

Estudo da Reatividade do $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ com CO.

Thiago Sevilhano Puglieri (IC)¹, Luiz Fernando Gorup (IC)¹, Mario Schultz (PQ)², Karen Wohnrath(PQ)³ e Alzir Azevedo Batista (PQ)^{1*}

1.Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

2Instituto de Química, USP/São Carlos 3.Departamento de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa,Ponta Grossa

Palavras Chave: Rutênio, monóxido de carbono, fosfinas.

Introdução

Pesquisas desenvolvidas em nosso laboratório tem mostrado que o aqua complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ é um excelente precursor para síntese de complexos mono e binucleares, incluindo compostos de valência mista [1]. Estes complexo apresenta também ótimas propriedades catalisadoras de iminas, para a aminas, em presença de H_2 [1]. Recentemente o utilizamos para a obtenção de complexo diimínico, a partir de sua redução por ligante diamina [2]. Neste trabalho estuda-se a reatividade do $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ com o monóxido de carbono.

Resultados e Discussão

A reação do $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ com o CO, em CH_2Cl_2 produz um sólido azul escuro, de composição $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$, concordante com dados de microanálise (C e H). O espectro de IV do complexo mostrou uma banda em 2080 cm^{-1} , atribuída ao estiramento νCO , em Csl. O espectro de EPR do composto, no estado sólido mostrou três valores de g, ($g_1=2,475$; $g_2=2,143$ e $g_3=1,949$). A solução azul, do $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$, dissolvida em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}(1:1)$, sob argônio, após cerca de três horas passa a vermelha, a qual apresenta um sinal no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, próximo a 10.0 ppm, atribuído à espécie $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$. O sólido resultante da solução vermelha foi precipitado com éter etílico e as duas bandas de νCO , em 2010 e 2067 cm^{-1} , permitem atribuir uma estrutura cis-Cl, cis-P, cis-CO para o complexo. Dados de microanálise (C e H) atestam a pureza do composto. Este composto pode ser também obtido a partir do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$, sólido, sob atmosfera de CO, por duas semanas. O $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$, onde os monóxidos de carbono encontram-se em posição *trans* um ao outro foi obtido do $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$, quando dissolvido apenas em CH_2Cl_2 , dando origem à uma solução amarela, cujo sólido foi obtido por precipitação com éter etílico. A banda de CO no espectro de IV deste composto apresenta-se em

1950 cm^{-1} e seu espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apresenta apenas um singleto em 37.5 ppm, indicando cloro *trans* a átomos de fósforo. Os deslocamentos químicos dos isômeros $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$ são justificados pelos respectivos efeitos *trans* do cloro e do CO. Como o CO apresenta maior efeito *trans* que o cloro, é de se esperar que os átomos de fósforo *trans* ao Cl apresentem-se em campo menos protegido que quando *trans* a CO, o que é, de fato observado. O *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$ apresenta uma pequena quantidade do isômero *trans*-CO, a julgar pelas intensidades dos picos do espectro de absorção na região do infravermelho. De fato, o voltamograma cíclico do isômero *cis*-CO apresenta dois processos de oxidação: 1620 mV e 1860 mV (CH_3CN ; 0,1 M de PTBA, eletro de trabalho:Pt, vs Ag/AgCl). Tomando-se o espectro de IV, como informação quantitativa, pode-se atribuir o segundo processo acima à espécie onde CO encontram-se em posição *cis* um ao outro, pois no voltamograma cíclico este é o que apresenta corrente mais intensa que o apresentado em 1620 mV. A obtenção do voltamograma cíclico do complexo com os CO em posição *trans* será realizada para confirmar esta sugestão.

Conclusões

O $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ reage com oCO, em solução de CH_2Cl_2 produzindo uma solução azul, formando o $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{CO})]$, o qual foi caracterizado por dados de IV, EPR e microanálise (C e H). Esta solução azul, em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}(1:1)$, conduz à formação do $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{CO})_2]$, onde os CO encontram-se em posição *cis*, conforme dados de espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e IV. O correspondente isômero *trans*-CO foi obtido a partir do mesmo composto de partir, em solução de CH_2Cl_2 .

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, CAPES e FAPESP.

1.Araújo, M.P.; Valle, E.M.A.; Bena, J.; Castellano, E.E.; dos Santos, E.N. e Batista, A.A., Polyhedron, 23, 3163, 2004

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

2.Silva, A.L.R., Santiago, M.O., Diógenes, I.C.N. Pinheiro, S.O., Castellano, E.E., Ellena, J. , Batista, A.A., Nascimento, F.B. e Moreira, I.de S.. Inorg. Chem. Com., 8, 1387, 2005