

OTÁVIO FUGANTI

**COMPLEXOS DE RUTÊNIO (II) CONTENDO LIGANTES TRIFOSFÍNICOS E
LIGANTES *N*-DOADORES: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO, REATIVIDADE E
ATIVIDADE CATALÍTICA EM REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química, Área de Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Márcio P. de Araujo

* bolsista CAPES

**Curitiba
2013**

Dedico

*À minha família e em especial ao meu
falecido avô, o vóio Chicho*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo pela orientação, amizade e apoio nesta jornada.

Ao Prof. Dr. Fábio Souza Nunes e ao Prof. Dr. André Luiz Bogado pelo aceite em participar da banca examinadora.

Aos amigos de laboratório, Chicão, Ju, Pati, Lucas e Santina por terem me aguentado nesses dois anos.

Aos meus amigos (irmãos) Julio Cesar da Rocha e Katiane Domingos por sempre estarem ao meu lado.

Aos amigos Camila, Gabriel e Danilo pelas risadas, mesmo nos piores momentos.

A minha família pelo amor que me deram.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE LIGANTES.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ASPECTOS GERAIS SOBRE O RUTÊNIO.....	1
1.2. CATÁLISE HOMOGÊNEA (REDUÇÃO DE LIGAÇÕES POLARES).....	1
1.3. LIGANTES AMÍNICOS E IMÍNICOS.....	6
1.4. LIGANTES FOSFÍNICOS TRIDENTADOS.....	8
2. OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS.....	12
2.1. OBJETIVO GERAL.....	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	13
3.1. REAGENTES QUÍMICOS.....	13
3.2. INSTRUMENTAÇÃO.....	13
3.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho.....	13
3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	13
3.2.3. Voltametria Cíclica.....	13
3.2.4. Difratomia de Raio X de Monocristal.....	14
3.3. SÍNTESE DOS PRECURSORES.....	14
3.3.1. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$	14
3.3.2. $c,c,t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$	14
3.3.3. $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{TDPME})]$	16
3.3.4. $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_3]$	15
3.3.5. $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{TDPME})]$	15
3.3.6. $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$	15

3.4.	SÍNTESE DOS COMPLEXOS.....	16
3.4.1.	[RuCl(N-N)(TDPME)]PF ₆ , N-N = bipy, phen	16
3.4.1.1.	[RuCl(bipy)(TDPME)]PF ₆	16
3.4.1.2.	[RuCl(phen)(TDPME)]PF ₆	16
3.4.2.	[Ru(OAc)(N-N)(TDPME)]PF ₆ , N-N = ampy, en	17
3.4.2.1.	[Ru(OAc)(ampy)(TDPME)]PF ₆	17
3.4.2.2.	[Ru(OAc)(en)(TDPME)]PF ₆	17
3.4.3.	[RuCl(N-N)(ETP)]PF ₆ , N-N = bipy, Mebipy, phen, ampy, en.....	17
3.4.3.1.	[RuCl(bipy)(ETP)]PF ₆	17
3.4.3.2.	[RuCl(phen)(ETP)]PF ₆	18
3.4.3.3.	[RuCl(Mebipy)(ETP)]PF ₆	18
3.4.3.4.	[RuCl(ampy)(ETP)]PF ₆	18
3.4.3.5.	[RuCl(en)(ETP)]PF ₆	19
3.5.	REATIVIDADE DOS COMPLEXOS COM CO _(g) , HCl E NaBH ₄	19
3.5.1.	Reatividade com HCl	19
3.5.2.	Reatividade com CO _(g)	19
3.5.3.	Reatividade com NaBH ₄	20
3.6.	ATIVIDADE CATALÍTICA EM TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO	20
3.7.	FLUXOGRAMAS DAS SÍNTESES	21
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
4.1.	c,c,t-[RuCl ₂ (CO) ₂ (PPh ₃) ₂].....	23
4.2.	[RuCl ₂ (CO)(TDPME)].....	24
4.3.	COMPLEXOS COM A 1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO (TDPME).26	
4.3.1.	[Ru(X)(N-N)(TDPME)]PF ₆ , N-N = bipy, phen, ampy ou en e X = Cl ⁻ ou OAc ⁻ 26	
4.3.1.1.	[RuCl(N-N)(TDPME)]PF ₆ , N-N = bipy ou phen	27
4.3.1.2.	[Ru(OAc)(N-N)(TDPME)]PF ₆ , N-N = ampy ou en.....	33
4.4.	COMPLEXOS COM A BIS(DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (ETP)	38
4.4.1.	[RuCl(OAc)(ETP)]	39
4.4.2.	[RuCl(N-N)(ETP)]PF ₆ , N-N = bipy, Mebipy, phen, ampy ou en.....	41

4.4.2.1.	[RuCl(N-N)(ETP)]PF ₆ , N-N = bipy, Mebipy ou phen	41
4.4.2.2.	[RuCl(N-N)(ETP)]PF ₆ , N-N = ampy ou en	49
4.5.	TESTES DE REATIVIDADE.....	55
4.5.1.	Reatividade com CO _(g)	55
4.5.2.	Reatividade com NaBH ₄	60
4.5.3.	Reatividade com HCl	63
4.6.	ATIVIDADE CATALÍTICA NA TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO	65
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	67
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema geral de uma reação de redução de cetonas catalisada por um complexo de rutênio	2
Figura 2: Esquema geral de redução de duplas polares por esfera externa e esfera interna.....	3
Figura 3: Idéia geral de catálise bifuncional por hidrogenação ou transferência de hidrogênio.....	4
Figura 4: Transferência de hidreto do centro metálico M para o carbono carbonílico. LH = ligante prótico neutro	5
Figura 5: Pré-catalisador, catalisador e intermediário caracterizados por difração de raio X	6
Figura 6: Exemplos de diaminas, derivadas da etilenodiamina, utilizadas em catálise	7
Figura 7: Complexos estudados por Baratta em reações de transferência de hidrogênio..	8
Figura 8: Exemplos de ligantes tripodais trifosfínicos.....	9
Figura 9: Modos de coordenação possíveis para o ligante TDPME.....	9
Figura 10: Semelhanças de reatividade para os ligantes trifosfínicos.....	9
Figura 11: Estrutura cristalográfica do complexo $\text{RuCl}_2(\text{ETP})_2$, os grupos fenílicos foram omitidos	10
Figura 12: Esquema da síntese dos complexos precursores.....	21
Figura 13: Esquema da preparação dos complexos contendo o ligante TDPME	21
Figura 14: Esquema da preparação dos complexos contendo o ligante ETP.....	22
Figura 15: Isômeros do composto $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ e suas designações	23
Figura 16: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>c,c,t</i> - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em pastilha de KBr.....	23
Figura 17: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	24
Figura 18: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{TDPME})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ –81 MHz.....	25
Figura 19: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{TDPME})]$ em pastilha de KBr	25

Figura 20: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	27
Figura 21: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	28
Figura 22: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr.....	28
Figura 23: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr	29
Figura 24: Representação ORTEP do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$. Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio e o contra íon PF_6^- foram omitidos, para melhor visualização.....	30
Figura 25: Voltamograma cíclico para o complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em solução DCM/PTBA, 0,1 mol.L ⁻¹ . Eletrodo de referência Ag/AgNO ₃ , 0,01 mol.L ⁻¹	33
Figura 26: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	34
Figura 27: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	35
Figura 28: Modos de coordenação do acetato a um centro metálico qualquer.....	35
Figura 29: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr	36
Figura 30: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr	36
Figura 31: Voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em solução DCM/PTBA, 0,1 mol.L ⁻¹ . Eletrodo de referência Ag/AgNO ₃ , 0,01 mol.L ⁻¹	38
Figura 32: Diferenças sintéticas para a formação de mono e binucleares com a ETP	39
Figura 33: Possíveis isômeros para o complexo $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$	39
Figura 34: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz	40
Figura 35: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$ em pastilha de KBr.....	41
Figura 36: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz	42

Figura 37: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	43
Figura 38: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	43
Figura 39: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr	44
Figura 40: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr	45
Figura 41: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr.....	46
Figura 42: Representação ORTEP dos complexos $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, superior, e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, inferior. Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio e o contra íon PF_6^- foram omitidos, para melhor visualização	47
Figura 43: Isômeros possíveis para o ligante ETP, coordenado de modo facial, no complexo $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$	50
Figura 44: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	50
Figura 45: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{en})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	51
Figura 46: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr	52
Figura 47: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{en})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr.....	53
Figura 48: Voltamograma cíclico para o complexo $[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em solução DCM/PTBA, 0,1 mol.L ⁻¹ . Eletrodo de referência Ag/AgNO ₃ , 0,01 mol.L ⁻¹	54
Figura 49: Esquema de geração e utilização de $\text{CO}_{(\text{g})}$ em testes de reatividade a 1 atm .55	55
Figura 50: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto formado da reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}_{(\text{g})}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	56
Figura 51: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ da reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}_{(\text{g})}$ após 24 h no tubo de RMN, em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ - 81 MHz	57
Figura 52: Esquema geral para a formação dos possíveis produtos que podem ser gerados na reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}_{(\text{g})}$	58

Figura 53: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto formado da reação do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}_{(\text{g})}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	58
Figura 54: Espectro vibracional na região do infravermelho do produto formado da reação do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}_{(\text{g})}$, em pastilha de KBr	59
Figura 55: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto formado da reação do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com NaBH_4 em CDCl_3 – 81 MHz.....	60
Figura 56: Espectro de RMN de ^1H do produto formado da reação do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com NaBH_4 em CDCl_3 – 200 MHz.....	61
Figura 57: Espectro de RMN de ^1H do produto formado da reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ com NaBH_4 em CDCl_3 – 200 MHz.....	62
Figura 58: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto formado da reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ com NaBH_4 em CDCl_3 – 81 MHz.....	62
Figura 59: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em diferentes quantidades de HCl (MeOH, $6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) adicionado. Complexo/HCl de 1:0,5 e 1:0,9 em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	63
Figura 60: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com aproximadamente 0,7 equivalentes de HCl (MeOH, $6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) adicionado. Em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ – 81 MHz.....	64

LISTA DE TABELAS

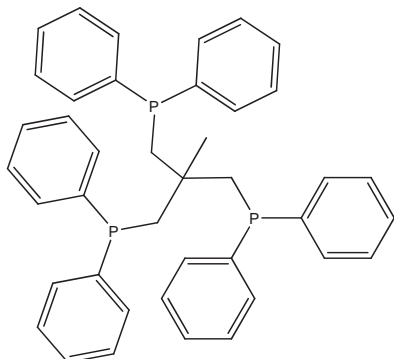
Tabela 1: Atribuição das bandas significativas dos espectros vibracionais dos complexos [RuCl(N-N)(TDPME)]PF ₆ , N-N = bipy ou phen	29
Tabela 2: Dados cristalográficos e de refinamento para o complexo [RuCl(bipy)(TDPME)]PF ₆	30
Tabela 3: Principais distâncias de ligação para o complexo [RuCl(bipy)(TDPME)]PF ₆	31
Tabela 4: Principais ângulos de ligação para o complexo [RuCl(bipy)(TDPME)]PF ₆	32
Tabela 5: Dados de voltametria* cíclica dos complexos [RuCl(N-N)(TDPME)]PF ₆ , N-N = bipy ou phen. Potenciais dados em Volts.....	32
Tabela 6: Correlação entre os $\Delta (v_{(antissim)} - v_{(sim)})$ das frequências de estiramento do acetato e seus modos de coordenação.....	35
Tabela 7: Atribuição das bandas significativas dos espectros vibracionais dos complexos [Ru(OAc)(N-N)(TDPME)]PF ₆ , N-N = ampy ou en.....	37
Tabela 8: Dados de voltametria* cíclica dos complexos [Ru(OAc)(N-N)(TDPME)]PF ₆ , N-N = ampy ou en. Potenciais dados em Volts.....	38
Tabela 9: Dados de RMN de ³¹ P{ ¹ H} dos complexos com N-N e da literatura com ETP ..	44
Tabela 10: Atribuição das bandas significativas dos espectros vibracionais dos complexos [RuCl(N-N)(ETP)]PF ₆ , N-N = bipy, Mebipy ou phen	46
Tabela 11: Dados cristalográficos e de refinamento para os complexos [RuCl(bipy)(ETP)]PF ₆ e [RuCl(phen)(ETP)]PF ₆	48
Tabela 12: Principais distâncias de ligação para os complexos [RuCl(bipy)(ETP)]PF ₆ e [RuCl(phen)(ETP)]PF ₆	49
Tabela 13: Principais ângulos de ligação para os complexos [RuCl(bipy)(ETP)]PF ₆ e [RuCl(phen)(ETP)]PF ₆	49
Tabela 14: Comparação dos dados de RMN de ³¹ P{ ¹ H} de alguns complexos com N-N e N-O, da literatura, com ETP	52
Tabela 15: Atribuição das bandas significativas dos espectros vibracionais dos complexos [RuCl(N-N)(ETP)]PF ₆ , N-N = ampy ou en	53
Tabela 16: Dados de voltametria* cíclica dos complexos [RuCl(N-N)(ETP)]PF ₆ , N-N = bipy, Mebipy, phen, ampy ou en. Potenciais dados em Volts.	54

Tabela 17: Valores de conversão nas reações de transferência de hidrogênio para diferentes concentrações de substrato, 1,25 mol.L⁻¹, 2,5 mol.L⁻¹ e 5,0 mol.L⁻¹ e 30 min. de reação.....65

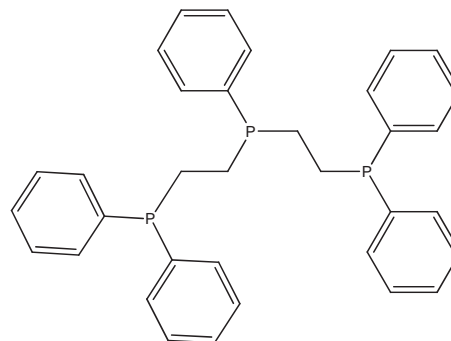
Tabela 18: Valores de conversão nas reações de transferência de hidrogênio em diferentes tempos de reação para o complexo [RuCl(bipy)(TDPME)]PF₆.....66

LISTA DE LIGANTES

TRIPHOS

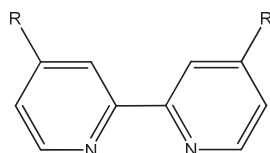


1,1,1-tris(difenilfosfinoetil)etano (TDPME)
M = 624,67 g.mol⁻¹



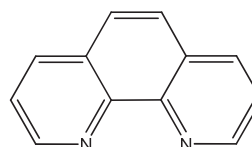
bis(difenilfosfinoetil)fenilfosfina (ETP)
M = 534,55 g.mol⁻¹

N-N

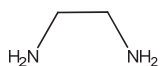


R = H - 2,2'-bipiridina (bipy)
M = 156,19 g.mol⁻¹

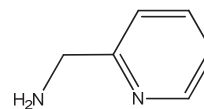
R = Me - 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (Mebipy)
M = 184,24 g.mol⁻¹



1,10-fenantrolina (phen)
M = 180,20 g.mol⁻¹



1,2-etilenodiamina (en)
M = 60,10 g.mol⁻¹



2-aminometilpiridina (ampy)
M = 108,14 g.mol⁻¹

LISTA DE ABREVIATURAS

- ampy – 2-aminometilpiridina
Ar – Argônio – Atmosfera de Argônio
bipy – 2,2'-bipiridina
d – duplete
DCM – Diclorometano
dd – duplo duplete
ddd – duplo duplo duplete
DMF – N,N'-dimetilformamida
dt – duplo tripleto
en – 1,2-etilenodiamina
 $E_{1/2}$ – potencial de meia-onda
 E_{Pa} – potencial de pico anódico
 E_{Pc} – potencial de pico catódico
ETP – bis(difenilfosfinoetil)fenilfosfina
hept – hepteto
H – hidrogenação
IV – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
Mebipy – 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
N-N – Ligante bidentado genérico com dois átomos de nitrogênio
phen – 1,10-fenantrolina
RMN – Ressonância Magnética Nuclear
RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ – Ressonância Magnética Nuclear de Fósforo desacoplado de Hidrogênio
RMN de ^1H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
t - tripleto
T. A. – Temperatura Ambiente
TDPME – 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano
TH – transferência de hidrogênio
TRIPHOS – ligantes trifosfínicos tripodais
TTP – bis(difenilfosfinopropil)fenilfosfina
 δ – Deslocamento químico em ppm
 ν – Número de Onda / cm^{-1}
 $^xJ_{yz}$ – Constante de acoplamento a x ligações entre os átomos y e z

RESUMO

Neste trabalho estudou-se complexos de rutênio (II) contendo ligantes trifosfínicos tripodais, (TRIPHOS) [1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (TDPME) e bis-(difenilfosfinoetil)fenilfosfina (ETP)], e ligantes amínicos (1,2-etilenodiamina e 2-aminometilpiridina) e imínicos (2,2'-bipiridina, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina). Utilizou-se como complexo precursor o $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_3]$, o qual contém um acetato coordenado de forma bidentada. Pela reação deste precursor com as trifosfinas tripodais foi possível obter os complexos $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{TDPME})]$ e o inédito $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$, que foram utilizados como precursores para as duas séries de complexos contendo os ligantes N-N (bipy, Mebipy, phen, ampy e en). Todos os complexos $[\text{RuX}(\text{N-N})(\text{TRIPHOS})]\text{PF}_6$ sintetizados foram caracterizados por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectroscopia vibracional e voltametria cíclica. Estruturas cristalográficas por difração de raios X foram obtidas para os complexos $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, os quais apresentaram estrutura octaédrica distorcida. Os dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indicam que tanto a TDPME quanto a ETP estão coordenadas ao centro metálico, pelos três átomos de fósforo, de modo facial. Para os complexos $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, $[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ os espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indicam que o ligante ETP está coordenado com o fósforo central e um terminal *trans* ao ligante N-N. Isto não ocorre quando N-N = ampy ou en, nesses casos os fósforos terminais estão *trans* ao N-N. A análise do espectro vibracional dos complexos com a TDPME e N-N= ampy ou en, indicou a presença de acetato coordenado de forma monodentada, com possível ligação de hidrogênio com os hidrogênios amínicos. Para estes compostos foi observado um processo irreversível, na análise por voltametria cíclica, com E_{Pa} próximo de 1,16 V. Os complexos contendo bipy ou phen desta série apresentaram um $E_{1/2}$ de aproximadamente 1,24 V. Para a série com a ETP, os complexos apresentaram um $E_{1/2}$ próximo a 1,10 V. Testou-se a reatividade de alguns dos complexos sintetizados frente ao $\text{CO}_{(\text{g})}$, HCl e NaBH_4 . Somente os complexos com a TDPME foram reativos frente ao $\text{CO}_{(\text{g})}$ formando compostos com ligação Ru-CO, que foi identificada através do deslocamento químico do fósforo *trans* a esta ligação. A adição de HCl em uma solução dos complexos leva a formação dos compostos binucleares $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TDPME})_2]^+$ e $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{ETP})_2]^+$. No caso dos complexos com acetato, foi possível observar, através da RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, a formação do complexo com cloreto ocupando o lugar do acetato. Assim como na reação com HCl, todos os complexos testados mostraram-se reativos frente ao NaBH_4 , com a formação do respectivo complexo hidreto. Todos os complexos sintetizados apresentaram atividade catalítica em reações de transferência de hidrogênio utilizando a

acetofenona como substrato, em isopropanol, com conversões de até 97 %, em 30 minutos de reação.

ABSTRACT

In this work, we have studied complexes of ruthenium (II) containing tridentate tripodal phosphines, (TRIPHOS) [1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane (TDPME) and bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine (ETP)] and *N*-donors ligands (1,2-diaminoethane, 2-aminomethylpyridine, 2,2'-bipyridine, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline). The complex [RuCl(OAc)(PPh₃)₃], which contains a bidentate acetate coordinated, was used as precursor. This precursor was reacted with TDPME or ETP and the complexes [RuCl(OAc)(TDPME)] and [RuCl(OAc)(ETP)] were obtained (to the best of our knowledge, the complex [RuCl(OAc)(ETP)] is unpublished). These precursors were used to synthesize the N-N ligands containing complexes (bipy, Mebipy, phen, ampy and en). The complexes [RuX(N-N)(TRIPHOS)]PF₆ synthesized in this work where were characterized by ³¹P{¹H} NMR, FTIR and cyclic voltammetry. The complexes [RuCl(bipy)(TDPME)]PF₆, [RuCl(bipy)(ETP)]PF₆ and [RuCl(phen)(ETP)]PF₆ were further characterized by X-ray diffraction studies and their structures were solved, and the complexes presented a distorted octahedral structure. The ³¹P{¹H} NMR data suggest that both TDPME and ETP are coordinated to the metal centers with the three phosphorus atoms, with a facial configuration. For the complexes [RuCl(bipy)(ETP)]PF₆, [RuCl(Mebipy)(ETP)]PF₆ and [RuCl(phen)(ETP)]PF₆, the solution ³¹P{¹H} NMR data indicates that the ETP ligand is coordinated with the central phosphorus *trans* to nitrogen atom of the ligand N-N, which is in agreement with the solved X-ray structures. For the complexes with ampy or en, the terminal phosphorus atoms are *trans* positioned to the N-N ligand. The FTIR spectra of the complex with TDPME and N-N (ampy or en) indicated the presence of monodentate coordinated acetate, and an interaction via hydrogen bond with the hydrogen atoms of the amine ligand is proposed. For these complexes was observed an irreversible electrochemical process in the cyclic voltammetry analysis with E_{Pa} close to 1.16 V, while for the complexes with bipy or phen a reversible process was observed with E_{1/2} close to 1.24 V. For the complexes with ETP triphosphine, the cyclic voltammograms revealed one reversible process with E_{1/2} values close to 1.10 V. We have tested the reactivity with some of the complexes synthesized towards CO_(g), HCl and NaBH₄. Only the complexes with TDPME ligand were affected by the presence of CO_(g) leading to the formation of complexes with Ru-CO bond, which were identified by chemical shift in the ³¹P{¹H} NMR spectra of the phosphorus atom *trans* positioned to the carbon monoxide. Addition of HCl to a solution of the complexes leads to the formation of the binuclear complexes [Ru₂(μ-Cl)₃(TDPME)₂]⁺ and [Ru₂(μ-Cl)₃(ETP)₂]⁺. For the complexes with acetate, was observed by ³¹P{¹H} NMR the formation of chloride complex via substitution of the acetate; all complexes were responsive to the presence of HCl. In

the same way the complexes reacted with NaBH_4 leading to the formation of the hydride analogues. All complexes synthesized were active pre-catalyst in transfer hydrogenation reactions using acetophenone as substrate, in 2-propanol with conversions up to 97 % in 30 minutes.

1. INTRODUÇÃO

1.1. ASPECTOS GERAIS SOBRE O RUTÊNIO

O valor comercial e as diversas geometrias e números de oxidação possíveis destacam o rutênio frente a outros metais, como o paládio e ródio por exemplo. Os estados de oxidação baixos (0, II e III) são os mais explorados, e suas geometrias nestes casos são a bipirâmide trigonal (0 e II) e a octaédrica (II e III).^[1] Comercialmente, é encontrado na forma de $RuCl_3 \cdot xH_2O$, particularmente muito solúvel em água, metanol e etanol, sendo o principal precursor para a síntese de vários complexos. O rutênio forma complexos com diversos grupos, por exemplo: carbonila, fosfinas terciárias, ciclopentadienilas, arenos, ligantes *N*-doadores, dienos, e carbenos.^[2]

Um dos campos no qual existe um grande interesse envolvendo o rutênio é a catálise homogênea. Ultimamente, a importância do rutênio na catálise pode ser comparada ao do paládio, especialmente na redução de compostos insaturados, com aplicação em indústrias de química fina (alimentícia, perfumaria e farmacêutica).^[2]

1.2. CATÁLISE HOMOGÊNEA (REDUÇÃO DE LIGAÇÕES POLARES)

A catálise é uma área de grande importância na química, principalmente pela sua contribuição à síntese orgânica, por ser uma alternativa econômica às reações estequiométricas. Neste contexto, os metais de transição tem papel fundamental, em função da diversidade de complexos, com propriedades diferenciadas pela simples alteração de ligantes.

A redução seletiva de ligações polares é de grande importância na indústria, principalmente na farmacêutica.^[3] Nas últimas quatro décadas, desde as primeiras publicações relatando catalisadores baseados em rutênio para reações de descarboxilação do ácido fórmico,^[4] foram desenvolvidos vários catalisadores homogêneos de rutênio, que são aplicados em diversas reações, fornecendo uma reatividade favorável e uma boa seletividade e em alguns casos, superando catalisadores de ródio e irídio, bem conhecidos na catálise homogênea.^[3; 5]

Dentro desta temática, cetonas são importantes e, dentre elas, a acetofenona é utilizada como uma espécie de substrato padrão, por ser a cetona aromática mais simples. Além disso, a redução de cetonas é menos favorável que a de olefinas. Com isso, um número reduzido de catalisadores metálicos são eficientes na redução da ligação C=O, de cetonas simples ao contrário de substratos que contenham a ligação C=C (Figura 1). Os metais que mais se destacam nesta redução são o rutênio e o ródio.^[6]

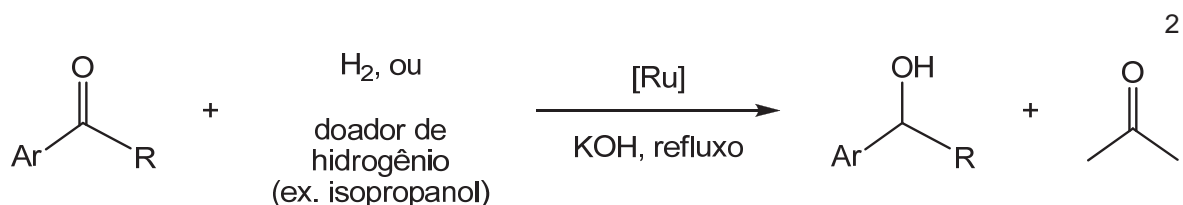


Figura 1: Esquema geral de uma reação de redução de cetonas catalisada por um complexo de rutênio

Outro fator importante, que impulsionou o estudo na área de redução de ligações polares, foi o trabalho desenvolvido por R. Noyori, Nobel de química de 2001, no desenvolvimento de catalisadores para reações de hidrogenação assimétrica.^[3]

Os processos homogêneos têm avançado consideravelmente, pois apresentam muitas vantagens em relação à catálise heterogênea, tais como: alta atividade, uso de condições de reação mais brandas, alta seletividade, estereoespecificidade e reprodutibilidade, modelagem dos ligantes para alteração de propriedades e estudos sobre mecanismos que ocorrem durante a catálise. Além disso, é possível promover a heterogenização de catalisadores homogêneos e, com isso, poder reciclar o catalisador (a grande limitação da catálise homogênea). A catálise heterogênea por sua vez, apresenta a grande vantagem na reutilização dos catalisadores, porém, a pouca seletividade do método muitas vezes não o torna útil, quando a seletividade é desejada.

Existem alguns aspectos que definem a eficiência de um catalisador. Para isso, usa-se o *número de turnover* – produtividade do catalisador - (TON) e *frequência de turnover* – atividade do catalisador - (TOF). Neste ponto, um bom catalisador deve apresentar um alto valor de TON (quantidade em mol do produto formado por mol de catalisador) e um alto TOF (frequência de rotação, TON/h), além de outras qualidades, como custo, condições reacionais, enantiosseletividade e não se degradar. Os valores são muito úteis para a definição e comparação das atividades dos complexos frente às reações catalíticas, e possibilitam uma análise de acordo com a escala industrial em que esses catalisadores podem ser utilizados.^[3]

Muitos catalisadores para hidrogenação não possuíam a seletividade para reduzir somente ligações polares C=Q (Q=O ou N) ou somente apolares (C=C). Em substratos que possuem ligações C=C, além das C=Q, a redução destas também poderia ocorrer (termodinamicamente, a redução de ligações polares é menos favorável que a redução de ligações apolares).^[5] O desenvolvimento de novos catalisadores com alta atividade e enantiosseletividade na redução de cetonas pró-quirais (ex. acetofenona) impulsionou o estudo de mecanismos catalíticos destes compostos.^[7]

Vários autores estudaram os mecanismos catalíticos de complexos de rutênio nos últimos anos, podendo-se destacar o trabalho de Morris^[7] no qual é discutida, de forma abrangente, a classificação dos mecanismos propostos na literatura para diversos

catalisadores, em especial, para a redução de ligações polares.

A formação do complexo metal-hidreto é descrita como ponto crucial nos mecanismos envolvidos, tanto para hidrogenação quanto para transferência de hidrogênio. A diferença entre a hidrogenação e a transferência de hidrogênio está na fonte de hidrogênio que é transferido ao substrato insaturado.^[6]

Na hidrogenação (H) a fonte de hidrogênio é a molécula de $H_{2(g)}$ e envolve a clivagem heterolítica da ligação H-H com a formação de uma base protonada ou a clivagem homolítica e a adição oxidativa. Na transferência de hidrogênio (TH) normalmente utiliza-se como fonte de hidrogênio o isopropanol por ter propriedades favoráveis, tais como: é estável, fácil de manusear, não é tóxico e dissolve muitos compostos orgânicos.^[8] Esses mecanismos de redução de ligações polares podem ocorrer por dois modos diferentes, por esfera interna ou esfera externa.^[7](Figura 2)

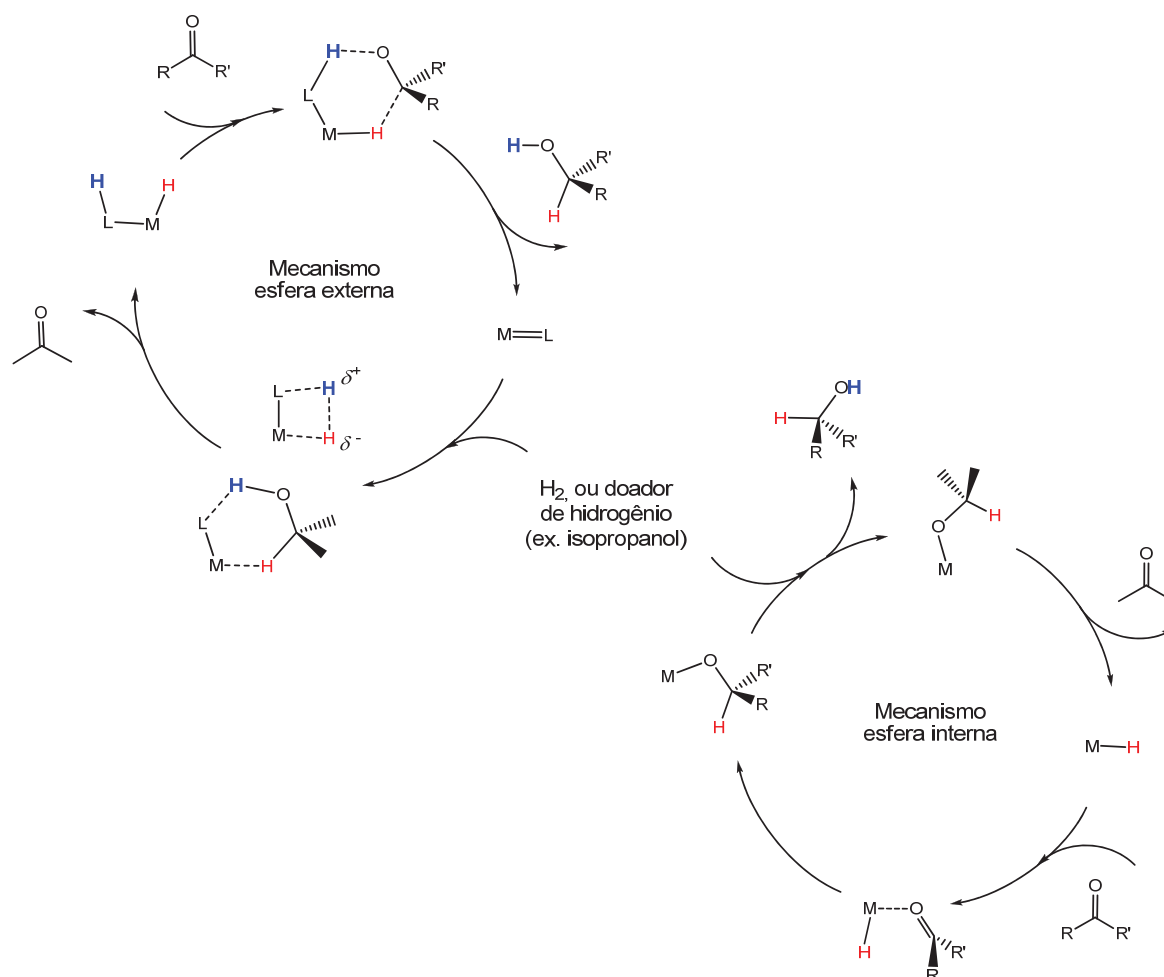


Figura 2: Esquema geral de redução de duplas polares por esfera externa e esfera interna

Na hidrogenação pelo mecanismo de esfera interna, a formação do hidreto clássico pode ocorrer de várias formas, os casos mais comuns são a clivagem heterolítica da ligação H-H, necessitando de uma base para favorecer a ativação da ligação H-H formando um complexo monohidreto, ou pela adição oxidativa, o qual não é

necessário uma base, originando um complexo com dois hidretos coordenados. Alguns estudos referentes à reatividade e estrutura destes complexos já foram descritas na literatura.^[9;10] Mathew e colaboradores^[11] reportaram que a presença de ligantes receptores π que possam retirar densidade eletrônica da molécula de dihidrogênio também pode favorecer a clivagem heterolítica da ligação H-H. Na transferência de hidrogênio, há a necessidade da utilização de uma base para desprotonar o álcool de sacrifício, normalmente o próprio solvente. O alcóxido formado se coordena ao metal, mecanismo de esfera interna, e transfere o hidreto, resultando na formação do complexo hidreto e da cetona.^[2] As reações catalíticas, que ocorrem pelo mecanismo de esfera interna, não apresentavam seletividade na redução de ligações polares ou apolares e isto levou ao estudo de novos sistemas que suprissem esta deficiência.

Noyori mostrou que ligantes contendo nitrogênio amínico como átomo doador, chamados ligantes auxiliares, desempenham papel importante na redução de ligações polares por possuírem um hidrogênio ácido e assim contribuir para a ativação adicional da ligação C=Q (Q = O ou N) do substrato ao se aproximar do hidreto metálico, efeito N-H.^[6;12]

Com este efeito, conhecido como mecanismo bifuncional metal-ligante (Figura 3), demonstrou-se que a utilização de diaminas 2,2'-substituídas em complexos contendo bifosfinas quirais e arenos, a atividade do catalisador aumenta significativamente com conversões quantitativas, não só em transferência de hidrogênio mas também em hidrogenação, alta enantiosseletividade e seletividade para ligações polares.^[2;8]

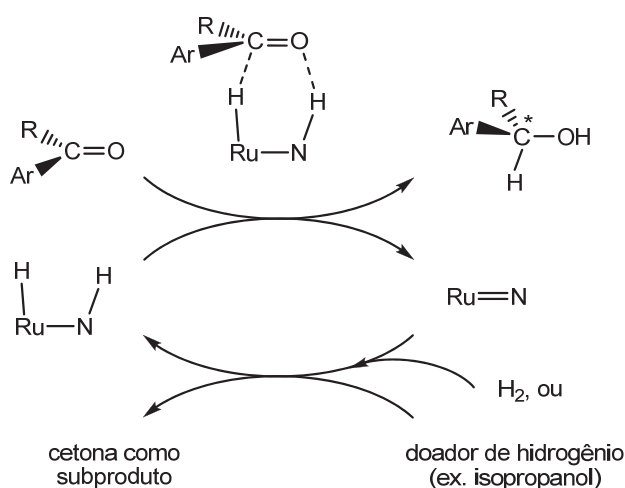


Figura 3: Idéia geral de catálise bifuncional por hidrogenação ou transferência de hidrogênio.

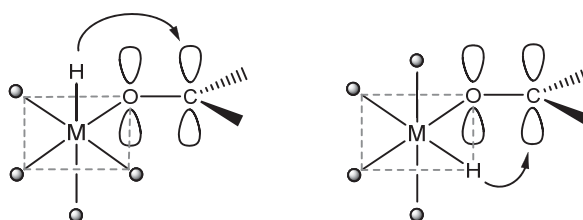
Em ligantes L que não possuem a unidade N-H, como iminas ou aminas terciárias, esse efeito não foi observado. A presença do N-H facilita a interação entre o metal-hidreto e o orbital π da carbonila, como mostrado na Figura 4.

A transferência de hidreto do metal para o carbono carbonílico do substrato é

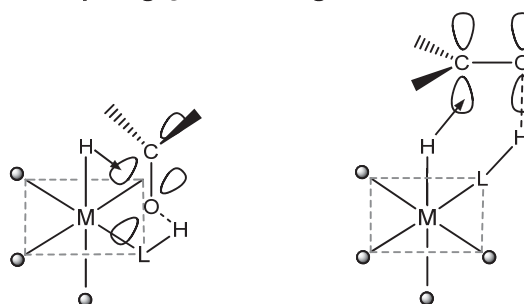
dificultada por fatores geométricos. A interação entre as ligações M-H e a face π da carbonila acontece somente com uma drástica mudança de geometria. A presença de um ligante prótico neutro favorece esta interação por induzir o melhor arranjo para haver a transferência de hidreto.^[6]

Em um de seus trabalhos, Noyori^[13] descreve a caracterização por difração de raio X, dos compostos formados durante uma reação de transferência de hidrogênio catalisada por um complexo [Ru(areno)(diamina)] (Figura 5).

a) Via dificultada



b) Via assistida por ligação de hidrogênio



esfera interna

esfera externa

Figura 4: Transferência de hidreto do centro metálico M para o carbono carbonílico. LH = ligante prótico neutro^[6]

O complexo [RuCl(η^6 -areno)((S,S)-TsDPEN)], onde ((S,S)-TsDPEN) = (1S,2S)-*N-p*-toluenosulfonil-1,2-difeniletilenodiamina, foi atribuído como sendo o pré-catalisador na transferência de hidrogênio. A troca H/D em CH₃OD demonstrou a acidez dos hidrogênios amínicos e no tratamento com KOH em diclorometano foi possível isolar o complexo intermediário. Neste trabalho, foi isolado também o complexo com ligação M-H, o catalisador, após tratamento do intermediário com isopropanol. Assim, demonstrou-se que a transferência de hidrogênio neste sistema, contendo NH₂, se processa pela formação do hidreto e transferência por esfera externa e não pela formação da ligação metal alcóxido.

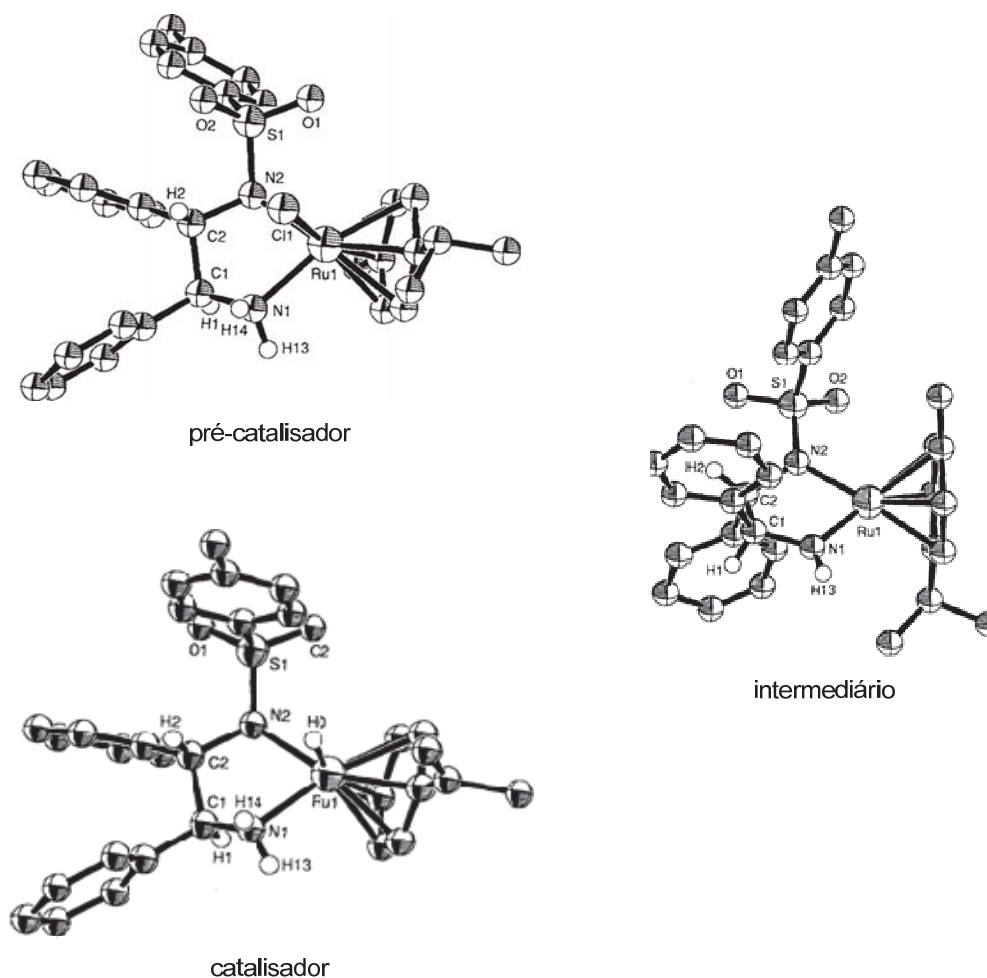


Figura 5: Pré-catalisador, catalisador e intermediário caracterizados por difração de raio X^[13]

1.3. LIGANTES AMÍNICOS E IMÍNICOS

A basicidade das aminas faz com que estes ligantes possuam como característica a forte doação σ para o metal, atuando de forma a aumentar a densidade eletrônica no metal através da ligação formada. Apesar de não possuírem orbitais π para a retrodoação com o metal, fortalecendo a ligação M-L, a ligação M-L pode ser estabilizada pela formação de quelatos com o metal, como no caso do ligante etilenodiamina.

A etilenodiamina e seus derivados são os mais utilizados na catálise de redução de ligações polares (Figura 6).

O efeito desses ligantes é tão grande que adicionando 1,2-diamina, 3 atm de H_2 e uma base, KOH, no complexo $[RuCl_2(PPh_3)_3]$, que tem baixa atividade na hidrogenação de cetonas simples, em isopropanol aumenta-se, e muito, a atividade catalítica.^[6] Em sistemas do tipo *trans*- $[RuCl_2(\text{difosfina})(\text{diamina})]$ menos de 4 mg de complexo são necessários para converter quantitativamente 1 kg de acetofenona à feniletanol,

aplicando-se 45 atm de H₂. Com número de *turnover* próximo de $2,5 \times 10^6$ e TOF, a 30 % de conversão, maior que $2,0 \times 10^5$ por hora, este sistema está entre os mais reativos já reportados.^[14]

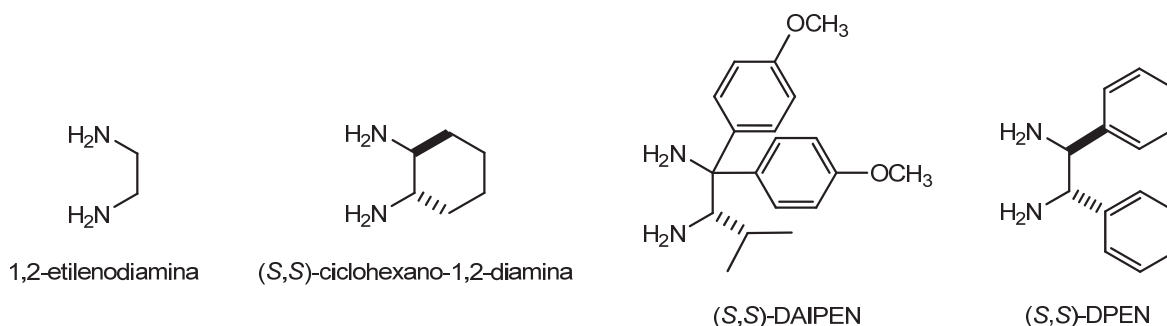


Figura 6: Exemplos de diaminas, derivadas da etilenodiamina, utilizadas em catálise

Pode-se utilizar, também, em reações de hidrogenação iminas como ligantes, tais como os derivados da piridina, a 2,2'-bipiridina (uma diimina), por exemplo. A presença do par de elétrons no heteroátomo do anel piridínico permite que estes ligantes sejam adequados para realizarem uma ligação σ . A basicidade destes ligantes, assim como nas aminas, favorece a estabilização com o centro metálico. Além disso, as iminas são adequadas à retrodoação por possuírem orbitais π^* vazios capazes de realizar a interação com o metal e estabilizando íons metálicos em estado de oxidação baixo.

Dentre as diiminas, a 2,2'-bipiridina é o ligante mais estudado. Diversas vantagens deste ligante são apresentadas frente a outros ligantes comuns, como fosfinas, ciclopentadienilas e alquilas: alta estabilidade em meio aquoso e frente ao oxigênio e simplicidade na síntese dos complexos.^[15] Nos últimos trinta anos,^[16] tem sido relatados complexos utilizando a bipiridina com praticamente todos os metais de transição, devido a sua estrutura, que permite apenas um modo de coordenação, o qual forma um anel quelato de 5 membros, muito estável até mesmo em metais que possuem uma labilidade alta.^[17]

A variação dos substituintes nos anéis piridínicos e de suas respectivas posições pode proporcionar alterações nas propriedades dos complexos. A investigação destas alterações, pode ser realizada adicionando substituintes retiradores ou doadores de elétrons no anel aromático, e o efeito nas propriedades pode ser analisado por RMN, voltametria cíclica e espectroscopia vibracional.^[18]

O uso de ligantes mistos, com grupos amínicos e imínicos, tem se mostrado de grande interesse dentro dos processos catalíticos de transferência de hidrogênio e hidrogenação. O aumento de velocidade na transferência de hidrogênio utilizando complexos do tipo $\text{RuCl}(\text{CO})[(2\text{-CH}_2\text{-6-MeC}_6\text{H}_3)\text{PPh}_2](\text{N-N})$ chega a ser 20 vezes maior para N-N = 2-aminometilpiridina (ampy) do que com N-N = 1,2-etilenodiamina.^[19]

Baratta *et al*^[20] descrevem a síntese e caracterização de vários complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{bifosfina})\text{ampy}]$ (Figura 7), o qual apresentam alta atividade na transferência de hidrogênio chegando a 99 % de conversão em 1 minuto de reação, com TOF de $4,0 \times 10^5/\text{h}$, estando entre os sistemas mais ativos na transferência de hidrogênio. Já o complexo $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)\text{ampy}]$, sintetizado por Morris^[21] apresentou boa atividade frente a hidrogenação de cetonas com 100 % de conversão em 1 h sem a utilização de base e com pressão de 3 atm de hidrogênio molecular (baixa pressão se comparada com a pressão normalmente utilizada, acima de 10 atm).

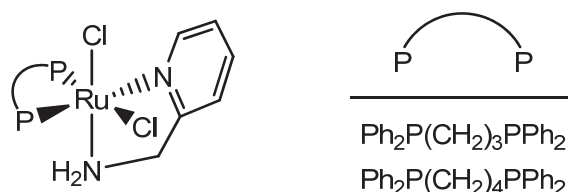


Figura 7: Complexos estudados por Baratta^[20] em reações de transferência de hidrogênio

1.4. LIGANTES FOSFÍNICOS TRIDENTADOS

Outro exemplo de ligantes que tem grande importância em processos catalíticos são os ligantes fosfínicos. Estes ligantes têm despertado grande interesse nas últimas décadas devido a capacidade de aumentarem a basicidade do metal e a forte influência *trans*, além de formarem complexos estáveis em uma variedade de estados de oxidação. Esta característica se deve à alta força de campo ligante das fosfinas, que podem formar ligações tanto σ quanto π com o centro metálico, estabilizando a ligação.^[22]

A importância das fosfinas polidentadas tem crescido consideravelmente, pois elas formam quelantes com diversos metais. Assim, suas propriedades podem ser alteradas para favorecer diferentes espécies. Esses ligantes fosfínicos tridentados permitem: um maior controle sobre o número de coordenação e a estrutura do produto, o aumento da basicidade (ou nucleofilicidade) do centro metálico, diminuição dos processos de troca inter e intramolecular^[23] e, através da RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, obter informações detalhadas sobre a estrutura e o modo de coordenação com o centro metálico.^[24] As fosfinas com substituintes aromáticos são, em geral, fáceis de serem sintetizadas e relativamente estáveis ao ar. Apesar das desvantagens de serem pouco solúveis em solventes usuais e os anéis aromáticos poderem induzir grandes interações estéricas, elas são muito empregadas na síntese de complexos.^[25] Dentre as fosfinas polidentadas coordenadas a Ru (II), as trifosfinas tripodais (Figura 8), ainda pouco estudadas, se destaca a 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano (TDPME, muitas vezes chamada de TRIPHOS).

A vantagem do uso das trifosfinas tripodais, pois ocupam três sítios

coordenativos, podendo ocupar uma face ou o meridiano ao redor do centro metálico, no caso a TDPME, é o menor número de isômeros dos complexos contendo este ligante, em comparação com as trifosfinas lineares, pois geralmente ela é tridentada, ocupando uma posição facial nos complexos metálicos. (Figura 9)^[26]

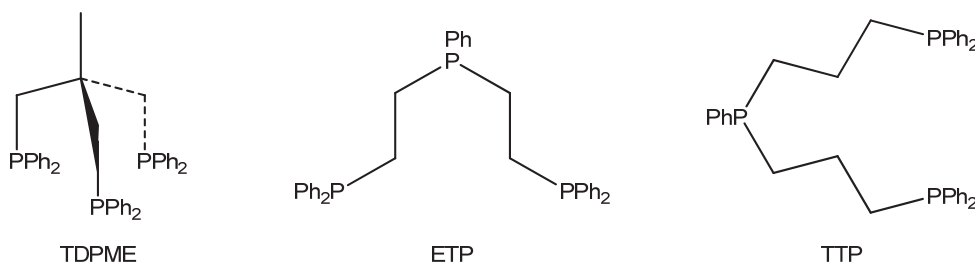


Figura 8: Exemplos de ligantes tripodais trifosfínicos

Apesar disso, existem poucos trabalhos relatando estes ligantes coordenados ao Ru (II), destacando-se os trabalhos de Rhodes,^[27] Bianchini,^[28;29] Albinati,^[30] e Morris.^[31] Entretanto, esses poucos trabalhos oferecem um grande conhecimento em torno da reatividade dos compostos contendo estes ligantes.

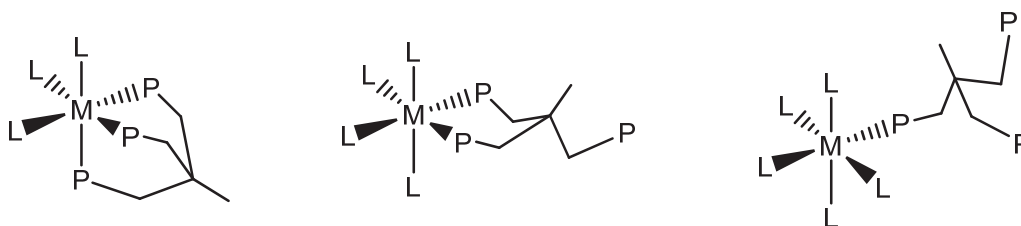


Figura 9: Modos de coordenação possíveis para o ligante TDPME

Compostos contendo estes ligantes apresentam uma reatividade bem parecida. A rota sintética utilizada para a formação de um complexo, com um dos ligantes trifosfínicos, pode ser utilizada para gerar um complexo análogo, com outra trifosfina. Isto pode ser observado no caso dos ligantes TDPME e ETP (Figura 10).^[27; 30]

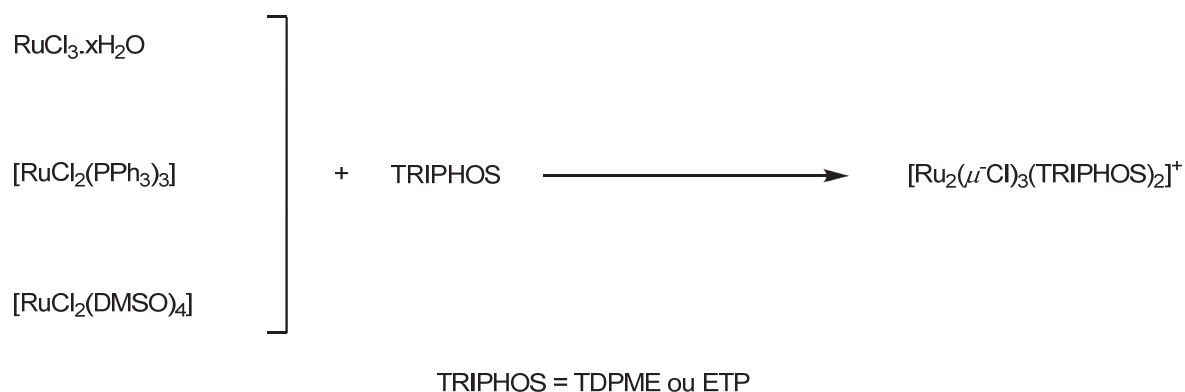


Figura 10: Semelhanças de reatividade para os ligantes trifosfínicos

O fato do ligante trifosfínico bis(difenilfosfinopropil)fenilfosfina (TTP) não formar o mesmo produto nas reações da Figura 10, deve-se ao impedimento estérico. O volume que a TTP ocupa na esfera de coordenação é maior que o volume ocupado pelos seus análogos, formando, neste caso, o composto mononuclear pentacoordenado $[\text{RuCl}_2(\text{TTP})]$.^[30]

Quando os complexos binucleares, com a TDPME e a ETP, e o mononuclear, com a TTP, são postos para reagir com AgCF_3SO_3 , em quantidade estequiométrica à quantidade de cloreto, produtos de fórmula geral $[\text{Ru}(\text{sol})_3(\text{TRIPHOS})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (sol = DMSO ou MeCN; TRIPHOS = TDPME, ETP ou TTP) são gerados. Além disso, o tratamento desses produtos com $\text{HCl}_{(\text{conc})}$ rende os respectivos complexos originais.^[27; 30]

As semelhanças estruturais entre essas trifosfinas se restringem ao número de sítios de coordenação que podem ser ocupados. Na TDPME, o modo facial é o preferencial, pois no modo meridional haveria uma grande tensão na ligação P-M-P. Já nos ligantes lineares ETP e TTP, a presença do fósforo central minimiza essa tensão, o que possibilita a coordenação no modo meridional. Apesar de existir a possibilidade desse modo de coordenação, o modo facial pode ser o mais estável se houver a possibilidade de todos os átomos de fósforo estarem *trans* a um ligante com fraca influência *trans*.^[32] Há pelo menos dois casos em queligantes tridentados lineares estão coordenados de modo meridional. Jia et al.^[32] relatam a síntese do complexo *mer*- $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{CyTTP})]$, onde $\text{CyTTP} = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2)_2$, mas este isomeriza para a forma *fac*, mais estável. Guimerans et al.^[33] descrevem a síntese e caracterização por difração de raio X do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{ETP})_2]$, no qual um dos ligantes fosfínicos está coordenado de modo meridional e o outro apenas pelo átomo de fósforo central, Figura 11.

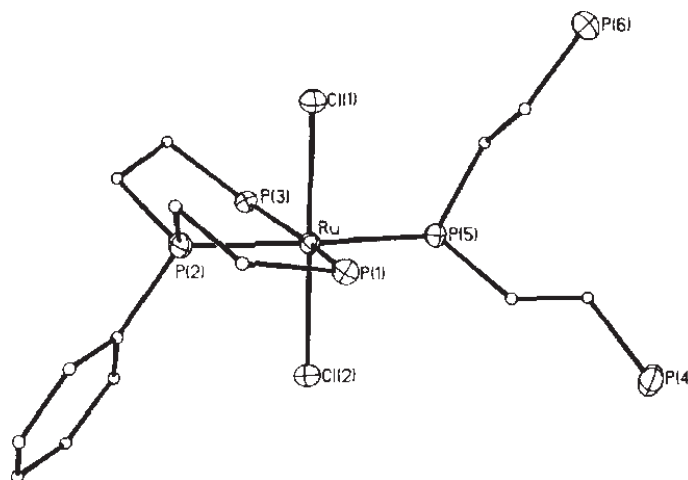


Figura 11: Estrutura cristalográfica do complexo $\text{RuCl}_2(\text{ETP})_2$, os grupos fenílicos foram omitidos

O ligante TDPME tem a vantagem, em relação as outras trifosfinas comentadas,

de formar um menor número de isômeros. O fato de coordenar-se ao rutênio pelos três átomos de fósforo, ocupando assim três sítios na esfera de coordenação, faz com que ela possa ser comparada aos arenos, utilizados em complexos com alta atividade catalítica.^[13]

Essa vantagem pode ser visualizada nos trabalhos de Dutta^[34] e Dyson^[35] com os compostos $[\text{RuCl}_2(\text{CO})\text{TDPME}]$ e $[\text{RuCl}(\text{OAc})\text{TDPME}]$, respectivamente. Estes compostos apresentam apenas uma possibilidade estrutural, com a TDPME coordenada de modo facial. Se o ligante fosfínico fosse a ETP ou a TTP, ao menos duas estruturas seriam possíveis.^[23]

2. OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar complexos de rutênio (II) contendo ligantes trifosfínicos e ligantes *N*-doadores.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Sintetizar uma série de complexos de rutênio (II) com ligantes trifosfínicos e ligantes *N*-doadores (aminas, diiminas) de fórmula geral $[\text{Ru}(\text{X})(\text{N-N})(\text{P-P-P})]\text{PF}_6$, onde $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou OAc^- , $\text{N-N} = \text{bipy}$, Mebipy , phen , ampy ou en e $\text{P-P-P} = \text{TDPME}$ ou ETP , diferenciando os ligantes, ou substituintes presentes nos ligantes, a fim de modificar as propriedades de cada complexo.

Caracterizar os complexos sintetizados através de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, voltametria cíclica e, quando possível, difratometria de raio X de mono cristal.

Estudar a reatividade dos complexos sintetizados com $\text{CO}_{(\text{g})}$, $\text{HCl}_{(\text{dil.})}$ e NaBH_4 e identificar os possíveis produtos, tais como: complexos contendo CO ou H^- coordenado ao rutênio.

Testar atividade catalítica dos compostos sintetizados na redução da acetofenona à feniletanol em diferentes proporções de complexo:acetofenona:KOH.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES QUÍMICOS

Para as sínteses, foi utilizado o sal de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Johnson Matthey), e os outros reagentes provenientes da Aldrich. O ligante TDPME foi sintetizado conforme procedimento da literatura.^[36; 37] Os solventes foram previamente tratados como descritos na literatura.^[38] A formação do monóxido de carbono foi resultante da desidratação do ácido fórmico catalisada por ácido sulfúrico concentrado. Todas as reações, exceto as com $\text{CO}_{(g)}$, foram realizadas sob atmosfera de argônio (White Martins) tratado por uma coluna de sílica, óxido de manganês e cloreto de cálcio.

3.2. INSTRUMENTAÇÃO

3.2.1. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais foram obtidos na região do infravermelho entre 400 e 4000 cm^{-1} em pastilha de brometo de potássio (KBr). Os espectros foram adquiridos com resolução de 2 cm^{-1} e acumulação de 64 espectros em um espectrofotômetro Excalibur BIO-RAD 3500GX (UFPR).

3.2.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN foram obtidos a T.A. em um espectrômetro BRUKER Model DRX 200 MHz; 4,7 Tesla NMR, com sonda de detecção direta, pertencente ao Departamento de Química da UFPR. Os deslocamentos químicos dos espectros de ^1H foram determinados em relação ao tetrametilsilano (TMS), realizados em solventes deuterados. As análises de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ não foram necessariamente realizadas em solventes deuterados, nestes casos, foram utilizados capilares de 50 mm de comprimento e 1 mm de diâmetro contendo D_2O , inseridos nos tubos, e os deslocamentos químicos referentes ao H_3PO_4 85% (Parâmetros de aquisição: 2048 transientes, janela espectral de 800 ppm e fid de 32k).

3.2.3. Voltametria Cíclica

Os voltamogramas cíclicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato

Ivium Technologies, modelo CompactStat. O eletrólito usado para a manutenção da força iônica do meio foi o perclorato de tetrabutilamônio (PTBA), concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Os eletrodos utilizados para a realização das medidas foram: platina (eletrodo de trabalho e contra-eletrodo) e prata/nitrato de prata (Ag/AgNO_3), $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, como eletrodo de referência.

3.2.4. Difractometria de Raio X de Monocristal

Os monocristais foram obtidos por difusão em bicamada $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-hexano}$. Para as medidas de difração de raios X, utilizou-se um difratômetro Bruker APEX II CCD, radiação da linha $\text{K}\alpha$ do Mo ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). As estruturas foram resolvidas no Laboratório de Materiais Inorgânicos da Universidade Federal de Santa Maria, pelo Prof. Dr. Davi Fernando Back.

3.3. SÍNTESE DOS PRECURSORES

Para a síntese dos complexos, utilizou-se a técnica de Schlenk sob atmosfera de argônio. A lavagem dos sólidos foi feita ao ar. Todos os solventes utilizados foram previamente deaerados.

3.3.1. $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ^[39]

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (512 mg, 1,96 mmol) em 50 mL de MeOH, foram refluxados por 30 minutos. Após resfriar a $0-4 \text{ }^\circ\text{C}$, adicionou-se PPh_3 (3,40 g, 13,0 mmol). A reação foi mantida em refluxo por 4 horas. O sólido marrom escuro, formado durante a reação, foi filtrado a quente, lavado com MeOH e n-hexano quentes e seco sob vácuo. Rendimento: 1,78 g (95%).

3.3.2. $c,c,t\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ^[40-42]

Em um balão com 10 mL de DCM, a T.A. , inseriu-se uma cânula com fluxo de $\text{CO}_{(g)}$, pressão de 1 atm, por 10 minutos. Adicionou-se, então, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,999 g, 1,042 mmol) e deixou-se sob um fluxo de monóxido de carbono por 5 horas. Observou-se que a solução inicial de cor castanho escuro tornou-se amarelada, e a adição de 50 mL de MeOH deaerado causou a precipitação do complexo. O sólido branco foi filtrado e lavado com MeOH, éter etílico e seco sob vácuo. Rendimento: 0,718 g (91,6%). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

(CH₂Cl₂, 81 MHz): δ / ppm = 17,0. IV / cm⁻¹: $\nu_{(\text{CO})}$ = 2064, 2000.

3.3.3. [RuCl(OAc)(PPh₃)₃]^[43]

Em um almofariz os sólidos [RuCl₂(PPh₃)₃] (1,89 g, 1,97 mmol) e NaOAc.3H₂O (269 mg, 1,97 mmol) foram moídos juntos e transferidos para um tubo de Schlenk. O tubo foi conectado a uma bomba de vácuo e o sistema foi mantido sob pressão reduzida por 30 minutos. Sob fluxo de argônio, 15 mL de *t*-butanol foram adicionados e deixou-se refluxando, sob rápida agitação, por 1 hora. O sólido formado, de cor salmão, foi filtrado ao ar e lavado com éter etílico (6 mL), água (2 x 6 mL), MeOH (2 x 6 mL) e éter etílico (2 x 6 mL), respectivamente, e seco sob vácuo. Rendimento: 1,56 g (80%).

3.3.4. [RuCl(OAc)(TDPME)]^[35]

Uma solução contendo TDPME (654 mg, 1,05 mmol), [RuCl(OAc)(PPh₃)₃] (1,00 g, 1,02 mmol) em 40 mL de tolueno foi deixada em refluxo por 30 minutos. Formou-se um sólido de cor amarela. Após esfriar a T. A., a solução foi filtrada e o sólido lavado com tolueno (3 x 15 mL), éter etílico (3 x 15 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 783 mg (93%). RMN ³¹P{¹H} (CH₂Cl₂, 81 MHz): δ / ppm = 40,8 e 37,3 (sinais alargados). IV / cm⁻¹: $\nu_{\text{s(COC)}} = 1458$, $\nu_{\text{a(COC)}} = 1532$, $\Delta(\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}) = 74$.

3.3.5. [RuCl(OAc)(ETP)]

Uma solução contendo ETP (556 mg, 1,04 mmol) e [RuCl(OAc)(PPh₃)₃] (1,00 g, 1,02 μ mol) em 33 mL de tolueno foi deixada em refluxo por 2,5 horas. Formou-se um sólido de cor amarela. Após esfriar a T. A., a solução foi filtrada e o sólido lavado com tolueno (3 x 15 mL), éter etílico (3 x 15 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 479 mg (64%). RMN ³¹P{¹H} (CH₂Cl₂, 81 MHz): δ / ppm = 100,01 (t, ²J_{PP} = 20,96 Hz, 1P, -PPh), 74,17 (d, ²J_{PP} = 20,96 Hz, 2P, -PPh₂). IV / cm⁻¹: $\nu_{\text{s(COC)}} = 1460$, $\nu_{\text{a(COC)}} = 1531$, $\Delta(\nu_{\text{a}} - \nu_{\text{s}}) = 71$.

3.4. SÍNTESE DOS COMPLEXOS

3.4.1. $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{TDPME})]^{[41]}$

Uma solução de TDPME (31 mg, 50 μmol) e *c,c,t*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (34 mg, 45 μmol) em 5 mL de tolueno foi deixada em refluxo por 6 horas. Observou-se a formação de um sólido de cor amarela. Após esfriar a T. A., a solução foi filtrada e o sólido lavado com n-hexano e seco sob vácuo. Rendimento: 23 mg (62%). RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 , 81 MHz): δ / ppm = 28,06(d, $^2J_{\text{PP}} = 40,62$ Hz, 2P), -7,77 (t, $^2J_{\text{PP}} = 40,62$ Hz, 1P). IV / cm^{-1} : $\nu_{(\text{CO})} = 2006$.

3.4.2. $[\text{RuCl}(\text{N-N})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, N-N = bipy, phen

3.4.2.1. $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$

Uma suspensão de $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{TDPME})]$ (97 mg, 118 μmol) e bipy (59 mg, 379 μmol) em 5 mL de *t*-butanol foi deixada em refluxo por 30 horas. Após este período, a suspensão foi resfriada a T. A., adicionado NH_4PF_6 (95 mg, 583 μmol) e refluxada por 1 hora. A suspensão foi filtrada ainda quente, e o sólido lavado com água (4 x 5 mL), MeOH (3 mL), éter etílico (2 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 100 mg (80%), sólido amarelo. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 , 81 MHz): δ / ppm = 28,62 (t, $^2J_{\text{PP}} = 36,87$ Hz, 1P), 21,00 (d, $^2J_{\text{PP}} = 36,87$ Hz, 2P), -144,5 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz, 1P, PF_6^-). IV / cm^{-1} : $\nu_{(\text{C=N})} = 1604$; $\nu_{(\text{P-C})} = 1485, 1097, 1001, 521$, $\nu_{(\text{P-F})} = 841, 557$.

3.4.2.2. $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$

Uma suspensão de $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{TDPME})]$ (106 mg, 129 μmol) e phen (37 mg, 206 μmol) em 5 mL de *t*-butanol foi deixada em refluxo por 30 horas. Após este período, a suspensão foi resfriada a T. A., adicionado NH_4PF_6 (105 mg, 647 μmol) e refluxada por 1 hora. A suspensão foi filtrada ainda quente, e o sólido lavado com água (8 x 5 mL), MeOH (3 mL), éter etílico (2 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 127 mg (90%), sólido amarelo. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 , 81 MHz): δ / ppm = 27,00 (t, $^2J_{\text{PP}} = 37,22$ Hz, 1P), 22,74 (d, $^2J_{\text{PP}} = 37,22$ Hz, 2P), -144,5 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz, 1P, PF_6^-). IV / cm^{-1} : $\nu_{(\text{C=N})} = 1516$; $\nu_{(\text{P-C})} = 1485, 1434, 1001, 521$, $\nu_{(\text{P-F})} = 840, 557$.

3.4.3. [Ru(OAc)(N-N)(TDPME)]PF₆, N-N = ampy, en

3.4.3.1. [Ru(OAc)(ampy)(TDPME)]PF₆

Uma suspensão de [RuCl(OAc)(TDPME)] (53 mg, 64 μmol), ampy (14 μL, 135 μmol) e NaOAc.3H₂O (18 mg, 132 μmol) em 5 mL de *t*-butanol foi deixada em refluxo por 3 horas. Após este período, a suspensão foi resfriada a T. A., adicionado KPF₆ (60 mg, 321 μmol) e refluxada por 1 hora. A suspensão foi filtrada ainda quente, e o sólido lavado com água (4 x 5 mL), MeOH (1 mL), éter etílico (2 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 63 mg (94%), sólido amarelo/laranja claro. RMN de ³¹P{¹H} (CH₂Cl₂, 81 MHz): δ/ ppm = 36,7 (t, ²J_{PP} = 36,40 Hz, 1P), 26,6 (dd, ²J_{PP} = 43,9 Hz, ²J_{PP} = 35,80 Hz, 1P), 18,6 (dd, ²J_{PP} = 43,9 Hz, ²J_{PP} = 36,9 Hz, 1P), -144,5 (hept, ¹J_{PF} = 710 Hz, 1P, PF₆⁻). IV / cm⁻¹ ν_(NH) = 3336, 3169; ν_{s(COC)} = 1399, ν_{a(COC)} = 1545, Δ(ν_a - ν_s) = 146; ν_(C=N) = 1611; δ̃_(NH₂) = 1573; ν_(P-C) = 1481, 1434, 1001, ν_(P-F) = 841, 557.

3.4.3.2. [Ru(OAc)(en)(TDPME)]PF₆

Uma suspensão de [RuCl(OAc)(TDPME)] (100 mg, 122 μmol), en (14 μL, 208 μmol) e NaOAc.3H₂O (28 mg, 205 μmol) em 5 mL de *t*-butanol foi deixada em refluxo por 3 horas. Após este período, a suspensão foi resfriada a T. A., adicionado KPF₆ (112 mg, 608 μmol) e refluxada por 1 hora. A suspensão foi filtrada ainda quente, e o sólido lavado com água (8 x 5 mL), MeOH (3 mL), éter etílico (2 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 103 mg (85%). RMN de ³¹P{¹H} (CH₂Cl₂, 81 MHz): δ/ ppm = 45,0 (t, ²J_{PP} = 37,0 Hz, 1P), 22,7 (d, ²J_{PP} = 37,0 Hz, 2P), -144,5 (hept, ¹J_{PF} = 710 Hz, 1P, PF₆⁻). IV / cm⁻¹: ν_(NH) = 3357, 3339, 3279; ν_{s(COC)} = 1389, ν_{a(COC)} = 1557, Δ(ν_a - ν_s) = 168; δ̃_(NCC) = 1609; ν_(P-C) = 1486, 1432, 1001, ν_(P-F) = 841, 557.

3.4.4. [RuCl(N-N)(ETP)]PF₆, N-N = bipy, Mebipy, phen, ampy, en

3.4.4.1. [RuCl(bipy)(ETP)]PF₆

Uma suspensão de [RuCl(OAc)(ETP)] (37 mg, 51 μmol) e bipy (33 mg, 203 μmol) em 3 mL de *t*-butanol foi deixada em refluxo por 12 horas. Após este período, a suspensão foi resfriada a T. A., adicionado NH₄PF₆ (111 mg, 681 μmol) e refluxada por 1 hora. A suspensão foi filtrada ainda quente, e o sólido lavado com água (4 x 5 mL),

MeOH (2 mL), éter etílico (5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 42 mg (83%), sólido amarelo. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 , 81 MHz): δ / ppm = 89,12 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 5,14$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 13,95$ Hz, 1 P, -PPh), 60,56 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 5,14$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 25,48$ Hz, 1 P, -PPh₂), 59,33 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 13,95$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 25,48$ Hz, 1 P, -PPh₂), -144,5 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz, 1P, PF_6^-). IV / cm^{-1} : $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1516$; $\nu_{(\text{P}-\text{C})} = 1485, 1434, 1001, 521, \nu_{(\text{P}-\text{F})} = 840, 557$.

3.4.4.2. $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$

Uma suspensão de $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$ (25 mg, 35 μmol) e phen (7 mg, 37 μmol) em 3 mL de *t*-butanol foi deixada em refluxo por 12 horas. Após este período, a solução foi resfriada a T. A., adicionado NH_4PF_6 (111 mg, 681 μmol) e refluxada por 1 hora. Observou-se a formação de sólido amarelo. A suspensão foi filtrada ainda quente, e o sólido lavado com água (4 x 5 mL), MeOH (1 mL), éter etílico (5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 42 mg (83%), sólido amarelo. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 , 81 MHz): δ / ppm = 89,78 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 6,17$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 13,79$ Hz, 1 P, -PPh), 61,33 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 6,17$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 25,58$ Hz, 1 P, -PPh₂), 59,64 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 13,79$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 25,58$ Hz, 1 P, -PPh₂), -144,5 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz, 1P, PF_6^-). IV / cm^{-1} : $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1516$; $\nu_{(\text{P}-\text{C})} = 1485, 1434, 1001, 521, \nu_{(\text{P}-\text{F})} = 840, 557$.

3.4.4.3. $[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$

Uma suspensão de $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$ (55 mg, 76 μmol) e Mebipy (25 mg, 136 μmol) em 3 mL de *t*-butanol foi deixada em refluxo por 12 horas. Após este período, a suspensão foi resfriada a T. A., adicionado NH_4PF_6 (62 mg, 380 μmol) e refluxada por 1 hora. A suspensão foi filtrada ainda quente, e o sólido lavado com água (4 x 5 mL), MeOH (2 mL), éter etílico (2 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 65 mg (85%). RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 , 81 MHz): δ / ppm = 88,66 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 5,32$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 14,17$ Hz, 1 P, -PPh), 59,96 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 5,32$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 25,44$ Hz, 1 P, -PPh₂), 58,76 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 14,17$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 25,44$ Hz, 1 P, -PPh₂), -144,5 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz, 1P, PF_6^-). IV / cm^{-1} : $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1516$; $\nu_{(\text{P}-\text{C})} = 1485, 1434, 1001, 521, \nu_{(\text{P}-\text{F})} = 840, 557$.

3.4.4.4. $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$

Uma suspensão de $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$ (33 mg, 45 μmol), ampy (9,4 μL , 90 μmol) em 3 mL de *t*-butanol foi deixada em refluxo por 6 horas. Após este período, a solução foi resfriada a T. A., adicionado KPF_6 (36 mg, 193 μmol) e refluxada por 1 hora. A suspensão

foi filtrada ainda quente, e o sólido lavado com água (4 x 5 mL), MeOH (2 mL), éter etílico (2 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 42 mg (83%), sólido amarelo. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 , 81 MHz): $\delta/\text{ppm} = 101,38$ (t, $^2J_{\text{PP}} = 15,47$ Hz, 1 P, -PPh), 63,59 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 15,70$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 29,95$ Hz, 1 P, -PPh₂), 57,39 (dd, $^2J_{\text{PP}} = 15,16$ Hz, $^2J_{\text{PP}} = 29,95$ Hz, 1 P, -PPh₂), -144,5 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz, 1P, PF_6^-).IV / cm^{-1} : $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1516$; $\nu_{(\text{P}-\text{C})} = 1485$, 1434, 1001, 521, $\nu_{(\text{P}-\text{F})} = 840$, 557.

3.4.4.5. $[\text{RuCl}(\text{en})(\text{ETP})]\text{PF}_6$

Uma suspensão de $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$ (100 mg, 137 μmol) e en (18 μL , 274 μmol) em 5 mL de *t*-butanol foi deixada em refluxo por 3 horas. Após este período, a solução foi resfriada a T. A., adicionado KPF_6 (127 mg, 690 μmol) e refluxada por 1 hora. A suspensão foi filtrada, ainda quente, e o sólido lavado com água (4 x 5 mL), MeOH (5 mL), éter etílico (2 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento: 109 mg (91%), sólido amarelo pálido/branco. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CH_2Cl_2 , 81 MHz): $\delta/\text{ppm} = 99,73$ (t, $^2J_{\text{PP}} = 16,58$ Hz, 1 P, -PPh), 59,75 (d, $^2J_{\text{PP}} = 16,58$ Hz, 2 P, -PPh₂), -144,5 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz, 1P, PF_6^-).IV / cm^{-1} : $\nu_{(\text{C}=\text{N})} = 1516$; $\nu_{(\text{P}-\text{C})} = 1485$, 1434, 1001, 521, $\nu_{(\text{P}-\text{F})} = 840$, 557.

3.5. REATIVIDADE DOS COMPLEXOS COM $\text{CO}_{(\text{g})}$, HCl E NaBH_4

3.5.1. Reatividade com HCl

Todos os complexos contendo N-N foram testados frente a reação com HCl, como descrito abaixo.

Em um balão de Schlenk contendo 20 μmol de complexo em 2 mL de diclorometano, sob fluxo de argônio e agitação, foram adicionados 0,6 mL de solução metanólica de $\text{HCl}_{(\text{aq. } 37\%)} 0,067 \text{ mol.L}^{-1}$. Esta solução foi deixada sob agitação por 20 minutos. Após este período, uma alíquota foi retirada e analisada por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

3.5.2. Reatividade com $\text{CO}_{(\text{g})}$

Os complexos $[\text{RuCl}(\text{N-N})(\text{TRIPHOS})]$ (N-N = bipy, ampy ou en e TRIPHOS = TDPME ou ETP) e $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{N-N})(\text{TDPME})]$ (N-N = ampy ou en) foram testados frente a reação com $\text{CO}_{(\text{g})}$ seguindo o procedimento que é descrito:

Em um balão de duas bocas, aproximadamente 30 μmol de complexo e

150 μmol de NH_4PF_6 foram dissolvidos em 10 mL de solução diclorometano/metanol (1:3). Através de uma cânula deixou-se passando um fluxo de $\text{CO}_{(g)}$ através da solução por 3 horas. Ao final, 10 mL de éter etílico foram adicionados para precipitar o produto. Os sólidos foram filtrados e lavados com 2 mL de éter etílico e secos a vácuo.

3.5.3. Reatividade com NaBH_4

Os mesmos complexos testados com $\text{CO}_{(g)}$ foram testados com NaBH_4 de acordo com o procedimento a seguir:

- Em um balão de Schlenk contendo 1 mL de solução etanólica de complexo (20 μmol), em refluxo, foi adicionado rapidamente 1 mL de solução etanólica de NaBH_4 (100 μmol), em refluxo. Após 10 minutos, resfriou-se a suspensão resultante a T.A. e o sólido foi filtrado e lavado com 1 mL de etanol e seco a vácuo.

3.6. ATIVIDADE CATALÍTICA EM TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Todos os complexos contendo ligantes N-N e seus respectivos precursores foram testados frente a reações de transferência de hidrogênio utilizando a acetofenona como substrato. As proporções complexo:base:substrato testadas foram de 1:20:500, 1:20:1000 e 1:20:2000.

As reações foram feitas em isopropanol, em banho de óleo a 100°C , sob atm de argônio. Utilizou-se uma solução isopropanol/KOH $0,591 \text{ mol.L}^{-1}$.

As reações na proporção 1:20:500 foram realizadas seguindo o procedimento a seguir:

- Em um tubo de ensaio com rosca (10 cm de comprimento x 1cm de diâmetro) pesou-se 2,5 μmol de complexo e deixou-se sob vácuo por 10 minutos, a 100°C . Após preencher o tubo com argônio adicionou-se, rapidamente, uma solução de: 0,767 mL de isopropanol, 0,085 mL de solução de isopropanol/KOH e 0,148 mL de acetofenona, totalizando 1 mL. Após 30 minutos 0,8 mL de solução metanólica de HCl $0,067 \text{ mol.L}^{-1}$ foi adicionado para parar a reação. A solução resultante foi passada em coluna de sílica flash, 4 cm de sílica em uma pipeta de Pasteur, e analisada por cromatografia gasosa.

Para as outras proporções, 1:20:1000 e 1:20:2000 utilizou-se os volumes de acetofenona e solução de KOH equivalentes as proporções, resultando sempre em 1 mL de volume final.

3.7. FLUXOGRAMAS DAS SÍNTESES

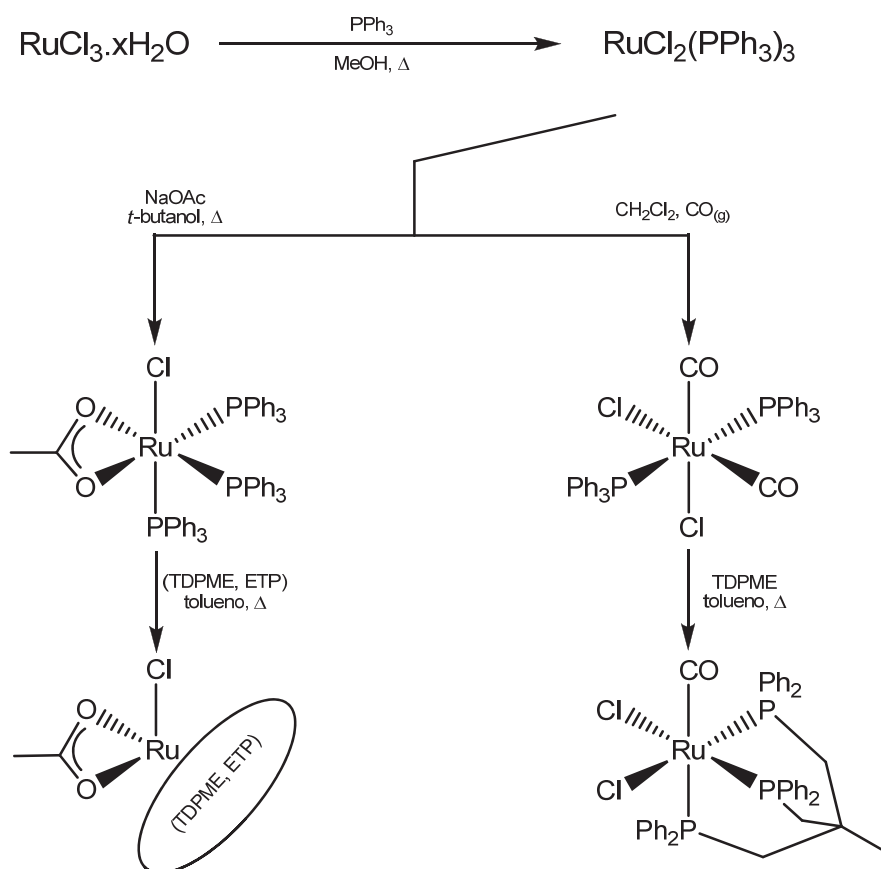


Figura 12: Esquema da síntese dos complexos precursores

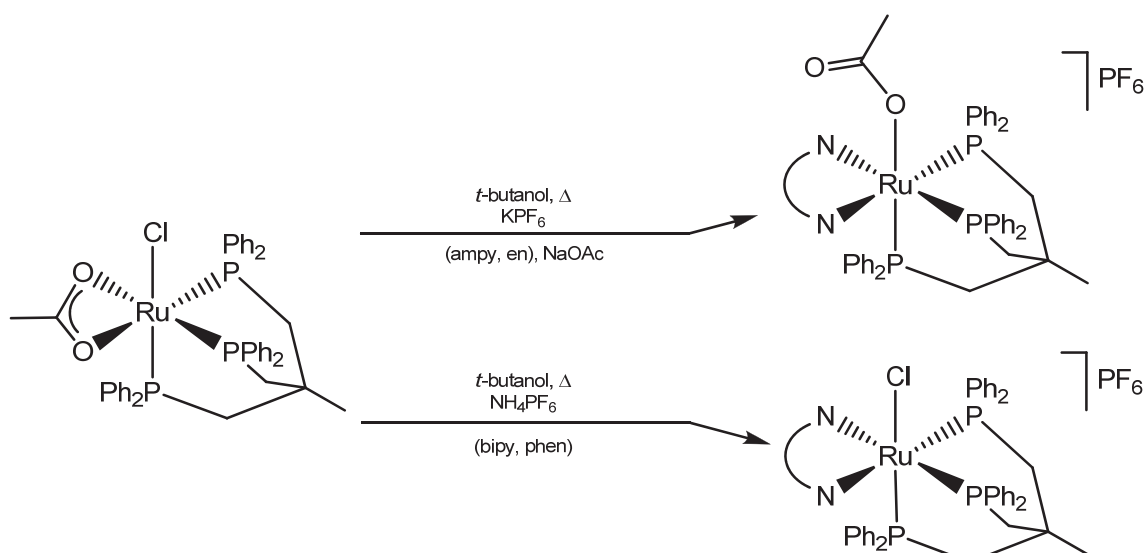


Figura 13: Esquema da preparação dos complexos contendo o ligante TDPME

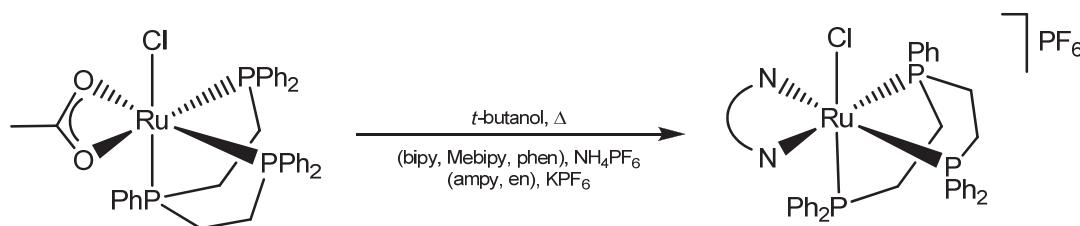


Figura 14: Esquema da preparação dos complexos contendo o ligante ETP

Observações experimentais

Inicialmente, tentou-se sintetizar o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{TDPME})]$ a partir do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dmf})(\text{PPh}_3)_2]$, não obtendo resultado. Descobriu-se, mais tarde, que Collman *et al.*^[41] descrevera a síntese do composto com TDPME partindo do complexo dicarbonil na década de 1970. Em 2010, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{TDPME})]$ foi caracterizado por difração de raio-X de mono cristal, IV e RMN de ^1H e $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.^[34] Estes autores citam um dado de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, simpleto em 16,05 ppm, em discordância com os dados da difração de raios X por eles relatados. O esperado seriam dois sinais com deslocamentos químicos distintos, pois um átomo de fósforo (*trans* CO) está em um ambiente químico muito diferente dos demais (*trans* Cl). Os dados para este complexo sintetizado agora por nós, duplete com $\delta = 28,06$ ppm ($^2J_{\text{PP}} = 40,62$ Hz, referente aos P *trans* aos cloretos) e um tripleto com $\delta = -7,77$ ppm, ($^2J_{\text{PP}} = 40,62$ Hz, referente ao P *trans* CO), estão de acordo com os dados cristalográficos onde a distância Ru-P(*trans* CO) é 0,075 Å maior que Ru-P(*trans* Cl)].

Outra dificuldade que surgiu foi a síntese do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, como composto de partida, utilizou-se o complexo binuclear $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TDPME})_2]\text{Cl}$,^[27] mas essa rota sintética não se mostrou reprodutível e apresentou baixo rendimento. Utilizando-se o complexo $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{TDPME})]$ observou-se, porém, a formação de mais de um produto, um simpleto com $\delta = 36,00$ ppm, atribuído ao binuclear $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TDPME})_2]^+$, um tripleto com $\delta = 28,62$ ppm ($^2J_{\text{PP}} = 36,87$ Hz), e um duplete com $\delta = 21,00$ ppm ($^2J_{\text{PP}} = 36,87$ Hz) atribuídos ao complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$. Aumentou-se a quantidade de ligante NN adicionada à reação (3 equivalentes em relação ao complexo de partida) não obtendo sucesso. Mudou-se, então, o solvente para *t*-butanol (pe. 118 °C), sendo que inicialmente foi utilizado o 1,2-dicloroetano (pe. 84 °C) como solvente, mantendo-se a estequiometria anterior.

Com o complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, o problema foi na adição de NH_4PF_6 , havendo a formação do composto binuclear. Utilizou-se então, KPF_6 reação na qual não se observou a formação do composto binuclear. A presença de hidrogênios ionizáveis no meio, devido ao sal de amônio, poderia estar forçando a protonação do grupo amínico e do acetato e, assim, favorecendo a formação do composto binuclear.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. c,c,t - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ ^[40-42]

O complexo dicarbonilo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ pode ser obtido em várias formas isoméricas, como exemplificado na Figura 15. Como pode ser observado, há cinco isômeros possíveis para este complexo.

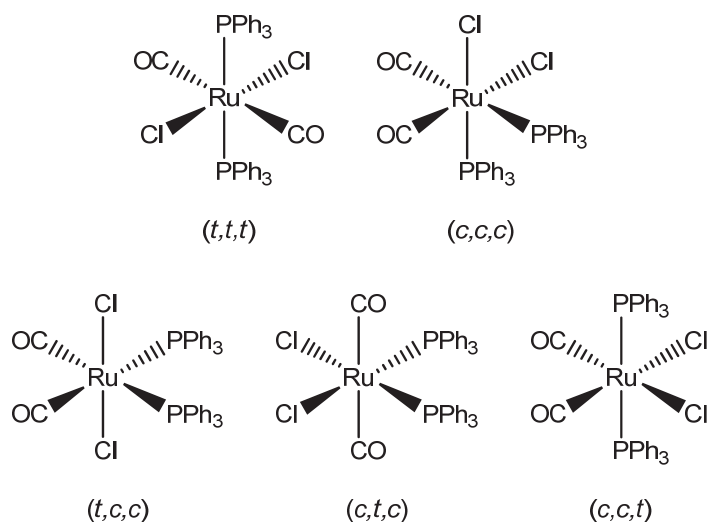


Figura 15: Isômeros do composto $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ e suas designações

O espectro vibracional na região do infravermelho do sólido isolado da síntese deste composto é ilustrado na Figura 16.

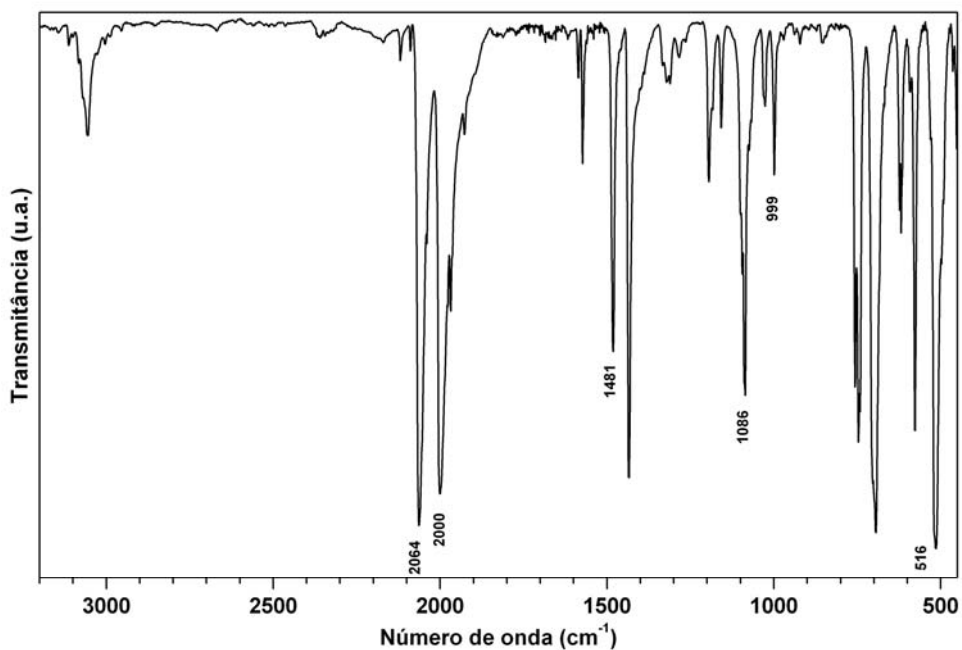


Figura 16: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo c,c,t - $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em pastilha de KBr

O monóxido de carbono apresenta banda característica de absorção na região do infravermelho, compreendendo a região de 2000 cm^{-1} .^[44] As energias de estiramento $\nu_{\text{antisim}(\text{CO})}$ e $\nu_{\text{sim}(\text{CO})}$, para este isômero, aparecem em 2064 e 2000 cm^{-1} , respectivamente, indicando que um CO está *cis* ao outro. As bandas entre 2064 e 2000 cm^{-1} e entre 2000 e 1900 cm^{-1} são referentes provavelmente aos outros isômeros, conforme a Figura 15.^[42]

As bandas em 1481 , 1086 , 999 e 516 cm^{-1} são referentes aos estiramentos P-C, dos ligantes fosfínicos. Estes valores estão de acordo com os encontrados na literatura.^[45]

Estes dados são reforçados pela RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 17), para este complexo, apresentou um simpleto em $\delta = 17,01$ ppm, referente as fosfinas em ambiente químico equivalente,^[46;47] e outros dois sinais distintos, simpletos em 27 e 30 ppm, referentes a PPh_3O ^[48] e outros isômeros com átomos de fósforo equivalentes.

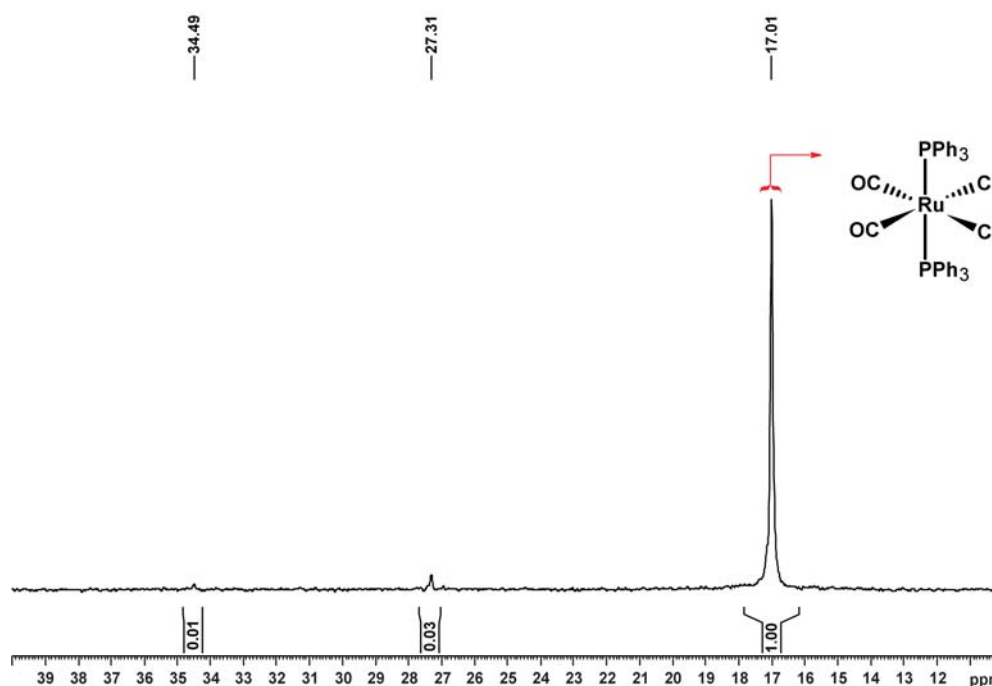


Figura 17: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz

4.2. $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{TDPME})]$ ^[41]

O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, Figura 18, mostra dois conjuntos de sinais, na proporção 2:1, indicando que os átomos de fósforo do ligante TDPME estão coordenados ao metal. Um duplete, $\delta = 28,06$ ppm, e um tripleto, $\delta = -7,77$ ppm, com constante de acoplamento $^2J_{\text{PP}} = 40,62\text{ Hz}$,. referentes aos dois fósforos *trans* aos cloretos acoplando com o fósforo *trans* CO e do acoplamento do fósforo *trans* CO com os fósforos *trans* a

cloreto, respectivamente. O valor de deslocamento químico do fósforo *trans* CO, $\delta = -7,77$ ppm (próximo ao do ligante livre $\delta = -27,3$ ppm), reflete a maior distância de ligação Ru-P(*trans*-CO) [2,3951(7) Å] em relação a distância média Ru-P(*trans*-Cl) (2,3203 Å).

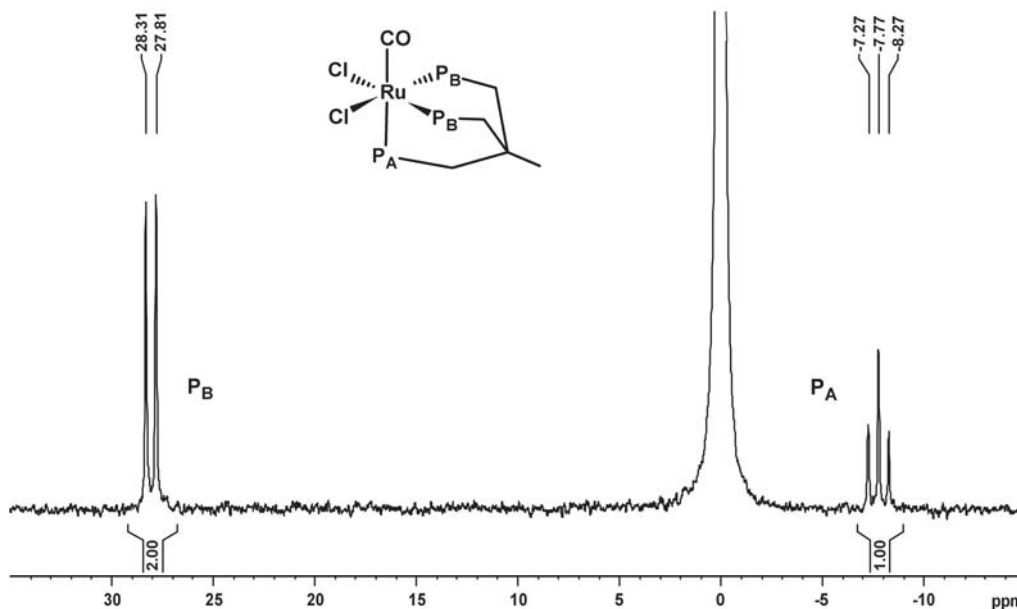


Figura 18: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{TDPME})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz

O espectro vibracional na região do infravermelho deste composto apresentou uma banda em 2006 cm^{-1} , referente ao $\nu_{(\text{CO})}$ da carbonila, Figura 19, de acordo com valores já descritos.^[41]

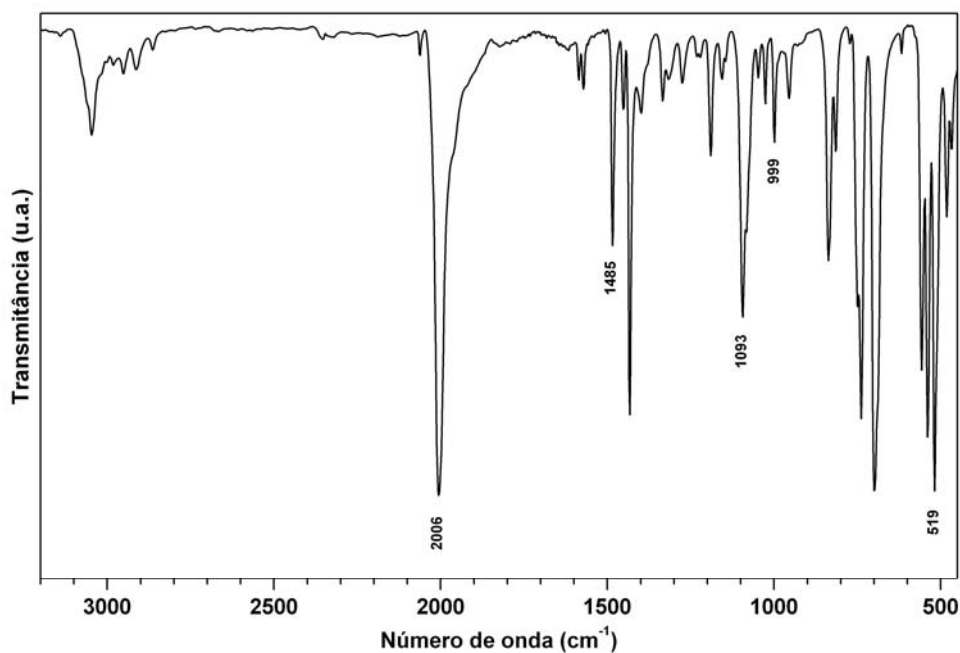


Figura 19: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{TDPME})]$ em pastilha de KBr

Este valor de energia, para $\nu_{(\text{CO})}$ de CO *trans* a fosfina, segue os valores encontrados para complexos com CO *trans* a grupos π receptores fortes.^[49] As bandas exibidas pelo ligante trifosfínico (região de 1400, 1200-1000 e 500 cm^{-1}) estão em concordância com os valores encontrados na literatura para este ligante.^[37]

4.3. COMPLEXOS COM A 1,1,1-TRIS(DIFENILFOSFINOMETIL)ETANO (TDPME)

Existem poucos estudos de compostos de rutênio contendo o ligante TDPME na literatura. As rotas sintéticas dependem do produto desejado. Alguns trabalhos descrevem a síntese de compostos com este ligante utilizando o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$,^[27] pela facilidade de troca dos ligantes remanescentes. Outros, com a intenção de obter compostos com CO coordenado, partem do $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$.^[34]

Para a síntese do precursor dos complexos contendo ligantes N-N, a rota sintética escolhida foi a estudada por Dyson.^[35] Neste método, utiliza-se o complexo $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_3]$ no qual os ligantes PPh_3 são trocados pela TDPME. Esta escolha acabou sendo muito interessante, como será visto adiante.

4.3.1. $[\text{Ru}(\text{X})(\text{N-N})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, N-N = bipy, phen, ampy ou en e X = Cl⁻ ou OAc⁻

Os complexos desta série foram divididos em duas partes. A primeira contendo a 2,2'-bipiridina (bipy) e a 1,10-fenantrolina (phen), sem utilização de acetato de sódio como reagente e a segunda contendo a 2-aminometilpiridina (ampy) e a 1,2-etilenodiamina (en), com a utilização de acetato de sódio como reagente. Esta divisão se deve ao fato que não foi possível isolar o produto desejado, complexos contendo acetato⁻ coordenado ao centro metálico, no caso da bipy e phen e, complexos contendo cloreto coordenado ao centro metálico, no caso da ampy e en.

4.3.1.1. $[\text{RuCl}(\text{N-N})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, N-N = bipy ou phen

Os espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para estes compostos, $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, (Figura 20) e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ (Figura 21) foram similares tanto na quantidade de sinais quanto nos deslocamentos químicos.

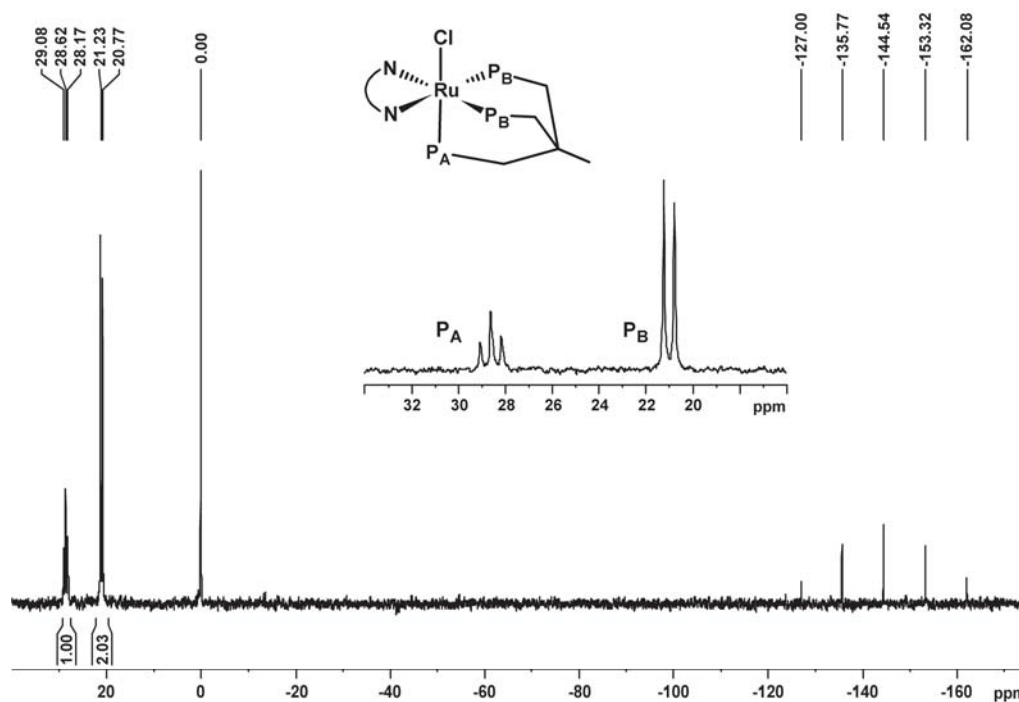


Figura 20: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ - 81 MHz

Para o complexo contendo o ligante bipy, Figura 20, o tripleto mais desprotegido ($\delta = 28,62$ ppm) foi atribuído ao P *trans* Cl, o qual acopla com os outros dois P com constante de acoplamento de 36,87 Hz. Aos átomos de fósforo *trans* ao ligante N-N, foi atribuído o duplete em $\delta = 21,00$ ppm. Para o complexo com o ligante phen, Figura 21, o tripleto em $\delta = 27,00$ ppm (1 P) e um duplete em $\delta = 22,74$ ppm (2 P) e uma constante de acoplamento de 37,22 Hz. Os valores encontrados para as constantes de acoplamento, estão de acordo com os fósforos em posição *cis* e com a estrutura do complexo com o ligante TDPME coordenado ao metal de modo facial.^[26; 50] O tripleto mais desblindado que o duplete, nos dois compostos, mostra a maior influência *trans* do nitrogênio imínico frente ao cloreto. O sinal mais blindado em $\delta = -144,5$ ppm (hepteto) e $^1J_{\text{PF}} = 710$ Hz é referente ao contra-íon PF_6^- .^[51]

Conforme o esperado para o ligante TDPME, um tripleto e um duplete, na proporção 1:2. Isto, se deve ao fato de o ligante trifosfínico ligar-se ao rutênio de modo facial e os ligantes N-N possuírem dois átomos de nitrogênio piridínicos quimicamente equivalentes.

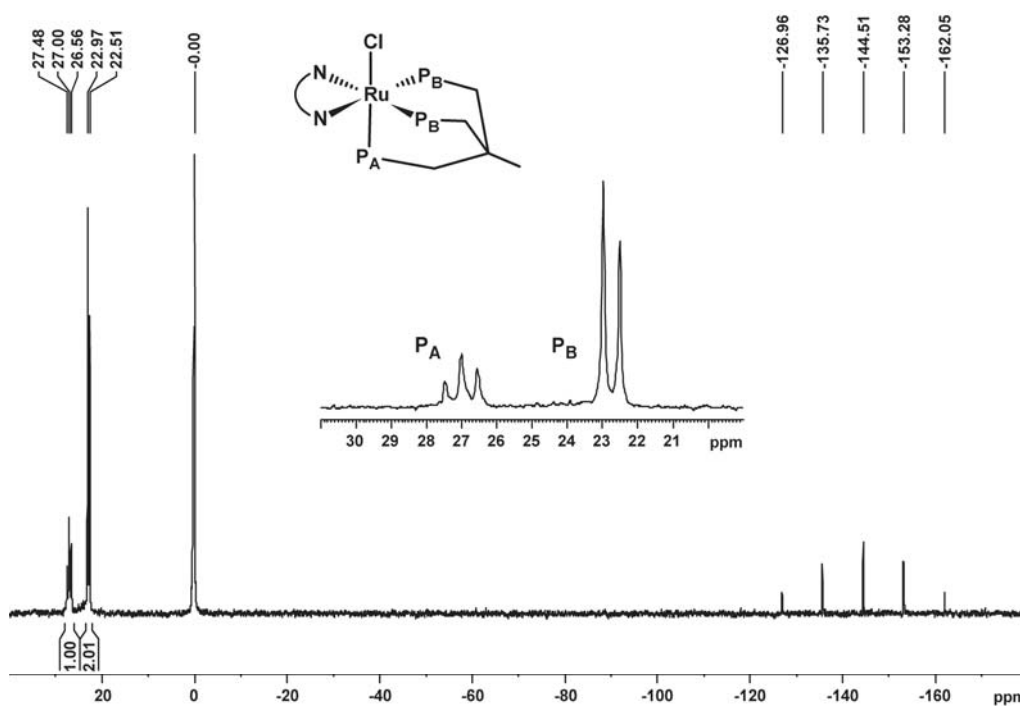


Figura 21: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz

Os espectros vibracionais na região do infravermelho para estes compostos, $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, são similares, Figuras 22 e 23.

Para estes compostos, a diferença mais pronunciada se dá na região de 1600 cm^{-1} , referentes aos $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ dos ligantes N-N.^[52]

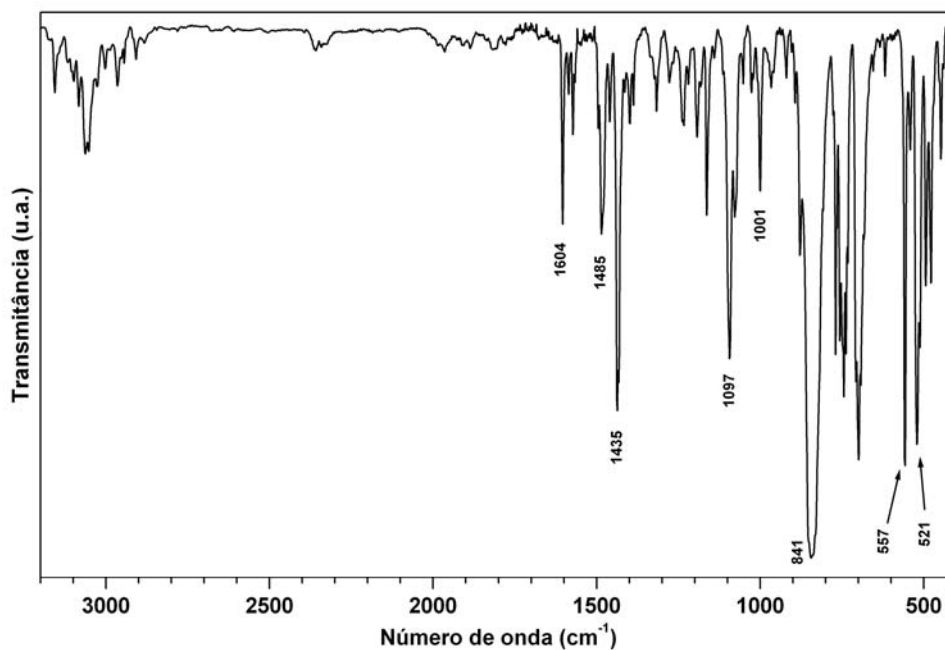


Figura 22: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr

As bandas em 1604 cm^{-1} , $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, e 1516 cm^{-1} , $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, foram atribuídas aos $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ dos ligantes N-N. As

bandas de estiramento carbono-hidrogênio ($\nu_{(C-H)}$) dos ligantes imínicos aparecem sobrepostas, na região de 3000 cm^{-1} , com as do ligante fosfínico. As bandas de intensidade média na região de 1500 a 1000 cm^{-1} foram atribuídas aos modos $\nu_{(P-C)}$ do ligante trifosfínico

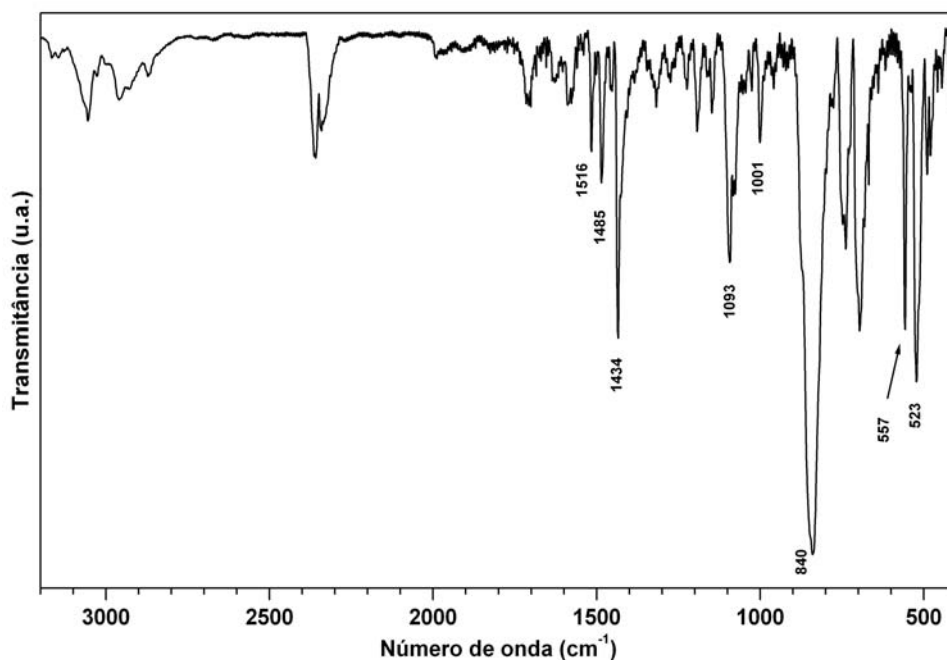


Figura 23: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr

As bandas de forte intensidade na região de 840 e 560 cm^{-1} foram atribuídas como sendo dos $\nu_{(P-F)}$ do contra íon PF_6^- .^[51] A Tabela 1 traz as energias das transições vibracionais mais relevantes e suas respectivas atribuições.

Tabela 1: Atribuição das bandas significativas dos espectros vibracionais dos complexos $[\text{RuCl}(\text{N-N})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, N-N = bipy ou phen

Energias / cm^{-1}		Atribuição
bipy	phen	
1604 (m)	1516 (m)	$\nu_{(C=N)}$ ^[53; 54]
1485 (m), 1435 (F), 1097 (m) e 1001 (m)	1485 (m), 1434 (F), 1093 (m) e 1001 (m)	$\nu_{(P-C)}$ ^[55]
841 (F), 557 (F)	840 (F), 557 (F)	$\nu_{(P-F)}$ ^[51]

* Intensidades: Forte (F), média (m), fraca (f)

Tanto a RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ quanto a espectroscopia vibracional na região do infravermelho são condizentes com o ligante trifosfínico coordenado ao centro metálico pelos três átomos de fósforo, modo facial, e condizentes também com a coordenação dos ligantes N-N de forma bidentada.

Outro dado importante foi a difração de raios X de mono cristal. Monocristais do

complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})\text{TDPME}]\text{PF}_6$ foram obtidos, a partir da difusão de n-hexano em diclorometano a temperatura ambiente. Sua estrutura foi determinada e é apresentada na Figura 24.

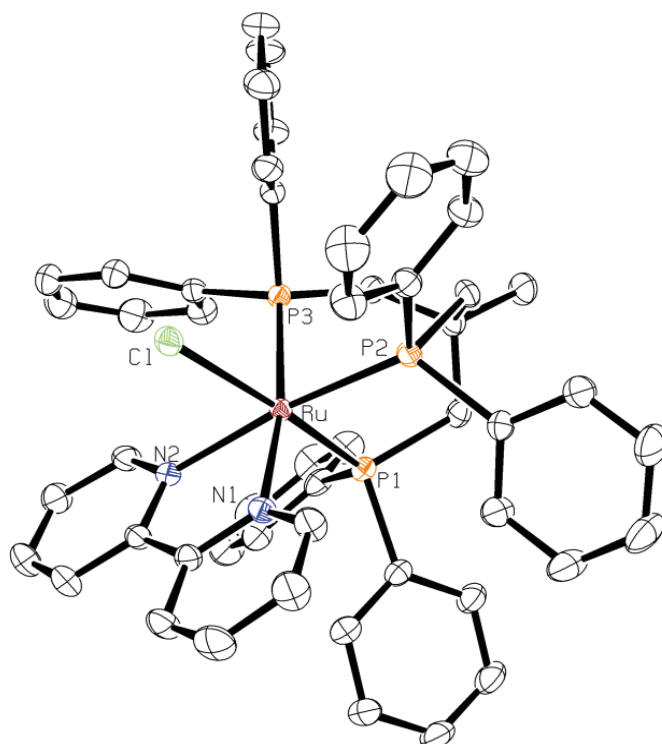


Figura 24: Representação ORTEP do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$. Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio e o contra íon PF_6^- foram omitidos, para melhor visualização

Na Tabela 2 são apresentados os dados cristalográficos e de refinamento para o complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, o qual pertence ao grupo espacial $P2_1/n$ do sistema monoclínico.

Tabela 2: Dados cristalográficos e de refinamento para o complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$

Fórmula molecular		$\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{P}_4\text{Ru}$
Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)		1062,31
Cor		Amarelo
Sistema cristalino		Monoclínico
Grupo espacial		$P2_1/n$
Dimensões da cela	a (Å)	11,6222(3)
	b (Å)	18,6457(5)
	c (Å)	22,2446(7)
	β (°)	101,286(1)
Volume da cela (Å ³)		4727,3(2)
Cela unitária Z		4
Dimensões do cristal (mm ³)		0,37 x 0,295 x 0,192

Continua

Continuação

Densidade calculada (g.cm ⁻³)	1,493
Temperatura (K)	293
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)	0,586
F (000)	0,2168
MoK α (Å)	0,71073
Limites de θ (°)	2,376 a 27,102
Razão h, k, l	-12 \leq h \leq 14, -23 \leq k \leq 23, -28 \leq l \leq 28
Fator R	0,0540
wR2	0,1620
S	0,914

As principais distâncias e ângulos de ligação são apresentadas nas Tabela 3 e Tabela 4, respectivamente.

Neste complexo, assim como em seu precursor [RuCl(OAc)(TDPME)],^[35] observou-se uma geometria octaédrica distorcida. Com o átomo de cloro em posição *cis* ao ligante N-N, com um ângulo de 171,49 ° com o átomo de fósforo *trans* a ele, próximo ao valor encontrado no precursor (171,05°).

Tabela 3: Principais distâncias de ligação para o complexo [RuCl(bipy)(TDPME)]PF₆

Ligação	Distância (Å)
N1 – Ru	2,163(2)
N2 – Ru	2,184(2)
P1 – Ru	2,3022(7)
P2 – Ru	2,3322(8)
P3 – Ru	2,3272(7)
Cl – Ru	2,4595(7)

Assim como os ângulos P-Ru-P, sendo 87,50 °; 88,19 ° e 85,55 ° para o complexo com a bipy e 89,12 °, 88,36° e 86,27° para o seu precursor (para os ângulos correspondentes entre um composto e outro). Entretanto, as distâncias de ligação do complexo com a bipy diferem das distâncias de ligação do seu precursor (com acetato, OAc). A distância Ru-Cl [2,4595(7) Å, bipy; 2,448(2) Å, OAc] e a distância média Ru-P (2,32 Å, bipy: 2,28 Å, OAc) são ligeiramente maiores para o complexo com a bipy. O ângulo de quelação dos ligantes não fosfínicos (75,51(8)° na bipyridina e 59,7(2)° no acetato), assim como a diferença de tamanho e carga entre esses ligantes (bipy e OAc), acaba por influenciar a distância de ligação Ru-P *trans* a eles. A diferença eletrônica deve ser considerada tendo em vista que a bipyridina possui orbitais π^* vazios e de simetria adequada para a retrodoação,^[34] enfraquecendo, assim, as ligações Ru-P *trans* a ela.

Tabela 4: Principais ângulos de ligação para o complexo [RuCl(bipy)(TDPME)]PF₆

Ligação	Ângulo (°)
N1 – Ru – N2	75,51(8)
N1 – Ru – P1	102,25(6)
N1 – Ru – P2	97,12(6)
N1 – Ru – P3	169,30(6)
N1 – Ru – Cl	81,14(6)
N2 – Ru – P1	91,54(6)
N2 – Ru – P2	172,20(6)
N2 – Ru – P3	102,17(6)
N2 – Ru – Cl	81,69(6)
P1 – Ru – P2	87,50(3)
P1 – Ru – P3	88,19(3)
P1 – Ru – Cl	171,49(3)
P2 – Ru – P3	85,55(3)
P2 – Ru – Cl	99,90(2)
P3 – Ru – Cl	88,20(2)

As análises de voltametria cíclica para os compostos [RuCl(bipy)(TDPME)]PF₆ e [RuCl(phen)(TDPME)]PF₆ indicam que no complexo com a bipy o centro metálico tem uma densidade eletrônica maior que no complexo com a phen. As análises foram feitas em DCM, com velocidade de varredura de 100 mV.s⁻¹ e nestas condições apenas um processo é observado, atribuído como sendo do par redox (Ru^{III}/Ru^{II}).

Tabela 5 traz os dados da voltametria cíclica para os dois complexos, com bipy e phen. O complexo com a bipy apresenta um E_{Pa} de 1,370 V para o processo Ru^{II} → Ru^{III}. O processo inverso, Ru^{III} → Ru^{II}, apresenta um E_{Pc} em 1,090 V. Para o complexo com a phen ocorrem em 1,360 e 1,150 V para os processos de oxidação e redução, respectivamente.

Tabela 5: Dados de voltametria* cíclica dos complexos [RuCl(N-N)(TDPME)]PF₆, N-N = bipy ou phen. Potenciais dados em Volts.

Complexo	E _{Pa}	E _{Pc}	E _{1/2}
[RuCl(bipy)(TDPME)]PF ₆	1,370	1,090	1,230
[RuCl(phen)(TDPME)]PF ₆	1,360	1,150	1,255

* DCM/PTBA, 0,1 mol.L⁻¹, a 100 mV.s⁻¹. Eletrodo de referência Ag/AgNO₃, 0,01 mol.L⁻¹.

Em comparação com os valores de pK_a dos ligantes bipy e phen, 4,40 e 4,84 respectivamente,^[56] o esperado seria o complexo com ligante bipy apresentar um valor de ΔE maior que o do complexo com o ligante phen. Este aumento de E_{1/2}, da bipy para a phen, pode indicar que a fenantrolina, apesar de ser mais básica que a bipyridina, é mais rígida melhorando assim a sobreposição orbital, principalmente os orbitais π, deslocando a densidade eletrônica do centro metálico para o ligante, dificultando a oxidação do

complexo.

A Figura 25 traz o voltamograma cíclico para o complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$.

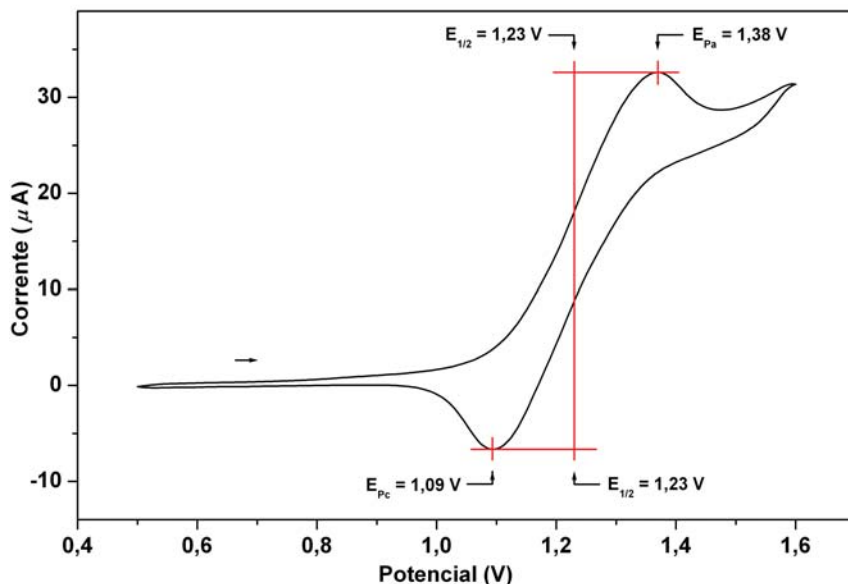


Figura 25: Voltamograma cíclico para o complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em solução DCM/PTBA, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Eletrodo de referência Ag/AgNO_3 , $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.3.1.2. $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{N-N})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, N-N = ampy ou en

Para os complexos contendo os ligantes 2-aminometilpiridina (ampy) e 1,2-etilenodiamina (en), a maior diferença no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ deveu-se ao complexo contendo a ampy. Diferentemente do ligante etilenodiamina, o qual possui dois átomos de nitrogênio amínicos quimicamente equivalentes, o ligante ampy possui dois tipos de nitrogênios como doadores diferentes, um nitrogênio imínico (sp^2) e um amínico (sp^3), diferente também dos demais ligantes N-N, que possuem dois átomos de nitrogênio equivalentes (sp^2 - imínicos).

A Figura 26, traz o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$. Neste espectro aparecem três sinais, um aparente tripleto e dois duplos dupletos. Isso mostra que houve a coordenação da 2-aminometilpiridina ao centro metálico, pois desta forma os fósforos *trans* a este ligante se tornam não equivalentes química e magneticamente.

O aparente tripleto em $\delta = 36,7 \text{ ppm}$ (Figura 26) se deve a pequena diferença nas constantes de acoplamento, 35,8 e 36,9 Hz, desse fósforo com os outros dois fósforos. Este sinal pode ser atribuído ao fósforo *trans* ao acetato, o qual acopla com os outros fósforos *trans* N-N'. O sinal central, em $\delta = 26,65 \text{ ppm}$ pode ser atribuído ao fósforo (P_B) *trans* nitrogênio amínico. Este por sua vez acopla com o fósforo (P_C) em

$\delta = 18,65$ ppm por uma constante de 43,9 Hz.

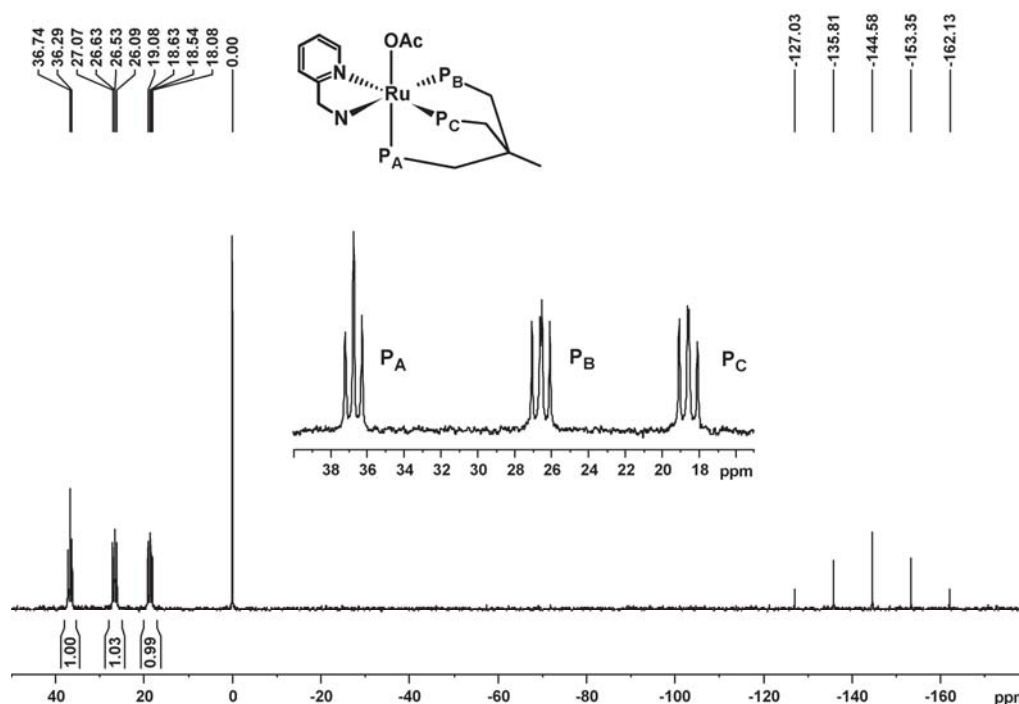


Figura 26: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O} - 81$ MHz

Estas atribuições foram feitas com base na basicidade^[58] e em comparação com os espectros dos outros complexos deste trabalho e complexos contendo ligantes TRIPHOS.^[32; 35]

O complexo com a etilenodiamina apresentou apenas dois sinais no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 27), como esperado.

Um tripleto em $\delta = 45,01$ ppm, referente ao fósforo *trans* acetato, e um duplete em $\delta = 22,72$ ppm, referente aos fósforos *trans* a etilenodiamina, com uma constante de acoplamento de 36,88 Hz. A diferença de deslocamentos químicos entre os fósforos *trans* acetato, nestes compostos, pode ser devido ao tamanho e rigidez relativos dos ligantes N-N. Como a etilenodiamina é mais flexível e menos impedida estericamente que a aminometilpiridina, isto pode favorecer uma maior aproximação do fósforo *trans* acetato ao rutênio. Com isso, a densidade eletrônica sobre este fósforo tende a ser deslocada para a ligação com o centro metálico, desblindando assim este átomo.

A RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ indicou que o ligante trifosfínico está coordenado ao centro metálico pelos três átomos de fósforo de modo facial e, pela presença do hepteto em -144,58 ppm referente ao contra íon PF_6^- , pois os complexos são catiônicos. Para conhecer o modo de coordenação do acetato, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi de grande importância, pois ele pode estar ligado ao centro metálico de vários modos, como mostra a Figura 28.

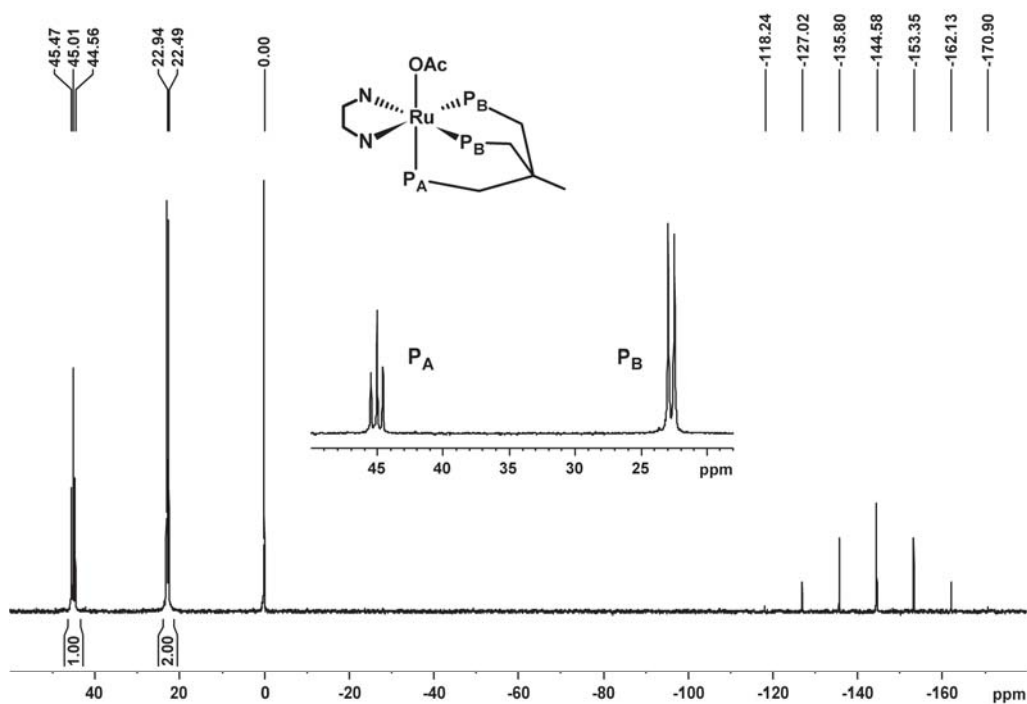


Figura 27: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz

As bandas dos estiramentos da ligação C-O, simétrico e antissimétrico, do acetato são observadas na região de 1400 a 1600 cm^{-1} . Phillips e Deacon^[59] correlacionaram o Δ de energia entre esses estiramentos como parâmetro para atribuir o modo de coordenação do acetato, monodentado, bidentado ou em ponte. Esta correlação está exemplificada na Tabela 6.

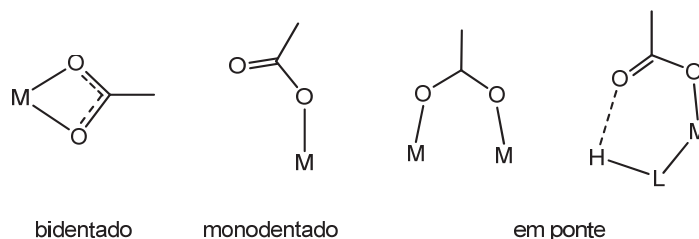


Figura 28: Modos de coordenação do acetato a um centro metálico qualquer

Tabela 6: Correlação entre os Δ ($\nu_{(\text{antissim})} - \nu_{(\text{sim})}$) das frequências de estiramento do acetato e seus modos de coordenação^[59]

Δ (cm^{-1})	Modos de coordenação
>200	Geralmente monodentado ^[a]
<105	Bidentado
<150	Em ponte
<200	Ligação de hidrogênio intramolecular ^[b]

[a] normalmente o Δ é próximo a 400 cm^{-1}

[b] o Δ pode ser um pouco maior (até $\sim 250\text{ cm}^{-1}$)

As Figuras 29 e 30 mostram os espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ e

[Ru(OAc)(en)(TDPME)]PF₆, respectivamente. Na região de 1350 a 1650 cm⁻¹ são observadas seis bandas. As bandas em 1399 e 1545 cm⁻¹ (Figura 29) e 1389 e 1557 cm⁻¹ (Figura 30) atribuídas aos estiramentos CO ($\nu_{(\text{antissim})}$ e $\nu_{(\text{sim})}$) do acetato.

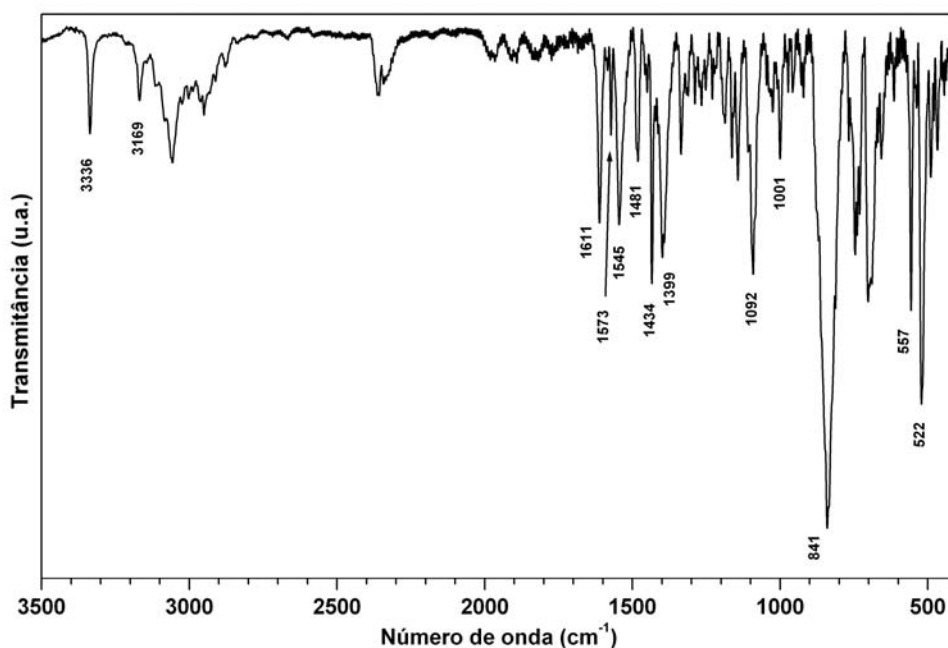


Figura 29: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [Ru(OAc)(ampy)(TDPME)]PF₆ em pastilha de KBr

O Δ entre estas bandas é de 146 para o complexo com a ampy e 168 para o complexo com a en. Pela correlação da Tabela 6 estes valores são indicativo de que o acetato está coordenado em ponte ou com ligação de hidrogênio intramolecular.

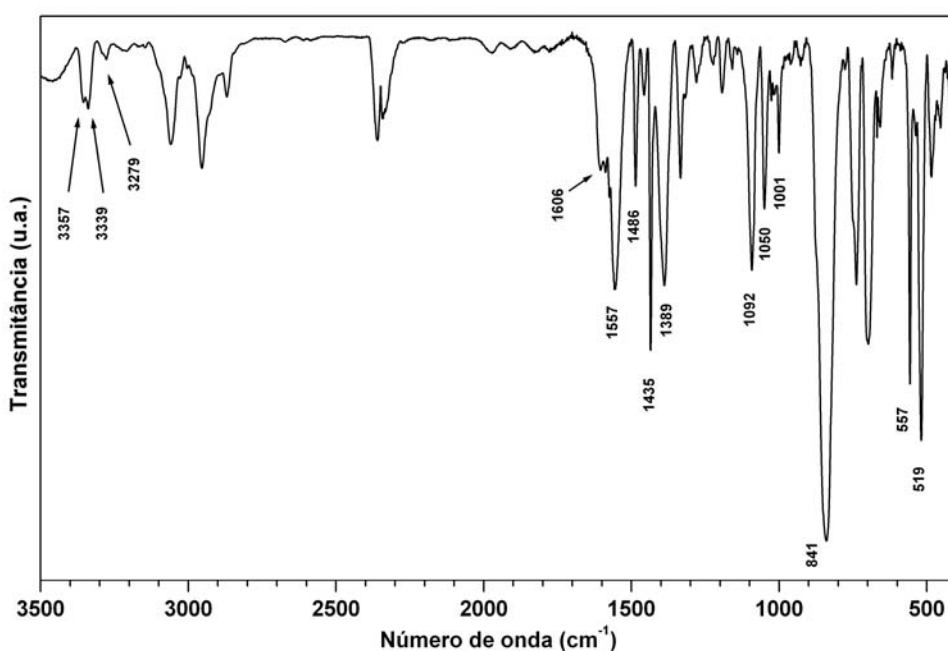


Figura 30: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [Ru(OAc)(en)(TDPME)]PF₆ em pastilha de KBr

Este valor de Δ , relativamente baixo se comparado aos valores para compostos contendo acetato monodentado,^[59] pode ser atribuído à ligação de hidrogênio, entre o hidrogênio amínico e o oxigênio do acetato.

Os complexos contendo ligantes amínicos apresentam bandas características no espectro de infravermelho. Bandas, de média intensidade, na região de 1600 cm^{-1} $\delta_{(\text{NH}_2)}$ (algumas vezes encobertas pelas bandas de outros ligantes, como o acetato) e na região de 3300 cm^{-1} , fraca intensidade, referentes aos estiramentos $\nu_{(\text{N-H})}$ simétrico e antissimétrico.^[60]

Para o complexo com a 2-aminometilpiridina foi possível atribuir as bandas em 3336 e 3169 cm^{-1} , como sendo referentes aos $\nu_{(\text{N-H})}$. Duas bandas na região de 1580 cm^{-1} e uma em 1611 cm^{-1} podem ser atribuídas ao $\nu_{(\text{C=N})}$ do anel piridínico, e outra em 1573 cm^{-1} atribuída ao $\delta_{(\text{NH}_2)}$. Para o complexo com etilenodiamina três bandas acima de 3000 cm^{-1} foram atribuídas aos $\nu_{(\text{N-H})}$, em 3357 , 3339 e 3279 cm^{-1} . Observou-se também uma banda em 1609 cm^{-1} atribuída a $\delta_{(\text{NH}_2)}$

Os dois compostos apresentaram bandas referentes aos $\nu_{(\text{P-C})}$ do ligante trifosfínico na região de 1480 , 1430 e 1000 cm^{-1} , além das bandas típicas do contra-íon hexafluorofosfato, observadas na região de 840 e 557 cm^{-1} .

A Tabela 7 traz as bandas mais significativas e suas respectivas atribuições, para os complexos contendo esses ligantes N-N.

Tabela 7: Atribuição das bandas significativas dos espectros vibracionais dos complexos [Ru(OAc)(N-N)(TDPME)]PF₆, N-N = ampy ou en

Energias / cm^{-1}		Atribuição
ampy	en	
3336 (f), 3169 (f)	3357 (f), 3339 (f), 3279 (f)	$\nu_{(\text{N-H})}$ ^[60]
1573 (m)	1609 (m)	$\delta_{(\text{NH}_2)}$ ^[60]
1545 (m), 1399 (m)	1557 (m), 1389(m)	$\nu_{(\text{OCO})}$ ^[59]
1611 (m)	-	$\nu_{(\text{C=N})}$ ^[53]
1481 (m), 1434 (F), 1001 (m)	1486 (m), 1432 (F), 1001 (m)	$\nu_{(\text{P-C})}$ ^[55]
841 (F), 557 (F)	841 (F), 557 (F)	$\nu_{(\text{P-F})}$ ^[51]

* Intensidades: Forte (F), média (m), fraca (f)

A análise por voltametria cíclica indicou um processo possivelmente irreversível para os dois complexos contendo acetato coordenado, Figura 31.

Esses complexos apresentaram este processo com uma diferença de 10 mV , $1,165\text{ V}$ para o complexo com ampy e $1,155\text{ V}$ para en (Tabela 8), atribuídos a oxidação $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$. Como o Ru^{III} apresenta uma dureza maior que Ru^{II} , este processo pode estar levando a uma labilização de um do fósforos do ligante TDPME favorecendo a coordenação do outro oxigênio (mais duro que o fósforo) do acetato.

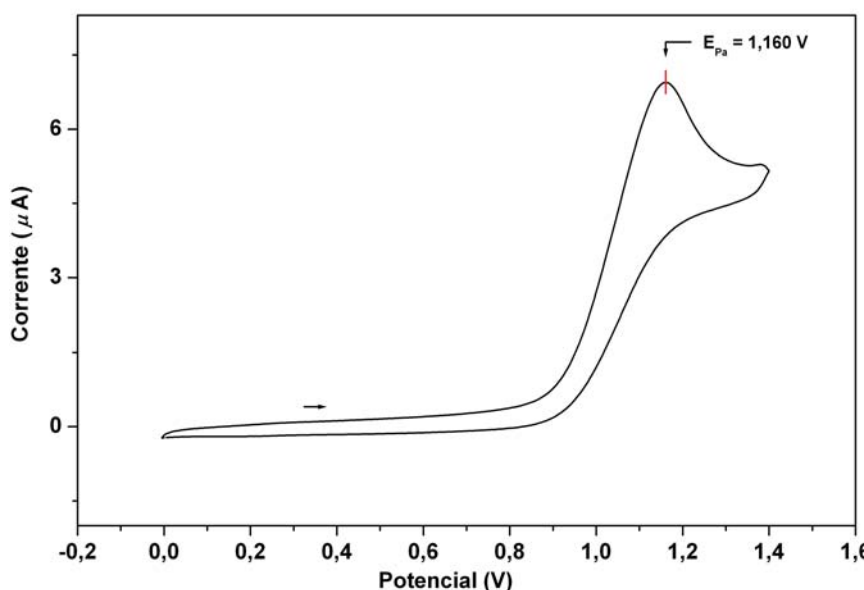


Figura 31: Voltamograma cíclico para o complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em solução DCM/PTBA, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Eletrodo de referência Ag/AgNO_3 , $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 8: Dados de voltametria cíclica* dos complexos $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{N-N})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, N-N = ampy ou en. Potenciais dados em Volts.

Complexo	E_{Pa}
$[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$	1,165
$[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$	1,155

* DCM/PTBA, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a 100 mV.s^{-1} . Eletrodo de referência Ag/AgNO_3 , $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.4. COMPLEXOS COM A BIS(DIFENILFOSFINOETIL)FENILFOSFINA (ETP)

Assim como no caso da TDPME, existem poucos casos na literatura de complexos de rutênio contendo este ligante. Há, pelo menos, três rotas sintéticas para se chegar ao complexo precursor $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{ETP})_2]^+$. Pode-se partir do $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ou do $[\text{Ru}_2(\text{DMSO})_4]$.^[30] Dependendo da quantidade de ligante fosfínico ou de tempo de reação, pode-se obter produtos mono^[33; 62] ou binucleares,^[30] Figura 32.

O mononuclear $[\text{RuCl}_2(\kappa^3\text{-ETP})(\kappa^1\text{-ETP})]$ é o primeiro, e talvez o único até o momento, exemplo da ETP coordenada de modo meridional ao rutênio.^[33] Este composto, possui ainda uma outra ETP coordenada de modo monodentado pelo fósforo central. Sheldrick e Brandt^[63] descreveram a síntese de uma série de complexos $\text{Ru}(\text{ETP})\text{L}$, com L = aminoácidos e dipeptídeos, partindo do binuclear $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{ETP})_2][\text{BPh}_4]$.

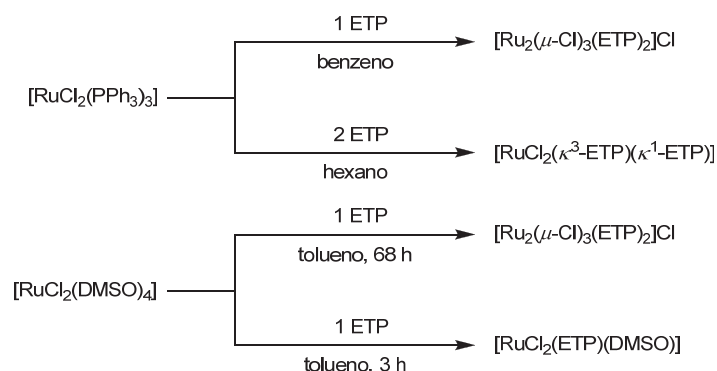


Figura 32: Diferenças sintéticas para a formação de mono e binucleares com a ETP

4.4.1. [RuCl(OAc)(ETP)]

O complexo [RuCl(OAc)(ETP)] foi sintetizado com base na rota sintética do complexo [RuCl(OAc)TDPME].^[35] Era esperado, pela diferença entre os modos de coordenação e diferença estrutural dos ligantes ETP e TDPME, uma mudança no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. O ligante ETP livre possui dois fósforos terminais, equivalentes, e um central apresentando um duplete com $\delta = 12,9$ ppm e um tripleto com $\delta = 16,5$ ppm, respectivamente.^[64] Os possíveis isômeros para o complexo [RuCl(OAc)(ETP)] são mostrados na Figura 33.

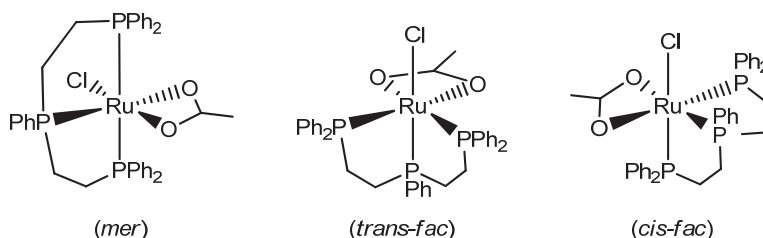


Figura 33: Possíveis isômeros para o complexo [RuCl(OAc)(ETP)]

No modo facial, são possíveis dois outros isômeros, o *trans-fac* e o *cis-fac*. Em um deles, o fósforo central estaria *trans* ao cloreto e no outro *cis*. A forma predominante foi a *trans*, como mostrado na Figura 34.

Esse modo de coordenação foi indicado pela proporção de 1:2 dos sinais mais intensos do espectro, não sendo observada mudança no espectro com a variação do tempo de reação. O tripleto com $\delta = 100,01$ ppm, mais desblindado, é atribuído ao $\text{P}_{\text{central}}$ que acopla com os $\text{P}_{\text{terminal}}$, duplete em $\delta = 74,17$ ppm, com uma constante de acoplamento de 20,96 Hz. Estes sinais são próximos dos sinais apresentados para o binuclear [Ru₂(μ-Cl)₃(ETP)₂]Cl, um tripleto com $\delta = 98,1$ ppm e um duplete com $\delta = 68,7$ ppm com $^2J_{\text{PP}} = 23,0$ Hz.^[30] Os outros três sinais pouco intensos foram atribuídos ao isômero no qual o fósforo central está *trans* ao oxigênio do acetato. O sinal mais desblindado, com $\delta = \sim 118$ ppm, foi relacionado com o $\text{P}_{\text{central}}$, *trans* ao acetato. Os sinais

próximos a $\delta = 85$ ppm e $\delta = 78$ ppm foram atribuídos aos P_{terminal} *trans* ao cloreto e ao P_{terminal} *trans* ao acetato, respectivamente, por comparação da influência *trans* do cloreto e do acetato sobre o deslocamento químico do fósforo.^[32]

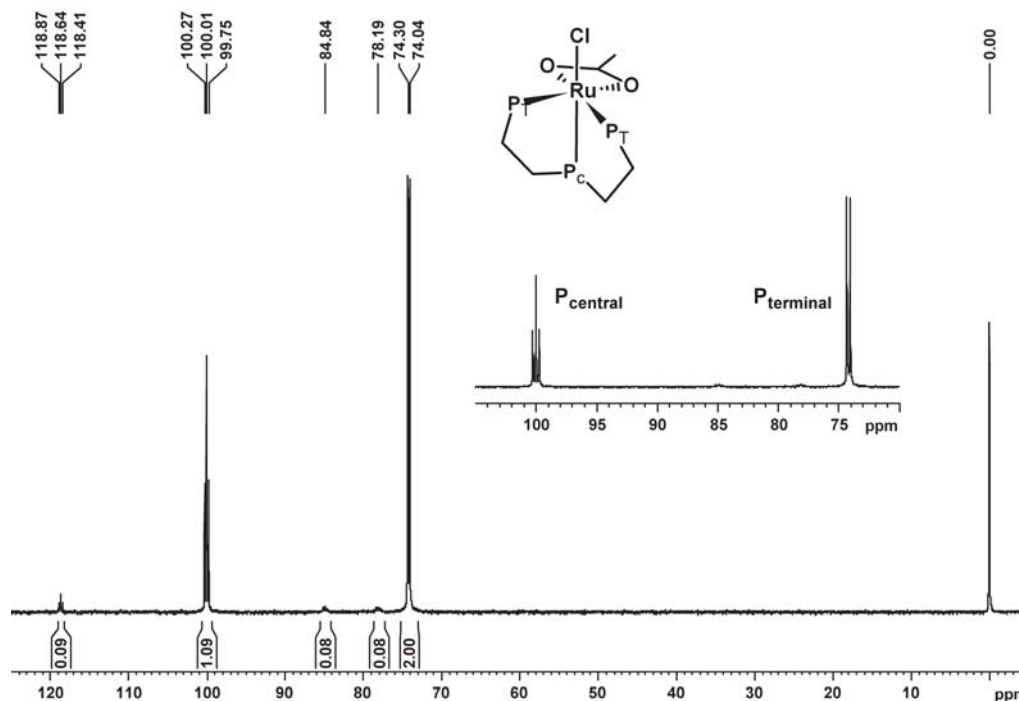


Figura 34: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi de grande importância na atribuição dos sinais de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para se saber se havia acetato coordenado e qual o seu modo de coordenação. A Figura 35 traz o espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$.

O espectro vibracional para este composto apresentou, além das bandas características dos ligantes TRIPHOS, duas bandas na região de 1500 cm^{-1} , relativas aos estiramentos CO ($\nu_{(\text{antissim})}$ e $\nu_{(\text{sim})}$) do acetato coordenado. O Δ de energia entre estes estiramentos, de 71 cm^{-1} , indica um modo de coordenação bidentado^[59] assim como em seu análogo $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{TDPME})]$.^[35]

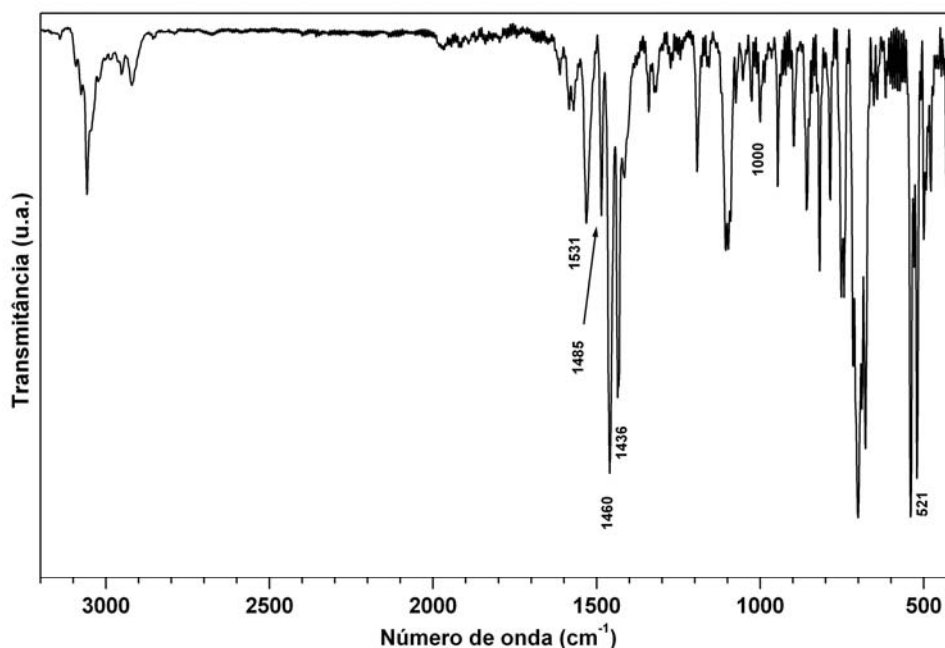


Figura 35: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [RuCl(OAc)(ETP)] em pastilha de KBr

4.4.2. [RuCl(N-N)(ETP)]PF₆, N-N = bipy, Mebipy, phen, ampy ou en

Os complexos desta série, assim como os da série com TDPME (item 4.3.), foram divididos em duas partes. A primeira contendo ligantes com dois nitrogênios piridínicos, a 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4'-metil-2,2'-bipiridina (Mebipy) e a 1,10-fenantrolina (phen). E a segunda contendo os ligantes com nitrogênios amínicos, a 2-aminometilpiridina (ampy) e a 1,2-etilenodiamina (en). Diferente dos compostos com a TDPME, nos compostos com a ETP não foi observada a presença do acetato coordenado ao centro metálico.

4.4.2.1. [RuCl(N-N)(ETP)]PF₆, N-N= bipy, Mebipy ou phen

As reações dos ligantes N-N com o complexo [RuCl(OAc)(ETP)] renderam produtos sem acetato. Diferentemente do principal isômero do complexo precursor, nos complexos formados o fósforo central do ligante ETP está *trans* a um nitrogênio do ligante N-N.

Para todos estes complexos apareceram três sinais nos espectros de RMN de ³¹P{¹H}, na proporção de 1:1:1, indicando que o ligante ETP está coordenado ao centro metálico pelos três átomos de fósforo, além do hepteto referente ao contra íon PF₆⁻. As Figuras 36, 37 e 38 mostram os espectros de RMN de ³¹P{¹H} dos complexos [RuCl(bipy)(ETP)]PF₆, [RuCl(Mebipy)(ETP)]PF₆ e [RuCl(phen)(ETP)]PF₆,

respectivamente.

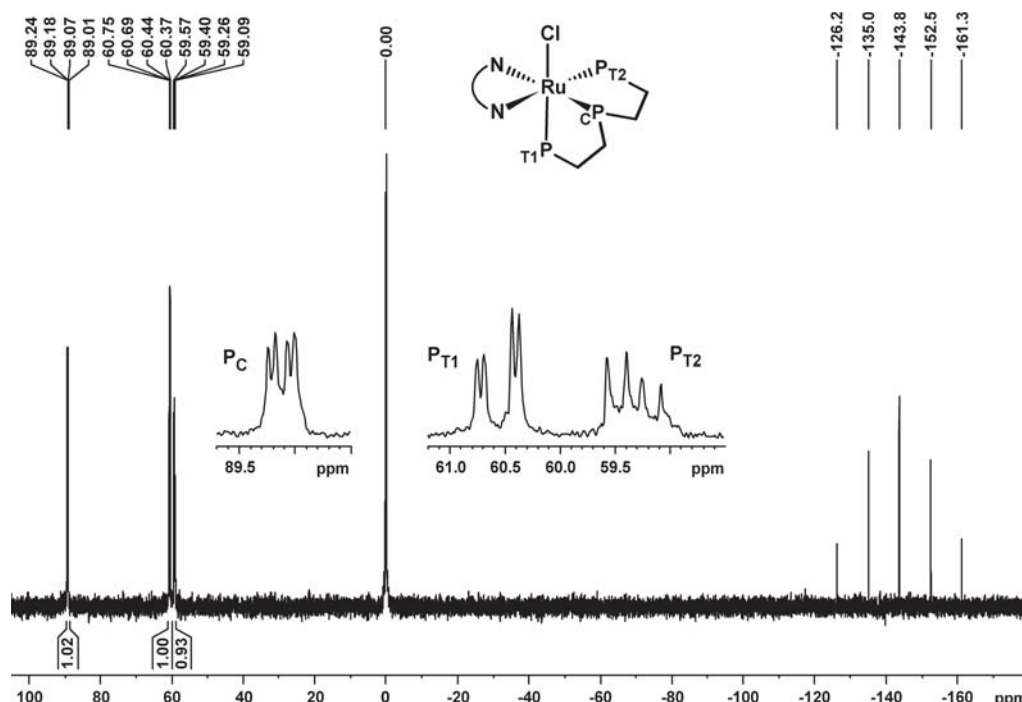


Figura 36: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz

Os três sinais aparecem como três duplos dupletos, indicando uma não equivalência magnética entre os átomos de fósforo doadores do ligante ETP (padrão de separação AMX), como esperado para complexos contendo este ligante.^[30; 63] Este padrão também é observado nos trabalhos de Meek *et al.*,^[32] com complexos contendo os ligantes $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2$ (R = fenil, TTP; R = ciclohexil, CyTTP), Brant^[63] com o ligante ETP e dipeptídeos ou aminoácidos, e Albinati *et al.*,^[30] com a ETP e solventes coordenados (DMSO e MeCN).

De forma geral, os complexos $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, $[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ apresentaram sinais acima de 80 ppm, que foram atribuídos aos fósforos centrais (P_C) do ligante ETP. O par de sinais na região de 60 ppm foi atribuído aos fósforos terminais (P_T) *trans* N-N, sinais da esquerda, e *trans* cloreto, da direita. O sinal mais blindado, hepteto em -144 ppm, referente ao contra íon PF_6^- indica que os complexos são catiônicos.

Para o complexo com bipy (Figura 36), um duplo duplete em $\delta = 89,12$ ppm, relativo ao P_C , com constantes de acoplamento de 5,14 Hz (acoplamento com P_T *trans* cloreto) e 13,95 Hz (acoplamento com P_T *trans* N-N). Os outros dois duplos dupletos, em $\delta = 60,56$ ppm e em $\delta = 59,33$ ppm, relativos aos P_T *trans* Cl e P_T *trans* N acoplando entre si por uma constante de 25,48 Hz. Para o complexo com Mebipy (Figura 37), um duplo duplete em $\delta = 88,66$ ppm, P_C , com constantes de 5,32 e 14,17 Hz e outros dois duplos dupletos em $\delta = 59,96$ ppm e $\delta = 58,76$ ppm, P_T *trans* Cl e P_T *trans* N, com constante de

25,44 Hz.

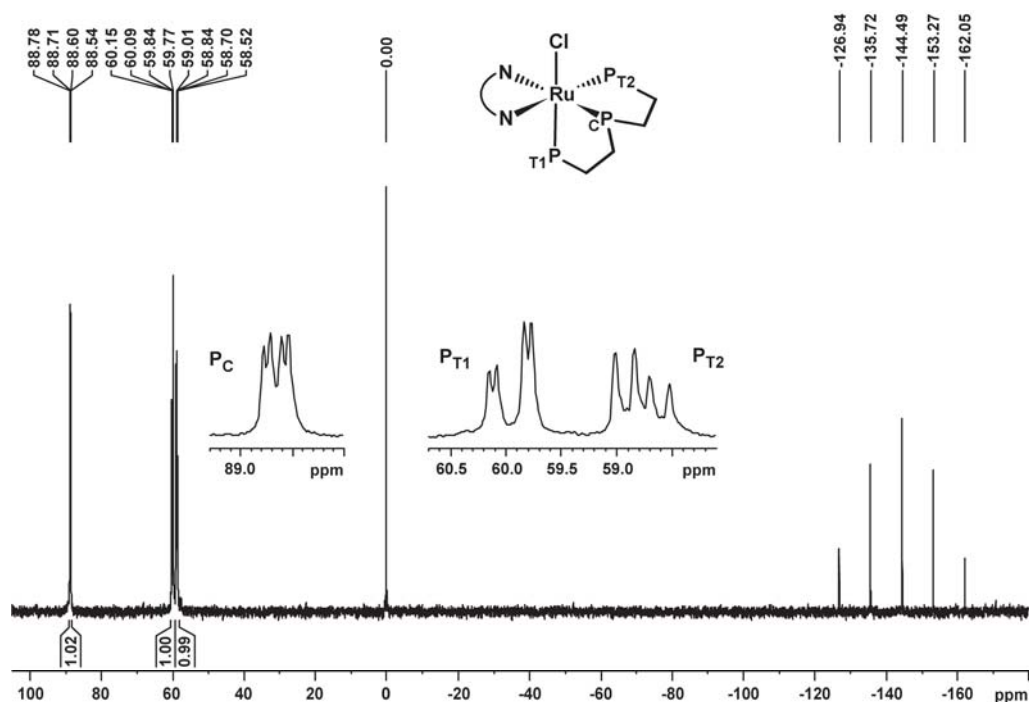


Figura 37: Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ do complexo $[RuCl(Mebipy)(ETP)]PF_6$ em CH_2Cl_2/D_2O – 81 MHz

O complexo com fenantrolina (Figura 38), assim como para os dois anteriores, apresentou um duplo duplete em $\delta = 89,78$ ppm, relativo ao P_C, com constantes de 6,17 e 13,79 Hz e outros dois duplos dupletos em $\delta = 61,33$ ppm e em $\delta = 59,64$ ppm, relativo aos outros dois fósforos, P_T *trans* Cl e P_T *trans* N, que acoplam entre si com $^2J_{PP} = 25,58$ Hz. Essa variação de deslocamento segue a basicidade dos ligantes N-N.^[57]

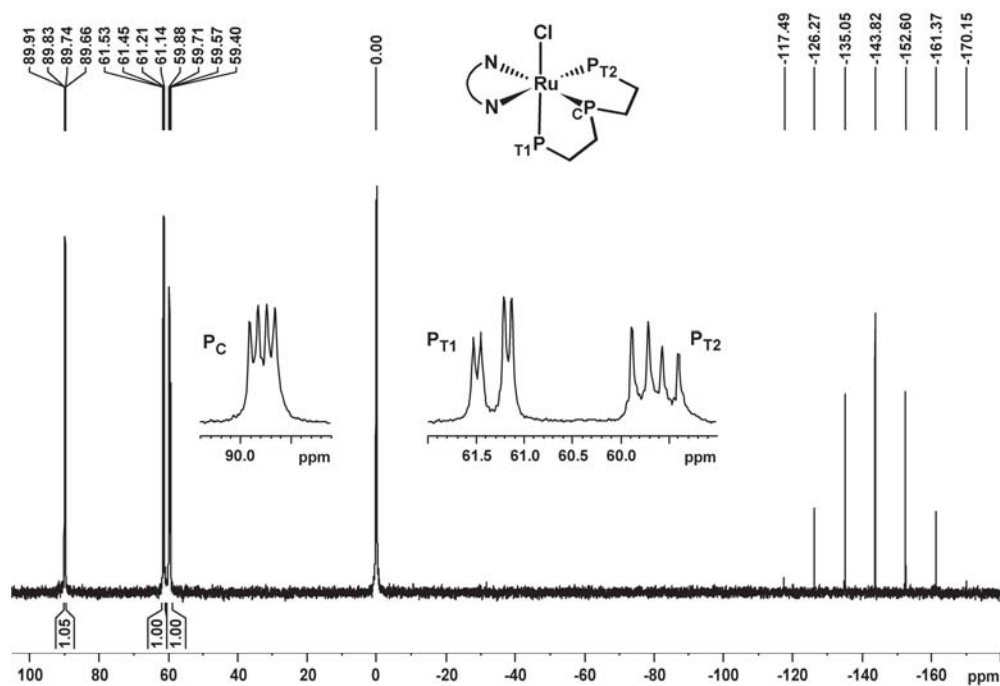


Figura 38: Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ do complexo $[RuCl(phen)(ETP)]PF_6$ em CH_2Cl_2/D_2O – 81 MHz

A atribuição, dos sinais na região de 60 ppm, foi baseada na influência *trans* dos ligantes cloreto e N-N frente aos P_T . Como os ligantes N-N envolvidos são capazes de fazer retro ligação, com orbitais preenchidos do rutênio, exercem maior influência no P_T *trans* a eles, refletido no deslocamento químico deste fósforo terminal.^[32] A Tabela 9, traz os valores de deslocamentos químicos de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ para os compostos desta série comparados com alguns valores da literatura.

Tabela 9: Dados de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ dos complexos com N-N e da literatura com ETP

Complexo	RMN $^{31}P\{^1H\}$ ^a					
	(δP_c)	(δP_t^1)	(δP_t^2)	$J(P_cP_t^1)$	$J(P_cP_t^2)$	$J(P_t^1P_t^2)$
$[Ru_2(\mu-Cl)_3(ETP)_2]^{+b}$	98,1 (t)	68,7 (d)		23,0	23,0	
$[RuCl(OAc)(ETP)]$	100,0 (t)	74,2 (t)		21,0	21,0	
	118,6 (t)	84,8 (m)	78,2 (m)			
$[RuCl(bipy)(ETP)]^+$	89,1 (dd)	60,6 (dd)	59,3 (dd)	5,1	14,0	25,5
$[RuCl(Mebipy)(ETP)]^+$	88,7 (dd)	60,0 (dd)	58,8 (dd)	5,3	14,2	25,4
$[RuCl(phen)(ETP)]^+$	89,8 (dd)	61,3 (dd)	59,4 (dd)	6,2	13,8	25,6
$[RuCl(L-ala)(ETP)]^c$	103,7 (t)	69,7 (dd)	66,4 (dd)			
	101,7 (t)	67,2 (dd)	62,7 (dd)			
$[RuCl(L-val)(ETP)]^c$	102,2 (t)	70,0 (dd)	66,4 (dd)			

^a Deslocamentos químicos δ (ppm), referentes a 85% H_3PO_4 ; constantes de acoplamento em Hz; a não ser que seja especificado, o solvente foi CH_2Cl_2 . ^b ref.^[30], em $CDCl_3$. ^c ref.^[63], em CD_3OD .

As Figuras 39, 40 e 41 trazem os espectros de IV dos complexos contendo a bipy, Mebipy e phen, respectivamente.

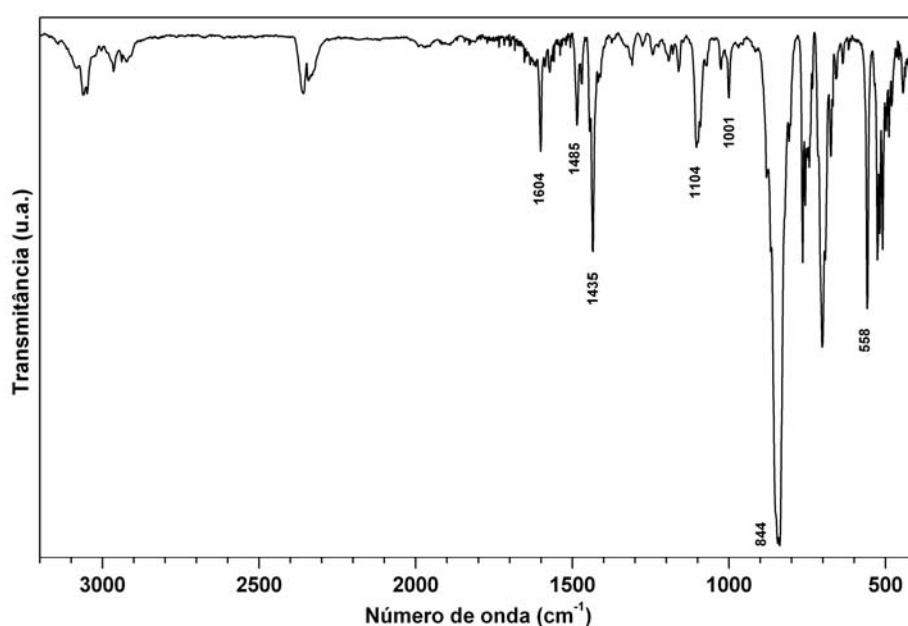


Figura 39: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[RuCl(bipy)(ETP)]PF_6$ em pastilha de KBr

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho indica a coordenação dos ligantes N-N ao centro metálico e a formação de uma espécie catiônica, reforçando os dados da RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos desta série.

O espectro de IV do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, da Figura 39, mostra bandas características do ligante trifosfínico, referentes aos $\nu_{(\text{P-C})}$, atribuídas como sendo as bandas em 1485, 1436, 1104 e 1001 cm^{-1} .

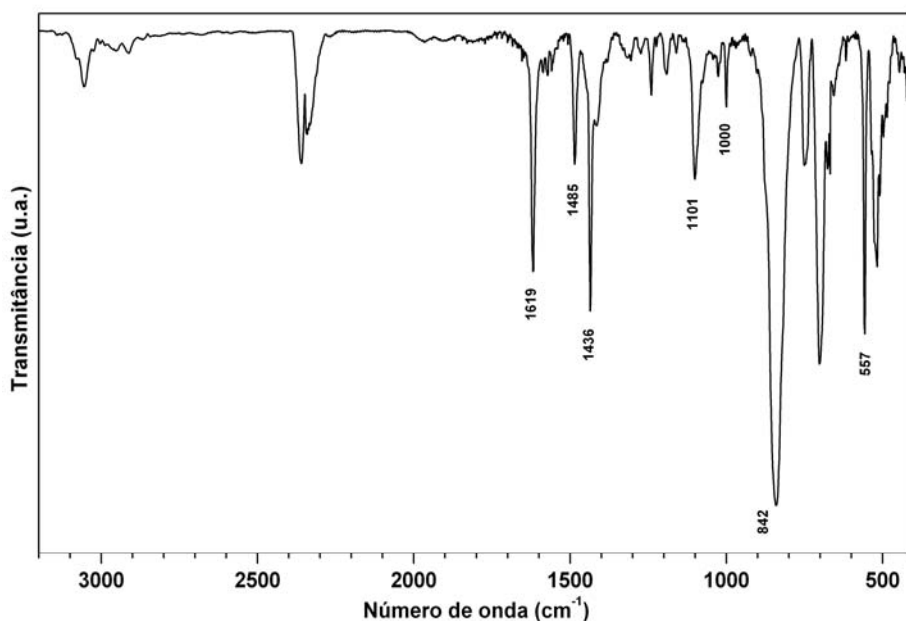


Figura 40: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr

As bandas em 844 e 558 cm^{-1} foram atribuídas aos $\nu_{(\text{P-F})}$ do contra íon PF_6^- . Assim como no complexo análogo com o ligante TDPME, a banda em 1604 cm^{-1} foi atribuída ao $\nu_{(\text{C=N})}$ da bipyridina. As bandas de estiramento carbono-hidrogênio ($\nu_{(\text{C-H})}$) do ligante imínico aparecem sobrepostas, na região de 3000 cm^{-1} , pelas dos ligantes fosfínicos.

Para o complexo $[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ (Figura 40) as bandas atribuídas aos $\nu_{(\text{P-C})}$, do ligante trifosfínico, e aos $\nu_{(\text{P-F})}$, do contra íon PF_6^- , aparecem em 1485, 1436, 1101 e 1000 cm^{-1} , e 842 e 557 cm^{-1} , respectivamente. A banda relativa ao $\nu_{(\text{C=N})}$ da Mebipy foi atribuída como sendo em 1619 cm^{-1} .

O espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ (Figura 41), assim como para os complexos com bipy e Mebipy, apresentou bandas em 1485, 1436, 1103 e 1001 cm^{-1} , referentes aos $\nu_{(\text{P-C})}$ da ETP. Bandas de $\nu_{(\text{P-F})}$, do contra íon PF_6^- , em 844 e 558 cm^{-1} . Além disso, uma banda em 1516 cm^{-1} característica do $\nu_{(\text{C=N})}$, do ligante phen.^[54]

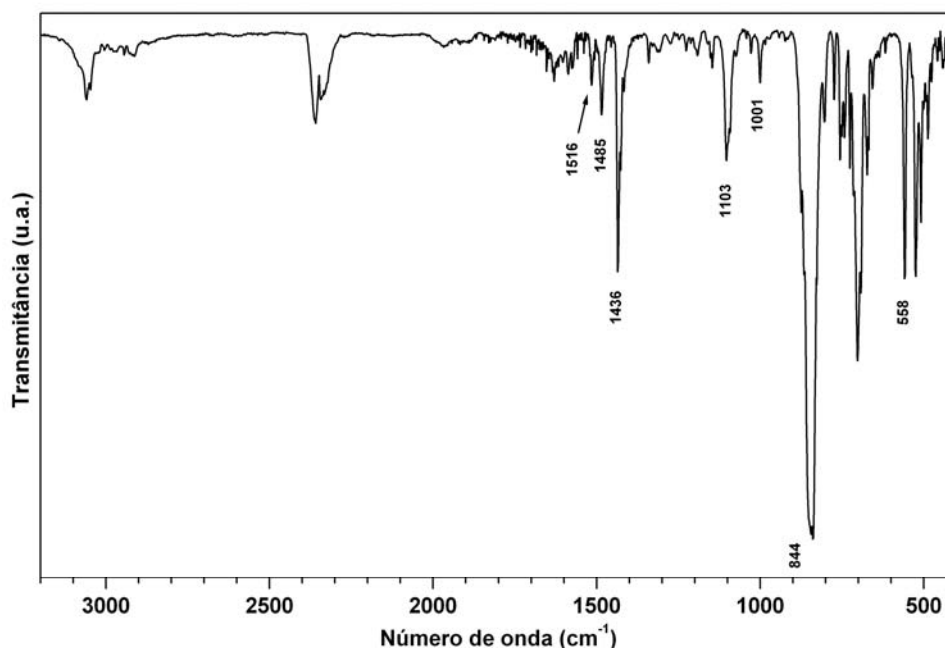


Figura 41: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr

A Tabela 10, traz a atribuição das bandas significativas dos espectros vibracionais dos complexos $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, $[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$. Com isso, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho corrobora com os dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, indicando a coordenação dos ligantes N-N ao centro metálico e a formação de uma espécie catiônica.

Tabela 10: Atribuição das bandas significativas dos espectros vibracionais dos complexos $[\text{RuCl}(\text{N-N})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, N-N = bipy, Mebipy ou phen

Energias / cm^{-1}			Atribuição
bipy	Mebipy	phen	
1604 (m)	1619 (m)	1516 (m)	$\nu_{\text{C=N}}$ [53; 54]
1485 (m), 1436 (F), 1104 (m) e 1001 (m)	1485 (m), 1436 (F), 1101 (m) e 1000 (m)	1485 (m), 1436 (F), 1103 (m) e 1001 (m)	$\nu_{\text{P-C}}$ [55]
844 (F), 558 (F)	842 (F), 557 (F)	844 (F), 558 (F)	$\nu_{\text{P-F}}$ [51]

* Intensidades: Forte (F), média (m), fraca (f)

Através da difração de raios X de mono cristal, as estruturas foram obtidas para os complexos $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ a partir da difusão lenta de n-hexano em solução concentrada de diclorometano, a temperatura ambiente, Figura 42.

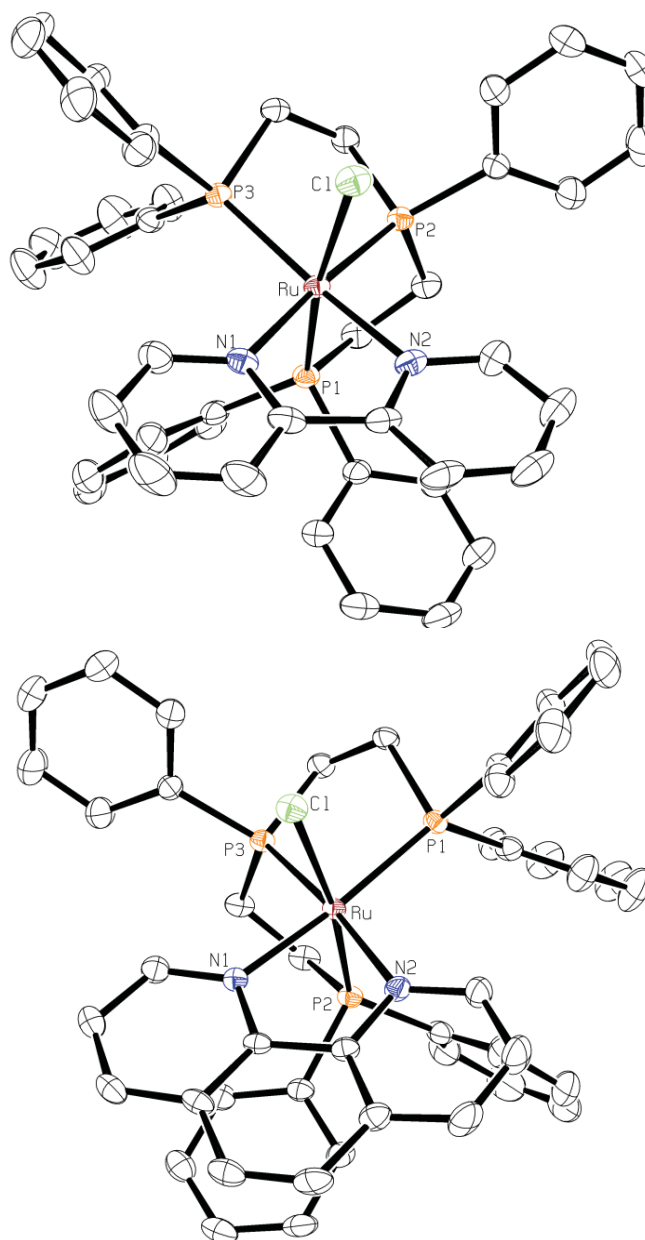


Figura 42: Representação ORTEP dos complexos $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, superior, e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, inferior. Elipsóides termais com 30% de probabilidade. Os átomos de hidrogênio e o contra íon PF_6^- foram omitidos, para melhor visualização

Estes complexos, assim como o $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, apresentam uma geometria octaédrica distorcida. A Tabela 11, traz os dados cristalográficos e de refinamento para os complexos $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$. Ambos pertencem ao grupo espacial $P2_1/n$ do sistema monoclinico. Com quatro unidades $[\text{RuCl}(\text{N-N})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ na cela e volume de cela de $4294,4(2) \text{ \AA}^3$ no complexo com a bipy, e $4356,0(3) \text{ \AA}^3$ no com a phen. Valores estes relativamente menores que o encontrado para o complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, $4727,3(2) \text{ \AA}^3$, devido ao ligante ETP possuir um anel aromático a menos em sua estrutura, diminuindo assim seu volume e melhorando o empacotamento.

O átomo de fósforo central *trans* ao ligante N mostra que os dados de RMN de

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ estão em concordância com os dados cristalográficos.

Tabela 11: Dados cristalográficos e de refinamento para os complexos [RuCl(bipy)(ETP)]PF₆ e [RuCl(phen)(ETP)]PF₆

		bipy	phen
Fórmula molecular		C ₄₄ H ₄₁ ClF ₆ N ₂ P ₄ Ru	C ₄₆ H ₄₁ ClF ₆ N ₂ P ₄ Ru
Massa molar (g.mol ⁻¹)		972,19	996,21
Cor		Amarelo	Amarelo
Sistema cristalino		Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial		P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Dimensões da cela	<i>a</i> (Å)	11,0751(3)	11,1743(4)
	<i>b</i> (Å)	14,8362(4)	15,0294(6)
	<i>c</i> (Å)	26,5998(8)	26,3983(10)
	<i>β</i> (°)	100,717(1)	100,722(2)
Volume da cela (Å ³)		4294,4(2)	4356,0(3)
Cela unitária Z		4	4
Dimensões do cristal (mm ³)		0,697 x 0,391 x 0,24	0,246 x 0,215 x 0,171
Densidade calculada (g.cm ⁻³)		1,504	1,519
Temperatura (K)		293	293
Coeficiente de absorção (mm ⁻¹)		0,637	0,63
F (000)		0,1976	0,2024
MoK α (Å)		0,71073	0,71073
Limites de θ (°)		2,338 a 27,1	2,3135 a 23,9705
Razão h, k, l		-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 19, -33 ≤ l ≤ 33	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -33 ≤ l ≤ 33
Fator R		0,0540	0,0477
wR2		0,1620	0,1266
S		1,078	1,001

Na Tabela 12 são apresentadas as principais distâncias de ligação e na Tabela 13 os principais ângulos de ligação para os complexos [RuCl(bipy)(ETP)]PF₆ e [RuCl(phen)(ETP)]PF₆. As distâncias de ligação dos átomos doadores com o centro metálico, para os dois compostos com o ligante ETP são muito próximas. É interessante notar a diferença nas distâncias de ligação Ru-P entre os fósforos terminais. A distância Ru-P para o fósforo *trans* N é maior, cerca de 0,03 Å que a *trans* Cl, nos dois compostos. Esta maior distância se reflete no deslocamento químico para aquele fósforo, mais blindado que o *trans* Cl, e na maior influência *trans* do nitrogênio piridínico frente ao cloreto.

Tabela 12: Principais distâncias de ligação para os complexos $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$

Ligação	Distância (Å)	
	bipy	phen
N1 – Ru	2,148(5)	2,114(3)
N2 – Ru	2,130(4)	2,156(3)
P1 – Ru	2,289(1)	2,3202(9)
P2 – Ru	2,291(1)	2,291(1)
P3 – Ru	2,327(1)	2,284(1)
Cl – Ru	2,453(1)	2,454(1)

Tabela 13: Principais ângulos de ligação para os complexos $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$

Ligação	Ângulo (°)	
	bipy	phen
N1 – Ru – N2	76,7(2)	77,8(1)
N1 – Ru – P1	95,0(1)	170,89(9)
N1 – Ru – P2	175,2(1)	90,66(9)
N1 – Ru – P3	100,5(1)	96,81(9)
N1 – Ru – Cl	90,8(1)	82,78(9)
N2 – Ru – P1	91,6(1)	100,92(9)
N2 – Ru – P2	98,5(1)	92,28(9)
N2 – Ru – P3	170,4(1)	173,94(9)
N2 – Ru – Cl	83,6(1)	91,85(9)
P1 – Ru – P2	84,60(5)	98,41(4)
P1 – Ru – P3	97,86(5)	84,80(4)
P1 – Ru – Cl	171,44(5)	88,26(4)
P2 – Ru – P3	84,33(5)	84,87(4)
P2 – Ru – Cl	89,12(5)	171,34(4)
P3 – Ru – Cl	87,28(5)	90,28(4)

4.4.2.2. $[\text{RuCl}(\text{N-N})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, N-N = ampy ou en

Os complexos com a 2-aminometilpiridina (ampy) e 1,2-etilenodiamina (en) apresentaram algumas diferenças, tanto no espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ quanto no espectro vibracional na região do infravermelho, em relação ao demais complexos da série com o ligante trifosfínico ETP. Isto já era esperado, visto que, esses ligantes têm pelo menos um nitrogênio amínico como átomo doador aumentando a densidade eletrônica sobre o metal e a energia de ligação Ru-P *trans* ao nitrogênio amínico, diferentemente dos outros ligantes da série. Além disso, a diferença entre os átomos doadores, no caso da ampy, e o menor impedimento estérico, no caso do ligante en,

influenciam no modo de coordenação do ligante trifosfínico. A Figura 43 ilustra os três isômeros possíveis para o complexo $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, $P_C \text{ trans Cl}$, $P_C \text{ trans NH}_2$ e $P_C \text{ trans N}$ imínico, que são comparados com os dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 44).

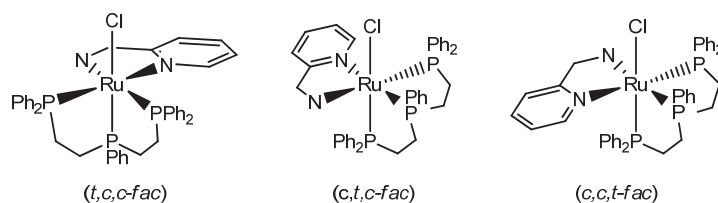


Figura 43: Isômeros possíveis para o ligante ETP, coordenado de modo facial, no complexo $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$

No espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para este complexo aparecem quatro sinais, assim como os complexos com ligantes bipyridínicos.

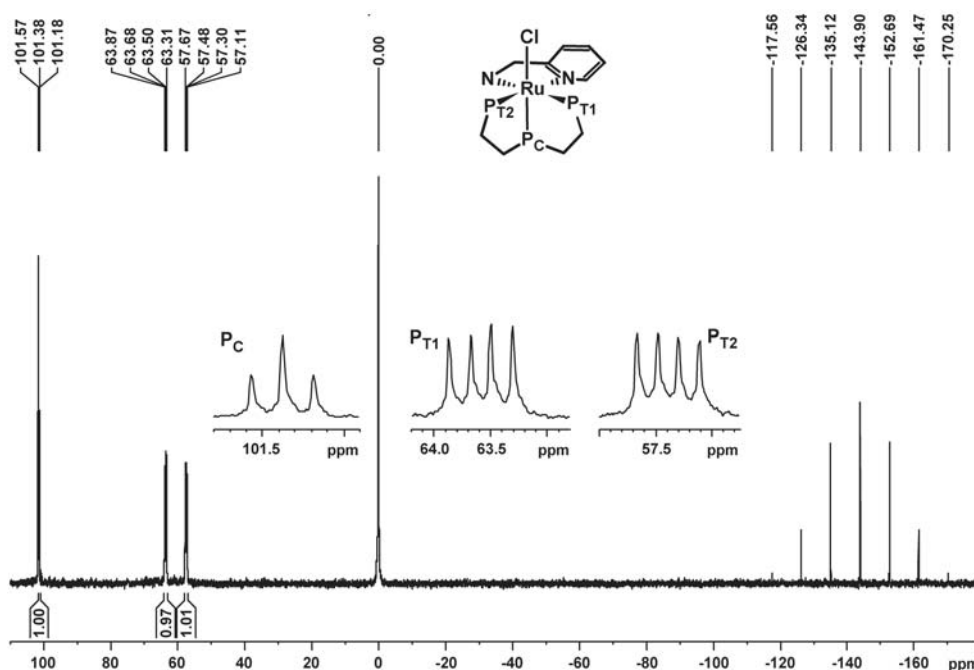


Figura 44: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz

Um aparente tripleto com $\delta = 101,38$ ppm com $^2J_{PP} = 15,47$ Hz, e dois duplos dupletos, um com $\delta = 63,59$ ppm com constantes de acoplamento $^2J_{PP} = 15,70$ Hz e $^2J_{PP} = 29,95$ Hz e outro com $\delta = 57,39$ ppm com constantes de acoplamento $^2J_{PP} = 15,16$ Hz e $^2J_{PP} = 29,95$ Hz, além de um hepteto com $\delta = -143,90$ ppm com $^1J_{PF} = 710$ Hz (referente ao contra íon PF_6^-). Por comparação com compostos semelhantes da literatura^[63] e os já descritos neste trabalho, fez-se a atribuição destes sinais. O sinal mais desblindado (101,38 ppm) foi atribuído ao $P_C \text{ trans Cl}$. Os sinais na região de 60 ppm foram atribuídos ao $P_T \text{ trans}$ ao nitrogênio imínico ($\delta = 57,39$ ppm) e ao $P_T \text{ trans}$ nitrogênio amínico ($\delta = 63,59$ ppm), por comparação com a influência *trans* de N-

imínico e N-amínico sobre o deslocamento químico dos fósforos.

Para o complexo $[\text{RuCl}(\text{en})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ três isômeros são possíveis, assim como no precursor $[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$ (Figura 33, item 4.4.1). De acordo com a RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ o isômero formado foi o com o P_C *trans* Cl, Figura 45.

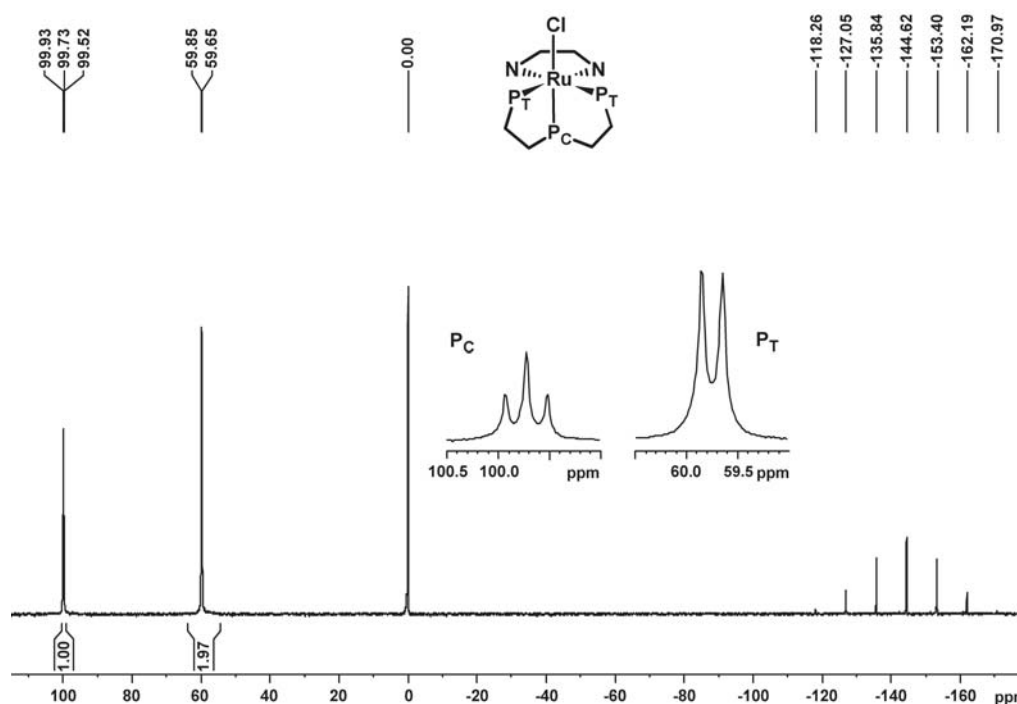


Figura 45: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{RuCl}(\text{en})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz

O tripleto em $\delta = 99,73$ ppm, relativo ao P_C , com uma constante de $^2J_{\text{PP}} = 16,58$ Hz (P_C acoplado com os P_T) e um duplete em $\delta = 59,74$ ppm com $^2J_{\text{PP}} = 16,58$ Hz, relativo aos P_T . O deslocamento do duplete para frequência mais baixa, em relação ao mesmo sinal no espectro do precursor, mostra a maior influência *trans* dos nitrogênios na etilenodiamina em relação aos oxigênios do acetato. O hepteto e 144,62 ppm com $^2J_{\text{PF}} = 710$ Hz é relativo ao PF_6^- .

A Tabela 14 traz os dados de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos compostos com o ligante trifosfínico ETP sintetizados e de complexos semelhantes da literatura. Nota-se que o único P_C *trans* nitrogênio imínico é o do complexo com bipy, o qual apresenta sinal mais blindado que os demais P_C , *trans* Cl.

Na espectroscopia vibracional na região do infravermelho para os complexos $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{en})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ mudanças significativas aparecem na região acima de 3100 cm^{-1} , assim como para seus análogos com a TDPME, e, diferentemente destes, não há bandas na região de 1600 cm^{-1} referentes ao acetato.

Tabela 14: Comparação dos dados de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de alguns complexos com N-N e N-O, da literatura, com ETP

Complexo	RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^a$					
	(δP_c)	(δP_t^1)	(δP_t^2)	$J(\text{P}_c\text{P}_t^1)$	$J(\text{P}_c\text{P}_t^2)$	$J(\text{P}_t^1\text{P}_t^2)$
$[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]^+$	101,4 (t)	63,6 (dd)	57,4 (dd)	15,5	15,5	30,0
$[\text{RuCl}(\text{en})(\text{ETP})]^+$	99,7 (t)	59,7 (d)		16,6	16,6	
$[\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{ETP})]$	100,0 (t)	74,2 (t)		21,0	21,0	
$[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]^+$	89,1 (dd)	60,6 (dd)	59,3 (dd)	5,1	14,0	25,5
$[\text{RuCl}(\text{L-ala})(\text{ETP})]^b$	103,7 (t)	69,7 (dd)	66,4 (dd)			
$[\text{RuCl}(\text{L-val})(\text{ETP})]^b$	102,2 (t)	70,0 (dd)	66,4 (dd)			

^a Deslocamentos químicos δ (ppm), referentes a 85% H_3PO_4 ; constantes de acoplamento em Hz; a não ser que seja especificado, o solvente foi CH_2Cl_2 . ^b ref. ^[63], em CD_3OD .

No espectro de IV do complexo $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ (Figura 46) aparecem as bandas características dos ligantes trifosfínicos em 1484, 1434, 1096 e 998 cm^{-1} , atribuídas aos $\nu_{(\text{P-C})}$ e, também, bandas em 841 e 556 cm^{-1} , atribuídas aos $\nu_{(\text{P-F})}$ do contra íon PF_6^- .

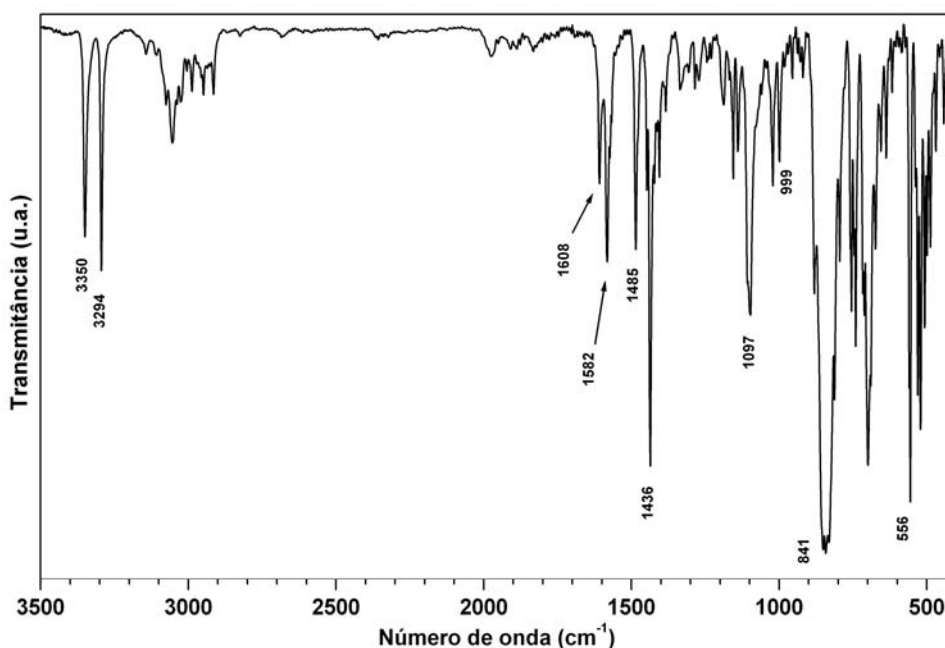


Figura 46: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em pastilha de KBr

As bandas em 1582 e 1608 cm^{-1} foram atribuídas as $\delta_{(\text{NH}_2)}$ e $\nu_{(\text{C=N})}$ do ligante ampy e as bandas em 3350 e 3294 cm^{-1} , também do ligante ampy, atribuídas aos $\nu_{(\text{N-H})}$. Assim como no complexo com a 2-aminometilpiridina $[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, o complexo $[\text{RuCl}(\text{en})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, as bandas em 1484, 1434, 1097 e 998 cm^{-1} foram atribuídas aos $\nu_{(\text{P-C})}$ do ligante ETP, Figura 47. As bandas atribuídas aos $\nu_{(\text{P-F})}$ do contra íon PF_6^- se encontram em 838 e 556 cm^{-1} . Foi possível atribuir, também, as bandas referentes aos

estiramentos NH e deformação NH₂ no plano para o ligante 1,2-etilenodiamina. As bandas em 1572 e 1586 cm⁻¹ foram atribuídas as δ (NH₂) e as bandas em 3141, 3220, 3281 e 3334 cm⁻¹ aos ν (N-H).

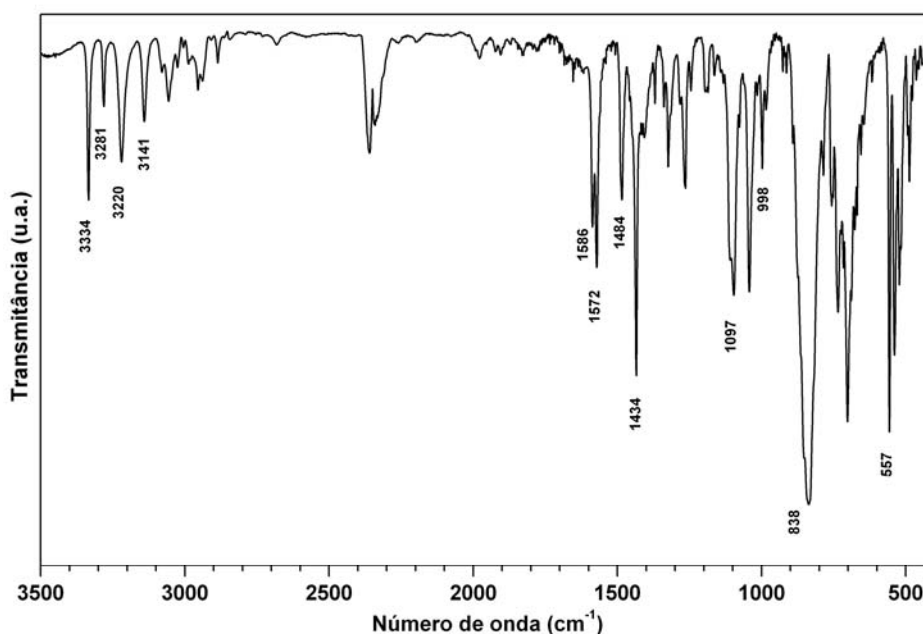


Figura 47: Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo [RuCl(en)(ETP)]PF₆ em pastilha de KBr

A Tabela 15 traz as principais bandas e suas respectivas atribuições para os complexos [RuCl(ampy)(ETP)]PF₆ e [RuCl(en)(ETP)]PF₆.

Tabela 15: Atribuição das bandas significativas dos espectros vibracionais dos complexos [RuCl(N-N)(ETP)]PF₆, N-N = ampy ou en

Energias / cm ⁻¹		Atribuição
ampy	en	
3350 (f), 3294 (f)	3334 (f), 3281 (f), 3220 (f), 3141 (f)	ν (N-H) [60]
1582 (m)	1586 (m), 1572 (m)	δ (NH ₂) [60]
1608 (m)	-	ν (C=N) [53]
1484 (m), 1434 (F), 1096 (m)	1484 (m), 1434 (F), 1097 (m)	ν (P-C) [55]
838 (F), 556 (F)	838 (F), 557 (F)	ν (P-F) [51]

* Intensidades: Forte (F), média (m), fraca (f)

Tal como para os outros complexos aqui descritos, a RMN de ³¹P{¹H} e a espectroscopia vibracional na região do infravermelho se mostram técnicas poderosas na elucidação estrutural destes compostos.

As análises de voltametria cíclica para os compostos da série com o ligante trifosfínico ETP foram feitas em DCM, com potencial de varredura de 100 mV.s⁻¹ e, nestas condições, apenas um processo atribuído ao par redox Ru^{III} /Ru^{II} ocorre. Os

valores de ΔE indicam um aumento da densidade eletrônica sobre o centro metálico, em comparação a série com a TDPME, nos complexos com ETP.

No complexo com a bipy o centro metálico tem uma densidade eletrônica menor que no complexo com a phen. Na Figura 48 é apresentado o voltamograma cíclico do complexo $[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ e na Tabela 16 os dados da voltametria cíclica para os cinco complexos, com bipy, Mebipy, phen, ampy e en. A diminuição do $E_{1/2}$ dos complexos na ordem bipy, phen e Mebipy, 1,144 V, 1,129 V e 1,111 V, respectivamente, segue o aumento de basicidade dos ligantes N-N.^[57] Para os complexos com ligante N-N com nitrogênios amínicos doadores en e ampy os valores de $E_{1/2}$ são de 1,095 V e 1,050 V, respectivamente, não seguindo a ordem de basicidade en > ampy.

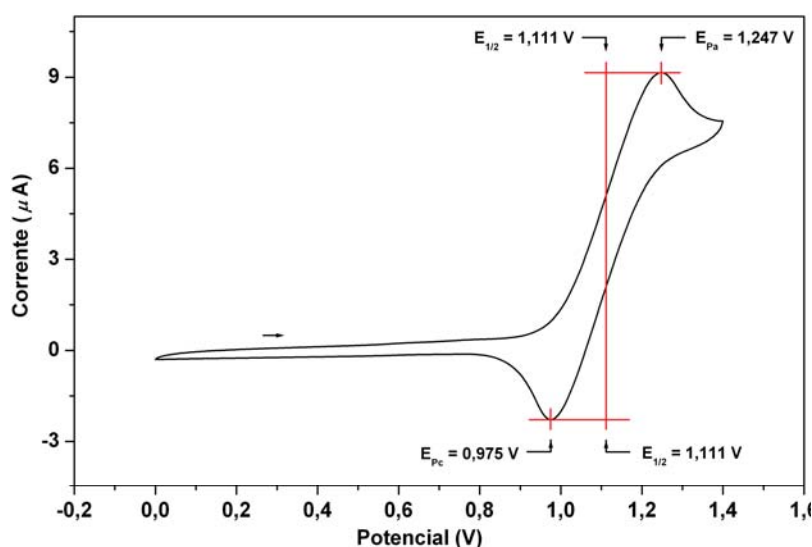


Figura 48: Voltamograma cíclico para o complexo $[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ em solução DCM/PTBA, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Eletrodo de referência Ag/AgNO_3 , $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 16: Dados de voltametria* cíclica dos complexos $[\text{RuCl}(\text{N-N})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, N-N = bipy, Mebipy, phen, ampy ou en. Potenciais dados em Volts.

Complexo	E_{Pa}	E_{Pc}	$E_{1/2}$
$[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$	1,270	1,017	1,144
$[\text{RuCl}(\text{Mebipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$	1,247	0,975	1,111
$[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$	1,200	1,058	1,129
$[\text{RuCl}(\text{ampy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$	1,231	0,869	1,050
$[\text{RuCl}(\text{en})(\text{ETP})]\text{PF}_6$	1,265	0,924	1,095

* DCM/PTBA, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a 100 mV.s^{-1} . Eletrodo de referência Ag/AgNO_3 , $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.5. TESTES DE REATIVIDADE

Testes de reatividade foram realizados para alguns dos complexos deste trabalho com $\text{CO}_{(g)}$, NaBH_4 e HCl .

4.5.1. Reatividade com $\text{CO}_{(g)}$

As reações com $\text{CO}_{(g)}$ foram feitas borbulhando-se $\text{CO}_{(g)}$, gerado pela desidratação do ácido fórmico catalisada por H_2SO_4 , através de uma cânula na solução do complexo e NH_4PF_6 em diclorometano/MeOH (1:3) por 3 horas (Figura 49) e então adicionado o mesmo volume de éter etílico. O sólido foi filtrado e lavado com um pouco de éter etílico e seco a vácuo.

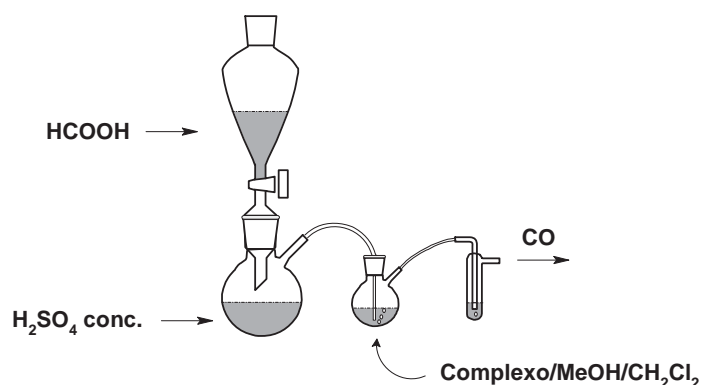


Figura 49: Esquema de geração e utilização de $\text{CO}_{(g)}$ em testes de reatividade a 1 atm

Nas reações com $\text{CO}_{(g)}$, apenas nos complexos com o ligante trifosfínico TDPME foi observado mudança nos espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e IV.

Na Figura 50 é apresentado o espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto da reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}_{(g)}$, sendo atribuído como $[\text{Ru}(\text{bipy})(\text{CO})(\text{TDPME})](\text{PF}_6)_2$. O deslocamento químico do fósforo *trans* CO, $\delta = -7,43$ ppm, é próximo ao do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{TDPME})]$,^[27] mostrando a forte influência *trans* do CO frente ao cloreto do complexo inicial.

Esta reação foi feita também no tubo de RMN, para acompanhamento por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Em um tubo de RMN, adicionou-se 0,5 mL de solução, aproximadamente $0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em diclorometano e fez-se vácuo por 5 min, seguido da adição de $\text{CO}_{(g)}$. Após uma hora, verificou-se que não houve mudança no espectro. Adicionou-se, então, 5 equivalentes de NH_4PF_6 e 50 μL de MeOH, para solubilizar o sal de amônio, seguido de 5 min de vácuo e adição de atm de $\text{CO}_{(g)}$.

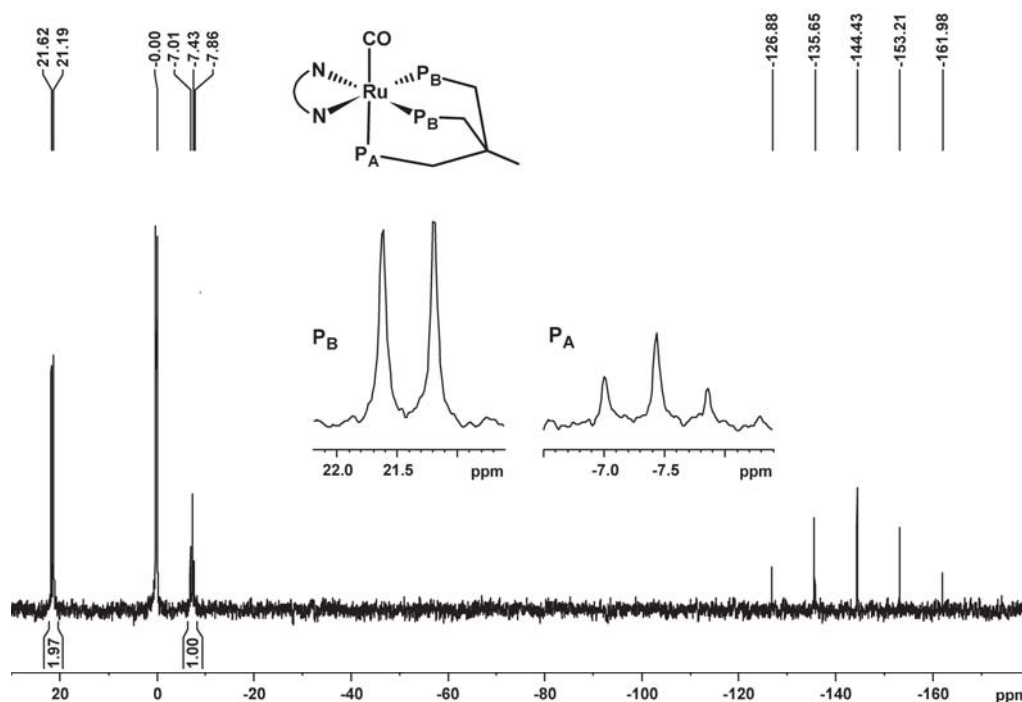


Figura 50: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto formado da reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}_{(\text{g})}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ – 81 MHz

Verificou-se o aparecimento de dois sinais, além do sinal referente ao $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, iguais ao da Figura 50. Após 24 horas, outra análise foi realizada, aparecendo mais três produtos (Figura 51), um simpleto atribuído ao binuclear $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TDPME})_2]^+$, dois dupletos e um simpleto atribuído como sendo a espécie $\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{CO})(\kappa^2\text{-TDPME})^+$ e um dupletos e um tripleto atribuídos a espécie $[\text{RuCl}(\text{CO})_2(\text{TDPME})]^+$.^[27]

Assim, esta reação pode estar ocorrendo via espécie com o ligante trifosfínico coordenado de forma bidentada. Deixaria desta maneira um sítio de coordenação vago, que pode ser ocupado tanto pelo CO como por outro cloreto (Figura 52).

Na reação, utilizando o esquema da Figura 49, há um fluxo de $\text{CO}_{(\text{g})}$ que, além de saturar o sistema, elimina NH_3 e HCl formados durante a reação favorecendo a formação do composto com CO coordenado.

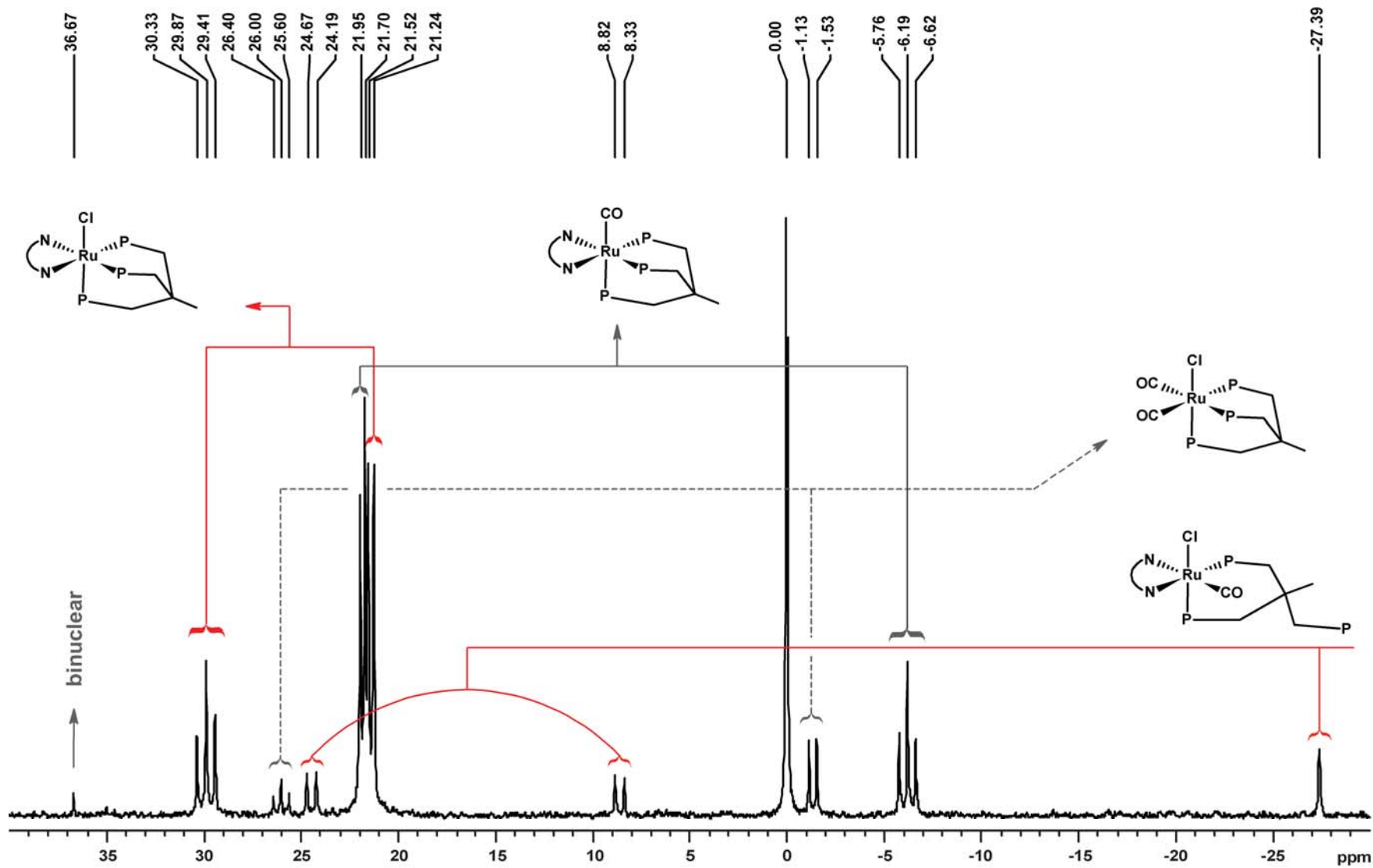


Figura 51: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de aeração do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}(\text{g})$ após 24 h no tubo de RMN, em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ - 81 MHz

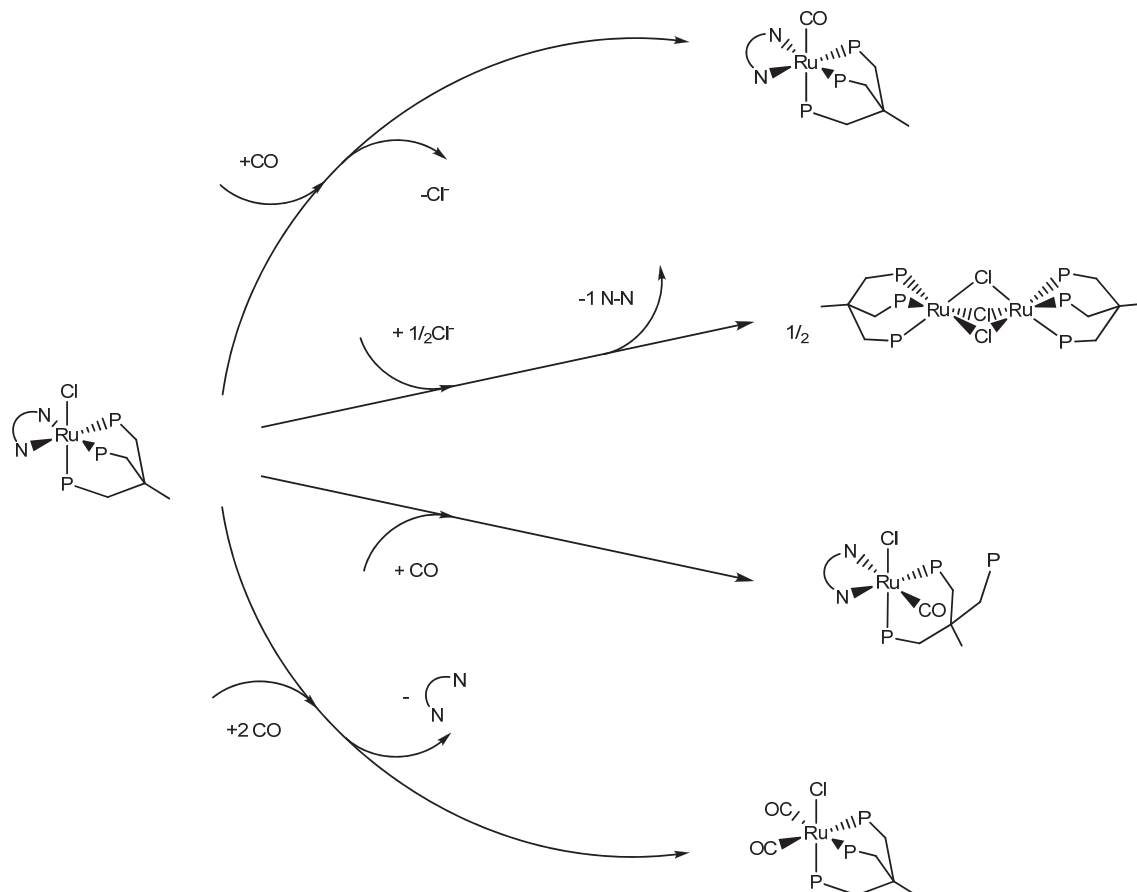


Figura 52: Esquema geral para a formação dos possíveis produtos que podem ser gerados na reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}_{(\text{g})}$

Outro resultado que se mostrou valioso, tanto do ponto de vista estrutural quanto eletrônico, foi o da reação do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}_{(\text{g})}$, analisado por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 53).

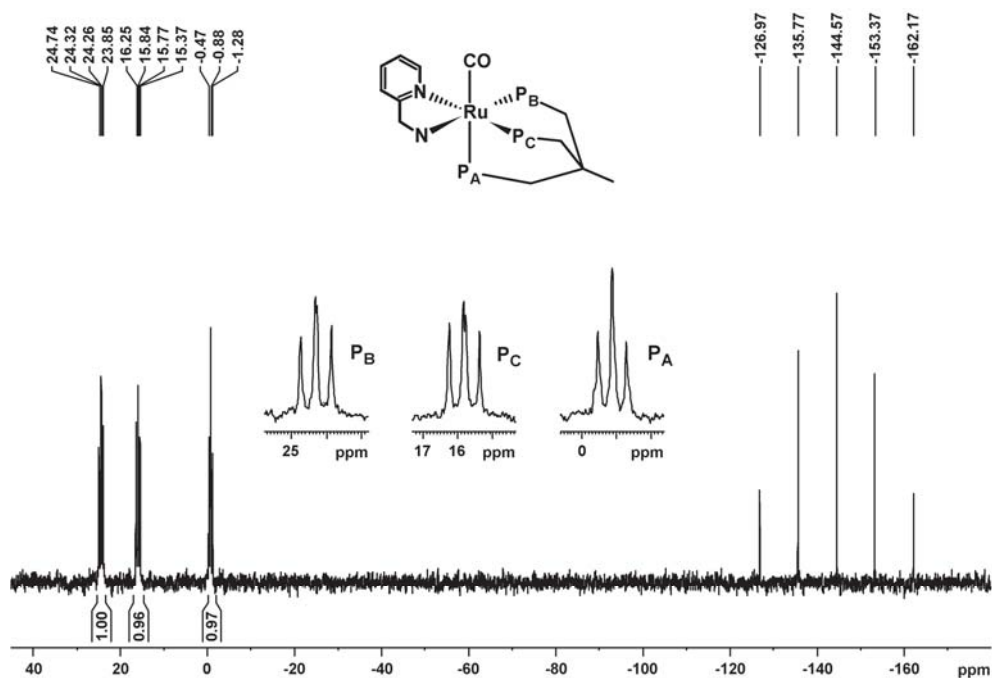


Figura 53: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto formado da reação do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}_{(\text{g})}$ em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ - 81 MHz

O espectro mostra um aparente tripleto (P_A) com $\delta = -0,88$ ppm, com deslocamento de aproximadamente -36 ppm para o sinal equivalente no $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ ($\delta = 36,7$ ppm). Os outros sinais, dois duplos dupletos (P_B e P_C), foram deslocados em cerca de -3 ppm em relação aos sinais do complexo contendo acetato.

A relativa blindagem do P_A implica que o ligante *trans* a ele exerce uma forte influência *trans*, indicando a coordenação do CO.^[23]

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho fornece evidências de que o CO está coordenado ao centro metálico ocupando o lugar do acetato, como pode ser visto na Figura 54.

Diferentemente do espectro de IV para o complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ (Figura 29, item 4.3.1.2.) não foram observadas a presença de bandas referentes aos estiramentos CO do acetato.

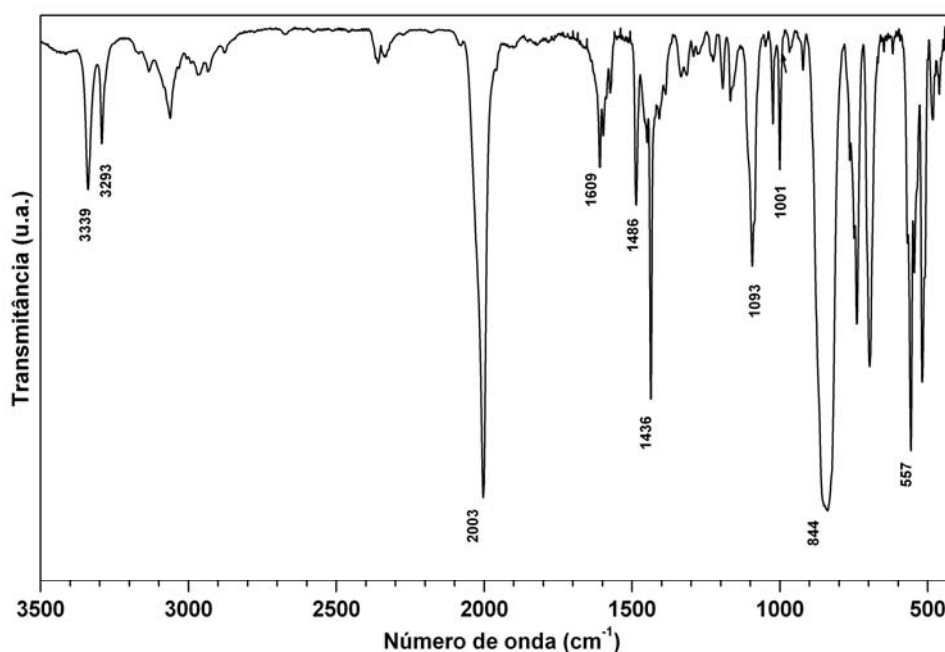


Figura 54: Espectro vibracional na região do infravermelho do produto formado da reação do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com $\text{CO}_{(g)}$, em pastilha de KBr

É possível observar, na Figura 54, uma banda de forte intensidade em 2003 cm^{-1} , relativa ao estiramento do monóxido de carbono coordenado. Estiramento, esse, próximo ao do CO no complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{TDPME})]$ (2006 cm^{-1}) e em concordância com valores relatados para o estiramento do CO *trans* a grupos π receptores fortes.^[49]

4.5.2. Reatividade com NaBH₄

Reações entre compostos fosfínicos e NaBH₄, para a formação de complexos contendo hidreto coordenado, são conhecidas desde a década de 1970 e muitos complexos rutênio-hidreto foram preparados por esta via.^[65; 66]

As reações com NaBH₄ foram feitas, em Schlenk sob atmosfera de argônio, adicionando-se uma solução etanólica de NaBH₄ quente sobre uma solução etanólica de complexo, sob refluxo, na proporção de 5:1, NaBH₄:complexo, e mantido sob refluxo por 10 minutos. Após esfriar a TA, o sólido foi filtrado e lavado com um pouco de etanol e seco a vácuo.

Os complexos das duas séries se mostraram reativos frente a reações com NaBH₄, levando a formação de espécies contendo hidreto coordenado no lugar do cloreto ou acetato.

A Figura 55 traz o espectro de RMN de ³¹P{¹H} para a reação do complexo [Ru(OAc)(en)(TDPME)]PF₆. Neste espectro aparecem dois sinais, um duplete em frequência mais alta e um tripleto mais blindado.

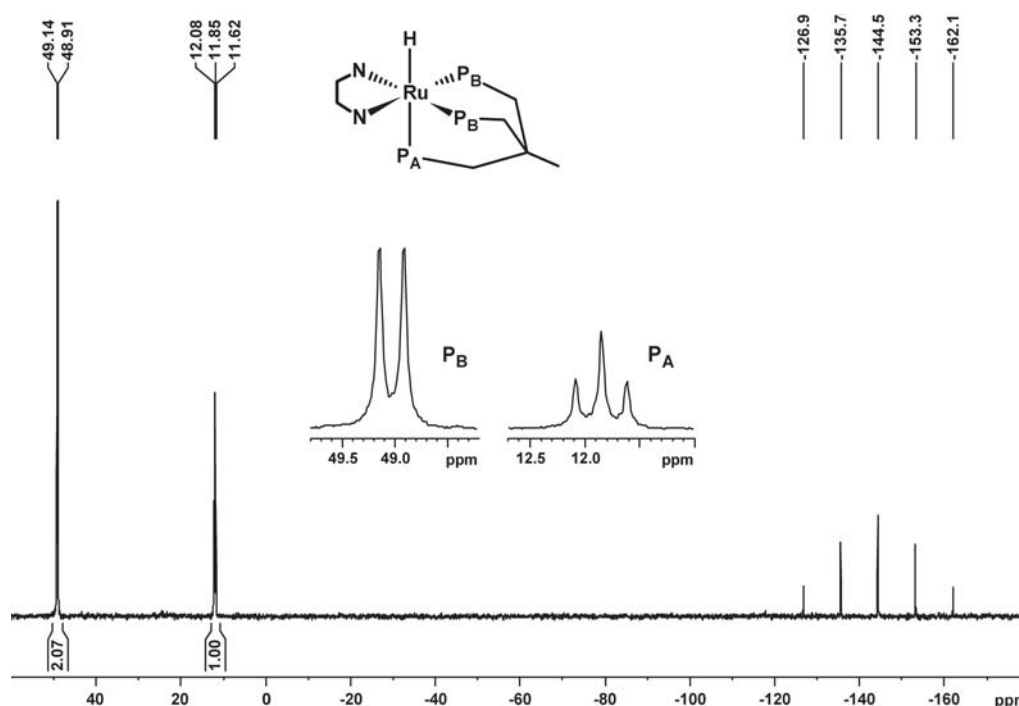


Figura 55: Espectro de RMN de ³¹P{¹H} do produto formado da reação do complexo [Ru(OAc)(en)(TDPME)]PF₆ com NaBH₄ em CDCl₃ – 81 MHz

Tal como no caso do CO, o tripleto que para o [Ru(OAc)(en)(TDPME)]PF₆ aparece em 45,01 ppm, referente ao fósforo *trans* acetato, teve um deslocamento de aproximadamente -35 ppm e agora aparece em 11,85 ppm, indicando a forte influência

trans do hidreto, assim com o CO, em relação ao acetato.^[23]

Na Figura 56 aparece a região do espectro de RMN de ^1H , característica de hidreto coordenado a rutênio,^[67] para o produto da reação do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com NaBH_4 , indicando a formação do hidreto. O sinal do hidreto neste complexo aparece como um duplo tripleto, com duas constantes de acoplamento *cis*iguais ($^2J_{\text{HP}} = 20$ Hz) e uma *trans* ($^2J_{\text{HP}} = 110$ Hz). Isto mostra que houve a formação do complexo contendo hidreto e que o ligante TDPME está coordenado de modo tridentado ao rutênio.

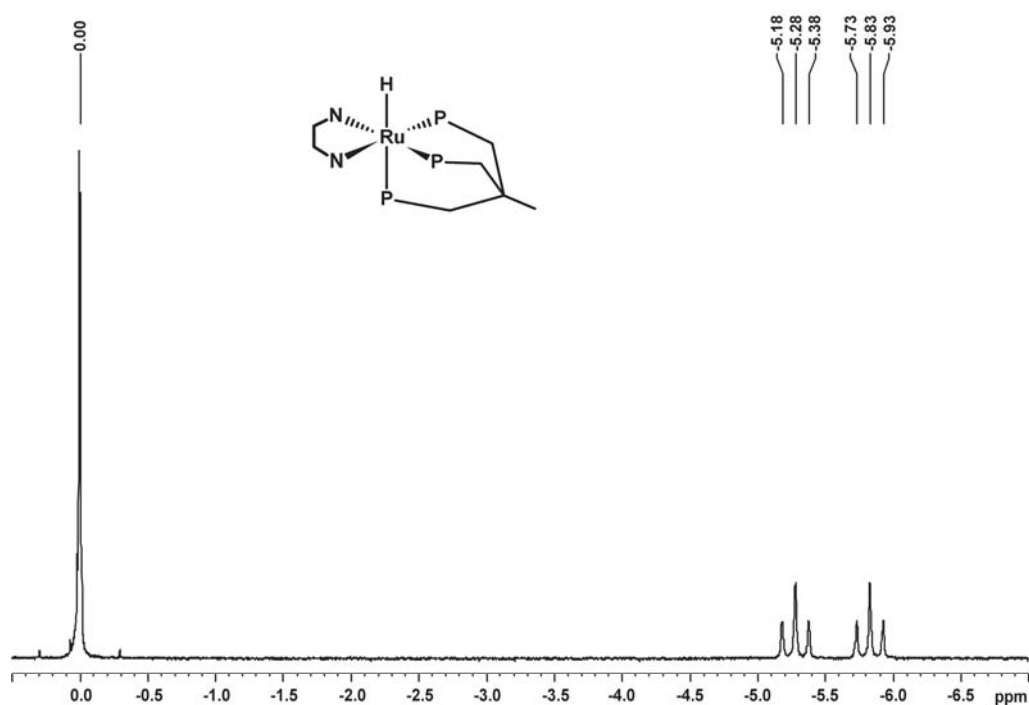


Figura 56: Espectro de RMN de ^1H do produto formado da reação do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com NaBH_4 em CDCl_3 – 200 MHz

Para o complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$, a reação com NaBH_4 também apresentou a formação de hidreto. No espectro de RMN de ^1H (Figura 57) observou-se a presença de um sinal centrado em $\delta = -6,45$ ppm, atribuído ao hidreto. Um duplo duplo duplete indicando que o hidreto acopla com três átomos de fósforo diferentes, ou seja, que o ligante trifosfínico está coordenado ao metal da mesma forma que no $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$. Neste espectro, também aparece um duplo tripleto, atribuído ao outro isômero no qual o P_c está *trans* ao hidreto.

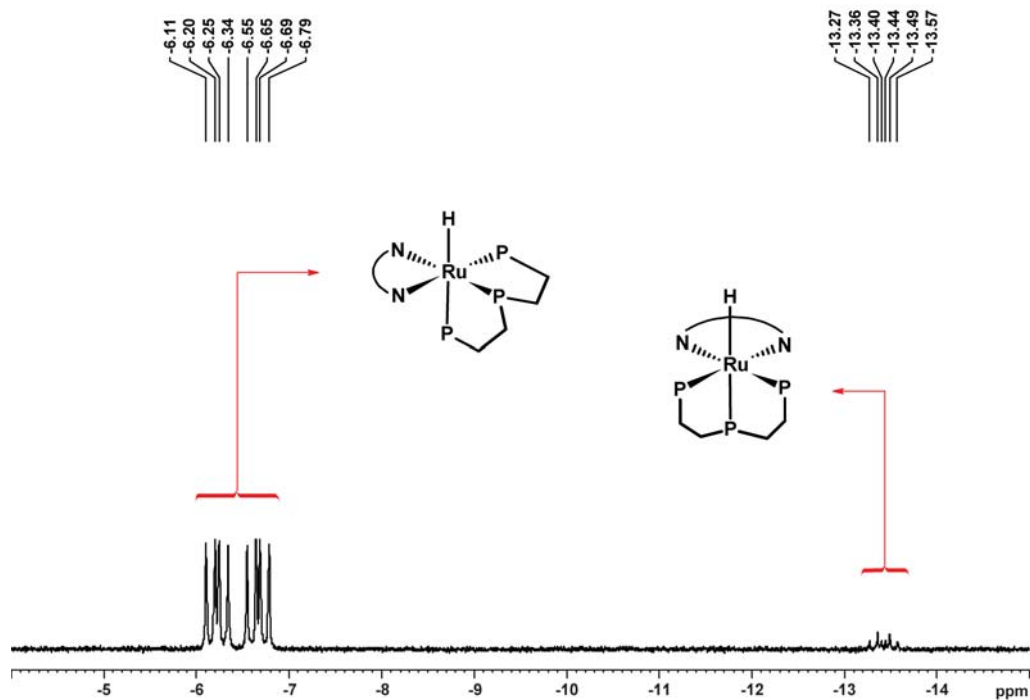


Figura 57: Espectro de RMN de ^1H do produto formado da reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ com NaBH_4 em CDCl_3 – 200 MHz

No espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o produto da reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ com NaBH_4 observou-se dois produtos.

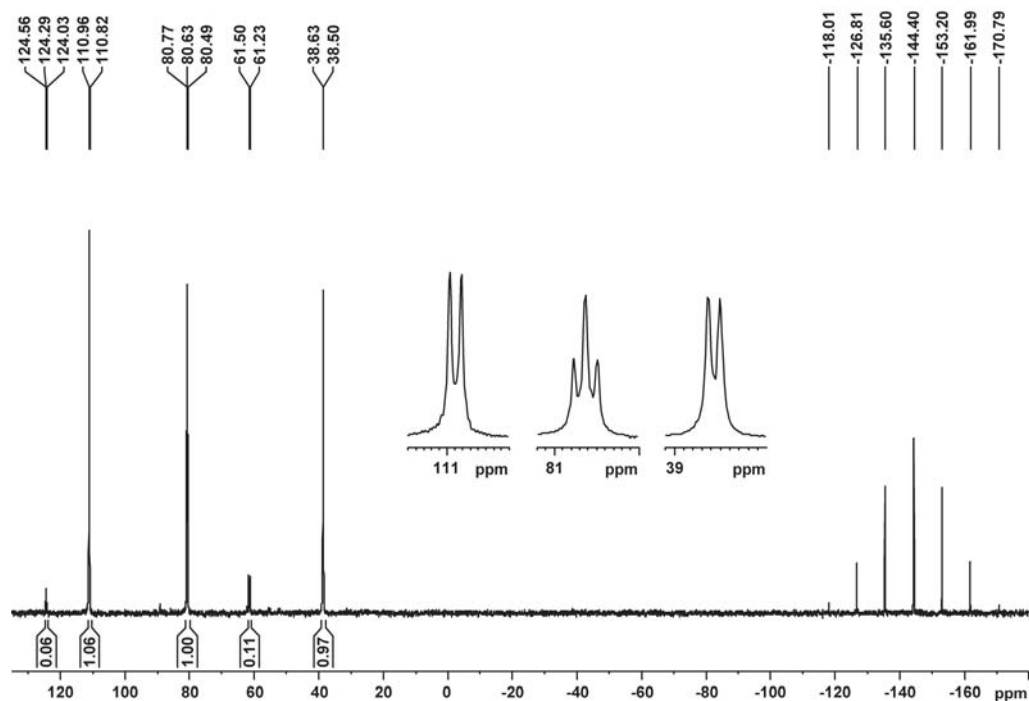


Figura 58: Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto formado da reação do complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ com NaBH_4 em CDCl_3 – 81 MHz

Dois dupletos, um com $\delta = 111,71$ ppm ($^2J_{\text{PP}} = 11,8$ Hz) e outro com $\delta = 39,07$ ppm ($^2J_{\text{PP}} = 10,6$ Hz), e um triplo com $\delta = 80,63$ ppm ($^2J_{\text{PP}} = 11,2$ Hz) na

proporção 1:1:1, relativos ao produto com o hidreto *trans* P_T. Os outros dois sinais, um tripleto com $\delta = 124$ ppm e um duplete com $\delta = 61,60$ ppm, foram atribuídos ao produto com o hidreto *trans* ao fósforo central do ligante ETP.

4.5.3. Reatividade com HCl

Para todos os complexos contendo os ligantes N-N e os ligantes trifosfínicos observou-se a formação do respectivo composto binuclear, $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TDPME})_2]$ ou $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{ETP})_2]$ na reação dos complexos com ligante N-N com HCl.

Nas reações com HCl para os complexos $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ observou-se, além da formação do binuclear $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{TDPME})_2]$, a formação do complexo com cloreto coordenado no lugar do acetato. Essas reações foram repetidas diretamente no tubo de RMN para acompanhar a reação a medida em que aumentava-se a concentração de cloreto no meio reacional.

Para o complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, foram pesados 10 mg (10 μmol) do complexo e adicionados 0,5 mL de DCM. Adicionou-se então 0,5 equivalentes de HCl (em MeOH, $6,7 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) seguido de forte agitação e em seguida fez-se a análise de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Adicionou-se mais 0,4 equivalentes, seguida de forte agitação e fez-se nova análise. As agitações serviram para tentar evitar o aumento pontual de concentração de Cl^- , a fim de evitar a formação do composto binuclear.

Os dados das análises por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ deste complexo são mostrados na Figura 59.

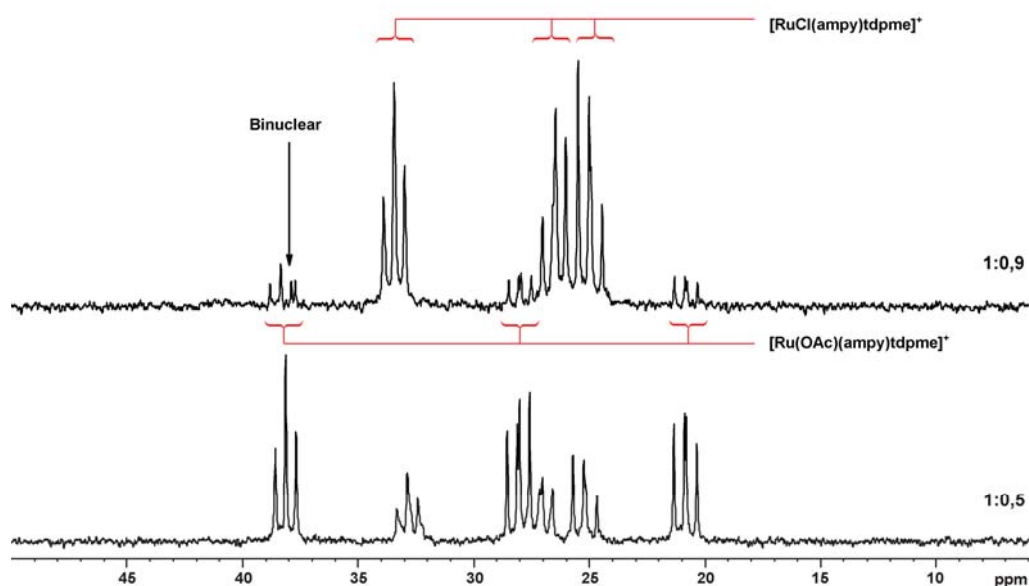


Figura 59: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ em diferentes quantidades de HCl (MeOH, $6,7 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) adicionado. Complexo/HCl de 1:0,5 e 1:0,9 em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ – 81 MHz

Na primeira análise, com 0,5 equivalentes de HCl, foi possível observar a presença do composto com acetato, sinais mais intensos na Figura 59, e outros três sinais de baixa intensidade que foram atribuídos ao composto com cloreto substituindo o acetato. A segunda análise apresenta uma diminuição na intensidade dos sinais referentes ao complexo com acetato e o aumento da intensidade dos sinais do complexo com cloreto. É possível observar, ainda, na segunda análise a formação do complexo binuclear, devido ao aumento da concentração de Cl^- na solução.

Para o complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, observou-se o mesmo efeito na reação com HCl. O espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 60) foi coletado após a adição de aproximadamente 0,7 equivalentes de HCl. Observa-se apenas dois compostos presentes, o complexo com acetato e o com cloreto e, nesta concentração de HCl, não foi observado o simpleto referente ao complexo binuclear. Somente com a adição de mais 0,2 equivalentes é que foi observada a formação do composto binuclear.

Tanto para o complexo com a 2-aminometipiridina quanto para o com a 1,2-etilenodiamina, não foi possível isolar o produto contendo cloreto coordenado na posição do acetato, pois sempre houve a formação do composto binuclear antes de alcançar a proporção 1:1 (complexo:HCl).

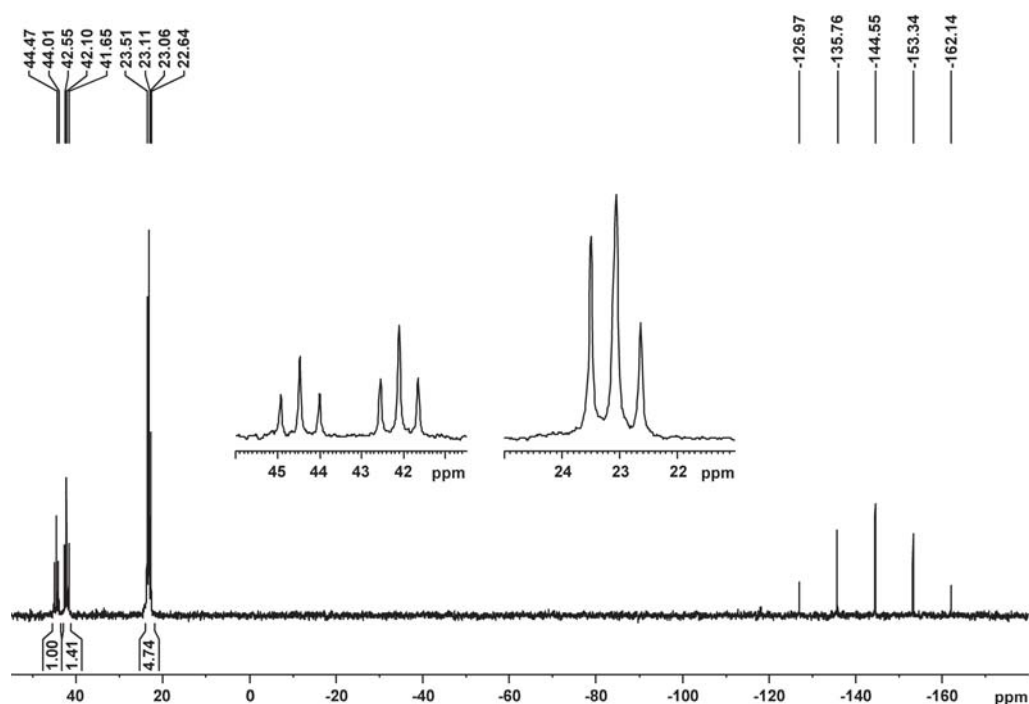


Figura 60: Espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ com aproximadamente 0,7 equivalentes de HCl (MeOH , $6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) adicionado. Em $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ – 81 MHz

4.6. ATIVIDADE CATALÍTICA NA TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Testes de atividade catalítica em reações de transferência de hidrogênio foram realizados para os complexos N-N e para o complexo [RuCl(OAc)(ETP)]. Os testes foram realizados em sistema fechado sob atmosfera de argônio. Os valores de conversão para cada amostra foram analisados por cromatografia gasosa.

Nas reações de transferência de hidrogênio utilizou-se isopropanol como solvente. Como teste inicial, utilizou-se a acetofenona como substrato e KOH como base iniciadora da reação, uma proporção de 1:20 de complexo:base e 1:500, 1:1000 e 1:2000 de complexo:substrato para 30 minutos de reação. Valores de conversão para 30 minutos de reação são apresentados na Tabela 17.

É possível observar que todos os complexos foram ativos para a conversão da acetofenona em feniletanol mesmo que com baixas conversões. Para os complexos com a ETP, em 30 minutos, as conversões foram <50 %, valores baixos se comparados as conversões obtidas com os complexos contendo o ligante trifosfínico TDPME. Este fato pode ser explicado, pois os complexos com o ligante trifosfínico ETP não reagem com CO_(g) tal como os complexos com a TDPME.

Para o complexo precursor [RuCl(OAc)(ETP)] os valores de conversão indicam uma maior labilidade do acetato em relação aos ligantes N-N, ou dos fósforos *trans* a estes, fornecendo assim um sítio vago na esfera de coordenação para a formação da ligação M-OR.

Tabela 17: Valores de conversão nas reações de transferência de hidrogênio para diferentes concentrações de substrato, 1,25 mol.L⁻¹, 2,5 mol.L⁻¹ e 5,0 mol.L⁻¹ e 30 min. de reação

Complexo	Conversão / % (TON)		
	500	1000	2000
[RuCl(bipy)(TDPME)]PF ₆	97 (485)	91 (910)	71 (1420)
[RuCl(phen)(TDPME)]PF ₆	93 (465)	90 (900)	42 (840)
[Ru(OAc)(ampy)(TDPME)]PF ₆	93 (465)	91 (910)	49 (980)
[Ru(OAc)(en)(TDPME)]PF ₆	85 (425)	91 (910)	47 (940)
[RuCl(bipy)(ETP)]PF ₆	20 (100)	28 (280)	16 (320)
[RuCl(Mebipy)(ETP)]PF ₆	12 (60)	24 (240)	5 (100)
[RuCl(phen)(ETP)]PF ₆	49 (245)	19 (190)	7 (140)
[RuCl(ampy)(ETP)]PF ₆	16 (80)	28 (280)	7 (140)
[RuCl(en)(ETP)]PF ₆	52 (78)	78 (780)	19 (380)
[RuCl(OAc)(ETP)]	94 (470)	98 (980)	30 (600)

Condições: catal./base 1:20, concentração de 2,5,mmol.L⁻¹ para o catalisador e 50 mmol.L⁻¹ de base;82 °C; 30 min. Solvente: isopropanol. TON = (mol de produto formado)/(mol de catalisador)

O complexo [RuCl(bipy)(TDPME)]PF₆ foi o que apresentou a melhor conversão

para a redução de cetona via transferência de hidrogênio. Para este complexo, outra reação foi feita analisando alíquotas em 5, 10, 15, 30, 45 e 60 minutos. Aos 5 minutos a conversão foi de 85 %, indicando que a reação já se encontrava próximo ao máximo de conversão, Tabela 18.

Tabela 18: Valores de conversão nas reações de transferência de hidrogênio em diferentes tempos de reação para o complexo [RuCl(bipy)(TDPME)]PF₆

Tempo / min.	5	10	15	30	45	60
Conversão / %	85	90	95	97	98	99

Condições: proporção complexo.:base:substrato de 1:20:500, concentração de 2,5,mmol.L⁻¹(complexo), 50 mmol.L⁻¹(base) e 1,25 mol.L⁻¹ (substrato);82°C; em isopropanol.

Para os complexos contendo bipyridinas da série com a TDPME o mecanismo envolvido na transferência de hidrogênio é o de esfera interna, pois não há hidrogênio amínico. Os dados de reatividade com CO indicam que pode haver a formação de ligação Ru-OR para haver a transferência de hidrogênio. Já para os complexos com a ampy e en, os quais possuem hidrogênio amínico, provavelmente o mecanismo predominante seja o de esfera externa.

Mudanças serão feitas no sistema, como variação na concentração tanto de complexo quanto de base e substrato, a fim de verificar a melhor condição de reação para a transferência de hidrogênio utilizando os complexos sintetizados neste trabalho.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Neste trabalho, diversos complexos de rutênio (II) contendo ligantes fosfínicos tripodais, imínicos e amínicos foram estudados e caracterizados por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, IV, voltametria cíclica e em alguns casos por difratometria de raio X de mono cristal. A reatividade de alguns dos complexos sintetizados frente a $\text{CO}_{(\text{g})}$, HCl e NaBH_4 e suas atividades catalíticas frente a reações de transferência de hidrogênio foram testadas.

Para os complexos $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ e $[\text{RuCl}(\text{phen})(\text{ETP})]\text{PF}_6$ as estruturas obtidas por difratometria de raio X confirmaram as propostas estruturais baseadas na RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Nestas estruturas, os ligantes tripodais estão coordenados ao centro metálico de modo facial pelos três átomos de fósforo e os ligantes N-N, coordenados de forma bidentada pelos nitrogênios, *trans* a dois desses átomos. Sendo que para os complexos com a trifosfina ETP os nitrogênios dos ligantes N-N estão *trans* a um fósforo central e um terminal. Estes dados mostram, ainda, que há um átomo de cloro coordenado e a presença do hexafluorofosfato (PF_6^-) na célula unitária indica que os complexos são catiônicos.

O uso da RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e da espectroscopia vibracional na região do infravermelho na identificação estrutural foi de grande importância, principalmente para os complexos com os ligantes N-N = 2-aminometilpiridina (ampy) e 1,2-etilenodiamina (en), pois apresentam algumas diferenças em relação aos outros N-N: i) a presença de grupos amínicos com hidrogênios ácidos, os quais permitem fazer ligações de hidrogênio intramolecular; ii) diferenças estruturais da ampy, um anel piridínico e um grupo amínico, em relação aos outros N-N, geram mudanças nos deslocamentos químicos dos fósforos *trans* a ela.

No espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ o complexo com a ampy e a TDPME apareceram três sinais na proporção 1:1:1 indicando que cada um dos fósforos do ligantes tripodais está *trans* a um átomo doador diferente.

O espectro de IV, dos complexos com ligantes amínicos e a TDPME, indicou a presença de acetato coordenado de forma monodentada, com possível formação de ligação de hidrogênio com os hidrogênios amínicos. A voltametria cíclica para estes dois compostos apresentou um processo aparentemente irreversível. Para os mesmos ligantes N-N com a ETP não foi observado a formação de acetato coordenado.

Os testes de reatividade com $\text{CO}_{(\text{g})}$ indicaram que os complexos com a trifosfina ETP são mais estáveis, frente a troca do cloreto pelo CO, que seus análogos com a TDPME, pois somente estes sofrem troca. Para o complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, através da RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ observou-se a presença de um intermediário, com a TDPME

coordenada de modo bidentado, indicando a maior labilidade do fósforo *trans* N-N que *trans* cloreto.

Nos testes com HCl foi observado na RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a formação do respectivo binuclear para todos os complexos N-N. Para os complexos $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{ampy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$, e $[\text{Ru}(\text{OAc})(\text{en})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ foi possível observar, também, a formação da espécie com cloreto coordenado no lugar do acetato.

A reatividade com NaBH_4 indicou a formação de ligação M-H para os complexos das duas séries, tanto com a TDPME quanto com a ETP. Indicando uma possível atividade catalítica para os complexos frente a redução de duplas ligações.

Esta atividade foi comprovada em reações de transferência de hidrogênio, para a redução de ligações polares, utilizando acetofenona como substrato. Como previsto, pela reatividade com $\text{CO}_{(\text{g})}$, os complexos com o ligante ETP tiveram uma baixa atividade para este tipo de reação, com conversões da acetofenona em feniletanol inferiores a 50 % em 30 min. Seguindo os testes de reatividade, os complexos com a TDPME obtiveram conversões superiores a 90 %, nas mesmas condições, e para o complexo $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{TDPME})]\text{PF}_6$ foi observado uma conversão de 85 % em 5 minutos de reação.

Os testes de atividade catalítica serão refeitos, para confirmação dos resultados alcançados e outros substratos, derivados da acetofenona, serão utilizados.

Os espectros de RMN de ^1H , que não foram realizados, em função da baixa solubilidade dos complexos em CDCl_3 , serão realizados em CD_2Cl_2 (solvente comprado, mas que ainda não foi entregue). As análises elementares dos complexos sintetizados serão feitas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SEDDON, E. A.; SEDDON, K. R. **The Chemistry Of Ruthenium**. Elsevier Science Ltd, 1984.
- [2] MURAHASHI, S.-I. **Ruthenium in Organic Synthesis**. Weinheim, Germany: Ed. Wiley-VCH, 2006.
- [3] NOYORI, R. Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture). **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n. 12, p. 2008-2022, 2002.
- [4] HALPERN, J.; KEMP, A. L. W. The decarbonylation of formic acid by ruthenium (II) chloride. **Journal of the American Chemical Society**, v. 88, n. 22, p. 5147-5150, 1966.
- [5] BRIAN R, J. Synthesis of chiral amines catalyzed homogeneously by metal complexes. **Catalysis Today**, v. 37, n. 2, p. 209-221, 1997.
- [6] NOYORI, R.; OHKUMA, T. Asymmetric catalysis by architectural and functional molecular engineering: Practical chemo- and stereoselective hydrogenation of ketones. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 1, p. 40-73, 2001.
- [7] CLAPHAM, S. E.; HADZOVIC, A.; MORRIS, R. H. Mechanisms of the H₂-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 21-24, p. 2201-2237, 2004.
- [8] NOYORI, R.; HASHIGUCHI, S. Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes. **Accounts of Chemical Research**, v. 30, n. 2, p. 97-102, 1997.
- [9] MORRIS, R. H. 1995 Alcan Award Lecture New intermediates in the homolytic and heterolytic splitting of dihydrogen. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 74, n. 11, p. 1907-1915, 1996.
- [10] ESTERUELAS, M. A.; ORO, L. A. Dihydrogen complexes as homogeneous reduction catalysts. **Chemical Reviews**, v. 98, n. 2, p. 577-588, 1998.
- [11] MATHEW, N. *et al.* Influence of the cone angles and the π -acceptor properties of phosphorus-containing ligands in the chemistry of dihydrogen complexes of ruthenium. **Organometallics**, v. 19, n. 22, p. 4506-4517, 2000.

- [12] NOYORI, R.; YAMAKAWA, M.; HASHIGUCHI, S. Metal-Ligand Bifunctional Catalysis: A Nonclassical Mechanism for Asymmetric Hydrogen Transfer between Alcohols and Carbonyl Compounds. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 66, n. 24, p. 7931-7944, 2001.
- [13] HAACK, K.-J. *et al.* The catalyst precursor, catalyst, and intermediate in the Ru (II) - promoted asymmetric hydrogen transfer between alcohols and ketones. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 36, n. 3, p. 285-288, 1997.
- [14] ERIC N. JACOBSEN, A. P., HISASHI YAMAMOTO. **Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III** 2000.
- [15] FLETCHER, N. C. Chiral 2,2'-bipyridines: ligands for asymmetric induction. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1**, n. 16, p. 1831-1842, 2002.
- [16] SPICCIA, L.; DEACON, G. B.; KEPERT, C. M. Synthetic routes to homoleptic and heteroleptic ruthenium (II) complexes incorporating bidentate imine ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 13-14, p. 1329-1341, 2004.
- [17] BENCINI, A.; LIPPOLIS, V. 1,10-Phenanthroline: A versatile building block for the construction of ligands for various purposes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 17-18, p. 2096-2180, 2010.
- [18] HOMANEN, P. *et al.* Ruthenium bipyridine complexes: synthesis and characterisation of Ru(tmbpy)(CO)₂Cl₂, Ru(dmbpy)(CO)₂Cl₂ and [Ru(dmbpy)(CO)₂Cl]₂. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 552, n. 1-2, p. 205-211, 1998.
- [19] BARATTA, W. *et al.* Cyclometalated ruthenium(II) complexes as highly active transfer hydrogenation catalysts. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 43, n. 27, p. 3584-3588, 2004.
- [20] BARATTA, W. *et al.* 2-(Aminomethyl)pyridine-phosphine ruthenium (II) complexes: novel highly active transfer hydrogenation catalysts. **Organometallics**, v. 24, n. 7, p. 1660-1669, 2005.
- [21] ABDUR-RASHID, K. *et al.* Chemistry of ruthenium (II) monohydride and dihydride complexes containing pyridyl donor ligands including catalytic ketone H₂-hydrogenation. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 7, p. 2483-2492, 2005.

- [22] VALLE, E. M. A. et al. Sobre uma degenerescência acidental nos deslocamentos químicos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ em complexos difosfínicos de rutênio. **Química Nova**, v. 31, p. 807-812, 2008.
- [23] LETTS, J. B.; MAZANEC, T. J.; MEEK, D. W. Syntheses and characterization of ruthenium(0) and ruthenium(II) complexes of two flexible chelating triphosphine ligands. **Organometallics**, v. 2, n. 6, p. 695-704, 1983.
- [24] MAYER, H. A.; KASKA, W. C. Stereochemical control of transition metal complexes by polyphosphine ligands. **Chemical Reviews**, v. 94, n. 5, p. 1239-1272, 1994.
- [25] WOHRNATH, K. **Aplicação do $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ na obtenção de complexos mono e binucleares**. 1999. Tese de Doutorado. Instituto de Química de Araraquara, UNESP, Brasil.
- [26] HIERO, J.-C. et al. Structural diversity in coordination chemistry of tridentate and tetradentate polyphosphines of Group 6 to 10 transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 236, n. 1-2, p. 143-206, 2003.
- [27] RHODES, L. F. et al. Ruthenium(II) solvento complexes containing the tripod-like ligands $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{EPh}_2)_3$ (E = P or As) and their reactions with carbon monoxide. Crystal and molecular structure of $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)_2][\text{BPh}_4]$. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 604-610, 1988.
- [28] BAKHMUTOV, V. I. et al. In-depth NMR and IR study of the proton transfer equilibrium between $[(\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)\text{Ru}(\text{CO})\text{H}_2]$ and hexafluoroisopropanol. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 79, n. 5-6, p. 479-489, 2001.
- [29] BIANCHINI, C. et al. Mimicking the HDS Activity of Ruthenium-Based Catalysts. Homogeneous Hydrogenolysis of Benzo[b]thiophene. **Organometallics**, v. 17, n. 12, p. 2636-2645, 1998.
- [30] ALBINATI, A. et al. Ruthenium(II) complexes containing bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)phenylphosphine and bis(3-(diphenylphosphino)propyl)phenylphosphine. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 22, p. 4940-4950, 1993.
- [31] SUES, P. E.; LOUGH, A. J.; MORRIS, R. H. Flexible Syntheses of Tripodal Phosphine Ligands 1,1,2-Tris(diarylphosphino)ethane and Their Ruthenium $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ Complexes. **Organometallics**, v. 31, n. 18, p. 6589-6594, 2012.
- [32] JIA, G. et al. Synthesis and characterization of ruthenium acetate complexes containing triphosphines. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 5, p. 900-904, 1992.

- [33] GUIMERANS, R. R. et al. Synthesis, structure and structural dynamics of ruthenium(II) bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine dichloride. **Inorganica Chimica Acta**, v. 165, n. 1, p. 45-50, 1989.
- [34] SARMAH, B. J.; DUTTA, D. K. Chlorocarbonyl ruthenium (II) complexes of tripodal triphos {MeC(CH₂PPh₂)₃}: Synthesis, characterization and catalytic applications in transfer hydrogenation of carbonyl compounds. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 695, n. 6, p. 781-785, 2010.
- [35] 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, 2008.
- [36] BEAUFORT, L.; DELAUDE, L.; NOELS, A. F. A new tripodal ligand system based on the iminophosphorane functional group. Part 1: Synthesis and characterization. **Tetrahedron**, v. 63, n. 30, p. 7003-7008, 2007.
- [37] MUTH, A. et al. Eine einfache synthese von tripod-liganden H₃CC(CH₂PAR₂)₃: Anwendungsbreite und komplexchemie. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 468, n. 1-2, p. 149-163, 1994.
- [38] ARMAREGO, W. L. F.; PERRIN, D. D. **Purification of Laboratory Chemicals (4th Edition)**: Elsevier 1997.
- [39] HALLMAN, P. S.; STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. Tetrakis(triphenylphosphine)dichloro-ruthenium(II) and tris(triphenylphosphine)-dichlororuthenium(II). **Inorganic Syntheses**, v. 12, 1970.
- [40] BATISTA, A. A. et al. MOLECULAR-STRUCTURES, ELECTROCHEMICAL AND SPECTROSCOPICAL PROPERTIES OF DICHLORODICARBONYLBIS(TRIPHENYLPHOSPHINE)RUTHENIUM(II) AND DICHLORODICARBONYLBIS(TRIPHENYLARSINE)RUTHENIUM(II). **Polyhedron**, v. 13, n. 4, p. 689-693, 1994.
- [41] SIEGL, W. O.; LAPPORTE, S. J.; COLLMAN, J. P. Ruthenium (0) and ruthenium (II) complexes with 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane. **Inorganic Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 674-677, 1973.
- [42] STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 28, n. 4, p. 945-956, 1966.

- [43] MAINZ, V. V.; ANDERSEN, R. A. Preparation of $\text{RuCH}_2\text{PMe}_2(\text{PMe}_3)_3\text{Cl}$, $\text{Ru}(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2(\text{PMe}_3)_2$, and $\text{Rh}_2(\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2(\text{PMe}_3)_4$ and their reactions with hydrogen. **Organometallics**, v. 3, n. 5, p. 675-678, 1984.
- [44] XU, Q. Metal carbonyl cations: generation, characterization and catalytic application. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 231, n. 1-2, p. 83-108, 2002.
- [45] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. Wiley, 1978.
- [46] SERP, P. et al. A Facile Route to Carbonylhalogenometal Complexes (M = Rh, Ir, Ru, Pt) by Dimethylformamide Decarbonylation. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2001, n. 9, p. 2327-2336, 2001.
- [47] KRASSOWSKI, D. W. et al. Kinetic and thermodynamic stabilities of the geometric isomers of dicarbonyldichlorobis(tertiary phosphine)ruthenium and carbonyldichlorotris(tertiary phosphine)ruthenium complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 23, p. 4294-4307, 1988.
- [48] QUIN, J. G. V. A. L. D. **Phosphorus-31 NMR spectroscopy in stereochemical analysis**. VCH, 1987. ISBN 0-89573-149-5.
- [49] CAVARZAN, D. A. **Síntese, caracterização e atividade catalítica de complexos de rutênio (II) com carbonilas, fosfínas, aminas, iminas e hidretos**. 2010. Dissertação de Mestrado. Departamento de Química, UFPR, Brasil.
- [50] BRIGGS, J. C.; MCAULIFFE, C. A.; DYER, G. Octahedral and trigonal-bipyramidal complexes of ruthenium (II) with bidentate phosphine-ligands. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 3, p. 423-427, 1984.
- [51] HANSEN, P. W.; JENSEN, P. W. Vibrational studies on bis-terpyridine-ruthenium(II) complexes. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 50, n. 1, p. 169-183, 1994.
- [52] INSKEEP, R. G. Infra-red spectra of metal complex ions below 600 cm^{-1} —I: The spectra of the tris complexes of 1, 10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine with the transition metals iron(II) through zinc(II). **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 24, n. 7, p. 763-776, 1962.
- [53] POIZAT, O.; SOURISSEAU, C. Infrared, Raman and resonance Raman studies of the $\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_3^{2+}$ cation in its chloride crystal and as an intercalate in the layered manganese phosphide sulfide (MnPS_3) compound. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 14, p. 3007-3014, 1984.

- [54] VICENTE, R.; RIBAS, J.; SOURISSEAU, C. Synthesis and resonance raman study of conductive iodinated materials derived from $[M(dmit)(phen)]$ complexes [$M = Pd(II), Pt(II)$]. **Polyhedron**, v. 5, n. 12, p. 2033-2038, 1986.
- [55] DAASCH, L.; SMITH, D. Infrared Spectra of Phosphorus Compounds. **Analytical Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 853-868, 1951.
- [56] BATISTA, A. A. et al. Electrochemical and spectroscopic studies on $RuCl_2(PPh_3)_2(N)_2$ and $RuCl_2(PPh_3)_2(N-N)$ complexes (N=pyridine derivatives and N-N=phenanthroline or bipyridine derivatives). X-ray structure of $RuCl_2(PPh_3)_2(phen)$. **Polyhedron**, v. 20, n. 17, p. 2123-2128, 2001.
- [57] SANTIAGO, M. O. **Síntese, caracterização e estudos cinéticos da isomerização de compostos de Ru(II) contendo ligantes (X-bipy) (X=-H,-NO₂,-Me,-COOH,-SMe, O=SMe, -Cl, -OMe)**. 2004. Tese de Doutorado. Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Brasil.
- [58] DAVID R. LIDE, E. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**: CRC Press. 85th ed Internet Version 2005.
- [59] DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 33, n. 3, p. 227-250, 1980.
- [60] SEGAL, L.; EGGERTON, F. V. Infrared Spectra of Ethylenediamine and the Dimethylethylenediamines. **Appl. Spectrosc.**, v. 15, n. 4, p. 116-117, 1961.
- [61] TAMURA, M. et al. Bis(bipyridine)ruthenium(II) Complexes with an Aliphatic Sulfinato Donor: Synthesis, Characterization, and Properties. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 11, p. 4764-4771, 2011.
- [62] DELGADO, G. et al. X-ray structure of dichloro-[bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine] (dimethyl sulfoxide)ruthenium(II). **Inorganica Chimica Acta**, v. 233, n. 1-2, p. 145-149, 1995.
- [63] SHELDRIK, W. S.; BRANDT, K. Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphineruthenium (II) complexes of amino acids and dipeptides. **Inorganica Chimica Acta**, v. 217, n. 1-2, p. 51-59, 1994.
- [64] KING, R. B.; CLOYD, J. C. Poly(tertiary phosphines and arsines). XI. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance studies on some metal complexes of poly(tertiary phosphines). **Inorganic Chemistry**, v. 14, n. 7, p. 1550-1554, 1975.
- [65] RHODES, L. F.; VENANZI, L. M. Ruthenium(II)-assisted borohydride reduction of acetonitrile. **Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 16, p. 2692-2695, 1987.

- [66] RHODES, L. F. et al. Bimetallic ruthenium hydride borohydride complex with unusually short ruthenium-boron distances. X-ray crystal structure of (μ_2 , η^2 -tetrahydroborato)dihydridobis[tris(diphenylphosphinomethyl)ethane]diruthenium(1+) tetraphenylborate. **Inorganic Chemistry**, v. 25, n. 19, p. 3335-3337, 1986.
- [67] ALBINATI, A.; VENANZI, L. M.; WANG, G. Ruthenium tri- and digold hydride clusters. **Inorganic Chemistry**, v. 32, n. 17, p. 3660-3669, 1993.