

Estudos cinéticos de complexos de fórmula geral *cis*-[RuCl₂(dppb)(O-P)] e *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] (O-N e N-N = N-Heterocíclicos)

Fábio B. do Nascimento¹ (PG)*; Marcos Claudio R. Monteiro² (PG)*; Giovanna Torresan¹ (IC), Lucas Vinícius Pozzi¹ (IC), Claudia Rodrigues¹ (PG); Sérgio P. Machado² (PQ); Alzir A. Batista¹ (PQ)

¹Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos; ²Instituto de Química da UFRJ
fbnascimento@gmail.com; marcosclaudio@iq.ufrj.br

Palavras Chave: estudos cinéticos, DFT, complexos de rutênio.

Introdução

Um grande número de complexos de Ru(II) com ligantes N-heterocíclicos e bifosfínicos tem sido extensivamente estudados nos últimos anos devido principalmente a suas aplicações catalíticas^{1,2}.

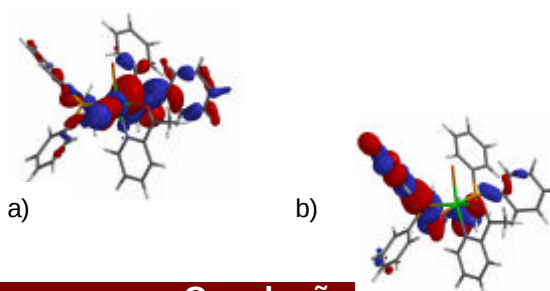
Neste trabalho tratamos do estudo cinético dos complexos *cis*-[RuCl₂(dppb)(O-N)] (dppb= 1,4-bis(difenilfosfina)butano; O-N= acetil e benzoilpiridina e *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] [N-N=2,2'-bipiridina e derivados; 1,10-fenatrolina (fen)], cujo objetivo é a avaliação das propriedades destes em relação à dissociação de um cloro, da esfera de coordenação do metal. Os estudos cinéticos foram realizados em condições de pseudo-primeira ordem, onde fixou-se a concentração dos complexos e variou-se a concentração dos ligantes em até 40 vezes de excesso. As soluções foram preparadas em 3 ml de CH₂Cl₂ contendo eletrólito suporte 0,1 mol/L de PTBA. As reações foram acompanhadas por Voltametria de Pulso Diferencial.

Resultados e Discussão

Os processos cinéticos apresentaram mecanismo dissociativo, sendo que a baixas concentrações do ligante substituinte o processo é de primeira ordem e a altas concentrações o processo de substituição é de zero ordem. A concentrações intermediárias o processo cinético é de ordem mista. Os complexos com os ligantes acetil e benzoilpiridina(O-N) apresentaram-se bem mais lentos ($k_{-Cl}=8.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) que os com ligantes do tipo N-N ($k_{-Cl}=1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) seguindo a ordem de estabilidade dos potenciais redox dos respectivos complexos, onde $E_{1/2}$ dos complexos do tipo [RuCl₂(dppb)(N-O)] são da ordem de 670 mV, enquanto os $E_{1/2}$ dos complexos com os ligantes N-N encontram-se abaixo deste valor. As entropias das reações de substituição apresentaram valores negativos, o que não é esperado para processos dissociativos. Isto se deve ao fato de que durante o processo dissociativo as espécies produzidas apresentam-se carregadas, o que faz aumentar a organização das camadas de solvatação em torno destas, fornecendo valores negativos para as entropias das reações.

Apesar do uso de excesso do ligante apenas o átomo de Cl que se encontra *trans* ao átomo de fósforo no precursor é substituído, por um período de pelo menos 12 horas de reação. Cálculos, utilizando a Teoria de Funcional de Densidade, para o complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(2-acpy)], mostram através da análise do Orbital HOMO (figura 2a) que além da participação da fosfina, da 2-acpy e do átomo de Ru, somente um dos átomos de Cl, o *trans* à fosfina, contribui para a formação do orbital HOMO, não havendo participação do cloro *trans* à acetilpiridina. Este comportamento também foi observado no complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)].³

Os parâmetros termodinâmicos das reações de substituição foram determinados e mostram uma correlação entre as velocidades de dissociação do átomo de cloro, com as entalpias das reações.



Conclusões

Os estudos cinéticos das reações de substituição nos complexos títulos apontam um mecanismo dissociativo, com valor negativo de $\Delta S^\ddagger$ devido ao aumento da carga total do complexo, que provoca um melhor arranjo de moléculas do solvente. Os valores de k_{Cl} para as reações encontram-se dependentes das durezas do centro metálico, ou de seus potenciais redox. Cálculos de DFT suportam estas conclusões experimentais.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, FAPERJ, FUJB e Fundação José Pelúcio Ferreira pelo suporte financeiro.

¹Ma, G.; *et. al. Organometallics* **2007**, 26, 846-854.

²de Araujo M. P.; *et. al. Organometallics* **2005**, 24, 6159-6168.

³Monteiro, M. C. R.; Resumo apresentado na 30^a SBQ, 2007.