

Cristalografia, uma técnica estática, útil na elucidação da dinâmica de reações químicas.

Fábio B. do Nascimento¹(PG)*, Benedicto A. V. Lima¹(PG), Antonio G. Ferreira¹(PQ), Javier Ellena²(PQ), Eduardo E. Castellano²(PQ), Victor M. Deflon³(PQ) Alzir A. Batista¹(PQ).
fbnascimenton@gmail.com

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

² Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

³ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

Palavras Chave: efeito *trans*, ligantes fosfínicos, efeito π -competitivo

Introdução

O estudo da reatividade de complexos metálicos tem grande destaque em química inorgânica. Para se estimar a reatividade e a posição dos ligantes na esfera de coordenação de metais pode-se usar importantes conceitos, como por exemplo, efeito e influência *trans*, efeitos estéricos e eletrônicos [1]. Neste trabalho descrevemos a reatividade do complexo *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)] frente a ligantes nitrilas e piridínicos (dppb = 1,4-bis(difenilfosfino)butano; fen = 1,10-fenantroline; nitrilas = benzonitrila (bzCN) e acetonitrila (CH₃CN); piridínicos = 4-metilpiridina (4-pic) e piridina (py)). Dados de RMN, eletroquímicos e de difração de raios-X mostram que a posição do ligante substituído no complexo depende da natureza do mesmo. A cristalografia de raios X foi essencial para a determinação dos produtos formados.

Resultados e Discussão

A reação entre complexos de fórmula geral *cis*-[RuCl₂(dppb)(N-N)] e ligantes "L", N-Heterocíclicos monodentados, produz novos compostos onde L está na posição *trans* ao átomo de P (Figura 1(a)). Entretanto, quando L = nitrilas, há formação de complexo com L *trans* à N da fen (Figura 1(b)). Acompanhando a reação por RMN de ³¹P{¹H} (Figura 2) pode-se observar a presença de dois novos pares de dubletos, diferentes dos encontrados no precursor (δ 44 e 32), sendo estes atribuídos ao intermediário, onde a nitrila está coordenada *trans* ao átomo de P (δ 42 e 34), e ao complexo final onde a mesma está *trans* ao N da fen (δ 43 e 34.5) como pode ser verificado na estrutura cristalográfica da Figura 1(b). O mesmo experimento foi realizado utilizando L = 4-pic, e apenas é notado o complexo onde L está *trans* ao P.

Experimentos de Voltametria de Pulso Diferencial foram realizados e o mesmo comportamento foi verificado. A constante cinética de dissociação do cloreto foi medida, constatando-se tratar-se de mecanismo SN1 limite. A constante de velocidade limite de primeira ordem foi encontrada em torno de $1.0 \pm 0.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ e a velocidade de isomerização

para o [RuCl(bzCN)(dppb)(phen)]PF₆ (de bzCN *trans* ao P para a espécie *trans* ao N) foi encontrado $5.0 \pm 0.1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A posição final das nitrilas no complexo pode ser explicada pelo forte efeito π -competitivo do P e do grupo CN pelos elétrons do metal.

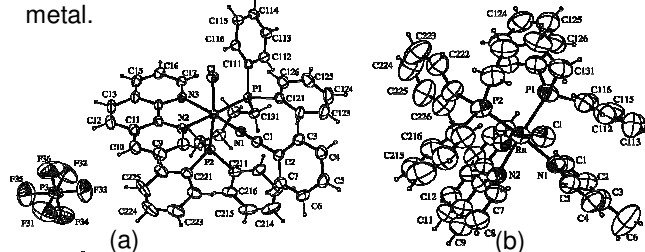


Figura 1. Estruturas cristalográficas dos complexos (a) [RuCl(dppb)(fen)(4-pic)] e (b) [RuCl(bzCN)(dppb)(fen)].

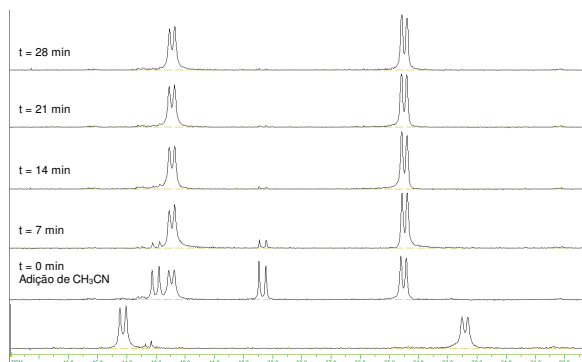


Figura 2. Espectros de RMN ³¹P{¹H}, em CH₂Cl₂, da reação entre o precursor *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)] e CH₃CN.

Conclusões

A geometria dos produtos das reações de substituição de L, no *cis*-[RuCl₂(dppb)(fen)], para produzir [RuCl(L)(dppb)(fen)]⁺ depende das características de L e o efeito competitivo(eletrônico), juntamente com o efeito estérico desempenha papel fundamental no processo.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

¹J.E. Huheey, E.A. Keiter, L.K. Richard, *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*. 4th ed., Prentice Hall, 1993.