

Isomerização *fac* ↔ *mer* para o complexo [RuCl₃(NO)(P-N)]

Juliana P. da Silva(PG)^{a*}, Javier Ellena(PQ)^b, Maria Jaworska (PQ)^c, Piotr Lodowski (PQ)^c, Andersson Barison (PQ)^a, Márcio P. de Araujo(PQ)^a

^a Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Curitiba (PR). ^b Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), ^c Department of Theoretical Chemistry, Institute of Chemistry, University of Silesia .

Palavras Chave: complexos nitrosilos, ¹⁵NO, rutênio, isomerização.

E-mail: julianapsilva@ufpr.br

Introdução

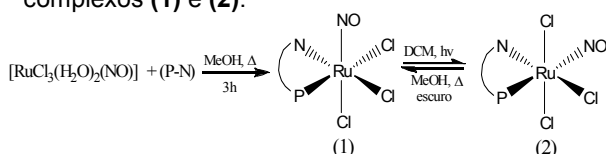
A química dos compostos de rutênio contendo NO tem recebido muita atenção devido aos aspectos biológicos e liberação controlada de NO.⁽¹⁾ Estes complexos apresentam, principalmente, ligantes com átomos doadores N-N,⁽²⁾ N-O,⁽³⁾ e alguns trabalhos com bifosfinas.⁽⁴⁾ Estudos envolvendo complexos nitrosilo de rutênio contendo ligantes do tipo P-N são raros.⁽⁵⁾

O presente trabalho envolve a síntese, caracterização e cálculos DFT para os complexos *fac*-/*mer*-[RuCl₃(NO)(P-N)], incluindo o estudo de complexos contendo ¹⁵NO.⁽⁶⁾

Resultados e Discussão

Os complexos *fac*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (**1**) e *mer,trans*-[RuCl₃(NO)(P-N)] (**2**) foram obtidos através da rota sintética descrita no esquema 1.

Esquema 1. Rota sintética para obtenção dos complexos (**1**) e (**2**).



Os cálculos DFT realizados a fim de estimar as energias relativas dos dois isômeros revelam que o complexo (**2**), proveniente da isomerização fotoquímica, é o isômero de maior energia.

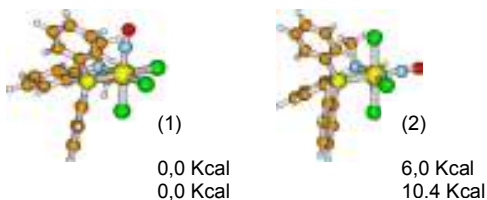


Figura 1. Geometrias otimizadas e energia relativa dos isômeros (**1**) e (**2**).

Os dados de caracterização estrutural para os isômeros (**1**) e (**2**) estão descritos na tabela 1.

Tabela 1. Dados de RMN de ³¹P{¹H}, ν_{NO} e voltametria cíclica.

| Complexo | $\delta^{31}\text{P}$ (ppm) | ν_{NO} (cm ⁻¹) KBr; DCM | E (V) Ru ^I NO ⁺ → Ru ^{II} -NO ⁰ | E (V) Ru ^{II} → Ru ^{III} |
|----------|-----------------------------|--|--|--|
| (1) | 35,6 (s) | 1866;1872 | -0,81 | 1,57 |
| (2) | 28,3 (s) | 1942;1860 | -0,62 | 1,62 |

A reação de isomerização também foi estudada frente à presença de ¹⁵NO e os dados referente à caracterização estrutural para os complexos obtidos, *fac*-[RuCl₃(¹⁵NO)(P-N)] (**1'**) e *mer,trans*-[RuCl₃(¹⁵NO)(P-N)] (**2'**), estão descritos na tabela 2.

Tabela 2. Dados de RMN de ³¹P{¹H}, RMN de ¹⁵N {¹H} e ν_{NO} .

| Complexo | $\delta^{31}\text{P}$ (ppm); ² J _{P-N} (Hz) | $\delta^{15}\text{N}$ (ppm); ² J _{N-P} (Hz) | ν_{NO} (cm ⁻¹) KBr |
|----------|--|--|---------------------------------------|
| (1') | 35,6 (d); 4,0 | -39,5 (d); 4,0 | 1828 |
| (2') | 28,3 (d); 75,4 | -15,6 (d); 75,4 | 1807 |

Conclusões

As técnicas de caracterização utilizadas confirmaram a formação dos complexos nitrosilo contendo o ligante P-N e os cálculos teóricos auxiliaram o entendimento das propriedades eletrônicas dos mesmos. Os estudos envolvendo a isomerização, incluindo a formação de complexos com ¹⁵N e a ausência de espécies sem o ligante NO permitem a exclusão do mecanismo que envolve a dissociação do ligante nitrosil no processo de isomerização.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, UFPR e Johnson Matthey

¹ Ford, P.C *et al.*, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 993.

² Saueria M.G. *et al.*, *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, 8, 347.

³ Wang H. *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1303.

⁴ Von Poelhsitz G. *et al.*, *Polyhedron* **2002**, 21, 2221.

⁵ Cavarzan, D.A. *et al.*, *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, 9

⁶ Silva, J.P. *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* (submetido).