

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE COMPLEXOS DO TIPO $[RuCl_2(COD)(X-bipy)]$

Marcelo Oliveira Santiago^{1*} (PQ), Alzir Azevedo Batista² (PQ), Ícaro de Sousa Moreira¹ (PQ)

*nosziua@yahoo.com

¹ Universidade Federal do Ceará, Campus do Cariri, CEP 63030-200, Juazeiro do Norte, Ceará

² Departamento de Química, UFSCar, Cx Postal 676, 13565-905, São Carlos, SP.

Palavras Chave: rutênio, bipyridina, ciclooctadieno, RMN, eletroquímica.

Introdução

As propriedades físicas e químicas das bipyridinas de rutênio e seus derivados são amplamente estudadas desde a década de 60. A razão para isto é o reflexo da combinação perfeita de estabilidade química e propriedades eletroquímicas e fotoquímicas destes compostos¹.

O complexo $[RuCl_2(COD)]_n$ possui sua reatividade dependente das condições experimentais resultando em complexos contendo ou não o ciclooctadieno ou até com a completa substituição da esfera de coordenação². Esta característica torna-o um excelente candidato a precursor de bis e tris(bipyridinas) de rutênio.

Em uma primeira etapa propõe-se a reação do $[RuCl_2(COD)]_n$ com ligantes bipyridínicos, em condições brandas, para obtenção de compostos do tipo $[RuCl_2(COD)(X-bipy)]$, prováveis intermediários na síntese dos compostos fim.

Resultados e Discussão

Os complexos $[RuCl_2(COD)(X-bipy)]$, X = H e Me, foram obtidos em diclorometano sob refluxo e atmosfera inerte por 24 horas, tendo sido precipitado pela adição de éter etílico. Os dados de microanálise foram consistentes com a formulação abaixo:

$[RuCl_2(bipy)(COD)]$, Exp(calc):C, 49,78 (49,55); H, 4,70 (4,62); N, 6,33 (6,42);

$[RuCl_2(Me-bipy)(COD)] \cdot CH_2Cl_2$, C, 44,63 (45,92); H, 5,04 (4,77); N, 4,00 (5,10)

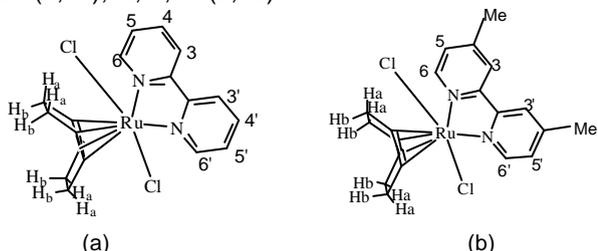


Figura 1. Estruturas de: a) $[RuCl_2(bipy)(COD)]$; b) $[RuCl_2(Me-bipy)(COD)] \cdot CH_2Cl_2$

Os espectros de ressonância magnética nuclear ¹H dos complexos $[RuCl_2(COD)(X-bipy)]$ (figura 1) foram obtidos em clorofórmio deuterado, evidenciando a pureza dos complexos. Os sinais do ciclooctadieno coordenado são observados como multipletos, com

integrais correspondentes a 4 prótons cada. Sendo que o sinal δ 4,69 ppm, foi atribuído aos prótons ligados a carbonos insaturados; δ 2,77 aos prótons H_a que estão localizados sob o efeito anisotrópico de desproteção da dupla ligação e o sinal em δ 2,70 ppm aos prótons H_b que não estão alterados em relação ao ligante livre³. Os sinais referentes ao ligante bipyridínico não foram deslocados significativamente com a coordenação e demonstram a simetria da estrutura proposta.

O estudo eletroquímico dos compostos $[RuCl_2(COD)(X-bipy)]$ mostrou a ocorrência de apenas um processo redox reversível, que foi atribuído ao processo $Ru^{III/II}$. Este processo ocorre em 1,08 V para o composto com bipyridina e 1,05 V para o composto contendo o ligante Me-bipy.

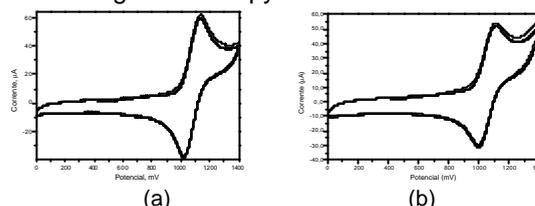


Figura 1. Voltamogramas cíclicos, em PTBA 0,1 mol / L em CH_2Cl_2 vs Ag / AgCl, referentes a: a) $[RuCl_2(COD)(bipy)]$; b) $[RuCl_2(COD)(Me-bipy)]$

Conclusões

Os complexos do tipo $[RuCl_2(COD)(X-bipy)]$ foram obtidos com rendimentos satisfatórios e espectroscopicamente puros. O estudo eletroquímico permitiu evidenciar a força π estabilizadora do ligante ciclooctadieno e a maior basicidade do ligante substituído⁴.

Os dados obtidos servirão de subsídio para a análise da reação do complexo $[RuCl_2(COD)]_n$ com ligantes bipyridínicos em condições mais agressivas.

Agradecimentos

FAPESP, FUNCAP, CNPq, FINEP

¹ Seddon, E. A.; Seddon, K. R. *The Chemistry of Ruthenium*. New York, Elsevier Publishing Company, 1984.

² Ashworth, T. V.; Singleton, E. *Journal of Organometallic Chemistry* **1986**, 77, C31 – C32.

³ Bodes, G.; Heinemann, F.; Zenneck, U. *Chemisches Berichte – Recueil*, **1997**, 130, 1321 – 1325.

⁴ Santiago, M. O., Dnnici, C. L., Moreira, Í. S., Carlos, R.M., Queiroz, S. L., Batista, A. A. *Polyhedron* **2003**, 22, 3205 – 3211.