

Síntese, Caracterização e Estudos Cinéticos de complexos de fórmula geral *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (P-P= bifosfinas, N-N= N-heterocíclicos)

Giovanna Torresan (IC), Lucas Vinícius Pozzi (IC), Claudia Rodrigues (PG), Fábio B. do Nascimento (PG) e Alzir A. Batista (PQ)*

Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos – daab@power.ufscar.br

Palavras Chave: rutênio, bifosfinas, ligantes N-heterocíclicos e estudos cinéticos.

Introdução

Um grande número de complexos de Ru(II) com ligantes N-heterocíclicos tem sido extensivamente estudados nos últimos anos devido principalmente a suas aplicações catalíticas^{1,2} e biológicas³. Este trabalho relata a síntese de dois novos complexos de rutênio contendo bifosfinas (1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe) e 1,3-bis(difenilfosfina)propano (dppp)) e ligantes N-heterocíclicos bidentados (2,2'-bipiridina (bipy) e 1,10-fenatrolina (fen)) e também um estudo cinético da reação entre o complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)] e o ligante piridina (py). Os precursores das sínteses foram os respectivos [RuCl₂(PPh₃)₂(N-N)].

Resultados e Discussão

Os espectros de RMN ³¹P{¹H} para ambos complexos mostram dois dubletos (tabela 1) o que sugere a formação dos isômeros *cis*, onde um fósforo se encontra *trans* ao nitrogênio da bipiridina ou da fenatrolina e o outro *trans* a um cloro.

Tabela 1. Dados de $\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ obtidos em CH₂Cl₂/D₂O, e E_{1/2} (CH₂Cl₂; PTBA 0,1 mol.L⁻¹; eletrodo de ref. Pt vs. Ag/AgCl).

Complexo	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, ppm (J _{P-P} , Hz)	E _{1/2} (mV)	i _{pa} /i _{pc}
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppp)(fen)]	41,76 e 33,17 (41,26)	607	1,1
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppe)(bipy)]	68,36 e 61,36 (21,9)	616	0,8

Os voltamogramas cíclicos dos complexos apresentam um processo quasi-reversível referente ao par redox Ru³⁺/Ru²⁺ próximos a 600 mV, valores estes similares aos complexos com a bifosfina dppb. Estudos cinéticos da reação entre o complexo *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)] e o ligante piridina foram realizados em condições de pseudo-primeira ordem, onde fixou-se a concentração do complexo em 1x10⁻³ mol/L e variou-se a concentração de piridina em 2, 5, 10, 15, 20x10⁻³ mol/L. As reações foram acompanhadas por Voltametria de Pulso Diferencial usando como eletrólito suporte uma solução 0,1 mol/L de Perclorato de Tetrabutilamônio (PTBA). A figura 1 mostra a variação de k_{obs} (s⁻¹) em função [piridina]:

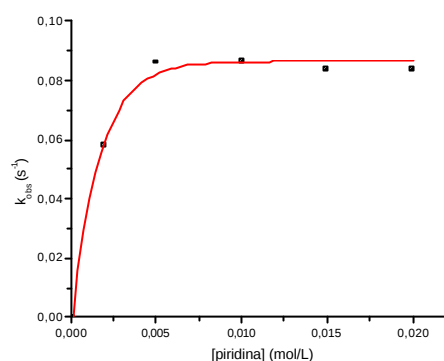


Figura 1. k_{obs} vs [piridina]

Observando o gráfico acima nota-se que a partir da concentração de 5x10⁻³ mol/L de piridina o valor de k_{obs} se torna constante ($\approx 0,080 \text{ s}^{-1}$) o que mostra que a reação não depende do ligante de entrada e sim da saída de Cl⁻. Variando a temperatura e utilizando as equações de Eyring e Arrhenius, foram calculados os valores de E_a (7,91 $\pm$ 0,5 Kcal.mol⁻¹), $\Delta G^\ddagger$ (18,74), $\Delta H^\ddagger$ (7,38 $\pm$ 0,5 Kcal.mol⁻¹) e $\Delta S^\ddagger$ (-38,11 $\pm$ 1,8 cal.mol⁻¹.K⁻¹).

Conclusões

Os estudos cinéticos da reação do *cis*-[RuCl₂(dppp)(fen)] com a piridina segue um mecanismo dissociativo.

O valor negativo de $\Delta S^\ddagger$ encontrado para a reação de substituição é devido ao aumento da carga total do complexo e pela liberação de Cl⁻, que provoca um arranjo de moléculas do solvente em torno destes íons.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP pelos recursos concedidos.

¹Ma, G.; McDonald, G.; Ferguson, M.; Cavell, R. G.; Patrick, B. O.;

James, B. R.; Hu, T.Q. *Organometallics* **2007**, 26, 846-854.

²de Araujo MP, de Figueiredo AT, Bogado AL, Von Poelhsitz G, Ellena J Castellano EE, Donnici CL, Comassetto JV, Batista AA. *Organometallics* **2005**, 24, 6159-6168.

³Karki, S. S; Thota S; Darj, S. Y; Balzarini J; De Clercq, E. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2007**, 15, 6632-6641.