

Estudo de complexos de rutênio com nitrilas e ligantes bidentados do tipo N-N.

Marília I. F. Barboza (PG)^{1*}, Angelica E. Graminha (IC)^{1*}, Sirlane Aparecida Abreu Santana (PQ)²,
Cícero W.B. Bezerra (PQ)², Alzir A. Batista (PQ)¹ *mariliaifrazaob@yahoo.com.br*

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos – SP

²Departamento de Química, Universidade Federal do Maranhão, UFMA, São Luis – MA

Palavras Chave: complexos de Ru(II), nitrilas

INTRODUÇÃO

Nitrilas orgânicas, como ligantes, podem coordenar-se com íon metálico de duas maneiras: diretamente com os dois pares de elétrons de suas nitrilas, neste caso, coordena-se monodentada ou através dos elétrons p da ligação C=N, ou seja, bidentado. No caso da succinonitrila (NCCH₂CH₂CN) as duas possibilidades estão reportadas na literatura¹. Recentemente a oxidação de complexos de Ru (II) com ligantes nitrilas ativou a espécie resultante de ruthenium (III) para o ataque nucleofílico produzindo amidas, sugerindo assim que os complexos obtidos possuem atividade catalítica². Neste trabalho foram estudados complexos de Ru(II) com ligantes do tipo (dppb) = 1,4-bis(difenilfosfina)butano, succinonitrila variando os ligantes bipyridínicos do tipo (N-N) como 2,2-bipiridina (bipy), 4,7-difenil,1-10-fenantrolina (fen) e 4,4-dimetoxi-2,2-bipiridina (MeO), afim de avaliar as propriedades destes ligantes quando coordenados.

Resultados e Discussão

Os resultados de microanálises e de condutividade sugerem a formação de **(1)** [RuCl(suc)(bipy)(dppb)]PF₆, **(2)** [RuCl(suc)(fen)(dppb)]PF₆ e **(3)** [RuCl(suc)(MeO-bipy)(dppb)]PF₆. No espectro de Infravermelho do ligante a banda característica de vibração $\nu(C=N)$ é observada em 2253 cm⁻¹. Nos complexos, observa-se o deslocamento desta banda para região de 2268 cm⁻¹, indicando à coordenação do rutênio à nitrila do ligante succinonitrila. Os espectros de RMN ³¹P (Figura 1), em todos os casos, mostram dois dubletos, sugerindo fósforo *trans* ao nitrogênio do ligante do tipo bidentado (N-N) e fósforo *trans* ao nitrogênio da nitrila (suc) (Tabela 1)

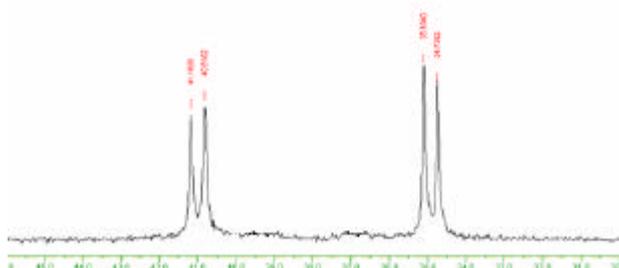


Figura 1. Espectro de RMN ³¹P do complexo [RuCl(suc)(fen)(dppb)]PF₆.

Tabela 1. Deslocamentos químicos (δ) de ³¹P {¹H} para os complexos de rutênio.

	δ (ppm)	² J _{P,P} (Hz)
[RuCl(suc)(bipy)(dppb)]PF ₆	39.9; 33.1	29.4
[RuCl(suc)(fen)(dppb)]PF ₆	41.0; 34.9	29.6
[RuCl(suc)(MeO-bipy)(dppb)]PF ₆	43.4; 35.3	30.0

Os voltamogramas cíclicos destes complexos mostram um processo quase-reversível atribuído à oxidação de Ru^{II}/Ru^{III} e sua sucessiva redução (Figura 2). Observa-se uma dependência do potencial de oxidação com o aumento do pKa (Tabela 2).

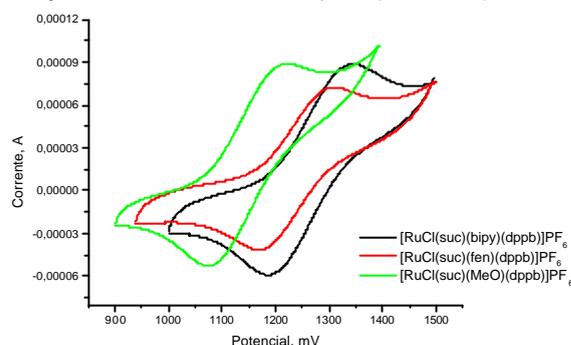


Figura 2. Voltamograma cíclico dos complexos obtido em CH₂Cl₂ (0,1M PTBA)

Tabela 2. Dados de voltametria cíclica (V) para os complexos de rutênio em solução de CH₂Cl₂, 0,1 molL⁻¹ de PTBA, 0,100 V/s.

Compostos	Ru ^{II} /Ru ^{III} (V)	Ru ^{III} /Ru ^{II} (V)	E _{1/2} (V)	pKa
(1)	1,35	1,19	0,080	4,44
(2)	1,31	1,17	0,070	4,86
(3)	1,22	1,07	0,074	5,74

Conclusões

O espectro de RMN ³¹P{¹H}, microanálises, condutividade e infravermelho leva-nos a concluir que os complexos formados têm o ligante succinonitrila coordenado por um dos nitrogênios da dinitrila. Os potenciais de oxidação do Ru(II) é dependente do pKa do ligante bipyridínico, como esperado.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP e CAPES.

¹ M.Y. Al-Janabi, PhD Dissertation, University of Delaware, USA, 1968.

²S. E. Diamond, H. Taube, *J. Chem. Soc., Chem.*, 622(1974); S. E. Diamond, G. Grant, O. M. Tom. and H. Taube, *Tetrahedron Lett.*, 4025