

Sínteses e Caracterizações de Complexos de Rutênio: Aplicação em Hidrogenações Catalíticas

*Renan L. de Farias (IC)¹, Hulemar A. Vasconcelos (IC)¹, Marcelo Leite Barreto (IC)¹, Eliana M. Sussuchi (PQ)¹, Carlos A. Borges Garcia (PQ)¹. (renanlira1402@yahoo.com.br)

¹ Universidade Federal de Sergipe, av. Marechal Rondon s/n, São Cristóvão/SE

Palavras Chave: Complexos de Rutênio, Bipiridinas Substituídas, Hidrogenações Catalíticas

Introdução

Os princípios da catálise com complexos metálicos podem ser transferidos para reações eletrocatalíticas e hidrogenações catalíticas. Pesquisas fundamentais nestes campos possuem o objetivo de encontrar novos materiais que apresentem maior efeito catalítico. Estas áreas são de grande interesse tanto do ponto de vista acadêmico quanto industrial. Esses complexos têm sido aplicados em vários processos químicos, destacando-se, as reações de transferência de hidrogênio, principalmente em reações de redução de cetonas, devido à sua relevância em diversas áreas de pesquisa¹.

Neste trabalho foram realizadas as sínteses de uma série de complexos de rutênio(II), $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{x-bipy})]^{2+}$, $[\text{RuCl}_2(\text{L}_1)(\text{x-bipy})]^{2+}$, $[\text{RuCl}_2(\text{L}_2)_2(\text{x-bipy})]^{2+}$, onde x-bipy = 2,2'-bipiridina-1,1'-dióxido, PPh_3 = trifenilfosfina, L_1 = *cis*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno, L_2 = *trans*-1,2-bis(difenilfosfino)etileno, com o objetivo de utilizá-los posteriormente como catalisadores em reduções de cetonas.

Resultados e Discussão

Os complexos foram obtidos seguindo procedimentos descritos na literatura², porém com modificações. Para a entrada do ligante 2,2'-bipiridina-1,1'-dióxido foi realizada uma reação entre complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e o ligante bipiridínico substituído. A entrada do ligante (L_1), ocorreu por meio de uma reação de substituição dando origem ao complexo $[\text{RuCl}_2(\text{L}_1)(\text{x-bipy})]$. De maneira similar ocorreu à entrada do ligante (L_2), porém observa-se a formação do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{L}_2)_2(\text{x-bipy})]$, onde o ligante fosfínico (L_2) comporta-se como ligante monodentado.

Caracterizações por voltametria cíclica e espectroscopia na região do u.v-visível foram realizadas. Bandas de absorção na região do visível são atribuídas às transições de transferência de carga metal-ligante (TCML) $(d\pi)\text{Ru} \rightarrow \pi^*(\text{ligante})$ tab.1.

Os parâmetros relacionados com os comportamentos voltamétricos dos complexos foram observados em diferentes velocidades de varredura, observando-se a presença do par redox reversível atribuído ao sistema $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ tab.1.

Tabela 1. Dados espectroscópicos e $E_{1/2}$ do par redox ($\text{Ru}^{\text{III/II}}$) dos compostos sintetizados.

COMPLEXOS	$\lambda(\text{nm})$ $\epsilon_{\text{Máx.}}(\text{L.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$E_{1/2}$ (V vs ECS)
$[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]$	489 (0,4.10 ⁴)	+0,35 ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$)
$[\text{RuCl}_2(\text{L}_1)(\text{bipy})]$	407 (0,4.10 ⁴) 498 (0,4.10 ⁴)	+0,47 ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$)
$[\text{RuCl}_2(\text{cis-L})(\text{x-bipy})]$	473 (0,3.10 ⁴)	+0,42 ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$)
$[\text{RuCl}_2(\text{trans-L})_2(\text{x-bipy})]$	469 (0,4.10 ⁴)	+0,43 ($\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{II}}$)

Conclusões

As reações de transferência de hidrogênio com metais de transição são reconhecidas por serem consideradas como uma rota alternativa e complementar às reações clássicas utilizando hidrogênio molecular.

Apesar das dificuldades na preparação dos complexos de rutênio, contendo polipiridinas e fosfinas como ligantes, os mesmos foram obtidos com bons rendimentos e pureza.

Testes preliminares mostraram que o uso de ligantes mistos fósforo-nitrogênio leva a um aumento da atividade catalítica. Esse fato evidencia o grande potencial desses complexos para redução de compostos orgânicos³.

Agradecimentos

- FAPESP
- LQA
- ELIANA MIDORI SUSSUCHI
- CARLOS ALEXANDRE BORGES GARCIA

¹ K. Y. Ghebreyessus, J. H. Nelson, *J. Organomet. Chem.* 669 (2003) 48.

² E. M. Sussuchi, A. A. de Lima, W. F. De Giovanni, *Polyhedron*.

³ R. H. Morris, A.J. Lough, M. Faatz, K.A. Rashid, *J. Am. Chem. Soc.* 123:30 (2001) 7473.