

## Estudo de Reatividade do Complexo $mer\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ Frente a Ligantes *o*-fenilênicos, onde $\text{dppb} = 1,4\text{-bis}(\text{difenilfosfina})\text{butano}$ .

\*Thiago dos Santos Francisco<sup>a</sup>(PG), Ana Lúcia R. Silva<sup>a</sup>(PG), Jefferson S. Ferreira<sup>a</sup>(PG), Alzir A. Batista<sup>b</sup>(PQ), Ícaro S. Moreira<sup>a</sup>(PQ). \*thiagosfq2004@yahoo.com.br

<sup>a</sup>Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Cx Postal, 12200, 60455-760, Fortaleza, CE.

<sup>b</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Cx Postal 676, 13.565-905, São Carlos, SP.

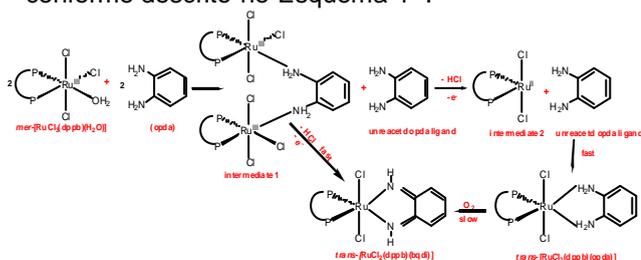
Palavras Chave: ligantes *o*-fenilênicos, *o*-fenilenodiamina, complexos.

### Introdução

Os ligantes *o*-fenilênicos são espécies redox quelantes que tem atraído atenção especial devido às intrínsecas propriedades eletrônicas de complexos preparados com metais da primeira série de transição<sup>[1]</sup>, além de serem empregados na formação de metalocíclicos aromáticos devido à deslocalização eletrônica<sup>[2]</sup>. As espécies redox derivadas do *o*-fenilenodiamina (opda) possuem três estados de oxidação diferentes: a forma completamente reduzida (opda), a parcialmente oxidada (s-bqdi) e a completamente oxidada (bqdi). Outro aspecto importante dos complexos estudados é que estes contem uma molécula de  $\text{dppb}$  por metal e apresentam atividade catalítica em reações de hidrogenação<sup>[2]</sup>.

### Resultados e Discussão

Uma amostra de 20 mg (0,184 mmol) do opda ligante foi adicionado a uma solução de metanol contendo uma quantidade equimolar do complexo  $mer\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ . Após 6 horas de reação o produto foi precipitado, filtrado e estocado sob vácuo. O espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o produto obtido apresentou dois singletos em  $\delta$  47 e  $\delta$  26, tais sinais apresentaram a mesma intensidade, sugerindo uma mistura de compostos. A cristalização do produto obtido resultou em cristais azul adequados para raio-X. O espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do cristal apresentou um singlete em  $\delta$  26 atribuído à formação do complexo  $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$  (1), conforme descrito no Esquema 1<sup>[2]</sup>.



**Esquema 1.** Mecanismo proposto para a produção do complexo (1) (cristais obtidos inicialmente) e (2). Compostos obtidos a partir da reação do complexo  $mer\text{-}[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$  com o ligante opda.

31<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A coordenação ocorre quando o ligante *o*-fenilenodiamina (opda) é oxidado para *o*-benzoquinonediimine (bqdi). O sinal em  $\delta$  47 obtido na mistura de compostos foi atribuído a formação do complexo  $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{opda})]$  (2), pois os átomos de nitrogênio estão trans aos átomos de fósforo, como mostrado no Esquema 1. Para reforçar o mecanismo proposto realizou-se a reação equimolar entre o ligante opda e o complexo  $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ , pois neste complexo de partida o centro metálico encontra-se no estado reduzido e não irá promover alteração redox do ligante. Após 1 h de reação o produto foi precipitado e estocado sob vácuo (rend: 86%). O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o composto obtido apresentou um singlete em  $\delta$  47 comprovando a formação do complexo (2). A partir da isomerização do complexo (1) pode-se obter um produto que foi isolado e estocado sob vácuo. Esta isomerização apresentou um rendimento de 59 %. O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o composto obtido apresentou dois dubletos em  $\delta$  34 e  $\delta$  27, atribuídos à formação do complexo  $cis\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bqdi})]$  (3). Ambos os complexos apresentaram  $\lambda_{\text{máx}}$  atribuídos à transição MLCT, (ligante)  $\pi\pi^* \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$ , sendo em 656, 476 e 520 nm para os (1), (2) e (3) respectivamente. A obtenção de cristais dos complexos (1) e (2) confirmam as atribuições sugerida. Os ângulos de mordida observados para os complexos (1) e (2) são consistentes com a coordenação bidentada.

### Conclusões

Os resultados obtidos mostram que o complexo  $mer\text{-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$  é um precursor adequado para a conversão do ligante opda para bqdi. Essa propriedade revela a possibilidade de aplicação do  $mer\text{-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$  para uma ampla variedade de rotas sintéticas frente a ligantes *o*-fenilênicos.

### Agradecimentos

UFC, CNPq.

<sup>1</sup>Lever, A. B., P.; Gorelsky, S. I., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 153. <sup>2</sup>Silva, A. L. R.; Santiago, M. O.; Diógenes, I. C. N.; Pinheiro, S. O.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; Batista, A. A.; Moreira,

*Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*

Nascimento, F. B.; Moreira, I. S., *Inorg. Chem. Commun.*, **2005**, *8*,  
1154.