

Complexos de Rutênio (II) contendo bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter e ligantes N-N doadores: reatividade com CO.

Francisco Dinis Fagundes (PG)^{1*}, Davi Fernando Back², Márcio Peres de Araujo (PQ)¹.

*dfagundes@ufpr.br

¹ Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Francisco H. dos Santos sn – Curitiba, PR.

² Universidade Federal de Santa Maria, Faixa de Camobi, Km 9 - Santa Maria, RS.

Rutênio, dpEPHOS

Introdução

Ligantes bifosfínicos tridentados contendo um átomo central doador mais duro em relação ao fósforo, agrega propriedades interessantes, como hemilabilidade.¹ Esses ligantes que podem ser chamados de ligantes pinça, possuem a capacidade de gerar sítios coordenativos vagos e estabilizar intermediários de reações, especialmente em sistemas catalíticos.²

Resultados e Discussão

Os complexos foram caracterizados através das técnicas de RMN de ³¹P{¹H} e ¹H, e difração de raios X.

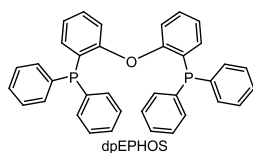
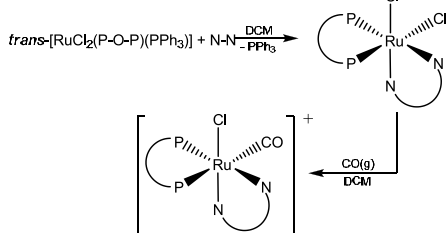
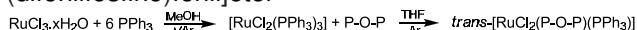


Figura 1 – Ligante bifosfínico bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter



Esquema 1. Fluxograma das sínteses

O complexo precursor de fórmula *trans*-[RuCl₂(P-O-P)(PPh₃)] demonstrou reatividade com ligantes N-N (N-N = bipy, Me-bipy, MeO-bipy, phen, ampy e en) formando complexos de fórmula geral [RuCl₂(P-P)(N-N)]. Os compostos isolados apresentaram sinais de RMN de ³¹P{¹H} característicos. Os espectros de RMN apresentaram dois dupletos, compatível com a presença dos átomos de Cl em posição *cis* e de dois átomos de fósforo magneticamente não equivalentes na esfera de coordenação. O complexo [RuCl₂(P-P)(en)] apresentou um simpleto compatível com Cl em *trans*. Os valores de deslocamentos químicos e os respectivos valores de acoplamento estão na Tabela 1.

Tabela 1. Deslocamentos químicos e valores de acoplamento

Complexo	$\delta^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (ppm)	$^2J_{\text{P-P}}$ (Hz)
<i>cis</i> -[RuCl ₂ (P-P)(bipy)]	32.8 e 38.1	32.3
<i>cis</i> - [RuCl ₂ (P-P)(Me-bipy)]	33.1 e 38.8	31.9
<i>cis</i> - [RuCl ₂ (P-P)(MeO-bipy)]	34.2 e 40.3	37.6
<i>cis</i> - [RuCl ₂ (P-P)(phen)]	32.6 e 38.8	32.2
<i>cis</i> - [RuCl ₂ (P-P)(ampy)]	37.6 e 46.6	34.6
<i>trans</i> - [RuCl ₂ (P-P)(en)]	43.3	-

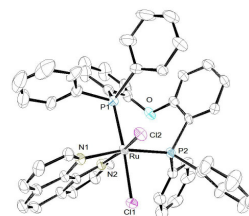


Figura 2. ORTEP do *cis*-[RuCl₂(P-P)(N-N)] N-N = phen

Os complexos sintetizados foram submetidos a atmosfera de CO em solução de CH₂Cl₂. Os espectros de RMN de ³¹P{¹H} deslocaram-se pra regiões de maiores blindagens.

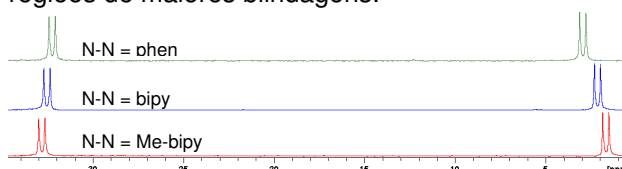


Figura 3. Espectros de ³¹P{¹H} para os complexos [RuCl(CO)(P-P)(N-N)]⁺ N-N = bipy, Me-bipy e MeO-bipy.

Conclusões

O ligante bifosfínico DPEphos demonstrou interessante reatividade com precursores de rutênio II. Obeve-se até agora uma nova rota para a síntese de complexos contendo rutênio II, ligantes DPEphos e N-N doadores.

Agradecimentos

CAPES, REUNI, CNPq, Johnson Matthey

¹ Ledger, A. E. W.; Moreno, A.; Ellul, C. E.; Mahon, M. F.; Pregosin, P. S.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 7256.

² Ashkenazi, N.; Vigalok, A.; Parthiban, S.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 8798.