

COMPLEXOS TRINUCLEARES DE RUTÊNIO

Marcelo O. Santiago^{1*} (PQ), Claudio L. Donnici² (PQ), Alzir A. Batista³ (PQ), Icaro S. Moreira¹ (PQ)

*nosziua@yahoo.com

¹Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFC, Cx. Postal 12200, 60455-760 Fortaleza, CE;

²Departamento de Química, ICEx – UFMG, 31270-901 Belo Horizonte, MG; ³Departamento de Química, UFSCar, Cx Postal 676, 13565-905, São Carlos, SP.

Palavras Chave: rutênio; bipyridina substituída, trinuclear

Introdução

O uso de complexos polinucleares de rutênio em processos de transferência de elétrons e catálise multieletrônica tem motivado a síntese de ligantes com diferentes grupos substituintes potencialmente coordenantes, permitindo o ajuste das propriedades do complexo de acordo com a aplicação desejada¹.

Bipiridinas de rutênio são geralmente usadas como componentes destes sistemas. Grupos específicos, como os átomos de enxofre no 4,4'-di(tiometil)-2,2'-bipiridina², podem ser adicionados ao anel piridínico, tornando possível a formação de estruturas polinucleares.

Resultados e Discussão

O respectivo complexo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{MeS-bipy})]^3$ (P-P = $(\text{PPh}_3)_2$ ou dppb) foi misturado a um dos precursores $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ou $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$ (razão 2:1) em diclorometano por 30 minutos resultando compostos trinucleares de estrutura $[\text{Ru}_3\text{Cl}_6(\text{P-P})_a(\text{MeS-bipy})]_2[\mu-\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{P-P})_b]$.

Os dados de microanálise para os compostos concordam com a estrutura proposta (Figura 1) e estão relacionados abaixo segundo as fosfinas utilizadas:

(1) (P-P)_a = $(\text{PPh}_3)_2$; (P-P)_b = $(\text{PPh}_3)_2$, Exp(calc): C, 61,09 (61,30); H, 4,45 (4,44); N, 2,10 (2,17); S, 5,10 (4,96); (2) (P-P)_a = $(\text{PPh}_3)_2$; (P-P)_b = dppb, Exp(Calc): C, 59,27 (59,85); H, 4,66 (4,54); N, 2,34 (2,25); S, 5,87 (5,15); (3) (P-P)_a = dppb; (P-P)_b = $(\text{PPh}_3)_2$, Exp(Calc): C, 58,09(58,29); H, 4,67(4,64); N, 2,25(2,34); S, 5,21(5,37); (4) (P-P)_a = dppb; (P-P)_b = dppb, Exp(Calc): C, 56,19(56,59); H, 4,80(4,75); N, 2,35(2,44); S, 5,70(5,59)

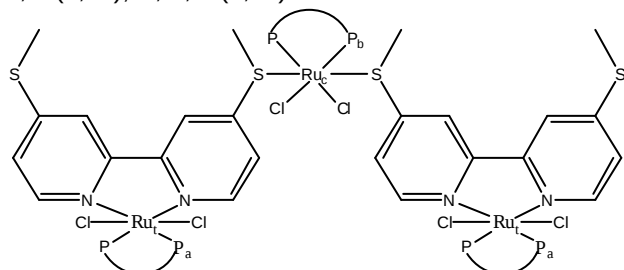


Figura 1. Complexos Trinucleares

Dados eletroquímicos e de ressonância magnética nuclear de fósforo são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Dados Eletroquímicos (mV) e RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm) dos Complexos Trinucleares

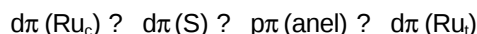
Complexo	$E_{1/2}$ (Ru_l)	$E_{1/2}$ (Ru_c)	δ_a	δ_b
(1)	255	500	22,5	20,5
(2)	345	660	22,2	31,5
(3)	285	485	33,6	29,8
(4)	430	630	33,8	31,3

Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostram dois singletos indicando a equivalência dos átomos de fósforo. Os dados de deslocamento químico (δ) permitem a atribuição da geometria local² para cada centro metálico e sugerem uma dependência da fosfina em que os dois grupos PPh_3 estão mutuamente trans e o grupo bifosfínico está trans aos átomos de N ou S.

Os voltamogramas cíclicos dos complexos apresentam dois pares de processos reversíveis. O processo mais estabilizado é atribuído ao centro metálico intermediário ligado aos átomos de enxofre, que possuem forte interação de retrodoação. O processo em menor valor é desestabilizado em relação ao do respectivo precursor³, indicando um aumento da densidade eletrônica do centro metálico. A força desta desestabilização é dependente da fosfina ligada ao metal central. Quando bifosfina, o potencial é mais próximo ao do precursor.

Conclusões

Este estudo tem demonstrado que grupos substituintes sulfurados podem ser utilizados na obtenção de estruturas polinucleares. Os dados eletroquímicos permitem a atribuição de um mecanismo de condução eletrônica:



A dependência de geometria do centro metálico com a fosfina propicia uma diferença na estabilização dos centros terminais devido aos efeitos de competição de densidade eletrônica.

Agradecimentos

FUNCAP, CAPES, CNPq, FAPESP, FINEP e UFC

¹Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, M. W. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553.

²Santiago, M.O.; Batista, A.A.; Araújo, M.P.; Donnici, C.L.; Moreira, I.S.; Castellano, E.E.; Ellena, J.; Santos, S.; Queiroz, S.L.; *Trans. Met. Chem.* **2005**, *30*, 170.

³Batista, A.A.; Santiago, M.O.; Donnici, C.L.; Moreira, I.S.; Healy, P.C.; Berners-Price, S.J.; Queiroz, S.L. *Polyhedron* **2001**, *20*, 2123.