

Síntese e caracterização de complexos de rutênio (II) contendo ligantes vinilídenos.

Santina Maria Rebelo Borges (IC)^{1*}, Marcio Peres de Araujo (PQ)¹.

*santina.rebello@gmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CEP 81.531-990, Curitiba – PR, Brasil

Palavras Chave: Complexos de rutênio, ligantes vinilídenos, caracterização por RMN.

Introdução

Ligantes vinilídênicos são de extremo interesse por serem bons intermediários em reações orgânicas e organometálicas. Esses ligantes são obtidos a partir de alcinos terminais que por tautomeria transformam-se em espécies vinilídênicas sendo essas facilmente estabilizadas por complexação com um centro metálico formando assim complexos vinilídênicos¹.

Dentro desse contexto, nesse trabalho são sintetizados complexos de rutênio utilizando ligantes fosfínicos dppb(1,4-bis(difenilfosfina)butano), dppf(1,1'-bis(difenilfosfina)ferroceno) e dpephos bis[2-(difenilfosfina)fenil]éter e o ligante vinilídênico fenilacetileno através de duas rotas sintéticas distintas visando obter complexos neutros e catiônicos.

Resultados e Discussão

A síntese do complexo cis-[RuCl(dppf)(bipy)(-C≡C-Ph)], foi feita de acordo com o fluxograma mostrado na figura abaixo:

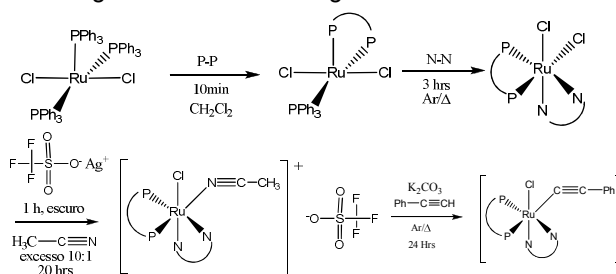


Figura 1. Fluxograma da síntese do composto cis-[RuCl(dppf)(bipy)(-C≡C-Ph)].

O espectro de RMN de ³¹P para o complexo citado apresenta dois dupletos com deslocamento químico em 36,8 ppm e 42,3 ppm, correspondente a dois átomos de fósforo e constante de acoplamento de 25,9 Hz. Esses sinais podem ser atribuídos à presença de dois átomos de fósforos magneticamente não equivalentes. Para comprovação de que o ligante vinilídênico está presente na esfera de coordenação foi feito o RMN de ¹³C{¹H} onde foi possível observar a presença de um duplo duplete referente a Ru-C≡, no qual demonstra o acoplamento do átomo de carbono com os dois átomos de fósforos não equivalentes e

o pelo espectro de infravermelho foi possível observar a banda referente a C≡C em 2066 cm⁻¹, de acordo com a literatura.²

Os complexos cis-[RuCl(dppb)(bipy)(=C=CH-Ph)]⁺ e cis-[RuCl(dpephos)(bipy)(-C≡C-Ph)] foram obtidos a partir da reação entre [RuCl2(P-P)(bipy)] e o fenilacetileno, (P-P=dppb ou dpephos) sob refluxo e atmosfera de argônio e NaB(C6H5)4 (1:2:2) em CH2Cl2/MeOH. Os espectros de RMN de ³¹P{¹H} são apresentados na figura abaixo:

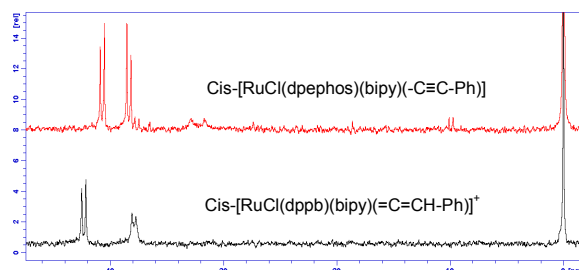


Figura 2. Espectros de RMN de ³¹P{¹H} dos compostos cis-[RuCl(dppb)(bipy)(=C=CH-Ph)]⁺ e cis-[RuCl(dpephos)(bipy)(-C≡C-Ph)].

É possível observar nos espectros a presença de dois dupletos referentes aos fósforos não equivalentes.

Conclusões

No presente trabalho, os complexos com fórmulas cis-[RuCl(dppf)(bipy)(-C≡C-Ph)], cis-[RuCl(dppb)(bipy)(=C=CH-Ph)]⁺ e cis-[RuCl(dpephos)(bipy)(-C≡C-Ph)] foram obtidos e caracterizados. Alguns problemas com relação à pureza dos complexos foram detectados em função da grande reatividade dos complexos vinilídenos com água. No entanto, a rota sintética mostrou-se eficiente para a síntese dos compostos deste trabalho.

Agradecimentos

UFPR

UFPR/TN

¹ McClory, Andrew and Trost, Barry M.; Metal vinylidenes as catalytic species in organic reactions. Department of Chemistry, Stanford University, Stanford, CA 94305(USA).

² Dixneuf, Pierre H.; Vinylidene-, Alkynyl-, and trans-Bis(alkynyl)ruthenium complexes. Organometallics 1997, 16, 3640-3648.