

Complexos de Rutênio(II) contendo ligantes trifosfínicos e N-N doadores: Síntese e caracterização via RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Otávio Fuganti^{1*} (PG), Davi F. Back² (PQ), Márcio P. de Araujo¹ (PQ)

zoxfuganti@yahoo.com.br

1 Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química. 2 Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Química

Palavras Chave: rutênio (II), trifosfinas, N-N doadores.

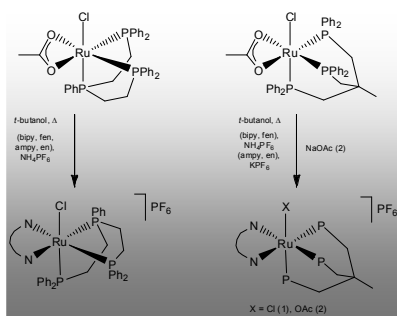
Introdução

É raro, na literatura, o estudo de complexos de rutênio (II) contendo ligantes, mais conhecidos como trifosfínicos, [1,1,1-tri(difenilfosfinametil)etano (tdpme); bis(difenilfosfinaetil)fenilfosfina, (etp)]. Além disso, o estudo de ligantes N-N doadores, especialmente aminas, têm grande importância, especialmente em função dos trabalhos R. Noyori.^[1] Aliado às informações estruturais e eletrônicas da análise de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, este tipo de sistema mostra-se promissor como potencial catalisador na redução de ligações polares (C=O ou C=N, por exemplo).

Resultados e Discussão

Complexos de fórmula geral $[\text{Ru}(\text{X})(\text{N-N})(\text{P-P-P})]\text{PF}_6$, $[\text{X} = \text{Cl}^-, \text{OAc}^-; \text{N-N} = 2,2'$ -bipiridina (bipy), fenantrolina (fen), 2-aminometilpiridina (ampy) ou etilenodiamina (en); P-P-P = [1,1,1-tri(difenilfosfinametil)etano (tdpme) ou bis(difenilfosfinaetil)fenilfosfina, (etp)] foram sintetizados a partir dos precursores $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{tdpme}]^2$ e $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{etp}]$, conforme o esquema 1.

Esquema 1. Fluxograma das sínteses.



Os complexos com $[\text{Ru}(\text{X})(\text{ampy})(\text{tdpme})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{X})(\text{en})(\text{tdpme})]\text{PF}_6$ foram isolados majoritariamente com acetato coordenado. Já para os complexos $[\text{Ru}(\text{X})(\text{N-N})(\text{etp})]\text{PF}_6$, somente a forma com cloreto foi isolada, independente do ligante N-N. Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os compostos com tdpme (bipy, fen, en) e etp (en) apresentaram um tripleto (fósforo *trans* ao Cl ou OAc) e um duplete (fósforos *trans* a N-N). Já para os complexos contendo etp (bipy, fen e ampy)

apresentaram 3 sinais distintos, indicando que os fósforos central e terminal da etp estão *trans* aos nitrogênios.



Figura 1. Vista ORTEP do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})\text{tdpme}]\text{PF}_6$, com elipsóides de probabilidade de 50%. Os hidrogênios foram omitidos.

Tabela 1. Deslocamentos químicos* de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, dos complexos contendo TRIPHOS e N-N.

N-N	tdpme		etp
	Cl	OAc	Cl
bipy	28,6(t)	28,6(t) 45,5(d)	89,1(dd) 60,6(dd)
	21,0(d)		59,3(dd)
	$^3J_{\text{PP}} = 36,7$	$^3J_{\text{PP}} = 41,7$	$^3J_{\text{PP}} = (5,1;13,9;25,4)$
fen	27,0(t)	27,9(t) 44,8(d)	89,8(dd) 61,3(dd)
	22,7(d)		18,6(dd)
	$^3J_{\text{PP}} = 37,3$	$^3J_{\text{PP}} = 41,7$	$^3J_{\text{PP}} = (6,1;13,8;25,6)$
ampy	-	37,7(t) 26,6(dd)	100,7(t) 62,9(dd)
		18,6(dd)	56,7(dd)
		$^3J_{\text{PP}} = (35,7;36,9;43,9)$	$^3J_{\text{PP}} = (15,6;15,4;29,4)$
en	-	45,0(t) 22,7(d)	99,7(t) 59,8(d)
		$^3J_{\text{PP}} = 37,0$	$^3J_{\text{PP}} = 16,5$

* em ppm, relativo ao H_3PO_4 e J_{PP} em Hz.

Conclusões

Os compostos foram sintetizados com sucesso. A RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foi de grande utilidade na elucidação dos modos de coordenação dos ligantes fosfínicos. A próxima etapa é a realização dos testes de atividade catalítica frente redução de ligações polares via transferência de hidrogênio.

Agradecimentos

UFPR, CAPES, CNPQ e Johnson Matthey.

¹ NOYORI, R. Asymmetric catalysis: science and opportunities (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, v. 41, n. 12, p. 2008-2022, 2002.

² CHAPLIN, A. B.; DYSON, P. J. Reactivity and catalytic activity of a robust ruthenium (II)-triphos complex. *Inorganic Chemistry*, v. 47, n. 1, p. 381-390, 2007.