

Reatividade do complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] com Fosfinas: Formação de complexos catiônicos com fórmula geral [RuCl₂(NO)(P-N)(PR₃)]PF₆.

Fábio R. Caetano¹ (IC), Deividi A. Cavarzan¹ (IC), Javier Ellena² (PQ) e Márcio P. de Araujo^{1*}(PQ)

1. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR). Centro Politécnico, Jardim das Américas, Curitiba/PR. 2. Instituto de Física de São Carlos (IFSC).
mparaujo@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: Complexos catiônicos, Ligante P-N, nitrosilo

Introdução

A utilização de ligantes P-N para síntese de complexos de rutênio é bem estabelecida, o grande interesse neste tipo de complexos é a aplicação em catálise homogênea, especialmente, hidrogenação.⁽¹⁾ A aplicação de ligantes P-N na síntese de compostos contendo NO coordenado, até o presente momento, não foi explorada.

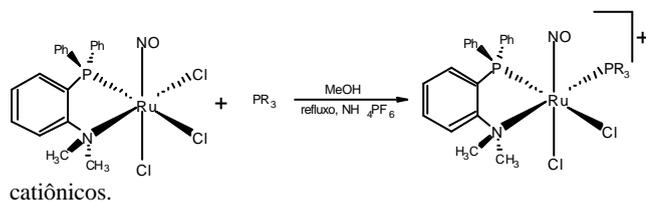
A presença de átomos doadores duros e macios no mesmo ligante pode conferir propriedades diferenciadas em relação a análogos contendo o mesmo átomo doador, ou ainda átomos com características similares.

Neste trabalho estudamos a reatividade do complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] com fosfinas. As fosfinas utilizadas foram trifenilfosfina (PPh₃) e tri-(*p*-fluorfenil)fosfina (P{*p*-FPh}₃)

Resultados e Discussão

A reatividade do complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] com fosfinas em MeOH na presença de NH₄PF₆ levou a formação de um complexo catiônico pela substituição de um cloreto (Esquema 1).

Esquema 1. Rota sintética para síntese dos complexos



Os complexos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia IR, rmn (³¹P e ¹H), voltametria cíclica e difração de raios-X.

Os estiramentos da ligação NO, para os complexos [RuCl₂(NO)(P-N)(PPh₃)]PF₆ e [RuCl₂(NO)(P-N)(P{*p*-FPh}₃)]PF₆, foram 1852 e 1873 cm⁻¹, respectivamente. Essa diferença mostra que a presença de um átomo de flúor, como substituinte no anel aromático da fosfina, causa um enfraquecimento na retrodoação Ru→NO.

No espectro de rmn ³¹P foram observados dois dubletos, 31,5 e 26,8 ppm (²J = 18,2 Hz) para o complexo com trifenilfosfina e 32,0 e 24,8 ppm (²J = 18,7 Hz) para o complexo com tri-(*p*-fluorfenil)fosfina). Os valores das constantes de acoplamento são características para fósforos em posição *cis*.

As estruturas dos complexos sintetizados foram confirmadas através do estudo de difração de raios-X (Figura 1).

Os complexos isolados apresentam a mesma estrutura. As fosfinas estão em posição *trans* ao nitrogênio do ligante P-N e o NO⁺ está em posição *trans* a cloreto.

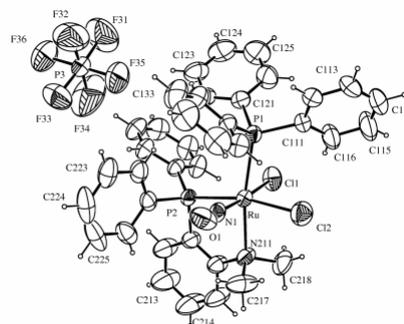


Figura 1. Estrutura cristalina do complexo [RuCl₂(NO)(P-N)(PPh₃)]PF₆

Conclusões

A reatividade do complexo *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] com triarilfosfinas levou a substituição de um cloreto e formação de complexos catiônicos. A presença de flúor causa uma variação no estiramento da ligação NO, indicando uma redução na interação Ru→NO (retrodoação). Dessa forma será possível alterar as propriedades eletrônicas do complexo e conseqüentemente a interação entre o grupo NO⁺ e o rutênio via alteração do substituinte do anel aromático da fosfina.

Agradecimentos

Johnson Matthey por ter doado o RuCl₃.XH₂O

¹ Giry, P.J.e Saunders, C.P, *Advanced Synthesis & Catalysis* 2004, 5, 497.