

Palavras Chave: Rutênio, di-(2-piridil)cetona, 1,4-bis(difenilfosfina)butano

## Introdução

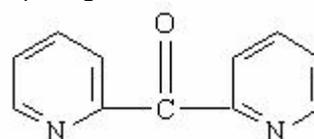
Complexos de metais de transição contendo (2-piridil)cetonas, particularmente a 2-benzoilcetona, como ligantes, são conhecidos desde os anos da década de 1960 [1]. Mais recentemente o interesse neste tipo de ligantes tem focado sistemas modelos de bioinorgânica ou como ligantes hemi-lábeis, úteis em catálises. A di-(2-piridil)cetona (Figura 1) permite, em princípio, a formação de complexos onde o ligante pode coordenar-se ao centro metálico via dois átomos de nitrogênio (N-N), ou eventualmente, via um átomo de nitrogênio e o oxigênio da carbonila (N-O). Neste trabalho tratamos do estudo destes possíveis dois tipos de complexos, cujo objetivo é a comparação das propriedades destes com compostos de fórmula geral  $[RuCl_2(dppb)(bipiridinas)]$ , em estudo em nosso laboratório [2].

## Resultados e Discussão

O composto  $[RuCl_2(dppb)di-(2\text{-pice})]$  [2-pice = 2-di(piridil)cetona] foi obtido a partir da reação do  $[RuCl_2(dppb)PPh_3]$  com o ligante, em  $CH_2Cl_2$ , na proporção de 1Ru:1ligante, sob atmosfera de argônio. O espectro de  $^{31}P\{^1H\}$  da solução mostrou apenas um singlete em 35.2 ppm, indicando a formação de um complexo onde os dois nitrogênios do ligante encontram-se *trans* aos átomos de fósforo. A continuidade da reação, por mais dois dias, sob refluxo, conduz à formação de um produto azul, cujo  $^{31}P\{^1H\}$  mostra dois dubletos, 35.9 e 41.8 ppm ( $^2J_{AX} = 37.8$  Hz). Neste caso poder-se-ia esperar a formação de um composto no qual um fósforo estaria *trans* ao cloro e o outro, *trans* a um nitrogênio. Entretanto, considerando que no espectro de IV observa-se um deslocamento da carbonila do ligante livre, em relação ao mesmo coordenado, em cerca de 20  $cm^{-1}$ , pode-se admitir que tenha ocorrido um processo de isomerização do ligante, passando o mesmo a coordenar-se ao centro metálico por um nitrogênio e pelo oxigênio da carbonila. A cor azul deste novo composto fortemente sugere este processo de isomerização, concordando com o obtido anteriormente em nosso laboratório com

$[RuCl_2(dppb)(2\text{-piridil})cetona]$  [3]. O espectro de  $^{13}C$  do ligante livre, em relação ao

ligante complexado, para o carbono da carbonila, sofre um deslocamento de 9 ppm, em  $CH_2Cl_2$ , para campo menos protegido.



**Figura 1.** Estrutura do ligante di-(2-piridil)(cetona).

O voltamograma cíclico do complexo azul, coordenado pelo oxigênio e por um nitrogênio, em  $CH_2Cl_2$ , PTBA, 0,1 M, mostra um processo eletrônico quase-reversível, com  $E_{1/2} = 0.62$  V, vs Ag/AgCl. Este potencial redox é próximo aos obtidos em complexos similares relatados na literatura [4].

## Conclusões

O estudo do complexo  $[RuCl_2(dppb)(2\text{-pice})]$ , em  $CH_2Cl_2$  sugere que inicialmente o ligante di-(2-piridil)cetona coordena-se ao centro metálico via dois átomos de nitrogênio *trans* aos átomos de fósforo da 1,4-bis(difenilfosfina)butano e que sob temperatura de refluxo, por dois dias, o mesmo isomeriza-se formando um complexo onde o ligante encontra-se coordenado ao rutênio via oxigênio da carbonila e um nitrogênio piridínico.

## Agradecimentos

Agradecemos a CNPq, CAPES e FAPESP pelo suporte financeiro

<sup>1</sup> de Geest, D.J. e Steel., P.J. Aust. J. Chem. 48, 1573 (1995)

<sup>2</sup> Santiago, M.O, Donicci Filho, C.L., Moreira, I.de S., Carlos, R.M., Queiroz, S.L. e Batista, A.A. Polyhedron, 22, 3205 (2003)

<sup>3</sup> Queiroz, S.L., Batista, A.A., de Araújo, M.P., Bianchin, R.C. Oliva, G, Ellena, J. e James, B.R. Can. J. Chem. 81, 1263 (2003)