

Um novo complexo de rutênio(II) do tipo *cis*-[Ru(L)₂(dppb)(N-N)]: Investigação estrutural, espectroscópica e eletroquímica

Régia Maria Cordeiro Brito (PG)^{*1}, Francisco Clauvys Felipe de Oliveira (IC)¹, Alzir Azevedo Batista (PQ)², Javier Ellena (PQ)³, Ícaro de Sousa Moreira (PQ)¹ e Jackson Rodrigues de Sousa (PQ)¹

1. Departamento de Química Orgânica e Inorgânica – Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza - Ceará

2. Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos - SP

3. Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo – USP, São Carlos, SP

[*regia_brito@yahoo.com.br](mailto:regia_brito@yahoo.com.br)

Palavras Chave: Rutênio, bipyridinas, fosfinas

Introdução

Um grande número de complexos de rutênio II tem sido citados na literatura com as mais diversas aplicações, destacando-se aqueles com potencialidades catalíticas¹ e fotoquímicas². Assumindo que estas propriedades são ditadas principalmente pelo ambiente ligante ao redor do átomo central, realizamos neste trabalho a síntese do complexo *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(Me-bipy)], onde Me-bipy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano. O ligante cianeto é muito versátil podendo ser usado como ponte entre dois centros metálicos e esses complexos apresentam interessantes propriedades magnéticas³ que em conjunto com as propriedades já bem conhecidas das fosfinas e bipyridinas tornam esse complexo um novo e interessante sistema de investigação

Resultados e Discussão

O complexo *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(Me-bipy)] foi obtido seguindo-se procedimentos bem descritos na literatura para sistemas similares, com algumas modificações, e caracterizado através de técnicas espectroscópicas (infravermelho, UV-Vis e ³¹P RMN), eletroquímicas (voltametria cíclica e diferencial de pulso) e difração de raios-X. O espectro vibracional apresenta bandas com estiramentos característicos em 2067 e 2088 cm⁻¹, referentes aos estiramentos νCN e bandas relativas ao estiramento νP-C, entre 1420 e 1455 cm⁻¹; νC-H aromático, entre 970 e 1010 cm⁻¹ e δC-P-C aromático, entre 485 e 560 cm⁻¹, características dos grupos fosfinas e bipyridinas coordenados. No espectro eletrônico observa-se a presença de três bandas em 241nm (ε = 1,5 x 10⁴ M⁻¹cm⁻¹), 258 nm, (ε = 2,0 x 10⁴ M⁻¹cm⁻¹) e 296 nm (1,2 x 10⁴ M⁻¹cm⁻¹) atribuídos as transições intraligante e uma outra banda em 400 nm (ε = 3,0 x 10³ M⁻¹cm⁻¹), atribuída a uma transição de transferência de carga do tipo MLCT. O voltamograma de pulso diferencial da espécie apresentou apenas um processo em 0.11 V, vs Ag/AgCl, cujo valor encontra-se deslocado para regiões bem mais positivas com relação ao complexo de partida (E_{1/2} = 0.56 V, vs Ag/AgCl), indicando que o

centro redox está mais deficiente em elétrons após a substituição do cloreto pelo cianeto. No espectro de ressonância magnética nuclear ³¹P{¹H} são observados apenas dois dupletos em 38 ppm, fósforo *trans* a nitrogênio, e 21 ppm, fósforo *trans* a carbono, indicando a não equivalência dos fósforos. A determinação estrutural desse complexo foi realizada através de difração de raios-X verificando-se que as duas moléculas de cianeto estão coordenadas na posição *cis* ao centro metálico através do átomo de carbono. O complexo sintetizado apresenta fórmula empírica {C₄₂H₄₀N₄P₂Ru}1/4(OHCH₃) e estrutura cristalina monoclinica, onde a = 23.3370(10) Å, b = 18.5860(10) Å, c = 18.3440(10) Å com dimensões de 0.2 x 0.14 x 0.02 mm³ a temperatura de 293K.

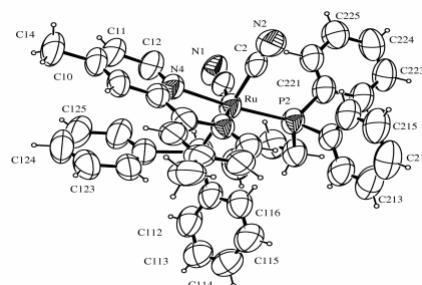


Figura 1. ORTEP do *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(Me-bipy)]

Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o complexo *cis*-[Ru(CN)₂(dppb)(Me-bipy)] apresenta uma geometria octaédrica distorcida com dois cianetos ligados via átomo de carbono na posição *cis*, e que a substituição do cloro pelo cianeto promove um ganho de estabilidade do centro metálico Ru^{II} já que os valores de E_{1/2} foram deslocados para regiões mais positivas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do Ceará, CAPES, CNPq e FUNCAP.

¹ Sung, K.M.; Huh S.; Jun, M.J.; Polyhedron, **1999**, 18, 469.

² Chrysosou, K.; Stergiopoulos, T.; falaras, P.; Polyhedron **2002**, 21 2773.

⁵ Lalrempuia, R.; Kollipara, M.R.; Carroll, P.J.; Yap, G.P.A.; Kreisel, K.A.; J. of Organometallic Chem., **2005**, 690, 3990.