

Preferência Geométrica na Síntese do Complexo [Ru(bpydip)Cl₂]: Investigação Teórica e Experimental.

Alan P. da Silva (PG)*, Tiago A. Matias (PG), Cleverton de S. Fernandes (IC), Vagner R. de Souza (PQ),
Ernani A. Basso (PQ).
*e-mail: apsilva2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Química – Av. Colombo, 5790. 87020-900 – Maringá – PR.

Palavras-chave: complexos de Ru (II), bases de Schiff, bpydip, estado de transição, cálculos teóricos.

Introdução

Complexos metálicos contendo bases de Schiff, em particular os derivados tetradentados, têm sido empregados em catálise¹ e como modelos biomiméticos de enzimas.² Dentre as bases de Schiff N₄-tetradentadas, destacamos o bpydip [N,N'-bis(7-methyl-2-pyridylmethylene)-1,3-diminopropane], cujos complexos de rutênio de fórmula geral [Ru(L)₂X₂] desempenham papéis importantes nas áreas de catálise, fotoquímica, eletroquímica, quimio e fotoquimioluminescência e transferência de elétrons ou energia.³

A reação do ligante bpydip com RuCl₂ leva à obtenção do complexo [Ru(bpydip)Cl₂] apenas com as geometrias CCT e TTT, não havendo traços de CCC (Figura 1). CCT-[Ru(bpydip)Cl₂] é um dos raros complexos imínicos de rutênio (II) com esta geometria.⁴

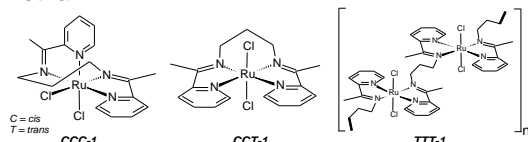


Figura 1. Isômeros do complexo [Ru(bpydip)Cl₂].

Interessados em esclarecer os efeitos que dirigem a formação dos isômeros de [Ru(bpydip)Cl₂], decidimos investigar detalhadamente esta reação.

Resultados e Discussão

A reação foi realizada conforme metodologia publicada,⁴ obtendo-se 80% de TTT-1 e 17% de CCT-1. Tentou-se, então, obter o bpydip isolado para uma posterior complexação com Ru (II), mas com o uso de catálise ácida,⁵ a reação não ocorreu, ficando evidente que a formação do bpydip ocorre via *template*, ou seja, o íon Ru (II) catalisa a reação. Portanto, primeiro deve ocorrer a formação de um complexo intermediário entre a 2-acetil-piridina (AP) e íons cloreto com o Ru (II), de fórmula [Ru(AP)₂Cl₂], nas três geometrias (Figura 2), para então, com os grupos carbonila da AP ativados, ocorrer a reação de cada isômero com o 1,3-diaminopropano (DIP).

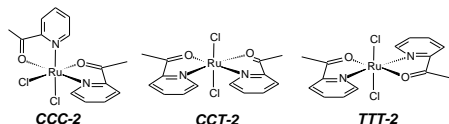


Figura 2. Isômeros do complexo [Ru(AP)₂Cl₂].

Para determinar os fatores que dirigem a diferença de reatividade entre os isômeros de [Ru(AP)₂Cl₂], realizou-se um estudo teórico detalhado dos reagentes e estados de transição para a reação de cada isômero.⁶ Todos os cálculos foram realizados em B3LYP/LanL2DZ utilizando o programa Gaussian03.⁷

Os parâmetros calculados para as reações estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros calculados para as reações.

| Reação | ΔG^\ddagger (kcal mol ⁻¹) | ΔG (kcal mol ⁻¹) | Cargas de Mulliken [*] |
|--------|---|--------------------------------------|---------------------------------|
| CCC-2 | 39,31 | -16,72 | 0,359 |
| CCT-2 | 36,36 | -24,29 | 0,371 |
| TTT-2 | 25,48 | -5,04 | 0,373 |

* para o átomo de carbono dos grupos carbonila

Estes parâmetros mostram que, sob as mesmas condições, TTT-2 deve reagir mais rápido enquanto que a reação de CCT-2 é a mais exergônica. Os valores das cargas de Mulliken relativas aos grupos carbonila dos isômeros indicaram que esta em TTT-2 apresenta um maior caráter eletrofílico do que em CCC-2 e CCT-2. Os valores de ΔG^\ddagger foram explicados pela avaliação dos estados de transição (ET) para a reação de cada isômero (Figura 3).

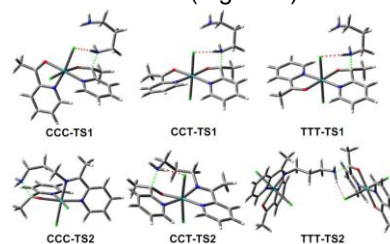


Figura 3. Estados de transição propostos.

As estruturas propostas mostram que a ligação de hidrogênio entre o grupo -NH₂ do DIP e um dos íons cloreto estabiliza os ET's, pois possibilita uma aproximação mais efetiva do nucleófilo ao sítio de reação. Para CCC-TS2, no entanto, não há esta interação, o que torna este ET o de mais alta energia relativa justificando a não formação do isômero CCC-1.

Conclusões

A diferença de rendimento entre os isômeros na síntese do complexo [Ru(bpydip)Cl₂] pode ser explicada pelas diferenças no caráter eletrofílico de seus grupos carbonila e na estabilidade relativa dos estados de transição propostos. Os valores de ΔG^\ddagger e ΔG calculados comprovam que o isômero TTT-1 é favorecido cineticamente e o isômero CCT-1 é favorecido termodinamicamente. O isômero CCC-1 não é formado devido à alta ΔG^\ddagger provocada pelo seu ET da segunda etapa reacional.

Agradecimentos

DQI – UEM, CNPq, CAPES.

¹ Dragutan, V. et al. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 765.

² He, H. S. et al. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7431.

³ Balzani, V. et al. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2456.

⁴ Souza, V. R. et al. *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 348, 50.

⁵ Silva, A. P. et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 2987.

⁶ Silva, A.P. et al. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 62.

⁷ Frisch, M. J. et al. Gaussian 03, Gaussian, Inc., **2003**.