

Síntese e Caracterização de Complexos Fosfínicos de Rutênio com Ligantes Ortofenilênicos.

Thiago dos Santos Francisco^{1*} (PG), Francisco A. G. de M. Júnior¹ (IC), Tércio de F. Paulo¹ (PG), Alzir A. Batista² (PQ), Javier Ellena³ (PQ), Izaura C. N. Diógenes¹ (PQ). thiagosfq2004@yahoo.com.br

¹Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Cx Postal, 12200, 60455-760, Fortaleza, CE.

²Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Cx Postal 676, 13.65-905, São Carlos, SP.

³Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CEP 13560-970, São Carlos, SP.

Palavras Chave: Complexos fosfínicos, 4-cloro-1,2-fenilenodiamina.

Introdução

O ligante 4-cloro-1,2-fenilenodiamina (opda-Cl) atua, tal como a maioria das moléculas pertencentes à classe das ortobenzoquinonas, como espécie redox quelante. O ligante opda-Cl pode apresentar três estados de oxidação: a forma completamente reduzida (opda-Cl_{cat}), a parcialmente oxidada (opda-Cl_{sq}) e a completamente oxidada (opda-Cl_q), onde cat, sq e q representam, respectivamente, as formas catecol, semi-quinona e quinona. Essa característica têm atraído atenção especial devido as propriedades eletrônicas de complexos preparados com metais de transição¹. O objetivo deste trabalho é estudar a coordenação deste ligante a um complexo fosfínico de rutênio que contenha o ligante 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb). De acordo com a literatura², este ligante confere um elevado grau de estabilização possibilitando a aplicação dos complexos isolados em uma variedade de reações envolvidas em processos catalíticos.

Resultados e Discussão

A reação entre quantidades equimolares do ligante opda-Cl_{cat} e dos complexos *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] e [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)], resultou no isolamento dos sólidos (I) e (II), respectivamente. Os espectros de RMN ³¹P{¹H} apresentaram um par de dubletos em δ 33 e 26 e um singlet em δ 47 para os compostos (I) e (II), respectivamente, sugerindo as configurações *cis* e *trans* dos átomos de P do ligante dppb em relação aos átomos de Cl. Adicionalmente, para o composto (II), o deslocamento indica a forma catecol do ligante ortofenilênico, opda-Cl_{cat}. Para o composto (I), a recristalização em éter/CH₂Cl₂ resultou em cristais que permitiram a determinação da estrutura, conforme ilustração da Figura 1. As distâncias entre os átomos de C no anel do ligante opda-Cl indicam uma localização de carga o que é consistente com a forma quinona, portanto opda-Cl_q. Essa conclusão é reforçada pelo comprimento da ligação C(2A)-N(2A) (1,31 Å) que é consistente com a atribuição da forma oxidada de ligantes diimínicos². Baseado nos resultados de ressonância e difração de raios-X, tem-se que as fórmulas químicas dos complexos (I) e (II) são, respectivamente, *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)] e *trans*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_{cat})]. Para o primeiro, sugere-se um processo de transferência de elétrons intramolecular onde o centro metálico é

reduzido (Ru^{III} + e⁻ → Ru^{II}) e o ligante opda-Cl é oxidado (opda-Cl_{cat} → opda-Cl_q + e⁻).

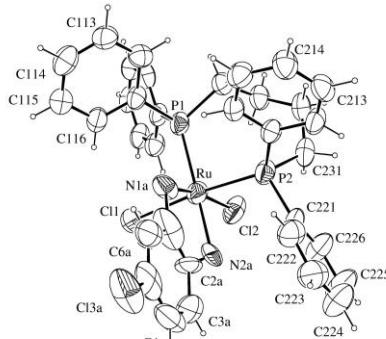


Figura 1. Estrutura ORTEP³ do complexo (I), *cis*-[Ru^{II}Cl₂(dppb)(opda-Cl_q)].

Os espectros eletrônicos nas regiões do visível e ultravioleta em CH₂Cl₂ apresentaram, além das bandas intraligantes, absorções atribuídas a transições de transferência de carga do tipo metal-ligante em 553 nm (opda-Cl_q)pπ* ← dπ(Ru^{II}) e 502 nm (dppb)pπ* ← dπ(Ru^{II}) para os complexos (I) e (II), respectivamente. Os potenciais formais de meia-onda atribuídos ao par redox Ru^{III/II} foram observados para os complexos (I) e (II), respectivamente, em 735 e 679 mV vs Ag|AgCl em solução de CH₂Cl₂ contendo perclorato de tetrabutilamônio 0,1 mol.L⁻¹. Comparativamente aos complexos precursores, o deslocamento positivo de potencial após coordenação ao ligante opda-Cl indica a estabilização do centro metálico no estado reduzido.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que o ligante opda-Cl_{cat} coordena-se de forma bidentada. Adicionalmente, a coordenação ao complexo *mer*-[Ru^{III}Cl₃(dppb)(H₂O)] mostrou que esta espécie experimenta um processo de transferência de elétrons intramolecular indo à forma quinona e reduzindo o centro metálico a Ru^{II}.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC e as agências financeiras CNPq, CAPES, FAPESP e FUNCAP.

¹Lever, A. B. P.; Gorelsky, S. I., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 153.

²James, R. B.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Cavell, G. R.; Patrick, O. B.; HU, Q. T. *Organometallics*. **2007**, 26, 846-854.

³Farrugia, L. J.; *ORTEP3. J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.