulo I

Tabela 1.	Contribuição das transições eletrônicas mais prováveis para cada excitação eletrônica.....	42
Tabela 2.	Dados cristalográficos, parâmetros de raio X e resultados do refinamento da estrutura do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$	47
Tabela 3.	Comparação entre o parâmetro geométrico para o complexo de rutênio por análise de difração de raio X e os resultados da simulação por cálculos teóricos DFT.....	50
Tabela 4.	Transições eletrônicas (FOM's), energia de transição (eV) das bandas em 300 nm (excitação 1) e 320 nm (excitação 2) calculadas pelo método TDDFT.....	54
Tabela 5.	Principais energias de excitação por cálculos TDDFT relacionadas com a banda de absorção próximas aos comprimentos de onda 320 e 300 nm (estado dubleto).....	55
Tabela 6.	Contribuição percentual (1,00 = 100%) relacionada com a transição da banda em 450 nm obtida ppor método TDDFT.....	58
Tabela 7.	Atribuição das principais bandas dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ correlacionados com os espectros de complexos análogos da literatura.....	59
Tabela 8.	Atribuição das bandas principais dos espectros vibracionais dos complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, bem como dos ligantes α -felandreno e ampy.....	63
Tabela 9.	Valores de potencial de redução ou oxidação atribuídos aos processos redox de alguns ligantes polipiridínicos análogos ao nosso trabalho.....	70
Tabela 10.	Comprimento da ligação experimental e teórico do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, comparado com o complexo	78

	oxidado $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$	
Tabela 11	Valores de potencial de redução e/ou oxidação atribuídos ao processo redox de complexos rutênio-areno análogos ao nosso trabalho.....	84

LISTA DE TABELAS – Capítulo II

Tabela 1.	Exemplos de complexos de rutênio utilizados como modificadores em eletrodos de carbono cerâmico.....	95
Tabela 2.	Comparação das correntes de picos I_{pa} e I_{pc} , ΔE_p e R_{ct} dos ECC, ECCRu/1mg, ECCRu/5mg e ECCRu/10mg a $\nu = 50\text{mVs}^{-1}$	109
Tabela 3.	Potencial de oxidação do paracetamol em diferentes eletrodos modificados relatados na literatura.....	116
Tabela 4.	Resultados obtidos da determinação do paracetamol em diferentes amostras de medicamentos, empregando-se VOQ (com ECCRu/5mg) e o método UV-Vis de referência.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>a</i>	Amplitude
ACN	Acetonitrila
Ag/AgCl	Eletrodo de referência prata/cloreto de prata
ampy	2-aminometilpiridina
bdutbipy	4,4'-di- <i>t</i> -butil-2,2'-bipiridina
bipy	2,2'-Bipiridina
BR	Britton-Robinson
CPE	Eletrodo de pasta de carbono
4-cptpy	Terpiridina
DCM	Diclorometano
DFT	Teoria do Funcional de Densidade (do inglês, <i>Density Functional Theory</i>)
dmebipy	5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (dmebipy)
DMSO	Dimetilsulfóxido
dpa	2,2'-dipiridil-amina
dpb	di-2-piridil-benzilamina
dphphen	4,7-difenil-1,10-fenantrolina
DPR	Desvio padrão relativo
ECC	Eletrodo de carbono cerâmico
ECCRu	Eletrodo de carbono cerâmico modificado com Ru-ampy
ECE	Mecanismo eletroquímico químico-eletroquímico
ECL	Eletroquimioluminescência
ECS	Eletrodo de referência de calomelano
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
en	Etilenodiamina
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
EQM	Eletrodo quimicamente modificado
eV	Elétron Volts
<i>F</i>	Frequência de aplicação dos pulsos de potenciais
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com

	transformada de Fourier
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia (do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
Im	Imidazol
I_{pa}	Corrente de pico anódica
I_{pc}	Corrente de pico catódica
ITO	Óxido dopado de índio
LD	Limite de detecção
Log	Logaritmo
LQ	Limite de quantificação
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia (do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
η	Hapticidade
NTCPM	Nanotubo de carbono de paredes múltiplas
OG	Óxido de grafeno
paa	Piridina-2-carbaldeído
PCM	Paracetamol (N-acetil-p-aminofenol ou acetaminofeno)
phen	Fenantrolina
PPh ₃	Trifenilfosfina
PTBA	Perclorato de tetrabutilamônio
Rct	Resistência de transferência de carga
RMN de ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
TCML	Transição de transferência de carga do metal para o ligante
TD-DFT	Teoria do funcional de densidade dependente do tempo (do inglês <i>Time Dependent Density Functional Theory</i>)
VC	Voltametria cíclica
VOQ	Voltametria de onda quadrada
VPD	Voltametria de pulso diferencial
δ	Deslocamento químico em PPM
ΔE_p	Variação de potencial de pico
s	Simpleto
d	duplete
dd	duplo duplete

t	Tripleto
q	Quadupletto
qt	Quintupletto
sp	Multipletto

SUMÁRIO

<i>APRESENTAÇÃO</i>	22
<i>CAPÍTULO I</i>	25
<i>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	25
1.1 A química de coordenação do rutênio	25
1.2 Ligantes Arenos.....	26
1.3 Síntese de complexos de rutênio-areno(II) e aplicações	28
1.4 Complexos de rutênio-areno(II) com ligantes piridínicos.....	30
1.5 Propriedades eletroquímicas dos complexos de rutênio-areno contendo ligantes piridínicos	31
<i>2. OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS</i>	35
2.1 Objetivo geral	35
2.2 Objetivos específicos.....	35
<i>3. MATERIAIS E MÉTODOS</i>	36
3.1 Gases inertes	36
3.2 Tratamento de solventes	36
3.3 Reagentes e ligantes.....	36
3.4 Síntese dos complexos.....	37
3.4.1 Síntese do complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	37
3.4.2 Síntese do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$	37
3.5 Caracterização dos complexos sintetizados.....	39
3.5.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) ...	39
3.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	39
3.5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman	39

3.5.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton, RMN de ^1H	
40	
3.5.5 Difração por Raio X.....	40
3.5.6 Análise elementar.....	40
3.5.7 Cálculos teóricos.....	40
3.5.7.1 Cálculos da Teoria do Funcional de Densidade (TDF ou DFT)	40
3.5.7.2 Cálculos para Estado Excitado Singlete sob Efeito Solvente.....	41
3.5.8 Caracterização eletroquímica.....	43
3.5.9 Coulometria a potencial controlado	43
3.5.10 A limpeza do eletrodo de carbono vítreo comercial	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1 Síntese dos complexos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ e $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$	45
4.2 Estrutura cristalográfica determinada por difração de raio X do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$	46
4.3 Caracterização dos ligantes ampy, $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ e complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ por espectroscopia na região do UV-Vis	51
4.4 Caracterização espectroscópica vibracional do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ na região do infravermelho.....	59
4.5 Caracterização do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ por espectroscopia de espalhamento RAMAN	64
4.6 Caracterização espectroscópica por ressonância magnética nuclear de próton, RMN de ^1H dos complexos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ e $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$	66
4.7 Estudo eletroquímico dos complexos sintetizados	69
4.7.1 Caracterização eletroquímica dos ligantes ampy e α -felandreno	69
4.7.2 Caracterização eletroquímica do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$	74
4.7.3 Caracterização eletroquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$	79

4.7.4 Caracterização do transporte de carga do processo de oxidação do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{(ampy)Cl}]\text{PF}_6$	85
5. CONCLUSÃO	87
CAPÍTULO II	89
1.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	89
1.1 Eletrodos modificados	89
1.2 Eletrodos quimicamente modificados com complexos de rutênio	91
1.3 Eletrodos de carbono cerâmico	92
1.4 Eletrodos de carbono cerâmico modificados com complexos de rutênio	95
1.5 Paracetamol: Algumas propriedades e métodos analíticos de determinação	97
2. OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS	100
2.1 Objetivo geral	100
2.2 Objetivos específicos	100
3.0 MATERIAIS E MÉTODOS	101
3.1 Obtenção e aplicação do eletrodo de carbono cerâmico (ECC) modificado	102
3.2 Caracterização do eletrodo de carbono cerâmico	102
3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis	102
3.2.2 Medidas voltametria cíclica	103
3.2.3 Medidas espectroscópica de impedância eletroquímica (EIE)	103
3.3 Preparo de soluções	103
3.4 Método farmacopeico	104
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO	105
4.1 Caracterização voltamétrica do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{(ampy)Cl}]\text{PF}_6$ imobilizado em matriz de eletrodo de carbono cerâmico	105
4.2 Caracterização eletrocatalítica do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{(ampy)Cl}]\text{PF}_6$ imobilizado em matriz de eletrodo de carbono cerâmico	107

4.3 Estudo de lixiviação do complexo [Ru(η^6 - <i>p</i> -cimeno)(ampy)Cl]PF ₆ na superfície do eletrodo de carbono cerâmico (ECC).....	110
4.4 Cálculo de área eletroativa dos eletrodos de carbono cerâmico	111
4.5 Caracterização do eletrodo ECCRu/5mg por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG).....	112
4.6 Comparação da resposta voltamétrica do paracetamol sobre os eletrodos de ECC sem modificação e modificado (ECCRu/5mg) com complexo de rutênio.....	113
4.7 Comportamento voltamétrico do paracetamol sobre o ECCRu/5mg.....	114
4.8 Estudo do efeito do pH sobre a resposta voltamétrica do paracetamol	116
4.9 Estudo do efeito da velocidade de varredura do PCM sobre o eletrodo ECCRu/5mg	119
4.10 Otimização dos parâmetros da VOQ para determinação de PCM	122
4.11 Curva analítica otimizada para determinação de PCM	124
4.12 Estudos de repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade do eletrodo de carbono cerâmico ECCRu/5mg para determinação de paracetamol.....	126
4.13 Ensaio de recuperação do paracetamol	126
4.14 Análise de Amostras Reais.....	127
5. CONCLUSÃO.....	130
6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	132

APRESENTAÇÃO

Complexos organometálicos de rutênio contendo hidrocarbonetos aromáticos do tipo areno têm atraído a atenção de químicos e biólogos, devido às suas propriedades eletrônicas, catalíticas (CROCHET *et al.*, 2003), fotoquímicas e eletroquímicas (PASTUSZKO *et al.*, 2013) e além das propriedades biológicas (NAZAROV *et al.*, 2014).

Nos complexos organometálicos de rutênio-areno, o centro metálico está num ambiente de coordenação pseudo-octaédrico (THERRIEN *et al.*, 2004), no qual três sítios de coordenação estão ocupados pela sobreposição dos orbitais d do metal com a nuvem eletrônica π do ligante areno ligado por 6 átomos de carbono, cuja ligação é representada pelo símbolo η denominado hapto, dando origem ao nome η^6 -areno (SMITH e WRIGHT, 1998). Os demais ligantes, *X*, *Y* e *Z*, ocupam os outros três pontos de coordenação, conferindo ao complexo uma típica estrutura *piano stool*, portanto estes complexos são conhecidos como *half-sandwich piano-stool* (SINGH *et al.*, 2014; THERRIEN, 2009). O ligante areno liga-se ao rutênio como um doador de elétrons e receptor π , conferindo estabilidade ao estado de oxidação 2+ (THERRIEN, 2009).

A evolução na síntese de complexos organometálicos de rutênio-areno resultou da descoberta da classe de complexos binucleares com ligante clorido em ponte.

Wilkson sintetizou o primeiro complexo rutênio(II)- η^6 -areno (JONES, PRATT e WILKINSON, 1962) o qual foi mencionado como um material polimérico por Winkhaus e Singer, 1967. Porém a rota empregada atualmente se deve a Bennett e Matheson, 1979. Devido à fácil clivagem da ligação dos íons cloridos em ponte, a reatividade com uma variedade de ligantes e o caráter relativamente inerte dos ligantes arenos, essa classe de complexos se tornou precursora indispensável na química organometálica de metais de transição de Ru (II) (FINK E D. TRANS, 2010; SINGH, 2013).

O complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ possui elevada estabilidade ao ar e pode ser preparado facilmente em escala de gramas, tornando-o disponível comercialmente. Estas características fazem com que este complexo seja utilizado para sintetizar inúmeros complexos que apresentam desde estruturas simples até supramoleculares. Os exemplos das aplicações desses complexos mais conhecidos são: como biossensores químicos (AKYILMAZA *et al.*, 2010), transportadores de drogas dentro das células (SINGH *et al.*, 2014) e como catalisadores (TURKMEN, KANI e ÇETINKAYA, 2012).

O método mais comum de preparação do complexo precursor de rutênio- η^6 -areno consiste na reação do sal $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com o ligante η^6 -areno (benzeno, tolueno, *p*-cimeno, hexametilbenzeno e etc) em mistura de solvente de etanol/ H_2O (WINKHAUS e SINGER, 1996; ZELONKA e BAIRD, 1972; BENNET e SMITH, 1976). Esta classe de complexos pode reagir com ligantes doadores de elétrons, tais como as fosfinas, fosfitos, arsinas, estibinas, piridinas, isonitrilas, monóxido de carbono ou dimetilsulfóxido, formando complexos mononucleares com ligantes bidentados de fórmula geral $[\text{Ru}(\eta^6\text{-areno})(\text{L})\text{Cl}]^+$ (SINGH *et al.*, 2014). Levando em consideração a síntese de complexos rutênio-areno, notou-se que houve um aumento considerável na síntese da classe de complexos envolvendo ligantes N-doadores, essa afirmação pode ser atribuída ao fato destes ligantes concederem uma maior estabilidade ao ambiente pseudo-octaédrico do centro metálico (COLINA-VEGAS *et al.*, 2015).

A fim de explorar esta classe de complexo, este trabalho objetiva a síntese, a caracterização do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, onde ampy é o ligante bidentado 2-aminometilpiridina, assim com também a aplicação deste como modificador de matriz eletródica. Apesar da síntese deste complexo não ser inédita, o interesse em estudá-lo deve-se à sua caracterização espectroscópica e estrutural ainda não estar reportada na literatura, assim como a caracterização das propriedades eletroquímicas, pois estudos realizados para esta classe de compostos apresentam grande controvérsia na atribuição dos processos redox. Dessa forma, a potencialidade redox do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, será explorada no desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados em matrizes de carbono cerâmico, como sensor eletroquímico na determinação de paracetamol.

Neste sentido, o material desta dissertação foi organizado da seguinte forma: no Capítulo I é apresentada uma revisão bibliográfica do estudo de complexos rutênio-areno, com ênfase na síntese de complexos mononucleares $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{N-N})\text{Cl}]^+$, bem como as características estruturais e propriedades eletroquímicas. Este capítulo também é destinado à descrição e aos resultados das medidas experimentais para a caracterização do complexo em questão, por técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e estruturais, assim como são discutidos os parâmetros utilizados para realização dos cálculos teóricos e a relação destes resultados com os obtidos experimentalmente. O Capítulo II apresenta uma revisão sobre eletrodos quimicamente modificados com complexos de rutênio, suas aplicações como sensores e biossensores eletroquímicos e alguns relatos de eletrodos de carbono cerâmicos

citados na literatura. Também é descrito o procedimento da imobilização do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{N-N})\text{Cl}]^+$ em matriz de eletrodo de carbono cerâmico para aplicação na atividade electrocatalítica de paracetamol. As implicações procedentes destas análises serão também apresentadas e discutidas neste capítulo.

CAPÍTULO I

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 A química de coordenação do rutênio

O rutênio, cuja configuração eletrônica é $[\text{Kr}] 4d^7 5s^1$, localiza-se no grupo VIII da tabela periódica. É um metal raro, duro, quebradiço, brilhante e resistente à corrosão, de densidade ($12,45 \text{ g cm}^{-3}$) e ponto de fusão elevado (2334°C) (SEDDON e SEDDON, 1984).

Comercialmente, é encontrado na forma de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, particularmente muito solúvel em água, metanol e etanol, sendo o principal precursor para a síntese de uma gama de complexos organometálicos encontrados na literatura (SEDDON e SEDDON, 1984).

Os compostos de rutênio compreendem geometrias octaédrica e tetraédrica. O seu potencial catalítico é destacado frente a outros metais, como a platina, paládio e ródio. O rutênio pode gerar um grande número de compostos, por apresentar uma faixa ampla de estados de oxidação, que varia desde 2- a 8+. Os estados de oxidação baixos 0, 2+, 3+, são os mais explorados (SEDDON e SEDDON, 1984). Nos estados 2+ e 3+, estes compostos de rutênio mostram uma rica química de coordenação estável com ligantes piridínicos, formando complexos estáveis catiônicos, neutros e aniônicos geralmente inertes cineticamente. Essas propriedades permitem que os compostos de Ru (II) e Ru (III) se tornem os mais importantes, e possíveis de serem manipulados em condições fisiológicas (HARTINGER *et al.*, 2008).

O Ru (III) tem orbital t_{2g}^5 , comportando-se como receptor π , por outro lado, o Ru (II) apresenta orbital t_{2g}^6 , comporta-se como doador σ , fazendo com este possa ser coordenado a ligantes que apresentam orbitais π^* vazios, tais como: N_2 , CO, piridinas, fosfinas, arsinas (LEE e WONG, 1997).

Por pertencer ao mesmo grupo do ferro na tabela periódica, a semelhança entre esses dois metais pode explicar a capacidade que o rutênio apresenta de ligar-se à transferrina, que são proteínas encarregadas de armazenar oxigênio no sistema biológico (GUICHARD *et al.*, 2006; BERGAMO *et al.*, 2012; GIANNINI *et al.*, 2013). Essa propriedade faz com que o Ru(II) mimetize o ferro em ambientes fisiológicos, tornando-se um candidato no desenvolvimento de novos fármacos anticancerígenos (GUICHARD *et al.*, 2006).

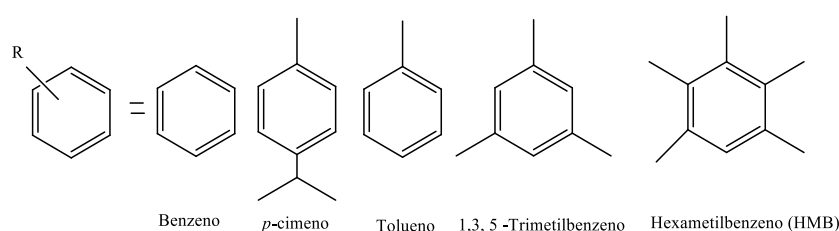
Essas propriedades são as principais razões para o interesse destes compostos em aplicações medicinais, principalmente no tratamento de células cancerígenas (NAZAROV,

HARTINGER e DYSON, 2014). Como exemplo tem-se, os medicamentos anticancerígenos de Ru(III), (HIm)-[*trans*-RuCl₄(Im)(DMSO)] (Im = imidazol), conhecido como NAMI-A, desenvolvido por Mestroni e colaboradores (1989) e o (HInd)[*trans*-RuCl₄(Ind)₂] (Ind = indazol) (KP1019), sintetizado por Keppler e Keppler (1989); PIZARRO e SADLER, 2009; ZHANG *et al.*, 2011; BERGAMO *et al.*, 2012; GIANNINI *et al.*, 2013). Nos testes biológicos, ambos os complexos apresentam interação tanto *in vitro* como *in vivo* com o DNA. O composto KP1019 mostrou-se moderadamente tóxico para as células cancerígenas, ao passo que o NAMI-A, apresentou essencial toxicidade frente as células cancerígenas primárias (PIZARRO e SADLER, 2009). Ambos os compostos apresentam efeitos colaterais baixos, que podem ser explicados pela absorção seletiva através do ciclo de transferrina, devido à habilidade do rutênio em mimetizar o ferro em condições fisiológicas (KANDIOLLER *et al.*, 2009).

1.2 Ligantes Arenos

Os compostos arenos são definidos como hidrocarbonetos aromáticos com alternância das ligações π e σ (LIDDLE, 2014). Dentro da classe dos compostos η^6 -arenos existem o benzeno (C₆H₆), o tolueno (C₆H₅Me), o *p*-cimeno (*p*-ⁱPrC₆H₄Me), o 1,3,5-trimetilbenzeno (C₆Me₃), e o hexametilbenzeno (C₆Me₆), que estão representados na Figura 1.*

Figura 1: Estrutura de alguns hidrocarbonetos denominados arenos.



Fonte: Adaptado de SINGH *et al.*, 2013.

* Na nomenclatura dos compostos contendo os ligantes arenos utiliza-se o símbolo η (eta), chamado hapto, com índice numérico superior que indica o número dos átomos de carbono consecutivos ligados ao metal (TOMA *et al.*, 2014).

Estudos mostram que os arenos não são meramente hidrocarbonetos aromáticos, mas que eles contêm funções químicas quando coordenados em metais de transição. Esta avaliação dá uma visão geral de complexos de rutênio coordenados com ligantes η^6 -arenos, as suas sínteses e estruturas, bem como a seu potencial intrínseco que vão desde aplicações biológicas até aplicações como nanomateriais. Os ligantes η^6 -arenos quando coordenados, são relativamente inertes em relação às reações de substituição e, conseqüentemente, são considerados como bons ligantes espectadores. As propriedades dos complexos de rutênio-areno também podem ser ajustadas quando esses ligantes são funcionalizados com diferentes substituintes, como por exemplos: metil e isopropil (LIDDLE, 2014; THERRIEN, 2009).

A maioria dos estudos com compostos organometálicos com areno têm sido realizados com o ligante η^6 -*p*-cimeno, embora também sejam conhecidos complexos de rutênio coordenados à ligantes arenos como: benzeno, tolueno e hexametilbenzeno (GOK e TURKMEN, 2013; GOVINDASWAMY, MOZHARIVSKY e KOLLIPARA, 2009).

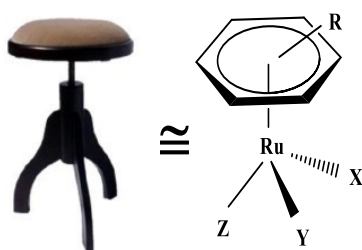
A importância da química destes ligantes aos complexos organometálicos deve-se à capacidade dos mesmos doar densidade eletrônica para os centros metálicos, através de uma ligação do tipo retrodoação de caráter π (LIDDLE, 2014). No caso dos complexos de rutênio, a transferência de elétrons normalmente ocorre do metal para o ligante, assim o ligante areno torna-se predominantemente um bom grupo aceitador de elétrons π (LIDDLE, 2014; THERRIEN, 2009).

A presença do anel aromático dos arenos estabiliza e protege o centro metálico dos complexos. No caso do rutênio, evita a oxidação rápida do Ru (II)/(III), (GOK e TURKMEN, 2013; GUICHARD *et al.*, 2006; YAN *et al.*, 2005; GOVENDER *et al.*, 2009). Este fato faz com que os complexos de Ru(II) sejam cineticamente mais lábeis em comparação com os de Ru(III) (GRGURIC-SIPKA *et al.*, 2010; IVANOVIC *et al.*, 2014).

Os complexos de rutênio contendo ligantes η^6 -areno formam complexos estáveis no estado de oxidação Ru(II) com geometria tetraédrica, a qual pode ser considerada como uma geometria pseudo-octaédrica, limitando assim o número de isômeros (GOK e TURKMEM, 2013, GUICHARD *et al.*, 2006; IVANOVIC *et al.*, 2014). De um modo geral, os complexos rutênio-areno(II), possuem o grupo aromático ocupando uma das faces da estrutura pseudo-octaédrica Ru(II), deixando os outros três sítios a serem coordenados por um halogênio (Cl⁻, Br⁻, I⁻) e por um ligante monodentado ou bidentado contendo o N, O ou S como átomo doador de elétrons (N-N, N-O, N-S) (RATH, NETHAJI e CHAKRAVARTY, 2001; NAZAROV, 2014). Por estas características estes complexos são conhecidos por uma classe chamada de

half-sandwich piano stool (Figura 2), em que X e Y representam um ligante mono, bi ou até tridentado, e Z representa um grupo de saída, podendo ser um halogênio (PIZARRO e SADLER, 2009; THERRIEN, 2009; SINGH, A.K *et al.*, 2014; NAZAROV, HARTINGER e DYSON, 2014; BETANZOS-LARA *et al.*, 2012).

Figura 2: Ilustração de um *piano stool* para fins de comparação com a estrutura geral de um complexo de rutênio-areno, onde Z= ligante halogênio (Cl⁻, Br⁻, I⁻), Y e X= ligante quelante (N-N, N-S, N-O) (direita).



Anel aromático η^6 -areno= benzeno, tolueno, *p*-cimeno, antraceno e hexametilbenzeno.

X, Y e Z = Ligante monodentado, bidentado ou tridentado.

Fonte: Adaptado de SINGH, A.K *et al.* 2014.

O caráter receptor- π do ligante η^6 -areno, confere um efeito de enfraquecimento sobre a ligação oposta a ele, causando assim a labilização do ligante oposto, normalmente um halogênio. O sítio de coordenação livre proporciona a essa classe uma elevada variedade de complexos que podem ser explorados em catálise (HMISHRA e MUKHERJEE, 2007) e em atividade biológica (THERRIEN, 2009).

Os ligantes arenos com grupos funcionais são capazes de modificar as propriedades físico-químicas dos complexos. Esta propriedade pode promover um caráter hidrofóbico para os complexos rutênio-areno, o que facilita sua difusão através das membranas celulares (GRGURIC-SIPKA *et al.*, 2010; NAZAROV, HARTINGER e DYSON, 2014; GOVENDER *et al.*, 2009). Este fato pode aumentar o reconhecimento e transporte através das membranas celulares (HANIF *et al.*, 2013; GRGURIC-SIPKA *et al.*, 2010).

1.3 Síntese de complexos de rutênio-areno(II) e aplicações

Os primeiros complexos de rutênio-areno sintetizados foram os isômeros formulados na época como espécies poliméricas π -(C₆H₅.C₆H₆)₂Ru(II), C₆H₆(C₆H₈)Ru(0), (π -C₆H₇)₂Ru(II) (PRATT e WILKINSON, 1962), e mais tarde formulados como espécies

diméricas de complexos binucleares de rutênio (II) contendo ligantes η^6 -areno e átomos de halogênios como ligantes em ponte, tais como o $[\text{Ru}(\text{tolueno})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(\text{benzeno})\text{Cl}_2]_2$, $[\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{Cl}_2]_2$. Desde então, estes complexos são utilizados como materiais de partida para preparar os complexos mononucleares de rutênio- η^6 -*p*-cimeno, através da clivagem das pontes de clorido (ROBERTSON e STEPHENSON, 1977). A reação do complexo binuclear de fórmula $[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}_2\}_2]$, com ligantes aceitadores de elétrons, tais como, fosfinas, diolefinas ou base nitrogenadas, ocorre através de uma redução do centro metálico para formar os complexos mononucleares de rutênio(II).

Os complexos rutênio-areno(II) desempenham algumas atividades importantes em diferentes áreas de conhecimento, tais como, no desenvolvimento da fotoquímica, fotofísica, fotocatalise, eletroquímica, fotoeletroquímica, (PASTUSZKO *et al.*, 2013; KUMAR *et al.*, 2010) quimio e eletroquimiluminescência, na transferência de energia e elétrons (CROCHET *et al.*, 2003; RATH, NETHAJI e CHAKRAVARTY, 2001; CADIerno *et al.*, 2002) e em sistemas biológicos (PASTUSZKO *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2011).

Em particular na medicina, esta classe de complexos também é de grande importância, pois além de influenciar as propriedades redox no sistema metabólico, também é empregada em dispositivos moleculares fotoquímicos, na conversão de energia como sondas sensíveis à luz em sistemas biológicos e como fotossensibilizadores em reação redox (ZHANG *et al.*, 2011; MELCHART *et al.*, 2006).

Melchart e colaboradores (2006) sintetizaram os complexos mononucleares com ligantes bidentados e monodentados de fórmula geral $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{L})\text{Cl}]$ e $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{L})\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$ (L = tropolonato e acetato), $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzeno})(\text{en})\text{Cl}]\text{PF}_6$ (en = etilenodiamina). Em testes biológicos, esta série de complexos mostrou que ocorre uma interação com o DNA, indicando a preferência do Ru(II) e Ru(III) pelo sítio ativo N7 da guanina, embora a ligação com a adenina e citosina também possa ocorrer. Este estudo corrobora com os resultados de testes biológicos com outros derivados de complexos rutênio-areno(II) (ZHANG *et al.*, 2011; CLARKE, 2003; CHELOPO *et al.*, 2013).

No mesmo contexto, Guichard e colaboradores (2006) estudaram os complexos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzeno})(\text{en})\text{Cl}]$ e $[\text{Ru}(\eta^6\text{-tetrahydroandraceno})(\text{en})\text{Cl}]$. Quando comparados com os compostos de platina, estes complexos se mostraram mais eficientes contra células cancerígenas (linhagens celulares A549 e H520), pois estes se ligam à molécula de DNA por ligação cruzada, de modo a perturbar a biofunção das células tumorais. Além disto, em

comparação aos complexos platínicos, os complexos rutênio-areno(II) apresentam grande diversidade na cinética de troca dos ligantes (GUICHARD *et al.*, 2006).

1.4 Complexos de rutênio-areno(II) com ligantes piridínicos

As propriedades dos complexos de rutênio-areno(II) em grande parte, dependem da natureza dos ligantes. Os complexos de rutênio contendo ligantes doadores com átomos de nitrogênio têm sido amplamente estudados devido às suas diversas propriedades e aplicações. Os complexos piridínicos de Ru(II) possuem um papel chave no desenvolvimento de atividades catalíticas e anticancerígenas nos sistemas biológicos (DAYAN *et al.* 2012; GOK e TURKMEN, 2013) e seu comportamento eletroquímico também vem sendo explorado devido à versatilidade eletroquímica que estes ligantes proporcionam aos complexos (SINGH *et al.*, 2010; MORENO *et al.*, 2011).

Os compostos coordenados aos ligantes piridínicos em ponte são particularmente atrativos devido a estes ligantes facilitarem a interação da ligação metal-ligante (NUNES *et al.*, 2003), podendo mediar interações intermetálicas através do orbital π^* molecular de mais baixa energia desocupado (LUMO), recorrendo ao mecanismo de troca de transferência de elétrons (GUICHARD *et al.*, 2006).

Grguric-Sipka e colaboradores (2010) sintetizaram uma série de complexos rutênio-areno(II) com ligantes piridínicos de fórmula geral $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{N}\cap\text{N})\text{Cl}]$, onde $\text{N}\cap\text{N}$ é um ligante bidentado e observaram baixa atividade antiproliferativa contra seis linhagens de células de tumores examinadas (HeLa, B16, FemX, MDA-MB-361, MDA-MB-453 e LS-174). Além de aplicação em meios biológicos, os complexos de rutênio-areno coordenados por ligantes piridínicos têm recebido atenção por suas possíveis aplicações em catálise homogênea (GOK e TURKMEN, 2013). Embora compostos de fosfinas, historicamente foram os primeiros ligantes utilizados na catálise de hidrogenação por complexos de metal de transição, atualmente é bem conhecido o uso ligantes piridínicos, os quais conduzem a um aumento da atividade catalítica devido serem eletronegativos e doarem elétrons π ao metal (GOK e TURKMEN, 2013).

Os estudos realizados por Rath, Nethaji e Chakravarty (2001), mostram que os complexos de fórmula $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{N-N})\text{Cl}]$ apresentam atividade catalítica na hidrogenação de acetofenona. Dentre estes, o complexo contendo o ligante 2-aminometilpiridina foi explorado na hidrogenação de acetofenona para acetofenol.

Observou-se que atividade catalítica mais elevada foi observada para o complexo com o ligante 2-aminometilpiperidina em comparação ao complexo contendo o ligante 2-aminometilpiridina, que se mostrou menos ativo nas mesmas condições, entretanto quando comparada com o precursor o complexo contendo o ligante 2-aminometilpiridina apresentou uma melhora na atividade catalítica podendo afirmar que este ligante melhora a atividade catalítica da hidrogenação da acetofenona.

1.5 Propriedades eletroquímicas dos complexos de rutênio-areno(II) contendo ligantes piridínicos

Os estudos eletroquímicos dos complexos de metais de transição e compostos organometálicos ganharam atenção, durante os últimos anos em função dos seguintes fatos: (i) da grande disponibilidade de complexos de metais de transição e dos seus estados de oxidação, (ii) informação considerável sobre os complexos paramagnéticos gerados por métodos eletroquímicos, e (iii) pelas informações obtidas sobre transferência de carga entre o centro metálico em complexos binucleares (ARANCIBIA *et al.*, 2003; PORTILLA *et al.*, 2002).

Devido à capacidade do ligante areno estabilizar o estado de valência 2+ do centro metálico do fragmento "[Ru(η^6 -areno)]", o comportamento eletroquímico dos complexos binucleares e os seus derivados mononucleares tem sido explorado (KOELLE e KOSSAKOWSKI, 1989; SINGH *et al.*, 2004; SINGH *et al.*, 2010; PASTUSZKO *et al.*, 2013). Em particular, o comportamento eletroquímico do [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(μ -Cl)Cl]₂ e do [Ru(η^6 -hexametilbenzeno)(μ -Cl)Cl]₂ foi estudado por alguns autores (ARANCIBIA *et al.*, 2003), os quais observaram que estes compostos sofrem redução em faixa de potenciais negativos quase reversível de espécies de Ru(I) com pico potencial de redução (E_{pc}) em -0,76, E_{pa} -1,42 e E_{pc} -1,22 vs. Ag/AgCl, em acetonitrila. Estes resultados sugerem que os compostos têm baixa estabilidade. As espécies de rutênio Ru (I) formadas reagem numa reação química muito rápida com mecanismo eletroquímico – químico (ECE). As espécies de compostos mononucleares [Ru(areno)Cl₃] e RuCl₃ são formadas a partir da oxidação do complexo binuclear em potenciais próximos a 1,5 V.

O estudo eletroquímico do complexo mononuclear [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(PAA)Cl] (PAA= piridina-2-carbaldeído) realizado em 0,2 mol L⁻¹ de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) em acetonitrila como eletrólito suporte, apresentou um processo de oxidação

irreversível com potencial de pico em 1,7 V vs. Ag/AgCl, atribuído ao processo redox Ru(II)/Ru(III). Na faixa catódica, foram constatados três picos de redução em -0,25, -0,80 e -1,60 V caracterizados pelo processo de redução do ligante piridínico PAA (SINGH *et al.*, 2004).

A mesma atribuição feita por Singh e colaboradores (2004) foi realizada por KUMAR e colaboradores (2010) para as séries de complexos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{N-N})\text{Cl}]^+$ e $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzeno})(\text{N-N})\text{Cl}]^+$ contendo ligantes N-doadores (dpa = 2,2'-dipiridil-amina e dpb = di-2-piridil-benzilamina). Nos voltamogramas cíclicos destes complexos foi observado apenas um pico de oxidação irreversível (0,72, 0,74, 0,79 e 0,84 V, respectivamente) no intervalo de potencial anódico (0,0 a 2,0 vs Ag/AgCl), atribuído à oxidação do processo Ru(II)/(III). Foi constatado que a oxidação do rutênio nos complexos contendo o ligante $\eta^6\text{-benzeno}$ ocorre em menor potencial (E_{pa} = 0,72 e 0,74 V) em comparação ao $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ (0,79 e 0,84 V). Os autores atribuíram este resultado ao efeito indutivo positivo dos substituintes metil e isopropil ligados ao anel $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$, os quais favorecem a oxidação do rutênio em potenciais mais altos, dificultando desta forma, a transferência de elétrons. Na faixa de potencial catódico (0,0 a -2,0 vs Ag/AgCl), esses complexos exibiram três processos de redução centrados nos ligantes dpa e dpb.

Singh e colaboradores (2010) também realizaram o estudo eletroquímico para os complexos binucleares $[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-benzeno})\text{Cl}\}_2(\text{cddt})](\text{BF}_4)_2$ e $[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}\}_3(\text{tdat})]\text{Cl}_3$ contendo ligantes piridínicos (cddt = 2,4,6 tris-di-2-piridilamino e tdat = 1,3,5-triazina), em acetonitrila a 100 mVs^{-1} . Os voltamogramas cíclicos apresentaram um pico de oxidação irreversível em 0,41 e 0,69 V, respectivamente, atribuído à oxidação do Ru(II/III). Além disso, esses complexos revelaram picos adicionais em 1,52 e 1,46 V, respectivamente, o qual foi atribuído à segunda oxidação de rutênio referente ao processo redox Ru (III/IV). Na faixa de potencial catódico (0,0 a -2,0 vs. Ag/AgCl) ambos os complexos exibiram três picos de redução referentes aos ligantes em \sim -0,92, -1,12, -1,36 V e -0,91, -1,13, -1,35 V, respectivamente aos ligantes cddt e tdat.

Quando se correlaciona o estudo eletroquímico dos complexos estudados por Singh e colaboradores (2004) com os resultados analisados por Singh e colaboradores (2010), pode-se ressaltar que ocorre uma pequena divergência, pois não é observada a segunda oxidação referente ao processo redox Ru (III/IV). Nota-se que apenas há uma correlação dos processos encontrados na faixa catódica referentes aos processos de redução dos ligantes piridínicos, os quais ocorrem para ambos os estudos.

Outros trabalhos encontrados na literatura atribuem o processo de oxidação catódico do Ru(II)/(III) na faixa de potencial negativo. Por exemplo, no estudo eletroquímico dos complexos com ligantes monodentados $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{L})\text{Cl}_2]$ (L = derivados amínicos) foram observados um processo anódico e um catódico do par Ru(II)/Ru(III) nos potenciais -0,20 e -0,52 V, respectivamente (PASTUSZKO *et al.*, 2013). Similar a este resultado, na série de complexos com ligantes bidentados (N-N = oxazolinas), $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{N-N})\text{Cl}]^+$, foi atribuído ao pico irreversível próximos aos potenciais -1,2 a -1,53 V vs. ECS em diclorometano o processo de redução do metal Ru(II)/Ru(I) (AMMAR *et al.*, 2002).

Quando se comparam os estudos eletroquímicos realizados por Ammar e colaboradores (2002) e por Pastuszko e colaboradores (2013), com os resultados propostos por Singh e colaboradores (2010) e Singh e colaboradores (2004), notou-se que estes últimos autores não relataram os processos redox em potenciais catódicos à redução dos ligantes piridínicos, e sim, esses atribuíram ao par Ru(II)/Ru(III).

Para a série de complexos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{N-N})\text{Cl}]\text{PF}_6$ contendo os ligantes piridínicos bidentados N-N = 4,7-difenil-1,10-fenantrolina (dphphen), 2,2'-bipiridina (bipy), 5,5'-dimetil-2,2'-bipiridina (dmebipy) e 4,4'-di-*t*-butil-2,2'-bipiridina (dbutbipy) obtida por Colina-Vegas e colaboradores (2015) foi sugerido que o pico de oxidação em torno de 1,65 V vs. Ag/AgCl deve-se à oxidação do ligante areno e o pico em -1,0 V à redução do ligante areno. Após a etapa de oxidação do ligante areno em solvente acetonitrila ocorre a substituição do ligante clorido por uma molécula do solvente (CH_3CN) numa etapa química formando a espécie $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{N-N})\text{CH}_3\text{CN}]\text{PF}_6$ a qual se oxida e reduz em potenciais em torno de 1,0 V. Este resultado corrobora com os estudos desenvolvidos por Bernhard Gollás e colaboradores que indicam que o processo redox irreversível em torno de 1,65 V é devido à oxidação do ligante areno e depende dos grupos de substituintes deste ligante. O complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(2,2'\text{-bipiridine})\text{Cl}]\text{PF}_6$ mostra que os processos redox de oxidação em -0,98 V e de redução em -1,0 V ocorre a potenciais negativos que também pertencem ao ligante coordenado $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$, como descrito para complexos semelhantes (GOLLAS *et al.*, 2000.)

Diante da revisão realizada, observa-se que os complexos de rutênio-areno com ligantes N-doadores exibem processos de oxidação, com oxidação irreversível à base do metal e ligantes arenos em potenciais anódicos, assim como redução dos ligantes N-doadores em regiões catódicas. Apesar da complexidade da propriedade eletroquímica destes complexos até o momento nenhum sensor eletroquímico modificado com o mesmo foi relatado. Portanto,

os resultados aqui apresentados enfatizam a necessidade da continuidade da investigação das potencialidades eletroquímicas dos complexos de rutênio-areno.

2. OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo principal a síntese, caracterização e elucidação estrutural do complexo rutênio-areno coordenado ao ligante 2-aminometilpiridina (ampy), de fórmula geral $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$.

2.2 Objetivos específicos

A fim de atingir o objetivo geral deste trabalho, as metas a serem realizadas para este capítulo são descritas a seguir:

- ✓ Sintetizar o complexo de rutênio (II) de fórmula $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ com ligante *N*-doador (amina), a partir do precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$;
- ✓ Elucidar sua estrutura cristalográfica por técnica de difração de raio X de monocristal;
- ✓ Realizar cálculos estruturais do referido complexo e compará-los com os valores experimentais observados por difração de raio X de monocristal;
- ✓ Caracterizar o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ por técnicas espectroscópicas na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de espalhamento Raman e por ressonância magnética nuclear de próton (RMN de ^1H);
- ✓ Desenvolver cálculos para a obtenção de espectros eletrônicos do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ a fim de compará-los com os experimentais;
- ✓ Realizar a caracterização eletroquímica por medidas eletroquímicas, tais como a voltametria cíclica e coulometria a potencial controlado, e elucidar um mecanismo eletroquímico do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Gases inertes

Os gases argônio e nitrogênio, de procedência White Martins, foram utilizados durante os procedimentos de síntese. Neste caso, os traços de oxigênio foram eliminados pela lavagem do mesmo com ácido sulfúrico e depois de neutralizado foi tratado por uma coluna de sílica, cloreto de cálcio anidro e óxido de manganês no intuito de eliminar qualquer vestígio de água. Nas análises por técnicas eletroquímicas nenhum tratamento prévio do gás N₂ foi realizado.

3.2 Tratamento de solventes

Os solventes utilizados para a síntese do complexo [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(ampy)Cl]⁺, metanol (NEON) e éter etílico (ECIBRA), foram destilados sob pentóxido de fósforo.

Os solventes acetonitrila (NEON), diclorometano (Cromato produtos químicos LTDA) utilizado nos experimentos eletroquímicos e espectroscopia de UV-Vis, foram destilados sob pentóxido de fósforo e armazenados em frascos âmbar sob peneira molecular sob temperatura ambiente e o solvente DMSO para análises de RMN de ¹H (Aldrich).

3.3 Reagentes e ligantes

Os ligantes α -felandreno (Aldrich) e 2-aminometilpiridina (Aldrich) e o sal RuCl₃.nH₂O (Strem), empregados na síntese do complexo, foram utilizados sem tratamento. O reagente perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) (Fluka) empregado como eletrólito suporte durante os experimentos eletroquímicos foi utilizado sem tratamento prévio.

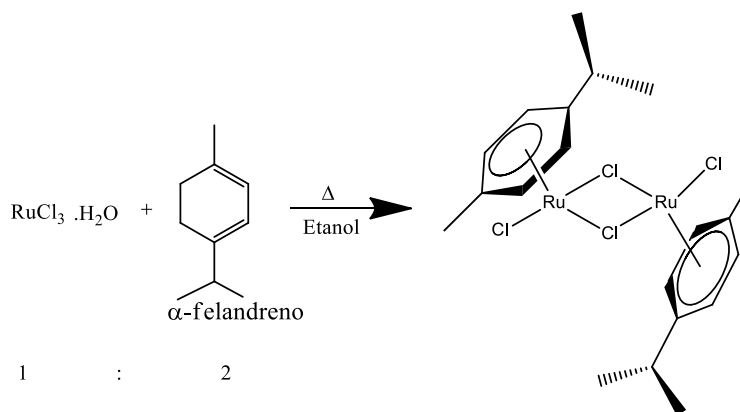
3.4 Síntese dos complexos

3.4.1 Síntese do complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$

O método de síntese do complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, ilustrado na Figura 3, foi adaptado da literatura (BENNET *et al.*, 1974; JENSEN, RODGER e SPICER, 1998) como segue-se: em um frasco Schlenk de 100 mL contendo 10 mL de etanol absoluto, foram adicionados 1,77 g (8,5 mmol) do sal $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e 15 mL (1,5 mmol) do pré-ligante α -felandreno, na proporção 1:2 submetidos a refluxo durante 4 horas sob atmosfera de argônio.

Após o resfriamento da solução, o produto foi depositado como um sólido cristalino vermelho castanho, isolado por filtração. Este sólido foi lavado com metanol e éter etílico para remover qualquer excesso de α -felandreno e impurezas. Em seguida, os cristais formados foram secos sob vácuo. Obteve-se um rendimento da síntese de 70%.

Figura 3: Esquema da síntese do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$.



Fonte: A Autora.

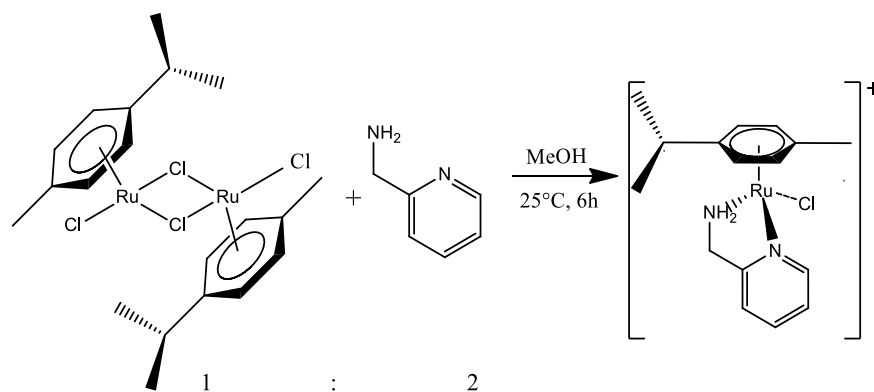
3.4.2 Síntese do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$

A síntese do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ foi baseada no mecanismo de complexos análogos, conforme representada na Figura 4. Em um frasco schlenk de 25 mL, contendo aproximadamente 10 mL de metanol previamente seco e desaerado, adicionaram-se 50 mg (8,16 mmol) do complexo dímero precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$. Em seguida, adicionou-se 16,9 μL (1,63 mmol) do ligante 2-aminometilpiridina, a fim de se obter uma

proporção de 1:2 (complexo/ligante) e observou-se a mudança da coloração da solução de alaranjada para amarela. Após a adição de 54 mg (3,43 mmol) do sal NH_4PF_6 imediatamente formou-se um sólido de cor amarelo. A solução resultante foi agitada continuamente durante 6 horas, em temperatura ambiente. O produto foi filtrado, em seguida o precipitado amarelo foi lavado com água destilada e éter etílico, e seco em dessecador a vácuo. Obteve-se um rendimento de 63%.

Análise elementar para $\text{Ru N}_2 \text{Cl C H}$ com massa molecular de $523.85 \text{ g mol}^{-1}$, experimental (calculada): % C, 36.69 (36.69), % H, 4.23(4.23); % N, 5,35 (N, 5.39); % C, 36.69 (36,69); % H, 4.23(4,23). RMN^1H (ampy): RMN^1H (300 MHz, DMSO) δ/ppm 9.09 (d, $J = 5.4 \text{ Hz}$, 1H), 7.93 (td, $J = 1.3 \text{ Hz}$, 2H), 7.50 (dd, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 1H), 6.95 (s, 1H), 5.85 (dd, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 4H), 5.66 (dd, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 4H), 4.39 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H), 4.28 (m, 2H), 2.68 (dt, $J = 6.8 \text{ Hz}$, 1H), 1.93 (s, 2H), 1.09 (d, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 6H). (FTIR em KBr, cm^{-1}): 3328 ν_{NH_2} (w), 3238 ν_{NH_2} (w), 3148 $\nu_{\text{N-H}}$ (w), 2964, 2922 e 2868 $\nu_{\text{C-H}}$ (s), 1613 $\nu_{\text{C=N}}$ (s), 1439 (s), $\nu_{\text{C-H}}$ 840 (w), 559 (m). UV-vis. (CH_3CN , ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$): 400 (1480), 275 (4870), 290 (3840).

Figura4: Esquema da síntese do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ obtido a partir do complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$.



Fonte: A Autora.

3.5 Caracterização dos complexos sintetizados

3.5.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível dos complexos foram obtidos em um espectrofotômetro Varian, modelo Cary-50 Bio disponível no laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados (GDEM). As amostras foram analisadas em cubetas de quartzo, com caminho óptico de 1 cm. Os espectros foram obtidos em diferentes solventes, sendo estes CH_2Cl_2 , H_2O , CH_3CN e DMSO na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

Os valores das absorptividades molares (ϵ) foram calculados pela lei de Lambert-Beer ($A = \epsilon bc$, onde A = absorvância, b = caminho óptico da célula em cm e c = concentração da espécie em molL^{-1}), por meio das medidas das absorvâncias das amostras em diferentes e solventes.

3.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu IR Prestige 21, disponível no laboratório GDEM no modo de transmissão com resolução espectral 4 cm^{-1} e 64 varreduras. Os compostos foram analisados em pastilha de KBr (Merck) na região de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

3.5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros vibracionais Raman do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, no estado sólido foram registrados no espectroscópio dispersivo Raman com microscopia ótica da Bruker Senterra, disponível no Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (CLABMU). Os parâmetros utilizados para estas medidas foram com mapeamentos espectrais, com resolução espacial de aproximadamente $25 \mu\text{m}$, usando uma lente objetiva de 20 x e detector abc. A intensidade de potência do laser foi de 10 W, a faixa de varredura foi de 550 a 2000 nm, com um tempo de interação com as amostras de 30s.

3.5.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton, RMN de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos no espectrômetro Bruker Model DRX, 200 ou 400 MHz; 4,7 ou 9,4 Tesla NMR, pertencentes ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Os deslocamentos químicos (δ) dos espectros de RMN de ^1H foram determinados em relação ao tetrametilsilano (TMS), realizados em solventes deuterados, DMSO- d_6 .

3.5.5 Difração por Raio X

Os monocristais foram obtidos por difusão em bicamada $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -hexano. Para as medidas de difração de raios X, utilizou-se um difratômetro Bruker APEX II CCD, radiação da linha $K\alpha$ do Mo ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). As estruturas foram resolvidas no Laboratório de Síntese de complexos Inorgânicos da Universidade Federal do Paraná, pelo Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo.

3.5.6 Análise elementar

A determinação do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada em um analisador CHN modelo EA 1108 da FISON, no laboratório de microanálise do Departamento de Química da USP.

3.5.7 Cálculos teóricos

3.5.7.1 Cálculos da Teoria Funcional de Densidade (TDF ou DFT)

Tanto os cálculos DFT quanto as simulações TD-DFT foram realizados pelo programa GAMESS usando o funcional de densidade B3LYP. Os cálculos teóricos baseados na DFT foram realizados em fase gasosa, temperatura de zero Kelvin e vácuo. Para a geometria molecular inicial foram utilizados os resultados de difração de raio X e a simulação foi completamente otimizada para minimizar a energia total da molécula. O contra-íon PF_6^- não está presente nesta etapa de minimização e a carga total +1 também foi considerada.

Posteriormente ao cálculo do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, foi simulado o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ sob as mesmas variáveis de simulação com o objetivo de esclarecer o efeito da carga 2+ sobre a geometria do complexo, principalmente, a respeito das distância de ligação entre o Ru e os ligantes.

3.5.7.2 Cálculos para Estado Excitado Singlete sob Efeito Solvente

A partir da geometria minimizada do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, foram simulados cálculos sem minimização de energia total baseados na Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) em estado de excitação singlete e sob efeito quatro solventes diferentes (H_2O , DMSO, CH_2Cl_2 e CH_3CN). Para o efeito solvente foi utilizado o Modelo do Polarizável Contínuo ou Polarizable Continuum Model (PCM), o qual utiliza a constante dielétrica do solvente para criar um contorno de carga ao redor da geometria molecular e simular o efeito solvente. Em todas as simulações foram considerados 10 estados excitados e o contra-íon PF_6^- foi introduzido em todas as modelagens TD-DFT devido à necessidade do sistema ser neutro para este nível de cálculo. Os resultados de distância de ligação são discutidos com dados experimentais de difração de raio X e os espectros de absorção teóricos foram comparados com dados de UV-Vis experimentais para cada solvente. Os modelos de orbitais moleculares de fronteira (FMO), HOMO -1, HOMO, LUMO e LUMO +1, foram construídos para esclarecer as transições eletrônicas selecionadas como mais prováveis.

A seleção das transições eletrônicas mais prováveis foi realizada entre os 10 estados excitados de cada solvente a partir da contribuição de cada transição eletrônica em determinada excitação eletrônica. Por exemplo, para o solvente H_2O houve a simulação de 10 estados excitados; todavia, a contribuição de cada estado excitado é variável e quanto maior a força do oscilador (f), maior a probabilidade de ocorrência da excitação eletrônica. As excitações ou transições eletrônicas selecionadas em cada solvente se encontram na Tabela 1.

Tabela 1: Contribuição das transições eletrônicas mais prováveis para cada excitação eletrônica.

300nm (Excitação 1)		
Solventes	Transição eletrônica	Fator força do oscilador
Diclorometano	HOMO -1 → LUMO +2	0,57
Água	HOMO -1 → LUMO +2	0,60
Acetonitrila	HOMO -1 → LUMO +2	0,77
DMSO	HOMO -1 → LUMO +2	0,80
320 nm (Excitação 2)		
	Transição eletrônica	Fator força do oscilador
Diclorometano	HOMO → LUMO +2	0,66
Água	HOMO → LUMO +2	0,67
Acetonitrila	HOMO → LUMO +2	0,80
DMSO	HOMO → LUMO +2	0,83
450 nm (Excitação 3)		
	Transição eletrônica	
Diclorometano	HOMO -1 → LUMO	0,28
	HOMO → LUMO +1	0,31
Água	HOMO -1 → LUMO	0,42
	HOMO → LUMO +1	0,24
Acetonitrila	HOMO -1 → LUMO	0,53
	HOMO → LUMO +1	0,23
DMSO	HOMO -1 → LUMO	0,50
	HOMO → LUMO +1	0,26

Fonte: A Autora

Tanto os cálculos DFT quanto as simulações TD-DFT foram realizados pelo programa GAMESS usando o funcional de densidade B3LYP. O conjunto de base 6-31+G(d) foi utilizado para descrever os átomos de C, H, N, P e F; enquanto que, o conjunto de base

Double-Zeta desenvolvido por Sapporo (SPK-DZCD) foi aplicado para descrever o átomo de Ru.

3.5.8 Caracterização eletroquímica

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato μ -Autolab (type III). O eletrólito usado para a manutenção da força iônica do meio foi o perclorato de tetrabutilamônio, na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os eletrodos utilizados para a realização das medidas foram: carbono vítreo (área geométrica 3 mm^2), como eletrodo de trabalho, fio de platina como contra-eletrodo e eletrodo Ag/AgCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA em acetonitrila, como eletrodo de referência. Todos os estudos eletroquímicos foram realizados em atmosfera de nitrogênio utilizando a solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA em acetonitrila, ou CH_2Cl_2 como eletrólito de suporte, em velocidades de varredura variáveis de (20 a 100 mV s^{-1}).

Devido ao complexo adsorver na superfície do eletrodo de trabalho carbono vítreo durante as varreduras de potenciais, foi utilizado para limpeza do eletrodo um procedimento que consta de uma sequência de 100 ciclos varredura por voltametria cíclica na faixa de $-1,5$ a $1,5 \text{ V}$ na solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA em acetonitrila. Em seguida deixou-se o eletrodo de trabalho imerso em uma solução de ácido sulfúrico concentrado por 5 minutos e após lavou-se vigorosamente com água destilada. Na etapa seguinte, imergiu-se o eletrodo de trabalho em numa solução alcoólica por cinco minutos e lavou-se novamente com água destilada. Por fim, realizou-se o polimento da superfície do eletrodo de carbono vítreo em uma politriz com uma lixa $\leq 3\mu\text{m}$.

3.5.9 Coulometria a potencial controlado

Uma solução de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ (10mg , $0,5 \text{ mmol}$) em acetonitrila (10 mL) foi eletrolisada no potencial controlado de $1,6 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), usando uma célula de eletroquímica de contendo um eletrodo de rede de platina como contra eletrodo e um bastão de grafite de pilhas exauridas como eletrodo de trabalho, sob uma atmosfera de N_2 a temperatura ambiente. O experimento foi deixado aproximadamente durante 4 horas em $1,6 \text{ V}$ até que a diminuição da corrente fosse total, produzindo um novo complexo de coloração vermelho escuro. O produto da eletrólise foi caracterizado por medidas de UV-Vis.

3.5.10 A limpeza do eletrodo de carbono vítreo comercial

A limpeza do eletrodo de carbono vítreo comercial foi realizada por polimento (5 minuto) em suspensão aquosa de alumina de granulometria 0,3 μm impregnada sobre pano de polimento apropriado e umedecido com água destilada utilizando uma politriz. Posteriormente, o eletrodo foi imerso em álcool isopropílico e colocado em banho de ultrassom durante 5 minutos para remover possíveis partículas incrustadas na superfície. Realizou-se mais uma vez o polimento (5 minuto) em suspensão aquosa de alumina de granulometria em seguida o eletrodo foi imerso em solução de potássia alcoólica e colocado em banho de ultrassom durante 5 minutos. Depois do procedimento mecânico, foi realizado o pré-tratamento eletroquímico da superfície pela técnica da voltametria cíclica. Para isto, fez-se 100 ciclos em eletrólito Tampão BR pH6 e 100 eletrólito suporte 0,1 mol L⁻¹ de PTBA, na faixa de -2,0V a +2,0V, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos complexos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ e $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$

O complexo precursor binuclear de fórmula $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ foi obtido pela desidrogenação do pré-ligante α -felandreno com a redução do Ru(III) proveniente do sal $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, como representa o esquema da reação ilustrado na Figura 3. O ligante α -felandreno é um hidrocarboneto da classe monoterpene, que possui ligações duplas conjugadas (SALAH e MATOUSSI, 2005), que por sua vez quando sofre a perda de dois prótons e dois elétrons, forma o correspondente ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$. A rota sintética para obtenção do complexo precursor foi reproduzida de acordo com o procedimento experimental reportado por Smith e colaboradores (2014).

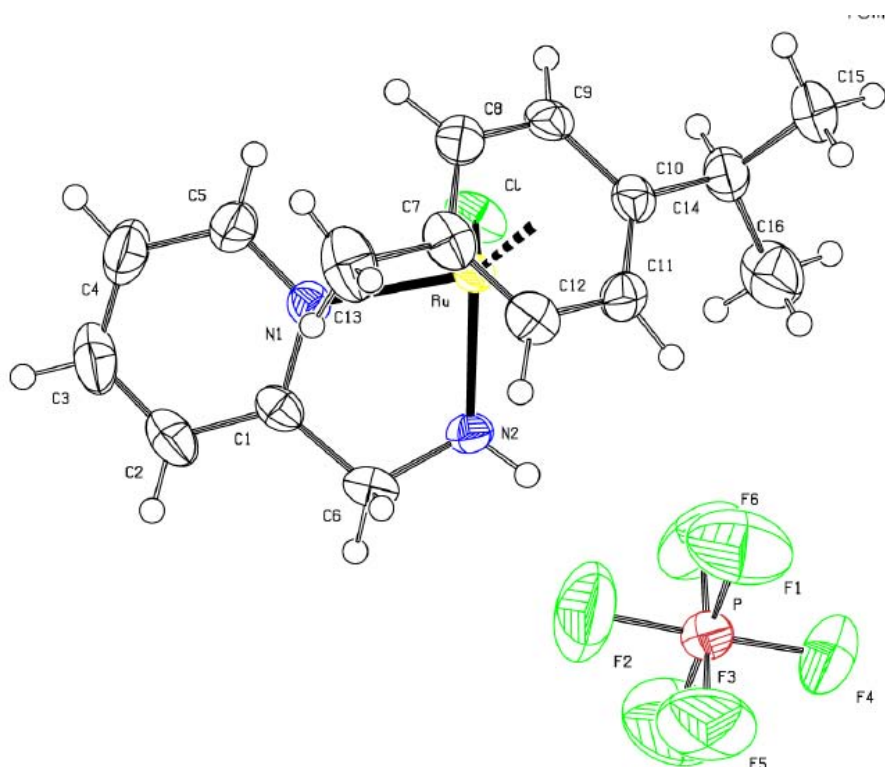
A partir da clivagem das pontes do clorido do complexo binuclear de fórmula $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ na presença do ligante 2-aminometilpiridina, formou-se o complexo mononuclear de rutênio (II) de fórmula geral $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, como ilustrado na Figura 4. A síntese deste complexo foi realizada com sucesso adaptando procedimentos já descritos por Türkmen, Kani e Çetinkaya (2012), cujos autores o utilizaram na catálise de hidrogenação da acetofenona. Porém, até o momento, a nosso conhecimento, nenhuma caracterização espectroscópica, eletroquímica e estrutura de raio X foi encontrada para o $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$. Por este motivo surgiu o interesse de elucidar a sua estrutura cristalográfica por difração de raio X, caracterizá-lo pelas técnicas espectroscópicas na região do ultravioleta-visível, infravermelho, Raman, RMN de ^1H , e estudar seu comportamento eletroquímico em solução e imobilizado em matrizes condutoras de carbono cerâmico, como será apresentado no Capítulo II.

O complexo sintetizado $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ é estável ao ar por longo período de tempo. É solúvel em dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), metanol (MeOH), acetonitrila (ACN), H_2O . Além disso, é insolúvel em solventes pouco polares ou apolares, tais como clorofórmio e hexano.

4.2 Estrutura cristalográfica determinada por difração de raio X do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$

Os monocristais do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ foram obtidos pela lenta evaporação de solução do complexo em diclorometano. Este complexo cristaliza em um sistema cristalino com grupo espacial Monoclínico, $P21/n$, envolvendo os seguintes parâmetros de cela: $a = 9,0596(2) \text{ \AA}$, $b = 21,3607(4) \text{ \AA}$ e $c = 11,2199(2) \text{ \AA}$, $\beta = 112,212(1)$, $R = 0,0300$, $V = 2010,14(7) \text{ \AA}^3$. O número de moléculas inteiras por cela unitária (Z) é $Z = 4$. Os demais parâmetros de raio X e resultados do refinamento da estrutura cristalográfica do Ru-ampy são resumidos na Tabela 2. A geometria molecular do complexo catiônico com o esquema de numeração de átomos é ilustrada na Figura 5.

Figura 5: Representação ORTEP da estrutura cristalográfica determinada por difração de raio X do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ com 30% de probabilidade.



Fonte: A Autora

Tabela 2: Dados cristalográficos, parâmetros de raio X e resultados do refinamento da estrutura do complexo [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(ampy)Cl]PF₆.

Fórmula	C16 H22 Cl F6 N2 Ru
Peso molecular	523.85
Cor/ Forma	amarelo
Dimensões do cristal	0,277 x 0.242 x 0.169 mm
Dimensão da célula unitária(Å)	Monoclínico, P21/n
	9,0596(2)b (Å)
	21,3607(4) c (Å)
β (°)	11,2199(2)
Volume da célula	112,2120(10)
Densidade (calculada), ρ_{calc} Z,	2010,14(7) Å ³
D_c (g cm ⁻³)	290(2)
T (K)	0,0300
Refinamento [$I > 2\sigma(I)$]	0,0759
wR ₂ [$I > 2\sigma(I)$]	0,0369
R índices	0,0799
Refinamento wR2	1,027
Coefficiente de absorção	1,049 mm ⁻¹
F(000)	1048

Fonte: A Autora

Como observado na Figura 5, o átomo do centro metálico Ru (1) está coordenado ao ligante ampy tanto pelo átomo nitrogênio do anel N-piridínico (1) como pelo átomo de nitrogênio amínico N (2) e pelos ligantes η^6 -*p*-cimeno e clorido. Considerando-se o anel aromático do ligante η^6 -*p*-cimeno como o único sítio de coordenação representado pelo número de hapticidade η^6 , a geometria de coordenação sobre o centro metálico pode ser descrita como pseudo-tetraédrica ou geometria típica “*piano stool*”.

O comprimento de ligação do ligante clorido ao centro metálico encontrado é de 2,3913(8) Å (Tabela 3) e corrobora com o comprimento de ligação Ru-Cl de complexos similares tais como [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(bppz)Cl]BF₄ (2,3868(19) Å) (SINGH *et al.*, 2002) e do complexo [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(bipy)Cl]PF₆ (2,400 Å) (COLINA-VEGAS *et al.*, 2015), ambos contendo a unidade [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(N-N)Cl]⁺.

O comprimento de ligação Ru-N_{piridínico} (Ru (1)-N(1), 2.094(3) Å) é um pouco mais curto que a ligação Ru-N_{amínico} (Ru(1)-N(2), 2.123(2) Å). Esta constatação pode ser justificada pelo maior caráter receptor π do N-piridínico do que do N-amínico. Esses comprimentos de ligação Ru-N corroboram com os valores encontrados para o complexo [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(bipy)Cl]PF₆ (~2,080 Å) (COLINA-VEGAS *et al.*, 2015). Para o complexo mononuclear [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(paa)Cl]⁺ o mesmo comportamento foi observado, ou seja, o comprimento de ligação Ru-N (2), (2,072 (4) Å) se mostrou mais curto do que a distância Ru-N (1) que é 2,105 (4) Å (SINGH *et al.*, 2004). Os comprimentos de ligação C-N são N(2)-C(6) 1,478(4) Å, N(1)-C(5) 1,338(4) Å e N(1)-C(1) 1,344(4) Å e estão próximos aos complexos análogos contendo ligante derivado de benzilamida, [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(paa)Cl]⁺ (SINGH *et al.*, 2004) e [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(bppz)Cl]⁺ (SINGH *et al.*, 2002).

Também é constatado que no complexo Ru-ampy o ângulo de ligação N(1)-Ru-N(2) é 75,65°(10), é menor quando comparado para a série contendo ligantes bipyridínicos e derivados (N-N) de fórmula geral [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(N-N)Cl]⁺ e [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(N-N)CQ]²⁺ (CQ= cloroquina), cujos valores são entre 76,5 a 77,8° (COLINA-VEGAS *et al.*, 2015).

Os valores de torção para os ângulos N(1)-C(1)-C(6) e N(2)-C(6)-C(1)-N(1) é -175,0°(4) e 0,5°(7), respectivamente no complexo Ru-ampy e são semelhantes aos complexos [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(paa)Cl]⁺ (SINGH *et al.*, 2004) e [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(bppz)Cl]⁺ (SINGH *et al.*, 2002) 179,0°(6) e 1,1°(7),

Também nota-se dos valores das distâncias da ligação Ru-C que o anel η^6 -*p*-cimeno é plano e que todas as distâncias Ru-C são semelhantes entre si, com um comprimento médio

da ligação de 2,188(8) Å de ((2,173(3) - 2,210(3) Å)). Este valores corroboram com os encontrados para complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{phen})\text{Cl}]^+$, cuja faixa obtida é de 2,210(2) a 2,243(2) Å (CANIVET *et al.*, 2005). Além disto, pode-se constatar que os comprimentos da ligação C-C no anel $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ são iguais e não há ligação de comprimentos alternativos (curto ou longo), sugerindo que não há localização e tendências associadas com a não planaridade do anel de areno (SINGH *et al.*, 2004).

Baseado na estrutura cristalina, estudos computacionais foram realizados para determinar a estrutura eletrônica do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$. Portanto, cálculos teóricos de TDDFT e DFT realizados para este complexo mostraram boa precisão corroborando com os resultados experimentais obtidos a partir dos de sua estrutura cristalográfica de raio X ilustrada na Figura 5 e por espectros de UV-Vis (Figura 6A). Nestes cálculos, o átomo de Ru está coordenado com aos ligantes clorido, ampy e $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ por quatro pontos de coordenação, configurando uma geometria pseudo-octaédrica. Diante destas observações, o comprimento de ligação teórico foi calculado para os átomos N, C e Cl coordenados ao metal resultando respectivamente em um valor médio de 2,149, 2,270 e 2,260 Å para ligante ampy, $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ e Cl^- , cujos valores estão resumidos na Tabela 2. Observou-se que o menor comprimento de ligação ocorre entre o átomo de Ru e os átomos de N, devido à maior eletronegatividade deste átomow. Este mesmo comportamento foi observado para a estrutura cristalográfica de raio X (Tabela 3).

O caráter da ligação entre Ru e os átomos de N do ligante piridínico explica-se através dos elétrons deslocalizados entre átomos de nitrogênio e o anel benzênico do ligante ampy, considerando que, a interação do metal Ru e o anel benzeno estão muito bem caracterizados por ressonância dos elétrons π no anel aromático. O caráter da ligação química Ru-Cl também pode ser descrito por meio da sobreposição entre os orbitais 4d do átomo de Ru e os orbitais 3p do ligante clorido. No entanto, as interações entre os átomos Ru, C, Cl e N, são consideradas anisotrópicas devido aos níveis eletrônicos com energias muito próximas ou degeneradas, os quais influenciam os estados excitados para o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$. Portanto, utilizou-se os cálculos de TDDFT para investigar os estados de singlete excitado do Ru para prever os espectros de UV-Vis teóricos (Seção 4.3).

Tabela 3: Comparação entre o parâmetro geométrico para o complexo de rutênio por análise de difração de raio X e os resultados da simulação por cálculos teóricos DFT.

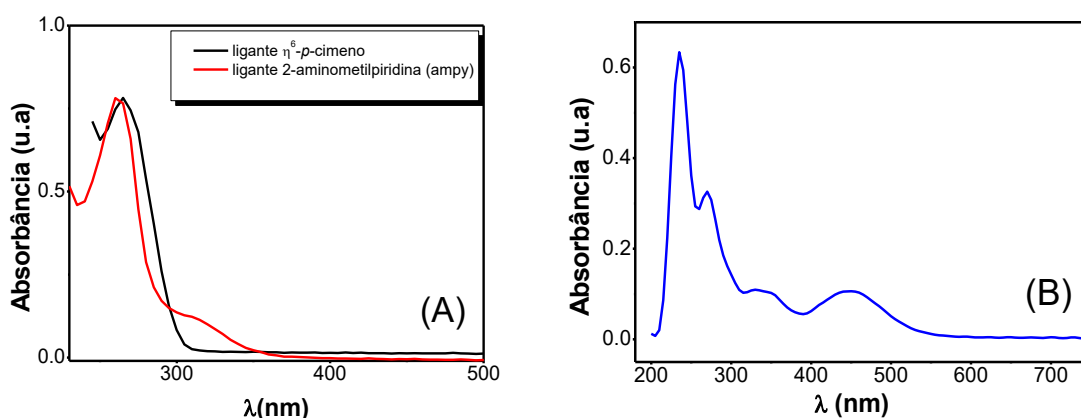
Comprimentos de ligação (Å)		
Átomos	Experimental	DFT
Ru-N(1)	2,094(3)	2,1394
Ru-N(2)	2,123(2)	2,1586
Ru-C(12)	2,173(3)	2,2445
Ru-C(11)	2,180(3)	2,2605
Ru-C(7)	2,189(3)	2,2694
Ru-C(9)	2,190(3)	2,2543
Ru-C(8)	2,197(3)	2,2604
Ru-C(10)	2,210(3)	2,3337
Ru-Cl	2,3913(8)	2,4605
N(2)-C(6)	1,478(4)	1,4822
N(1)-C(5)	1,338(4)	1,3442
N(1)-C(1)	1,344(4)	1,3510
Ângulos de ligação (o)		
Átomos	Experimental	DFT
N(1)-Ru-N(2)	75,65(10)	76,047
N(1)-Ru-Cl	85,51(8)	85,361
N(2)-Ru-Cl	85,27(7)	82,341

Fonte: A Autora

4.3 Caracterização dos ligantes ampy, η^6 -*p*-cimeno e complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ por espectroscopia na região do UV-Vis

Para melhor compreensão do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ sintetizado neste trabalho, faz-se necessário conhecer o comportamento espectroscópico na região do ultravioleta-visível do ligante 2-aminometilpiridina, pré ligante α -felandreno e ligante η^6 -*p*-cimeno obtidos em acetonitrila, conforme são ilustrados na Figura 6A, bem como do complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, ilustrado na Figura 6B.

Figura 6: Espectros de absorção na região UV-Vis: (A) do ligante α -felandreno, ampy e η^6 -*p*-cimeno e (B) do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, em CH_3CN $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: A Autora

O espectro eletrônico do ligante ampy (Figura 6A) apresenta duas bandas na região do visível em 267 e 315 nm, com coeficientes de absorvidade (ϵ) iguais a $1,0 \times 10^4$ e $9,6 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Considerando o elevado valor da absorvidade molar e a posição da banda no espectro, atribuíram-se as duas bandas à transição eletrônica interna do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático do ligante ampy (SILVERSTEIN *et al.*, 2005; PAIVA *et al.*, 2001).

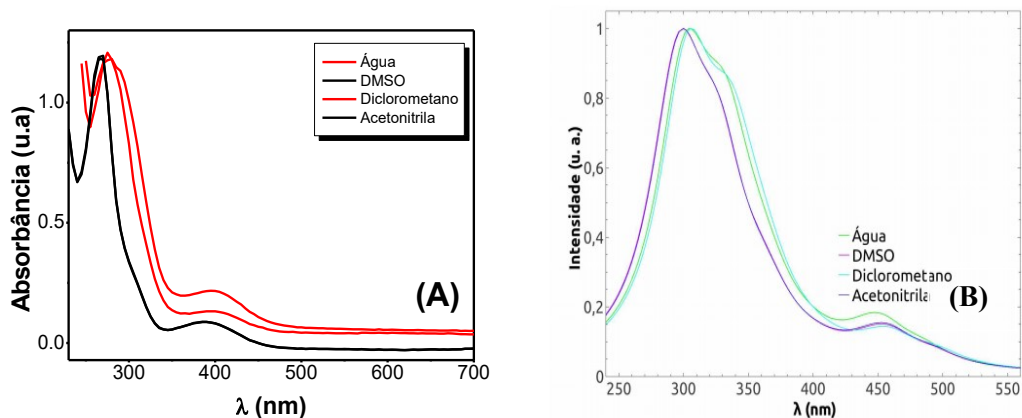
Nos espectros na região do UV-Vis do pré ligante α -felandreno e ligante η^6 -*p*-cimeno, (Figura 6A) obtidos nas mesmas condições que o ligante ampy, é observado apenas uma única banda, com um máximo na região do ultravioleta-visível centrado em 263 nm ($\epsilon = 8,9 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), o qual também é referente à transição eletrônica interna $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo aromático destes compostos.

O espectro de absorção na região do ultravioleta-visível do complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ilustrado na Figura 6B, apresentou duas bandas na região do ultravioleta, sendo uma banda com máximo em 236 nm ($\epsilon = 1,12 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e outra banda em 269 nm ($\epsilon = 1,53 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), ambas provenientes das transições internas $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$ do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ coordenado ao átomo de Ru (KUMAR *et al.*, 2008). A banda em 340 nm ($\epsilon = 1,45 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) é referente às transições d-d do centro metálico (KUMAR *et al.*, 2008). Além das transições intraligantes e transições d-d, é observada na região do visível do espectro de absorção do complexo precursor uma banda em 448 nm ($\epsilon = 4,22 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), atribuída à transição de transferência de carga do tipo metal-ligante (TCML) do orbital $d\pi$ do centro metálico Ru(II) para os orbitais π^* dos anéis aromáticos do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$, representado por $\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \text{L}(\pi^*)$. Esta atribuição é feita devido ao fato de que o íon Ru(II) apresenta orbital $(t_{2g})^6$, estado de spin baixo favorecendo a ocorrência dessa transição (SINGH, A *et al.*, 2002; SINGH, A *et al.*, 2004; SINGH, A *et al.*, 2005).

Em função da solubilidade do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ em vários solventes, os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram obtidos em diferentes solventes na concentração de $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, à temperatura ambiente. Inicialmente avaliou-se os espectros de absorção do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ experimental adquiridos para todos os solventes apresentados na Figura 7A. O complexo exibiu na região de maior energia uma banda em 275 nm alargada ($\epsilon = 4,1 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) com um ombro em 290 nm ($\epsilon = 4,0 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e uma banda de menor energia em 400 nm ($\epsilon = 1480 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). A banda em 275 nm do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ quando comparada com a banda em 267 nm nos espectros de absorção do ligante (ampy, α -felandreno e $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$), Figura 6A, pode ser atribuída à transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos destes ligantes pela posição destas bandas no espectros confirmando a coordenação destes ligantes no complexo.

Além dos espectros experimentais, são representados os espectros calculados por método TDDFT, cujos estudos computacionais foram baseados na estrutura cristalográfica do referido complexo, ilustrado na Figura 5.

Figura 7: Espectros de absorção na região do UV-Vis experimentais (A) e teóricos calculados pelo método TDDFT (B) do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ obtidos em diferentes solventes.



Fonte: A autora.

Por meio dos cálculos teóricos de TDDFT realizados para o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ observaram-se duas bandas localizadas em torno dos comprimentos de onda próximos a 300 e 450 nm (Figura 7B) as quais corroboram com os espectros experimentais de UV-Vis (Figura 7A). A banda alargada em 300 nm foi classificada como um estado de dubleto devido à esta banda desdobrar, mostrado como um “ombro” próximo ao comprimento de onda 320 nm. Por outro lado, a banda próxima a 450 nm é classificada com um estado singleto.

No entanto, os espectros experimentais assim como os espectros teóricos apresentam um pequeno deslocamento de ambas as bandas em relação aos solventes. Este efeito está associado aos diferentes solventes através da coordenação em relação ao complexo e não ao efeito coordenante do solvente somente em relação ao centro metálico do Ru. Para caracterizar esses deslocamentos foram analisadas as energias de excitação para todos os solventes (Tabela 4).

O “ombro” em 290 nm observado junto a banda em 275 nm ocorre devido o desdobramento de energia referente à transição eletrônica entre o orbital HOMO para o orbital LUMO +2 e do orbital HOMO-1 para o LUMO +2. Essas transições apresentam a mesma contribuição para a transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$, referentes aos anéis aromáticos dos dois ligantes coordenados ao complexo (ampy e $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$) (SINGH, A *et al.*, 2002). Estes ligantes mediam as interações intermetálicas através do orbital LUMO π^* por meio do

mecanismo de transferência de elétrons π (REGER *et al.*, 2009; SINGH, A *et al.*, 2002; SINGH, A *et al.*, 2004; SINGH, A *et al.*, 2005).

Nota-se na Tabela 4 que a banda em 300 nm (excitação 1) é observada entre os orbitais HOMO -1 \rightarrow LUMO +2 e para a banda em 320 nm (excitação 2) é sempre observada entre os orbitais HOMO \rightarrow LUMO +2. A transição eletrônica entre os orbitais HOMO -1 \rightarrow LUMO +2 é influenciada em relação ao solvente, como observado nas mudanças de energias e banda de transição. Esse resultado pode ser interpretado pelo efeito de solvatação do solvente, de modo que quando o efeito de solvatação é mais pronunciado, a excitação é mais influenciada do que na presença de um solvente que propicie um menor efeito de solvatação.

Tabela 4: Transições eletrônicas (FOM's), energia de transição (eV) das bandas em 300 nm (excitação 1) e 320 nm (excitação 2) calculadas pelo método TDDFT.

<i>300 nm (Excitação 1)</i>			
Solvente	Transição eletrônica	Energia (eV)	Banda (nm)
Diclorometano	HOMO -1 \rightarrow LUMO +2	4,092	303,030
Água	HOMO -1 \rightarrow LUMO +2	4,122	300,825
Acetonitrila	HOMO -1 \rightarrow LUMO +2	4,180	296,651
DMSO	HOMO -1 \rightarrow LUMO +2	4,186	296,225
<i>320 nm (Excitação 2)</i>			
Solvente	Transição eletrônica	Energia (eV)	Banda (nm)
Diclorometano	HOMO \rightarrow LUMO +2	3,679	337,05
Água	HOMO \rightarrow LUMO +2	3,722	333,15
Acetonitrila	HOMO \rightarrow LUMO +2	3,780	328,04
DMSO	HOMO \rightarrow LUMO +2	3,787	327,44

Fonte: A Autora

Para os solventes essas transições eletrônicas também foram expressas como excitação 1 e 2 representadas na Tabela 5. A excitação 1 possui uma energia de 4,1 eV em comprimento de onda de 300 nm, e a excitação 2 uma energia de 3,7 eV em 320 nm. A diferença de energia ($\Delta E_{\text{Excitação}}$) entre a excitação 1 e 2 é próxima de 0,4 eV (Tabela 5), assim, é sugerido que o estado dubleto seja degenerado, pois as energias dessas transições estão muito próximas.

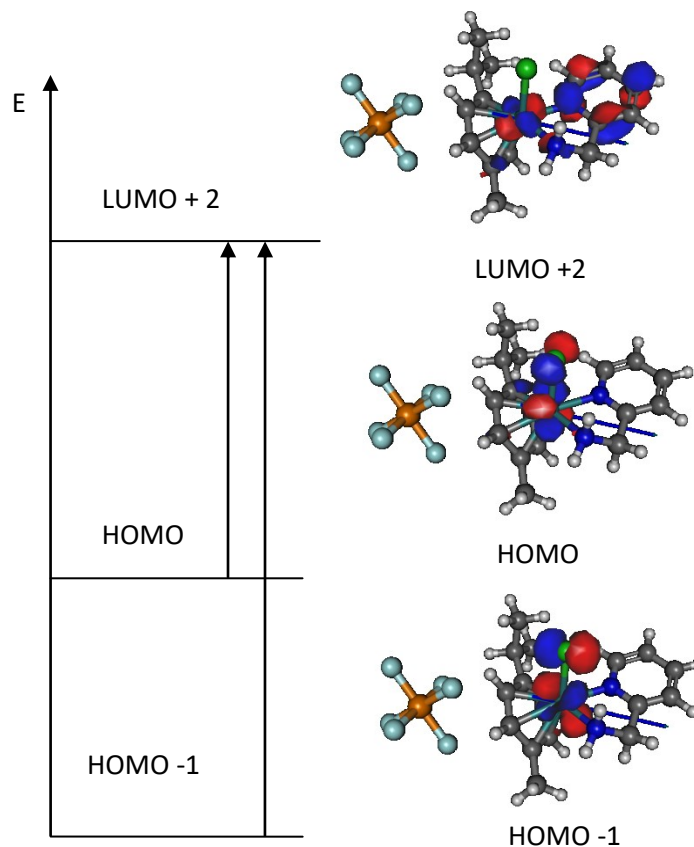
Tabela 5: Principais energias de excitação por cálculos TDDFT relacionadas com a banda de absorção próximas aos comprimentos de onda 320 e 300 nm (estado dubleto).

Solvente	Níveis de Energia				
	<i>Excitação 1</i>		<i>Excitação 2</i>		$\Delta E_{Excitação}$
	eV	300 nm	eV	320 nm	eV
Diclorometano	4,092	327,44	3,679	337,05	0,413
Água	4,122	300,82	3,722	333,15	0,400
Acetonitrila	4,181	296,58	3,780	328,04	0,401
DMSO	4,186	296,23	3,787	327,44	0,399

Fonte: A Autora

A banda em 300 nm refere-se à transição de energia entre os orbitais HOMO -1 \rightarrow LUMO +2. Essa excitação ocorre entre o orbital molecular d (HOMO -1) do Ru para o orbital p do íon clorido, formando um orbital molecular π , o mesmo foi observado para a excitação HOMO \rightarrow LUMO +2 em 320 nm. Neste conjunto de orbitais a densidade eletrônica do orbital HOMO está centrada no orbital d do centro metálico e o orbital LUMO +2 está centrado totalmente no ligante 2-aminometilpiridínico, o qual está diretamente relacionado com o sistema de transição π - π do anel aromático deste ligante, contendo orbitais π^* desocupados disponíveis para receber um elétron a partir dos orbitais HOMO -1 ou HOMO do metal. A banda alargada exibida em 300 nm com um “ombro” em 320 nm pode ser atribuída como um estado de dubleto, ou seja, a energia dessa banda desdobra e a contribuição para essa transição eletrônica é composta por duas energias de excitação referente à transição dos orbitais, HOMO \rightarrow LUMO +2 e dos orbitais HOMO -1 \rightarrow LUMO +2, conforme representadas nos diagramas de orbitais ilustrados na Figura 8.

Figura 8: Orbitais de fronteira relacionados com as excitações 1 e 2 da banda em 300 nm do espectro experimental de UV-Vis.

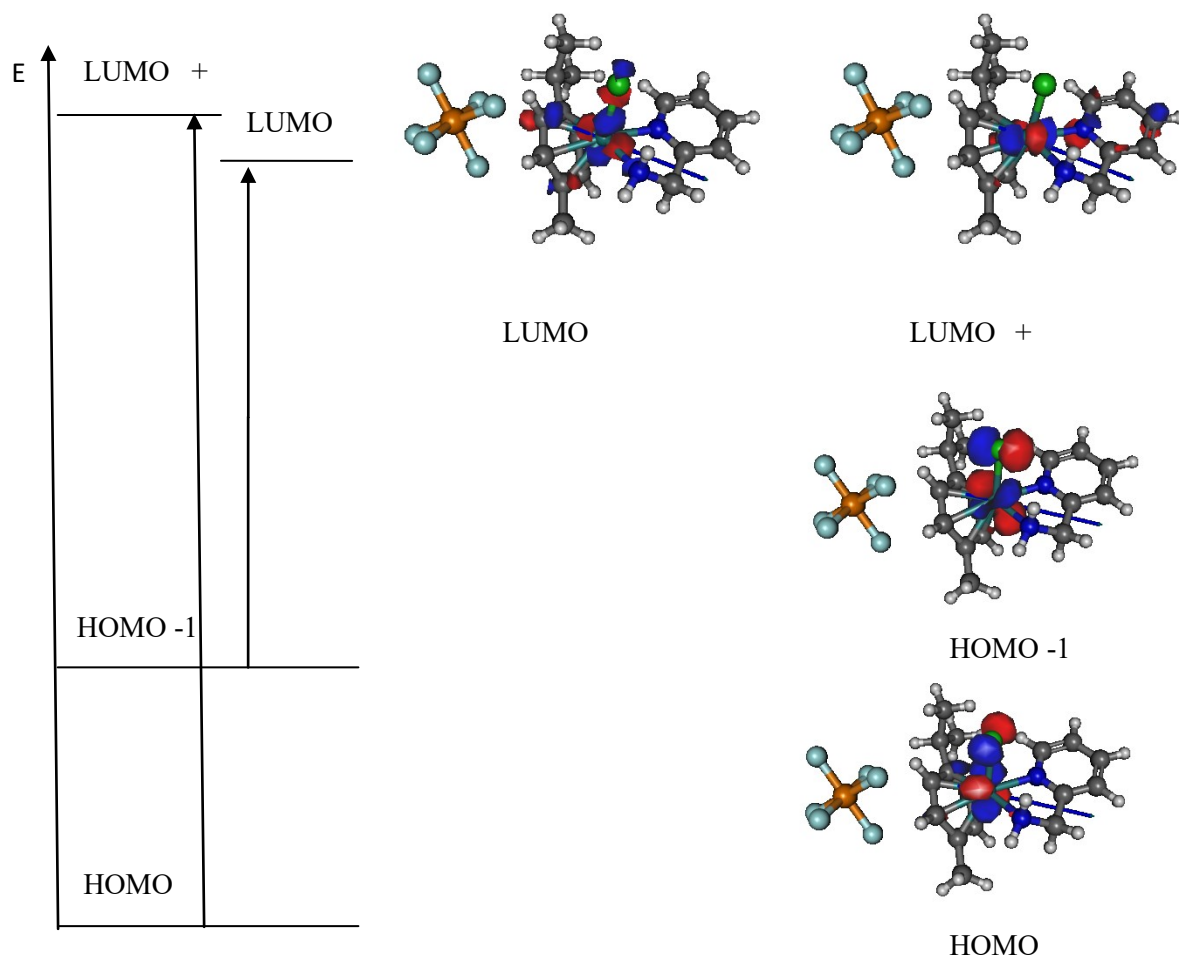


Fonte: A Autora

A banda alargada no espectro teórico no comprimento de onda em 450 nm e de menor energia (Figura 7B) mostrou pequena intensidade de absorvância para todos os solventes. Tal banda está relacionada com a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos orbitais HOMO e HOMO - 1 do centro metálico para o orbital LUMO do ligante areno e orbital LUMO + 1 do ligante 2-aminometilpiridínico, como apresenta a Figura 9.

Figura 9: Orbitais de fronteira relacionados com as excitações 2 e 3 da banda em 400 nm do espectro experimental de UV-Vis.

A principal configuração do estado excitado referente às transições do metal Ru, relacionado às contribuições dos orbitais HOMO -1 \rightarrow LUMO e HOMO \rightarrow LUMO +1 para o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ são apresentados na Tabela 6.



Fonte: A Autora

Tabela 6: Contribuição percentual (1,00 = 100%) relacionada com a transição da banda em 450 nm obtida ppor método TDDFT.

Solvente	<i>Excitação 3</i>		
	Energia (eV)	Banda (nm)	Transição eletrônica
Água	2,735	453,38	HOMO -1 → LUMO
			HOMO → LUMO +1
Acetonitrila	2,706	458,24	HOMO -1 → LUMO
			HOMO → LUMO +1
Diclorometano	2,699	459,43	HOMO → LUMO +1
			HOMO -1 → LUMO
DMSO	2,704	458,58	HOMO -1 → LUMO
			HOMO → LUMO +1

Fonte: A Autora

A Tabela 6 mostra que a excitação 3 tem dupla probabilidade de ocorrência, ou seja, do orbital HOMO → LUMO +1, assim como, do orbital HOMO -1 → LUMO. Logo, essa excitação apresenta uma banda larga em 450 nm e as transições ocorrem com a mesma energia. Observa-se que não há influência do efeito do solvente na excitação 3, pois a variação de energia é desprezível.

Segundo a literatura (SINGH, A *et al.*, 2004; SINGH, A *et al.*, 2005, REGER *et al.*, 2009), a baixa rotação do orbital $d\pi$ a partir dos orbitais $4d^6$ dos complexos mono e binucleares contendo a unidade “[Ru(η^6 -*p*-cimeno)Cl]” proporciona um orbital preenchido de simetria adequada em Ru(II), que pode interagir com o orbital antiligante (π^*) de baixa energia dos ligantes aminopiridínicos aceitadores de elétrons π , como exemplo os ligantes 2,3-bis (2-piridil) – pirazina (bppz), piridina 2-carbaldeído (paa), 2,4,6-tris(di-2-piridilamina)-1,3,5-triazina (tdat), 2-cloro-4,6-(di-2-piridilamina) -1,3,5-triazina (cddt), di-2-piridilbenzilamina (pbp), representados na Tabela 7. Baseado nesta constatação, atribuiu-se a banda em 400 nm do espectro eletrônico do [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(ampy)Cl]PF₆ à transferência de carga

TCML do $[\text{Ru}(t_{2g}) \rightarrow \pi^*(\text{ampy})]$, independentemente dos ligantes aminopiridínicos coordenados ao complexo.

Tabela 7: Atribuição das principais bandas dos espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ correlacionados com os espectros de complexos análogos da literatura.

Complexo	$\lambda(\text{nm})$	Atribuições	Referência
$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{paa})\text{Cl}]\text{BF}_4$	427	$\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \pi^*(\text{paa})$	SINGH, A. <i>et al.</i> , 2002
	299	$\pi \rightarrow \pi^*$	
$[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{bipy})\text{Cl}]\text{PF}_6$	400	$\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \pi^*(\text{bipy})$	COLINA-VEGAS, L. <i>et al.</i> , 2015
	300	$\pi \rightarrow \pi^*$	
$[\{\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cl}\}_2(\text{cddt})](\text{BF}_4)_2$	402	$\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \pi^*(\text{cddt})$	SINGH, A.K. <i>et al.</i> , 2010
	292-253	$\pi \rightarrow \pi^*$	
$[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$	400	$\text{Ru}(d\pi) \rightarrow \pi^*(\text{ampy})$	Neste trabalho
	275-290	$\pi \rightarrow \pi^*$; $n \rightarrow \pi^*$	

Fonte: A Autora

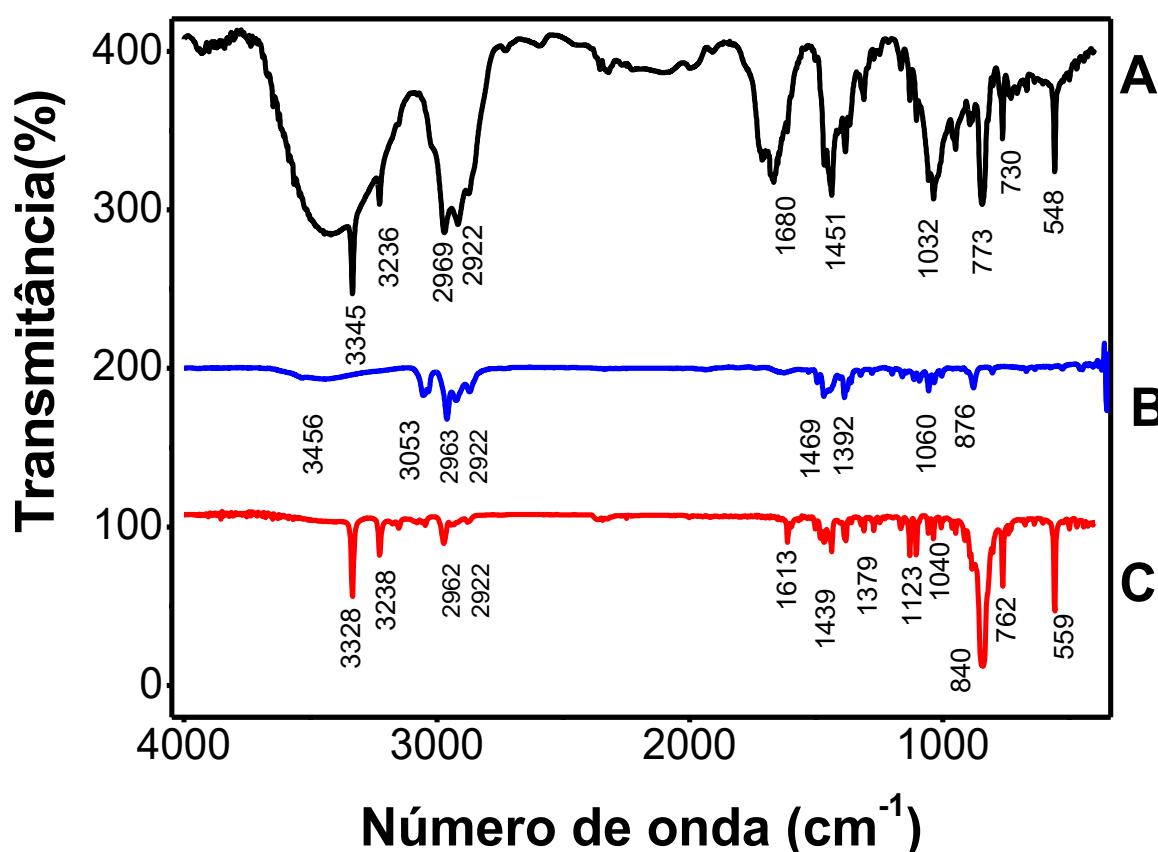
Ao analisar a Tabela 7 observa-se que os espectros dos complexos análogos ao $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ relatados na literatura apresentam bandas próximas a 400 nm referentes à transição de transferência de carga do metal Ru para os ligantes piridínicos, e duas bandas próximas a 250 e 300 nm referentes à transição $\pi \rightarrow \pi^*$. Essas atribuições corroboram com as nossas obtidas por cálculos.

4.4 Caracterização espectroscópica vibracional do complexo mononuclear $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do FTIR do ligante α -felandreno e do precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ em pastilha de KBr, ilustrados na Figura 10, foram realizados para auxiliar a caracterização do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, cujo espectro é

apresentado na Figura 11C. Os valores das vibrações das bandas estão organizados na Tabela 8.

Figura 10: Comparação dos espectros de absorção na região do infravermelho do ligante α -felandreno (A), complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (B), complexo mononuclear $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ (C). Todos os espectros foram obtidos em pastilha de KBr, na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .



Fonte: A Autora

Observam-se no espectro FTIR do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ (Figura 10C) as bandas em 3328 cm^{-1} ($\nu_{\text{asN-H}}$), 3238 cm^{-1} ($\nu_{\text{as N-H}_2}$) e 3148 cm^{-1} ($\nu_{\text{asC-NH}}$) referentes aos estiramentos assimétricos do ligante ampy coordenado ao complexo (PASTUSZKO *et al.*, 2013). No ligante ampy livre essas bandas aparecem na mesma região, a saber 3366 cm^{-1} ($\nu_{\text{as N-H}}$), 3292 cm^{-1} ($\nu_{\text{as N-H}_2}$) e 3188 cm^{-1} ($\nu_{\text{as C-NH}}$) (KURKCUOGLU *et al.*, 2009; PASTUSZKO *et al.*, 2013). O fato das bandas de absorções observadas no complexo estarem deslocadas para frequências mais baixas em comparação ao ligante ampy livre deve-se à ligação do grupo M-

NH₂ (M = Ru) (KURKÇUOGLU *et al.*, 2009), a qual enfraquece a ligação N-H devido à distribuição da densidade eletrônica causada pela coordenação do ligante ao metal.

As bandas proporcionadas pelos estiramentos assimétricos $\nu_{as(C-H)}$ e $\nu_{as(CH_2)}$, concernentes ao complexo precursor $[Ru(\eta^6-p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})Cl]_2$ (Figura 10B), são observadas na região entre 3049 - 2963 cm⁻¹ ($\nu_{as C-H}$), 2928-2879 cm⁻¹ ($\nu_{as CH_2}$), respectivamente (PASTUSZKO *et al.*, 2013). No ligante α -felandreno (Figura 10A) estas bandas aparecem em 2969 cm⁻¹ ($\nu_{as C-H}$) e 2922 - 2879 cm⁻¹ ($\nu_{as CH_2}$); entretanto no espectro do ligante ampy são localizadas na região de 3051 cm⁻¹ ($\nu_{as C-H}$) e 3009 cm⁻¹ ($\nu_{as CH_2}$). Quando se compara os estiramentos $\nu_{as(C-H)}$ e $\nu_{as(CH_2)}$ assimétricos do complexo precursor $[Ru(\eta^6-p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})Cl]_2$ (Figura 10B) com espectro do $[Ru(\eta^6-p\text{-cimeno})(ampy)Cl]PF_6$ (3050 cm⁻¹ ($\nu_{as C-H}$) e 2973 cm⁻¹ ($\nu_{as CH_2}$), Figura 10C, percebe-se um pequeno deslocamento das bandas devido à mudança do ambiente ao redor do centro metálico.

A banda em 1609 cm⁻¹ relacionada ao estiramento assimétrico $\nu_{as(C=N)}$ do ligante ampy livre (KURKÇUOGLU *et al.*, 2009), quando coordenado ao complexo $[Ru(\eta^6-p\text{-cimeno})(ampy)Cl]PF_6$, desloca para 1613 cm⁻¹, comprovando a coordenação do ligante ao complexo. A banda em 1458 cm⁻¹ de baixa intensidade do ligante α -felandreno livre (Figura 10A) refere-se às vibrações de estiramento angular simétrico no plano $\delta_s(C=C)$ e $\delta_s(CH_2)$. Nesta mesma região do espectro do ligante ampy livre aparece em 1435 cm⁻¹ referente à ligação C-C e a ligação C-H dos anéis aromáticos (KURKÇUOGLU *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2012).

As bandas referentes ao $\nu_{as(C=C)}$ e ao $\delta_s(CH_2)$, das vibrações dos estiramentos dos anéis aromáticos dos ligantes livres, são localizadas na região de 1435 cm⁻¹ ($\nu_{as C=C}$) e 1397 cm⁻¹ ($\delta_s CH_2$) no espectro do ligante ampy (Tabela 8) e em 1458 cm⁻¹ ($\nu_{as C=C}$), 1371 cm⁻¹ ($\delta_s CH_2$) no ligante α -felandreno (Figura 11A). No espectro do complexo precursor binuclear (Figura 10B), estas bandas ocorrem em 1469 cm⁻¹ ($\nu_{as C=C}$) e 1388 cm⁻¹ ($\delta_s CH_2$), respectivamente. No complexo mononuclear, $[Ru(\eta^6-p\text{-cimeno})(ampy)Cl]PF_6$, estas bandas são observadas nas regiões de menores energias, 1439 cm⁻¹ ($\nu_{as C=C}$) e 1379 cm⁻¹ ($\delta_s CH_2$) (Figura 11C). O deslocamento das bandas do ligante ampy e α -felandreno para menores valores de número de onda, quando são coordenados ao complexo piridínico, pode ser explicado pelo aumento da densidade eletrônica do centro metálico proporcionada pela coordenação do ligante ampy.

A banda de pequena intensidade proveniente do estiramento angular simétrico fora do plano, $\delta_s(NH_2)$, é observada para o ligante livre ampy em 792 cm⁻¹, e em 762 cm⁻¹ no

espectro do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ confirmando a coordenação do grupo NH_2 ao átomo de Ru. Ainda sobre a ligação do grupo NH_2 , também é observado o estiramento angular assimétrico fora do plano $\delta_{\text{as}(\text{NH}_2)}$ para o ligante ampy em 404 cm^{-1} e para o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, este estiramento ocorre em 497 cm^{-1} . A grande diferença de número de onda da banda $\delta_{(\text{NH}_2)}$ pode ser atribuída à sobreposição com a banda relativa ao estiramento assimétrico da ligação rutênio- nitrogênio ($\nu_{\text{as}(\text{Ru-N})}$).

A banda em 1295 cm^{-1} observada no espectro de FTIR do ligante ampy livre, referente ao estiramento angular simétrico fora do plano do N-H, $\delta_{\text{s}(\text{NH}_2)}$, quando comparada com o espectro do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ (Figura 10C) apresenta-se deslocada para menor energia, 1274 cm^{-1} , devido a maior densidade eletrônica quando este ligante interage com o metal (KURKÇUOĞLU *et al.*, 2009). Logo, esta é mais uma constatação de que houve a coordenação do ligante ampy no complexo.

Os estiramentos assimétricos referentes ao esqueleto carbônico, ν_{as} (esqueleto carbônico), dos anéis aromáticos dos ligantes livres de coordenação, aparecem em 1149 , 1094 e 1046 cm^{-1} para o ligante ampy e na região 1160 , 1032 e 985 cm^{-1} para o ligante α -felandreno. No complexo precursor, essas bandas surgem em 1158 , 1087 e 1060 cm^{-1} , e quando comparadas ao complexo mononuclear (Figura 10C), essas bandas se encontram em 1123 , 1093 e 1040 cm^{-1} . Em relação ao complexo precursor binuclear (Figura 10B), essas bandas aparecem em menores energias devido ao aumento na densidade eletrônica do complexo mononuclear, ocasionado pelo ligante ampy. A confirmação da presença do contra-íon PF_6 no complexo mononuclear $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ (Figura 10C) é dada pelas bandas de forte intensidade observada na região de 840 e 559 cm^{-1} características do $\nu_{\text{as}(\text{PF}_6)}$ (LAGADEC *et al.*, 2004; DWIVEDI *et al.*, 2008).

Tabela 8: Atribuição das bandas principais dos espectros vibracionais dos complexos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$, bem como dos ligantes α -felandreno e ampy.

Atribuição	Pré-ligante α - felandreno (cm^{-1})	Ampy (cm^{-1}) ⁽ⁱ⁾	$[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ (cm^{-1})	$[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (cm^{-1})
$\text{V}(\text{N-H}), \text{V}(\text{N-H}_2)$		3366	3328	
$\text{V}(\text{N-H}), \text{V}(\text{C-NH})$		3292	3238	
$\text{V}(\text{N-H}), \text{V}(\text{N-H}_2)$		3188	3148	
$\text{V}(\text{C-H})$	2969	3051- 3009	3050	3049 – 2963
$\text{V}(\text{C-H}_2)$	2922, 2879	914	2973	2928 – 2879
$\text{V}(\text{C=N})$		609	1613	
$\text{V}(\text{C=C})$	1458	1435	1439	1463
$\delta(\text{CH}_2)$	1371	1397	1379	1388
$\delta(\text{NH}_2)$		1295	1274	
$\text{V}(\text{esqueleto carbônico})$	1160	1149	1123	1158
$\text{V}(\text{esqueleto carbônico})$	1032-985	1094- 1046	1093-1040	1087-1060
$\text{V}(\text{PF}_6)$			840	
$\delta(\text{NH}_2)$		792	762	
$\delta(\text{NH}_2), \text{V}(\text{Ru-N})$		404	497	

⁽ⁱ⁾ **Referência:** KURKÇUOĞLU *et al.*, 2009.

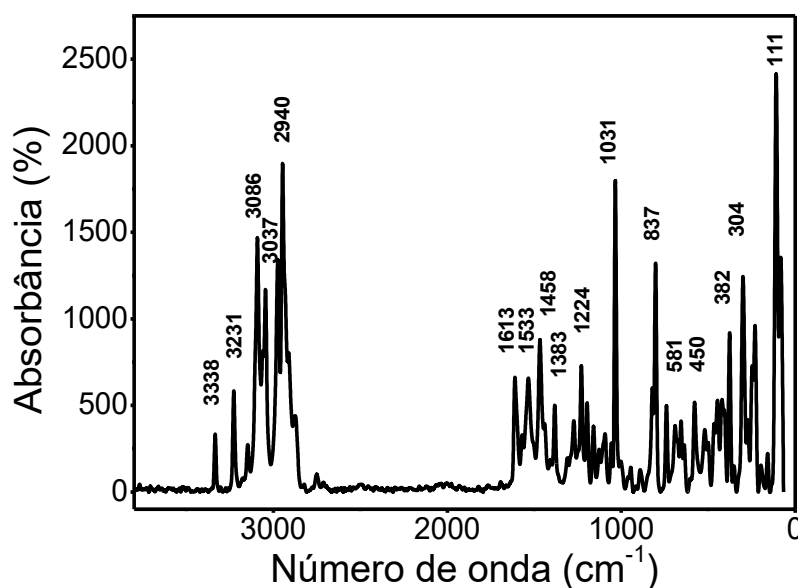
Fonte: A Autora

4.5 Caracterização do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ por espectroscopia de espalhamento RAMAN

O espectro de espalhamento Raman contém informações análogas as de um espectro de absorção no infravermelho (FTIR), apesar da natureza dos fenômenos físicos serem diferentes, ou seja, ocorre um espalhamento no caso da espectroscopia Raman e absorção no caso da técnica de FTIR (HOLLAS, 2004; WARTEWIG, 2003).

As bandas do espectro Raman do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, apresentados na Figura 11, mostram contribuições para a caracterização deste complexo, visto que é possível detectar bandas não ativas no infravermelho.

Figura 11: Espectro por espalhamento Raman do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ obtido em estado sólido a 532 nm.



Fonte: A autora.

Na região de baixos valores de número de onda, é observada no espectro a banda em 111 cm^{-1} , a qual é referente ao estiramento angular simétrico fora do plano $\delta s_{(\text{CH})}$. A banda característica do estiramento assimétrico fora do plano em 229 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ é referente ao ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ (HOLLAS, 2004; WARTEWIG, 2003; SMITH e DENT, 2005).

Com base na literatura, a presença do íon clorido é constatada pelas bandas em 382 e 304 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico no plano da ligação Ru-Cl, $\nu_{\text{as(Ru-Cl)}}$ (MERKLE, *et al.*, 2012; WEIDEMANN *et al.*, 1998. A confirmação da coordenação do ligante ampy no complexo mononuclear é evidenciada pela banda na região de baixos valores de número de onda, especificamente em 450 cm^{-1} . Esta banda está associada ao estiramento assimétrico da ligação entre o rutênio e nitrogênio piridínico, $\nu_{\text{as (Ru-N)}}$. As bandas em 837 e 581 cm^{-1} , por analogia ao espectro de infravermelho do mesmo composto, é atribuída às ligações P-F do íon PF_6^- , presente como contra-íon do complexo catiônico (BUNIC *et al.*, 2008).

A banda localizada em 1031 cm^{-1} é relativa ao estiramento assimétrico no plano da ligação C-H, $\nu_{\text{as (CH}_3)}$, e a banda na região de 1383 cm^{-1} concernentes ao estiramento simétrico no plano, $\nu_{\text{as (CH}_3)}$. Esses estiramentos são característicos dos carbonos alifáticos isopropílicos do ligante η^6 -*p*-cimeno, confirmando sua coordenação ao complexo mononuclear $[\text{Ru}(\eta^6$ -*p*-cimeno)(ampy)Cl] PF_6 (HOLLAS, 2004; WARTEWIG, 2003).

Outra evidência da coordenação do ligante ampy ao complexo rutênio(II)-areno é dada pela banda em 1458 cm^{-1} , a qual confere ao estiramento assimétrico da ligação C-N, $\nu_{\text{ass (C=N)}}$ (HOLLAS, 2004; WARTEWIG, 2003; NAKAMOTO, 1986; SMITH e DENT, 2005).

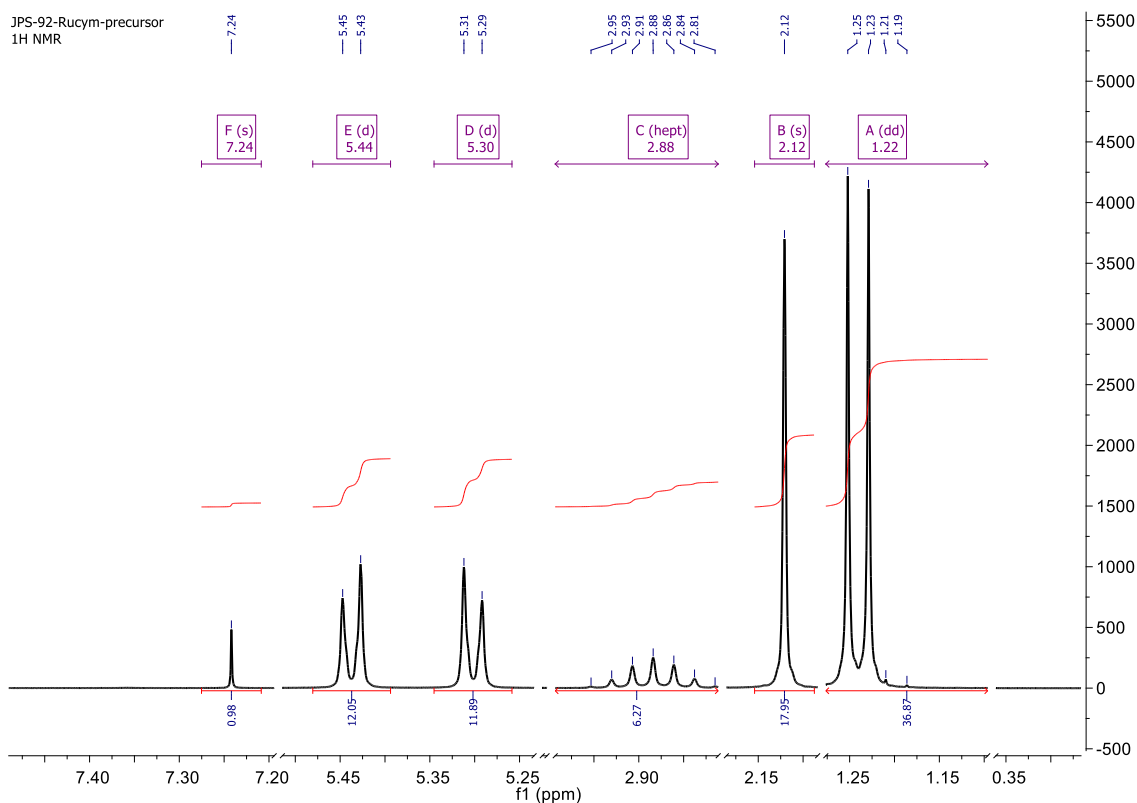
As bandas observadas na região de 1533 e 1613 cm^{-1} são características aos modos vibracionais da parte aromática conjugada dos ligantes 2-aminometilpiridina e η^6 -*p*-cimeno, que estão envolvidos na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ o qual atribui aos estiramentos $\nu_{\text{as (C=C)}}$. Logo, a região de 2940 - 3037 cm^{-1} apresenta duas bandas atribuídas ao estiramento simétrico no plano, $\nu_{\text{s(CH)}}$ dos anéis aromáticos dos ligantes coordenados (HOLLAS, 2004; WARTEWIG, 2003; NAKAMOTO, 1986; SMITH e DENT, 2005).

As bandas em 3086 cm^{-1} $\nu_{\text{ass (NH)}}$, 3231 cm^{-1} $\nu_{\text{ass (NH-C)}}$ e 3338 cm^{-1} $\nu_{\text{ass (NH}_2)}$ são atribuídas aos estiramentos assimétricos no plano do ligante ampy coordenado ao complexo $[\text{Ru}(\eta^6$ -*p*-cimeno)(ampy)Cl] PF_6 (HOLLAS, 2004; WARTEWIG, 2003; NAKAMOTO, 1986).

4.6 Caracterização espectroscópica por ressonância magnética nuclear de próton, RMN de ^1H dos complexos $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ e $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$

O espectro de RMN de ^1H do complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ obtido em $\text{DMSO-}d_6$, apresentado na Figura 12, ilustra os valores de deslocamentos químicos (δ) observados nos espectros dos complexos Ru-areno análogos relatados na literatura (PASTUSZKO *et al.*, 2013; SINGH, A.K *et al.*, 2010), evidenciando a pureza da amostra.

Figura 12: Espectro de RMN de ^1H do complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ obtido em $\text{DMSO-}d_6$ a 400 MHz.



Fonte: A Autora.

No espectro do complexo binuclear (Figura 12), os prótons metílicos (CH_3) do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ são exibidos como simpletos com valores de δ em 2,12 ppm. Também são evidenciados dois conjuntos de dupletos praticamente desprotegidos para os prótons arílicos (prótons do anel aromático) do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ com δ entre 5,44 ppm - 5,30 ppm. Como os hidrogênios metílicos do radical isopropílico não são equivalentes, são observados como

um duplete em δ 1,22 ppm. Além disso, observam-se também os sinais para os prótons metilênicos (CH_2) em 2,88 ppm como um multiplete.

O espectro RMN de ^1H do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, ilustrado na Figura 13, apresenta um padrão característico de prótons para o ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ e ampy coordenados ao complexo (PASTUSZKO *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2010; BECKFORD *et al.*, 2009; BECKFORD *et al.*, 2011).

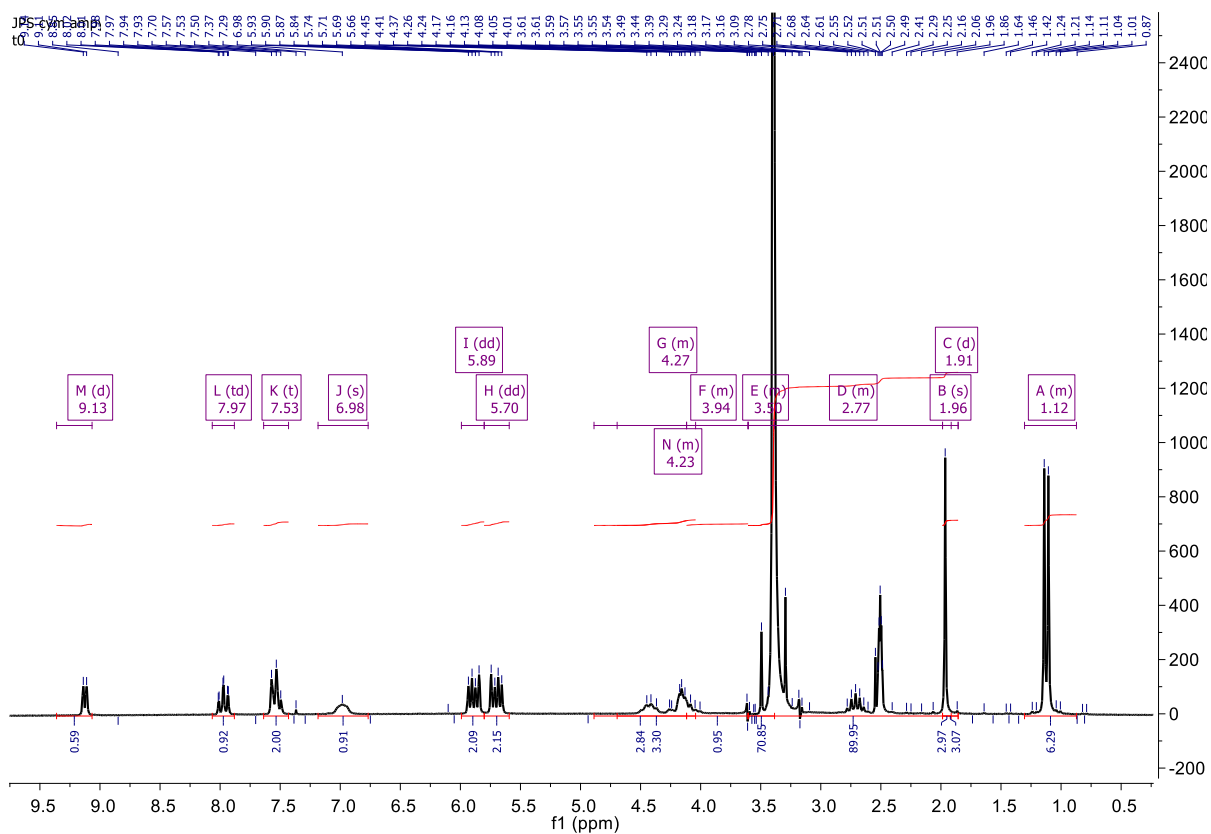
Os prótons metílicos do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ são exibidos como simpletos com valores de δ em 2,12 ppm, porém os prótons arílicos provenientes do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ no complexo são apresentados como conjunto de dupletos em 5,44, 5,30 ppm em função de sua desproteção. Isto ocorre provavelmente devido ao acoplamento a longa distância dos prótons metílicos do grupo isopropil com os prótons aromáticos do anel $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$.

Também são observados no espectro do complexo mononuclear os hidrogênios metilênicos do radical isopropílico não são equivalentes, sendo observados como um duplete em 1,10 ppm. Os sinais dos prótons metilênicos são observados como um multiplete em δ 2,70 ppm.

De modo geral, os prótons do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ (metílicos, metilênicos e metilênicos do radical isopropílico) no espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ (Figura 13) são deslocados para campo mais alto em comparação com os prótons do complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (Figura 12). Esta observação refere-se que na presença do ligante ampy, há átomos de hidrogênio em ambientes químicos diferentes, portanto, com diferentes deslocamentos químicos. Esse deslocamento resulta da variação do aumento da densidade de elétrons no metal devido à ligação do anel piridínico com o centro metálico Ru(II), conseqüentemente, do aumento da blindagem. Estes resultados corroboram com o deslocamento da posição das bandas para menores números de onda (no espectro de FTIR) quando ocorre a coordenação ao ligante ampy.

Os autores Singh *et al.* (2000), Beckford *et al.* (2009) e Beckford *et al.* (2011) observaram o mesmo efeito no deslocamentos de prótons do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ em complexos análogos de fórmula $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{paa})\text{Cl}]$ e $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{R-ATSC})\text{Cl}]$ (onde R-ATSC= tiossemicarbazona).

Figura 13: Espectro de RMN de ^1H do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ obtido em $\text{DMSO-}d_6$ a 400 MHz.



Fonte: A autora.

Em relação aos sinais dos prótons do ligante ampy coordenado ao complexo, observa-se um multipletto centrado com δ em 4,23 ppm proveniente dos átomos de hidrogênio não equivalentes do grupo metílico do anel piridínico. Os sinais de prótons do grupo Ru-NH_2 não são equivalentes, devido ao acoplamento com os prótons do grupo metil e vice-versa, portanto apresentam um sinal de multipletto em 4,27 ppm. Na região correspondente à zona de absorção dos aromáticos são evidenciados dois dupletos com valores de δ iguais a 6,98 e 7,53 ppm, um triplo triplo em 7,90 ppm e um dupletto em 9,13 ppm, os quais confirmam a existência de grupos aromáticos provenientes dos ligantes ampy e $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$.

Observa-se que os prótons referentes ao anel aminopiridínico apresentam seus deslocamentos químicos em frequências maiores, de δ 6,98 a 9,13 ppm, em comparação com os sinais de deslocamentos químicos dos ligantes $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ que variam de 1,12 a 5,89 ppm no complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$. Isto ocorre devido ao ligante ampy

apresentar dois átomos de nitrogênio, os quais diminuem a densidade eletrônica dos prótons do anel do ligante ampy deslocando-os para regiões menos blindadas em frequências maiores. Este fato reforça que o ligante ampy é um bom π -aceitador de elétrons, retira densidade de elétrons a partir do centro metálico de Ru(II), tornando a sua retrodoação menos intensa quando comparado com o íon de Ru (II) a partir do precursor, $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$.

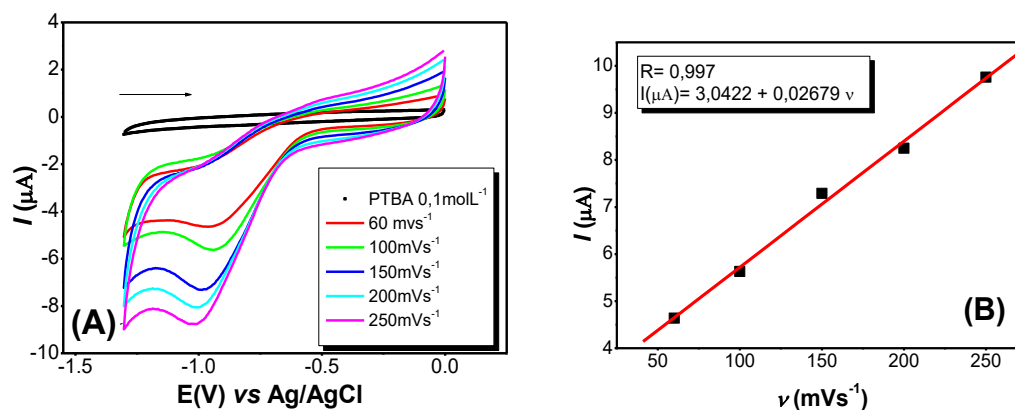
4.7 Estudo eletroquímico dos complexos sintetizados

4.7.1 Caracterização eletroquímica dos ligantes ampy e α -felandreno

Para elucidação do comportamento eletroquímico do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, estudou-se o processo redox do ligante ampy e pré ligante α -felandreno nas mesmas condições que o complexo rutênio-areno(II), ou seja na faixa de velocidade entre 30 a 100 mVs^{-1} , na concentração de $2 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}$ do ligante ampy e pré ligante α -felandreno e em $0,1 \text{mol L}^{-1}$ de PTBA em acetonitrila anidra como eletrólito suporte. A solução foi mantida em fluxo contínuo de gás N_2 antes de cada medida eletroquímica.

Conforme observado na Figura 14A, o voltamograma cíclico do ligante ampy apresenta um processo de redução irreversível definido com um potencial de pico catódico (E_{pc}) em $-0,94 \text{V}$, a $v = 100 \text{mV s}^{-1}$. Para as demais velocidades, houve uma variação nos potenciais de pico de redução $0,99$ a $-1,02 \text{V}$. Também observou-se que a corrente de pico anódica (I_{pa}) varia linearmente com a velocidade de varredura de potencial (v) ($R = 0,997$), caracterizando um processo adsorptivo de transferência de massa na superfície eletródica, conforme representado na Figura 14B (SHIH *et al.*, 2004). O valor obtido do potencial de pico catódico (E_{pc}) em $-0,94 \text{V}$ está próximo ao encontrado na literatura para ligantes derivados dipiridilamínicos, como pode ser observado na Tabela 9, a qual apresenta os processos redox de alguns ligantes bipyridínicos livres de coordenação.

Figura 14: Voltamogramas cíclicos do ligante 2-aminometilpiridina na concentração de $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN vs Ag/Ag^+ (A) e dependência da corrente de pico de oxidação vs velocidade de varredura ($60\text{-}250 \text{ mVs}^{-1}$), empregando-se eletrodo de carbono vítreo (B).



Fonte: A Autora.

Tabela 9: Valores de potencial de redução ou oxidação atribuídos aos processos redox de alguns ligantes polipiridínicos análogos ao nosso trabalho.

Ligante piridínico	Potencial de pico (E_{pc}) (V)	Referência
Bis-(<i>p</i> -bifenileno picolinaldimina) (BBP)	-1,88	HAGA e KOIZIIMI, 1985
Dicloro-2,3-bis-2'-piridil-quinoxalina (Cl_2dpq)	-1,18	MOLNAR, M <i>et al.</i> , 1993
1,8-naftalimida	-1,71	MARTIN e WEIGAND, 1998
Piridina-2-carbaldeído azina (paa)	-1,49 e -1,98	SINGH <i>et al.</i> , 2004
<i>p</i> -fenileno-bis-(picolina)aldimina (pbp)	-1,57 e -2,04	SINGH <i>et al.</i> , 2004
2-cloro-4,6-(di-2-piridilamina)-1,3,5-triazina (cdtd)	-0,82, -1,12 e -1,34	SINGH, A.K <i>et al.</i> , 2010
2,4,6-tris-(di-2-piridilamina)-1,3,5-triazina (tdat)	-0,86, -1,14 e -1,36	SINGH, A.K <i>et al.</i> , 2010
2-aminometilpiridina (ampy)	-0,94	Neste trabalho

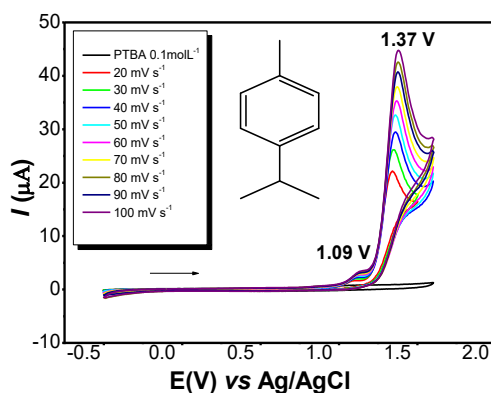
Fonte: A Autora.

Como pode ser observado na Tabela 9, os ligantes N-doadores apresentam processos de redução na faixa de potencial negativa (-0,8 a -2,04 V). Estes processos foram atribuídos à formação de radicais aniônicos originados da redução dos ligantes, a qual ocorre quando os elétrons são adicionados aos orbitais π^* do ligante N-heterocíclico, atribuído ao processo de transferência de elétrons devido ao orbital LUMO + 2 estar centrado no anel aromático destes ligantes (MANDAL *et al.*, 2014).

Devido ao fato desta faixa de potencial ser similar ao nosso trabalho, atribuímos o potencial de pico catódico em -0,94 V ao processo da redução do ligante ampy. Em analogia aos estudos eletroquímicos representados na Tabela 8, pode-se inferir do nosso trabalho que há formação de um radical o qual é adsorvido na superfície do eletrodo. Experimentalmente, após o estudo voltamétrico do ligante ampy em diferentes velocidades de varredura notou-se a formação de uma película sobre o eletrodo de carbono vítreo o que indica a passivação da superfície do eletrodo. A formação da película na superfície do eletrodo de carbono vítreo também foi constatada por Desideri e colaboradores (1978), os quais relataram que esta não é removida por agitação da solução, durante a renovação da camada de difusão. Em comparação com o estudo eletroquímico do ligante análogo 3-aminopiridina, reportado por Desideri (1978), o ligante 2-aminopiridina não apresenta processo redox na faixa de potencial anódico (0 a 1,5 V vs Ag/AgCl) e sim, somente na faixa catódica.

Em relação aos valores dos potenciais dos ligantes derivados piridínicos citados na Tabela 9, nota-se que todos os ligantes mencionados apresentam processos redox irreversível, como por exemplo, paa e pbp (SINGH *et al.*, 2004). Os ligantes polipiridínicos (BBP, Cl₂dpq e 1,8-naftalimida) apresentam um único potencial de pico catódico, o qual corrobora com os valores de potenciais do ligante ampy. A Figura 15 apresenta os voltamogramas cíclicos do pré-ligante α -felandreno realizados em 0,1 mol L⁻¹ PTBA em acetonitrila anidra, no eletrodo de carbono vítreo.

Figura15: Voltamogramas cíclicos do ligante α -felandreno $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em PTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN vs Ag/AgCl; em diferentes velocidade de varredura (20 a 100 mV s^{-1}).

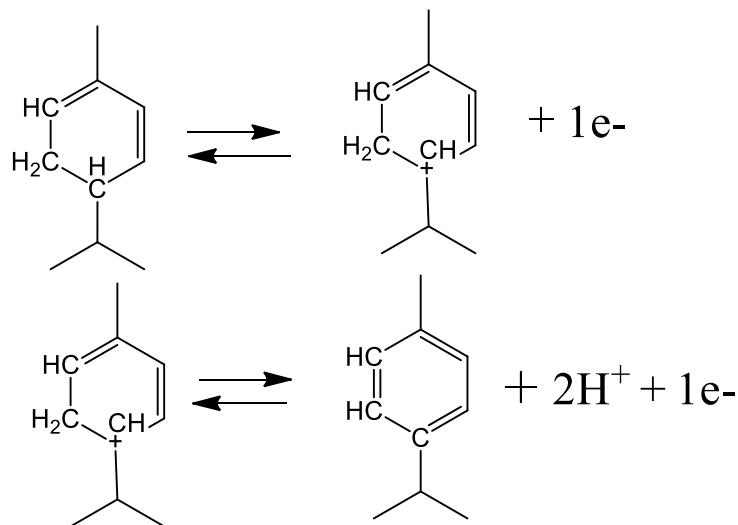


Fonte: A Autora.

Conforme ilustrado na Figura 15, os voltamogramas cíclicos dos pré ligante α -felandreno obtidos no sentido anódico em diferentes velocidades de varredura (20-100 mV s^{-1}) apresentaram para todas as velocidades dois picos anódicos irreversíveis, localizados em 1,09 e 1,37 V. Estes valores de potencial estão próximos aos valores encontrados na literatura (SALAH e MATOUSSI, 2005).

O comportamento eletroquímico do α -felandreno foi estudado pelos autores Salah e Matoussi (2005). O estudo eletroquímico foi realizado em acetonitrila (0,1 M LiClO_4) com um eletrodo de trabalho de Pt, eletrodo de referência Ag/Ag^+ em CH_3CN . Os valores dos potenciais anódicos (*pico 1* e *pico 2*) 1,09 e 1,37 V respectivamente do α -felandreno obtidos neste trabalho corroboram com os valores da literatura, onde foram encontrados dois picos anódicos, ambos irreversíveis, em 1,06 e 1,88 V (vs Ag/AgCl), atribuídos ao processo de transferência de elétrons, e à desprotonação do cátion radical obtido após a transferência de elétrons. Conforme apresentado no esquema a seguir, o mecanismo é do tipo de eletroquímico, químico, eletroquímico (ECE). Na etapa química determinante (etapa 2) ocorre a desprotonação do cátion radical (terpinemo) após a primeira transferência de elétrons (etapa 1), representado pela reação eletroquímica a seguir.

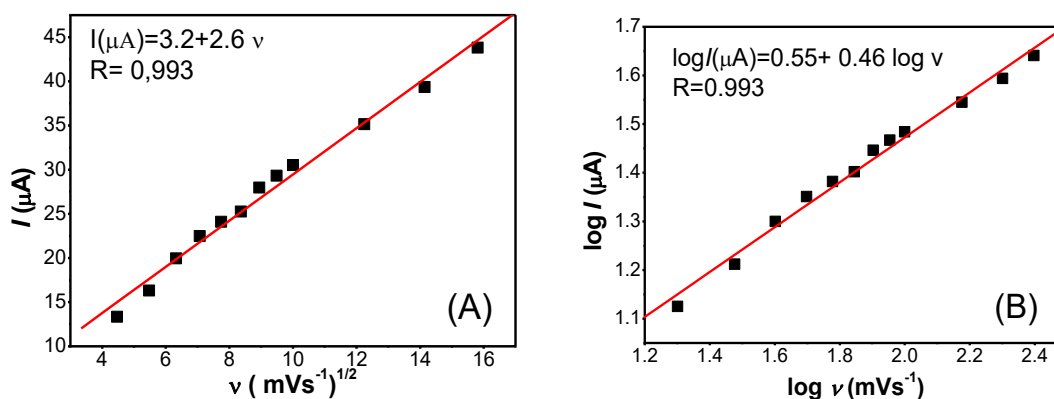
Figura 16: Esquema de oxidação do α -felandreno.



Fonte: A Autora.

A fim de investigar a natureza de transferência de massa do potencial de pico anódico, E_{pa} 1,37 V, do ligante α -felandreno, estudou-se a influência velocidade de varredura na faixa de 20 a 100 mVs^{-1} , cujos gráficos são ilustrados na Figura 17A e B.

Figura 17: Dependência da variação de corrente de pico com a raiz quadrada velocidade de varredura (A) e dependência do logaritmo da variação de corrente de pico com o logaritmo da velocidade de varredura (B).



Fonte: A autora.

Os resultados apresentados na Figura 17A mostram que a corrente de pico anódica varia linearmente com a raiz da velocidade de varredura de potencial ($R = 0,993$),

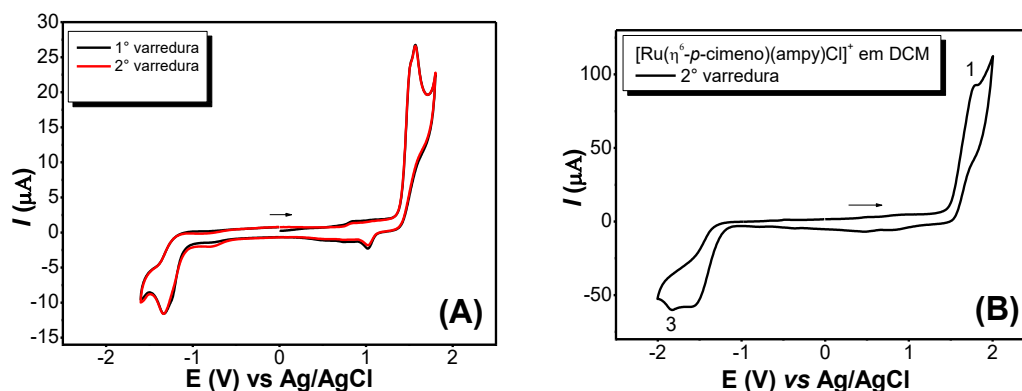
caracterizando um processo de transferência de massa difusional na superfície do eletrodo Figura 17^a. Tal comportamento foi confirmado a partir da relação linear do logaritmo da intensidade de corrente de pico em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log I$ vs $\log v$) na faixa de 20 a 100 mVs^{-1} (Figura 17B), na qual observa-se uma inclinação de 0,46. Este valor é próximo do previsto pela literatura (0,5) para sistemas difusionais (SHIH *et al.*, 2004).

4.7.2 Caracterização eletroquímica do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$

As propriedades eletroquímicas do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ foram estudadas na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ por voltametria cíclica utilizando 0,1 mol L^{-1} PTBA em acetonitrila como eletrólito suporte em 100 mV s^{-1} . Os voltamogramas cíclicos foram obtidos sob atmosfera de $\text{N}_{2(\text{g})}$.

Foram utilizados três eletrodos padrão: eletrodo de carbono vítreo como de trabalho; fio de prata como pseudo referência e fio de platina como eletrodo auxiliar. As propriedades eletroquímicas do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ foram avaliadas por voltametria cíclica na faixa de potencial entre -1,8 a +1,8 V vs Ag/AgCl. A varredura de potencial do voltamograma cíclico ocorreu no sentido do potencial positivo para o potencial negativo, e nestas condições o complexo apresentou-se dois processo redox irreversíveis de transferência de elétrons e um processo quase reversível apresentado na Figura 18 A e 18B.

Figura 18: Voltamogramas cíclicos para o $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, sobre eletrodo de carbono vítreo, 0,1 mol L^{-1} de PTBA em acetonitrila (A) e diclorometano na 2^o varredura (B).



Fonte: A Autora.

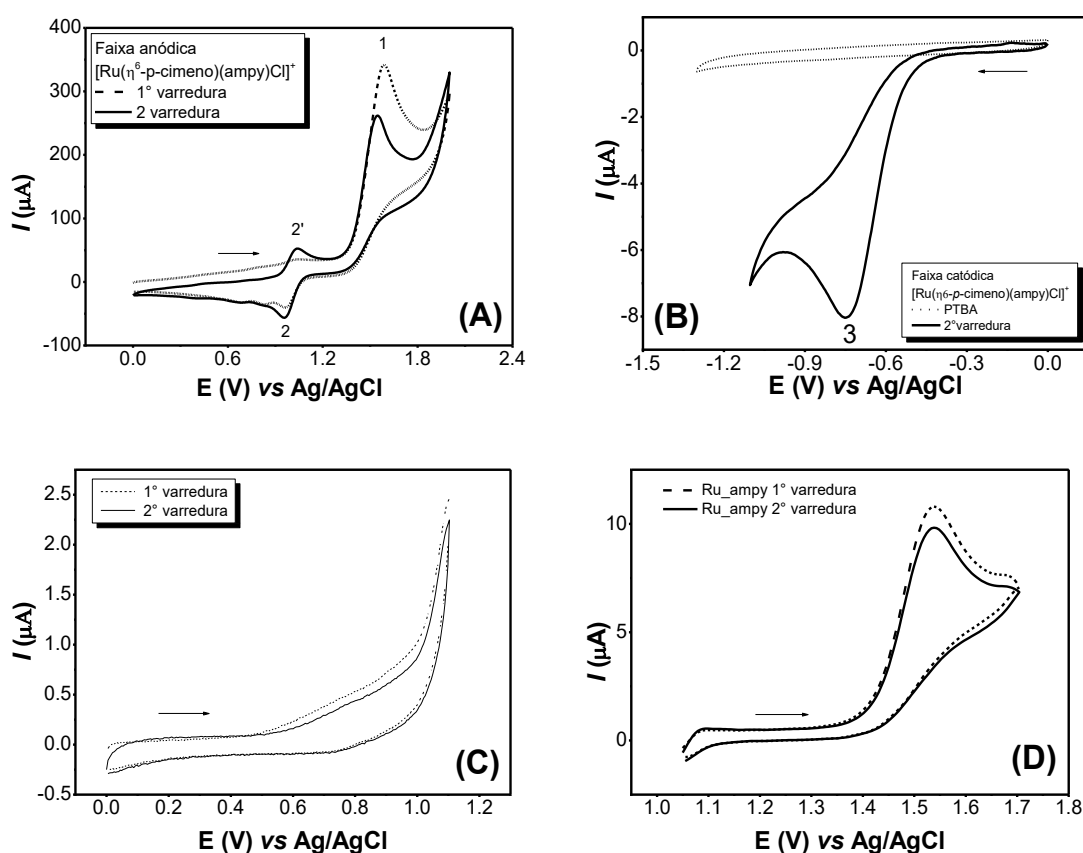
Os voltamogramas cíclicos do complexo Ru-ampy foram obtidos a partir da varredura anódica em acetonitrila (Figura 18A) e em diclorometano (Figura 18B) para fins de comparação.

O voltamograma cíclico obtido em acetonitrila apresentou o primeiro pico de oxidação em 1,57 V, o qual foi atribuído à oxidação do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ (pico 1). O alto valor de potencial deve-se à estabilidade do metal Ru no estado de oxidação 2+ proporcionado pela presença do ligante areno, um ligante doador- π . Na varredura reversa, após atingir este potencial, é observado um pico de redução em 1,01 V (pico 2) e na varredura seguinte, um pico de oxidação surgiu em 0,88 V (pico 2'). Baseado nos estudos realizados por Colina-Vegas e colaboradores (2015), os picos 2 e 2' foram associados ao par redox Ru(III)/Ru(II) da nova espécie formada em solução com a labilização do areno, $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$, para a espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^+$. O baixo valor de variação de potenciais entre os picos 2 e 2', $\Delta E_p = 130$ mV, sugere um processo quase reversível de transferência de elétrons. Ainda neste voltamograma, na faixa de potencial catódico (0 a -2,0 V) é exibido um pico de redução em -1,34 V atribuído à redução do ligante ampy devido à similaridade do potencial deste ligante livre. Quando comparado com o processo redox do ligante ampy livre (-1,04 V) ilustrado na Figura 14A, o pico de redução se encontra deslocado para potenciais mais negativos no complexo, fato este explicado pelo aumento da densidade eletrônica através da ligação formada com o centro metálico devido ao caráter doador- σ tanto do ligante Cl⁻, ampy, como também pela influência do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$. Este efeito, junto com o caráter receptor- π do rutênio, também corrobora com a constatação de que as reduções centradas no ligante em complexos são mais fáceis do que nos ligantes livres, uma vez que intensifica a retrodoação na ligação M-L.

Quando compara-se o perfil eletroquímico do complexo Ru-ampy obtido em CH_2Cl_2 (Figura 18 B), constatou-se a presença do mesmo processo de oxidação do centro metálico referente à oxidação do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ em 1,77 V (pico 1), valor este deslocado em relação ao voltamograma obtido em CH₃CN ($E_{pa} = 154$ V) em função da mudança do solvente. No entanto não é observado o processo redox relativos aos picos 2 e 2' concernente a labilização do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ com posterior formação da espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ para $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ devido ao diclorometano não coordenar ao Ru(III). Na faixa de potencial catódico (0 a -2,0 V) é exibido um pico de redução em -1,84 V atribuído à redução do ligante ampy.

Para melhor explanação da atribuição dos processos redox realizados em CH₃CN observados na faixa de varredura do potencial de -1,8 a 1,8 V, optou-se por estudar o Ru-ampy em faixas de potenciais separadamente (Figura 19 A-D).

Figura 19: Voltamogramas cíclicos para $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(ampy)Cl]PF₆ a $\nu = 50$ mV s⁻¹, sobre eletrodo de carbono vítreo, 0,1 molL⁻¹ de PTBA em acetonitrila: faixa de potencial anódica (A), faixa de potencial catódica (B), varredura de potencial de 0,0 a 1,0 V (C) e varredura de potencial de 1,0 a 1,8 V (D).

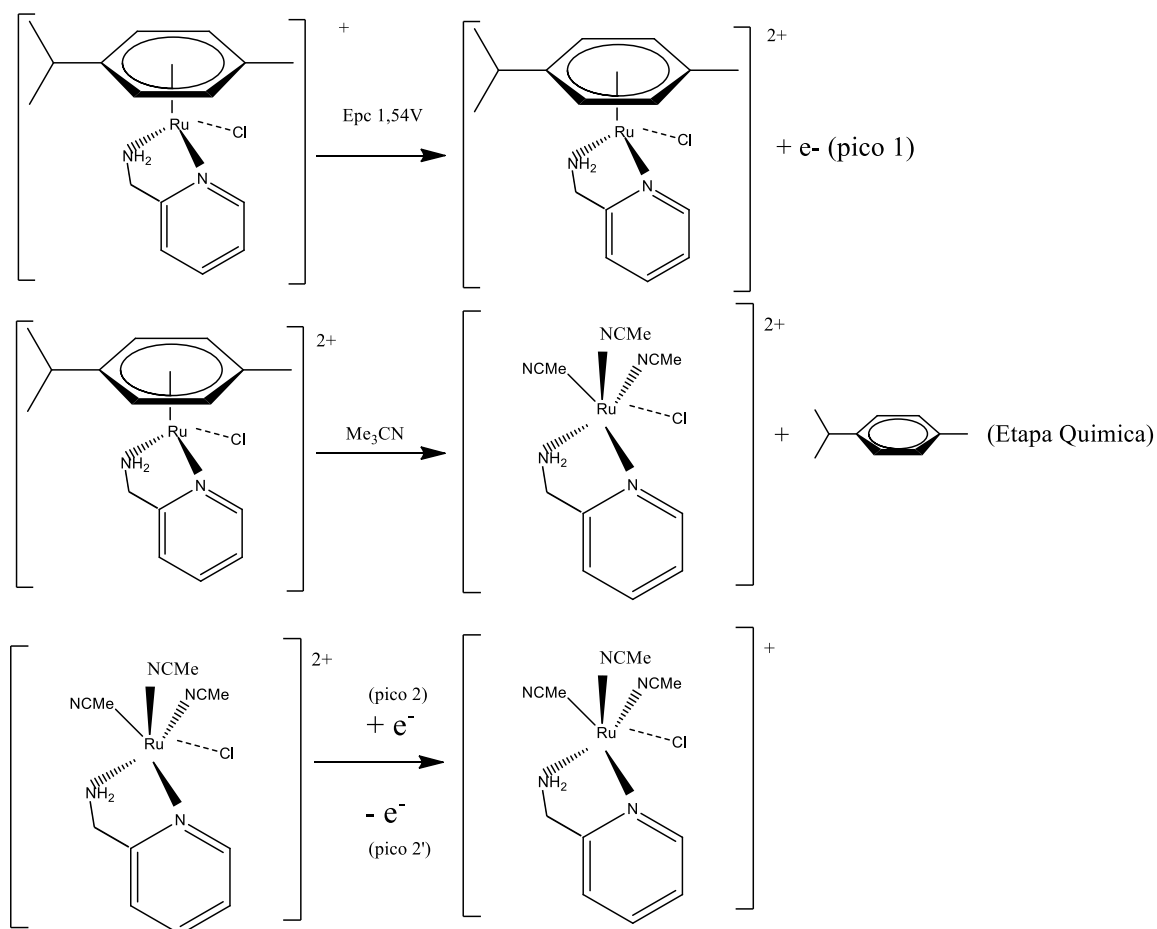


Fonte: A Autora.

Observou-se na Figura 19 A que os processos redox na faixa anódica (0 a 1,9 V) (picos 1, 2 e 2') referente à oxidação do centro metálico na presença e ausência do ligante η^6 -*p*-cimeno, respectivamente, são independentes do processo redox (pico 3) observado na faixa catódica referente à redução do ligante ampy (Figura 19 B). Esta comprovação também é constatada ao varrer apenas a faixa catódica (0 a -1,1 V) (Figura 19 B), onde só é constatado o pico 3. A ausência dos picos 2 e 2' na varredura de potencial de 0 a 1,0 V (Figura 19 C) comprova que o processo redox dos picos 2 e 2' são dependentes do pico 1. Ao varrer apenas

a faixa de potencial de 1,1 a 1,7 V (Figura 19 D) observou-se o processo de oxidação referente ao pico 1 no potencial de 1,57 V, o qual ocorre em potenciais mais positivos do que o pico 2 e 2' ($E_{pa} = 0,88$ V e $E_{pc} = 1,01$ V), pois o ligante areno além de ser um doador π , é um receptor π forte, o qual diminui a densidade eletrônica do centro metálico, dificultando a oxidação do centro metálico. Logo, o surgimento do pico 2 e 2' após atingir o potencial 1,57 V é um indicativo que uma nova espécie de complexo está sendo gerada na superfície do eletrodo, sendo proposto então a formação do complexo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$, após a oxidação do $[\text{Ru}^{\text{II}}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ para $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ e a labilização do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ (etapa química), caracterizando um mecanismo ECE, constituído de uma etapa química seguida de eletroquímica, conforme apresenta o mecanismo eletroquímico ilustrado na Figura 20.

Figura 20: Mecanismo eletroquímico proposto para o processo redox do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$.



Fonte: A Autora

Para a confirmação desta proposta, realizou-se cálculo teórico para espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$, cujos valores das distâncias de ligação são resumidos na Tabela 10.

Tabela 10: Comprimento da ligação experimental e teórico do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, comparado com o complexo oxidado $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$.

<i>Comprimento de ligação (Å)</i>			
Átomos	$[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$		
	Experimental	Calculado	Calculado
Ru-N(1)	2,094(3)	2,1394	2,084
Ru-N(2)	2,123(2)	2,1586	2,110
Ru-C(12)	2,173(3)	2,2445	2,441
Ru-C(11)	2,180(3)	2,2605	2,326
Ru-C(7)	2,189(3)	2,2694	2,325
Ru-C(9)	2,190(3)	2,2543	2,450
Ru-C(8)	2,197(3)	2,2604	2,365
Ru-C(10)	2,210(3)	2,3337	2,348
Ru-Cl	2,3913(8)	2,4605	2,258

Fonte: A Autora

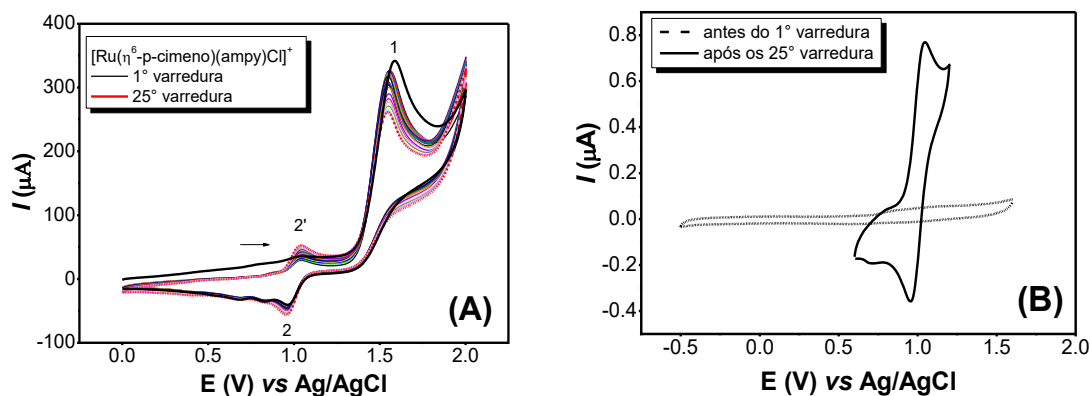
De acordo com a Tabela 10 nota-se que quando o $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ se oxida a $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$, os comprimentos das ligações Ru-Cl, Ru-N e Ru-NH₂ diminuem de 2,4605, 2,1394 e 2,1586 Å para 2,258, 2,084 e 2,110 Å, respectivamente; como forma de compensar o aumento da carga do rutênio para 3+. Os comprimentos de ligações médios do Ru-C do anel aromático do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ do Ru^{II} em relação ao Ru^{III} é de 2,189 e 2,375Å, respectivamente; um aumento da ligação de 0,186 Å. Este aumento do comprimento das ligações quando o rutênio oxida-se eletroquimicamente, favorece o

enfraquecimento da ligação Ru-C, conseqüentemente o ligante η^6 -*p*-cimeno é labilizado na oxidação do Ru^{II} para Ru^{III} em 1,57 V (pico 1). A remoção progressiva do ligante areno ocorre de η^6 para η^4 , η^2 até a perda completa do ligante, como prevista por Smith e Wright e (1998). Desta forma resultados dos cálculos teóricos corroboram com o mecanismo proposto na Figura 20, onde após a oxidação do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ em 1,57 V (pico 1), ocorre uma etapa química da perda do ligante η^6 -*p*-cimeno e substituição pelo solvente coordenante CH₃CN, formando o complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$, o qual é reduzido a $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, em 1,01 V (pico 2) e oxidado em 0,88V (pico 2'). Este fato explica a ausência do processo redox quando o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ é varrido entre 0 a 1,0 V Figura 19 C, e este apenas surge na segunda varredura de potencial, após atingir o processo em 1,57 V Figura 19A. A formação do complexo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ já é relatado na literatura por (SMITH e WRIGHT, 1998) e foi recentemente sugerida por Colina-Vega e colaboradores (2015) para explicar o mecanismo eletroquímico da série $\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})(\text{N-N})\text{Cl}]\text{PF}_6$.

4.7.3 Caracterização eletroquímica do complexo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$

Na tentativa de isolar a espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, foram realizados experimentos voltamétricos do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ com uma seqüência de 25 ciclos de varredura na faixa de potencial entre 0,0 a 1,8 V, utilizando como eletrodo de trabalho um substrato de vidro recoberto com uma camada de óxido de estanho dopado com índio (ITO). A escolha deste material para eletrodo de trabalho é para análise da superfície após o término das varreduras de potencial. Os voltamogramas obtidos desde a 1^a até a 25^a varredura são apresentados na Figura 21 A-B.

Figura 21: Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ obtidos em ITO, em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ PTBA em acetonitrila, (A) durante a sequência de 25 ciclos varredura e (B) no 1º ciclo e após o 25º ciclo de varredura.

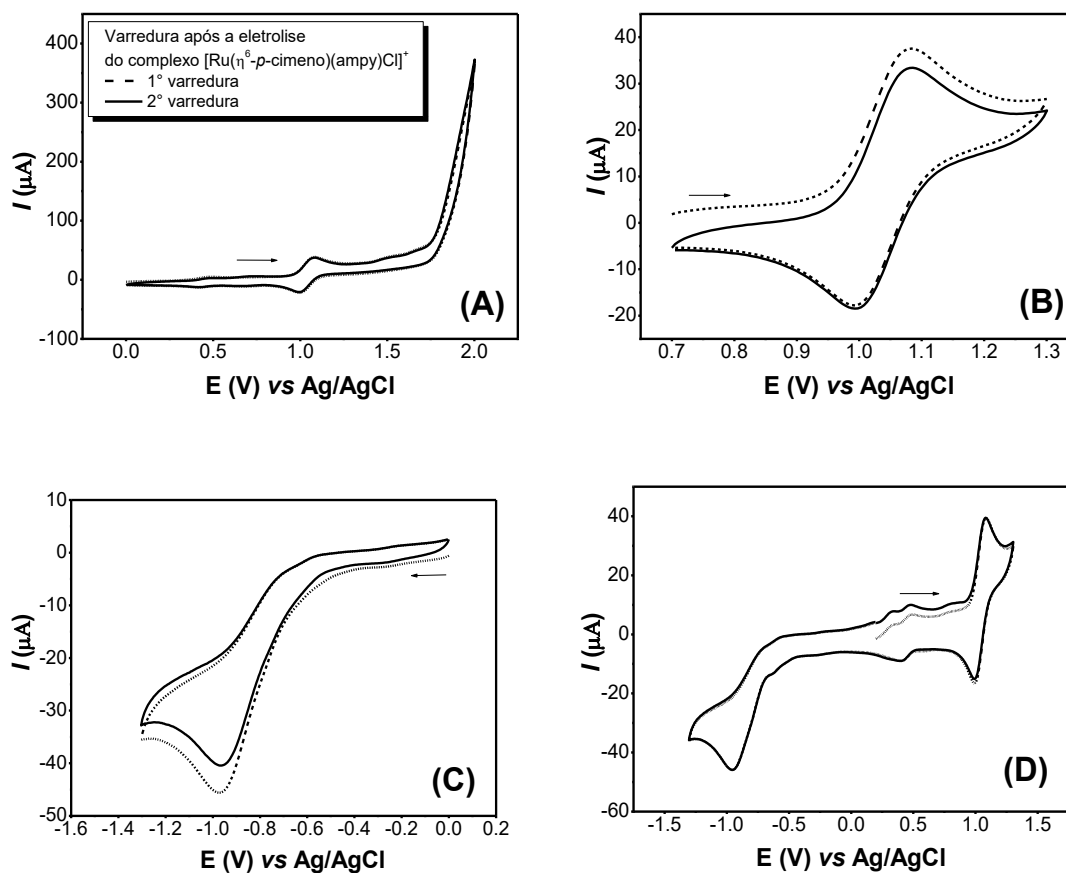


Fonte: A Autora

Observa-se nos voltamogramas ilustrados na Figura 21A que à medida que o pico de oxidação em torno de $1,57 \text{ V}$ (pico 1) é atingido, sua corrente de pico é diminuída e, concomitantemente a corrente de pico de oxidação e redução em torno de $1,0 \text{ V}$ (pico 2 e 2') é ligeiramente aumentada. A diminuição de corrente do pico 1 implica no consumo do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ para a formação da nova espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ gerada na superfície do eletrodo, a qual é facilmente observada no processo redox ilustrado na Figura 21B. Após a 25ª varredura, observou-se a formação de uma película sobre a superfície do ITO, mas a mesma não foi caracterizada.

Um segundo experimento de coulometria a potencial controlado também foi realizado para a tentativa de isolar a espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$. Neste experimento o complexo Ru-ampy foi submetido à eletrólise em $1,6 \text{ V}$, utilizando um eletrodo de rede de platina como contra eletrodo e um bastão de grafite como eletrodo de trabalho vs Ag/AgCl. O produto obtido através da eletrólise do complexo catiônico $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ foi analisado por voltametria cíclica, como representado na Figura 22.

Figura 22: Voltamogramas cíclicos do complexo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ obtidos após a eletrólise em 1,6 V na velocidade de 50 mVs^{-1} , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA em acetonitrila: na faixa de varredura de 0,0 a 2,0 V (A), de 0,7 a 1,2 V(B), de -1,4 a 0,0 (C) e de -1,5 a +1,5V (D).

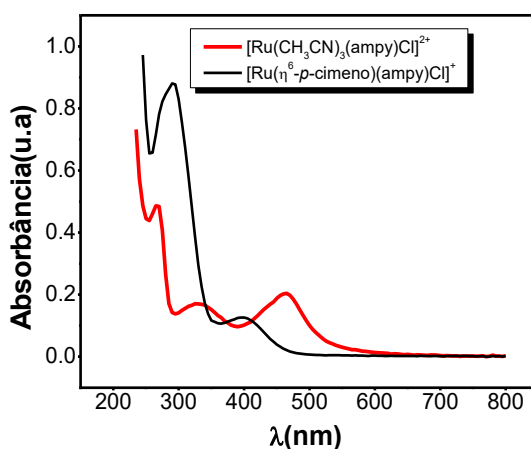


Fonte: A Autora

O voltamograma cíclico do complexo obtido após a eletrólise apresentou na faixa anódica apenas um processo redox em torno de 1,0 V, o que indica o consumo total do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ para a formação da espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ (Figura 22 A-B). Na faixa catódica (Figura 22C) observou-se que o pico de redução -0,96 V é similar ao observado pelo ligante ampy livre ($E_{pc} = -0,94 \text{ V}$) (Figura 14 A). Este fato sugere a presença do ligante 2-aminometilpiridina coordenado à espécie recém formada $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$. Logo, com o experimento de coulometria a potencial controlado, apenas são esperados os picos do processo redox em 1,07 V, bem como o pico de redução do ligante ampy em -0,96 V, comprovando a formação da espécie eletroativa $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$.

O produto avermelhado obtido após a eletrólise foi caracterizado pela técnica espectroscópica na região do UV-Vis e no espectro eletrônico (Figura 23) foi constatada uma banda em torno de 269 nm atribuída à transição intraligante do ligante ampy, confirmando a coordenação deste ligante ao complexo metálico após a eletrólise e que não ocorreu sua labilização. Esta banda é comparada ao espectro do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})(\text{Cl})]\text{PF}_6$, cuja transição aparece em 270 e 290 nm como um pico alargado devido à sobreposição das transições dos anéis aromáticos do ligante ampy e $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$. Ainda no espectro do $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ atribuiu-se a banda com λ em 340 nm à transição de transferência de carga do rutênio para o anel aromático do ligante ampy, $d\pi(\text{Ru}) \rightarrow \pi^*(\text{ampy})$, e a banda em 475 nm à transição de transferência de carga do clorido para o rutênio, uma vez que no novo complexo formado o rutênio está no estado de oxidação 3+.

Figura 23: Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ formado após a eletrólise do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})(\text{Cl})]\text{PF}_6$.



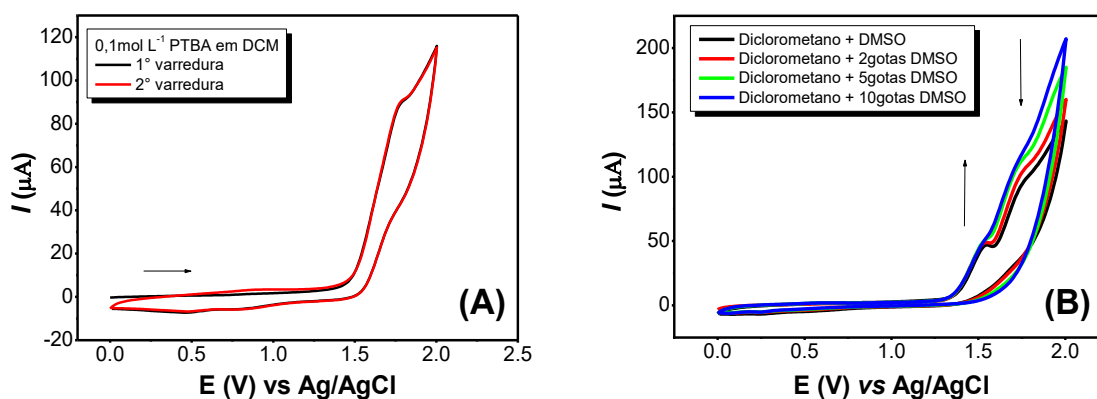
Fonte: A Autora

O comportamento eletroquímico do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ também foi realizado em outros solventes (CH_2Cl_2 e DMSO) a fim de avaliar o efeito da labilização do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ na presença de outros solventes coordenantes (DMSO) e não coordenantes (CH_2Cl_2).

No voltamograma realizado na presença do CH_2Cl_2 (Figura 24A) é claramente constatada a presença do pico de oxidação do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ em 1,7 V e a

ausência do processo redox Ru III/II em torno do potencial de 1,0 V. A presença de apenas um pico de oxidação sugere que o CH_2Cl_2 , pelo fato de não ser coordenante, não substituiu o ligante η^6 -*p*-cimeno. Diferente disto acontece quando são adicionadas gotas de DMSO na solução do eletrólito (voltamogramas ilustrados na Figura 23B). Neste experimento observa-se que surge um novo processo redox em 1,54 V à medida que aumenta a concentração de DMSO na solução para formar o provável complexo $[\text{Ru}(\text{DMSO})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$. A confirmação da formação *in situ* deste complexo necessita de maiores caracterizações.

Figura 24: Voltamogramas cíclicos para $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ a $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, sobre eletrodo de carbono vítreo, com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PTBA em diclorometano (A) e com adições de DMSO (B).



Fonte: A Autora

Diante das atribuições do mecanismo eletroquímico proposto neste trabalho para o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, é possível notar semelhanças com as atribuições relatadas na literatura para os complexos Ru-areno. A Tabela 11 traz valores de potenciais de complexos reportados por outros autores e suas respectivas atribuições.

Tabela 11: Valores de potencial de redução e/ou oxidação atribuídos ao processo redox de complexos rutênio-areno análogos ao nosso trabalho.

Complexo	E_{pa} (V)	E_{pc} (V) do processo	Referência
	Ru(II)/(II I)	centrado no ligante N-N	
[{Ru(η^6 -benzeno)Cl} ₂ (cddt)](BF ₄) ₂	0,41	-0,92, -1,14, -1,36	SINGH <i>et al.</i> , 2010
[{Ru(η^6 - <i>p</i> -cimeno)Cl} ₂ (cddt)](PF ₆) ₂	0,62	-0,91, -1,13, -1,35	SINGH <i>et al.</i> , 2010
[Ru(η^6 -benzeno)Cl(dpa)]BF ₄	0,74	-1,78, -1,34, -1,89	KUMAR <i>et al.</i> , 2010
[Ru(η^6 -benzeno)Cl(dpb)]PF ₆	0,72	-1,24, -1,36, -1,93	KUMAR <i>et al.</i> , 2010
[Ru(η^6 - <i>p</i> -cimeno)Cl(ampy)]PF ₆	0,88	-1,34	Neste trabalho

Fonte: A Autora.

Apesar dos autores Singh e colaboradores (2010) mencionarem que o processo redox em torno de 1,5 V é relacionado ao par Ru(III)/Ru(IV) para os complexos binucleares [Ru(η^6 -benzeno)Cl]₂(N-N)]²⁺, atribuíram o pico de oxidação em 0,41 ou 0,62 V, ao par Ru(II)/Ru(III) e os potenciais na faixa negativa ao processo redox centrado no ligante. Da mesma forma, Kumar e colaboradores atribuíram os processos redox para a série de complexos mononucleares. Além disso, ambos os autores não fizeram menção a respeito da formação da saída do ligante areno com a substituição de acetonitrila. Portanto, é possível inferir da Tabela 11 que a atribuição do pico em 0,88 V, encontrado na mesma faixa de potenciais mencionada para os complexos Ru-areno, corrobora com a oxidação do Ru(III)/(II) do complexo de fórmula geral [Ru(η^6 -*p*-cimeno)(N-N)Cl]⁺. Além disto, o pico de redução em -1,34 V, observado em faixa similar de potenciais está centrado na redução do ligante contendo o átomo N-doador (SINGH *et al.*, 2004; SINGH *et al.*, 2010; KUMAR *et al.*, 2010).

4.7.4 Caracterização do transporte de carga do processo de oxidação do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$

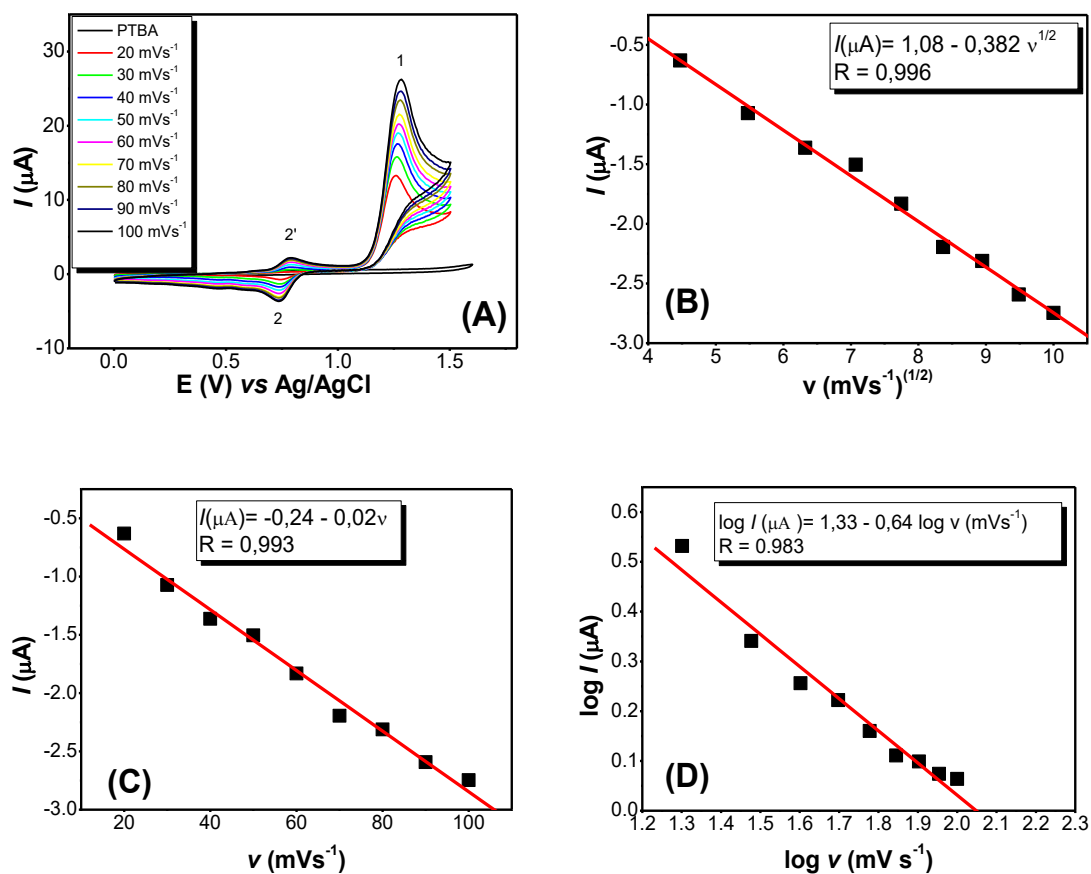
Tendo já elucidado os processos redox do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, caracterizou-se o transporte de carga do processo de oxidação referente ao pico 2 obtido em CH_3CN . Os voltamogramas cíclicos obtidos na faixa de potencial anódica (0 a 1,5 V) em diferentes velocidades de varredura (20 a 100 mVs^{-1}) são apresentados na Figura 25A.

As correntes de pico associadas ao par redox Ru(II)/Ru(III) relativas à espécie recém formada (picos 2 e 2') são muito menores do que I_{pa} (pico 1) na oxidação do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$, no entanto essas aumentam com a velocidade de varredura. Nos voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (20 a 100 mVs^{-1}) (Figura 25A) nota-se há um deslocamento do potencial de pico (pico 2) para valores de potenciais mais positivos. Para processos eletródicos reversíveis, o potencial de pico independe da velocidade de varredura (BARD ELARRY, 1944) e neste sentido é possível confirmar que o processo redox associado à espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$ (picos 2 e 2') é quase reversível.

Além disso, a corrente de pico anódica (pico 2') varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial ($R= 0,996$) (Figura 25B) e com a velocidade de varredura ($R= 0,993$) (Figura 25C), sendo plausível confirmar que o processo de transferência de massa é misto, ou seja, é controlado pela difusão e adsorção das espécies à superfície do eletrodo (SHIH *et al.*, 2004). Na Figura 25 D é apresentado o gráfico do logaritmo da intensidade de corrente de pico ($\log I$) em função do logaritmo da velocidade de varredura ($\log v$), onde se observou uma relação linear com inclinação de 0,64, valor este próximo do previsto pela literatura (0,7) para sistemas mistos controlados pela difusão e adsorção das espécies eletroativas (SHIH *et al.*, 2004). ($\log(I_{\text{pa}})/\log(v)$) for igual a 0,7.

A partir destes resultados é concluído que o pico 2 gerado a partir da oxidação do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ é controlado tanto por difusão quanto adsorção das espécies eletroativas.

Figura 25: Voltamogramas cíclicos de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})\text{(ampy)Cl}]\text{PF}_6$ em diferentes velocidades de varredura (20 a 100 mV s⁻¹) sobre eletrodo de carbono vítreo, em 0,1 mol L⁻¹ de PTBA em acetonitrila. Faixa de potencial anódica em diferentes velocidades (A). Gráfico da raiz quadrada da velocidade de varredura pico 2 (B). Gráfico da velocidade de varredura pico 2 (C). Gráfico do log da velocidade pico 2 (D).



Fonte: A Autora

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, sintetizou-se o complexo de rutênio-areno $[(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{RuCl}(\text{ampy})]\text{PF}_6$ a partir de uma rota sintética simples e pré estabelecida, utilizando o $[\text{Ru}(\eta^6\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ como complexo precursor. A estrutura cristalográfica obtida para o monocristal do Ru-ampy foi elucidada por medidas de difração de raio X, a qual foi comparada à estrutura otimizada em nível da teoria DFT e observaram-se valores distintos de comprimento da ligação Ru-N, comprovando que o Ru está coordenado ao ligante ampy tanto pelo átomo nitrogênio do anel N-piridínico como pelo átomo de nitrogênio amínico, num ambiente pseudo tetraédrico.

A caracterização espectroscópica eletrônica na região do ultravioleta-visível mostrou que o complexo Ru-ampy mantém um comportamento similar aos complexos análogos $[\text{Ru}(\text{areno})(\text{N-N})\text{Cl}]^+$ (areno= $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$, benzeno, tolueno, hexametilbenzeno e N-N= ligantes piridínicos ou bipyridínicos) reportados na literatura, com bandas na região do ultravioleta decorrentes da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis aromáticos dos ligantes ampy e $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ e banda na região do visível referentes às transições de transferência de carga metal ligante $[\text{Ru}(t_{2g}) \rightarrow \pi^*(\text{ampy})]$. Pode-se concluir por meio dos espectros de UV-Vis teóricos calculados pelo método TDDFT mostram que não há coordenação do solvente ao complexo, mas que ocorre apenas a solvatação ao complexo.

O comportamento espectroscópico vibracional do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}(\text{ampy})]\text{PF}_6$ na região do infravermelho, indicou a partir das bandas características dos ligantes e do complexo precursor, bem como pela série de complexos análogos, as bandas referentes ao estiramento assimétrico do ânion $\nu_{(\text{PF}_6)}$ próxima a 840 cm^{-1} e aos estiramentos assimétricos $\nu_{(\text{NH})}$ e $\nu_{(\text{NH}_2)}$ do ligante ampy próximos às regiões de $3328\text{-}3228\text{ cm}^{-1}$, confirmando a coordenação dos mesmos. O deslocamento dessas bandas dos ligantes livres (ampy e α -felandreno) para menores valores de número de onda quando são coordenados ao complexo piridínico, pode ser explicado pelo aumento da densidade eletrônica do centro metálico proporcionada pela coordenação dos ligantes.

Pode-se concluir da análise do espectro de Raman que as bandas referentes à coordenação do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$, ampy e do contra íon PF_6^- , corroboram com a análise do espectro de FTIR do complexo organometálico $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}(\text{ampy})]\text{PF}_6$. Porém, a grande importância da análise espectroscópica por espalhamento Raman para constatação da banda do íon clorido, observada pelo estiramento da ligação Ru-Cl.

O espectro de RMN de ^1H do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}(\text{ampy})]\text{PF}_6$, também apresentou sinais de deslocamento químicos semelhante aos complexos análogos a literatura. Observou-se que prótons do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ sofrem deslocamento para campo mais alto no complexo sintetizado quando comparados com o complexo precursor $[\text{Ru}(\eta^6\text{-cimeno})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$. O deslocamento é resultado do aumento da blindagem devido à ligação do anel amínico do ligante ampy com o centro metálico Ru(II).

O comportamento eletroquímico do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}(\text{ampy})]\text{PF}_6$ apresentou um pico de oxidação em 1,54 V associado ao processo de oxidação do $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}(\text{ampy})]^+$ para $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}(\text{ampy})]^{2+}$, o qual após oxidação do rutênio, ocorre um alongamento do comprimento de ligação Ru-C do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ ocasionando a lixiviação deste ligante, formando em uma etapa química (EC) uma nova espécie coordenada ao solvente com processo redox quase reversível do par $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})]^+$ para $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})]^{2+}$ em potenciais de 1,01 e 0,84 V. No potencial catódico, no voltamograma é exibido um pico de redução e com base na similaridade do potencial do ligante ampy (-0,94 V) é possível inferir que trata-se da redução do ligante amínico. Quando comparado com o processo redox do ligante ampy livre (-1,24V) o pico de redução se encontra deslocado para potenciais menores no complexo, devido ao aumento da densidade eletrônica através da ligação formada com o metal devido ao caráter doador- π tanto do ligante ampy, como do ($\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$).

Experimentos de coulometria foram realizados a fim de confirmar a formação da espécie $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})]^{2+}$. A eletrólise do complexo em solução de 0,1 mol L⁻¹ PTBA como eletrólito suporte com aplicação de potencial em 1,6 V confirmou a saída do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ e a formação de um novo complexo $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, o qual é oxidado a $[\text{Ru}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{ampy})]^{2+}$. Em experimentos subsidiários realizados com o solvente coordenante DMSO, realizados com a adição de DMSO na solução eletrólito de 0,1 molL⁻¹ PTBA em diclorometano, também confirma que a saída do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ é facilitada na presença de DMSO, com formação da nova espécie $[\text{Ru}(\text{DMSO})_3(\text{ampy})\text{Cl}]^+$.

CAPÍTULO II

1.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Eletrodos modificados

Devido a crescente necessidade de identificação e quantificação de analitos de forma rápida, específica e em quantidades de amostras muito pequenas, foram desenvolvidos eletrodos quimicamente modificados (EQM).

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi inserido por Murraye colaboradores em 1975 para os eletrodos com espécies quimicamente ativas, imobilizadas em suas superfícies, com a finalidade de estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução (MURRAY *et al.*, 1975). A modificação da superfície do eletrodo consiste em uma forma de controlar a reatividade ou seletividade do eletrodo, portanto possibilita o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados para vários propósitos e aplicações (SOUZA, 1997).

Os eletrodos não modificados são formados apenas por um eletrodo base, por exemplo, ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio, na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono (LENNOX *et al.*, 1977). Diferentes disto, os eletrodos quimicamente modificados são formados por eletrodo base e uma camada de modificador químico, os quais podem ser, complexos inorgânicos, óxidos metálicos, corantes eletroativos, polímeros, enzimas, dentre outros.

A utilização de eletrodos sem modificação para detecção eletroquímica de analitos possui inúmeras limitações, tais como a baixa sensibilidade e reprodutibilidade, a reação de transferência de elétrons lenta, baixa estabilidade numa faixa ampla de composição de solução e alta sobretensão de potencial em que o processo de transferência de elétrons ocorre (SALIMI e POURBEYRAM, 2003), por outro lado é crescente o desenvolvimento de eletrodos eletroquimicamente modificados devido estes melhorarem significativamente a superfície do eletrodo quanto a transferência de elétrons, minimizando as correntes capacitivas e diminuindo potenciais de sobretensão.

Em 1958 Adams, (ADAMS, 1958) propôs o eletrodo de pasta de carbono (EPC), anos após, em 1964 Kuwana e French (KUWANA e FRENCH, 1964), onde os materiais agentes modificadores foram introduzidos em matrizes carbonácea.

As modificações químicas de eletrodos em substratos inertes como, óxido de estanho, óxido de índio, eletrodos de pasta com diferentes materiais carbonáceos, grafite, carbono vítreo, nanotubo de carbono, grafeno e carbono cerâmico, oferecem algumas vantagens significativas na concepção e desenvolvimento de sensores eletroquímicos (NALINI e NARAYANAN, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2013). Nos eletrodos modificados, os sítios redox ativos de elétrons entre a superfície dos substratos modificados e o analito, muitas vezes ocorrem com redução significativa no sobrepotencial de ativação, apresentando um efeito eletrocatalítico (SALIMI e POURBEYRAM, 2003). Outra vantagem apresentada pelos EQM é estes serem menos propensos à incrustação de espécies na superfície do eletrodo e formação de óxido em relação aos eletrodos de substrato inerte e minimizarem desta forma a ocorrência de processos adsorptivos (TIWARI *et al.*, 2014).

A seleção do material para o eletrodo base, cuja superfície sofrerá a modificação, é um aspecto muito importante da preparação de um EQM. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas condutoras de elétrons e também ser adequado para o método de imobilização selecionado. Entre os materiais convencionais estão o ouro, platina, mercúrio, carbono vítreo na forma de filme e pasta de carbono. (NALINI e NARAYANAN, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2013).

A modificação de diferentes superfícies dos eletrodos mencionadas com agentes modificadores é possível de diversas maneiras, tais como adsorção irreversível, ou apropriadamente quimiossorção, polimerização, ligação covalente, eletrodeposição e por eletrólise na superfície do substrato do eletrodo base (DAVIS e MURRAY *et al.*, 1977; SOUZA, 1997), aprisionamento em pasta de carbono, e através da eletropolimerização em compósitos condutores e formação de compósitos. Um compósito é uma mistura de componentes, portanto outra forma de preparar um EQM é simplesmente misturar o agente modificador com o substrato do eletrodo.

Esta técnica é adequada para modificar eletrodos à base de carbono em pó (grafite, carbono vítreo, carbono cerâmico, pasta de nanotubo de carbono, pasta de grafeno (SALIMI e POURBEYRAM, 2003; SOUZA, 1997). O modificador pode também ser ligado, por esquemas de formação de ligação covalente, na superfície do eletrodo. São empregadas, por exemplo, reações de silanização, envolvendo organossilanos e óxidos presentes à superfície do eletrodo (WATKINS *et al.*, 1975; SOUZA, 1997).

1.2 Eletrodos quimicamente modificados com complexos de rutênio

Eletrodos quimicamente modificados com complexos de rutênio têm recebido atenção considerável no campo da eletroanalítica devido às suas atividades redox reversíveis e excelentes propriedades eletrocatalíticas (NALINI e NARAYANAN, 2000). Os complexos de Ru(II), Ru(III) e complexos de valência mistas vasta possuem propriedades eletrocatalíticas (ZHANG *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2013; TIWARI *et al.*, 2014) e reduzem significativamente o potencial de ativação para oxidação ou redução dos analitos a serem em determinados (NALINI e NARAYANAN, 2000).

Embora os eletrodos modificados contendo complexos de rutênio apresentem atividade catalítica interessante para diferentes processos eletroquímicos, eles exibem certas desvantagens, tais como a lixiviação considerável do complexo de rutênio na superfície do eletrodo quando estão imobilizados em matriz de pasta de carbono (SALIMI e POURBEYRAM, 2003).

O complexo $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, está entre o mais utilizado em eletrodo modificado, devido sua solubilidade em meio aquoso e estabilidade quando imobilizado em matrizes conduturas e rica propriedade eletroquímica em transferência de elétrons, bom catalisador de bases nucleicas e desempenho em atividade eletrocatalítica em biomoléculas (EL-MAALI e WANG, 2001).

El-Maali e Wang (2001) utilizaram o complexo de $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ como modificador de pasta de carbono (EPC) para a detecção eletrocatalítica de DNA. A influência do complexo como modificador na pasta de carbono, é apresentada pela a ação eletrocatalítica com um aumento de resposta na eletroxidação da guanina. As vantagens analíticas da propriedade eletrocatalítica do complexo foram estudadas por amperometrias por injeção em fluxo (FIA) e voltametria de onda quadrada (VOQ). Os limites de detecção (LD) para a guanina foi de (24 e 500 ppb), foram obtidos utilizando FIA e VOQ, respectivamente. A resposta foi altamente linear ($R=0,999$) e reproduzível com um desvio padrão relativo (DPR) de 1,65%, $n=25$).

O complexo de rutênio $[\text{Ru}(4\text{-cptpy})(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3\text{CN})_2]_2\text{BF}_4^-$, foi utilizado para modificar a pasta de nanotubo de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), para a quantificação de hidrazina e fenilhidrazina em solução de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de tampão fosfato (PBS). A oxidação de hidrazina e fenil hidrazina ocorre em 0,81 e 0,32 V, respectivamente. Foram construídas as curvas analíticas e obtiveram uma linearidade nas respostas de correntes nas faixas de concentração de (5×10^{-6} a $6,5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) e (5×10^{-6} a $0,2 \times 10^{-3}$

molL⁻¹), com limite de detecção $3,7 \times 10^{-7}$ e $1,15 \times 10^{-7}$ molL⁻¹ para a hidrazina e fenil hidrazina respectivamente. A determinação da hidrazina e fenil hidrazina foi realizada em amostras de água. O sensor exibiu excelentes propriedades eletrocatalíticas, propriedades estas atribuídas a alta condutividade elétrica a presença do complexo de rutênio na pasta, rápida transferência de carga, boa estabilidade, elevada sensibilidade e seletividade (TIWARI *et al.*, 2014).

Rezaei e colaboradores (2015) desenvolveram um eletrodo de pasta de nanotubo de carbono modificado com o complexo [Ru(tpy)Cl₃]⁻ (tpy = terpiridina) para determinação eletroquímica de glutathiona (GHS). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos para eletrodo EPC não modificado e modificado em PBS (pH = 8,0) na presença de GSH (50 μmolL⁻¹). Observou que o potencial de pico de oxidação do GSH na superfície do eletrodo modificado foi em 270 mV, quando comparado com o eletrodo sem modificação este foi inferior ao potencial de oxidação, o qual ocorreu em 330 mV.

Apesar dos EQM com complexos de rutênio apresentarem excelentes propriedades eletrocatalíticas, Salimi e Pourbeyram (2003) afirmam que estes eletrodos com complexo rutênio apresentam algumas desvantagens, tais como lixiviação, baixa estabilidade em longo prazo, os métodos de preparação tornam-se mais caros, dificuldade de preservação de superfícies e adsorção irreversível do analito a superfície do eletrodo e, além disto, alguns eletrodos não são sensíveis o suficiente para análises em amostra reais.

Por isso, é pertinente desenvolver um método simples e confiável para fabricar eletrodos modificados com complexos de rutênio utilizando uma matriz de carbono cerâmico (ECC) como material carbonáceo.

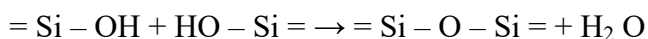
1.3 Eletrodos de carbono cerâmico

O carbono cerâmico é preparado pela mistura de uma quantidade apropriada de materiais de carbono em pó com precursores sol-gel (SKEIKA *et al.*, 2009). Após a gelatinização e posterior processo de secagem (tratamento térmico) obtêm-se um composto poroso e quebradiço, que combina as propriedades mecânicas e térmicas do esqueleto de sílica e a boa condutividade elétrica fornecida pelo material carbonáceo. A eficiência desses materiais carbonáceo depende do grau de disseminação das espécies as quais devem possuir dimensões nanométricas, garantindo assim uma boa condução elétrica do carbono cerâmico (TSIONSKY; LEV, 1995). A preparação do ECC envolve primeiramente a reação de

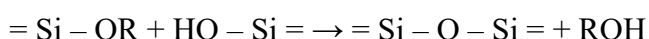
polimerização sol-gel a qual pode ser dividida duas etapas primeiramente em reação de hidrólise do grupo alcóxido, onde ocorre a formação de grupos reativos do tipo silanol, a qual pode ser catalisada por ácido ou base: (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

A segunda etapa denomina-se na condensação do grupo silanol. Sob condições de catálise ácida, a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas, levando a formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poro. Sob condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente entre oligômeros altamente ramificados, os quais levam à formação de géis particulados que, após secagem, produzem materiais com alta porosidade:

Condensação em meio ácido:



Condensação em meio básico:



Segundo Skeika e colaboradores (2009), a reação de gelificação realizada em meio ácido obtém-se uma matriz compacta com baixo volume de poros (menor que 2 nm de diâmetro), chamados de microporos. O ataque ácido se dará ao oxigênio do alcóxido, que é mais abundante nas extremidades dos oligômeros, resultando em cadeias que se unem para formar géis poliméricos (SKEIKA *et al.*, 2009).

A preparação de eletrodos a base de carbono cerâmico tem sido aperfeiçoada, com objetivo de melhorar o potencial de aplicação desses eletrodos como sensores eletroquímicos. O desenvolvimento destes materiais está, sobretudo, relacionado às suas características principais características, como por exemplo, superfície renovável, alta estabilidade térmica e resistência mecânica.

Um dos principais aspectos relacionados aos ECCs, tais como os fatores de preparação os quais influenciam diretamente nas propriedades eletroquímicas dos mesmos e algumas aplicações como sensores eletroquímicos. Dentre os fatores de preparação destacam-se a característica do precursor, o tipo de material de carbono além da proporção entre precursor, catalisador e material de carbono e o agente modificador (SKEIKA *et al.*, 2009).

A modificação do ECC com espécies mediadoras de elétrons, tais como por exemplos (complexos de rutênio) aumentam a faixa de aplicações como sensores

eletroquímicos já que estes aumentam a seletividade e a sensibilidade (SALIMI, HALLAJ e AMINI, 2005).

O método de sol-gel oferece uma possibilidade para a preparação de materiais vítreos, à temperatura ambiente, que pode suportar a imobilização de diferentes reagentes (ANJUM *et al.*, 2014). Devido à sua excelente estabilidade física e química e à facilidade com que pode ser preparado, o método sol-gel é bem adaptado para os desenvolvimentos de eletrodos modificados e estudos eletroquímicos (SALIMI, HALLAJ e AMINI, 2005).

A utilização de materiais porosos, como sílica gel, na construção de eletrodos quimicamente modificados teve um grande desenvolvimento a partir do início dos anos de 1990, com o advento de eletrodos de pasta de carbono modificado (MODOLO *et al.*, 2013) e cresceu exponencialmente até aos nossos dias, desde o trabalho pioneiro de Lev e colaboradores (1997) (TSIONSKY *et al.*, 1994) e desde então estes têm sido aplicados na determinação de diversas espécies de interesse (ARGUELLO *et al.*, 2008, 2009; MARONEZE *et al.*, 2008). A vantagem destes materiais em relação aos demais eletrodos a base de carbono, é que estes combinam as propriedades do processo sol-gel tais como alta área superficial e a condutividade dos materiais de carbono, possibilitando dessa forma a obtenção de um eletrodo de superfície renovável similar ao eletrodo de pasta de carbono, porém mais robusto e de alta estabilidade.

Muito estudo tem sido dedicado ao desenvolvimento de eletrodos de carbono cerâmicos quimicamente modificados para sua utilização como um sensor para detecção eletroquímica em diferentes analitos. Estes materiais apresentam uma elevada área de superfície, que permite um aumento na área de superfície ativa e, conseqüentemente, aumentam a sensibilidade e a velocidade das reações eletroquímicas (ABBASPOUR, MIRAHMADI *et al.*, 2011).

As espécies introduzidas nas matrizes sólidas inertes do carbono cerâmico são estáveis, geralmente preservam suas características funcionais e não lixiviam ou isto ocorre muito lentamente quando um procedimento de aprisionamento apropriado é usado (ABBASPOUR, MIRAHMADI *et al.*, 2011). Estas propriedades contribuem para a estabilidade operacional em longo prazo operacional dos materiais dopantes sol-gel, em condições de armazenamento, o que é esperado para ser comparável às matrizes ligadas covalentemente e superior ao do método de adsorção, em função do isolamento do reagente, a partir da rede de sílica e estrutura dos poros (HABIBI e MOHAMMADYARI, 2016).

Uma característica interessante dos eletrodos de carbono cerâmico é que, devido à fragilidade do material de sílica obtido pelo método sol-gel, a secção ativa dos eletrodos não está preenchida e mediante polimento repetido, a superfície dos eletrodos pode ser renovada pelo polimento mecânico após cada utilização ou contaminação (EASTCOTT e EASTON, 2009).

1.4 Eletrodos de carbono cerâmico modificados com complexos de rutênio

O método de sol-gel oferece a possibilidade de preparação de materiais vítreos, à temperatura ambiente, que pode suportar a imobilização de diferentes reagentes (ANJUM *et al.*, 20015). Considerando que o par redox Ru(II)/Ru(III) é um bom mediador de transferência de elétrons, esse tem sido explorado na preparação de ECC modificados e são utilizados para a detecção eletroquímica de diferentes analitos. A Tabela 1 resume alguns trabalhos relatados na literatura com complexos de rutênio como modificadores.

Tabela 1: Exemplos de complexos de rutênio utilizados como modificadores em eletrodos de carbono cerâmico.

Complexos	Analito	Limite de detecção (molL ⁻¹)	Referência
[Ru(tpa)(bpy)Cl] ⁺	L-cisteína	1 x 10 ⁻⁶	Salimi e Pourbeyram, 2003
[Ru(bpy)(tpy)Cl] ⁺	L-cisteína	0,4 x 10 ⁻⁹	Salimi <i>et al.</i> , 2005
[Ru(bis-trifenilfosfina-κ-P)]	hidrazina	1 x 10 ⁻⁶	Abbaspour <i>et al.</i> , 2009
[Ru(phen) ₃] ²⁺	perfenazina	5,8 x 10 ⁻¹²	Anjum <i>et al.</i> , 2015
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	dioxoprometaína	6,6 x 10 ⁻¹⁰	Shi <i>et al.</i> , 2006

Fonte: A Autora

Vários complexos inorgânicos foram incorporados no ECC e aplicados como sensores eletroquímicos para diferentes espécies eletroanalíticas. Por exemplo, Salimi e colaboradores

(2005), desenvolveram o primeiro eletrodo ECC contendo o complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpa})\text{Cl}]\text{PF}_6$, o qual foi aplicado com sucesso na detecção amperométrica de insulina, em pH fisiológico. Neste caso, a incorporação do complexo de rutênio na matriz de sol-gel foi importante, o qual proporcionou uma excelente atividade eletrocatalítica para a oxidação de L-cisteína com $\text{LD} = 0,4 \text{ nmolL}^{-1}$, como apresentado na Tabela 1.

Outros complexos de rutênio sido utilizados em eletrodos quimicamente modificados são apresentados na Tabela 1, e por meio da mesma pode ser concluído que os ECC com complexos de Rutênio apresentam elevada atividade catalítica para a oxidação eletroanalítica de diferentes analitos, os quais proporcionaram baixo limite de detecção, superfície facilmente renovável, alta condutividade, estabilidade, ampla faixa de potencial operacional, e boa propriedade mecânica e porosidade (SALIMI e POURBEYRAM, 2003). Além destas propriedades, a incorporação de espécies de complexos de rutênio no ECC é muito fácil. Estas espécies podem ser incorporadas no eletrodo base de ECC pelo método de adsorção eletroquímica ou misturando-se o complexo no material de carbono. Desta forma a somatória destas vantagens, tem aumentado sua gama de aplicações em determinações eletroanalíticas.

São encontrados na literatura vários exemplos de complexos de rutênio, empregados na eletroanálise de compostos farmacêuticos em formulações e/ou assim como em fluidos biológicos, no estudo do mecanismo de oxirredução eletroquímica e/ou quantificação (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Nalini e Narayanan (2000), por exemplo, utilizaram um eletrodo de EPC modificado com o complexo de $[\text{Ru-diph.dtc}_3]$ que é insolúvel em meio aquoso, como o mediador redox. O EPCM foi caracterizado por voltametria cíclica e usado para a oxidação eletrocatalítica e determinação amperométrica do ácido ascórbico. Os voltamogramas cíclicos, obtidos em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ e pH 3, revelaram a presença de único pico de oxidação irreversível em 0,38 V com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} vs. Ag/AgCl. Na curva de calibração para a oxidação de ácido ascórbico obteve-se uma correlação linear, com um coeficiente de correlação de $R = 0,999$. O limite de detecção calculado (LD para $S/N = 3$) foi de $5,0 \text{ mgL}^{-1}$ e o desvio padrão relativo $1,7 \pm 0,5$, o que confirma a reprodutibilidade dos dados.

Teixeira *et al.*, 2004 por sua vez, quantificaram o fármaco L-dopa, e em duas formulações farmacêuticas (Prolopa® e Sinemet®), utilizando a voltametria de cíclica e um eletrodo de pasta de carbono modificado com complexo trinuclear de rutênio $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ incorporado na zeólita NaY. O teor percentual de L-dopa nestas amostras foi determinado pelo método padrão de adição e comparado com método USP

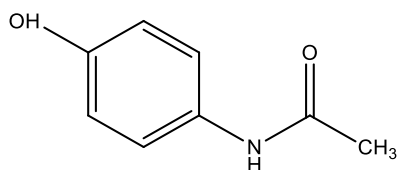
(TEIXEIRA *et al.*, 2004). O pico de corrente anódica foi linearmente dependente da concentração de L-dopa na faixa de $1,2 \times 10^{-4}$ a $1,0 \times 10^{-2}$ molL⁻¹, com um limite de detecção de $8,5 \times 10^{-5}$ molL⁻¹ em solução tampão de acetato (pH 4,8), para o EPC não modificados foi LD $4,0 \times 10^{-5}$ molL⁻¹. O uso do EPC modificado com este complexo apresentou baixa interferência das substâncias presentes em amostras farmacêuticas que são eletroativas quando comparado com o eletrodo EPC não modificado. Além disso, o eletrodo proposto apresentou maior sensibilidade frente ao EPC não modificado. Desta forma, o eletrodo modificado exibiu uma boa atividade eletrocatalítica para a oxidação e a determinação de L-dopa.

Oliveira *et al.*, 2013, determinaram o fármaco acetaminofeno empregando o complexo de rutênio [Ru^{II}Cl(dppb)(bipy)(py)]PF₆, dppb = 1,4-bis (difetilfosfina) butano e 2,2'-bipiridina com nanopartículas de ouro (AuNPs). O complexo de rutênio catiônico foi usado como espécie de carga positiva a fim de agregar na superfície negativa de nanopartículas de ouro (AuNPs⁻) e os agregados de AuNPs⁻ Ru⁺ foram obtidos por interações eletrostáticas. Por conseguinte, o EPC-AuNPs-Ru foi usado como um sensor de acetaminofeno por técnica de voltametria cíclica. O potencial de oxidação do paracetamol na superfície deste eletrodo ocorreu em 0,48 V, cujo valor foi bem menor ao obtido pelo eletrodo sem modificação (0,62 V), comprovando a atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado devido à diminuição do sobrepotencial de oxidação para o paracetamol. Além disto foi reportado boa estabilidade e reprodutibilidade, com valor de LD de 0,02 e 13,05 μmol L⁻¹, respectivamente.

1.5 Paracetamol: Algumas propriedades e métodos analíticos de determinação

O paracetamol (N-acetil-p-aminofenol ou acetaminofeno) (Figura 1), PCM, é amplamente utilizado em todo o mundo como um analgésico e antipirético farmacêutico. Esta substância é normalmente utilizada, para o alívio da dor associada com dor de cabeça, dor lombar, artrite e dor pós-operatória, e é universalmente utilizado para reduzir a febre de origem bacteriana ou viral (KHASKHELI *et al.*, 2013).

Figura 1: Estrutura do paracetamol.



Fonte: A Autora

Segundo os autores Mao *et al.*, 2015, em doses terapêuticas, o paracetamol é geralmente considerado seguro e eficaz em comparação com outros analgésicos não esteroides, no entanto, doses elevadas de paracetamol produzem o acúmulo de metabólitos tóxicos, o que pode causar hepatotoxicidade grave e ou fatal e nefrotoxicidade.

A determinação de paracetamol individual e / ou em associações farmacêuticas é um aspecto importante do controle de qualidade em formulações farmacêuticas e a sua determinação em fluidos biológicos (tais como urina, sangue ou plasma sanguíneo) é importante para o campo da medicina. Portanto, a quantidade de PCM em formulações farmacêuticas deve ser controlada para a saúde pública geral. Baseado nisto, o desenvolvimento de um método simples, rápido, economicamente vantajoso, sensível e preciso para a detecção de paracetamol é necessário. Assim vários métodos analíticos têm sido relatados para a quantificação do paracetamol, dentre estes a espectrofotometria (SIRAJUDDIN *et al.*, 2007), eletroforese capilar (CAPELLA-PEIRO *et al.*, 2006), cromatografia (GOYAL *et al.*, 2007) e espectro na região do ultravioletavísível. No entanto, estas técnicas são dispendiosas e requerem pré-tratamento da amostra, também mostram baixa sensibilidade e seletividade. Por outro lado, métodos eletroquímicos têm recebido atenção considerável na análise de determinação do paracetamol em amostras biológicas e ambientais e farmacêuticas devido à sua precisão, sensibilidade, simplicidade e elevada seletividade (MAO *et al.*, 2015).

Várias técnicas eletroquímicas vêm sendo utilizadas para determinação de paracetamol. Por exemplo, Khaskhelia e colaboradores (2013) utilizaram o método de voltametria de pulso diferencial (VPD). Esta técnica foi aplicada para a determinação de paracetamol em formulações farmacêuticas e em amostras de urina. Em condições otimizadas, em tampão Britton-Robinson (pH 4,0), as curvas analíticas foram lineares no intervalo de 0,02-100 μmolL^{-1} de paracetamol. O limite de detecção foi de 0,034 μmolL^{-1} , que mostra alta sensibilidade do método desenvolvido.

Bouabi e colaboradores (2016) empregaram a técnica eletroquímica de voltametria de onda quadrada (VOQ), utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana, CS-EPC, para determinar o paracetamol. O eletrodo CS-CPE mostrou elevada sensibilidade na oxidação redox do paracetamol em termos de maior densidade de corrente quando comparado ao EPC sem modificação. O método proposto foi aplicado na determinação de paracetamol em águas naturais, amostras de comprimidos comerciais e amostras de urina.

O processo redox do paracetamol foi investigado por técnicas eletroquímicas tais como voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e amperometria utilizando um eletrodo modificado com NTCPM e óxido de grafeno (OG). A oxidação eletrocatalítica de paracetamol com o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear na faixa de 0,5- 400 $\mu\text{mol L}^{-1}$ apresentou um limite de detecção de 47 $\mu\text{mol L}^{-1}$, entretanto para o eletrodo sem modificação, o LD 0,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi maior quando comparado ao eletrodo modificado. Além disso, as correntes de pico de oxidação do paracetamol observado no eletrodo modificado foi de 8 vezes maior do que as observadas para o eletrodo sem modificação (CHEEMALAPATI *et al.*, 2013). Os menores valores revelaram a transferência de elétrons mais rápidos para o paracetamol na superfície do eletrodo modificado quando comparado com o eletrodo sem modificação. O eletrodo modificado exibiu excelente resultado de recuperação para a determinação simultânea de paracetamol em amostras reais disponíveis comercialmente, revelando sua praticidade.

2. OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.1 Objetivo geral

Empregar o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ como modificador de matriz condutora, de carbono cerâmico, a fim de obter um eletrodo quimicamente modificado. Aplicar esse eletrodo modificado à determinação do paracetamol, empregando-se a voltametria de onda quadrada.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Desenvolver um eletrodo de carbono cerâmico modificado com o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$.
- ✓ Caracterizar o eletrodo modificado por voltametria cíclica, técnicas espectroscópicas na região do ultravioleta visível e microscopias eletrônicas.
- ✓ Empregar o eletrodo de carbono cerâmico modificado na determinação de paracetamol.
- ✓ Estudar o comportamento do fármaco frente ao eletrodo de carbono cerâmico modificado com complexo sob diferentes condições (pH da solução, eletrólito e concentração do analito).
- ✓ Caracterizar o transporte de massa através de estudos em diferentes velocidades de varredura de potencial.
- ✓ Otimizar os parâmetros instrumentais da voltametria de onda quadrada, para a determinação voltamétrica do fármaco proposto.
- ✓ Construir as curvas analíticas referente a determinação do paracetamol e obter os limites de detecção e quantificação.
- ✓ Aplicar o eletrodo modificado desenvolvido na determinação do paracetamol em amostras comerciais (formulações farmacêuticas).

- ✓ Comparar os resultados obtidos por voltametria de onda quadrada para a determinação do paracetamol com os resultados obtidos pelo método farmacopeico (UV-Vis)3.0

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção e aplicação do eletrodo de carbono cerâmico (ECC) modificado

O complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ foi usado para modificar o eletrodo de carbono cerâmico. O ECC quimicamente modificado foi preparado dissolvendo-se o pó de complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, variando a massa em (1,0; 5,0 e 10,0 mg ou 0,16%, 0,83% e 1,63% em relação a massa de carbono) em 0,6 mL metanol. A mistura foi agitada, magneticamente por 1 min, após foi adicionado 0,2 mL de precursor trimetoxissilano (MTMOS) e 20 μL de ácido clorídrico, após agitada a mistura foi adicionada com 0,6 g de pó de grafite. O compósito de grafite modificado com complexo de rutênio, foi então macerada e colocada em um tubo de seringa (tubo de teflon de 3 mm de diâmetro). Os eletrodos quimicamente modificados ECCRu/0,16%, ECCRu/0,83% e ECCRu/1,63% foram utilizados como eletrodos de trabalho para os experimentos eletroanalíticos.

O eletrodo de carbono cerâmico sem modificação foi preparado misturando-se 0,5 g de pó de grafite em uma solução contendo 0,3 mL de metanol, 0,2 mL de trimetoxissilano (MTMOS) e 10 μL de ácido clorídrico. Esta mistura foi agitada durante 1min e após a mistura foi compactada em um tubo de seringa de 3 mm de diâmetro. O eletrodo foi seco durante 72 h em uma estufa a 50° C, e estocados em temperatura ambiente. A superfície do eletrodo foi polida em uma politriz para homogeneizar a superfície do eletrodo antes deste ser utilizado.

A limpeza dos eletrodos de carbono cerâmico foi realizada por polimento (1 min) em uma politriz com uma lixa umedecida com água destilada. Posteriormente, a superfície do eletrodo de carbono cerâmico foi novamente lixada em um papel sulfite para remover possíveis partículas incrustadas na superfície.

3.2 Caracterização do eletrodo de carbono cerâmico

3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

As medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro *CARY 50 BIO*. Com intuito de verificar o lixiviamento do complexo de

rutênio da superfície dos eletrodos ECCRu/0,16%, ECCRu/0,83% e ECCRu/1,63% monitorou-se a solução eletrólito após a cada sequência de ciclos voltamétricos.

3.2.2 Medidas voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos dos ECCRu/1mg, ECCRu/5mg e ECCRu/10mg foram registrados no intervalo de potencial 0,1 a 0,6 V em solução de paracetamol no sentido de potenciais positivos. Por voltametria de onda quadrada, os parâmetros otimizados foram: amplitude de onda quadrada (*a*): 80mV; incremento: 1 mV; frequência de onda quadrada (*f*): 20 Hz.

3.2.3 Medidas espectroscópica de impedância eletroquímica (EIE)

Os experimentos de EIE eletroquímicos dos ECCs foram realizados em uma célula eletrolítica de 30 mL composta por três eletrodos: eletrodo de carbono cerâmico modificado como eletrodo de trabalho, contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl. Estes eletrodos foram mergulhados em uma solução eletrólito 5 mmol L⁻¹ K₄[Fe(CN)₆]/K₃[Fe(CN)₆] em 0,1 mol L⁻¹ tampão PBS pH 6,5 e conectados ao potenciostato/galvanostato com módulo de impedância.

3.3 Preparo de soluções

As soluções estoque do padrão paracetamol (1,0x10⁻³ mol L⁻¹) com grau de pureza de 89,9% foram preparadas em água destilada. As soluções dos medicamentos contendo paracetamol para análise voltamétrica foram preparadas em água destilada, sem necessidade de nenhum preparo prévio das amostras, tal como filtração.

As soluções dos polieletrólitos foram preparadas pela diluição em soluções tampão.

A solução tampão Britton-Robinson (BR) foi preparada pela adição das seguintes soluções: 0,04 mol L⁻¹ de ácido ortofosfórico, 0,04 mol L⁻¹ de ácido bórico, 0,04 mol L⁻¹ de ácido acético e o pH requerido foi ajustado com hidróxido de sódio (2,0 mol L⁻¹).

3.4 Método farmacopeico

As medidas espectroscópicas de UV-Vis, foram realizadas conforme descrito na farmacopeia Brasileira (Farmacopeia Brasileira, v.1. 5ªEd.) por meio de um espectrofotômetro *CARY 50 BIO*. Para os comprimidos, pesou-se cerca de 0,15 g de amostra, dissolveu-se em 50 mL de hidróxido de sódio 0,1 M, adicionou-se 100 mL de água, agitou-se mecanicamente por 15 minutos e adicionou-se água suficiente para 200 mL. Após homogeneização e filtração diluiu-se 10 mL do filtrado para 100 mL com água. Transferiu-se 10 mL da solução resultante para balão volumétrico de 100 mL, adicionou-se 10 mL de hidróxido de sódio 0,1 M e completar o volume com água. Mediram-se as absorvâncias das soluções em 257 nm, utilizando hidróxido de sódio 0,01 M para ajuste do zero. Calculou-se o teor de $C_8H_9NO_2$ na amostra a partir das leituras obtidas. Para a solução oral, transferiu-se o volume adequado da solução oral para balão volumétrico e diluiu-se em metanol de modo a obter solução a 1 mg/mL^{-1} , transferiu-se 1 mL da solução resultante para balão volumétrico de 100 mL, adicionou-se 1 mL de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, completou-se o volume e homogeneizou. Mediu-se as absorvâncias das soluções resultantes em 249 nm, utilizando solução metanólica de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para ajuste do zero. Calculou-se a quantidade de PCM na solução oral, a partir das leituras obtidas.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

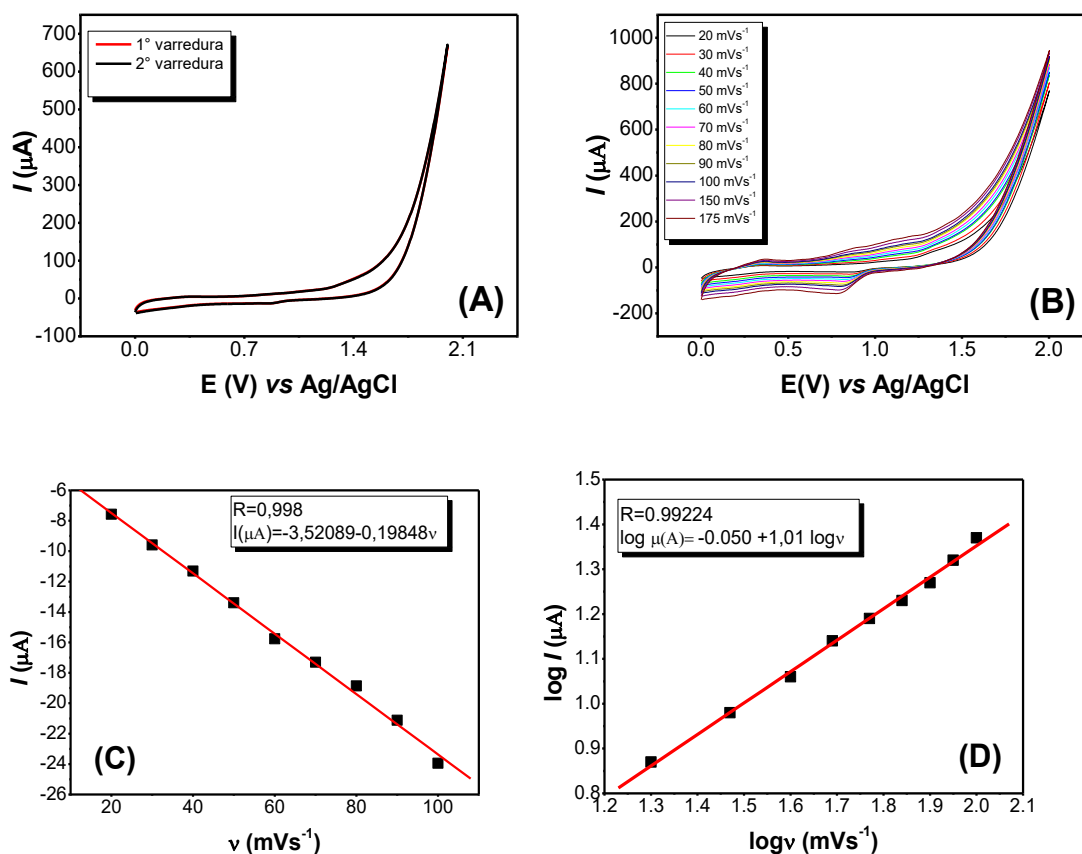
4.1 Caracterização voltamétrica do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ imobilizado em matriz de eletrodo de carbono cerâmico

Como abordado no Capítulo I, os complexos de rutênio-areno(II) exibem propriedades eletroquímicas interessantes. Porém como a maioria desses complexos são catiônicos, são solúveis em meio aquoso e esta solubilidade faz com que os complexos lixiviem da matriz eletródica quando imobilizados. Este fato acarreta na diminuição da eficiência do eletrodo de modo a aumentar a corrente capacitiva do eletrodo, diminui sua reprodutibilidade e durabilidade. A fim de evitar que isto aconteça, imobilizou-se o Ru-ampy na matriz de carbono cerâmico de modo a forçar a interação do complexo de rutênio com o material carbonáceo por meio da rede de silicatos, de modo que a lixiviação não suceda.

Inicialmente estudou-se o comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono cerâmico modificado com 0,83% do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ em relação a massa de carbono, sintetizado neste trabalho, cujo voltamograma cíclico obtido no tampão BR pH 2 é ilustrado na Figura 2A. Neste voltamograma apenas foi observado um processo redox quase reversível em $E_{pc} = 0,84 \text{ V}$ e $E_{pa} = 0,86 \text{ V}$ os quais foram atribuídos ao par redox Ru(II)/(III). A baixa definição do pico é justificada pela baixa quantidade de complexo empregado como modificador da matriz carbonácea. Além disto, a diferença do perfil voltamétrico em relação ao voltamograma do Ru-ampy em CH_3CN (Figura 18 A capítulo I) deve-se ao fato deste material estar imobilizado.

O processo redox torna-se bem definido em $E_{pc} = 0,84 \text{ V}$ e $E_{pa} = 0,86 \text{ V}$, em altas velocidades de varredura acima de 60 mVs^{-1} , atribuído à presença do par redox do centro metálico Ru(II)/(III), na primeira varredura o pico anódico em $1,5 \text{ V}$ da oxidação do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$, não é observado na Figura 2A, apenas o processo de redução é ressaltado em altas velocidade como já mencionado (Figura 2B), referente a oxidação do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ para $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^{2+}$. No entanto não se observa a labilização do ligante $\eta^6\text{-}p\text{-cimeno}$ pois o complexo está imobilizado no eletrodo de carbono cerâmico. A influência da velocidade de varredura também foi investigada e os voltamogramas cíclicos obtidos durante a variação da velocidade de varredura de 20 a 175 mVs^{-1} são apresentados na Figura 2B.

Figura 2: Voltamogramas cíclicos do eletrodo ECCRu/0,8% em tampão BR pH 2, $\nu = 50\text{mVs}^{-1}$ (A). Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura de (20 a 175mVs^{-1}) (B). Dependência da variação de corrente de pico com a velocidade de varredura (mV s^{-1})(C). Dependência do logaritmo da variação de corrente de pico com o logaritmo da velocidade de varredura(D).



Fonte: A Autora

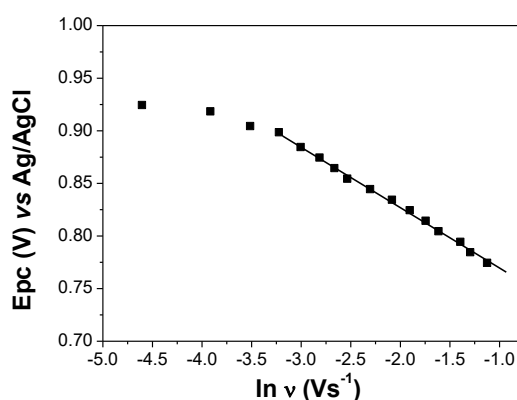
Observou-se que a corrente de pico catódica variou linearmente com a velocidade de varredura no intervalo de 20-175 mV s^{-1} (Figura 2C) de acordo com a equação $I_{pc} (\mu\text{A}) = -3,520 - 0,198 \nu$ ($R= 0,998$), o que sugere um processo adsorptivo da espécie confinada no eletrodo. Esta observação é corroborada pelo gráfico apresentado na Figura 2D, onde o logaritmo da corrente de pico varia linearmente com o logaritmo da velocidade de varredura, obtendo-se uma inclinação igual a 1, para um mecanismo controlado por adsorção (SHIH *et al.*,2004).

A Figura 3 mostra a dependência entre potencial de pico (E_{pc}) e o logaritmo natural da velocidade de varredura ($\ln \nu$) para o ECCRu/0,8%, seguindo a equação $E_{pc} (\text{V}) = 0,769 - 0,056 \ln \nu (\text{V s}^{-1})$, $R = 0,999$ no intervalo de 20 - 175 mV s^{-1} . De acordo com a equação de

Laviron (CAMPOS e FERAPONTOVA, 2014; LAVIRON, 1974) a inclinação da reta de E_{pa} vs $\ln v$ é igual a $-RT/\alpha n$.

Onde α é o coeficiente de transferência, o qual é assumido como 0,5, para um processo totalmente irreversível segundo o autor Yin e colaboradores (2011), n é o número de elétrons envolvidos, R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta e F é a constante de Faraday ($R = 8,314 \text{ J / K mol}$, $T = 298 \text{ K}$, e $F = 96,485 \text{ C mol}^{-1}$). Assim, o número de elétrons calculado foi de 0,92 ($n \sim 1$), o que sugere que a oxidação eletroquímica do complexo de rutênio-areno confinado no ECC é de apenas um elétron referente ao processo redox RuII/III,

Figura 3. Dependência da variação de potencial de pico catódico E_{pc} vs $\ln v$.



Fonte: A Autora

4.2 Caracterização eletrocatalítica do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimen})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ imobilizado em matriz de eletrodo de carbono cerâmico

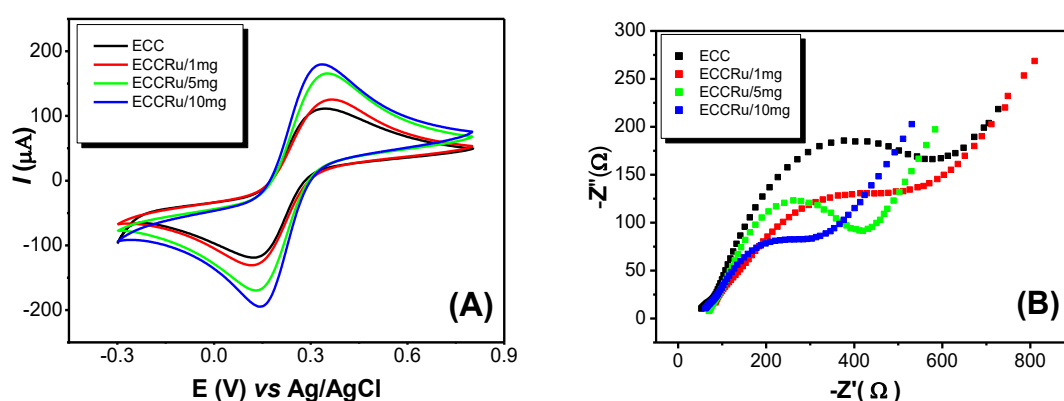
As propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos de carbono cerâmico modificados com diferentes proporções do complexo de rutênio-areno, sintetizado neste trabalho (0,1, 0,8% e 1,6%), foram estudados em tampão PBS, pH 6,5 utilizando 5 mmol L^{-1} de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ como molécula sonda e comparadas ao eletrodo (ECC) sem modificação (Figura 4 A-B).

Nos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 4B, observou-se uma separação de potencial de pico (ΔE_p) de 0,25 V para o eletrodo de ECC não modificado e de 0,24 V, 0,21 V e 0,19 V para os eletrodos modificados com 0,1, 0,8% e 1,6% de complexo de rutênio, respectivamente. Desta forma, os ECCs modificados apresentaram ΔE_p menores que o

eletrodo de carbono cerâmico não modificado. Este comportamento indica que a taxa de transferência de elétrons aumenta após a incorporação do complexo, ocasionando a diminuição do ΔE_p , e isto ocorre na proporção em que se aumenta a quantidade de complexo de rutênio $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ no ECC, na seguinte ordem de $\text{ECCRu}/1,6\% > \text{ECCRu}/0,8\% > \text{ECCRu}/0,1\% > \text{ECC}$.

Também observou-se que as correntes anódica e catódica (I_{pa} e I_{pc}) aumentaram na proporção em que se aumentou a quantidade de complexo de rutênio $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ no ECC modificado, na mesma ordem em que diminui o ΔE_p conforme representado na Tabela 2. Este comportamento sugere que o aumento da quantidade de complexo de rutênio aumenta o efeito eletrocatalítico do eletrodo de carbono cerâmico proporcionando uma boa condutividade elétrica quando comparada com eletrodo de carbono cerâmico sem modificação (OLIVEIRA *et al.*, 2013; SKEIKA *et al.*, 2011). A diminuição do ΔE_p e o aumento da corrente de pico anódica mostram que o complexo de rutênio-areno melhora significativamente a transferência de elétrons no ECCRu quando comparado com ECC sem modificações.

Figura 4: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos ECC sem modificação e modificados com o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, ECCRu/0,1%, ECCRu/0,8% e ECC/1,6%, obtidos em $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ em tampão PBS pH 6,5; (A) representação dos diagramas Nyquist na faixa de frequência: 0,1 Hz – 10 KHz .(B).



Fonte: A Autora

Tabela2: Comparação das correntes de picos I_{pa} e I_{pc} , ΔE_p e R_{ct} dos ECC, ECCRu/0,1%, ECCRu/0,8% e ECCRu/1,6% a $v = 50\text{mVs}^{-1}$.

Eletrodos	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	ΔE_p (V)	R_{ct} (Ω)
ECC	92	96,01	0,25	691
ECCRu/0,1%	104,94	105,56	0,24	673
ECCRu/0,8%	138,82	140,15	0,21	408
ECCRu/1,6%	156,65	170,13	0,19	367

Fonte: A Autora

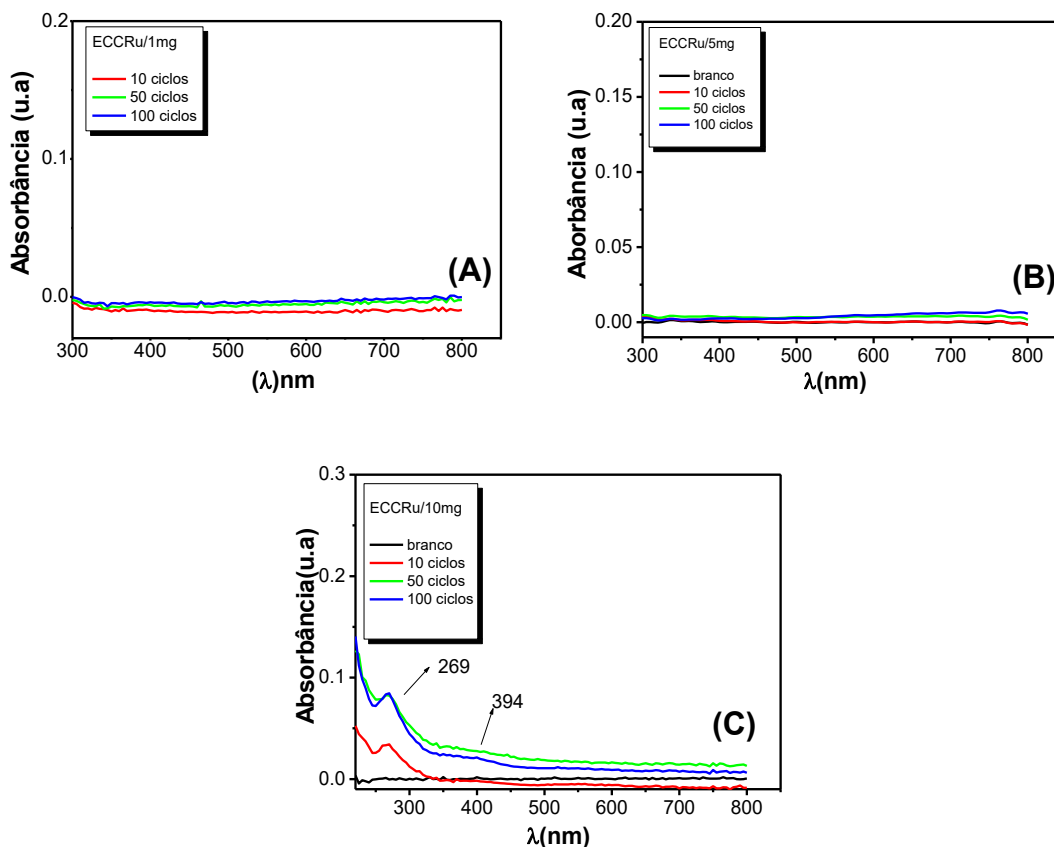
A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) é eficaz para medir as mudanças de impedância eletroquímica de um sistema durante o processo de modificação (EASTCOTT *et al.*, 2009). Assim, este método foi utilizado para caracterizar as propriedades dos diferentes eletrodos modificados com complexo de rutênio. O valor de resistência à transferência de elétrons (R_{ct}), pode ser estimado de acordo como diâmetro do semicírculo dos diagramas de Nyquist na região de alta frequência. Nestes estudos, a zona de alta frequência, o qual aparece como um semicírculo pode ser atribuído às limitações cinéticas (R_{ct}) da reação eletroquímica (EASTCOTT *et al.*, 2009).

A Figura 2B mostra os diagramas de Nyquist para os eletrodos ECC, ECCRu/0,1%, ECCRu/0,8% e ECCRu/1,6%. Como pode ser visto um semicírculo com um diâmetro muito grande é observado para o eletrodo sem modificações (ECC). No entanto, o diâmetro do semicírculo reduz significativamente conforme aumenta a quantidade em massa do complexo empregado ao eletrodo de carbono cerâmico modificado, ECCRu, o que sugere que a superfície do eletrodo modificado apresenta uma menor resistência de transferência de elétrons, proporcionando efetivamente um aumento na taxa de transferência de elétrons. Como é evidente a R_{ct} diminui após a modificação do eletrodo com complexo de rutênio, e o eletrodo ECCRu/1,6% modificado mostra o menor R_{ct} . Os resultados obtidos indicam que a presença de maior quantidade de complexo de rutênio-areno no eletrodo de carbono cerâmico melhora efetivamente a transferência de elétrons na interface eletrodo-solução.

4.3 Estudo de lixiviação do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ na superfície do eletrodo de carbono cerâmico (ECC).

Devido à solubilidade em água do complexo de rutênio $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ sintetizado, fez-se necessário um breve estudo da lixiviação deste complexo em meio aquoso, quando imobilizado no ECC, tendo em vista que o ECC modificado com complexo de rutênio-areno será aplicado para determinação de espécies em meio aquoso (tamponado). O estudo de lixiviação foi realizado com os eletrodos ECCRu/0,1%, ECCRu/0,8% e ECCRu/1,6%. Após uma seqüência de ciclagens de (10, 50 e 100) nos voltamogramas cíclicos consecutivos realizou-se a leitura da absorbância da solução do eletrólito suporte (tampão BR, pH 7) onde os eletrodos de carbono cerâmico ficaram submersos durante a medida voltamétrica. Os espectros UV-Vis são apresentados na Figura 5.

Figura 5: Espectros de UV-Vis do eletrólito suporte, tampão BR (pH=7), após os eletrodos de carbono cerâmico serem submetidos a voltametria cíclica em uma seqüência de (10, 50 e 100 ciclos) a $v = 50\text{mVs}^{-1}$ para ECCRu/0,1%(A), ECCRu/0,8% (B) e ECCRu/1,6% (C) .



Observou-se uma pequena lixiviação do complexo somente para o eletrodo ECCRu/1,6% (Figura 5C), onde a quantidade de agente modificador $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ é maior. Esta lixiviação foi confirmada pela presença de duas bandas características do complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ no espectro de absorção UV-Vis, sendo uma banda no comprimento de onda de 260 nm referente à transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ entre os orbitais ligantes e antiligantes dos anéis aromáticos do ligante 2-aminometilpiridina, e uma banda com baixa intensidade em comprimento de onda maior ($\lambda = 394$ nm) atribuída à transição de carga do metal para o ligante. Estas bandas são semelhantes e muito próximas aos comprimentos de ondas do complexo observados em solução, apresentado na (Figura 6 no capítulo I). Apesar do eletrodo ECCRu/1,6% apresentar transferência de elétrons efetivamente melhor e corrente de pico maior representados nos voltamogramas cíclicos (Figura 4A e 4B), quando comparado com demais eletrodos modificados com menores quantidades do complexo de rutênio, o ECCRu/1,6% apresenta a desvantagem da lixiviação, que o torna menos reprodutível e proporciona ao eletrodo uma vida útil muito pequena. Em função disto, escolheu-se trabalhar com o eletrodo modificado com 0,8% de complexo de rutênio $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, uma vez que este é o segundo a apresentar menor R_{ct} e maior intensidade de corrente para realizar as demais análises, como constatado na (Figura 4A e 4B).

4.4 Cálculo de área eletroativa dos eletrodos de carbono cerâmico

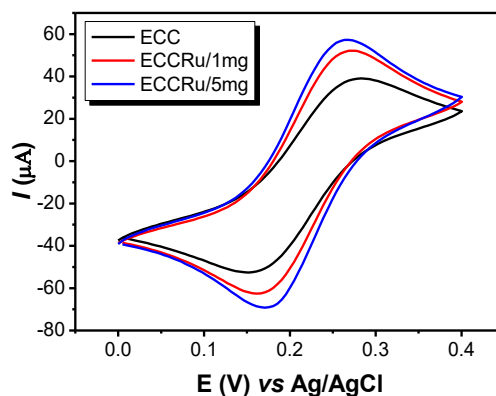
A área eletroativa dos ECCs modificados com 0,1 e 0,8% de complexo de rutênio e também do ECC não modificado foi investigada para determinar a eficácia do processo de modificação do eletrodo (ANJUM *et al.*, 2015). Os voltamogramas cíclicos imersos em uma solução de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ na velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} são apresentados na Figura 28. Um par redox bem definido foi observado devido à presença de $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, além de um aumento nos valores de corrente de pico I_{pa} e I_{pc} para os eletrodos modificados ECCRu/0,1% e ECCRu/0,8% em comparação com a do ECC sem modificação. A equação de Randles-Sevcik (GOYAL, R.N *et al.*, 2010) para um processo reversível foi aplicada para o cálculo da área eletroativa:

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

Onde I_p refere-se à corrente de pico, n o número de elétrons ($n = 1$), D o coeficiente de

difusão ($7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C a concentração molar ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), ν a taxa da velocidade de varredura (V s^{-1}) e A é a área do eletrodo de carbono cerâmico em cm^2 . Assim, as áreas efetivas dos eletrodos modificados ECCRu/0,1% e ECCRu/0,8% foram 0,064 e 0,071 cm^2 , respectivamente, enquanto que a área do ECC não modificado foi de 0,048 cm^2 . Observou-se aumento da área eletroativa à medida em que se aumentou a quantidade de complexo de rutênio-areno confinado no eletrodo, logo pode-se confirmar que o aumento na área de superfície ativa, proporcionado pelo complexo de rutênio, auxilia na transferência de elétrons, melhorando efetivamente a resposta da corrente. Isto mostra que a área eletroativa do eletrodo ECC aumentou na ordem de ECCRu/0,8% > ECCRu/0,1% > ECC, como ilustrado na Figura 6. Sendo que o eletrodo de ECCRu/0,8% o qual contém maior quantidade de rutênio-areno apresentou área eletroativa 48% maior que a área do eletrodo eletroativa não modificado (ECC), portanto escolheu-se o eletrodo ECCRu/0,8% para dar sequência as remanescentes análises deste trabalho.

Figura 6: Voltamogramas cíclicos de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em velocidades de varredura (50 mV s^{-1}) dos diferentes eletrodos de carbono cerâmico ECC não modificado, ECCRu/0,1% e ECCRu/0,8% em $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: A Autora

4.5 Caracterização do eletrodo ECCRu/0,8% por Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

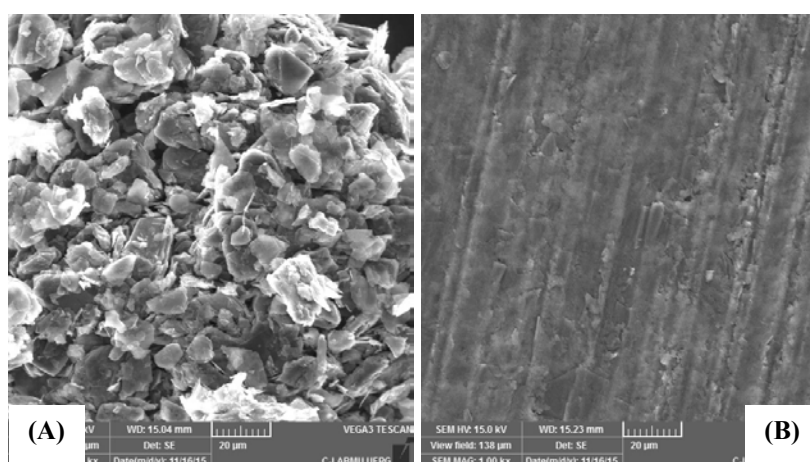
A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterização morfológica do

eletrodo de carbono cerâmico quimicamente modificado com complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]\text{PF}_6$, (ECCRu/0,8%).

A Figura 7A apresenta as características morfológicas típicas da superfície do eletrodo de carbono cerâmico (ECCRu), sem compactação. Observa-se nesta imagem que a superfície do ECC sem compactação é densa, quebradiça e consiste de plaquetas, definidas pela estrutura da camada de grafite, que são relativamente uniformes em tamanho. As plaquetas são caracterizadas por uma rede interligada de partículas de pó de carbono mantidas unidas através do gel de sílica (OSKAMG *et al.*, 1998).

A Figura 7B mostra a superfície do eletrodo de carbono cerâmico ECCRu/0,8% compactado. Neste caso, a superfície do eletrodo (ECCRu/0,8%), mostrou-se aparentemente homogênea devido a pequena quantidade de material Ru-ampy empregada.

Figura7: Microscopia FEG-SEM para ECCRu/0,8% pó sem compactação (A) ECCRu/0,8% compactado no eletrodo ECC (B).



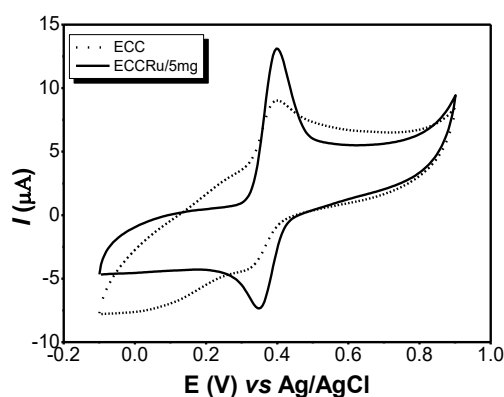
Fonte: A Autora

4.6 Comparação da resposta voltamétrica do paracetamol sobre os eletrodos de ECC sem modificação e modificado (ECCRu/0,8%) com complexo de rutênio.

As propriedades eletrocatalíticas dos eletrodos ECC e ECCRu/0,8% foram testadas na presença de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de PCM em tampão BR (pH 7,0), o qual pode-se avaliar o comportamento voltamétrico destes eletrodos, os voltamogramas cíclicos correspondentes são apresentados na Figura 8. No eletrodo de carbono cerâmico não modificado, a eletro-oxidação do paracetamol ocorre com um pequeno e largo pico anódico em $\sim 0,40 \text{ V}$ com

$I_{pa} = 9,12\mu\text{A}$ e a redução apresentou um pico catódico em $\sim 0,32\text{ V}$ com $I_{pc} = -4,10\mu\text{A}$. No ECCRu/0,8% observou-se uma melhora na resposta, com picos reversíveis bem definidos em $\sim 0,39\text{ V}$ e $\sim 0,35\text{ V}$ e um aumento significativo nos valores de corrente de pico $I_{pa} = 13,26\mu\text{A}$ e $I_{pc} = -7,26\mu\text{A}$. A diminuição na separação dos potenciais de pico e a melhora na intensidade de corrente de pico para o eletrodo ECCRu em comparação com ECC não-modificado, pode ser atribuída ao efeito eletrocatalítico, resultante da modificação com o complexo $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, além do efeito do aumento da área eletródica com a incorporação do complexo no ECC.

Figura 8: Voltamogramas cíclicos de $2,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ de paracetamol em (50 mV s^{-1}) sobre diferentes eletrodos de carbono cerâmico ECC não modificado e modificado ECCRu/0,8% em tampão BR, pH 7.



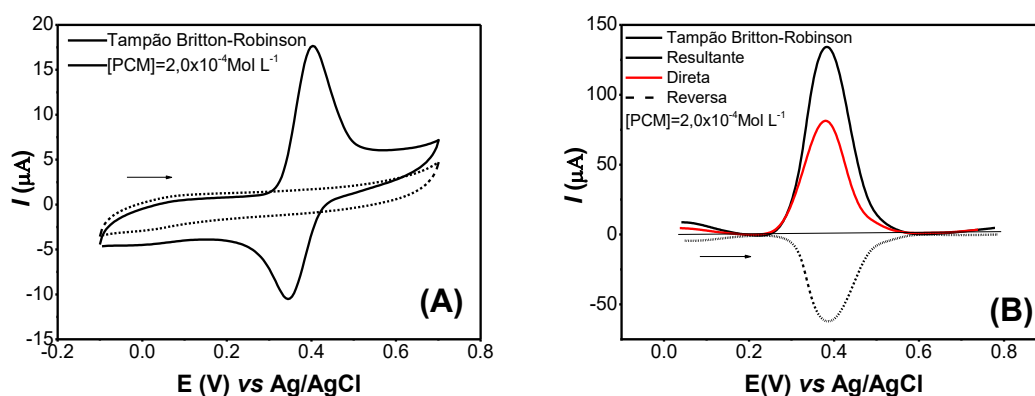
Fonte: A Autora

4.7 Comportamento voltamétrico do paracetamol sobre o ECCRu/0,8%

O comportamento voltamétrico do paracetamol na concentração de $2,0 \times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ foi estudado sobre o ECCRu/0,8% em tampão BR, pH 7. O voltamograma cíclico obtido na faixa de potencial de -0,1 a 0,7 V, representado na Figura 9A. Nesta Figura foi possível observar que o paracetamol apresenta um processo redox com picos de oxidação e redução nos potenciais 0,39 e 0,35 V vs. Ag/AgCl respectivamente, característico de um processo reversível. Estes resultados são próximos aos reportados por Airong e colaboradores (2015) sobre a superfície do eletrodo (MWCNTs/CTS-Cu) com picos de oxidação e redução nos potenciais 0,36 e 0,32 V, respectivamente. A reversibilidade do processo é confirmada pela análise das componentes de corrente da voltametria de onda quadrada (Figura 9B), onde o

pulso no sentido direto produz uma corrente anódica, enquanto o pulso no sentido inverso produz corrente catódica, sendo a soma dessas correntes obtida como um voltamograma resultante.

Figura 9: Voltamogramas cíclicos para o ECCRu/5mg na ausência e na presença de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de paracetamol a $v= 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A) e voltamogramas de onda quadrada de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de paracetamol, com $f= 20 \text{ s}^{-1}$, $a= 80 \text{ mV}$, $\Delta E_s= 1\text{mV}$ (B), sobre eletrodo de carbono cerâmico ECCRu/0,8%, em tampão BR, pH 7.



Fonte: A Autora

Ao comparar o potencial de oxidação do paracetamol sobre o eletrodo de carbono cerâmico modificado com complexo de rutênio, com os outros eletrodos modificados reportados na literatura (Tabela 3), pode-se observar que ECCRu/0,8% apresenta o menor valor de ΔE_p . O complexo de rutênio $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$, como agente modificador do eletrodo de carbono cerâmico, diminui o sobrepotencial e aumenta a transferência de elétrons, quando comparado por exemplo com o eletrodo de pasta de carbono (CPE–AuNPs–Ru) modificado com complexo de rutênio $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(\text{py})]\text{PF}_6$ e nanopartículas de Au para a oxidação do paracetamol como mostra a Tabela 3.

Tabela3: Potencial de oxidação do paracetamol em diferentes eletrodos modificados relatados na literatura.

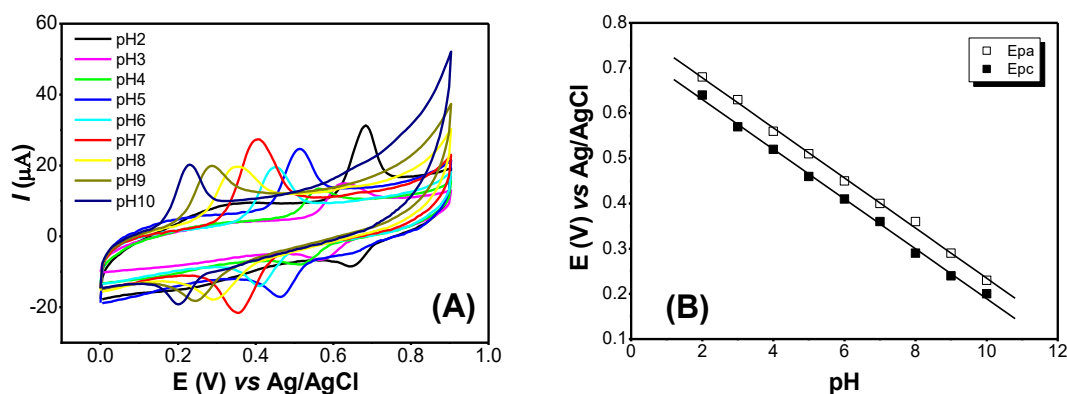
Eletrodos	E_{pa}	Técnica voltamétrica	Referência
GR/MWCNT/CILP E	1,20 V vs Ag/AgCl	DPV	L. Daneshvar <i>et al.</i> , 2016
WO ₃ NPs/CNTs/EP C	0,41 V vs Ag/AgCl	VOQ	A.K. Baytak <i>et al.</i> , 2015
Nafion/TiO ₂ - GR/EPC	0,51 V vs Ag/AgCl	DPV	Y. Fan <i>et al.</i> , 2011
CPE-AuNPs-Ru	0,48 V vs Ag/AgCl	VC	Oliveira <i>et al.</i> , 2013
ECCRu/0,8%	0,39V vs Ag/AgCl	VOQ	Neste trabalho

Fonte: A Autora

4.8 Estudo do efeito do pH sobre a resposta voltamétrica do paracetamol

O efeito do pH na resposta de $2,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de paracetamol sobre o eletrodo modificado com o complexo [Ru(η^6 -*p*-cimenol)(ampy)Cl]PF₆ foi avaliada em 0,04 mol L⁻¹ de tampão BR, variando o pH de 2,0 a 10,0, utilizando as técnicas voltametria cíclica (Figura 10) e onda quadrada (Figura 11).

Figura 10: Voltamogramas cíclicos do paracetamol em solução de tampão BR em diferentes valores de pHs (2-10) (A). Relação entre pH e potenciais de pico (anódico) e (catódico) sobre eletrodo de carbono cerâmico ECCRu/5mg (B).



Fonte: A Autora

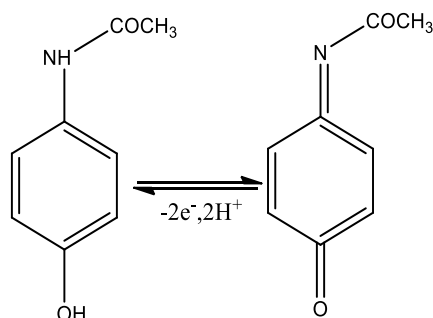
Na Figura 10A pode-se observar que o PCM apresenta resposta voltamétrica em toda faixa de pH estudada, além disso, os potenciais de pico anódico e catódico deslocam-se para valores menos positivos à medida que o pH aumenta (Figura 10A). Indicando que existem prótons envolvidos no processo redox. A correlação entre os potenciais de pico e o pH representados na Figura 10B pode ser descrita pelas equações abaixo:

$$E_{pa} \text{ (V) (vs. Ag/AgCl)} = 0,790 - 0,056 \text{ pH (R} = 0,999)$$

$$E_{pc} \text{ (V) (vs. Ag/AgCl)} = 0,741 - 0,055 \text{ pH (R} = 0,999)$$

Onde os valores de inclinação (56 e 55 mV pH^{-1}) estão próximos da inclinação nernstiana teórica de (-59 mV pH^{-1}), sugerindo que o número de prótons e elétrons envolvidos no processo são iguais. Estes valores são próximos ao encontrado por Baytak e colaboradores (2015) ($59,6 \text{ mV pH}^{-1}$) e por Ramos e colaboradores (2015) ($51,1 \text{ mV pH}^{-1}$). Segundo reportado na literatura (BAYTAK *et al.*,2015), dois elétrons e dois prótons participam da oxidação do paracetamol, em concordância com o mecanismo apresentado na Figura 11.

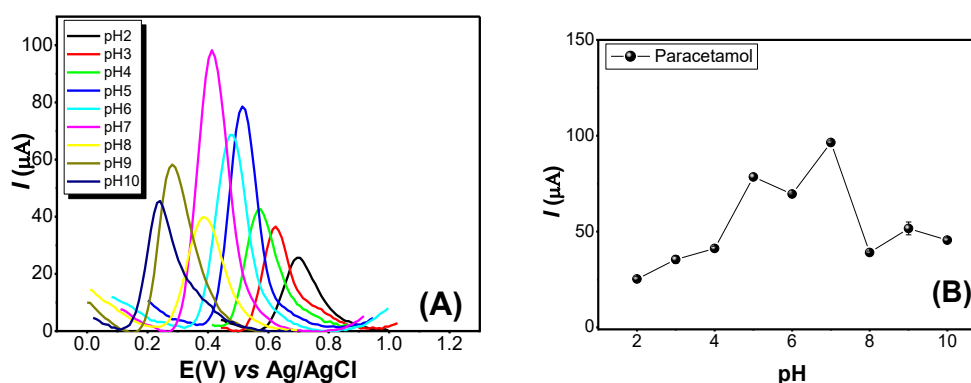
Figura 11: Mecanismo de oxidação eletroquímica do paracetamol (MAO *et al.*, 2015).



Fonte: A Autora

A (Figura 12A) mostra que a corrente de pico (I_{pa}) aumenta com o aumento do pH da solução até o pH 7, devido estarem envolvidos na reação de oxidação do paracetamol prótons, ocorrendo um decréscimo da intensidade de corrente (I_{pa}) em valores acima deste pH (Figura 12B), observado pela técnica de voltametria de onda quadrada. O mesmo comportamento foi reportado na literatura por Baytak e colaboradores (2015) em tampão PBS e pelos autores Mao e colaboradores (2015) em tampão fosfato.

Figura 12: Voltamogramas de onda quadrada em diferentes pHs(A). Relação entre a intensidade de corrente de pico (I_{pa}) vs pH sobre eletrodo de carbono cerâmico modificado (ECCRu/0,8%) em tampão BR (pH 2 – pH 10) (B).

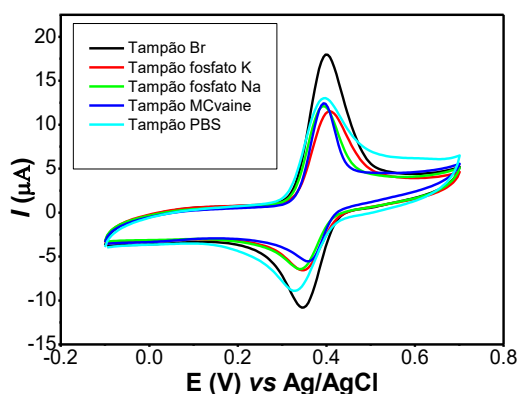


Fonte: A Autora

No pH 7,0 outras soluções tampão, tais como, tampão BR, tampão fosfato de potássio, tampão fosfato de sódio, tampão mcilvaine e tampão PBS foram testadas. Os

voltamogramas cíclicos obtidos para o PCM, nos diferentes eletrólitos suportes em pH 7 são apresentados na Figura 13. O eletrólito suporte escolhido para as demais análises do fármaco foi o tampão BR, uma vez que este proporcionou melhor resposta voltamétrica quando comparado com às demais soluções tampão estudadas, obtendo um perfil voltamétrico bem definido e apresentando maior intensidade de corrente de oxidação de $I_{pa}=98,41 \mu\text{A}$.

Figura 13: Voltamogramas cíclicos em diferentes soluções tampão em pH 7 sobre eletrodo de carbono cerâmico ECCRu/0,8%.

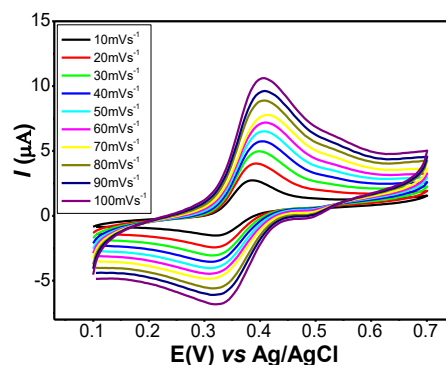


Fonte: A Autora

4.9 Estudo do efeito da velocidade de varredura do PCM sobre o eletrodo ECCRu/0,8%

O efeito da velocidade de varredura nas correntes de pico anódica e catódica do paracetamol foi investigado para avaliar o mecanismo de transferência de massa responsável pelo processo redox do PCM em ECCRu. A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos para $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de PCM sobre eletrodo de carbono cerâmico modificado com complexo de rutênio, realizado entre os potenciais 0,1 a 0,7 V em solução tampão BR, pH 7.

Figura14: Voltamogramas cíclicos de 2×10^{-4} mol L⁻¹ de paracetamol em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s⁻¹) sobre eletrodo de carbono cerâmico (ECCRu/0,8%) em tampão BR, pH 7.



Fonte: A Autora

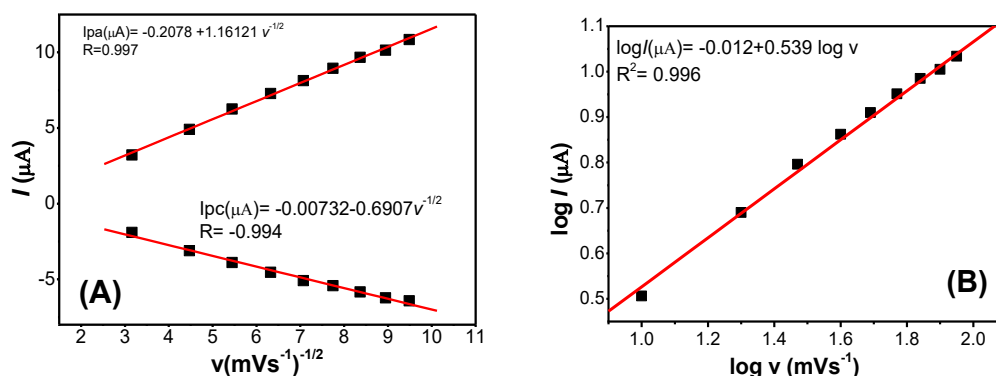
Observou-se na Figura 14 que as correntes de pico anódica e catódica aumentaram linearmente com $v^{1/2}$ da velocidade de varredura na faixa de 10 a 100 mVs⁻¹. A Figura 15A mostra a relação linear entre I_p e $v^{1/2}$, indicando que o processo de transferência de massa do paracetamol é difusional na superfície do eletrodo, de acordo com as equações I_{pa} e I_{pc} :

$$I_{pa}(\mu A) = -0,2078 + 1,16121v^{-1/2} \quad (R^2 = 0,997)$$

$$I_{pc}(\mu A) = -0,00732 + 0,6907v^{-1/2} \quad (R^2 = 0,994)$$

Na Figura 15B é apresentado o gráfico do logaritmo da intensidade de corrente de pico de oxidação do paracetamol em função do logaritmo da velocidade de varredura, onde se obteve uma relação linear com inclinação de 0,5. Este valor está próximo do previsto pela literatura para sistemas controlados pela difusão das espécies (Y. SHIH *et al.*, 2004), corroborando o que foi observado anteriormente, como mostra a equação: $\log I_{pa}(\mu A) = -0,013 + 0,539 \log v$ com regressão linear ($R = 0,996$). Este comportamento difusional também foi observado nos eletrodos de carbono cerâmico modificado com nanotubo de carbono (SWCNT/CCE) pelos autores Habibi, Abazari e Jahanbakhshi (2014) e Habibi, Jahanbakhshi e Pournaghi-Azar (2011).

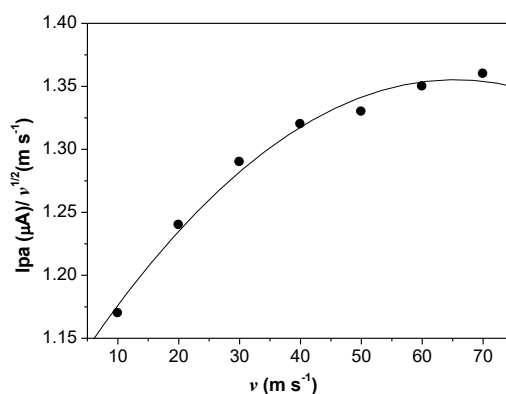
Figura15: Dependência da variação de corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura(A) e dependência do logaritmo da variação de corrente de pico com o logaritmo da velocidade de varredura(B) para o ECCRu/0,8% na presença de $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de paracetamol.



Fonte: A Autora

Para evidenciar o efeito eletrocatalítico ocorrido pela modificação do eletrodo de carbono cerâmico com complexo de rutênio-areno no processo de oxidação do paracetamol, a teoria polarográfica do eletrodo estacionário, proposta por Nicholson e Shain (1964) foi aplicada. Os gráficos foram construídos plotando-se o valor da razão $I_{pa}/v^{1/2}$ em função de v (Figura 16), onde se observou uma curva exponencial com perfil típico para processos eletrocatalíticos reversíveis de transferência eletrônica. (NICHOLSON; SHAIN, 1964).

Figura 16: Gráfico de $I_{pa}/v^{1/2}$ em função da velocidade de varredura do ECCRu. Dados obtidos dos voltamogramas cíclicos registrados em diferentes velocidades de varredura (10 - 100 mVs^{-1}) em tampão BR, pH 7 contendo $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de PCM.



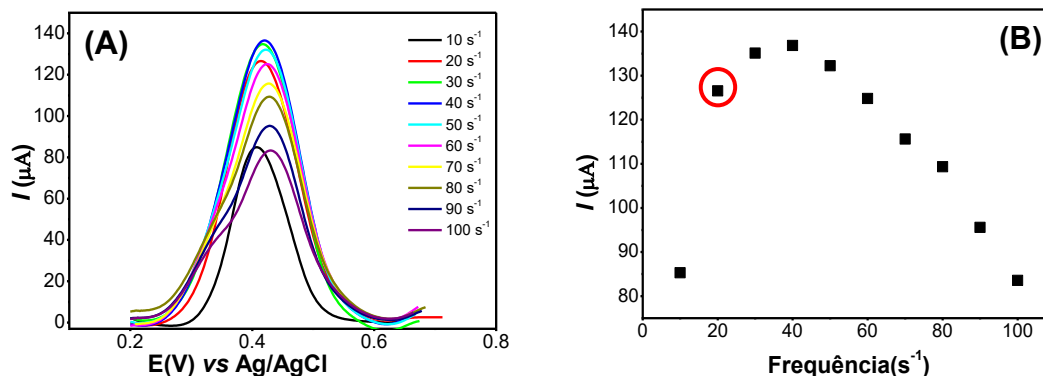
Fonte: A Autor

4.10 Otimização dos parâmetros da VOQ para determinação de PCM

Foi utilizado a técnica de voltametria de onda quadrada para determinação do paracetamol uma vez que este analito apresenta um processo redox quase reversível, como é observado pela voltametria cíclica (Figura 9A) e constatada também pelas componentes de corrente da voltametria de onda quadrada (Figura 9B). A utilização da técnica de voltametria de onda quadrada (VOQ) inclui a otimização dos parâmetros instrumentais que afetam a resposta eletroquímica do analito, são estes: amplitude de pulso de potencial (a), de varredura de potencial (ΔE_s) e frequência de pulsos de potencial (f). Estes parâmetros inter-relacionam e geralmente têm um efeito combinado na intensidade de corrente de pico e podem melhorar significativamente a resposta voltamétrica (SVORC *et al.*, 2012). Neste trabalho, a otimização foi realizada de tal maneira que cada parâmetro foi alterado enquanto os outros foram mantidos constantes e o resultado desta análise permitiu obter as condições adequadas para resposta voltamétrica do paracetamol.

A frequência de aplicação de pulsos é uma variável importante na VOQ, pois é um dos parâmetros que auxilia na determinação da intensidade de corrente de pico (ARANTES *et al.*, 2014). A Figura 17A mostra os voltamogramas de onda quadrada obtidos para o paracetamol em função da variação da frequência (f) na faixa de 10 a 100 s^{-1} . Observou-se um aumento linear da intensidade de corrente somente até 20 s^{-1} , e o decréscimo da magnitude de corrente em frequências maiores com a deformação do pico em alguns casos. Desta forma, a frequência de aplicação de pulsos selecionada foi de 20 s^{-1} (Figura 17 B).

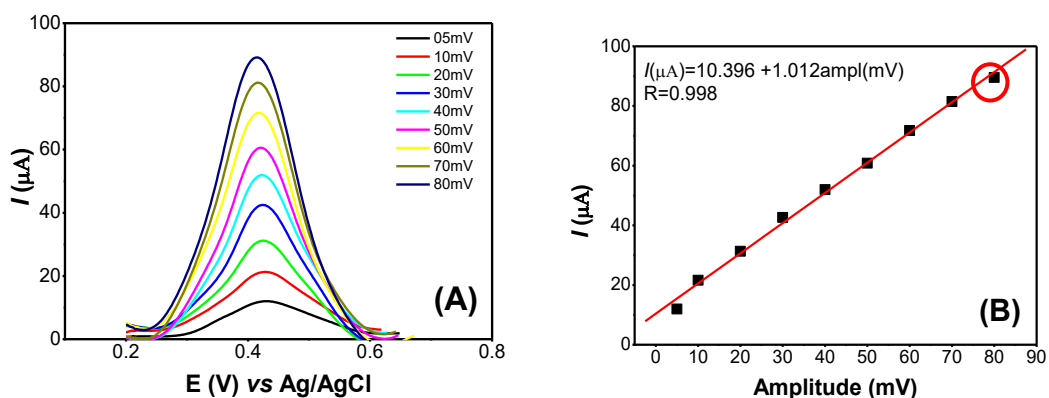
Figura 17: Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o PCM em função da variação da frequência ($a = 20 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$) (A) e dependência de corrente de pico com a variação da frequência (B).



Fonte : A Autora

Outro parâmetro investigado foi a influência da variação da amplitude de pulso de potencial (a) na intensidade de corrente do paracetamol sobre o eletrodo ECCRu/0,8% modificado com rutênio. A Figura 18A apresenta os voltamogramas de onda quadrada obtidos no intervalo de amplitude de pulso de potencial de 5 a 80 mV. Observou-se que a magnitude de corrente de pico aumentou linearmente em toda a faixa de amplitude estudada, como mostra a Figura 18B, portanto, a amplitude selecionada foi de 80 mV, a qual apresentou maior intensidade de corrente de pico dentro do intervalo linear.

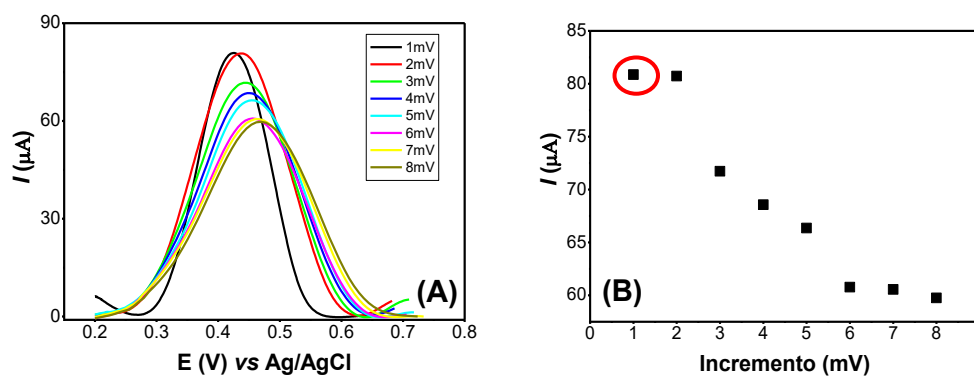
Figura 18: Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a oxidação do PCM em diferentes valores de amplitudes de pulso de potencial ($f = 100 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$) (A) e dependência de corrente de pico com a variação da amplitude (B).



Fonte: A Autora

Por fim, estudou-se o efeito da variação do incremento de varredura (ΔE_s) na intensidade do sinal da corrente de pico do paracetamol, uma vez que, o ΔE_s pode aumentar o sinal e também afetar a largura do pico voltamétrico (SVORC *et al.*,2012). Os voltamogramas de onda quadrada obtidos no intervalo de 1 a 8 mV de incremento de varredura são apresentados na Figura 19A. Como pode ser visto, a variação do ΔE_s não ocasionou aumento significativos na intensidade do sinal de corrente, e para valores de incremento maiores afetou diretamente a largura do pico, o que poderia impactar na resolução das medições analíticas. Do mesmo modo, observou-se o deslocamento dos potenciais de pico para valores mais positivos na medida em que se aumentou o valor de ΔE_s como mostra a Figura 19 B, desta forma o incremento de 1mV foi escolhido.

Figura 19: (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para a oxidação do PCT em diferentes valores de incremento de pulso de potencial ($f = 100s^{-1}$, $a = 20$ mV). (B) Dependência de corrente de pico com a variação do incremento.

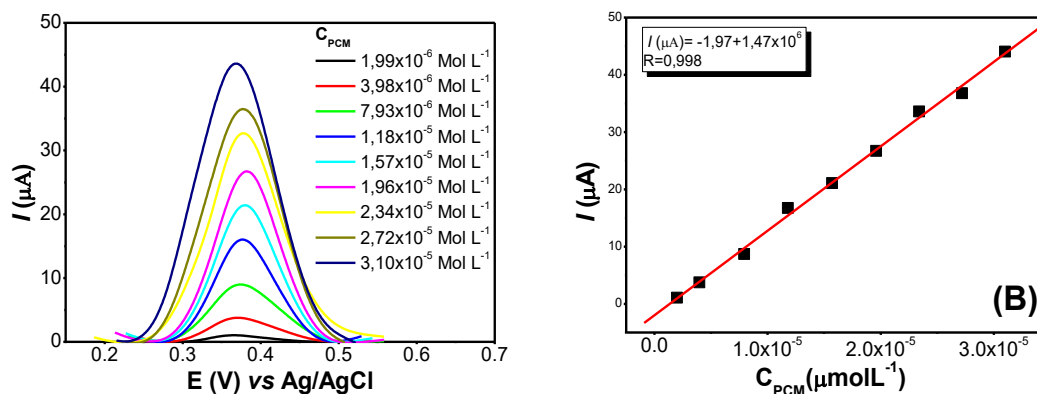


Fonte: A Autora

4.11 Curva analítica otimizada para determinação de PCM

Utilizando-se os parâmetros voltamétricos otimizados ($f = 20 s^{-1}$, $a = 80$ mV e $\Delta E_s = 1$ mV), curvas analíticas ($n=3$) foram construídas pela adição de pequenas alíquotas da solução estoque padrão de PCM de concentração de 1×10^{-3} mol L⁻¹. A Figura 20 A, mostra os voltamogramas de onda quadrada obtidos no intervalo de concentração de $1,99 \times 10^{-6}$ a $3,10 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de paracetamol e a Figura 20B, a curva analítica construída. A equação da reta obtida foi: $I_{pa} = 1,44 \times 10^{-6} + 0,0640 C_{PCM}$ com coeficiente de correlação igual a $R = 0,999$.

Figura 20: Voltamogramas de onda quadrada de paracetamol, em tampão BR (pH 7) sobre ECCRu/0,8% $f = 20 \text{ s}^{-1}$, $a = 80 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$ (A) e curva analítica (B).



Fonte: A Autora.

O aumento linear das correntes de pico com o aumento da concentração do fármaco possibilitou o cálculo dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ), seguindo-se os critérios definidos pela IUPAC (MOCAK *et al.*, 1997), de acordo com as equações:

$$LD = 3 Sb/s$$

$$LQ = 10 Sb/s$$

Onde, Sb é o desvio padrão da média de medidas dos brancos ($n=10$) e s é o coeficiente angular das curvas analíticas ($n=3$). Desta forma, em eletrólito suporte os valores de LD e LQ calculados foram $5,83 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ($88,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e $1,94 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($0,29 \text{ mg L}^{-1}$), respectivamente. O LD obtido é comparável aos valores reportados na literatura, está muito próximo ao obtido por Y. EL Bouabi e colaboradores (2016) ($5,08 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) sobre a superfície do eletrodo (CS-CPE), e também ao obtido pelos autores Li e Jing (2007) ($2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) para o eletrodo compósito modificado (PANI-MWCNTs) em solução de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ tampão HAc-NaAc, pH 5,5. Além disso, a partir dos resultados obtidos é possível afirmar que o eletrodo ECCRu/0,8% desenvolvido fornece LD e LQ adequados para detecção e quantificação eletroquímica de PCM em formulações farmacêuticas.

4.12 Estudos de repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade do eletrodo de carbono cerâmico ECCRu/0,8% para determinação de paracetamol

A repetibilidade (precisão intra-corrída) foi avaliada pela resposta de corrente de 10 medidas consecutivas de uma solução $1,57 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de paracetamol em eletrólito suporte (tampão BR, pH 7) empregando-se o mesmo eletrodo modificado ECCRu/0,8%. Neste caso obteve-se o desvio padrão relativo obtido foi de 3,03%. Do mesmo modo, a reprodutibilidade foi estimada durante cinco dias, empregando-se cinco eletrodos diferentes preparados de forma independente sobre as mesmas condições, neste caso um DPR de 2,86% foi observado.

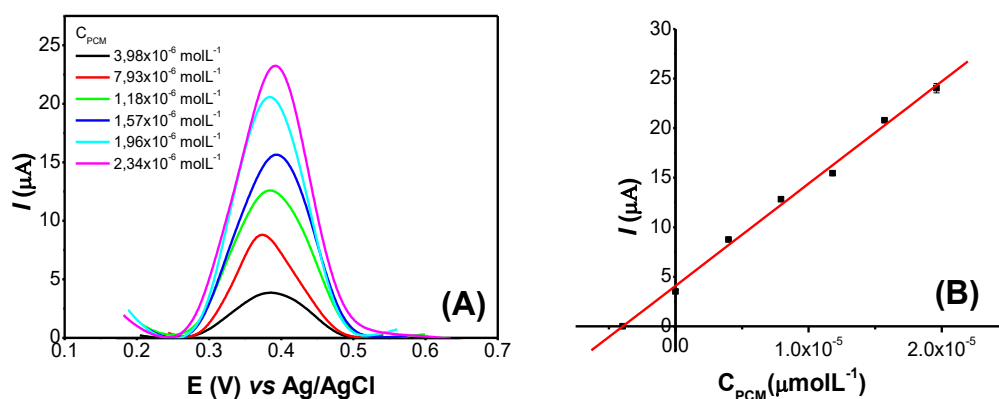
A estabilidade em longo prazo do eletrodo de carbono cerâmico modificado ECCRu/5mg armazenado em temperatura ambiente foi avaliada medindo a resposta da corrente voltamétrica de concentração fixa de paracetamol ($1,57 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) após um período de três meses. Apenas uma diminuição mínima da sensibilidade da corrente com um desvio-padrão relativo (DPR) de cerca de 2,86% foi observada, que pode ser atribuído a excelente estabilidade do elétrodo modificado.

4.13 Ensaios de recuperação do paracetamol

A fim de avaliar a viabilidade da utilização do método para quantificação de paracetamol, realizou-se ensaios de recuperação pelo método de adição de padrão, em eletrólito suporte (tampão BR, pH 7) utilizando-se as condições otimizadas ($f = 20 \text{ s}^{-1}$, $a = 80 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$). Os voltamogramas e a curva de adição padrão obtidos são apresentados na Figura 21A e 21B.

Para concentração adicionada de $3,98 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, obteve-se concentração média ($n=3$) de $3,96 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com taxa de recuperação de 99,41% e desvio padrão relativo (DPR) de 2,79%. A taxa de recuperação está próxima ao valor teórico (100%) e o DPR inferior a 5%, o que denota uma boa exatidão e precisão, respectivamente, evidenciando a eficiência do método proposto para determinação de PCM, e sugerindo que este procedimento possa ser aplicado em amostras reais. Os valores de recuperação e desvio padrão relativo obtidos estão próximos aos obtidos por Cheemalapati e colaboradores (2013), para o eletrodo com nanotubos de paredes múltiplas com oxido de grafeno (MWCNT/GO) onde as taxas de recuperação encontradas foram na faixa de 99,5% com DPR de 2,18 %, para $n= 3$ e para os autores Airong Mao e colaboradores (2015) as taxas de recuperação encontradas para $n= 6$ foram na faixa de 98,4% com DPR de 2,10 %.

Figura 21: Resultados dos ensaios de recuperação de paracetamol, em tampão BR (pH 7), sobre eletrodo de carbono de carbono cerâmico ECCRu, com $f = 20 \text{ s}^{-1}$, $a = 80 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$. voltamograma de onda quadra (A) e curva de adição padrão na faixa de concentração de ($3,98 \times 10^{-6}$ a $2,34 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) (B).



Fonte: A Autora

4.14 Análise de Amostras comerciais

A fim de avaliar a aplicabilidade prática do eletrodo de carbono cerâmico modificado com complexo de rutênio $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})\text{Cl}(\text{ampy})]\text{PF}_6$, o método voltamétrico desenvolvido foi aplicado na determinação de paracetamol em diferentes amostras de produtos farmacêuticos (comprimidos e solução oral) sem a necessidade de pré-tratamento das amostras. Posteriormente, o método UV-Vis de referência (Farmacopeia Brasileira, 5ª edição) foi utilizado para comparação e avaliação da exatidão do método proposto. Na Tabela 4 encontram-se os resultados obtidos para as determinações.

Tabela 4: Resultados obtidos da determinação do paracetamol em diferentes amostras de medicamentos, empregando-se VOQ (com ECCRu) e o método UV-Vis de referência.

Amostras	Valor nominal	UV-Vis^a (mg)	VOQ^a (mg)	DPR^b (%)	Erro relativo A (%)	Erro relativo B (%)
Solução oral A	200 mg / mL	196,54	201,25	3,35	2,40	-0,62
Solução oral B	200 mg / mL	201,25	198,23	1,70	-1,50	-0,88
Solução oral C	200 mg / mL	203,30	199,74	0,54	-1,75	-0,13
Comprimido A	750 mg	747,50	761,75	3,88	1,91	1,56
Comprimido B	750 mg	760,47	758,41	2,99	-0,27	1,12

^amédia de 3 análises

^bDesvio Padrão Relativo para VOQ: $[\text{desvio padrão} / \text{concentração média determinada}] \times 100$.

Erro Relativo A (%): $[(\text{Valor experimental pela VOQ} - \text{valor experimental pelo UV-Vis}) / \text{valor experimental pelo UV-Vis}] \times 100$.

Erro Relativo B (%): $[(\text{Valor experimental pela VOQ} - \text{valor nominal}) / \text{valor nominal}] \times 100$.

Fonte: A autora.

Como pode ser observado, os resultados obtidos por VOQ utilizando o eletrodo ECCRu desenvolvido estão em concordância com os valores nominais e os resultados obtidos pelo método UV-Vis. Aplicou-se o teste *t-pareado* para os resultados obtidos pelo método proposto e de referência, o valor de *t* calculado (2,48) está abaixo do valor crítico Tabelado ($t_{\text{crítico}} = 2,78$, $\alpha = 0,05$), indicando que não há diferença significativa entre os métodos em um nível de confiança de 95%.

Desta forma, o método voltamétrico proposto empregando a VOQ e o eletrodo de carbono cerâmico modificado com rutênio mostrou-se simples, rápido e eficiente podendo ser utilizado para a determinação de paracetamol em diferentes amostras farmacêuticas. Os resultados de VOQ para a determinação em fármacos comerciais sob com ECCRu/0,8% apresentam uma boa concordância com os obtidos por Bouabi e colaboradores (2016) sobre o

eletrodo pasta de carbono quimicamente modificado com quitosana, e pelos autores Khaskheli e colaboradores (2013) utilizando um eletrodo modificado com compósito de grafite com poliestireno.

5. CONCLUSÃO

Dentre os eletrodos de carbono cerâmico com diferentes quantidades de complexo de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})\text{Cl}]^+$ (0,1%, 0,8%, 1,6%) obtidos para verificar a potencialidade do complexo na construção de sensores eletroquímicos, observou-se que o eletrodo ECCRu/0,1%, apresentou maior corrente de pico e menor R_{ct} .

Entretanto, apesar do bom desempenho eletroquímico o eletrodo ECCRu/1,6% em comparação aos outros eletrodos modificados com rutênio (ECCRu/0,1% e ECCRu/0,8%) este apresentou lixiviação do complexo na superfície do eletrodo, observado pelos espectros na região do ultravioleta da solução de tampão BR pH7. Portanto, optou-se por utilizar para o restante das análises o eletrodo com ECCRu/0,8%, pois este apresentou melhor desempenho em relação aos demais eletrodos, e não observou lixiviação na superfície do eletrodo. O eletrodo ECCRu com 5mg de rutênio obteve uma área eletroativa melhor e maior de $0,071\text{cm}^2$, quando comparada com área eletroativa do eletrodo sem modificação ECC de $0,048\text{cm}^2$, calculada por meio da equação de Randles-Sevick. O eletrodo de carbono cerâmico modificado com complexo de rutênio (ECCRu/0,8%) foi empregado na caracterização e determinação voltamétrica de paracetamol.

O paracetamol apresentou resposta voltamétrica em ampla faixa de pH, sendo o pH=7 escolhido para desenvolvimento do trabalho, neste pH o fármaco apresentou um pico de oxidação e redução quase reversível em 0,39 e 0,35 V vs. Ag/AgCl, respectivamente. Os voltamogramas cíclicos obtidos em tampão Britton-Robinson (pH=7,0) mostraram a presença de um processo quase reversível com picos de oxidação e redução em 0,39 e 0,35 V referente ao par redox da oxidação do paracetamol à formação N-acetil-p-benzoquinonaimina, envolvendo a transferência de dois prótons e dois elétrons, caracterizado por um processo difusional na superfície do eletrodo. Sob os parâmetros instrumentais da VOQ otimizados ($\alpha = 80\text{mV}$, $f = 20\text{s}^{-1}$ e $\Delta E_s = 1\text{mV}$) observou-se uma resposta linear entre a corrente de pico e o aumento da concentração do analito na faixa de $1,99 \times 10^{-6}$ a $3,10 \times 10^{-5}\text{mol L}^{-1}$ ($R=0,997$). Por fim, o método voltamétrico desenvolvido mostrou-se satisfatório para quantificação de paracetamol em diferentes formulações farmacêuticas (comprimidos e solução oral), com resultados estatisticamente similares (95% de confiança) aos obtidos pela método farmacopeico de referência (UV-Vis).

Neste trabalho, a voltametria de onda quadrada associada ao uso de eletrodo de carbono cerâmico modificado com complexo de rutênio $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cimeno})(\text{ampy})]\text{PF}_6$

mostrou-se um método analítico simples, econômico e eficiente para a determinação de paracetamol em formulações farmacêuticas.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABBASPOUR, A. ; MIRAHMADI, E. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on microwave assisted sol-gel-derived carbon ceramic electrodes modified with metalophthalocyanines. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.652, p. 32–36, 2011.

ADAMS, R. N. **Anal. Chem**, v.30, p.1576,1958.

ARGUELLO, J.; MAGOSSO, A.H.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Electrocatalytic applications of a sol-gel derived cobalt phthalocyanine-dispersed carbon-ceramic electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.617, p.45–52,2008.

ALFAYA, A.S.; KUBOTA, L.T. Utilização de Materiais Obtidos pelo Processo de Sol-Gel na Construção de Biossensores. **Quim. Nova**, v.25, p. 835-841, 2002.

AMMAR, H.B.; NOTRE, J.L.; SALEM,M.; KADDACHI, M.T.; DIXNEUF, P.H. Synthesis of bis-oxazoline-ruthenium(II)-arene complexes. Combined catalytic isomerisation and Claisen rearrangement of bisallyl Ether. **Journal of Organometallic Chemistry** ,v.662, p. 63-69, 2002.

ANJUM, S.; REHMANA, A.; HUA, L.; MAJEEDA,S.; WENJING, QIA.; ZHAO, J.; XUA,G.Ultrasensitive electrochemiluminescent determination ofperphenazine at tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II)/Nafion bulkmodified carbon nanotube ceramic electrode via solid-phase microextraction. **Sensors and Actuators**, v. 210, p.137–143, 2015

ANUPAM, S.; ABHAYA, N. S.; DAYA, S. P.; CARMEN, M. P.; VALERGA, P. Synthesis and spectroscopic properties of cationic Ru (II) arene complexes $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})(\text{P})\text{Cl}(\text{L})]^+$. (P=PPh₃, PEt₃, MePPr^t₂ and L= 4-cyanopyridine or 1,4-dicyanobenzene). **Journal of Organometallic Chemistry**. v.605, p. 74–81,2000.

ANUPAM, S.; NAGENDRA S.; DAYA S. P. Stable mononuclear and binuclear ruthenium(II) arene complexes with multiple N-donor poly-pyridyl ligands: synthesis, spectroscopic and structural characterization. Single crystal X-ray structure of $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{bppz})]\text{BF}_4$. **Journal of Organometallic Chemistry**. v.642, p.48–57,2002.

ANUPAM, S.; MANISH, C.; ABHAYA, N. S.; DAYA, S. P.; KRISHNA, K. P.; SHAIKH, M. M.; M. CARMEN, P.; PEDRO, V. Arene ruthenium complexes incorporating imine/azine hybrid-chelating N–NO donor ligands: synthetic, spectral, structural aspects and DFT studies. **Journal of Organometallic Chemistry**. v.689, p.1821-1834, 2004.

ANUPAM, S.; SANJAY, K. S.; MANOJ, T.; DAYA S, P. Synthetic, spectral and structural studies of some homo and hetero binuclear arene ruthenium (II) polypyridyl complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**. v.690, p.4243–4251, 2005.

ARANCIBIA, A.; VALDERRAMA, M.; CONTRERAS, R.; MUÑOZ,P.Electrochemical behavior of $[\{(\text{arene})\text{RuCl}_2\}_2]$ complexes, determination of kinetic parameters using the rotating ringdisk electrode. *J. Chil. Chem. Soc*, v.48, p. 324, 2003.

ARUN, V.; SRIDEVI, N.; ROBINSON, P.P.; MANJU, S.; YUSUFF, M.K.K. Ni(II) and Ru(II) Schiff base complexes as catalysts for the reduction of benzene. **Journal of Molecular**

Catalysis A: Chemical.v 304, p.191–198, 2009.

ARANTES,T.M.; SARDINHA, A.; BALDAN, M.R.; CRISTOVAN,F.H.; FERREIRA,N.G. Lead detection using micro/nanocrystalline boron-doped diamond by square-wave anodic stripping voltammetry. **Talanta**,v.128,p.132–140,2014.

BECKFORD, A.F.; LEBLANC, G.; THESSING, J.; SHALOSKI, JR.M.; FROST, J.B.; LIYA LI,L.; SEERAM, P.N. Organometallic ruthenium complexes with thiosemicarbazone ligands: Synthesis, structure and cytotoxicity of $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Ru}(\text{NS})\text{Cl}]^+(\text{NS}=9\text{-anthraldehyde thiosemicarbazones})$. *Inorganic Chemistry Communications*. v 12, 1094–1098, 2009.

BECKFORD, F.; DOURTH, D.; SHALOSKI JR.M, DIDION, J.; THESSING,J.; WOODS,J.; CROWELL,V.; GERASIMCHUK, N.; GONZALEZ-SARRÍAS,A.; SEERAM,P.N. Half-sandwich ruthenium–arene complexes with thiosemicarbazones: Synthesis and biological evaluation of $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Ru}(\text{piperonal thiosemicarbazones})\text{Cl}]\text{Cl}$ complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**.v 105, p. 1019–1029, 2011.

BAYTAK, K.A; DUZMEN,S; TEKER,T; ASLANOGLU,M. A. novel composite electrode based on tungsten oxide nanoparticles and carbon nanotubes for the electrochemical determination of paracetamol. *Materials Science and Engineering*.v57,p.164–170,2015

BERGAMO, A.; GAIDDON, C.; SCHELLENS, J.H.M.; BEIJNEN, J.H.; SAVA,G. Approaching tumour therapy beyond platinum drugs Status of the art and perspectives of ruthenium drug candidates. **Journal of Inorganic Biochemistry**. v 106, p. 90–99, 2012.

BECKFORD, A.F.; LEBLANC, G.; THESSING, J.; SHALOSKI, JR.M.; FROST, J.B.; LIYA LI,L.; SEERAM, P.N. Organometallic ruthenium complexes with thiosemicarbazone ligands: Synthesis, structure and cytotoxicity of $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Ru}(\text{NS})\text{Cl}]^+(\text{NS}=9\text{-anthraldehyde thiosemicarbazones})$. *Inorganic Chemistry Communications*. v 12, 1094–1098, 2009.

BECKFORD, F.; DOURTH, D.; SHALOSKI JR.M, DIDION, J.; THESSING,J.; WOODS,J.; CROWELL,V.; GERASIMCHUK, N.; GONZALEZ-SARRÍAS,A.; SEERAM,P.N. Half-sandwich ruthenium–arene complexes with thiosemicarbazones: Synthesis and biological evaluation of $[(\eta^6\text{-p-cymene})\text{Ru}(\text{piperonal thiosemicarbazones})\text{Cl}]\text{Cl}$ complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**.v 105, p. 1019–1029, 2011.

BENNETT, A.M.; EDWARDS, J.A.; HARPER, R.J.; KHIMYAK,T.; WILLIS, C.A. Synthesis, structure and redox behaviour of tethered arene–ruthenium(II) complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**.v 629, p.7–18,2001.

BENNETT, A.M.; SMITH, K.A.; Arene Ruthenium(II) Complexes formed by Dehydrogenation of Cyclohexadienes with Ruthenium(III) Trichloride, p.233-241 1994.

BENNETT, M. A.; MATHESON, T. W., A simple preparation of bis-arene-ruthenium cationic complexes, including those containing different arenes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.175, p. 87-93, 1979.

BETANZOS-LARA, S.; NOVAKOVA, O.; DEETH, J.R.; PIZARRO, M.A.; CLARKSON, J.G.; LISKOVA, B.; BRABEC,V.; SADLER, J.P.; HABTEMARIAM, A. Bipyrimidine

ruthenium(II) arene complexes: structure, reactivity and cytotoxicity. **J Biol Inorg Chem.** v 17, p.1033–1051, 2012.

BETANZOS-LARA, S.; HABTEMARIAM, A.; CLARKSON, J.G.; SADLER, J.P. Organometallic *cis*-Dichlorido Ru(II) Ammine Complexes. **J. Inorg. Chem.** p. 3257–3264, 2011.

BOUABI, E.Y; FARAHI, A; LABJAR, N; HAJJAJI, E.S; BAKASSE, M; MHAMMEDI, E.A.M. Square wave voltammetric determination of paracetamol at chitosan modified carbon paste electrode: Application in natural water samples, commercial tablets and human urines. **Materials Science and Engineering**, V 58, p. 70–77, 2016.

BUNIC, T.; TRAMSEK, M.; GORESHNIK, E.; BORIS, Z. Synthesis, Raman spectrum and crystal structure of $[\text{Ba}(\text{XeF}_2)_4](\text{PF}_6)_2$. **Solid State Sciences**, v10, p. 1511e1516, 2008.

CADIerno, V.; CROCHET, P.; GARCÍA-ALVAREZ, J.; GARCÍA-GARRIDO, E.S.; GIMENO, J. Neutral and cationic (η^6 -arene)-ruthenium(II) complexes containing the iminophosphorane-phosphine ligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(=\text{N}-p\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{Ph}_2$: influence of the arene ring in catalytic transfer hydrogenation of cyclohexanone. **Journal of Organometallic Chemistry** .v 663, p. 32-39, 2002

CAMPOS, R.; FERAPONTOVA, E.E. Electrochemistry of weakly adsorbed species: Voltammetric analysis of electron transfer between gold electrodes and Ru hexamine electrostatically interacting with DNA duplexes. **Electrochimica Acta**, v. 126, p.151–157, 2014.

CARLSON, L.D.; MURPHY, JR, W.R. Tuning of excited state reduction potentials via expanded π -systems. Synthesis and characterization of $[\text{Ru}(2,3\text{-di}(2'\text{-pyridyl})\text{benzo}(g)\text{quinoxaline})_3](\text{PF}_6)_2$. **Inorganica Chimica Acta**, v 181, p.61-64, 1991.

CANIVET, J.; KARMAZIN-BRELOT, L.; FINK, G.S. Cationic arene ruthenium complexes containing chelating 1,10-phenanthroline ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, p. 32023-211, 2005.

COHEN, D.; KOENIGSBUCH, M.; SPRECHER, M. **Israel J. Chem**, v 6, p. 615, 1968.

COLINA-VEGAS, L.; VILLARREAL, W.; NAVARRO, M.; OLIVEIRA, R.C.; GRAMINHA, A.; MAIA, P.I.; DEFLON, V.M.; FERREIRA, AG.; COMINETTI, M.R.; BATISTA, A.A. Cytotoxicity of Ru(II) piano-stool complexes with chloroquine and chelating ligands against breast and lung tumor cells: Interactions with DNA and BSA. **Journal of Inorganic Biochemistry**, doi: 10.1016/j.jinorgbio.2015.07.016, 2015.

CLARKE, J.M. Ruthenium metallopharmaceuticals. **Coordination Chemistry Reviews**, v.236, p. 209 -/233, 2003.

CROCHET, P.; FERNANDEZ-ZUMEL, A.M.; BEAUQUIS, C.; GIMENO, J. Ruthenium(II) complexes containing 2-diphenylphosphinobenzaldehyde: synthesis and catalytic activity in transfer hydrogenation. **Inorganica Chimica Acta**. v 356, p.114-120, 2003.

CHELOPO, P.M.; PAWAR, A.S.; SOKHELA, K.M.; GOVENDER, T.; KRUGER, G.H.; MAGUIRE, E.M.G. Anticancer activity of ruthenium(II) arene complexes bearing 1,2,3,4-

tetrahydroisoquinoline amino alcohol ligands. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 66, p. 407-414, 2013.

CHEE, S.Y.; FLEGEL, M.; PUMERA, M. Regulatory peptides desmopressin and glutathione voltammetric determination on nickel oxide modified electrodes. **Electrochemistry Communications**, v.13, p.963–965, 2011.

CHEEMALAPATI, S.; PALANISAMY, S.; MANI, V.; CHEN, S.M. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol on multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide nano composite-modified glassy carbon electrode. **Talanta**, v.144, p.252–257, 2013.

DALMASSO, R.P.; PEDANO, L.M.; RIVAS, A.G. Electrochemical determination of ascorbic acid and paracetamol in pharmaceutical formulations using a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes dispersed in polyhistidine. **Sensors and Actuators** v173, p.732–736, 2012.

DANESHVAR, L.; ROUNAGHI, G.; ESHAGHI, Z.; CHAMSAZ, M.; TARAHOMI, S. Electrochemical determination of carbamazepin in the presence of paracetamol using a carbon ionic liquid paste electrode modified with a three-dimensional graphene/MWCNT hybrid composite film. **Journal of Molecular Liquids**, v 215, p.316–322, 2016.

DAYAN, O.; OZDEMIR, B.N.; SERBETCI, Z.; DINCER, M.; CETINKAYA, B.; BUYUKGUNGOR, O. Synthesis and catalytic activity of ruthenium(II) complexes containing pyridine-based tridentate triamines (NNN) and pyridine carboxylate ligands (NO). **Inorganica Chimica Acta**, v 392, p. 246–253, 2012.

DESIDERI, G.P.; HEIMLER, D.; LEPRI, L. **J. Electroanal. Chem**, v 88 p. 407-416, 1978.

DOUGAN, S.J.; SADLER, P.J. The Design of Organometallic Ruthenium Arene Anticancer Agents, **Chimia**, v61, p. 704-715, 2007.

DYSON, P.J. Systematic Design of a Targeted Organometallic Antitumour Drug in Pre-clinical Development, **Chimia**, v 61, p. 698-703, 2007.

DWIVEDI, D.S.; SINGH, K.A.; SINGH, K.S.; SHARMA, S.; CHANDRA, M.; PANDEY, S.D. Ruthenium Complexes Containing Pyridine-2-carbaldehyde Azine as a Synthon in the Synthesis of Bi-/Trimetallic Complexes. **Eur. J. Inorg. Chem**, p. 5666–5673, 2008.

EASTCOTT, J.I.; EASTON, E.B. Electrochemical studies of ceramic carbon electrodes for fuel cell systems: A catalyst layer without sulfonic acid groups. **Electrochimica Acta**, v.54, p.3460–3466, 2009.

EL-MAALI, N.A.; WANG, J. Tris (2,2'-bipyridyl-ruthenium(II) modified carbon paste electrodes for electrocatalytic detection of DNA. **Sensors and Actuators**, v. 76, p. 211-214.

FAN, Y.; LIU, TING LU, H.; ZHANG, Q. Electrochemical behavior and voltammetric determination of paracetamol on Nafion/TiO₂-graphene modified glassy carbon electrode. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v 85, p.289–292, 2011.

FINK, G.S. Water-soluble arene ruthenium complexes: From serendipity to catalysis and drug

design. **Journal of Organometallic Chemistry**, p.1e18, 2013.

GIANNINI, F.; FURRER, J.; SUSS-FINK, G.; CLAVEL, M.C.; DYSON, J.P. Synthesis, characterization and in vitro anticancer activity of highly cytotoxic trithiolato diruthenium complexes of the type $[(\eta^6\text{-p-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr})_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-SR}^1)_2(\mu_2\text{-SR}^2)]^+$ containing different thiolato bridges. **Journal of Organometallic Chemistry**, v 744, p. 41- 48, 2013.

GIANNINI, F.; FURRER, J.; IBAO, A.; SUSS-FINK, G.; THERRIEN, B.; ZAVA, O.; BAQUIE, M.; DYSON, J.P.; STEPNIKA, P. Highly cytotoxic trithiophenolatodiruthenium complexes of the type $[(\eta^6\text{-p-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr})_2\text{Ru}_2(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-p-X})_3]^+$: synthesis, molecular structure, electrochemistry, cytotoxicity, and glutathione oxidation potential. **J Biol Inorg Chem**. v17, p. 951–960, 2012.

GIANNINI, F.; LYDIA E. H. PAUL.; FURRER, J.; BRUNO THERRIEN, B.; SUSS-FINK, G. Highly cytotoxic diruthenium trithiolato complexes of the type $[(\eta^6\text{-p-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr})_2\text{Ru}_2(\text{12-SR})_3]^+$: synthesis, characterization, molecular structure and in vitro anticancer activity. **New J. Chem.** v.37, p. 3503. 2013.

GOK, L.; TURKMEN, H. Half-sandwich η^6 -areneruthenium(II) complexes bearing 1-alkyl(benzyl)-imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthroline (IP) derivatives: the effect of alkyl chain length of ligands to catalytic activity. **Tetrahedron**. v 69, p.10669-10674, 2013.

GOVENDER, P.; ANTONELS, C.N.; MATTSSON, J.; RENFREW, K.A.; DYSON, J.P.; JOHN R. MOSS, R.J.; THERRIEN, B.; GREGORY S. SMITH, S.G. Anticancer activity of multinuclear arene ruthenium complexes coordinated to dendritic polypyridyl scaffolds. **Journal of Organometallic Chemistry**. v 694, p.3470–3476, 2009.

GOVINDASWAMY, P.; MOZHARIVSKYJ, A.Y.; KOLLIPARA, R.M. Reactivity studies of (η^6 -arene)ruthenium dimeric complexes towards pyrazoles: isolation of amidines, bis pyrazoles and chloro bridged pyrazole complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**. v 689, p. 3265–3274, 2004.

GOVINDASWAMY, P.; THERRIEN, B.; GEORG SUSS-FINK, G. STEPNIKA, P.;

GOYAL, N.R.; GUPTA, K.V.; CHATTERJEE, S; Voltammetric biosensors for the determination of paracetamol at carbon nanotube modified pyrolytic graphite electrode. **Sensors and Actuators**.v149,p.252–258,2010.

GOYAL, R.N.; GUPTA, V.K.; CHATTERJEE, S.Voltammetric biosensors for the determination of paracetamol at carbon nanotube modified pyrolytic graphite electrode. **Sensors and Actuators B**, v.149, p. 252–258, 2010.

GOLLAS, B.; SPEISER, B.; ZAGOS, I.; MOSSMER, C.M. Electrochemistry of ruthenium metallocenes_Synthesis and properties of ruthenium[22]paracyclophane complexes with methacrylic acid and methacrylate Ester substituents. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 602, p.75–90,2000.

GUANGXUE, Z.; WENBING, H.; ZHIFENG, D.; SHUANG, L.; WEI, Z.; QUN, L.; XIANCHAN, L.; KUI, W.; YUMIAO, H.; FUYI, W. A comparative study on interactions of cisplatin and ruthenium arene anticancer complexes with metallothionein using MALDI-TOF-MS. **International Journal of Mass Spectrometry**, v.307, p. 79-84, 2011.

GUICHARD, S.M.; ELSE, R.; REID, E.; ZEITLIN, B.; AIRD, R.; MUIR, M.; DODDS, M.; FIEBIG, H.; SADLER, P.J.; JODRELL, D.I. Anti-tumour activity in non-small cell lung cancer models and toxicity profiles for novel ruthenium(II) based organo-metallic compounds. **Biochemical pharmacology**, v.71, p.408-3415, 2006.

GRGURIC-SIPKA, S.; IVANOVIC, I.; RAKIC, G.; TODOROVIC, N.; GLIGORIJEVIC, N.; RADULOVIC, S.; ARION, B.V.; KEPLER, K.B.; TESIC, L.J.Z. Ruthenium(II)-arene complexes with functionalized pyridines: Synthesis, characterization and cytotoxic activity. **European Journal of Medicinal Chemistry**. v 45, p.1051-1058, 2010.

HABIBI, B.; MOHAMMADYARI, S. Palladium nanoparticles/nanostructured carbon Black composite on carbon-ceramic electrode as an electrocatalyst for formic acid fuel cells. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 245-251, 2016.

HANIF, M.; MEIER, M.S.; NAZAROV, A.A.; RISSE, J.; LEGIN, A.; CASINI, A.; JAKUPEC, A.M.; KEPLER, K.B.; HARTINGER, G.C. Influence of the π -coordinated arene on the anticancer activity of ruthenium(II) carbohydrate organometallic complexes. **Frontiers in Chemistry**. v 1, p.27, 2013.

HARTINGER, G.C.; CASINI, A.; DUHOT, C.; TSYBIN, O.Y.; MESSORI, L.; DYSON, J.P. Stability of an organometallic ruthenium-ubiquitin adduct in the presence of glutathione: Relevance to antitumour activity. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.102, p. 2136-2141, 2008.

HARTINGER, G.C.; DYSON, J.P. Bioorganometallic chemistry—from teaching paradigms to medicinal applications. **Chem. Soc. Rev.** v. 38, p.391-401-391, 2009.

HAGA, M.; KOIZUMI, K. Synthesis and Electrochemical Properties of Binuclear Molybdenum Carbonyl Complexes with Bridging α, α' -Diimine Ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v104, p.47-50, 1985.

HOLLAS, M.J. *Modern spectroscopy*, 4th ed, 2004.

HUIYUAN, M.; JUN, P.; YANHUI, C.; YUHUA, F.; ENBO, W. Photoluminescent multilayer film based on polyoxometalate and tris(2,2-bipyridine)ruthenium. **Journal of Solid State Chemistry**, v.177, p.3333-3338, 2004.

HUANG, Y.; YAN, H.; TONG, Y. Electrocatalytic determination of Reduced Glutathione using rutin as a mediator at acetylene black spiked carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v743, p. 25-30, 2015.

IVANOVIC, I.; JOVANOVIĆ, K.K.; GLIGORIJEVIC, N.; RADULOVIC, S.; ARION, B.V.; SHEWESHEIN, S.K.; TESIC, L.J.Z. GRGURIC-SIPKA, S. Ruthenium(II) arene complexes with substituted picolinato ligands: Synthesis, structure, spectroscopic properties and antiproliferative activity. **Journal of Organometallic Chemistry**. v 749, p.343-349, 2014.

JENSEN, B.S.; RODGER, J.S.; SPICER, D.M. Facile preparation of η^6 -*p*-cymene ruthenium diphosphine complexes. Crystal structure of $[(\eta^6$ -*p*-cymene)Ru(dppf)Cl]PF₆. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.556, p. 151-158, 1998.

JONES, D.; PRATT, L.; WILKINSON, G., π -Cyclohexadienyl compounds of manganese, rhenium, iron, and ruthenium. **Journal of the Chemical Society**, p.4458,1962.

KANDIOLLER, W.; HARTINGER, G.C.; ALEXEY A. NAZAROV, A.A.; KASSER, J.; JOHN, R.; JAKUPEC, A.M.; B. ARION, B.V.; DYSON, J.P.; KEPPLER, K.B. Tuning the anticancer activity of maltol-derived ruthenium complexes by derivatization of the 3-hydroxy-4-pyrone moiety. **Journal of Organometallic Chemistry**, v 694, p.922–929, 2009.

KHASKHELI, R.A; FISCHER, J; BAREK, J; VYSKOCIL, V; BHANGER, I.M. Differential pulse voltammetric determination of paracetamol in tablet and urine samples at a micro-crystalline natural graphite–polystyrene composite film modified electrode. *Electrochimica Acta*, v 101, p. 238–242, 2013.

KOSMULSKI, M.; SKUBISZEWSKA-ZIEBA, J.; ROMAN LEBODA, R. MARCZEWSKA BOCZKOWSKA, K.; PRÓCHNIAK, P. New ceramic–carbon composites for electrodes for electrochemical capacitors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.309, p.160–168, 2007.

KOELLE, U.; J. KOSSAKOWSKI, J. **Inorg. Chim. Acta**, v164 p. 23, 1989.

KOELLE, U.; GORISSEN, R.; HORNING, **Inorg. Chim. Acta**, v 218 p. 33, 1994.

KUMAR, P.; SINGH, K.A.; PANDEY, R.; LI P.; SINGH, K.S.; QIANG XU, G.; PANDEY, S.D. Synthesis, characterization and reactivity of arene ruthenium compounds based on 2,20-dipyridylamine and di-2-pyridylbenzylamine and their applications in catalytic hydrogen transfer of ketones. **Journal of Organometallic Chemistry**. v 695, p. 2205–2212, 2010.

KUMAR, A.S.; TANG, C.F.; CHEN, S.M. Electroanalytical determination of acetaminophen using nano-TiO₂/polymer coated electrode in the presence of dopamine. **Talanta**, v.76, p. 997–1005, 2008.

KURKCUOGLU, S.G.; YESILEL, Z.O.; KAVLAK, Y.; BUYUKGUNGOR, O. Nickel(II). π interaction in $[M(\text{ampy})_2\text{Ni}(\mu\text{-CN})_2(\text{CN})_2]_n$ (M = Zn(II) and Cd(II), ampy = 2-aminomethylpyridine): Syntheses, vibrational spectroscopy, thermal analyses and crystal structures of cyano-bridged heteronuclear polymeric complexes. **Journal of Molecular Structure**. v 920, p. 220–226, 2009.

KUWANA, T.; FRENCH, W. G.; Electrooxidation or Reduction of Organic Compounds into Aqueous Solutions Using Carbon Paste Electrode. *Anal. Chem*, v.36, p.241–242, 1994

LAVIRON, E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 52, p.355–393, 1974.

LAVIRON, E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. **J. Electroanal. Chem**, v.101, p.19–28, 1979.

LAGADEC, L.R.; RUBIO, L.; ALEXANDROVA, L.; TOSCANO, A.R.; IVANOVAC, V.E.; MESKYS, R.; LAURINAVICIUS, V.; PFEFFER, M.; RYABOV, D.A. Cyclometalated N,N-dimethylbenzylamine ruthenium(II) complexes $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{-o-})$

CH₂NMe₂)(bpy)(RCN)₂]PF₆ for bioapplications: synthesis, characterization, crystal structures, redox properties, and reactivity toward PQQ-dependent glucose dehydrogenase. **Journal of Organometallic Chemistry**, v 689 p. 4820–4832, 2004.

LAHUERTA, P.; LATORRE, J.; SOTO, J. Electrochemical studies on organometallic compounds--xx.* electroge on of an su organometallic derivative of ruthenium(I) . **Poyhedrom**, v.8, p.2803-2807,1989.

LADWIG, M.; KAIM,W. Spectroscopic and electrochemical properties of the isomeric bidiazine complexes [(C₅Me₅)CIRh(bdz)]⁺ and (C₅Me₅)Rh(bdz) and their relevance to the catalysis of the 2 H⁺ → H₂ reaction by 2,2'-bipyridine analogues. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.419 , p.233-243,1999.

LEUTFIYE, G.; HAYATI, T. Half-sandwich η⁶-arene-ruthenium(II) complexes bearing 1-alkyl(benzyl)-imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthroline (IP) derivatives: the effect of alkyl chain length of ligands to catalytic activity. **Tetrahedron**,v.69, p. 10669-10674,2013.

LEE, S.M.; WONG, W.T. **Coordination Chemistry Reviews**, v 164, p. 415-482, 1997.

LEE,T.; SU,Y,O. Electrocatalytic oxigenation of alkenes by a sterically hindered water-soluble iron porphyrin on glayssy. **J.Electroanalytical Chemistry**,v.414, p.69-73,1996.

LENNOX, J.C .; MURRAY,R,W. Brinding and reversible electrochemistry of tetra(aminophenyl)porphyrin on glassy carbon. **J.Electroanalytical Chemistry**,v.78, p.395-401,1977.

LEV, O.; WU, Z.; BHARATHI, S.; GLEZER, V.; MODESTOV, A.; GUN, J.; RABINOVICH, L.; SAMPATH, S. Sol-gel materials in electrochemistry. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 9, p. 2354-2375, 1997.

LEUTFIYE, G.; HAYATI, T. Half-sandwich η⁶-arene-ruthenium(II) complexes bearing 1-alkyl(benzyl)-imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthroline (IP) derivatives: the effect of alkyl chain length of ligands to catalytic activity. **Tetrahedron**,v.69, p. 10669-10674,2013.

LIDDLE, T.S, Inverted sandwich arene complexes of uranium. **Coordination Chemistry Reviews**, 2014.

LIU, G.K.; CAI, Q.X.; LI, C.X.; QIN,A.D, HU, L.M. Arene-ruthenium(II) complexes containing 5-fluorouracil-1-methyl isonicotinate: Synthesis and characterization of their anticancer activity. **Inorganica Chimica Acta**. v 388, p. 78–83, 2012.

LUDVÍK, J. Mono and dinuclear iridium, rhodium and ruthenium complexes containing chelating carboxylato pyrazine ligands: Synthesis, molecular structure and electrochemistry. **Journal of Organometallic Chemistry**. v 692, p.1661–1671, 2007.

MADICHABA, P. C.; SACHIN A. P.; MXOLISI, K. S.; THAVENDRAN, G.; HENDRIK G. K.; GLENN, E.M. M. Anticancer activity of ruthenium(II) arene complexes bearing 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline amino alcohol ligands. **European Journal of Medicinal Chemistry** ,v.66, p.407- 414, 2013.

MADUREIRA, J.; LOPES, D.A.; GONÇALVES,S.I. Bimetallic transition

metal /ruthenium(II) complexes containing bridging bipyrimidine ligands. *Polyhedron*, v22, p. 2799-2807, 2003.

MAO, A.; LI, H.; DANGQIN, J.; LIANGYUN, Y.; XIAOYA, H. Fabrication of electrochemical sensor for paracetamol based on multi-walled carbon nanotube and chitosan-copper complex by self-assembly technique. *Talanta*, v.144, p.252–257, 2015.

MALECKA, M.; BUDZISZ, E. Synthesis, X-ray structure, electrochemical properties and cytotoxic effects of new arene ruthenium(II) complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, v 745-746, p. 64-70, 2013.

MARONEZE, C. M.; ARENAS, L. T.; LUZ, R. C. S.; BENVENUTTI, B. V.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Meldola blue immobilized on a new SiO₂/TiO₂/graphite composite for electrocatalytic oxidation of NADH. *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 4167-4175, 2008.

MANDAL, S.; KUNDI, V.; SETH, D. K.; SRIKANTH, K.; GUPTA, P. Studies on ruthenium complexes of pyrene-appended Schiff base ligands. *Polyhedron*, v.80, p.290–297, 2014.

MELCHART, M.; HABTEMARIAM, A.; PARSONS, S.; MOGGACH, A.S.; SADLER, J.P. Ruthenium(II) arene complexes containing four- and five-membered monoanionic O,O-chelate rings. *Inorganica Chimica Acta*, v.359, p.3020–3028, 2006.

MESTRONI, G.; ALESSIO, E.; CALLIGARIS, M. Chemical, biological and antitumor properties of ruthenium(II) complexes with dimethyl sulfoxide, *Prog. Clin. Biochem. Med.* v10, p. 71–87, 1989.

MINGQI, L.; LINHAI, J. Electrochemical behavior of acetaminophen and its detection on the PANI–MWCNTs composite modified electrode. *Electrochimica Acta*, v. 52, p.3250–3257, 2007.

MOLNAR, S.M.; NEVILLE, K.R.; JENSEN, G.E.; BREWER, K.J. Utilization of substituted polyazine bridging ligands to tune the spectroscopic and electrochemical properties of bimetallic ruthenium complexes. *Inorganica Chimica Acta*, v.206, p.69-76, 1993.

MÓDOLO, M.L.; VALANDRO, S.R.; PESSOA, C. A.; FUJIWARA, S.T. Carbon ceramic electrodes obtained by basic catalysis of sol–gel process. *Electrochimica Acta*, v.112, p. 783 – 790, 2013.

MORENO, V.; FONT-BARDIA, M.; CALVET, T.; LORENZO, J.; AVILÉS, X.F.; GARCIA, H.M.; MORAIS, S.T.; ANDREIA VALENTE, A.; ROBALO, M.P. DNA interaction and cytotoxicity studies of new ruthenium(II) cyclopentadienyl derivative complexes containing heteroaromatic ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, v105, p. 241–249, 2011.

MOCAK, J.; BOND, A. M. MITCHELL, S.; SCOLLARY, G. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 69, n. 2, p. 297-328, 1997.

MURRAY, R. W.; EWING, A. G.; DURST, A. R.; *Anal. Chem*, v.59, 279 A, 1987.

MURRAY, R. W. In **Electroanalytical Chemistry**; Bard, A. J., Ed.; M. Dekker: New York, v. 13, p191, 1984.

MURRAY, R. W.; EWING, A. G.; DURST, A. R.; **Anal. Chem**, v.59, 279 A, 1987.

MISHRA, H.; MUKHERJEE, R. Half-sandwich η^6 -benzene Ru(II) complexes of phenolate-based pyridylalkylamine/alkylamine ligands: Synthesis, structure, and stabilization of one-electron oxidized species. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.692, p.3248–3260, 2007.

NALINI, S.B.; NARAYANAN, S. Amperometric determination of ascorbic acid based on electrocatalytic oxidation using a ruthenium(III) diphenyldithiocarbamate-modified carbon paste electrode. **Analytica Chimica Acta**, v.405, p. 93–97, 2000.

NALINI, B.; NARAYANAN, S.S. Electrocatalytic Oxidation of Sulfhydryl Compounds at Ruthenium(III) Diphenyldithiocarbamate Modified Carbon Paste Electrode. **Electroanalysis**, v.10, p. 779-783, 1998.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Wiley, 1978.

NAZAROV, A.A.; HARTINGER, C.G.; DYSON, J.P. Opening the lid on piano-stool complexes: An account of ruthenium(II)arene complexes with medicinal applications. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.751, p. 251- 260, 2014.

NISHIO, M. The CH/ π hydrogen bond: Implication in chemistry. **Journal of Molecular Structure**. v 1018, p.2–7, 2012.

NAZAROV, A.A.; HARTINGER, C.G.; DYSON, J.P. Opening the lid on piano-stool complexes: An account of ruthenium(II)arene complexes with medicinal applications. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.751, p. 251- 260, 2014.

NICHOLSON, R.S.; SHAIN, I. Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. **Analytical chemistry**, v. 36, p.706, 1964.

NISHIO, M. The CH/ π hydrogen bond: Implication in chemistry. **Journal of Molecular Structure**. v 1018, p.2–7, 2012.

NUNES, D.C.; PILLINGER, M.; ALAN HAZELL, A.; JEPSEN, J.; SANTOS, M.T.; PASCALE, C.; MARIANO, A.; FERNANDEZ, Z.; CRISTEL, B.; JOSÉ, G. Ruthenium(II) complexes containing 2-diphenylphosphinobenzaldehyde: synthesis and catalytic activity in transfer hydrogenation. **Inorganica Chimica Acta**, v.356, p. 114-120, 2003.

NUNES, D.C.; PILLINGER, M.; ALAN HAZELL, A.; JEPSEN, J.; SANTOS, M.T.; MADUREIRA, J.; LOPES, D.A.; GONÇALVES, S.I. Bimetallic transition metal /ruthenium(II) complexes containing bridging bipyrimidine ligands. **Polyhedron**, v22, p. 2799-2807, 2003.

OLIVEIRA, K.M, SANTOS, T.C.C.; DINELLI, L.R.; JULIANE Z. MARINHO, J.Z.; LIMA, R.C BOGADO, A.L. Aggregates of gold nanoparticles with complexes containing

rutheniumas modifiers in carbon paste electrodes. **Polyhedron** ,v.50, p.410–417,2013.

PANDEY, S.D. Synthesis, characterization and reactivity of arene ruthenium compounds based on 2,20-dipyridylamine and di-2-pyridylbenzylamine and their applications in catalytic hydrogen transfer of ketones. **Journal of Organometallic Chemistry**. v 695, p. 2205-2212, 2010.

PAVIA, L.D.; LAMPMAN, M.G.; KRIZ, S.G.; VYVYAN, R.J. Introduction to spectroscopy, 4^oed, 2009.

PARKER, R.E.; ADAMS, N.R. **Anal. Chem**, v28 p. 828,1956.

PASCALE, C.; MARIANO, A.; FERNANDEZ, Z.; CHRISTEL, B.; JOSÉ, G. Ruthenium(II) complexes containing 2-diphenylphosphinobenzaldehyde: synthesis and catalytic activity in transfer hydrogenation§. **Inorganica Chimica Acta**, v.356, p. 114-120, 2003.

PASTUSZKO, A.; NIEWINNA, K.; CZYZ, M.; ANDRZEJ JÓZWIAK,A.; MALECKA, M.; BUDZISZ, E. Synthesis, X-ray structure, electrochemical properties and cytotoxic effects of new arene ruthenium(II) complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**.v 745-746, p. 64-70, 2013.

PERKAMPUS, H. UV-Vis Spectroscopy and Its Applications, 1992.

PETR, S.; JIRI, L.; JEROME, C.; GEORG, S.F. Relating catalytic activity and electrochemical properties: The case of arene–ruthenium phenanthroline complexes catalytically active in transfer hydrogenation. **Inorganica Chimica Acta**, v.359, p.2369-2374, 2006.

PIZARRO, M.A.; SADLER, J.P. Unusual DNA binding modes for metal anticancer complexes. **Biochimie**, v.91 p. 1198–1211, 2009.

PORTILLA, Y.; CHAVEZ,I.; ARANCIBIA,V.; LOEB,B.; MANRÍQUEZ,M.J. **Inorg. Chem**, v 41 p. 1831, 2002.

PRATT, L.; WILKINSON, G. π -Cyclohexadienyl Compounds of Manganese, Rhenium, Iron, and Ruthenium . **Inorgan chemistry**. p. 4458-4463, 1962.

QIONG W.; CUNDONG, F.; TIANFENG, C.; CHAORAN, L.; WENJIE, M.; SIDONG, C.; BAOGUO, W.; YUNYUN, CHEN.; WENJIE, Z. Microwave-assisted synthesis of arene ruthenium(II) complexes that induce S-phase arrest in cancer cells by DNA damage-mediated p53 phosphorylation. **European Journal of Medicinal Chemistry** ,v.63, p.57-63,2013.

RAMOS, L.A.; CAVALHEIRO,E.T.G.; CHIERICE,G.O. Evaluation of the electrochemical behavior and analytical potentialities of a carbon paste electrode modified with a ruthenium (III) piperidinedithiocarbamate complex. **II Farmaco**,v. 60, p.149–155, 2005.

RAMOS,J.V.H.; MORAWSKI,F.M.; COSTA,T.M.H.; DIAS,S.L.P.; BENVENUTTI,E.V.; MENEZES,E.W.; ARENAS, L.T. Mesoporouschitosan/silica hybrid material applied for development of electrochemical sensor for paracetamol in presence of dopamine. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.217, p.109e118, 2015.

RAKESH, K. R.; MUNIRATHINAM, N.; AKHIL, R. C. Transfer hydrogenation of acetophenone promoted by (arene)ruthenium(II) reduced Schiff base complexes: an X-ray structure of $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{RuCl}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})]$. **Polyhedron**, v.20, p. 2735–2739, 2001.

RATH, K.R.; NETHAJI, M.; CHAKRAVARTY, R.A. Transfer hydrogenation of acetophenone promoted by (arene)ruthenium(II) reduced Schiff base complexes: an X-ray structure of $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{RuCl}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-2-CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})]$. **Polyhedron**, v 20, p. 2735–2739, 2001.

REZAEI, B.; KHOSROPOUR, H.; ENSAFI, A.A.; HASSAN HADADZADEH, H.; FARROKHPOUR, H.A. Differential Pulse Voltammetric Sensor for Determination of Glutathione in Real Samples Using a Trichloro(terpyridine)ruthenium (III)/Multiwall Carbon Nanotubes Modified Paste Electrode. **IEEE Sensors Journal**, vol. 15, p.483-490, 2015.

REGER, L.D.; ELGIN, D.J.; PELLECHIA, J.P.; SMITH, D.M.; SIMPSON, K.B. Structural organization of a {ruthenium[tris(bipyridyl)]}²⁺ complex by strong π - π stacking of a tethered 1,8-naphthalimide synthon: Impact on electrochemical and spectral properties. **Polyhedron**, v 28, p. 1469–1474, 2009.

ROBERTSON, D.R.; STEPHENSON, A.T.; ARTHUR, T. Cationic, Neutral and Anionic Complexes of Ruthenium (II) containing η^6 -Arene Ligands. **Journal of Organometdic Chemistry**, v 162 p.121-136, 1977.

SALAH, B.N.; MATOUSSI, F. Electrochemical study of the anodic oxidation of terpinenes at the electrode and by homogeneous redox catalysis. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v 583, p. 1–7, 2005.

SALIMI, A.; ABDI, K. Enhancement of the analytical properties and catalytic activity of a nickel hexacyanoferrate modified carbon ceramic electrode prepared by two-step sol–gel technique: application to amperometric detection of hydrazine and hydroxyl amine. **Talanta**, v. 63, p. 475-483, 2007.

SALIMI, A.; HALLAJ, R.; GHADERMAZI, M. Modification of carbon ceramic electrode prepared with sol–gel technique by a thin film of chlorogenic acid: application to amperometric detection of NADH. **Talanta**, v. 65, p. 888-894, 2005.

SALIMI, A.; HALLAJ, R.; Kazem Amini, M.K. Electrocatalytic properties of $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{tpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$ at carbon ceramic electrode modified with nafion sol–gel composite: application to amperometric detection of l-cysteine. **Analytica Chimica Acta**, v.534, p.335–342, 2005.

SALIMI, A.; POURBEYRAM, S. Renewable sol_ gel carbon ceramic electrodes modified with a Ru-complex for the amperometric detection of L-cysteine and glutathione. **Talanta**, v.60, p.205-214, 2003.

SANTOS, N.C., COELHO, J.F; SILVA, J.M; C. SALDANHA, C. **Biochem. Pharmacol.** v65, p. 1035-41, 2003.

SANTOS, N.C., COELHO, J.F; SILVA, J.M; C. SALDANHA, C. **Lat. Am. J. Pharm.** v26, p.215-23, 2007

SEDDON, E. A.; SEDDON, K. R. **The Chemistry Of Ruthenium**. Elsevier Science Ltd, 1984.

SINGH, A.; SAHAY, A.N.; PANDEY, D.S.; CARMEN, M.; VALERGA, P. Synthesis and spectroscopic properties of cationic Ru(II) arene complexes $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})(\text{P})\text{Cl}(\text{L})]^+$. (P = PPh₃, PEt₃, MePPri₂ and L = 4-cyanopyridine or 1,4-dicyanobenzene). **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 605, p.74–81, 2000.

SINGH, A.; NAGENDRA S.; DAYA S. P. Stable mononuclear and binuclear ruthenium(II) arene complexes with multiple N-donor poly-pyridyl ligands: synthesis, spectroscopic and structural characterization. Single crystal X-ray structure of $[(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{bppz})]\text{BF}_4$. **Journal of Organometallic Chemistry**. v.642, p.48–57, 2002.

SINGH, S.K.; CHANDRA, M.; PANDEY, D.S.; PUERTA, M.C.; VALERGA, P. Helices of ruthenium complexes involving pyridyl–azine ligands: synthesis, spectral and structural aspects. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.689 p.3612–3620, 2004.

SINGH, A.; SANJAY, K. S.; MANOJ, T.; DAYA S, P. Synthetic, spectral and structural studies of some homo and hetero binuclear arene ruthenium (II) polypyridyl complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**.v.690, p.4243–4251, 2005.

SINGH, A.; DAS, G.; MONDAL, B. Ruthenium monoterpyridine complexes with 2,6-bis(benzoxazol-2-yl)pyridine as an ancillary ligand: Synthesis, structure and spectral studies. **Polyhedron**, v.27, p. 2563–2568, 2008.

SINGH, K.S.; KAMINSKY, W. Synthesis, spectral and structural studies of water soluble arene ruthenium (II) complexes containing 2,20-dipyridyl-N-alkylimine ligand. **Inorganica Chimica Acta**, v.365, p.487–491, 2011.

SINGH, K.A.; YADAV, M.; PANDEY, R.; KUMAR, P.; PANDEY, S.D. Half-sandwich ruthenium, rhodium and iridium complexes containing dipyridyl amine based ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.695, p.1932–1939, 2010.

SINGH, K.A.; PANDEY, S.D.; QIANG XUA, Q.; BRAUNSTEIN, P. Recent advances in supramolecular and biological aspects of arene ruthenium(II) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v 270–271, p.31–56, 2014.

SILVERSTEIN, M.R.; WEBSTER, X.F.; KIEMLE, J.D. **Spectrometric identification of organic compounds**. v7, Ed: John Wiley & Sons Ltd, 2005.

SOUSA, M.F.B.; BOUYD, R.W. Eletrodos quimicamente modificados aplicados a eletroanalise: Uma breve abordagem. **Quim. Nov.**, v.20, p.12, 1997.

SHENG, Q.; HAO YU, H.; ZHENG, J. Hydrogen peroxide determination by carbon ceramic electrodes modified with pyrocatechol Violet. **Electrochimica Acta**, v.52, p.7300–7306, 2007.

SHIH, Y.; ZEN, J.M.; KUMAR, A.S.; CHEN, P.Y. Flow injection analysis of zinc pyrithione in hair care products on a cobalt phthalocyanine modified screen-printed carbon electrode. **Talanta**, v. 62, p. 912–917, 2004.

SHI, L.; LIU, X.; LI, H.; XU, G. Electrochemiluminescent Detection Based on Solid-Phase Extraction at Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-Modified Ceramic Carbon Electrode. **Anal. Chem.**, v.78, p.7330-7334, 2006.

SKEIKA, T.; ZUCONELLI, C.R.; FUJIWARA, S.T.; CHRISTIANA A. PESSOA, C.A. Preparation and Electrochemical Characterization of a Carbon Ceramic Electrode Modified with Ferrocenecarboxylic Acid. **Sensors**, v.11, p.1361-1374, 2011.

SKEIKA, T.; ZUCONELLI, C.R.; FUJIWARA, S.T.; CHRISTIANA A. PESSOA, C.A. Eletrodos de carbono cerâmico: parâmetros de preparação, propriedades e aplicações como sensores eletroquímicos Carbon ceramic electrodes: preparation parameters, properties and application as electrochemical sensors. **Semana: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina**, v. 30, p. 125-136, 2009.

SMITH, D.P.; WRIGHT, H.A. Synthesis and structure of a chelating arene-ruthenium complex $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_3-\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5)]$. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.559, p.141-147, 1998.

SMITH, E.; DENT, G.; Modern Raman Spectroscopy— A Practical Approach. John Wiley & Sons Ltd, 2005.

SVORC, L.; SOCHR, J.; TOMCIK, P.; RIEVAJ, M.; BUSTIN, S.D. Simultaneous determination of paracetamol and penicillin V by square-wave voltammetry at a bare boron-doped diamond electrode. **Electrochimica Acta**, v 68p. 227– 234, 2012.

TENG, Y.; FAN, L.; DAI, Y.; ZHONG, M.; LU, X.J.; KAN, X. Electrochemical sensor for paracetamol recognition and detection based on catalytic and imprinted composite film. **Biosensors and Bioelectronics**, v.71, p.137-142, 2015.

TEIXEIRA, M.F.S.; BERGAMINI, M.F.; MARQUES, M.P.C.; BOCCHI, N. Voltammetric determination of L-dopa using an electrode modified with trinuclear ruthenium ammine complex (Ru-red) supported on Y-type zeolite. **Talanta**, v.63, p.1083-1088, 2004.

TIWARI, I.; GUPTA, M.; SINHA, P.; BANKS, C.E. Simultaneous determination of hydrazine and phenyl hydrazine using 40-(4-carboxyphenyl)-2,20:60,200 terpyridine diacetonitrile triphenylphosphine ruthenium(II) tetrafluoroborate complex functionalized multiwalled carbon nanotubes modified electrode. **Materials Research Bulletin**, v.60, p.166-173, 2014.

THERRIEN, B. Functionalised η^6 -arene ruthenium complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v 253, p.493-519, 2009.

THERRIEN, B.; SAID-MOHAMED, C.; SUSS-FINK, G. Mononuclear arene ruthenium complexes containing 5,6-diphenyl-3-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazine as chelating ligand: Synthesis and molecular structure. **Inorganica Chimica Acta**, v 361, p. 2601-2608, 2008.

TSIONSKY, M.; GUN, G.; GIEZER, V.; LEV, O. Sol-gel-derived ceramic-carbon composite electrodes—Introduction and scope of applications. **Anal. Chem.**, v. 66, p. 1747-1753, 1994.

TSIONSKY, M.; GUN, G.; GIEZER, V.; LEV, O. Electrochemical composite carbon-ceramic gas sensors: introdução, propriedades, and aplicações. *Chemical reviews*,

Washington, v.67, p.2409-2414, 1995.

TÜRKMEN, H.; KANI, I.; ÇETINKAYA, B. Transfer Hydrogenation of Aryl Ketones with Half-Sandwich Ru(II) Complexes That Contain Chelating Diamines. **Eur. J. Inorg. Chem**, p. 4494–4499, 2012.

VICTORIO, C.; PASCALE, C.; JOAQUÍN, G. L.; SERGIO, E. G.G.; JOSÉ, G. Neutral and cationic (η^6 -arene)-ruthenium(II) complexes containing the iminophosphorane_/phosphine ligand $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(=\text{N}-p\text{-C}_5\text{F}_4\text{N})\text{Ph}_2$: influence of the arene ring in catalytic transfer hydrogenation of cyclohexanon. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.663, p. 32-39, 2002.

VEGAS, C.L; VILLARREAL, W; NAVARRO, M; OLIVEIRA, R.C; GRAMINHA, E.A; MAIA, S.I.P; DEFLON, M.V; FERREIRA, G.A; COMINETTI, R.M; BATISTA, A.A. Cytotoxicity of Ru(II) piano-stool complexes with chloroquine and chelating ligands against breast and lung tumor cells: Interactions with DNA and BSA. **Journal of Inorganic Biochemistry**.

ZELONKA, A.R.; BAIRD, C.M. Reactions of π -benzeneruthenium (II) complexes with alkylating reagents. **Journal of Organometallic Chemistry**. v 44, p. 383-389, 1972.

ZELONKA, R. A., BAIRD, M. C, Benzene Complexes of Ruthenium(II), **Canadian Journal of Chemistry** ,v.50, 3063-3072, 1972

ZHANG, G.; HU, W.; DU, Z.; LV, S.; ZHENG, W.; LUO, Q.; LI, X.; WU, K.; HAN, Y.; WANG, F. A comparative study on interactions of cisplatin and ruthenium arene anticancer complexes with metallothionein using MALDI-TOF-MS. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 307, p.79– 84, 2011.

ZHANG, Y.; BO, X.; SABIMANA, A.; LUHANA, C.; WANG, G.; WANG, H.; LI, M.; GUO, L. Fabrication of 2D ordered mesoporous carbon nitride and its use as an electrochemical sensing platform for H_2O_2 , nitrobenzene, and NADH detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v.53, p. 250–256, 2014.

ZHANG, B.; SHI, S.; SHI, W.; ZHIYONG, S.; XIANGGUI, K.; WEI, M.; DUAN, X. Assembly of ruthenium(II) complex/layered double hydroxide ultrathin film and its application as an ultrasensitive electrochemiluminescence sensor. **Electrochimica Acta**, v.67, p.133– 139, 2012.

ZHU, L.; TIAN, C.; ZHAI, J.; YANG, R. Sol-gel derived carbon nanotubes ceramic composite electrodes for electrochemical sensing. **Sensors and Actuators**, v.125, p.254–261, 2007.

WANG, F. A comparative study on interactions of cisplatin and ruthenium arene anticancer complexes with metallothionein using MALDI-TOF-MS. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 307, p.79– 84, 2011.

WARTEWIG, S. IR and Raman Spectroscopy, 2003.

WEIGEND, F.; AHLRICHS, R., **Phys. Chem. Chem. Phys**, v.7, p. 3297, 2005.

WILKINSON, G. **J. Am. Chem. Soc.**,v75, 6146, 1953.

WINKHAUS, G., SINGER, H., Ruthen(II)komplexe mit zweiziihnigem cycloheptatrien und benzol. **Journal of Organometallic Chemistry** , v.7, p.487-491,1967

WU, Q.; FAN, C.; CHEN,T.; LIU,C.; MEI, W.; CHEN,S.; WANG, B.; YUNYUN CHEN,Y.; ZHENG,W.; Microwave-assisted synthesis of arene ruthenium(II) complexes that induce S-phase arrest in cancer cells by DNA damage-mediated p53 phosphorylation. **European Journal of Medicinal Chemistry**.v 63 p. 57e 63, 2013.

YAN, K.Y.; MELCHART, M.; HABTEMARIAM, A.; SADLER, J.P.; Organometallic chemistry, biology and medicine: ruthenium arene anticancer complexes. **Chem. Commun**,v 4765 p. 4764–4776, 2005.

YIN, H.; CUI,L.; CHEN,Q.; SHI,W.; AI, S.; ZHU, L.; LU, L. Amperometric determination of bisphenol A in milk using PAMAM–Fe₃O₄ modified glassy carbon electrode, **Food Chemistry**, v. 125 , p.1097-1103, 2011.

YIN,H.; ZHOU,Y.; CUI,L.; LIU, X.; AI,S.; ZHU,L. Electrochemical oxidation behavior of bisphenol A at surfactant/layered double hydroxide modified glassy carbon electrode and its determination. **J Solid State Electrochem** ,v. 15,p.167–173, 2011.

YU, L.; YONGDONG, H.; WEI, Z.; FUYI, W.; ABRAHA, H.; QUN, L.; XIANCHAN, L.; KUI, W.; PETER, J. S.; SHAOXIANG, X. Organometallic ruthenium anticancer complexes inhibit human glutathione-S-transferase π . **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.128, p.77-84, 2013.