

Complexos Fosfínicos de Rutênio com Ligantes *o*-Fenilênicos: Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica.

Thiago dos Santos Francisco* (PG), Michele P. Rebouças (IC), Raquel F. da Silva (IC), Izaura C. N. Diógenes (PQ). *thiagofsq2004@yahoo.com.br

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Cx Postal, 6021, 60455-760, Fortaleza, CE.

Palavras Chave: Complexos de rutênio, ligantes *o*-fenilênicos.

Introdução

O interesse no estudo de complexos metálicos que contêm ligantes *o*-fenilênicos deve-se às possíveis interações eletrônicas. Estes ligantes podem apresentar três estados de oxidação: a forma reduzida (cat), parcialmente oxidada (sq) e oxidada (q), onde cat, sq e q representam, respectivamente, as formas catecol, semi-quinona e quinona¹.

O objetivo deste trabalho é estudar a coordenação dos ligantes benzenoditiol (bzditiol_{cat}) e 9,10-fenantrequinona (fenant_q) ao complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)], onde dppb = 1,4'-bis(difenilfosfina)butano. Serão apresentados, também, resultados preliminares da atividade catalítica dos compostos isolados em relação à reação de hidrogenação da acetofenona ao álcool feniletanol, seguindo procedimento da literatura². A reação foi realizada em um frasco Schlenk contendo uma mistura de catalisador:base:substrato na proporção de 1:2:8,56. A mistura foi preenchida com hidrogênio (1 atm) e o reator foi aquecido a 80°C por 3 horas.

Resultados e Discussão

A reação entre quantidades equimolares do complexo [Ru^{II}Cl₂(dppb)(PPh₃)] e dos ligantes bzditiol_{cat} e fenant_q resultou no isolamento dos complexos [Ru^{II}Cl₂(dppb)(bzditiol_{cat})] (1) e [Ru^{II}Cl₂(dppb)(fenant_q)] (2), respectivamente. Os compostos isolados foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo (RMN ³¹P{H}), eletroquímica e espectroscopias de absorção eletrônica e vibracional. Os espectros de RMN ³¹P{H} apresentaram apenas um singleto em δ 37 e 34 ppm para os compostos (1) e (2), respectivamente, indicando a configuração *trans* e a coordenação bidentada dos ligantes *o*-fenilênicos. A Tabela 1 apresenta os dados espectroscópicos e eletroquímicos dos complexos isolados.

Tabela 1. Valores de λ (nm) e E_{1/2} (V vs ENH) para (1) e (2).

| Complexo | E _{1/2} [*] | λ (nm)(mol ⁻¹ L cm ⁻¹) | Atribuição |
|----------|-------------------------------|--|--|
| (1) | 0,74 | 467 (4,46 x 10 ²) 661 (4,26 x 10 ²) | MLCT (dppb)ππ* ← dπ(Ru ^{II}) |
| (2) | 1,21 | 545 (1,46 x 10 ³) 742 (2,28 x 10 ³) | MLCT (fenant _q)ππ* ← dπ(Ru ^{II}) |

*Voltametria cíclica em CH₂Cl₂ contendo PTBA 0,1 mol L⁻¹.

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) dos complexos isolados apresentaram, além das absorções atribuídas a transições intraligantes, bandas do tipo MLCT (*Metal-to-Ligand Charge Transfer*). Como apresentado na Tabela 1, para o complexo (1) apenas as transições para o ligante dppb são observadas uma vez que o ligante bzditiol_{cat} encontra-se na forma completamente reduzida. Por outro lado, para o complexo (2) as transições MLCT para o ligante *o*-fenilênico são observadas em 545 e 742 nm estando, a de mais alta energia, provavelmente combinada com as transições para a molécula de dppb. Os espectros vibracionais na região do infravermelho apresentaram bandas atribuídas aos estiramentos Ru-P em 507 e 516 cm⁻¹ e Ru-N em 442 e 438 cm⁻¹ para os complexos (1) e (2), respectivamente. Para ambos os complexos, as bandas atribuídas aos estiramentos P-C_{arom.} foram observadas em aproximadamente 1485, 1157, 1096 e 1041 cm⁻¹. Os potenciais formais de meia-onda (E_{1/2}) atribuídos ao par redox Ru^{III/II} (Tabela 1) indicam que o estado reduzido do átomo de rutênio é favorecido após coordenação ao ligante fenant_q em relação ao bzditiol_{cat}. Este resultado reforça a atribuição do estado reduzido para o ligante bzditiol_{cat}, uma vez que, neste caso, não são permitidas interações de retrodoação.

A atividade catalítica dos complexos (1) e (2) frente à reação de hidrogenação do substrato acetofenona ao álcool feniletanol foi monitorada por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS). Os resultados obtidos indicaram uma conversão de 33,30 e 14,04% quando da utilização dos complexos (1) e (2), respectivamente.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que os ligantes bzditiol_{cat} e fenant_q coordenam-se de forma bidentada ao complexo [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] resultando em compostos de configuração *trans*. Os complexos sintetizados apresentaram atividade catalítica frente à reação de hidrogenação do substrato acetofenona ao álcool feniletanol.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC, CNPq e Capes.

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

² Boyer, J. L. e Fujita, E. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 309.