

# Complexos de Rutênio com a Fórmula $\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})$ : Síntese, Caracterização, Isomerização e Cálculos DFT.

Deividi Alexandre Cavarzan<sup>1</sup> (IC), Heidi Mara dos Santos<sup>1</sup> (IC), Lincoln Lucílio Romualdo<sup>2</sup> (PG), Maria Jaworska<sup>3</sup> (PQ), Alzir Azevedo Batista<sup>2</sup> (PQ), Javier Ellena<sup>4</sup> (PQ) e Márcio Peres de Araujo<sup>1\*</sup> (PQ)

1. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba/PR. 2. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). 3. Department of Theoret Chem, University of Silesia, Poland, 4. Instituto de Física de São Carlos (IFSC).  
mparaujo@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: complexos nitrosilos, ligante P-N, rutênio

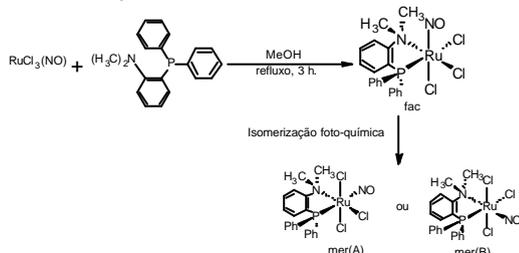
## Introdução

A química dos compostos de rutênio contendo NO tem recebido muita atenção devido aos aspectos biológicos e liberação controlada de NO.<sup>(1)</sup> Estes complexos apresentam, principalmente, ligantes com átomos doadores N-N,<sup>(2)</sup> N-O,<sup>(3)</sup> e alguns com bifosfinas.<sup>(4)</sup> Compostos nitrosilos de rutênio contendo ligantes do tipo P-N e P-O são raros. Isso despertou nosso interesse nesse tipo de compostos, visando estudar aspectos estruturais e de reatividade de complexos do tipo  $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-X})]$  (X = N ou O).

Neste trabalho apresentamos a síntese, caracterização, isomerização foto-química e cálculos DFT do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ .

## Resultados e Discussão

O complexo *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$  foi preparado a partir da reação do  $[\text{RuCl}_3\text{NO}]$  e o ligante P-N, conforme Esquema 1.



**Esquema 1.** Rota sintética e isômeros para  $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$

O complexo *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$  foi caracterizado por análise elemental, IR, voltametria cíclica e  $\text{rmn}^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$  e difração de raios-X.

O complexo *fac* apresentou a banda de estiramento NO em  $1866\text{ cm}^{-1}$ .

No espectro de  $\text{rmn}^1\text{H}$   $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  foi observado um singlete em 36 ppm e no  $\text{rmn}^1\text{H}$  dois singletos em 3,81 e 3,13 ppm, relativos as duas metilas ligadas ao nitrogênio do ligante P-N (Esquema 1). Estes dados estão em concordância com a formação do isômero facial. A confirmação final da estrutura foi obtida com o estudo por difração de raios-X (Figura 1).

**Figura 1.** Estrutura do complexo *fac*- $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ .

O complexo facial sofre isomerização foto-química (em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gerando o isômero *mer(A)*, conforme Esquema 1. No entanto, a otimização das estruturas por cálculos DFT, mostrou que o isômero mais estável seria o *mer(B)*, sendo que o isômero *mer(A)* isolado possui a maior energia. Uma explicação para este fato pode ser dada a partir do mecanismo de isomerização, que pode envolver a dissociação e recombinação do NO durante o processo<sup>(3)</sup>. Dessa forma a reação de isomerização teria como intermediário um complexo penta-coordenado, sendo que a diferença energética entre o intermediário que levaria à formação do isômero *mer(B)* é  $15,65\text{ kcal.mol}^{-1}$  mais energético que o intermediário que leva à formação do isômero *mer(A)*. A confirmação da conversão para o isômero *mer(A)* foi dada também pela resolução da estrutura cristalina. O isômero *mer(B)* não foi observado até este momento.

## Conclusões

Com a rota sintética utilizada neste trabalho foi possível isolar e caracterizar dois isômeros (de três possíveis) do complexo  $[\text{RuCl}_3(\text{NO})(\text{P-N})]$ . O isômero facial foi obtido por reação direta entre o ligante P-N e o precursor  $\text{RuCl}_3\text{NO}$  e o isômero *mer(B)* foi isolado a partir da foto-isomerização do isômero facial.

## Agradecimentos

Johnson Matthey por ter doado o  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> Ford, P.C e Lorkovic, I.M., *Chem. Rev.* **2002**, 102, 993..

<sup>2</sup> Saaia MG., Oliveira ED.S., de Lima RG., Cacciar AD.L., Tfouni E., da Silva R.S., *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, 8, 347.

<sup>3</sup> Wang H., Tomizawa H., Miki E., *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2004.

<sup>4</sup> Von Poelhsitz G, de Araujo M.P., de Oliveira L.A.A., Queiroz S.L., Ellena J., Castellano E.E., Ferreira A.G., Batista A.A. *Polyhedron* 2002, 21, 2221.

