

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FRANCISCO DINIS FAGUNDES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO  
CONTENDO LIGANTES HEMILÁBEIS P-X (X = O ou N).**

CURITIBA

2010

FRANCISCO DINIS FAGUNDES

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO  
CONTENDO LIGANTES HEMILÁBEIS P-X (X = O ou N).**

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio Peres de Araujo

CURITIBA

2010

---

F156s

Fagundes, Francisco Dinis

Síntese, caracterização e reatividade de complexos de rutênio contendo ligantes hemilábeis P-X (X = O ou N) / Francisco Dinis Fagundes. – Curitiba, 2010.

78 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2010.

Orientador: Márcio Peres de Araujo.

1. Ligantes híbridos. 2. Fosfinas. 3. Rutênio. 4. Reatividade.  
I. Universidade Federal do Paraná. II. Araujo, Márcio Peres de. III. Título.

CDD: 546

---

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E REATIVIDADE DE COMPLEXOS DE RUTÊNIO  
CONTENDO LIGANTES HEMILÁBEIS P-X (X = O OU N)**

por


**FRANCISCO DINIS FAGUNDES**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:




---

Prof. Dr. Marcio Peres de Araujo  
Dep. de Química – UFPR



---

Profª Drª Karen Wohnrath  
Dep. de Química - UEPG



---

Prof. Dr. Flavio Massao Matsumoto  
Dep. de Química – UFPR



Aos meus pais Eliane e Gilceu,  
minha irmã Ana Cláudia e minha  
namorada Daniela, pelo apoio, carinho,  
força e compreensão nunca negados.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente o meu orientador, Márcio Peres de Araujo, principalmente pela paciência, dedicação, e pelas lições adquiridas neste período que contribuíram muito para minha formação.

Prof. Carlos Basílio Pinheiro pelas análises de cristalografia de raios X de monocristal.

Prof. Herbert Winnischofer pelo treinamento e disponibilização do FTIR Bruker e da infraestrutura laboratorial.

Prof. Alzir Azevedo Batista - UFSCar, pela realização das medidas de análise elementar e doação do ligante  $P\{p\text{-tol}\}_3$ .

Prof. Francisco de Assis Marques, Celso e Gustavo pela disponibilização do cromatógrafo gasoso.

Prof. Paulo Henrique Gorgatti Zarbin pela disponibilidade do cromatógrafo gasoso e os alunos Rafael Augusto Soldi e Diogo Montes Vidal pelas ajudas nas obtenções dos cromatogramas.

Prof. Alfredo Ricardo Marques de Oliveira e os colegas do laboratório de síntese orgânica Murilo, Guilherme, Daiane e Flávia pela ajuda com reagentes e solventes.

Prof. Andresson Barison, Clebson Luiz Veber e Caroline Werner pela obtenção e auxílio nos espectros de RMN.

Profs. Marcio Fernando Bergamini, Luiz Humberto Marcolino Junior e Aldo José Gorgatti Zarbin pela disponibilização dos potenciostatos e aos colegas Fabio Caetano e Edson Nossol pelo auxílio nas obtenções dos voltamogramas.

A Juliana Paula da Silva pela grande colaboração neste trabalho, na obtenção dos espectros de RMN, síntese do ligante P-N sacrificando alguns finais de semana para me ajudar, sendo uma grande amiga.

Aos amigos: Ramon Martins, Elias da Costa, Deividi, Evandro e Mauricio pela força, discussões, contribuições positivas e pelo agradável ambiente de trabalho que proporcionaram.

Minha cunhada Valdirene por me receber em sua casa, sem a qual seria inviável a permanência em Curitiba.

A Johnson Matthew e Prof. Fábio Souza Nunes pela doação de  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ .

A todos que contribuíram de alguma forma para o desenvolvimento deste trabalho.

*Dreams flow across the heartland  
Feeding on the fires  
Dreams transport desires  
Drive you when you're down -  
Dreams transport the ones  
Who need to get out of town*

Rush

## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados complexos carbonilos de rutênio (II) contendo ligantes monofosfínicos e ligantes hemilábeis P-X (P-O = *o*-difenilfosfina anisol; P-N = *o*-(difenilfosfina)-N,N-dimetilanilina; P-N' = 2-(difenilfosfina)piridina). Duas séries inéditas de três compostos cada uma com fórmulas  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})(\text{P-X})]$  (L =  $\text{PPh}_3$  ou  $\text{P}\{\text{p-tol}\}_3$ ) foram obtidas a partir dos precursores  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)_2]$ . Cada complexo sintetizado foi caracterizado por técnicas de RMN 1D –  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e 2D – correlação HMBC  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ ; voltametria cíclica, espectro vibracional na região do infravermelho, análise elementar e difração de raios X. A técnica de RMN 1D de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  mostrou um conjunto de dois dupletos para cada composto, consequência da presença de dois átomos de fósforo em ambientes químicos não equivalentes. Já a técnica de RMN 1D de  $^1\text{H}$  mostrou sinais característicos dos ligantes  $\text{PR}_3$  e P-X. As técnicas de RMN indicam a presença de dois ligantes fosfínicos, e que os ligantes hemilábeis estão coordenados na forma bidentada. A técnica de FTIR na região média revelou a presença de bandas características e, principalmente foi observada a presença da banda de absorção característica da molécula de monóxido de carbono coordenado, na região compreendida entre  $1961\text{ cm}^{-1}$  e  $1975\text{ cm}^{-1}$ . A técnica de voltametria cíclica demonstrou valores de  $E_{1/2}$  característicos para compostos contendo a molécula de monóxido de carbono coordenado, acima de 1,4 V. Os compostos foram avaliados quanto às suas reatividades frente à molécula monóxido de carbono e os dois complexos que contém o ligante P-O apresentaram tal característica, os quais foram caracterizados através de técnicas de RMN e espectroscopia vibracional. Todos os complexos das duas séries catalisam a redução de acetofenona em reação de transferência de hidrogênio, com rendimentos entre 69% e 92% em períodos de 24h.

Palavras-chave: Ligantes híbridos. Fosfinas. RMN de  $^{31}\text{P}$ . Rutênio. Reatividade.

## ABSTRACT

In this work monocarbonyl complexes of ruthenium (II) containing phosphines and hybrid ligands P-X (P-O = *o*-difenilfosfina anisol; P-N = *o*-(difenilfosfina)-N,N-dimetilanilina; P-N' = 2-(difenilfosfina)piridina) P-X (X = *o*-dimethylaniline – P-N, *o*-pyridine – P-Py, or *o*-anisole–P–O) were synthesized and full characterized. Two series containing six new complexes with general formula  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})(\text{P-X})]$  (L =  $\text{PPh}_3$  or  $\text{P}\{\text{p-tol}\}_3$ ) were obtained from the precursors  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  and  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)_2]$ , respectively. Complexes were characterized by techniques such as RMN 1D –  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  and 2D - HMBC  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ ; cyclic voltammetry, vibrational spectroscopy, elemental analysis and structure determination by X-ray diffraction. The  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra presented a group of two doublets for each compound, compatible with the presence of two non-equivalent phosphorus atoms. The 1D  $^1\text{H}$  NMR spectra were in agreement with the presence of two coordinated phosphines. The vibrational spectroscopy presented characteristic bands of carbonyl- and phosphines-containing complexes, characterized by the pronounced carbon monoxide stretching. The cyclic voltammograms for the compounds presented one oxidation process with characteristics  $E_{1/2}$  values for carbonyl containing complexes. All complexes were tested as pre-catalyst in hydrogen-transfer reaction using acetophenone as substrate with conversions up to 92% in 24 h.

Keywords: Hybrid ligands. Phosphines.  $^{31}\text{P}$  NMR. Ruthenium. Reactivity.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Ligantes potencialmente hemilábeis utilizados no trabalho.....	17
Figura 2 - Diferentes situações onde é possível encontrar o comportamento hemilábil. Tipo III estende-se a complexos dinucleares ou clusters. ....	20
Figura 3 – Comportamento dinâmico de alguns complexos de rutênio.....	21
Figura 4 – Coordenação de um substrato orgânico promovida por um complexo contendo um ligante hemilábil. ....	22
Figura 5 – Comportamento hemilábil de ligante com mais de dois átomos doadores. ....	22
Figura 6 – Processo fluxional intramolecular. ....	23
Figura 7 – Equilíbrio entre bidentado e monodentado de um complexo contendo ligante com átomos doadores fósforo e oxigênio.....	23
Figura 8 – Composto dimetálico com ligante hemilábil.....	23
Figura 9 – Complexo de rutênio contendo um ligante hemilábil com propriedades luminescentes. ....	24
Figura 10 - Ângulo de cone de Tolman para $PR_3$ .....	25
Figura 11 – Esquema de uma reação de transferência de hidrogênio catalisada por complexos de rutênio.....	26
Figura 12 – Ciclo catalítico para hidrogenação de ligações C=O de esfera interna (Q = oxigênio). ....	27
Figura 13 – Esquema para a reação de transferência de hidrogênio de esfera externa (Q = oxigênio). ....	27
Figura 14 – Passagem da espécie de 18 elétrons por um estado intermediário de 16 elétrons. ....	28
Figura 15 – Mecanismo de transferência de hidrogênio utilizando um solvente orgânico como fonte de H (Q = O).....	29
Figura 16 – Fluxograma das rotas sintéticas para a obtenção dos complexos para a série 1 (R = Ph) e série 2 (R = P{p-tol} <sub>3</sub> ).....	34
Figura 17 – Estruturas propostas para as séries 1 e 2 dos complexos obtidos.....	39
Figura 18 - Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ para o complexo 1a. ....	41
Figura 19 – Espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ para o complexo 1b.....	42

Figura 20 – Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo 1c.....	43
Figura 21 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para o complexo 1a.....	45
Figura 22 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para o complexo 2a.....	46
Figura 23 - Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para o complexo 1b.....	47
Figura 24 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para o complexo 2b .....	48
Figura 25 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para o complexo 1c .....	49
Figura 26 – Espectro de RMN de $^1\text{H}$ para o complexo 2c .....	49
Figura 27 – Correlação HMBC $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ para o complexo 1a .....	50
Figura 28 - Correlação HMBC $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ para o complexo 2a.....	50
Figura 29 - Esquema da conectividade de acoplamentos através das ligações HMBC $^1\text{H}$ – $^{31}\text{P}$ para o complexo 2a (RMN $^{31}\text{P}_a$ $\delta$ = 35 ppm; $^{31}\text{P}_b$ $\delta$ = 47,2 ppm). .....	51
Figura 30 - Correlação HMBC $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ para o complexo 1b.....	51
Figura 31 – Esquema da conectividade de acoplamentos através das ligações HMBC $^1\text{H}$ – $^{31}\text{P}$ para o complexo 2b (RMN $^{31}\text{P}_a$ $\delta$ = 43,2 ppm; $^{31}\text{P}_b$ $\delta$ = 35,1 ppm). .....	52
Figura 32 – Correlação HMBC $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ para o complexo 2b.....	52
Figura 33 – Correlação HMBC $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ para o complexo 2c .....	53
Figura 34 - Estrutura cristalográfica para o complexo 1a. ....	56
Figura 35 – Estrutura cristalográfica para o complexo 1b. ....	57
Figura 36 – Estrutura cristalográfica para o complexo 1c.....	57
Figura 37 - Ângulos selecionados de ligação do complexo 1c.....	59
Figura 38 – Relação entre os deslocamentos químicos e as respectivas distâncias Ru-P; .	60
Figura 39 - Voltamograma cíclico do complexo 2c, eletrodo de platina vs Ag/AICl, TBAPF <sub>6</sub> 0,1M em acetonitrila. $E_{1/2}$ = 1,47 V.....	62
Figura 40 – Esquema de reação dos complexos 1a e 2a com monóxido de carbono em solução de DCM em temperatura ambiente. ....	64
Figura 41 - Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto obtido 1a' da reação em solução do complexo 1a com monóxido de carbono. ....	65
Figura 42 – Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto obtido 2a' da reação em solução do complexo 2a com monóxido de carbono. ....	65
Figura 43 – Espectro COSY $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ de produto obtido da reação entre o complexo 2a e monóxido de carbono. ....	66

Figura 44 - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo 1a após 30 minutos de reação em solução com monóxido de carbono..... 67

Figura 45 – Modos vibracionais da molécula de monóxido de carbono em um complexo dicarbonilo..... 67

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Classificação de ácidos e bases de Lewis .....	18
<b>Tabela 2</b> - Dados de estiramentos dos principais grupos químicos contidos nos complexos sintetizados .....	40
<b>Tabela 3</b> – Deslocamentos químicos de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ dos complexos .....	44
<b>Tabela 4</b> – Dados de refinamento das estruturas dos complexos da série 1 .....	55
<b>Tabela 5</b> – Principais distâncias de ligação selecionadas para os complexos da série 1 ....	57
<b>Tabela 6</b> – Principais ângulos de ligação selecionados para os complexos da série 1 .....	58
<b>Tabela 7</b> – Dados de voltametria cíclica para os complexos sintetizados.....	62
<b>Tabela 8</b> - Reação de transferência de hidrogênio. Condições: 2-propanol, complexo 5,3 $\mu\text{mol}$ , KOH 0,2 mol/L 0,3 ml e acetofenona 0,6 ml. Proporção 1:20:1000 (catalisador: base: substrato). Tempo de reação de 24 h.....	63
<b>Tabela 9</b> - Reação de transferência de hidrogênio. Condições: 2-propanol, complexo 5,3 $\mu\text{mol}$ , KOH 0,2 mol/L 0,3 ml e acetofenona 0,3 ml. Proporção 1:20:500 (catalisador: base: substrato).....	63

## LISTA DE ABREVIATURAS

- $^1\text{H}$  – espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
- $^{31}\text{P} \{^1\text{H}\}$  – espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo desacoplado de hidrogênio
- $^2J_{\text{P-P}}$  – constante de acoplamento através de duas ligações entre dois núcleos de fósforo não equivalentes
- CORMs – moléculas liberadoras de monóxido de carbono (do inglês CO releasing molecules)
- COSY – Correlation Spectroscopy
- DCM – Diclorometano
- DMF – N,N-dimetilformamida
- $\text{Et}_2\text{O}$  – éter dietílico
- EtOH – etanol
- HMBC – Heteronuclear Multiple Bond Coherence
- HOMO – *orbital* ocupado de maior energia
- LUMO – *orbital* não-ocupado de menor energia
- n-BuLi – n-butil-lítio
- $\text{Ph}_2\text{PCI}$  – clorodifenilfosfina
- $\text{P}\{\text{p-tol}\}_3$  – tri-*p*-toluilfosfina
- P-X – ligante hemilábil contendo dois átomos doadores, fósforo e X (X = oxigênio ou nitrogênio)
- P-N – *o*-(difenilfosfina)-N,N-dimetilanilina
- P-N' – 2-(difenilfosfina)piridina
- P-O – *o*-difenilfosfina anisol
- $\text{PPh}_3$  – trifenilfosfina
- $\text{PR}_3$  – ligante fosfínico com três grupos substituintes
- PTBA – Perclorato de tetrabutílamônio.
- RMN – Ressonância magnética nuclear
- $\text{TBAPF}_6$  – Hexafluorofosfato de tetrabutílamônio
- TH – Transferência de hidrogênio
- THF – tetraidrofurano
- TMS – tetrametilsilano
- TOF – *turnover frequency* - frequência de reações (em catálise), comumente chamado de número de reações, N, e definida como moléculas reagindo por sítio ativo na unidade de tempo.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1. Ligantes Hemilábeis.....	17
1.2. Ocorrência da Hemilabilidade.....	21
1.3 Compostos de Rutênio .....	24
1.4 Catalisadores de Rutênio.....	25
1.5 Molécula de CO .....	29
2. OBJETIVOS.....	31
2.1 Objetivos Gerais .....	31
2.2 Objetivos Específicos.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	32
3.1 Reagentes químicos .....	32
3.2 Monóxido de carbono .....	32
3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	32
3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	32
3.5 Voltametria cíclica.....	32
3.6 Análise elementar .....	33
3.7 Difração de raios X .....	33
3.8 Cromatografia Gasosa.....	33
3.9 Reações de transferência de hidrogênio .....	33
3.9 Síntese dos ligantes P-X.....	35
3.9.1 Síntese do ligante P-N .....	35
3.9.2 Síntese do ligante P-O.....	35
3.9.3 Síntese do ligante P-N' .....	35
3.10 Síntese dos complexos precursores.....	36
3.10.1 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)_3]$ .....	36
3.10.2 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)_2]$ .....	36
3.11 SÍNTESE DOS COMPLEXOS .....	36

3.11.1 Síntese dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P-X})]$ – série 1 .....	36
3.11.1.1 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P-O})]$ – 1a .....	36
3.11.1.2 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P-N})]$ – 1b .....	37
3.11.1.3 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P-N}')$ – 1c.....	37
3.11.2 Síntese dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)(\text{P-X})]$ – série 2 .....	37
3.11.2.1 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)(\text{P-O})]$ – 2a .....	37
3.11.2.2 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)(\text{P-N})]$ – 2b .....	38
3.11.2.3 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)(\text{P-N}')$ – 2c.....	38
4. Resultados e discussão .....	39
4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho .....	39
4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ e de $^1\text{H}$ para os complexos das séries 1 e 2 .....	40
4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ .....	45
4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear 2D .....	50
4.5 Difração de raios X .....	54
4.6 Voltametria cíclica.....	61
4.7 Testes de atividade catalítica para os complexos sintetizados .....	62
4.8 Reação dos complexos 1a e 2a com monóxido de carbono em solução .....	64
5. Conclusões .....	68
6. Perspectivas futuras .....	69
7. Referências Bibliográficas .....	70

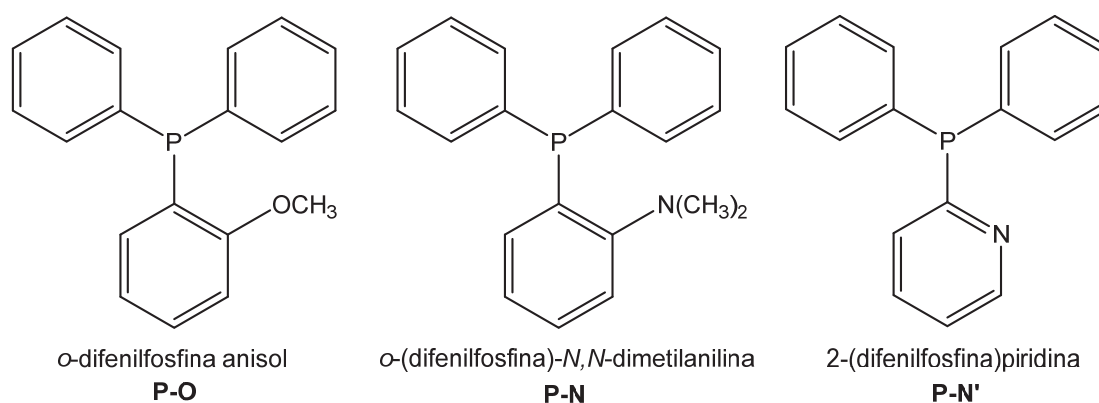
# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Ligantes Hemilábeis

Ligantes hemilábeis são potencialmente polidentados, que contém átomos doadores com propriedades diferentes. Quando incorporados a um complexo de metal de transição, ligantes hemilábeis podem proporcionar um sítio coordenativo vago para outros grupos doadores.

O grupo lábil liga-se mais fracamente ao centro de metal de transição na ausência de outra espécie doadora. A estrutura do ligante é tal que em um complexo metálico contendo um ligante polidentado hemilábil, mesmo quando não ligado ao centro metálico, o átomo doador mais duro mantém-se próximo ao íon, o que torna a dissociação reversível, ou seja, o átomo doador mais duro torna a ligar-se ao centro metálico na ausência de outras moléculas doadoras. [1]

Ligantes com fósforo-oxigênio e fósforo-nitrogênio como átomos doadores (figura 1) reagem rapidamente devido à habilidade de formar quelatos, estabilizando o complexo metálico; atuam também como ligantes monodentados, fornecendo um sítio de coordenação vago através da labilização do átomo mais duro. [2-4]



**Figura 1** – Ligantes potencialmente hemilábeis utilizados no trabalho.

A classificação de ligantes como hemilábeis presentes em complexos, requer considerações sobre a teoria ácido/base duro/mole de Pearson. Nessa descrição de ácido/base de Lewis, espécies que são altamente polarizáveis são chamadas de “moles” enquanto as que não são tão polarizáveis são chamadas de “duras” (Tabela 1). [5-6]

**Tabela 1** - Classificação de ácidos e bases de Lewis [5]

	<b>Duro</b>	<b>Intermediário</b>	<b>Mole</b>
<b>Ácidos</b>	H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cr <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , SO <sub>3</sub> , BF <sub>3</sub>	Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , SO <sub>2</sub> , BBr <sub>3</sub>	Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sup>+</sup> , Ru <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , BH <sub>3</sub>
<b>Bases</b>	F <sup>-</sup> , OH <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, ROH, R <sub>2</sub> O, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , O <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , DMSO, NH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> CN	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> , N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> , Py, SCN <sup>-</sup>	H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup> , <u>CN</u> <sup>-</sup> , <u>CO</u> , I <sup>-</sup> , <u>SCN</u> <sup>-</sup> , PR <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , R <sub>2</sub> S, S <sup>2-</sup> , <u>DMSO</u>

Em geral, ácidos de Lewis moles (como cátions da 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> séries de transição) ligam-se fortemente com bases de Lewis moles (como PR<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>S, CN<sup>-</sup>, CO, I<sup>-</sup>), de maneira altamente covalente devido a suas altas polarizabilidades. Inversamente, ácidos de Lewis duros (como cátions de metais alcalinos) ligam-se fortemente de maneira predominantemente iônica com bases de Lewis duras (como OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>). Nesse contexto pode-se racionalizar as propriedades que definem um ligante polidentado, que contém átomos doadores com propriedades diferentes, frente a um íon de metal de transição.

Essas funcionalidades são escolhidas de modo que sejam bastante distintas umas das outras para aumentar a diferenciação entre suas interações com o(s) centro(s) metálico(s) resultantes e assim a quimiosseletividade delas.

Por sua vez, essas funcionalidades influenciarão a ligação/reatividade de outros ligantes associados ao metal, em particular aqueles em posição *trans*. Ligantes que combinam átomos doadores duros e moles – também chamados de ligantes híbridos [7-15] - tem despertado grande interesse.

As razões para os estudos dos ligantes hemilábeis em compostos de coordenação derivam das habilidades desses ligantes em fornecer sítios de coordenação vagos no metal.

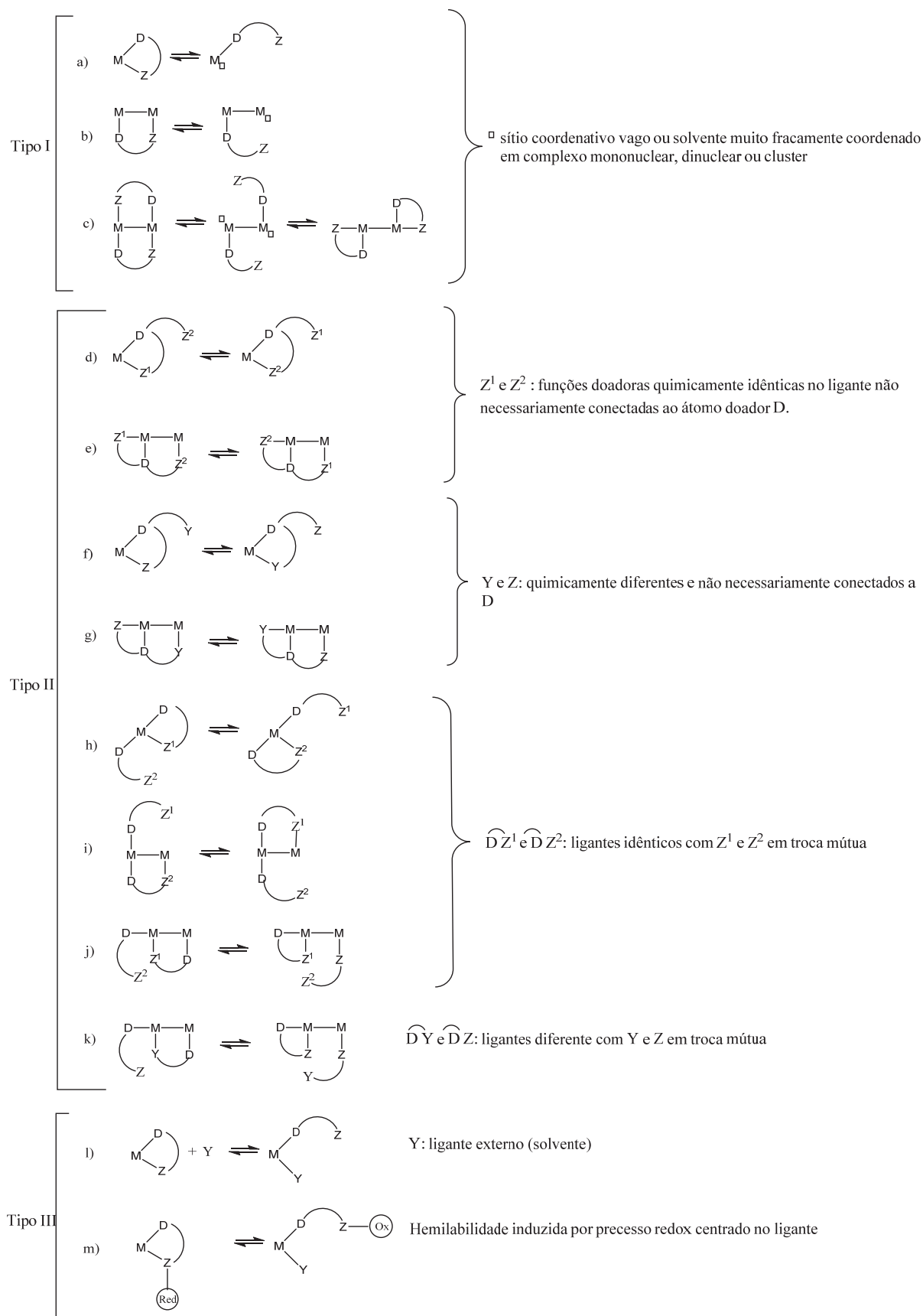
Esses ligantes podem estabilizar intermediários reativos, ativação catalítica e transporte de pequenas moléculas. Deste modo, complexos contendo ligantes hemilábeis foram avaliados como sendo cataliticamente ativos em uma gama de reações, incluindo hidrogenação, carbonilação/decarbonilação, acoplamento C-C, hidroformilação de olefinas e epóxidos, alilação, epoxidação e dimerização de olefinas. [7-15]

Eles foram primeiramente encontrados em complexos mononucleares onde há um grande número de exemplos, [1-4], mas o conceito de hemilabilidade pode facilmente ser estendido a complexos dinucleares, [17] e *clusters* metálicos [18-19] onde o sítio de

coordenação lábil não precisa estar necessariamente no íon metálico ligado ao doador forte D, mas poderia ser em um metal adjacente. Como exemplificado na figura 2, os ligantes bidentados estão designados com os seus respectivos átomos doadores como Z e D, e os ligantes externos estão designados como Y. A labilidade que leva a quebra da interação Z → metal em um complexo mononuclear, dinuclear ou *cluster* pode ocorrer sobre diferentes circunstâncias.

Tipo I corresponde a “abertura” espontânea do quelato  $\widehat{DZ}$  (sistema mononuclear) ou ponte (sistema di ou polinuclear); tipo II à competição intramolecular ou com outro doador; tipo III à coordenação de um reagente externo (figura 2).

Embora ligantes bidentados homofuncionais como  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  ou  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  podem também mudar seus modos de coordenação de ponte ou quelato a monodentado e vice versa, tais sistemas não devem ser classificados como ligantes hemilábeis, já que as interações metal-ligante não são intrinsecamente diferentes, ao contrário da situação na figura 2. Se esses grupos comportam-se diferentemente, será resultado da presença de outro ligante quimicamente diferente no centro metálico, por exemplo, em posição *trans* ao átomo doador em questão. [20]

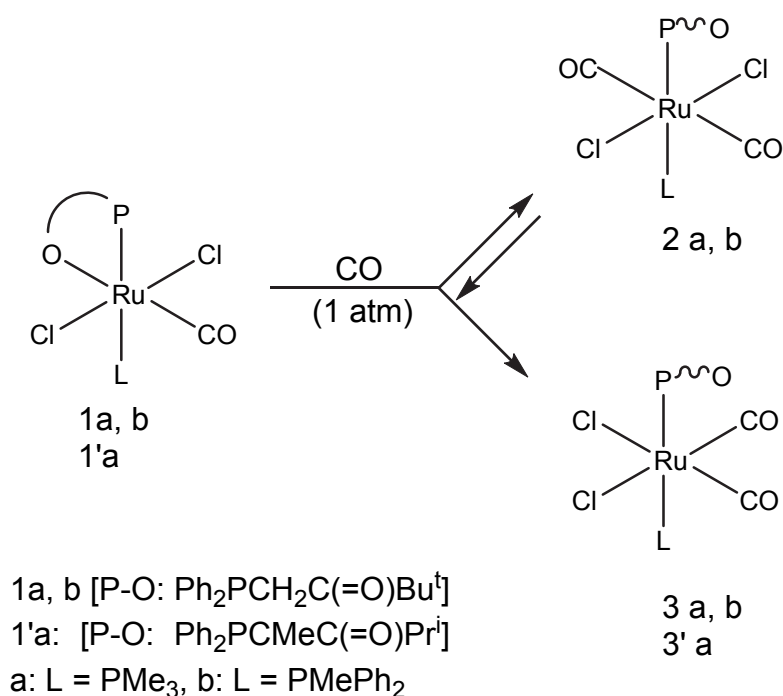


**Figura 2** - Diferentes situações onde é possível encontrar o comportamento hemilábil. Tipo III estende-se a complexos dinucleares ou clusters. [20]

## 1.2. Ocorrência da Hemilabilidade

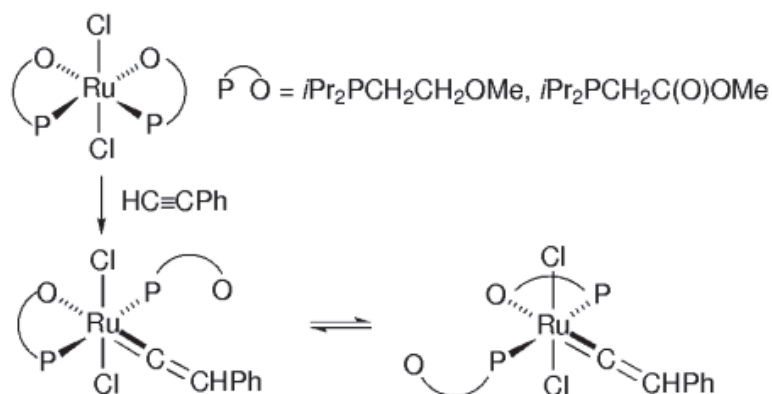
Após abertura da ligação  $Z \rightarrow$  metal, a funcionalidade Z pode retornar a situação original, como tipicamente observado em processos fluxionais.

Um estudo interessante, ilustrado na figura 3, relata o comportamento hemilábil de uma série de complexos de rutênio contendo ligantes fosfínicos. Tais compostos constituem uma série de complexos monocarbonilos  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})\eta^2\text{-(P-O)}]$  nos quais os ligantes L são fosfinas monodentadas e os ligantes hemilábeis P-O cetofosfínicos. [21]



**Figura 3** – Comportamento dinâmico de alguns complexos de rutênio. [21]

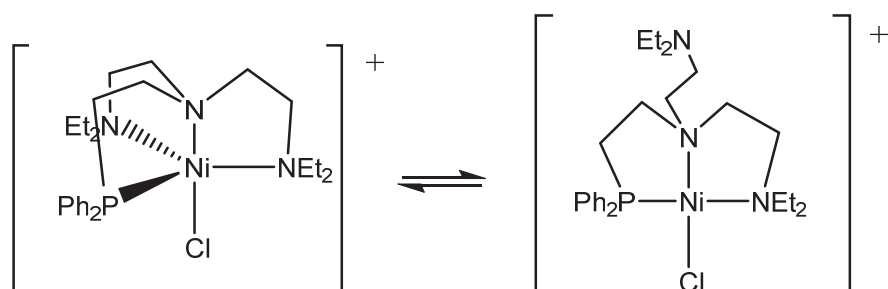
As espécies monocarbonilos desses compostos, *trans,cis,cis* $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})\eta^2\text{(P-O)}]$ , quando em solução e submetidos a atmosfera de CO à temperatura ambiente, formam espécies dicarbonilos em equilíbrio reversível com os ligantes CO em posição *trans trans,trans,trans* $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{L})\eta^1\text{(P-O)}]$ . Em contraste, quando essas mesmas espécies monocarbonilos são submetidas a atmosfera de CO à temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , formam espécies dicarbonilos em posição *cis* de forma irreversível *cis,cis,trans*  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})\eta^1\text{(P-O)}]$ . [21] Um complexo muito parecido com essa série de compostos citados acima, é o composto ilustrado na figura 4.



**Figura 4** – Coordenação de um substrato orgânico promovida por um complexo contendo um ligante hemilábil. [22]

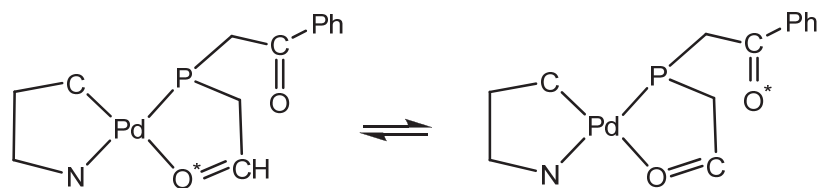
A presença de um ligante hemilábil em um complexo influencia significativamente a reatividade do substrato com o complexo. Quando o composto *trans,cis,cis*-[RuCl<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-P-O)<sub>2</sub>] (P-O = *i*Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OMe, *i*Pr<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>C(O)OMe) reage com HC≡CPh produz o complexo [RuCl<sub>2</sub>(η<sup>1</sup>-P-P-O)(=C=CHPh)], no qual um ligante P-O fornece um sítio de coordenação para a incorporação do vinilideno no complexo. [22]

Não apenas ligantes bidentados podem demonstrar comportamento hemilábil, mas ligantes com mais de dois átomos doadores, como ilustrado na figura 2 (tipo 2d). Exemplo desse comportamento está representado na figura 5, onde o átomo mais duro de nitrogênio automaticamente fornece o sítio de coordenação. [23]



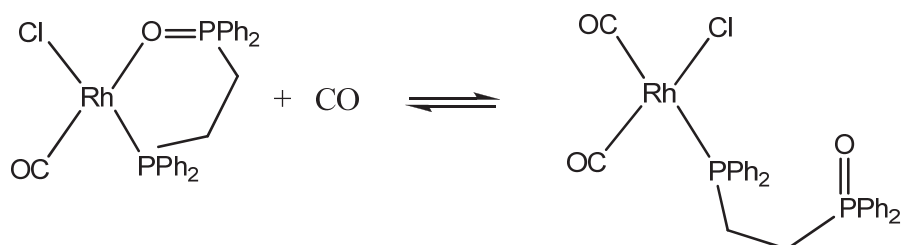
**Figura 5** – Comportamento hemilábil de ligante com mais de dois átomos doadores. [23]

Há também a possibilidade de ocorrer a competição intramolecular pelo sítio de coordenação entre átomos doadores de um mesmo ligante, de modo a caracterizar hemilabilidade. A figura 6 representa a hemilabilidade do quelato, associado a um processo fluxional intramolecular.



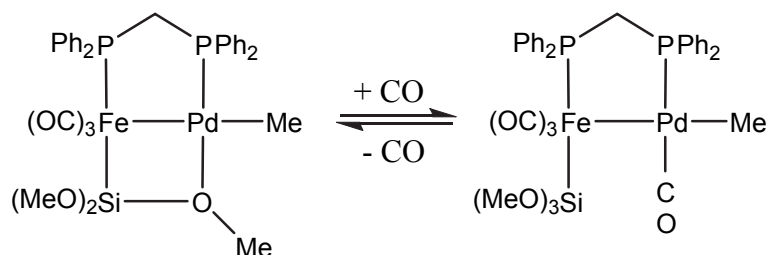
**Figura 6** – Processo fluxional intramolecular.

O sistema mostrado na figura 7 foi usado em catálise em carbonilação de metanol. [24] O composto monocarbonilo reage prontamente na presença de atmosfera de CO, resultando no deslocamento do átomo de oxigênio, convertendo-se na espécie dicarbonilo ativa cataliticamente.



**Figura 7** – Equilíbrio entre bidentado e monodentado de um complexo contendo ligante com átomos doadores fósforo e oxigênio. [25]

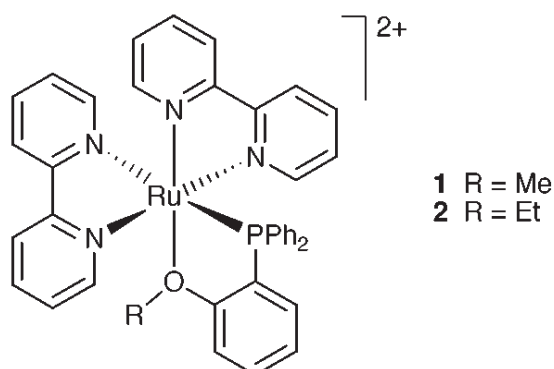
Outros compostos que se comportam da mesma maneira estão ilustrados na figura 8, onde há um *cluster* de ferro e paládio com ligante difosfínico em ponte e outro ligante com átomos doadores diferentes, silício e oxigênio ( $\text{Si}(\text{OMe})_3$ ), [26] o qual demonstrou comportamento hemilábil na presença de atmosfera de CO.



**Figura 8** – Composto dimetálico com ligante hemilábil. [26]

Complexos contendo ligantes hemilábeis podem ser utilizados como sensores analíticos. Tais compostos são desenvolvidos para responder a analitos específicos. Esses sensores respondem de maneira que as interferências causadas pela presença do analito sejam reversíveis. [27]

Um estudo interessante mostrou a capacidade de ligação seletiva dos complexos contendo ligantes de tipo P-O, ilustrado na figura 9.



**Figura 9** – Complexo de rutênio contendo um ligante hemilábil com propriedades luminescentes.

Esses complexos foram testados na detecção de analitos contendo enxofre como átomo doador, tais como etanatiol, dodecanatiol, dimetil sulfóxido e dimetil sulfeto.

O complexo reage com analitos através do átomo de enxofre. Nesses casos o complexo contendo o analito coordenado mantém-se em equilíbrio com o seu correspondente sem analito coordenado. O equilíbrio é monitorado através de técnicas espectroscópicas de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$  e a reversibilidade é estabelecida variando-se a concentração do analito. [1]

### 1.3 Compostos de Rutênio

Rutênio é um metal de transição que apresenta configuração eletrônica  $4d^7 5s^1$  e assim, possui uma série de estados de oxidação possíveis (desde -2 até 8). Por causa da estabilização do campo ligante forte, os estados de oxidação mais comuns,  $\text{Ru}^{+2}$ ,  $\text{Ru}^{+3}$  e  $\text{Ru}^{+4}$ , são na maioria octaédricos. Possui ainda geometria bipirâmide trigonal em complexos contendo o íon metálico com estado de oxidação 0 e II. [28]

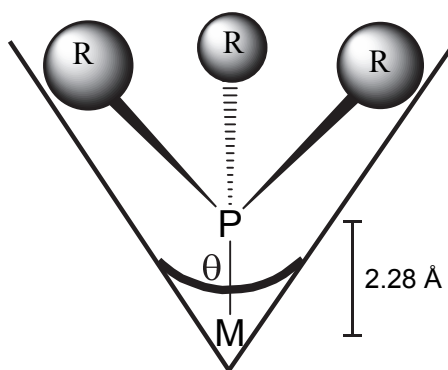
O rutênio destaca-se por sua química de coordenação apresentar uma grande habilidade de formar complexos extremamente estáveis com ligantes fosfínicos.

Ligantes que contém o átomo de fósforo como doador, por sua vez, possuem um par de elétrons livre no átomo de fósforo capaz de formar ligações  $\sigma$  com o metal. No caso de metais com orbitais  $d^n$  ricos em elétrons, há possibilidade de retroligação. Para esse tipo de ligação, os orbitais  $\sigma$  P-R antiligantes são capazes de receber elétrons dos metais, interação chamada de retroligação  $\pi$ . [29-32]

As fosfinas conseguem combinar as propriedades da ligação  $\sigma$  doadora forte como as aminas, com as ligações  $\pi$  receptoras semelhantes ao monóxido de carbono. Mudanças

nos substituintes R ligados ao fósforo ( $\text{PR}_3$ ) - alteram as características das ligações  $\sigma$  e também das ligações  $\pi$ . Assim, para  $\text{PH}_3$  e para  $\text{PR}_3$  (R = alquila), suas habilidades  $\pi$  receptoras são baixas, tornando-se mais acentuadas se R for mais eletronegativo, por exemplo,  $\text{PF}_3$ . [3335] Aumentando-se o tamanho do substituinte R em compostos do tipo  $\text{P(OR)}_3$  ou  $\text{PR}_3$ , é possível aumentar os ângulos R – P – R (ângulo de cone de Tolman, figura 10) e conseqüentemente variar os ângulos entre L e outros ligantes associados ao metal.

Pode-se aumentar a distância M - P e M - L; reduzir o caráter doador dos pares de elétrons isolados do fósforo; favorecer baixos estados de oxidação do metal M; favorecer a coordenação e a formação de isômeros, onde o impedimento estérico seja menor e ainda, limitar o número de coordenação ao centro metálico. [33-35]



**Figura 10** - Ângulo de cone de Tolman para  $\text{PR}_3$ . [33]

Muitos trabalhos têm objetivado o desenvolvimento de novos ligantes fosfínicos, visando suas respectivas atividades catalíticas quando incorporados em complexos metálicos. Compostos de rutênio contendo ligantes fosfínicos são conhecidos por suas aplicações nos campos de catálise, incluindo hidrogenação [36-37], isomerização [38] e reações de hidroformilação. [39]

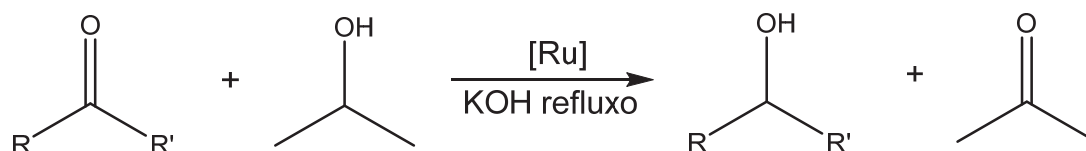
Outro grupo de complexos de Rutênio(II), os quais contêm ligantes N-heterocíclicos tem sido extensivamente estudado nos últimos anos, devido, principalmente, às suas aplicações catalíticas [40] e biológicas. [41-42]

#### 1.4 Catalisadores de Rutênio

Reações de hidrogenação catalítica de ligações  $\text{C}=\text{O}$  e transferência de hidrogênio têm sido o foco de muitos pesquisadores na busca por novos catalisadores de rutênio para tais finalidades. Essas duas metodologias utilizam hidrogênio molecular na redução

catalítica e como doador de hidrogênio na transferência, por exemplo, o isopropanol. O substrato mais utilizado é acetofenona. [43]

A figura 11 ilustra a formação de álcool a partir de uma cetona, na presença de catalisador de rutênio, base e isopropanol.



**Figura 11** – Esquema de uma reação de transferência de hidrogênio catalisada por complexos de rutênio. [43]

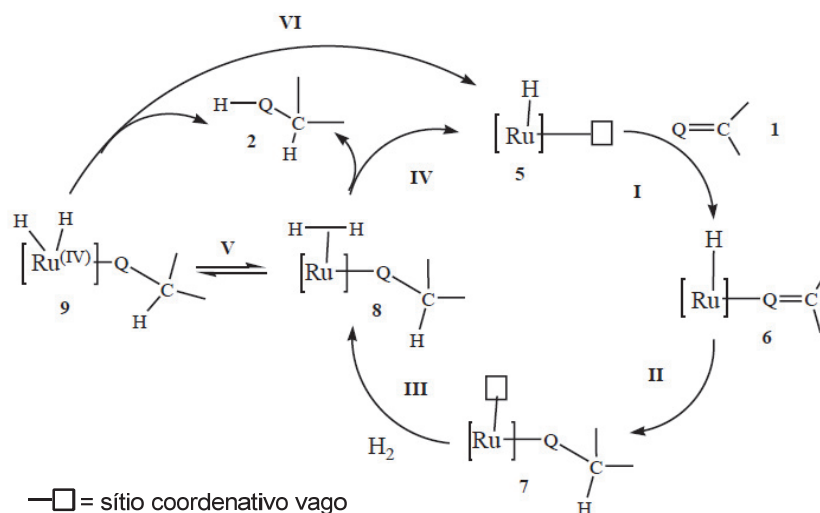
A hidrogenação catalítica de ligações C=O é importante para o desenvolvimento da química fina e indústria farmacêutica. Nesse contexto, catalisadores de rutênio têm sido extensivamente explorados para essas reações e eles têm demonstrado altos rendimentos e ainda altas seletividades.

O mecanismo pelo qual se processa a hidrogenação por transferência de cetonas tem sido objeto de estudos. Um dos mecanismos propostos, que se baseia no mecanismo genericamente aceite para a redução de cetonas é o que envolve a formação de um hidreto metálico intermediário (esfera interna). O outro mecanismo, proposto por Noyori [44-45], processo concertado, é o que um hidrogênio é diretamente transferido do álcool secundário para o substrato (esfera externa).

O ciclo catalítico genérico mostrado na figura 12 ilustra um processo no qual o substrato (1) se liga diretamente ao complexo hidreto metálico (5). A espécie hidreto é normalmente formada a partir de um precursor catalítico logo no início da reação, seguida da coordenação do substrato ao centro metálico (passo I) fornecendo a espécie 6.

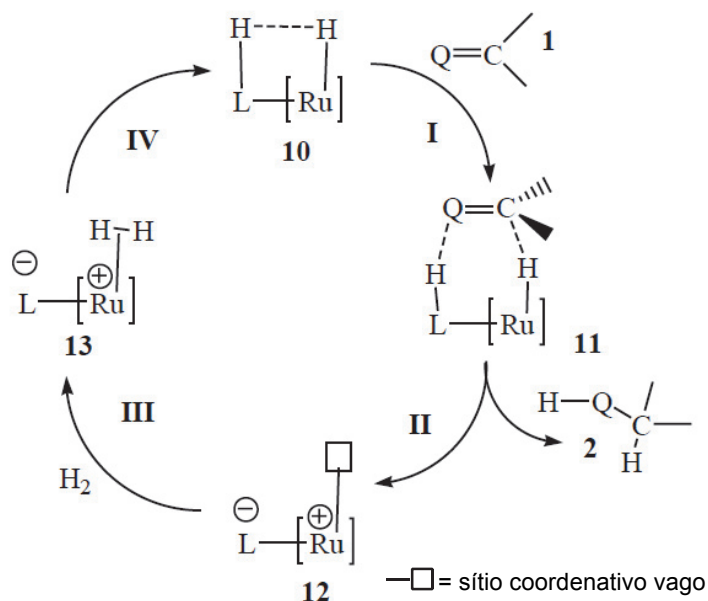
A migração do hidreto (passo II) fornece a espécie de rutênio (7) para o qual o dihidrogênio se coordena, espécie 8. A inserção do substrato à esfera de coordenação (passo I) e a migração de hidreto (passo II) é geralmente muito rápida e não permite a detecção dessas espécies e somente a espécie 7 pode ser detectada.

O complexo 8 pode reagir de duas maneiras: protonação do substrato coordenado (passo IV), levando a formação do produto 2 e liberando o catalisador regenerado (5) ou o di-hidrogênio coordenado pode adicionar-se ao centro metálico de rutênio(II) gerando a espécie 9, di-hidreto de rutênio(IV) (passo V), seguido pela eliminação do produto 2 e regenerando o catalisador (5).



**Figura 12** – Ciclo catalítico para hidrogenação de ligações C=O de esfera interna (Q = oxigênio). [48]

Na figura 13, é ilustrado o mecanismo de transferência de hidrogênio de esfera externa, onde o substrato não se coordena diretamente ao centro metálico.

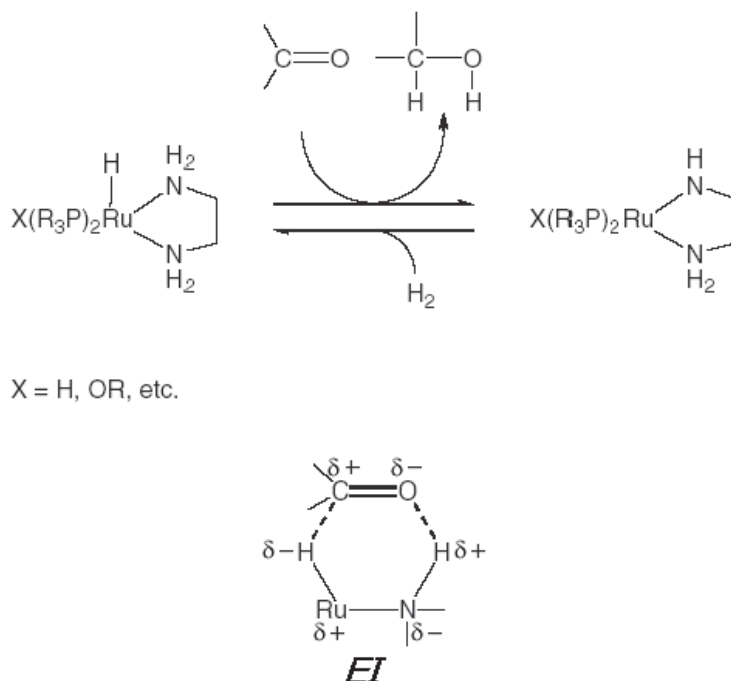


**Figura 13** – Esquema para a reação de transferência de hidrogênio de esfera externa (Q = oxigênio). [48]

Esse mecanismo envolve um hidreto coordenado ao rutênio e também um próton presente em um ligante auxiliar em uma posição para formar a espécie 10. O substrato (1) “coordena-se” através da formação de uma interação (passo I) chamada de esfera externa (11) entre os átomos de hidrogênios adjacentes, o hidreto e o próton. Essa interação

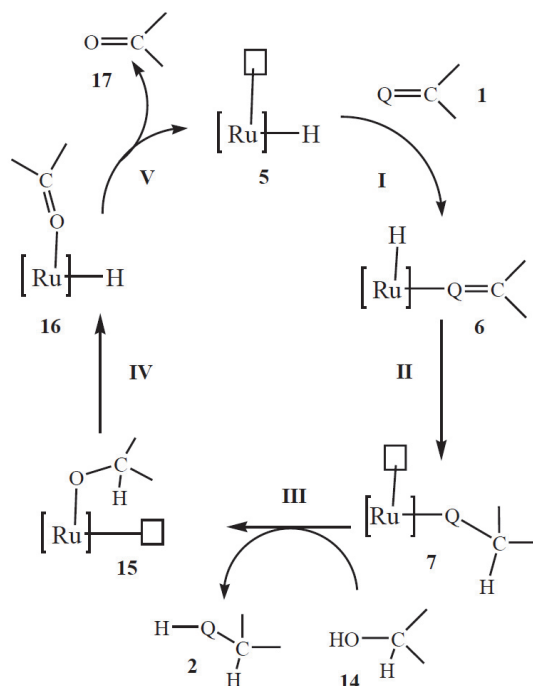
permite a transferência simultânea (mecanismo concertado) do hidreto e do próton para o substrato (passo 11) produzindo a espécie reduzida (2) e o complexo de rutênio (12) com um sítio de coordenação vago. O hidrogênio pode então se coordenar (passo III) formando a espécie intermediária (13) ou estado de transição. O ligante di-hidrogênio quebra-se heteroliticamente (passo IV) para restaurar o catalisador ativo, o complexo hidreto de rutênio (10).

Um exemplo de complexo hidreto de rutênio contendo ligante fosfínico (figura 14) no qual a espécie catalítica passa por um estado intermediário *EI*, onde o composto  $[\text{RuCl}_2(\text{PR}_3)_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]$  é convertido a  $[\text{RuHX}(\text{PR}_3)_2(\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2)]$  na presença de base e fonte de hidreto. A espécie saturada de 18 elétrons interage com a cetona para formar o estado intermediário *EI*. Por causa da significativa estabilização por alternância de cargas  $\text{H}^\delta- \text{Ru}^{\delta+} - \text{N}^{\delta-} - \text{H}^{\delta+}$  arranjado com o grupo polarizado  $\text{C}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ , um complexo de 16 elétrons e o álcool são produzidos.



**Figura 14** – Passagem da espécie de 18 elétrons por um estado intermediário de 16 elétrons.

O mecanismo proposto para a transferência de hidrogênio usando como fonte de hidrogênio um solvente orgânico está ilustrado na figura 15.



**Figura 15** – Mecanismo de transferência de hidrogênio utilizando um solvente orgânico como fonte de H (Q = O). [48]

Interessante notar que, os passos I e II do mecanismo da figura 15 são os mesmos para o mecanismo da figura 12. Observa-se que é necessário um complexo com um hidreto e um sítio de coordenação vago (espécie 5).

O substrato (I) se coordena ao metal (passo I) seguido da adição do hidreto ao substrato na posição beta (passo II). O mecanismo prossegue com a saída do alcóxido protonado, provocado pela coordenação da espécie 14 (passo III) ao centro metálico. Então o hidreto é transferido ao centro metálico (passo IV), oxidando a espécie 14. O ciclo se completa quando a espécie oxidada sai do sítio de coordenação (passo V). [45]

### 1.5 Molécula de CO

Na molécula de monóxido de carbono os orbitais moleculares podem ser representados da seguinte maneira: o orbital de fronteira HOMO é formado pelos orbitais  $s$  e  $p_z$  e possui simetria  $\sigma$ . Já o orbital LUMO possui simetria  $\pi$  e é majoritariamente formado pelos orbitais  $p_x$  e  $p_y$  do carbono. [46] Esses orbitais de fronteira, o HOMO e o LUMO, participam respectivamente das ligações  $\sigma$  e da retroligação  $\pi$  em compostos de coordenação. Então, através do orbital HOMO, ocupado por um par de elétrons, a molécula de CO exerce a doação  $\sigma$ . Além disso, o monóxido de carbono tem disponíveis dois orbitais  $\pi^*$  vazios (LUMO) próprios para a interação  $\pi$ , chamada de retroligação.

Quanto maior a densidade eletrônica no metal, mais efetiva será a retroligação para os orbitais  $\pi^*$  do CO. Este efeito fortalece a ligação Ru-CO, no entanto causa enfraquecimento da ligação C-O, pois os orbitais que participam da interação  $\pi$  no complexo é antiligante em relação a molécula de CO. [47]

Pode-se encontrar em artigos publicados na literatura compostos carbonílicos com suas respectivas atividades catalíticas em redução de cetonas. Em alguns casos a atividade catalítica é considerada baixa, como em  $[\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ . Para esse catalisador, testou-se a aplicação de pressão e temperaturas altas nas reações de hidrogenações para atingir resultados melhores [48]. Porém, existem complexos carbonílicos, de fórmula geral  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2(\text{P-P})]$ , P-P = bis(2-difenilfosfinafenil)éter, que apresentam valores consideráveis para redução de cetonas. Já para redução de aldeídos, encontrou-se valores altos, cerca de oito vezes maior que a taxa de redução para as cetonas [49]. Cheng e colaboradores [50] obtiveram conversões da acetofenona para o álcool em rendimentos que chegam a 98% de conversão em 6 horas utilizando um complexo dicarbonílico de rutênio com um ligante carbeno N-heterocíclico,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{bis-imidazol})]$ .

Fogg e colaboradores realizaram reduções da acetofenona com uma série de complexos derivados do precursor  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dcypb})]_2$ . A redução teve rendimentos de 99% e 100%, empregando 8 atm de  $\text{H}_2$  em um tempo de 18h a  $35^\circ\text{C}$ . Em condições de pressão mais brandas, 1 atm, também foi observado uma conversão significativa: 95% de conversão em 24h de reação a  $60^\circ\text{C}$ .

Baratta [51] encontrou uma alta atividade catalítica para complexos carbonílicos de rutênio contendo ligantes bidentados P-C e ampy, como em  $[\text{RuCl}(\text{CO})(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{PPh}_2](\text{ampy})]$ . Obteve-se 98% de redução em 5 minutos com TOF de  $60000\text{ h}^{-1}$ , utilizando as condições de transferência de hidrogênio:  $82^\circ\text{C}$ , base e isopropanol.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Este trabalho teve por objetivo a síntese e caracterização de novos compostos de coordenação de rutênio contendo ligantes hemilábeis do tipo P-X (X = O ou N ilustrados na figura 1) e monóxido de carbono. Bem como testar as atividades catalíticas em reações de redução de acetofenona usando como fonte de hidrogênio o isopropanol e ainda testar a reatividade com monóxido de carbono.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Para atingir os objetivos descritos acima, foram desenvolvidas as seguintes atividades:

- Reatividade dos ligantes hemilábeis P-X com complexos de rutênio monocarbonílicos.
- Caracterização dos complexos isolados por técnicas espectroscópicas (RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , experimentos de correlação 2D e espectroscopia vibracional), técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica), analíticas (análise elementar) e dos monocristais por difração de raios X.
- Testes de reatividade dos complexos contendo os ligantes hemilábeis frente a molécula de monóxido de carbono.
- Teste da atividade catalítica dos novos complexos em redução de cetonas em transferência de hidrogênio.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Reagentes químicos**

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio purificado utilizando técnicas padrão em Schlenk. Os solventes de grau analítico foram adequadamente secos, destilados e desaerados de acordo com a literatura. [52] O  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  foi fornecido pela Johnson Matthey Ltda, Trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) Aldrich e os ligantes P-X foram sintetizados de acordo com procedimentos publicados na literatura. [53-54]

#### **3.2 Monóxido de carbono**

A obtenção do monóxido de carbono foi resultante da desidratação de ácido fórmico por ácido sulfúrico concentrado.

#### **3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho**

As análises por espectroscopia vibracional da região do infravermelho foram realizadas no espectrofotômetro BIO-RAD, compreendendo os comprimentos de onda entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ , em pastilhas de KBr.

#### **3.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear – $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , HMBC**

Os espectros de RMN foram obtidos no espectrômetro BRUKER Model DRX 400MHz ou 200MHz; 9.3 Tesla NMR, pertencente ao Departamento de Química da UFPR.

Os deslocamentos químicos dos espectros de  $^1\text{H}$  foram determinados em relação ao tetrametilsilano (TMS), realizados em solventes deuterados. Para as obtenções de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  utilizou-se soluções de diclorometano e nestes casos foram usados capilares de 30 mm de comprimento por 1 mm de diâmetro inseridos nos tubos contendo  $\text{D}_2\text{O}$ , e os deslocamentos químicos referentes ao ácido fosfórico 85%.

#### **3.5 Voltametria cíclica**

As análises de voltametria cíclica foram realizadas no potenciostato EG&G Princeton, modelo 273A. Utilizou-se uma célula de vidro com capacidade de 3 mL, com eletrodo de referência  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  em uma solução de  $0,1\text{ mol.L}^{-1}$  de PTBA em acetonitrila ou diclorometano com eletrodos de trabalho e auxiliar cilíndricos de Platina com área de  $1\text{ cm}^2$

com velocidade de varredura de 100 mV/s e concentrações dos complexos iguais a  $1 \times 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. Nessas condições o ferroceno é oxidado em 0,5 V como referência.

### **3.6 Análise elementar**

As análises de hidrogênio, carbono e nitrogênio foram realizadas em um analisador CHN modelo EA 1108 da FISOONS, no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

### **3.7 Difração de raios X**

As medidas de difração de raios X foram realizadas no difratômetro Oxford-Diffraction GEMINI fonte de radiação MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å) do Departamento de Física da UFMG.

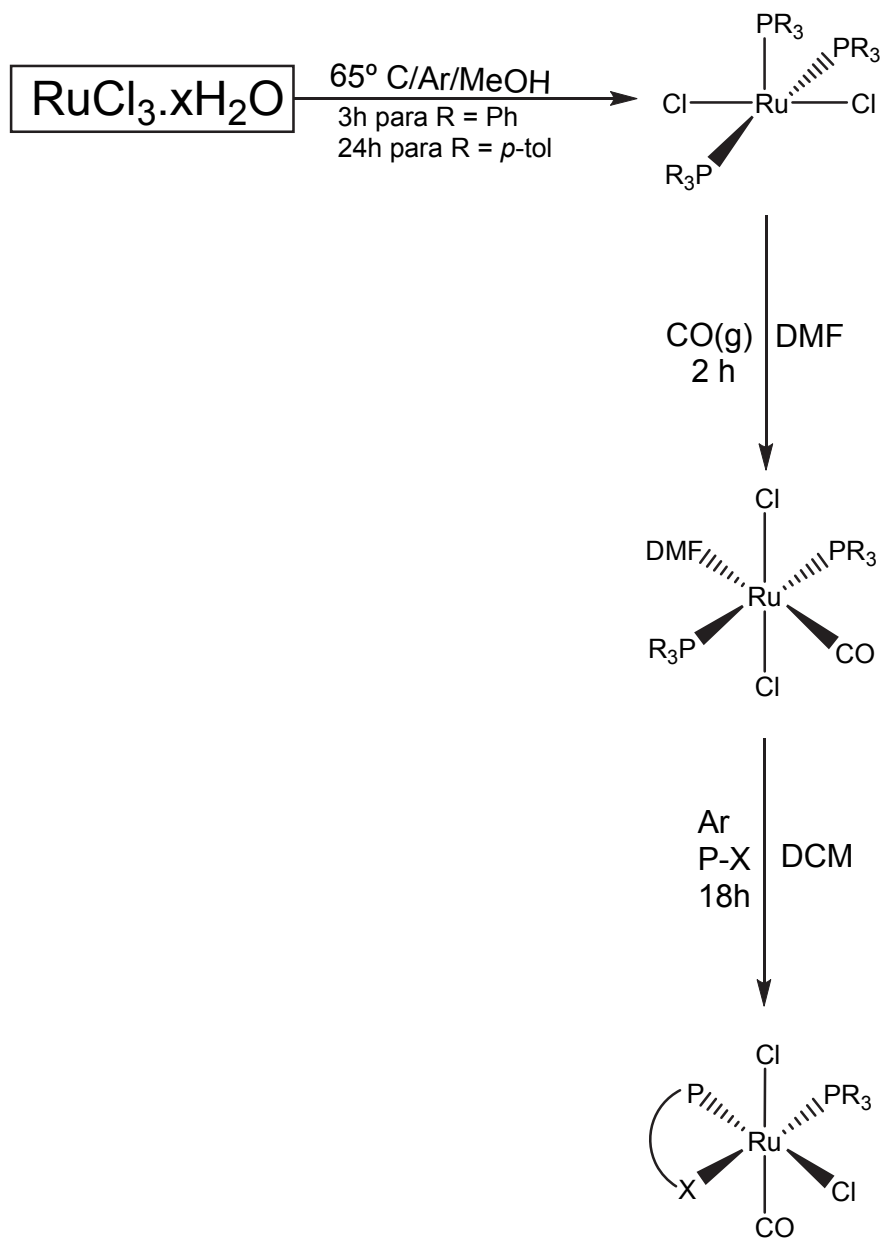
### **3.8 Cromatografia Gasosa**

Os resultados das reações de transferência de hidrogênio na redução de acetofenona, nas condições de 1:20:100 e 1:20:500 (catalisador:base:substrato) foram obtidos no cromatógrafo a gás Varian GC 3800, equipado com uma coluna capilar quiral Chirasil-Dex CB  $\beta$ -cyclodextrin (25 m x 0.25 mm), utilizando hélio como gás de arraste.

### **3.9 Reações de transferência de hidrogênio**

As reações de transferência de hidrogênio foram realizadas à 82° C em Schlenk contendo argônio.

Para as reações, foi utilizada uma solução de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de KOH em 2-propanol, nas proporções em mol de catalisador:base:substrato de 1:20:100 e 1:20:500, sendo o volume final das soluções de 4 mL. As alíquotas de 1 mL retiradas das reações foram neutralizadas com HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.



X = *o*-anisol; *o*-*N,N*-dimetilanilina; 2-piridina

**Figura 16** – Fluxograma das rotas sintéticas para a obtenção dos complexos para a série 1 (R = Ph) e série 2 (R = P{*p*-tol}<sub>3</sub>).

### 3.9 Síntese dos ligantes P-X

#### 3.9.1 Síntese do ligante P-N [55]

Uma solução contendo 3,5 g (0.0175 mol) de *o* – bromo - *N, N* - dimetilanilina em 7 ml de Et<sub>2</sub>O foi gotejada em uma solução de 1,6 mol.L<sup>-1</sup> de n-BuLi em hexano (11 mL, 0,0175 mol) e então resfriada a -20 °C. A mistura foi mantida a temperatura ambiente durante 1 h e assim formou um precipitado branco *o*-Li(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)NMe. A mistura foi resfriada a -40 °C e uma solução de 3,2 mL (0.0175 mol) Ph<sub>2</sub>PCI em Et<sub>2</sub>O (3,5 mL) foi gotejada. Novamente a solução foi mantida a temperatura ambiente e sob agitação durante 1 h e adicionou-se 20 ml de água a solução amarelo-pálido turva. O produto obtido foi extraído com Et<sub>2</sub>O (4 x 15 mL). A solução do extrato foi seca com MgSO<sub>4</sub>. Os resíduos brancos que permaneceram depois da remoção do Et<sub>2</sub>O foram recristalizados em EtOH aquecido, fornecendo cristais incolor. Rendimento: 3,2 g, 60%.

#### 3.9.2 Síntese do ligante P-O [56]

Em um balão de três bocas equipado com condensador foram adicionados 3 mg de Mg (0.134 mol) e 100 mL de Et<sub>2</sub>O sob atmosfera de argônio. Então 25 g de *o*-bromoanisol (0,134 mol) foram adicionados vagorosamente e a mistura foi deixada durante 2 h para reagir. A mistura verde-cinza resultante foi resfriada em banho de gelo e uma solução de 25 mL de Ph<sub>2</sub>PCI (0.139 mol) em 20 mL de Et<sub>2</sub>O foi adicionada. A mistura foi mantida sob agitação e temperatura de 20 °C, formando-se após esse período um precipitado branco. Foram adicionados 50 mL de água e o produto foi extraído com duas frações de 50 mL cada de Et<sub>2</sub>O. A fase orgânica resultante da extração foi seca com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. A remoção do Et<sub>2</sub>O resultou em um resíduo sólido branco o qual foi submetido a recristalização em EtOH aquecido, fornecendo cristais incolores na forma de pequenas agulhas. Rendimento: 15 g, 38%.

#### 3.9.3 Síntese do ligante P-N' [57]

A uma solução de n-butil lítio (100 mL, 1,6 mol.L<sup>-1</sup>, 160 mmol) em 100 mL de Et<sub>2</sub>O resfriada a -77 °C em banho de acetona/nitrogênio líquido foi adicionada vagorosamente 16 mL (160 mmol) de 2-bromopiridina. A solução resultante foi mantida sob agitação durante 4 h, e após esse tempo apresentou coloração vermelho escuro. Uma solução de 16 mL de Ph<sub>2</sub>PCI (160 mmol) em 60 mL de Et<sub>2</sub>O foi adicionada via seringa. A mistura obtida de coloração marrom foi mantida sob agitação durante 2 h e deixada em temperatura ambiente. A mistura foi extraída com duas alíquotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aq) (2 mol.L<sup>-1</sup>) e a solução obtida foi neutralizada com solução saturada de NaOH (aq) em banho de gelo. A solução

com precipitado amarelo obtido foi filtrado a vácuo, lavado com água e reprecipitado em acetona/hexano. Rendimento: 2,74 g, 20%.

### 3.10 Síntese dos complexos precursores

Os complexos precursores  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_3]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$  foram sintetizados de acordo com dados da literatura. [58-61]

#### 3.10.1 $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_3]$ [58; 62]

Adição de  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,500 g, 1,91 mmol) e  $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,100 g, 0,38 mmol) em MeOH (100 mL), os quais foram mantidos em refluxo por 15 min. Em seguida adicionou-se trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) (3,00 g, 11,46 mmol) e ligante  $\text{P}\{p\text{-tol}\}_3$  (0,500 g, 1,64 mmol) respectivamente, seguindo em refluxo por 4 h e 24 h. Os produtos de cores marrom escuro e roxo precipitaram no meio reacional, e em seguida as misturas das reações foram resfriadas e filtradas, e o sólido resultante lavado com MeOH. Rendimento: 1.68 g – 92%; 0,415 g – 74%.

#### 3.10.2 $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_2]$ [60]

O complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  ou  $[\text{RuCl}_2(\text{P}\{p\text{-tol}\}_3)_3]$  foi adicionado em um balão com 5 mL de DMF. Inseriu-se no balão uma cânula que continha o fluxo de monóxido de carbono e manteve-se esse fluxo por 2h, resultando na formação de um sólido amarelo no balão. Adicionou-se éter etílico para precipitar o complexo que ainda estava presente na solução, e em seguida o sólido foi filtrado e lavado com éter etílico. Rendimento: 77%.

### 3.11 SÍNTESE DOS COMPLEXOS

#### 3.11.1 Síntese dos complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P-X})]$ – série 1

##### 3.11.1.1 Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P-O})]$ – 1a

$[\text{RuCl}_2\text{CO}(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_3]$  (0,070 g; 0,088 mmol) e o ligante P-O (*o*-metoxifenil-difenilfosfina) (0,030 g; 0,102 mmol) foram dissolvidos em diclorometano e mantidos sob atmosfera de argônio, temperatura ambiente e agitação constante durante 18 h. Após esse período o volume da solução obtida foi reduzida a 2 mL aproximadamente, e precipitou-se com *n*-hexano. O precipitado de cor laranja obtido foi lavado com éter para retirar o excesso de ligantes P-O e de  $\text{PPh}_3$ . Rendimento: 75 %, 0,049 g. RMN  $^{31}\text{P}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  50,1 (d,  $\text{PPh}_3$ ) 37,3 (d, P-O)  $^2J_{\text{P-P}} = 29,3$  Hz. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6,51 – 8,08 (29H, m, Ph), 4,55 (3H,

s, O-CH<sub>3</sub>). FTIR  $\nu$  (CO) 1961 cm<sup>-1</sup>. Microanálise para C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru calculado: C – 60,48 %; H – 4,27 %; encontrado C - 60,12 %; H - 4,10 %.

### 3.11.1.2 Síntese do complexo [RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(P-N)] – 1b

[RuCl<sub>2</sub>(CO)(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,070 g; 0,088 mmol) e P-N [o-(N,N-dimetilamino)fenil]difenilfosfina (0,038 g; 0,101 mmol) foram dissolvidos em diclorometano e mantidos sob atmosfera de argônio, temperatura ambiente e agitação constante durante 18 h. Após esse período o volume da solução obtida foi reduzida e precipitou-se com *n*-hexano. O precipitado de cor laranja obtido foi lavado com éter. Rendimento: 80 %, 0,054 g. RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  43,8 (d, PPh<sub>3</sub>) 37,4 (d, P-N) <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 26,4Hz. RMN <sup>1</sup>H (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  6,6 – 7,8 (29H, m, Ph), 3,6 (3H, d, NCH<sub>3</sub>), 3,2 (3H, d, NCH<sub>3</sub>). FTIR  $\nu$  (CO) 1964 cm<sup>-1</sup>. Microanálise para C<sub>39</sub>H<sub>35</sub>NOP<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru calculado: C – 61,02 %; N – 1,82 %; H – 4,59 %; encontrado: C - 61,40 %; N - 1,90 %; H - 4,10 %.

### 3.11.1.3 Síntese do complexo [RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(P-N')] – 1c

[RuCl<sub>2</sub>(CO)(DMF)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (0,070 g; 0,088 mmol) de P-N' [2-piridil]-difenilfosfina (0,029 g; 0,101 mmol) e foram dissolvidos em diclorometano, mantidos sob atmosfera de argônio, temperatura ambiente e agitação constante durante 18 h. Após esse período o volume da solução foi reduzido e precipitou-se com *n*-hexano. O sólido de cor laranja obtido foi lavado com éter para retirar o excesso de ligantes P-N' e de PPh<sub>3</sub>. Rendimento: 76 %, 0,48 g. RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  40,7 (d, PPh<sub>3</sub>) -13,4 (d, P-N') <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 23,3Hz. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  9,1 (1H, s, PhH <sub>$\alpha$</sub> ) 7,9 – 7,0 (28H, m, Ph). FTIR  $\nu$  (CO) 1975 cm<sup>-1</sup>. Microanálise para C<sub>36</sub>H<sub>29</sub>NOP<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru calculado: C – 59,59 %; N – 1,93 %; H – 4,02 %; encontrado: C - 59,12 %; N - 2,05 %; H - 4,04 %.

## 3.11.2 Síntese dos complexos do tipo [RuCl<sub>2</sub>(CO)(P{*p*-tol}3)(P-X)] – série 2

### 3.11.2.1 Síntese do complexo [RuCl<sub>2</sub>(CO)(P{*p*-tol}3)(P-O)] – 2a

[RuCl<sub>2</sub>(CO)(DMF)(P{*p*-tol}3)<sub>2</sub>] (0,030 g; 0,037 mmol) e ligante P-O *o*-metoxifenil-difenilfosfina (0,012 g; 0,041 mmol), foram dissolvidos em diclorometano e mantidos sob atmosfera de argônio, temperatura ambiente e agitação constante durante 18 h. Após esse período o volume da solução obtida foi reduzida e precipitou-se com *n*-hexano. O precipitado de cor laranja obtido foi lavado com éter para retirar o excesso de ligantes P-O e de tri-*p*-toluilfosfina. Rendimento: 76 %, 0,021 g. RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  45,9 (d, tri-*p*-toluilfosfina) 35 (d, P-O) <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 28,9Hz. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6,5 – 7,9 (26H, m, Ph), 4,5 (3H,

s, O-CH<sub>3</sub>) 2,2 (9H, s, Ph-CH<sub>3</sub>). FTIR  $\nu$  (CO) 1974 cm<sup>-1</sup>. Microanálise para C<sub>41</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru calculado: C – 61,81 %; H – 4,80 %; encontrado: C - 62,02 %; H - 4,96 %.

### 3.11.2.2 Síntese do complexo [RuCl<sub>2</sub>(CO)(P{p-tol}<sub>3</sub>)(P-N)] – 2b

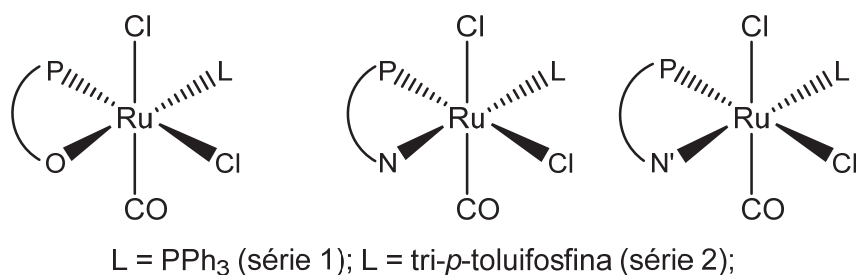
[RuCl<sub>2</sub>(CO)(DMF)(P{p-tol}<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,030 g; 0,037 mmol) P-N [*o*-(N,N-dimetilamino)fenil]difenílfosfina) (0,016 g; 0,041 mmol) foram dissolvidos em diclorometano e a solução mantida sob atmosfera de argônio, temperatura ambiente e agitação constante durante 18 h. Após esse período o volume da solução foi reduzida a 2 mL, aproximadamente, e precipitou-se com *n*-hexano. O precipitado de cor laranja obtido foi lavado com éter para retirar o excesso de ligantes P-N e de tri-*p*-toluílfosfina. Rendimento: 72 %, 0,022 g. RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  43 (d, tri-*p*-toluílfosfina), 35,9 (d, P-N) <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 29,3Hz. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6,6 – 8,0 (26H, m, Ph), 3,6 (3H, d, NCH<sub>3</sub>), 3,2 (3H, d, NCH<sub>3</sub>), 2,3 (9H, s, Ph-CH<sub>3</sub>). FTIR  $\nu$  (CO) 1965 cm<sup>-1</sup>. Microanálise para C<sub>42</sub>H<sub>41</sub>NOP<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru calculado C – 62,30 %; N – 1,72 %; H – 5,10 %; encontrado: C - 62,91 %; N - 1,65 %; H – 5,00 %.

### 3.11.2.3 Síntese do complexo [RuCl<sub>2</sub>(CO)(P{p-tol}<sub>3</sub>)(P-N')] – 2c

[RuCl<sub>2</sub>(CO)(DMF)(P{p-tol}<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (0,030 g; 0,037 mmol) e P-N' [2-piridil]-difenílfosfina (0,011 g; 0,042 mmol) foram dissolvidos em diclorometano, mantidos sob atmosfera de argônio, temperatura ambiente e agitação constante durante 18 h. Após esse período o volume da solução foi reduzida e precipitou-se com *n*-hexano. O precipitado de cor laranja obtido foi lavado com éter para retirar o excesso de ligantes P-N' e de tri-*p*-toluílfosfina. Rendimento: 87%, 0,023 g. RMN <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  40,7 (d, tri-*p*-toluílfosfina) -10,1 (d, P-N) <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 29,3Hz. RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  9,1 (1H, s, PhH <sub>$\alpha$</sub> ) 7,9 – 6,9 (25H, m, Ph) 2,2 (9H, s, Ph-CH<sub>3</sub>). FTIR  $\nu$  (CO) 1965 cm<sup>-1</sup>. Microanálise para C<sub>39</sub>H<sub>35</sub>NOP<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru calculado C – 61,02 %; N – 1,82 %; H – 4,59 %; encontrado: C - 60,79 %; N - 1,79 %; H - 4,66 %.

#### 4. Resultados e discussão

Os complexos obtidos neste trabalho apresentaram estruturas análogas, tanto os compostos da série 1 como da série 2, ou seja, o centro metálico está no centro de um octaedro distorcido onde há seis ligantes ocupando os vértices do octaedro. Os dois cloros ocupam posições *cis*. O átomo de fósforo do ligante L (monofosfina) ocupa posição *cis* em relação ao outro átomo de fósforo do ligante P-X e *trans* em relação ao heteroátomo do ligante P-X. As estruturas propostas estão na figura 17.



**Figura 17** – Estruturas propostas para as séries 1 e 2 dos complexos obtidos.

Seguem abaixo as técnicas de caracterização dos compostos sintetizados com as estruturas propostas acima.

##### 4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma ferramenta importante pois mostra bandas de absorção características de grupos químicos presente nos complexos, simetria dos compostos, modos vibracionais dos ligantes e investiga ligações químicas de qualquer natureza.

Para a atribuição da presença do grupo carbonila coordenado no rutênio, foram realizadas as análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O grupamento CO possui uma banda característica que abrange a região de 2143 cm<sup>-1</sup> (CO(g) livre), até, normalmente, 1900 cm<sup>-1</sup> quando coordenado como ligante terminal. [63] O decréscimo da energia vibracional do grupamento quando coordenado é consequência do aumento da distância de ligação C-O, que é devido ao modo de ligação que esse grupamento realiza com o centro metálico.

A análise do efeito dos ligantes nos complexos não mostra uma relação linear entre o aumento da basicidade do ligante [64] (P-O < P-N' < P-N) e os valores de energias encontrados para o estiramento do ligante CO. O mesmo acontece quando compara-se os valores do estiramento CO frente à substituição do ligante L. Neste último caso, o aumento da basicidade (PPh<sub>3</sub> = 2,73; P{*p*-tol}<sub>3</sub> = 3,84) [65] [66] deveria mostrar um decréscimo da

energia destes estiramentos. A metila, localizada no ligante fosfínico P{p-tol}<sub>3</sub>, ativa o anel aromático e repassa densidade eletrônica para o átomo do fósforo, que por sua vez vai influenciar na densidade eletrônica do rutênio, favorecendo a interação  $\pi$  com o monóxido de carbono.

As bandas em 988 cm<sup>-1</sup> e 997 cm<sup>-1</sup> [54] de média intensidade foram atribuídas aos estiramentos dos grupos Me-O presentes no ligante P-O, assim, essas bandas sugerem que está presente o ligante no complexo sintetizado.

**Tabela 2** - Dados de estiramentos dos principais grupos químicos contidos nos complexos sintetizados

Complexos	Atribuições tentativas dos estiramentos (cm <sup>-1</sup> )			
	CO	Ru-N	Ru-P	Me-O
1a	1961	-	509	988
1b	1964	428	517	-
1c	1975	458	521	-
2a	1974	-	525	997
2b	1965	444	519	-
2c	1965	445	521	-

Nos espectros obtidos observa-se um maior valor de número de onda para o estiramento Ru-N do complexo 1c em relação ao mesmo estiramento presente no complexo 1b. As distâncias das ligações Ru-N presentes nos complexos citados, são de 2,155(3) (Å) para o complexo 1c e de 2,318(2) (Å) para o complexo 1b. Isso é devido a capacidade de sofrer retroligação do ligante 2-(difenilfosfina)piridina, deixando mais energético o modo vibracional da ligação e conseqüentemente encurtando a ligação.

#### 4.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} e de <sup>1</sup>H para os complexos das séries 1 e 2

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>31</sup>P é uma ferramenta poderosa na caracterização e estudo de complexos fosfínicos. O núcleo de fósforo com número de spin I = 1/2 é encontrado com 100% de abundância natural. Apesar de sua receptividade ser de apenas 7% em comparação a do hidrogênio, o uso de aparelhos pulsados em conjunto com o desacoplamento total dos hidrogênios, permite sua

observação na maioria dos compostos, fornecendo dados importantes sobre a estrutura dos mesmos.

A análise dos deslocamentos químicos, multiplicidades e constantes de acoplamento podem fornecer informações importantes sobre a estrutura dos complexos de interesse. Mudanças no ambiente químico dos átomos de fósforo podem causar alterações nos espectros obtidos. Estas dependem de efeitos estéricos, efeitos eletrônicos e em alguns casos um ou outro pode ser dominante. [67] As variáveis mais importantes para o deslocamento químico no RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  são: eletronegatividade dos átomos ligados ao fósforo, os ângulos de cone e o tipo de átomo em posição *trans* ao fósforo. Estas variáveis determinam o deslocamento químico e as constantes de acoplamento dos átomos de fósforo. [68-69]

Ambos os complexos das séries 1 e 2 apresentaram espectros de ressonância magnética nuclear de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  característicos. Para todos complexos sintetizados observa-se dois dupletos, sugerindo átomos de fósforo em ambientes químicos não equivalentes, resultado da presença de dois ligantes fosfínicos na esfera de coordenação.

Na figura 18 está o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo 1a, o qual apresentou dois dupletos, em  $\delta$  48,60 ppm e  $\delta$  36,03 ppm com constante de acoplamento  $^2J_{\text{P-P}} = 29,3$  Hz, característico de átomos de fósforo coordenados em posição *cis*. [70] O deslocamento em  $\delta$  48,60 ppm é referente ao átomo de fósforo da trifenilfosfina *trans* ao átomo de oxigênio e o deslocamento em  $\delta$  36,03 ppm corresponde ao átomo de fósforo do ligante P-O (*o*-difenilfosfina anisol) *trans* ao átomo de cloro.

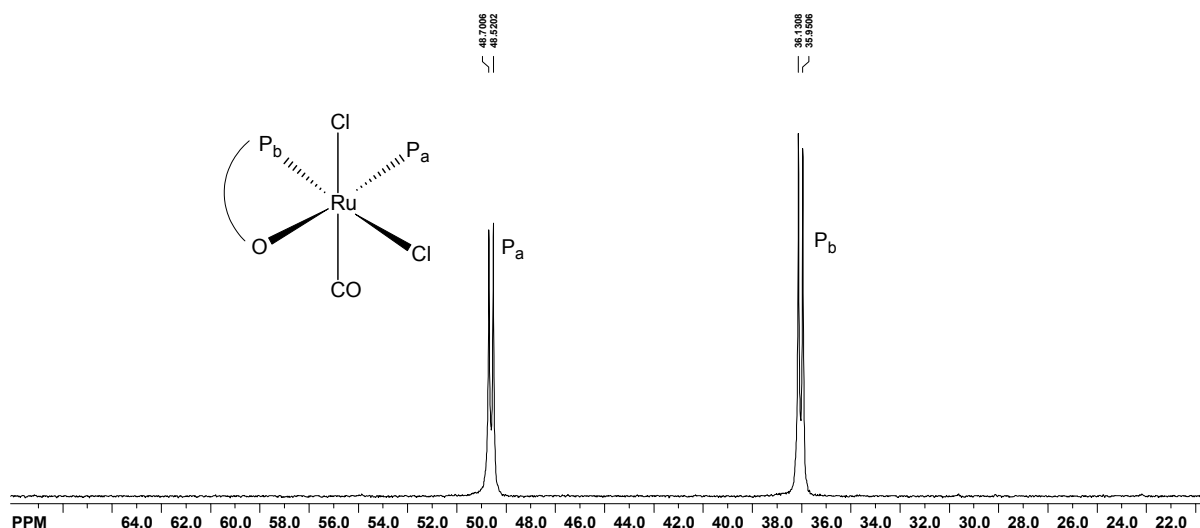
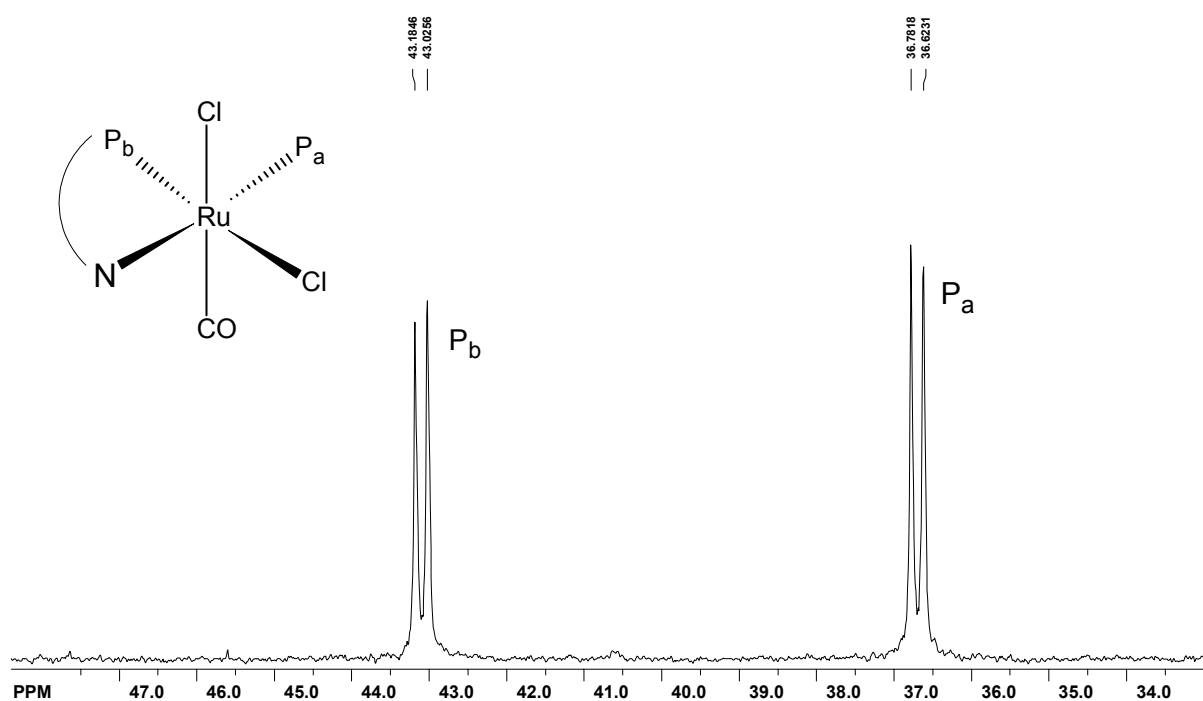


Figura 18 - Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo 1a.

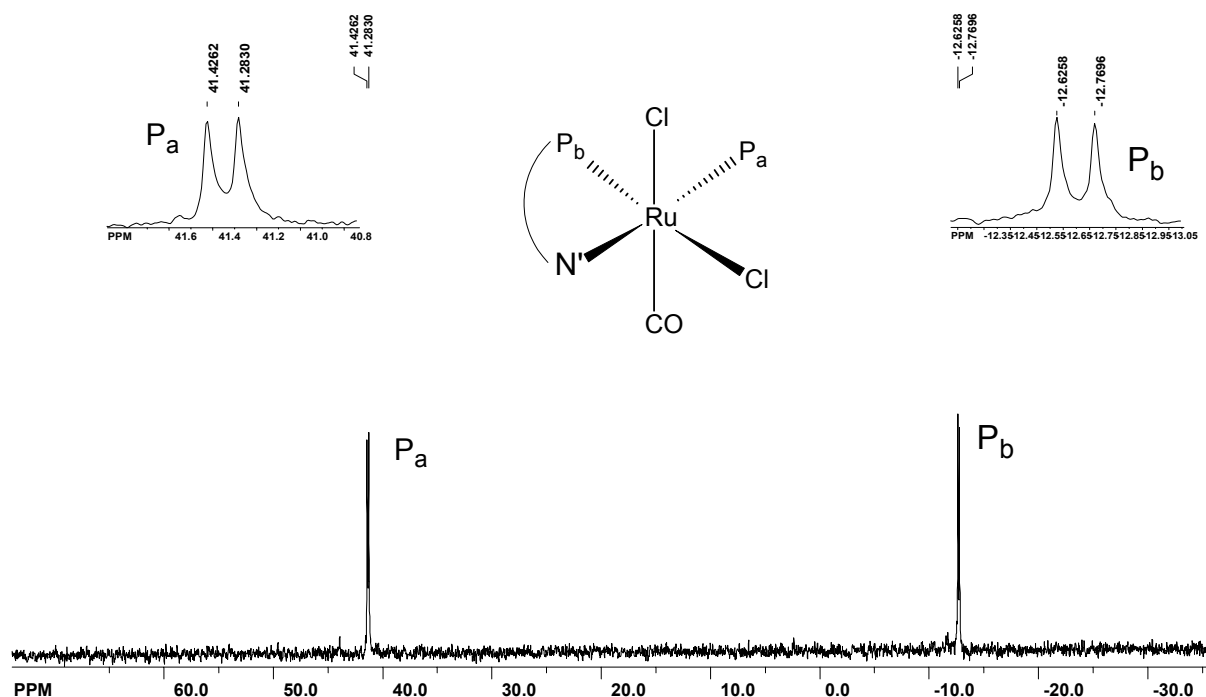
O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo 1b apresentou dois dupletos, um em  $\delta$  43,1 ppm e outro em  $\delta$  36,7 ppm, com constante de acoplamento  $^2J_{\text{P-P}}$  26,4 Hz.

Comparativamente ao complexo 1a, o átomo de fósforo que apresenta maior deslocamento no respectivo espectro não é o átomo de fósforo do ligante  $\text{PPh}_3$  mas sim o átomo de fósforo do ligante P-X, como ilustrado na figura 19. Isso pode ser explicado pelo fato do átomo de nitrogênio (*orto* em relação ao átomo de fósforo no ligante P-N) não ter um par de elétrons livre como o átomo de oxigênio do ligante P-O. Isto deixa o anel ligado ao átomo de fósforo mais pobre em elétrons, desblindando o átomo de fósforo em *orto*.



**Figura 19** – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo 1b

Para o complexo 1c (figura 20), a RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  apresentou dois dupletos, um em  $\delta$  41,3 ppm correspondente ao átomo de fósforo do ligante  $\text{PPh}_3$  e outro em  $\delta$  -12,7 ppm, átomo de fósforo do ligante P-N'. O valor da constante de acoplamento apresentou  $^2J_{\text{P-P}} = 23,3$  Hz, sugerindo que os átomos de fósforos em ambientes químicos não equivalentes estão em posição *cis*. [71-74]



**Figura 20** – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo 1c

O deslocamento químico negativo para compostos fosfínicos não é tão comum quando esses ligantes estão incorporados a complexos metálicos, mas esses dados são coerentes com dados publicados na literatura, sugerindo que o ligante P-N' está na forma bidentado. [75-76] O deslocamento químico de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para ligantes fosfínicos depende do ângulo R-P-R (R = substituinte ligado diretamente ao átomo de fósforo). Quando o ângulo R-P-R aumenta, o deslocamento de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  desloca-se para valores negativos. Isso acontece quando o ângulo de cone entre os substituintes ligados ao átomo de fósforo aumenta, o caráter s do par de elétrons  $\sigma$  também aumenta, blindando o átomo de fósforo, deslocando para valores negativos as ressonâncias de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . [77]

Os espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para os complexos da série 2 mostraram-se semelhantes aos espectros da série 1, apresentando também conjuntos de dois dupletos cada. Para o complexo 2a um em  $\delta$  47,2 ppm e outro em  $\delta$  36,5 ppm, com valor de acoplamento  $^2J_{\text{P-P}} = 29,1\text{Hz}$ . Para o complexo 2b, apresentou deslocamentos químicos  $\delta$  43,1 ppm e  $\delta$  35,1 ppm com constante de acoplamento  $^2J_{\text{P-P}} = 25,9\text{ Hz}$ . Esses valores de acoplamento sugerem fósforos não equivalentes em posição *cis*.

Já para o complexo 2c, o espectro demonstrou 2 dupletos, um em  $\delta$  38,5 ppm e outro  $\delta$  -12,3 ppm. Isso sugere a presença de dois átomos de fósforo coordenados em ambientes químicos distintos, com constante de acoplamento  $^2J_{\text{P-P}} = 23,4\text{ Hz}$ .

Novamente, observa-se o deslocamento químico negativo para o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  como descrito anteriormente, e então corrobora a hipótese da formação de um

anel de quatro membros em que o ligante fósforo-imínico está coordenado na forma bidentado.

Os deslocamentos químicos de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de cada um dos compostos das séries 1 e 2 estão representados na tabela 3. Nota-se que os valores de deslocamentos químicos de fósforo para a série 2 são comparativamente menores em relação aos complexos análogos da série 1. Isso pode ser explicado pela presença do grupo  $-\text{CH}_3$  em posição *para* em relação ao átomo de fósforo no anel fenílico do ligante  $\text{P}\{\text{p-tol}\}_3$ .

**Tabela 3** – Deslocamentos químicos de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos complexos

<b>Complexos da série 1</b>	<b><math>\delta</math> de <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math> (ppm) L</b>	<b><math>\delta</math> de <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math> P-X</b>
1a	48,6	36
1b	36	43,1
1c	40,5	-12,7
<b>Complexos da série 2</b>	<b><math>\delta</math> de <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math> (ppm) L</b>	<b><math>\delta</math> de <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math> P-X</b>
2a	47,2	36,5
2b	35,1	43,1
2c	38,5	-12,3

### 4.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$

A espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  é uma técnica informativa para o estudo de complexos, pois fornece evidências diretas da formação dos complexos. A interação da molécula doadora com o íon metálico pode causar variação no deslocamento químico dos hidrogênios do ligante e, ainda, dar uma indicação da proporção em que os diferentes ligantes, que contêm hidrogênios, estão na fórmula.

As figuras abaixo apresentam os espectros de  $^1\text{H}$  RMN dos complexos sintetizados. Os deslocamentos químicos dos hidrogênios dos complexos, e a atribuição dos espectros de RMN, foram realizados utilizando dados da literatura. [78-80]

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para complexo 1a (figura 21) apresentou sinais característicos. Um simpleto em 4,5 ppm, com deslocamento químico de 0,74 ppm, desblindado em relação ao ligante livre (3,76 ppm), corresponde ao sinal dos hidrogênios do grupo metoxi do ligante P-O, e a integração do sinal é correspondente a três hidrogênios. Os multipletos entre 6,4 ppm e 8,2 ppm são sinais correspondentes aos hidrogênios pertencentes aos grupos fenílicos e a integração dos sinais sugerem a presença de vinte e nove hidrogênios. Especulação que corrobora com a presença de um ligante  $\text{PPh}_3$  e um ligante P-O na esfera de coordenação.

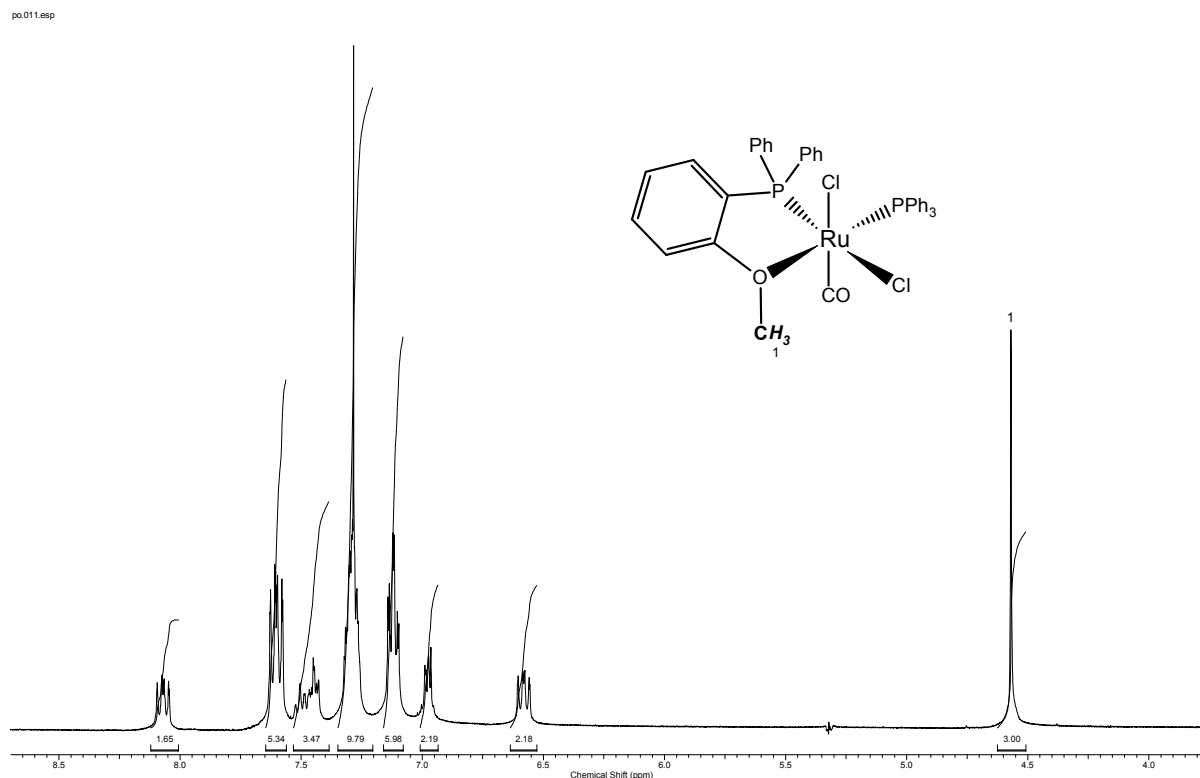
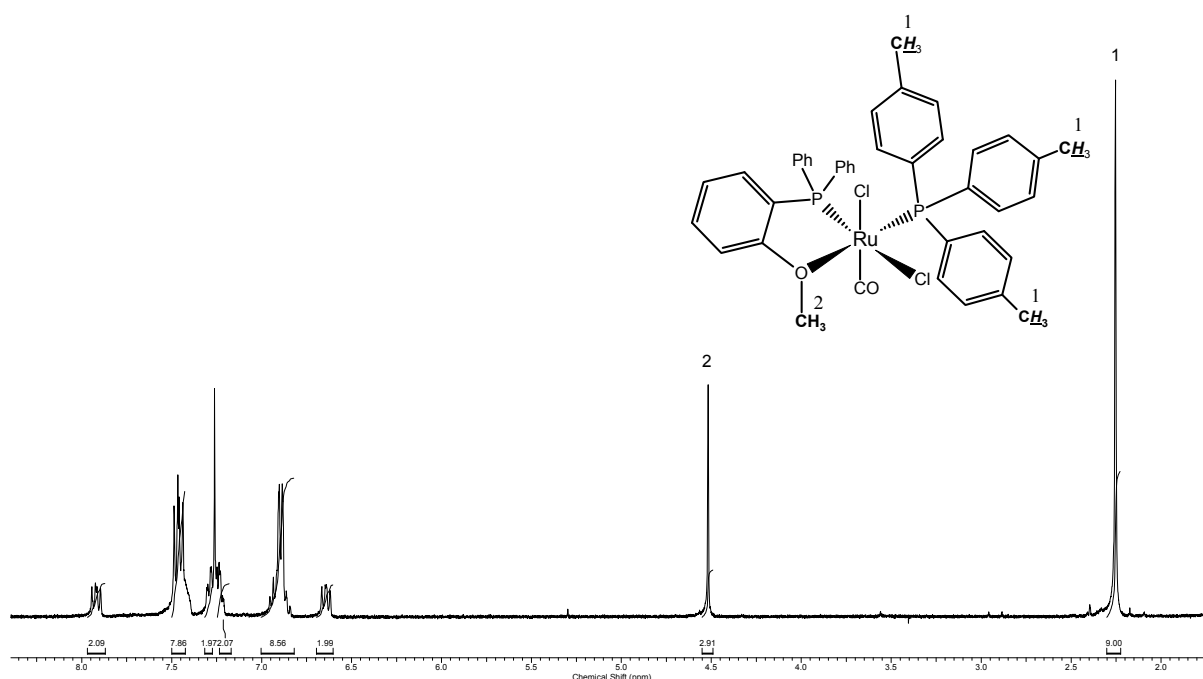


Figura 21 - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o complexo 1a

O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o complexo análogo ao citado acima, composto 2a (figura 22), apresentou o sinal correspondente aos hidrogênios do grupo metoxi deslocados também 0,74 ppm em relação ao ligante P-O livre, mas nota-se a presença de um sinal em 2,25 ppm, correspondente aos hidrogênios dos três grupos metílicos  $-\text{CH}_3$  do ligante  $\text{P}\{\text{p-tol}\}_3$ .

As integrações das intensidades dos sinais revelaram que há uma relação de nove hidrogênios metílicos para três hidrogênios do grupo metoxi e ainda, na região dos hidrogênios aromáticos, há cerca de vinte e sete hidrogênios.

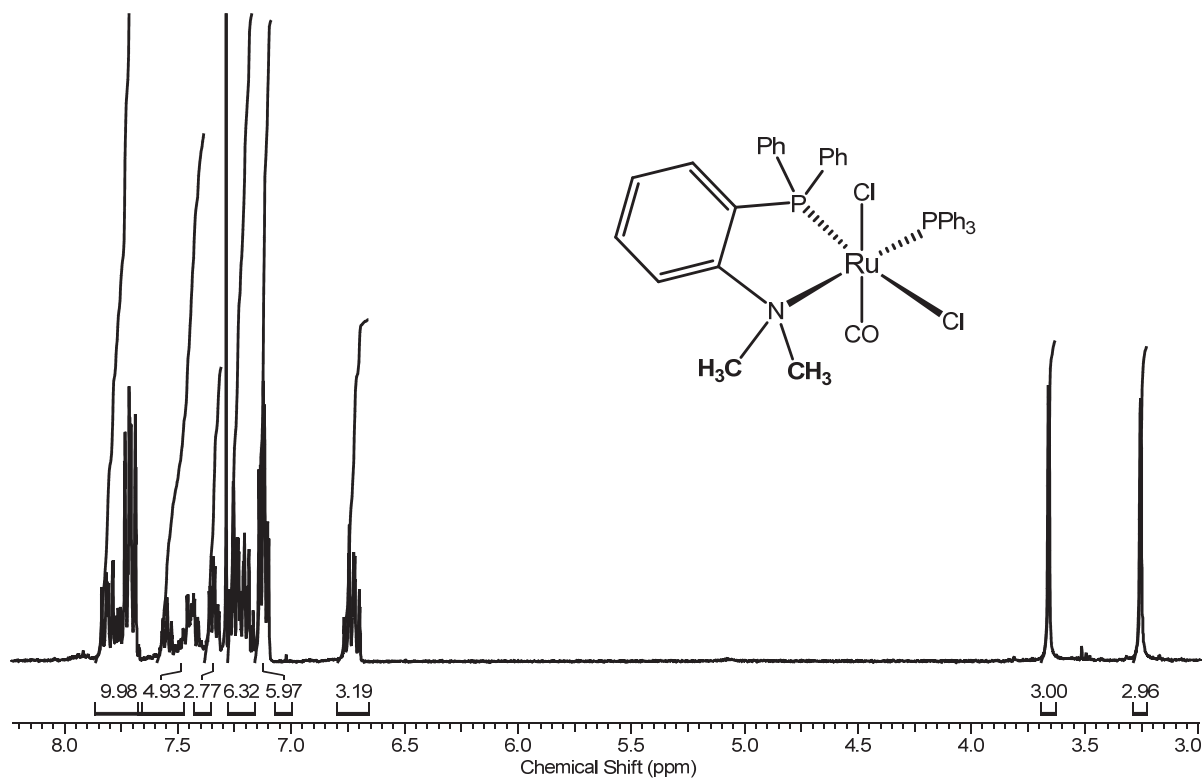
PTLCO+PO.011.esp



**Figura 22** - Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o complexo 2a

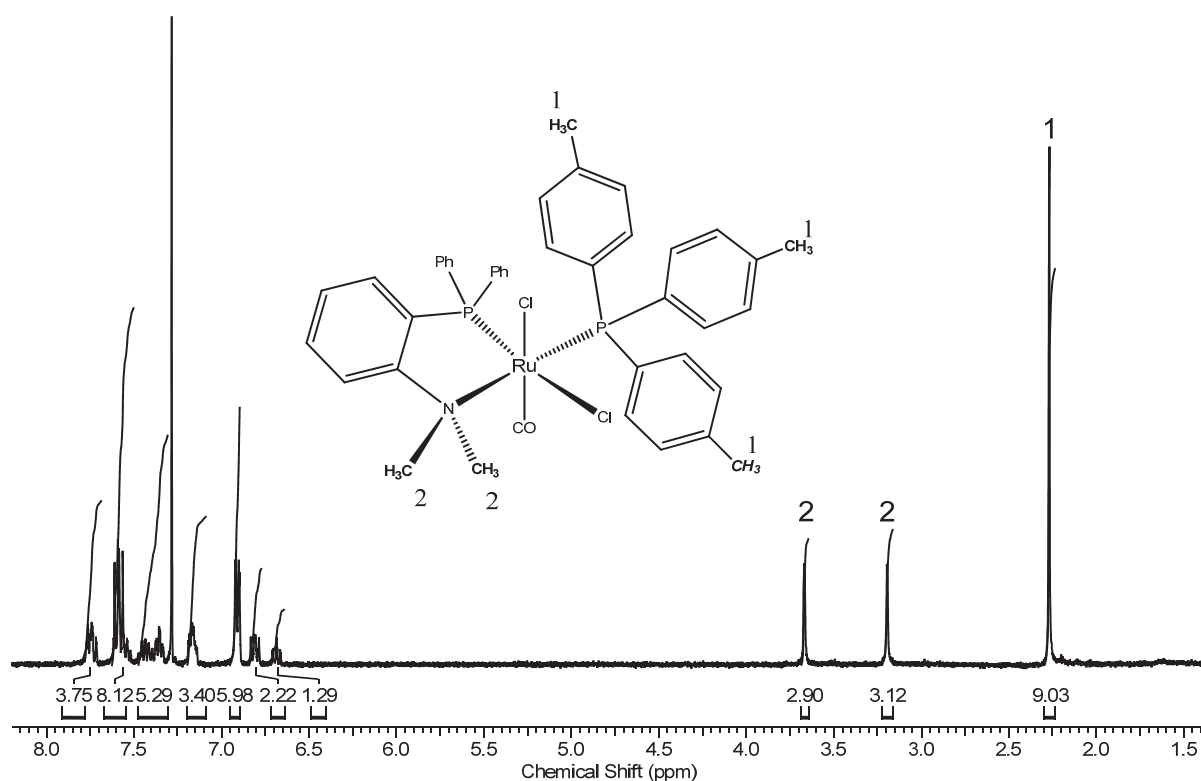
A figura 23 apresenta o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o complexo 1b. Há dois sinais característicos dos grupos  $\text{CH}_3$ , ligados ao átomo de nitrogênio do ligante P-N. Observa-se um sinal em 3,6 ppm e outro sinal em 3,2 ppm, deslocados 1 ppm e 0,6 ppm respectivamente em relação ao ligante P-N livre.

A existência de duas ressonâncias para os hidrogênios metílicos está de acordo com a estrutura proposta, pois não há um plano de simetria entre esses dois grupos metílicos, o que sugere ambientes químicos diferentes para os átomos. [79] A integração dos sinais sugere que há três hidrogênios em cada um dos sinais e, ainda, na região de ressonância entre 7,8 ppm e 7,0 ppm, há vinte e nove hidrogênios, sugerindo então a existência de um ligante  $\text{PPh}_3$  e um ligante P-N coordenados ao centro metálico.



**Figura 23** - Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para o complexo 1b

Para o complexo 2b (figura 24), o espectro de RMN de <sup>1</sup>H mostra semelhanças ao do complexo 1b, exceto pela presença de um simpleto característico dos grupos metílicos -CH<sub>3</sub> do ligante P{p-tol}<sub>3</sub> em 2,28 ppm. A integração dos sinais revelou a relação de nove hidrogênios metílicos -CH<sub>3</sub> do ligante P{p-tol}<sub>3</sub> para seis hidrogênios N-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> do ligante P-N.



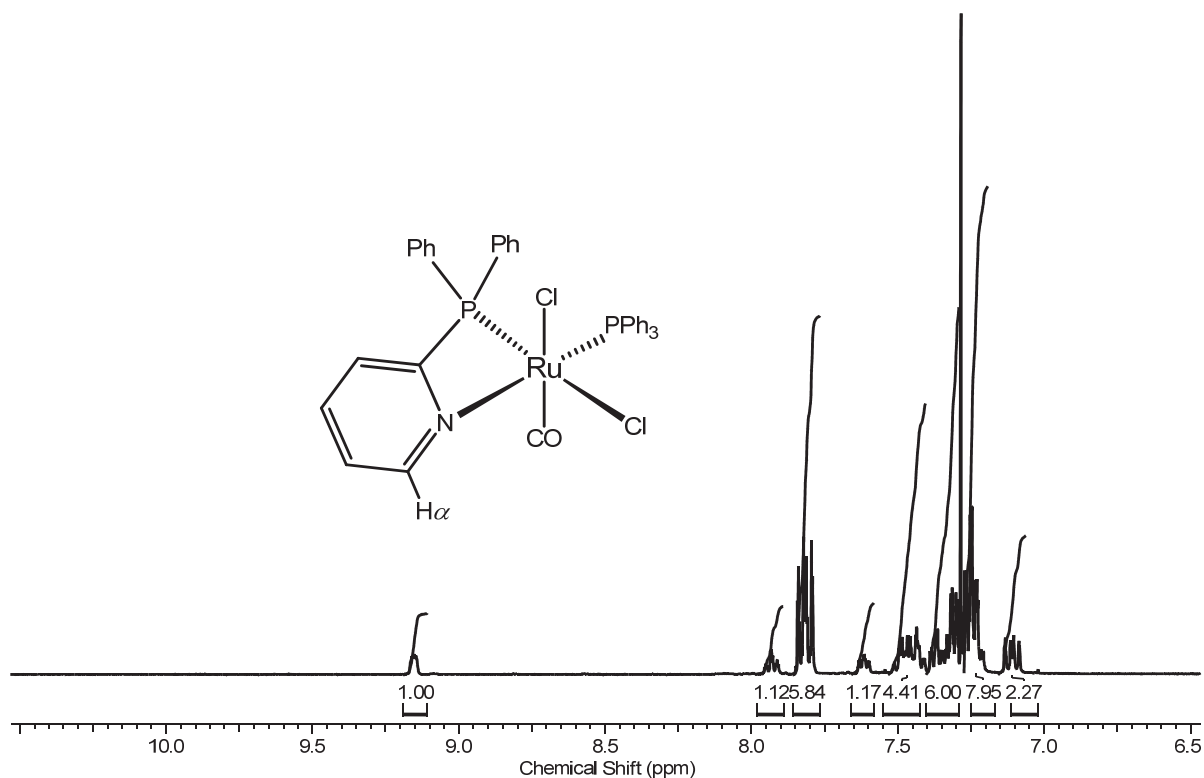
**Figura 24** – Espectro de RMN de <sup>1</sup>H para o complexo 2b

A análise dos espectros de RMN de <sup>1</sup>H para os complexos 1c e 2c revelam sinais interessantes. Para o ligante P-N' livre, há um sinal em 8,72 ppm característico do hidrogênio *alfa* em relação ao nitrogênio do grupo piridil. [79]

Para os complexos sintetizados, os sinais dos hidrogênios alfa apareceram em 9,13 ppm para o complexo 1c (figura 25) e 9,11 para o complexo 2c (figura 26), deslocados para regiões mais desblindadas, informando que tal ligante está coordenado ao centro metálico.

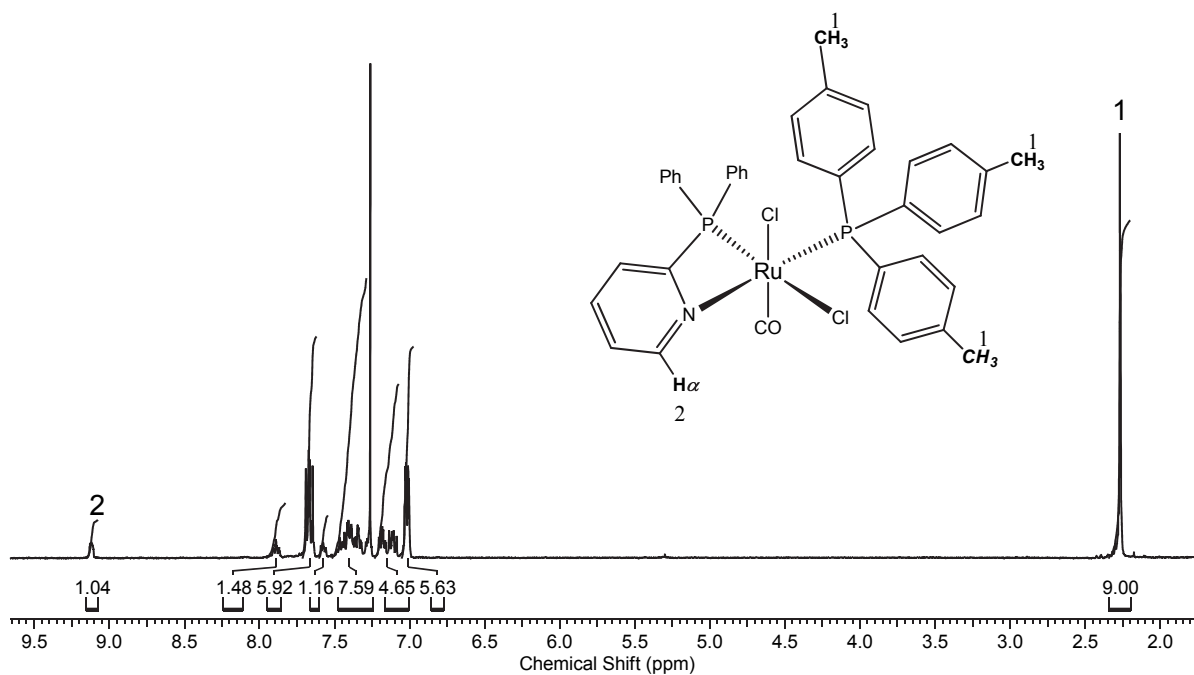
Outra informação interessante é a proporção entre os sinais característicos. As integrações dos sinais informam a proporção de sinais de hidrogênios em regiões característicos nos espectros presentes nos ligante P-N' e os fosfínicos PPh<sub>3</sub> e P{p-tol}<sub>3</sub>.

A integração dos sinais informa que há presente na estrutura vinte e nove hidrogênios aromáticos para um hidrogênio alfa no complexo 1c. Para o complexo 1c as integrações concordam com a presença de um ligante P-X e um ligante PPh<sub>3</sub>.



**Figura 25** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o complexo 1c

A proporção das integrações dos sinais para o complexo 2c revelou um hidrogênio alfa para 26 hidrogênios aromáticos (figura 26). Especulação que corrobora com a presença de um ligante P-N' para um ligante P{p-tol} $_3$  na esfera de coordenação.



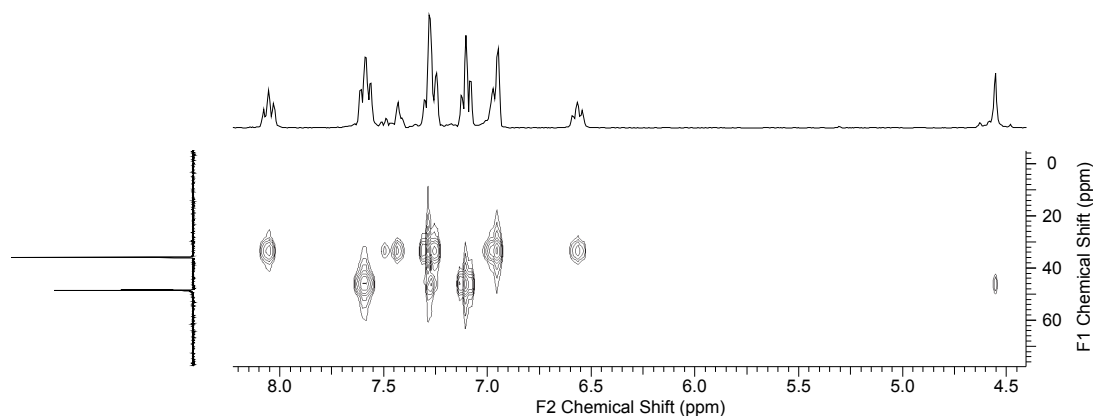
**Figura 26** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o complexo 2c

#### 4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear 2D

A espectroscopia de ressonância multinuclear e especialmente a RMN de  $^{31}\text{P}$  aliada as técnicas de correlações 2D são ferramentas de aplicações amplas na investigação estrutural de novos complexos fosfínicos. [81] Nesse contexto, algumas dessas técnicas foram utilizadas no intuito de investigar as estruturas em solução dos compostos sintetizados nesse trabalho.

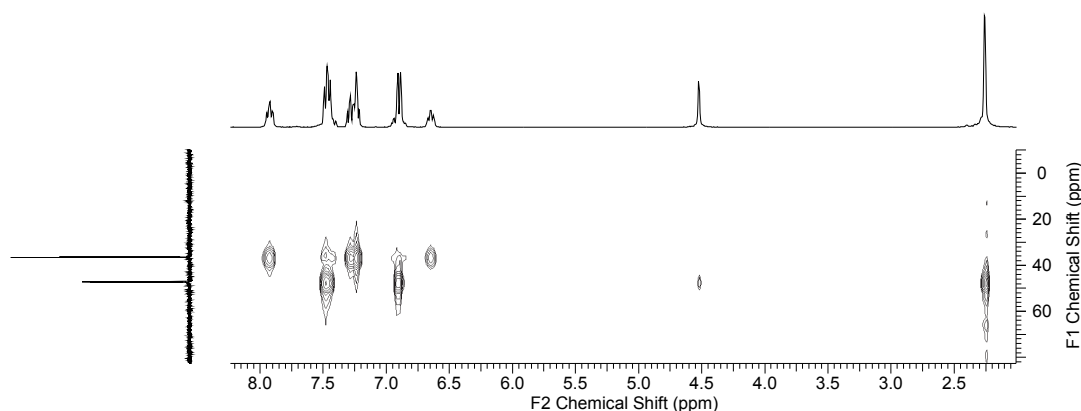
Para o complexo 1a, pode-se observar no espectro HMBC a correlação  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$  (figura 27). O sinal em 4,5 ppm, correspondente a três hidrogênios do grupo  $-\text{OCH}_3$ , demonstrou acoplamento apenas com o fósforo em 48,5 ppm.

Isso também ocorre para o complexo 2a, onde o simpleto em 4,5 ppm correspondente aos hidrogênios do grupo  $-\text{OCH}_3$  acoplam apenas com o fósforo em 47,2 ppm (figura 28) e ainda, os hidrogênios do grupo  $-\text{CH}_3$ , com deslocamento em 2,25 ppm, pertencentes ao ligante fosfínico  $\text{P}\{\text{p-tol}\}_3$  também acoplam com o mesmo fósforo.

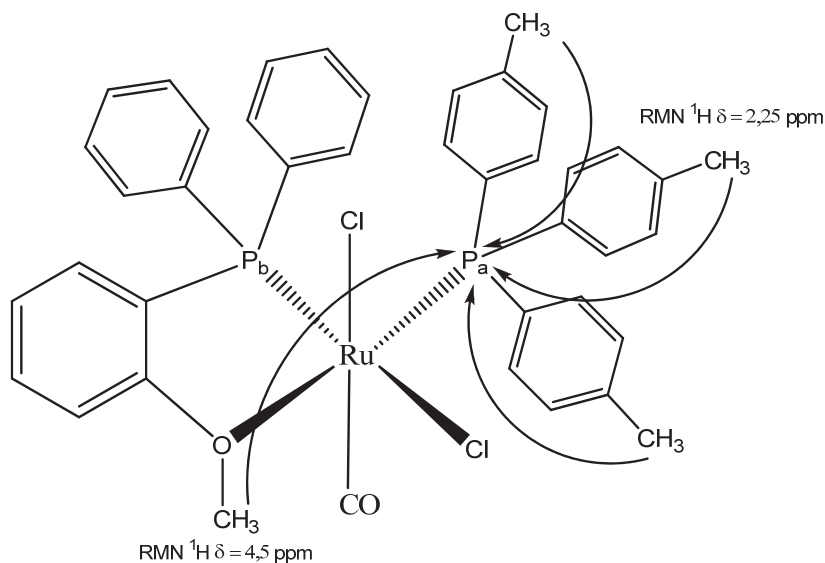


**Figura 27** – Correlação HMBC  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  para o complexo 1a

Esses acoplamentos demonstram que o átomo de oxigênio está *trans* ao átomo de fósforo do ligante L para os dois complexos e as conectividades estão exemplificadas no esquema da figura 29.

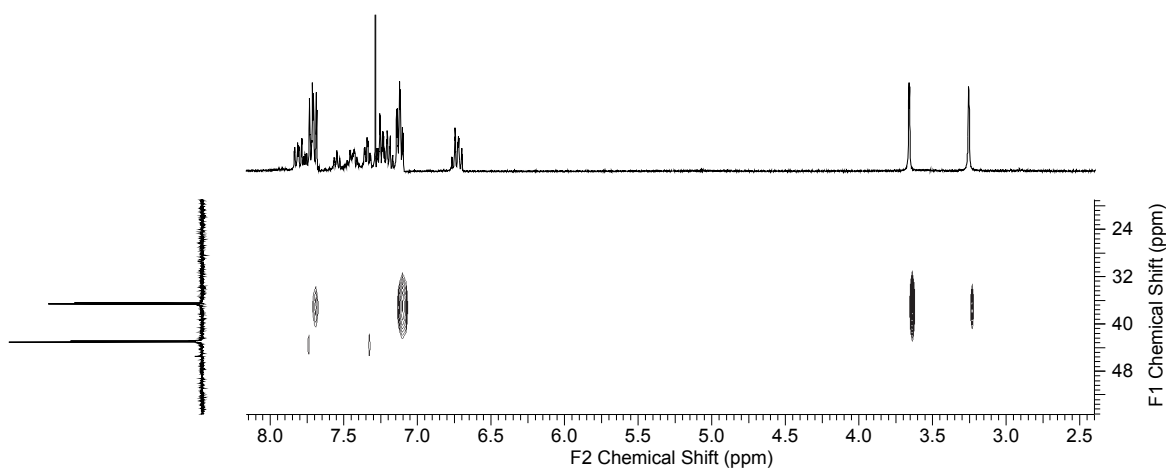


**Figura 28** - Correlação HMBC  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  para o complexo 2a



**Figura 29** - Esquema da conectividade de acoplamentos através das ligações HMBC  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  para o complexo 2a (RMN  $^{31}\text{P}_a$   $\delta = 35$  ppm;  $^{31}\text{P}_b$   $\delta = 47,2$  ppm).

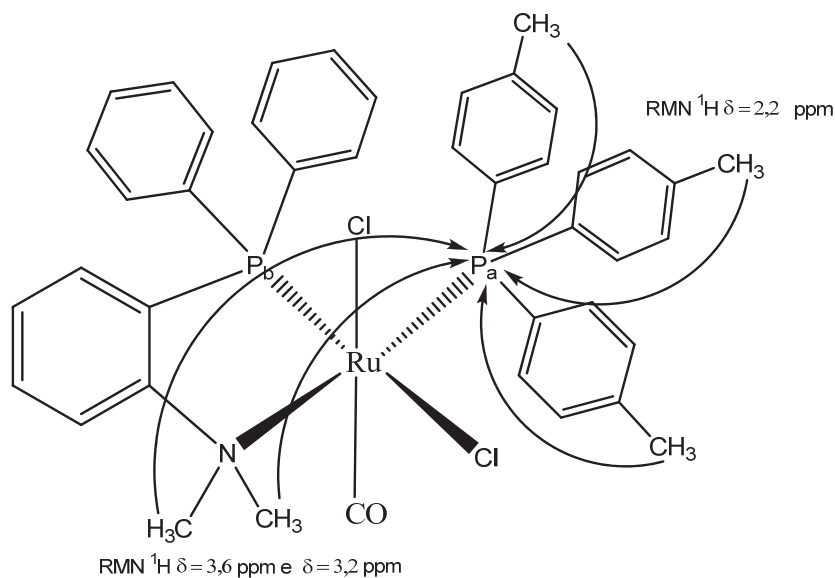
Outro fato importante é a ocorrência do acoplamento dos hidrogênios do grupo  $(\text{CH}_3)_2$  do complexo 1b, ilustrado no espectro HMBC (figura 30), com o fósforo ( $\text{P}_b$ ) em 47,2 ppm. Esse último sugere que o átomo de fósforo com o deslocamento químico maior corresponde ao fósforo do ligante  $\text{PPh}_3$  ( $\text{P}_b$ ).



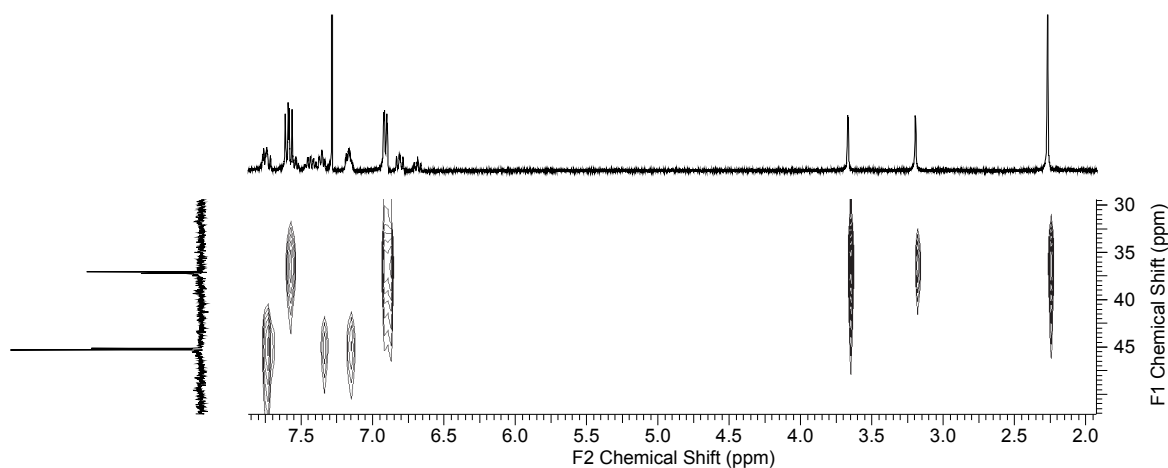
**Figura 30** - Correlação HMBC  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  para o complexo 1b

Já para o complexo 2b o espectro HMBC (figura 32) mostra o acoplamento dos hidrogênios do grupo  $-\text{CH}_3$  ligado ao anel aromático presente no ligante fosfínico  $\text{P}(p\text{-tol})_3$  com o fósforo de menor deslocamento em 35,1 ppm (figura 31). Isso sugere que os ligantes fosfínicos trifenilfosfina e tri-*p*-toluilfosfina presentes nos complexos 1b e 2b respectivamente, estão com seus deslocamentos químicos menores em relação ao outro

átomo de fósforo coordenado ao centro metálico do ligante P-N. Destaque para os acoplamentos entre os grupos  $-N(\text{CH}_3)_2$  (ligante P-N) e os fósforos.



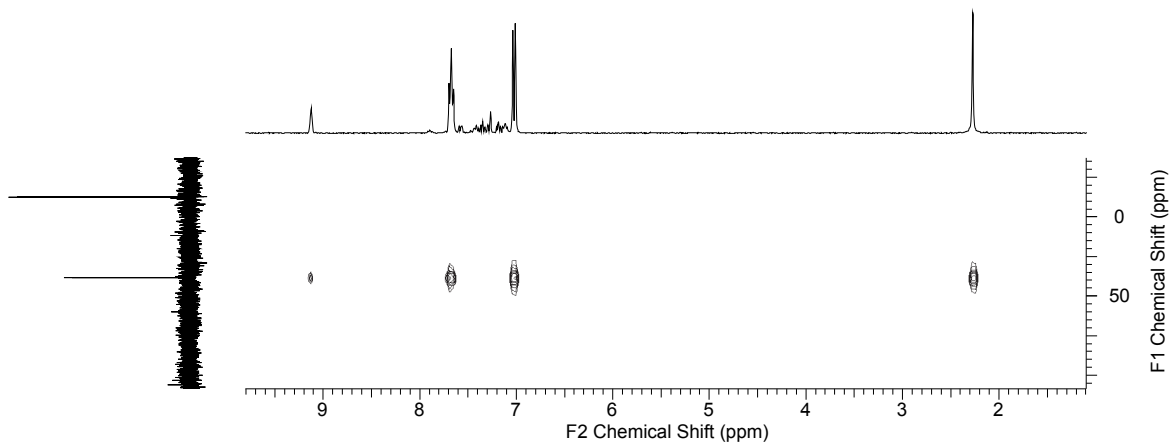
**Figura 31** – Esquema da conectividade de acoplamentos através das ligações HMBC  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  para o complexo 2b (RMN  $^{31}\text{P}_a$   $\delta = 43,2$  ppm;  $^{31}\text{P}_b$   $\delta = 35,1$  ppm).



**Figura 32** – Correlação HMBC  $^1\text{H} - ^{31}\text{P}$  para o complexo 2b.

Para os complexos 1c e 2c há sinais de RMN de  $^1\text{H}$  característicos interessantes dos hidrogênios *alfa* do ligante P-N'. Nota-se que para o complexo 2c, o sinal de RMN de  $^1\text{H}$  em 9,1 ppm correspondente ao hidrogênio *alfa* do anel piridínico, acopla com os fósforos em *trans* ao átomo de nitrogênio.

Tal fato é evidenciado, pois para o complexo 2c, o sinal correspondente aos hidrogênios do ligante P{p-tol}<sub>3</sub> acoplam com o átomo de fósforo com o deslocamento maior (figura 33).



**Figura 33** – Correlação HMBC <sup>31</sup>P–<sup>1</sup>H para o complexo 2c

#### 4.5 Difração de raios X

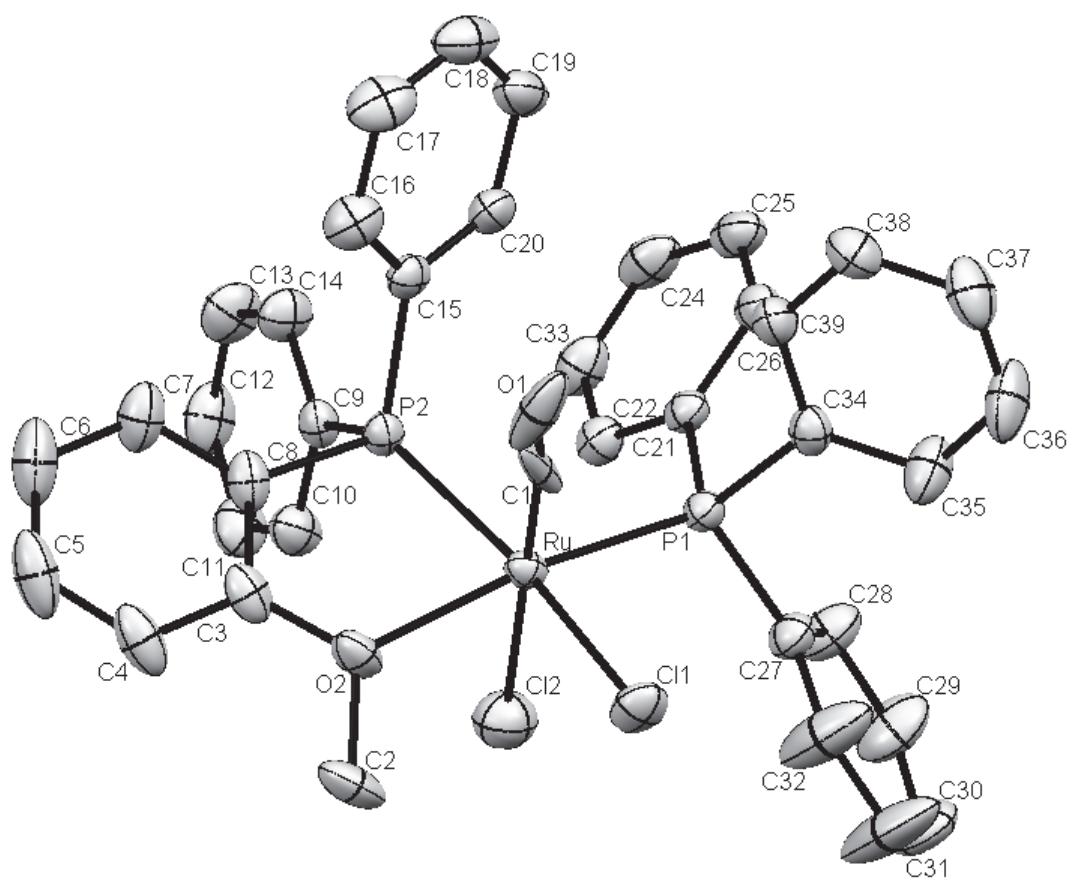
A técnica de difração de raios X é muito poderosa para a determinação estrutural no estado sólido. Os compostos formam cristais quando a atração entre átomos, íons ou moléculas supera o movimento térmico e causa a perda de movimento translacional e rotacional das espécies. [82]

Os dados de refinamento para os complexos da série 1 estão na tabela 4. A tabela 5 fornece as principais distâncias interatômicas para os compostos de fórmula geral  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P-X})]$  e a tabela 6 fornece alguns ângulos selecionados para as estruturas.

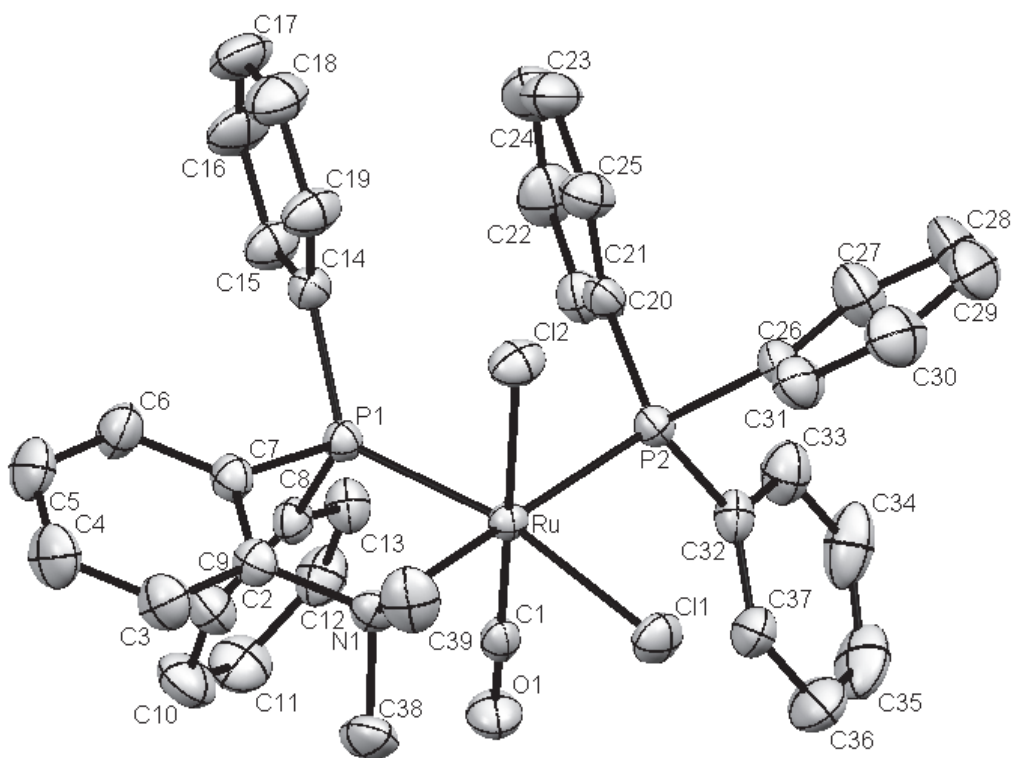
**Tabela 4** – Dados de refinamento das estruturas dos complexos da série 1

	<b>1a</b>	<b>2a</b>	<b>2c</b>
Fórmula empírica	C <sub>38</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>39</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> NOP <sub>2</sub> Ru	C <sub>37</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru
Massa molecular	754.55	767.59	757.55
Cor	Laranja	Laranja	Amarelo
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômbico	Triclínico
Grupo espacial	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P-1
Dimensões da Cella Unitária	a = 18.5036(4) Å α = 90°	a = 11.27565(14) Å α = 90°	a = 9.9518(2) Å α = 107.136(5)°
	b = 11.11630(10) Å β = 113.315(2)°	b = 16.1691(2) Å β = 90°	b = 13.4758(7) Å β = 96.137(3)°
	c = 17.4554(3) Å γ = 90°	c = 19.3071(2) Å γ = 90°	c = 14.3751(8) Å γ = 92.118(3)°
Volume da Célula (Å <sup>3</sup> )	3297.24(10)	3520.03(8)	1826.92(14)
Cela unitária, Z	4	4	2
Dimensões do cristal		1.09 x 0.41 x 0.23 mm <sup>3</sup>	
Densidade calculada	1.520 Mg/m <sup>3</sup>	1.448 Mg/m <sup>3</sup>	1.377 Mg/m <sup>3</sup>
Temperatura	200(2) K	253(2) K	263(2) K
Coefficiente de absorção	0.769 mm <sup>-1</sup>	0.720 mm <sup>-1</sup>	0.695 mm <sup>-1</sup>
F (000)	1536	1568	772
Comprimento de onda	0.7107 Å	0.7107 Å	0.7107 Å
Limites de θ para col. de dados	2.76 to 26.37°	2.78 to 26.37°	2.69 to 26.37°
Razão de h, k l	-23 ≤ h ≤ 23, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 21	-13 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 20, -24 ≤ l ≤ 24	-12 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Coleta de até θ=32.03°	99.9 %	99.8 %	99.9 %
Reflexões independentes	6727 [R(int) = 0.0378]	7198 [R(int) = 0.0339]	7475 [R(int) = 0.0487]
Dados/parâmetros	6727 / 1 / 406	7198 / 0 / 405	7475 / 1 / 397
R1; wR2 [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0409, wR2 = 0.1100	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0512	R1 = 0.0394, wR2 = 0.1261
R1; wR2 (total)	R1 = 0.0491, wR2 = 0.1129	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0521	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1302
Residual Max., min	2.296 and -2.005 e.Å <sup>-3</sup>	0.398 and -0.408 e.Å <sup>-3</sup>	0.884 and -0.559 e.Å <sup>-3</sup>

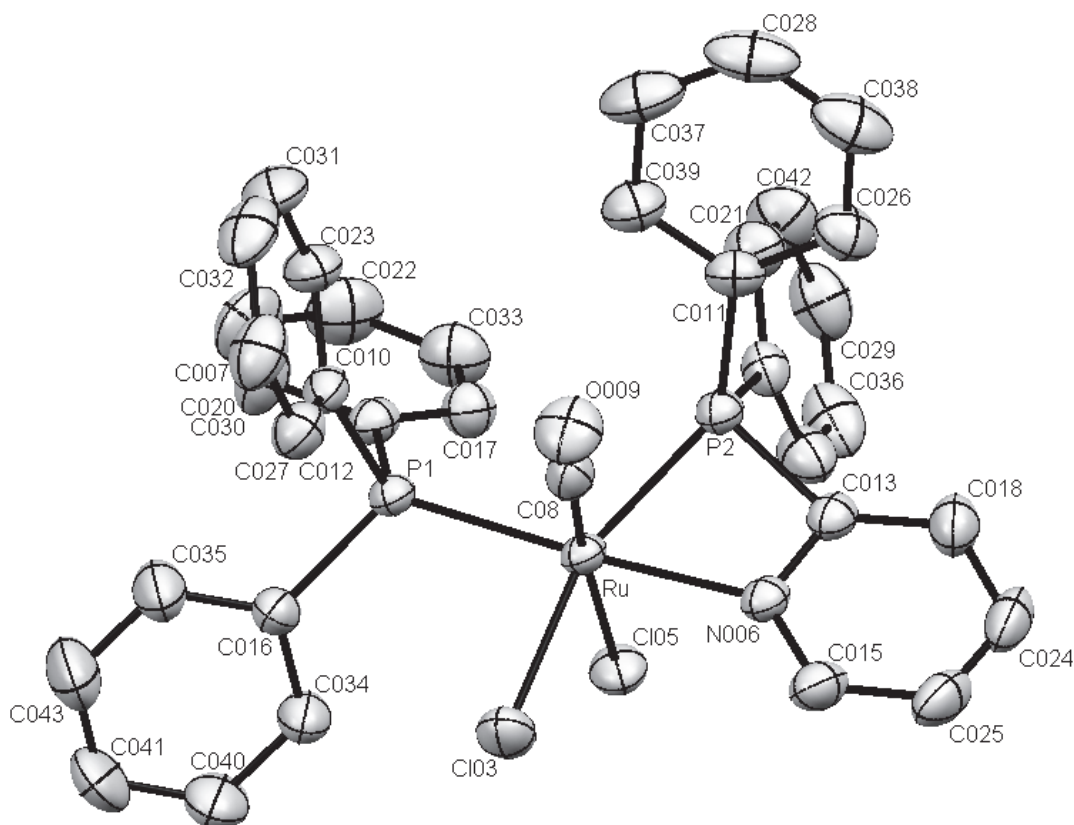
Os cristais dos três complexos [RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(P-X)] (série 1), foram obtidos por lenta evaporação dos solventes diclorometano e éter etílico à temperatura ambiente. As estruturas dos monocristais podem ser vistos nas figuras 34, 35 e 36. Após várias tentativas de recristalização não foram obtidos cristais dos compostos da série 2.



**Figura 34** - Estrutura cristalográfica para o complexo 1a.



**Figura 35** – Estrutura cristalográfica para o complexo 1b.



**Figura 36** – Estrutura cristalográfica para o complexo 1c.

**Tabela 5** – Principais distâncias de ligação selecionadas para os complexos da série

1

1a		1b		1c	
Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)	Ligação	Distância (Å)
Ru-Cl1	2,445(1)	Ru-Cl1	2,4653(5)	Ru-Cl03	2,426(1)
Ru-P1	2,3106(7)	Ru-P1	2,2938(5)	Ru-P1	2,3415(9)
Ru-P2	2,317(1)	Ru-P2	2,3546(5)	Ru-P2	2,332(1)
Ru-Cl2	2,409(1)	Ru-Cl2	2,4502(6)	Ru-Cl05	2,446(1)
Ru-O2	2,256(2)	Ru-N1	2,318(2)	Ru-N006	2,155(3)
Ru-C1	1,811(5)	Ru-C1	1,839(2)	Ru-C08	1,853(4)
O1-C1	1,092(6)	O1-C1	1,130(2)	C08-O009	1,134(5)
O2-C2	1,461(5)	N1-C2	1,469(2)	N006-C013	1,358(6)
O2-C3	1,376(5)	N1-C38	1,488(3)	N006-C015	1,329(5)
P1-C21	1,826(3)	N1-C39	1,503(3)	P1-C010	1,830(4)
P1-C27	1,839(4)	P1-C14	1,823(2)	P1-C012	1,837(5)
P1-C34	1,826(4)	P1-C7	1,817(2)	P1-C016	1,841(4)
P2-C15	1,828(4)	P1-C8	1,833(2)	P2-C011	1,824(4)
P2-C8	1,823(3)	P2-C26	1,850(2)	P2-C013	1,825(4)
P2-C9	1,840(3)	P2-C32	1,843(2)	P2-C014	1,832(5)
		P2-C20	1,833(2)		

**Tabela 6** – Principais ângulos de ligação selecionados para os complexos da série 1

1a		1b		1c	
	Ângulos (°)		Ângulos (°)		Ângulos (°)
Cl2-Ru-P1	87.58(4)	P1-Ru-P2	101.21(2)	P1-Ru-Cl03	91.98(4)
Cl2-Ru-P2	97.85(4)	P1-Ru-Cl2	89.79(2)	P1-Ru-P2	108.03(3)
Cl2-Ru-Cl1	92.29(4)	P1-Ru-Cl1	167.85(2)	P1-Ru-Cl05	92.93(4)
Cl2-Ru-O2	84.38(7)	P1-Ru-N1	82.06(4)	P1-Ru-N006	175.42(8)
Cl2-Ru-C1	174.3(1)	P1-Ru-C1	89.49(6)	P1-Ru-C08	92.7(1)
P1-Ru-P2	104.28(3)	P2-Ru-Cl2	88.65(2)	Cl03-Ru-P2	159.98(4)
P1-Ru-Cl1	89.99(3)	P2-Ru-Cl1	90.57(2)	Cl03-Ru-Cl05	89.49(4)
P1-Ru-O2	171.22(7)	P2-Ru-N1	175.04(4)	Cl03-Ru-N006	92.39(8)
P1-Ru-C1	95.8(1)	P2-Ru-C1	91.49(6)	Cl03-Ru-C08	88.7(1)
P2-Ru-Cl1	162.76(3)	Cl2-Ru-Cl1	93.49(2)	P2-Ru-Cl05	88.88(4)
P2-Ru-O2	80.39(7)	Cl2-Ru-N1	87.63(4)	P2-Ru-N006	67.59(8)
P2-Ru-C1	85.7(1)	Cl2-Ru-C1	179.27(6)	P2-Ru-C08	90.9(1)
Cl1-Ru-O2	86.81(7)	Cl1-Ru-N1	86.39(4)	Cl05-Ru-N006	85.74(8)
Cl1-Ru-C1	83.2(1)	Cl1-Ru-C1	87.22(6)	Cl05-Ru-C08	174.2(1)
Ru-P1-C21	115.4(1)	N1-Ru-C1	92.27(7)	N006-Ru-C08	88.8(1)
Ru-O2-C3	119.8(2)	Ru-N1-C38	109.1(1)	Ru-N006-C013	104.4(2)
Ru-O2-C2	119.8(2)	Ru-N1-C39	110.1(1)	Ru-P2-C013	84.5(1)

Para os cristais obtidos, foi observado que os átomos em torno do centro metálico apresentam geometria de um octaedro distorcido. As estruturas apresentaram coordenados ao centro metálico dois átomos de fósforo, dois átomos de cloro e um carbono do grupo carbonilo terminal. Apresentam também um átomo de oxigênio para o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P}-\text{O})]$ , um átomo de nitrogênio do grupo amina para o complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P}-\text{N})]$  e um átomo de nitrogênio do grupo imínico no complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P}-\text{N}')] ]$ .

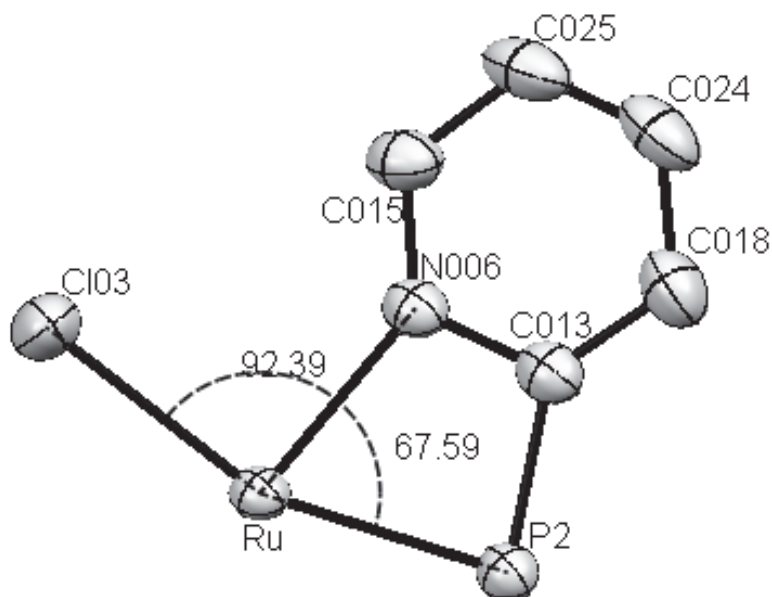
Para o complexo 1a os ângulos entre os átomos *trans* P2-Ru-Cl1 162.76(3)° e P1-Ru-Cl1 167.85(2)° sofrem um pequeno desvio no ângulo ideal de 180° do eixo formado pelas ligações. Esses desvios são consequências da participação do ligante P-X em um anel quelato. Destaca-se dentro desses, o ângulo Cl03-Ru-P2 159.98(4)° para o complexo 1c. O ligante complexo 1c apresenta um desvio maior dos outros dois compostos, pois para o complexo 1c o ligante P-N' está incorporado em um quelato de quatro membros.

Para o complexo 1a é interessante destacar a distância Ru-O2 2,256(2) Å, cujo valor é muito próximo do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\eta^2\text{-PO})(\text{PO})]$ , que tem o átomo de oxigênio *trans* a CO [83] e apresentou valor muito próximo comparado ao complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{P}-\text{O})_2]$ , já publicado na literatura de 2,257(3) Å. Essas distâncias Ru-O são devidas ao átomo de oxigênio estar *trans* a CO e fosfina [84-85], que são grupos receptores pi. O átomo de

oxigênio é um doador pi e quando está trans a um grupo como fosfina ou CO, a ligação M-O é fortalecida, diminuindo a distância de ligação. [86]

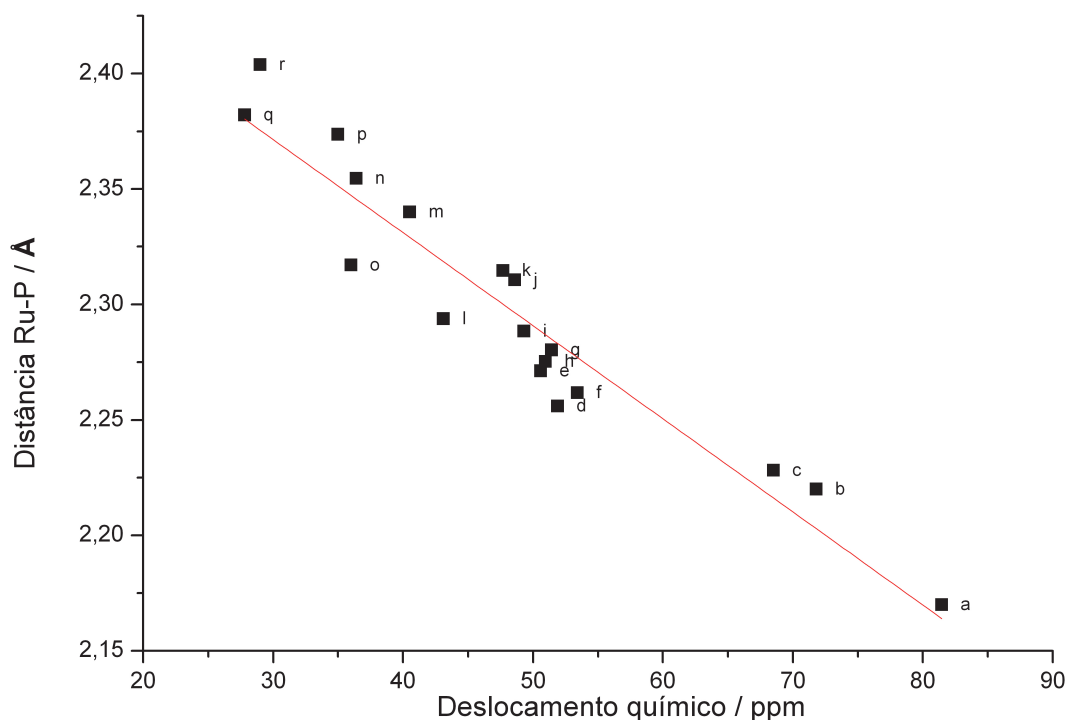
Para o complexo 1b a distância Ru-P1 2,2938(5) Å está bastante próxima dos valores de distâncias publicadas na literatura [87-88] e é o menor valor de distância Ru-P trans a Cl entre os três compostos da série 1.

É importante ressaltar as distâncias e respectivos ângulos de ligação para o complexo 1c. Devido à presença do anel quelato de quatro membros, o átomo de fósforo não ocupa o sítio de coordenação esperado. Pelo contrário, é desviado para fora do seu eixo pelo anel piridínico. Assim, o ângulo P2-Ru-N006 (figura 37) é comprimido para 67.59(8)° e o ângulo P1-Ru-P2 abriu a 108.03(3)°. Outra prova do deslocamento do átomo de fósforo a partir de um sítio de coordenação normal vem da consideração dos ângulos de ligação entre os ligantes trans. O ângulo de 160,4(1)° Cl03-Ru-P2 mostra o maior desvio do valor ideal de 180; os outros dois ângulos são 175.42(8)° para P1-Ru-N006 e 174.2(1)° Cl05-Ru-C08.



**Figura 37** - Ângulos selecionados de ligação do complexo 1c

Um aspecto interessante é a relação entre a distância Ru-P e o respectivo deslocamento químico de fósforo em complexos. Há o gráfico da figura 38 uma relação que quanto maior é o deslocamento químico de fósforo (eixo x), menor é a distância interatômica Ru-P (eixo y). Isso pode ser relacionado com a maior desblindagem do núcleo de fósforo, consequência da maior doação do par de elétrons na ligação Ru-P. [79]



**Figura 38** – Relação entre os deslocamentos químicos e as respectivas distâncias

Ru-P;

a = *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(P{p-tol}<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; b = *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(P{p-tol}<sub>3</sub>)(OH<sub>2</sub>)]; c = *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(PPh<sub>3</sub>)(OH<sub>2</sub>)]; d = *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(P{p-tol}<sub>3</sub>)(SH<sub>2</sub>)]; e = *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(PPh<sub>3</sub>)(SH<sub>2</sub>)]; f = *cis*-[RuBr<sub>2</sub>(P-N)(PPh<sub>3</sub>)(SH<sub>2</sub>)]; g = *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(PPh<sub>3</sub>)(MeSH)]; h = *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(PPh<sub>3</sub>)(EtSH)]; i = *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(PPh<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>)] [67]; j = [RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(P-O)]; k = *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(PPh<sub>3</sub>)(OH<sub>2</sub>)]; l = [RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(P-N')]; m = [RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(P-N)]; n = [RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(P-N)]; o = [RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(P-O)]; p = [RuCl(CO)(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub>; q = [RuCl(CO)(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub>; [89] r = *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(P-N)(NO)].

Os complexos que apresentam menores deslocamentos, como por exemplo o = [RuCl<sub>2</sub>(CO)(PPh<sub>3</sub>)(P-O)]; p = [RuCl(CO)(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub>; q = [RuCl(CO)(dppb)(bipy)]PF<sub>6</sub>; r = *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(P-N)(NO)] apresentam as maiores distâncias interatômicas Ru-P. Isso ocorre pela presença de um ligante forte receptor π, como CO e NO na esfera de coordenação. Esses ligantes retiram densidade eletrônica do centro metálico através da retroligação e assim, enfraquecem a ligação Ru-P.

No outro extremo estão os complexos que apresentam maiores deslocamentos químicos de fósforo e menores distâncias interatômicas Ru-P. Os complexos são: a = *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(P{p-tol}<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; b = *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(P{p-tol}<sub>3</sub>)(OH<sub>2</sub>)]; c = *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(PPh<sub>3</sub>)(OH<sub>2</sub>)]; d = *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(P-N)(P{p-tol}<sub>3</sub>)(SH<sub>2</sub>)]. Esses já não apresentam na esfera de coordenação moléculas como o CO e o NO, portanto, favorecem a retroligação com os ligantes fosfínicos, fortalecendo a ligação Ru-P.

#### 4.6 Voltametria cíclica

Os voltamogramas dos complexos sintetizados das séries 1 e 2 foram realizados em acetonitrila com eletrólito suporte TBAPF<sub>6</sub>, em solução de diclorometano com eletrólito suporte PTBA e utilizou-se como referência o ferroceno com seu potencial anódico ajustado para 0,5 V.

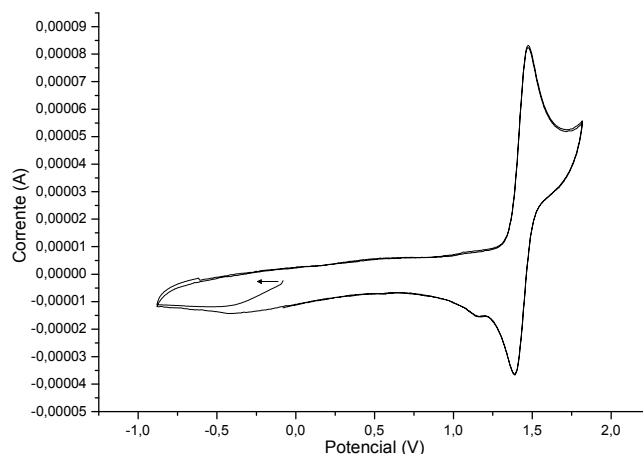
Observa-se uma tendência do decréscimo do potencial anódico de oxidação do par Ru<sup>3+</sup>/Ru<sup>2+</sup> com o aumento da basicidade do ligante nos complexos, devido a doação de elétrons dos ligantes para o centro metálico. Portanto, quanto maior a basicidade do ligante presente na esfera de coordenação, mais rico é em elétrons o centro metálico.

Na variação da fosfina (série 1 e série 2) a presença do ligante P{p-tol}<sub>3</sub> diminui os valores de potenciais, a fosfina mais básica (P{p-tol}<sub>3</sub> = 3,84 e PPh<sub>3</sub> = 2,73) [90] causa um aumento da densidade eletrônica no metal.

Os valores dos potenciais acima de 1,4 V são decorrentes da presença do monóxido de carbono coordenado. Em complexos similares, sem o grupo CO coordenado, por exemplo, para complexos de fórmula *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NN)], os valores encontram-se entre 0,3 V e 0,4 V. [91]

O aumento nos potenciais é consequência da capacidade do monóxido de carbono retirar elétrons do metal através da retroligação, diminuindo a densidade eletrônica no rutênio.

Os compostos 1a, 1b, 2a e 2b apresentaram processos de oxidação do par Ru<sup>3+</sup>/Ru<sup>2+</sup> irreversíveis. Já para os complexos 1c e 2c (figura 39), apresentaram processos reversíveis. Apesar dos complexos 1c e 2c apresentarem um anel quelato de 4 membros, especula-se que esse seja mais estável quando o centro metálico passa do estado de oxidação +2 para +3 pois o metal diminui o seu raio, aumentando a estabilidade do complexo.



**Figura 39** - Voltamograma cíclico do complexo 2c, eletrodo de platina vs Ag/AgCl, TBAPF<sub>6</sub> 0,1M em acetonitrila.  $E_{1/2} = 1,47$  V.

Mediante uma análise geral dos valores de potenciais de meia onda, pode-se avaliar a magnitude das interações de retrodoação M-L num complexo. Os potenciais referentes ao processo Ru<sup>3+/2+</sup> para as séries 1 e 2 não são tão sensíveis à retrodoação do M ao L. Na variação do ligante fosfínico L (série 1 PPh<sub>3</sub> e série 2 P{p-tol}<sub>3</sub>) a presença do ligante P{p-tol}<sub>3</sub> diminui os valores de potenciais. Os valores de potencial para a série 1 estão ligeiramente mais altos, entre 1,51 V e 1,62 V, enquanto os valores de potencial da série 2 estão entre 1,47 V e 1,55 V (tabela 7).

**Tabela 7** – Dados de voltametria cíclica para os complexos sintetizados

Complexo	Potencial (v)
1a	1,57
1b	1,62
1c	1,51
2a	1,55
2b	1,52
2c	1,47

#### 4.7 Testes de atividade catalítica para os complexos sintetizados

Os testes catalíticos de transferência de hidrogênio foram realizados com os complexos para o acompanhamento da reatividade destes complexos frente às reações de transferência de hidrogênio, usando a acetofenona como substrato.

Os testes foram conduzidos em sistemas fechados e em atmosfera de argônio, para evitar a contaminação com oxigênio atmosférico. A base utilizada nas reações foi KOH 0,2 mol.L<sup>-1</sup> e como solvente isopropanol grau HPLC. Os valores da conversão foram obtidos por cromatografia gasosa.

Os testes iniciais foram feitos com uma proporção 1:20:1000 (Ru:base:substrato) em um intervalo de 24 horas de reação. Os resultados obtidos para o complexos testados nestas condições são apresentados na tabela 8.

**Tabela 8** - Reação de transferência de hidrogênio. Condições: 2-propanol, complexo 5,3  $\mu\text{mol}$ , KOH 0,2 mol/L 0,3 ml e acetofenona 0,6 ml. Proporção 1:20:1000 (catalisador: base: substrato). Tempo de reação de 24 h.

Complexo	Conversão para o álcool (24 h)
1a	92%
1b	78%
1c	69%
2a	88%
2b	83%
2c	69%

Para os testes realizados com as condições acima, os complexos contendo o ligante P-N' apresentaram as menores conversões. Mesmo com o ligante P-N' participando de um anel quelato de quatro membros, não foi detectado pela espectroscopia de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  formação de outras espécies quando esses complexos foram submetidos à atmosfera de CO, sugerindo que esse ligante mantém-se na forma bidentado, mesmo na presença de outras moléculas coordenantes ou substratos.

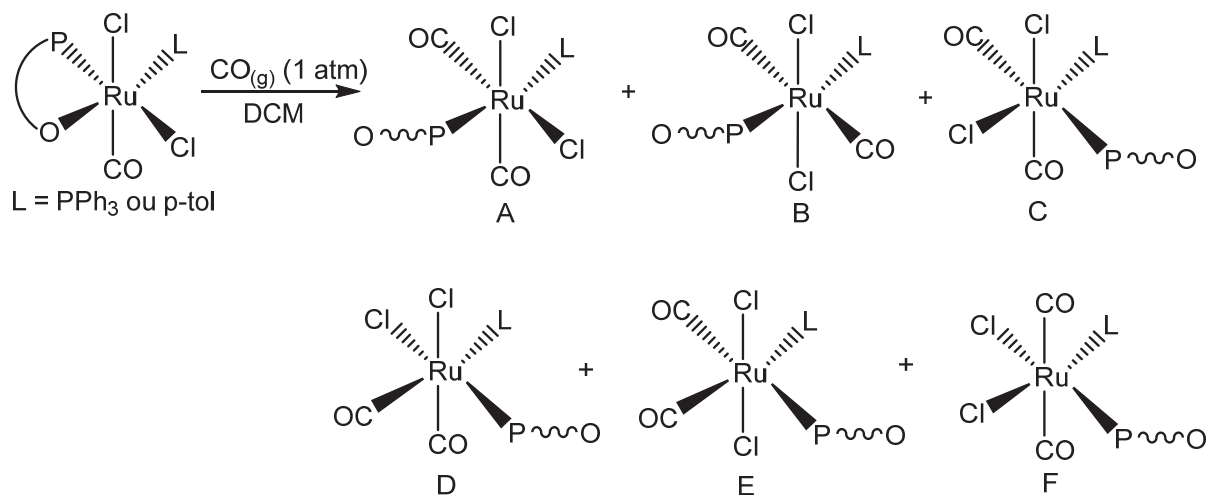
**Tabela 9** - Reação de transferência de hidrogênio. Condições: 2-propanol, complexo 5,3  $\mu\text{mol}$ , KOH 0,2 mol/L 0,3 ml e acetofenona 0,3 ml. Proporção 1:20:500 (catalisador: base: substrato).

Complexo	Tempo de 3 h de reação	Tempo de 6 h de reação
	Rendimento (%)	Rendimento (%)
1a	36	40
1b	11	86
1c	11	70
2a	49	74
2b	16	26
2c	85	92

Alguns complexos apresentaram valores de conversão interessantes nas condições descritas na tabela 9, como o complexo 2c, que apresentou 85% e 92 % em 3 h e 6 h de reação respectivamente e o complexo 1b que apresentou 86% de conversão em um tempo de 6 h de reação.

#### 4.8 Reação dos complexos 1a e 2a com monóxido de carbono em solução

Os compostos sintetizados nesse trabalho foram avaliados quanto as suas respectivas reatividades frente à presença de monóxido de carbono. Apenas os compostos 1a e 2a demonstraram tal atividade. Para tal, foram preparadas soluções de DCM em tubos de ressonância dos complexos e foi borbulhado gás CO. A figura 40 demonstra a reação química para a formação das possíveis espécies.

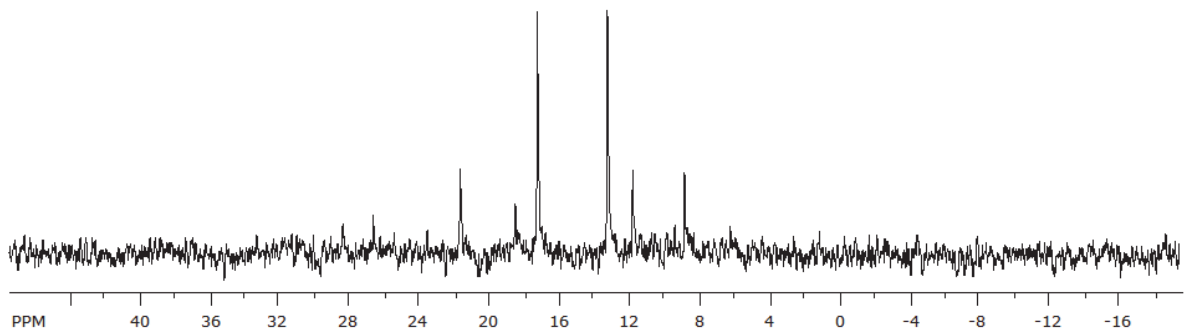


**Figura 40** – Esquema de reação dos complexos 1a e 2a com monóxido de carbono em solução de DCM em temperatura ambiente.

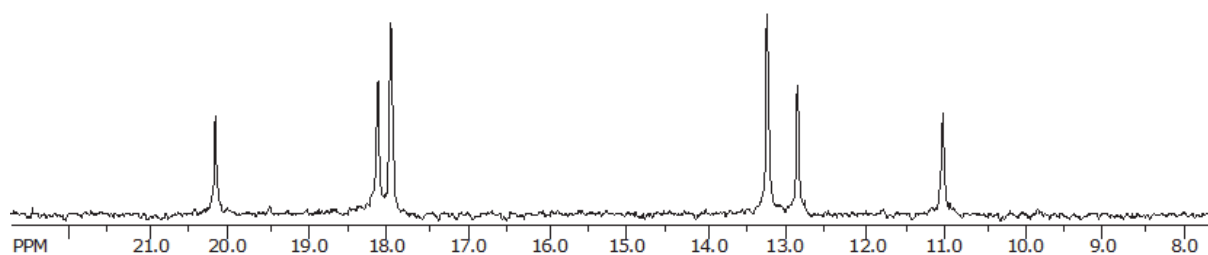
Os espectros de ressonância de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  obtidos de soluções preparadas com amostras de complexos 1a e 2a em tubos de RMN e mantidos com atmosfera de monóxido de carbono demonstraram formação de uma mistura de espécies dicarbonilos, mas com a formação de uma espécie majoritária, o qual especula-se que seja a espécie A ilustrado na figura 40.

O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  da solução obtida mostrou formação de compostos com átomos de fósforo não equivalentes em posição *trans*, como mostrado na figura 40 pois os valores das constantes de acoplamento  $^2J_{\text{P-P}} = 356$  Hz para o complexo 1a' e  $^2J_{\text{P-P}} = 358$  Hz para o complexo 2a' (figuras 41 e 42) são uma indicativa de que as espécies formadas têm os átomos de fósforos *trans*. [21] Os complexos também apresentaram sinais de RMN de  $^1\text{H}$  para o grupo metoxi muito próximos para o ligante livre.

Os deslocamentos químicos dos dupletos para o complexo dicarbonílo com fósforos em *trans* majoritário resultante da reação do complexo 1a com monóxido de carbono são  $\delta$  19,5 ppm e  $\delta$  10,7 ppm (figura 41). Para a solução resultante da reação do complexo 2a com CO o espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  demonstrou deslocamentos  $\delta$  19 ppm e  $\delta$  12 ppm (figura 42).



**Figura 41** - Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto obtido 1a' da reação em solução do complexo 1a com monóxido de carbono.

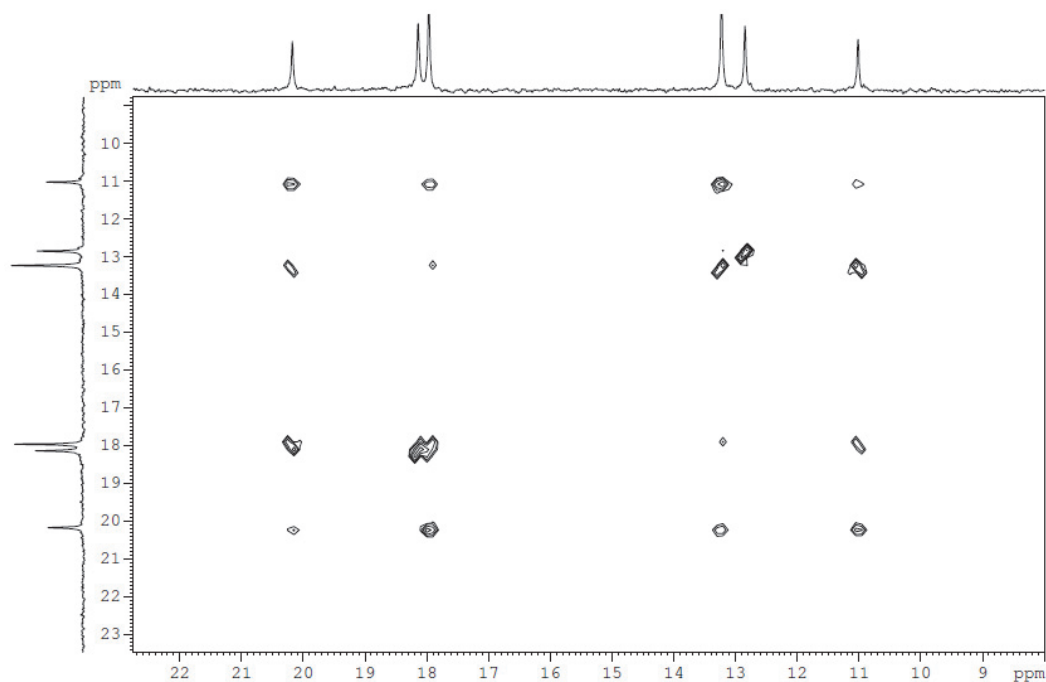


**Figura 42** – Espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto obtido 2a' da reação em solução do complexo 2a com monóxido de carbono.

Observa-se que não há sinal de ligante fosfínico livre ou ligante P-O livre, o que sugere que há dois ligantes fosfínicos coordenados, mas existem sinais de fósforo resultantes de complexos não identificados que são isômeros de complexos com átomos de fósforo em posição *cis* ilustrados na figura 40 (espécies C, D, E, e F).

Foi realizado um experimento COSY de correlação  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  no intuito de verificar os acoplamentos entre os átomos de fósforo apresentados nos espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do produto 2a'.

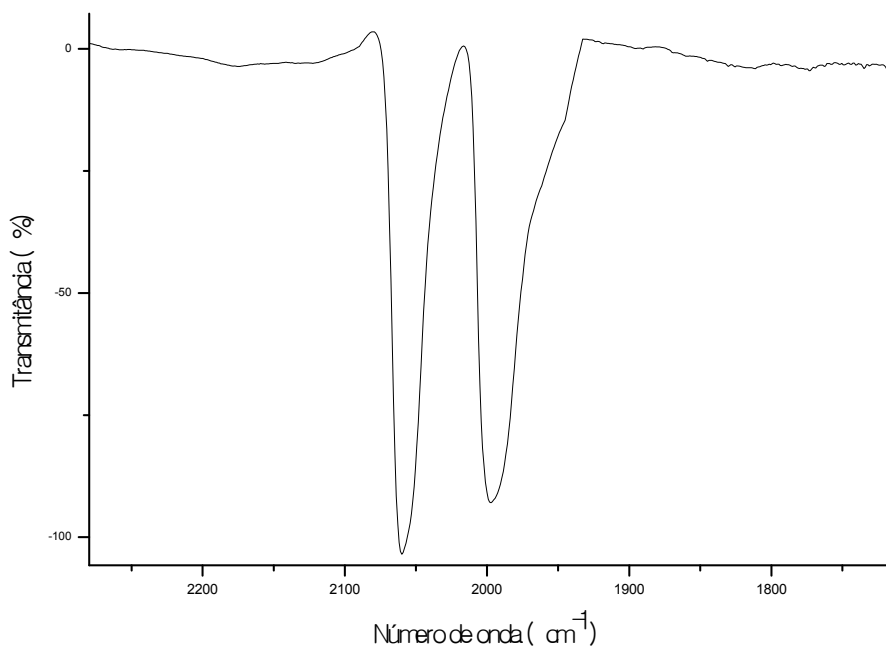
Os acoplamentos entre os fósforos em posição *trans* podem ser vistos na figura 43, onde há um espectro COSY  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ . As correlações dos dupletos são entre os sinais em  $\delta$  19 ppm e entre  $\delta$  12 ppm.



**Figura 43** – Espectro COSY  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  de produto obtido da reação entre o complexo 2a e monóxido de carbono.

O espectro de FTIR demonstrou duas bandas de estiramento da molécula de CO coordenado (figura 44), indicando a presença de moléculas de monóxido de carbono em *cis*. As bandas dos modos vibracionais da molécula de CO aparecem em  $1997\text{ cm}^{-1}$  e em  $2059\text{ cm}^{-1}$ , valores acima dos encontrados para os complexos das séries 1 e 2. Este fato pode ser explicado pela presença de duas moléculas de CO.

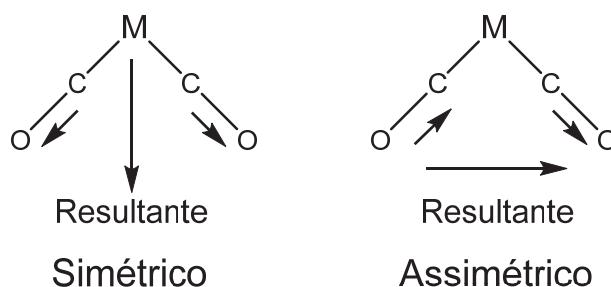
Quando dois ligantes CO estão presentes na esfera de coordenação, eles competem pela densidade eletrônica presente no orbital d do metal e a retroligação  $\text{M} \rightarrow \text{CO}$  é reduzida (o CO é um receptor  $\pi$  muito bom), conseqüentemente, a posição da banda da freqüência de estiramento do CO desloca para regiões mais energéticas. A influência *trans* com relação ao CO diminui na ordem  $\text{CO} > \text{P} > \text{Cl}$ . [91]



**Figura 44** - Espectro de absorção na região do infravermelho para o complexo 1a após 30 minutos de reação em solução com monóxido de carbono.

O espectro da figura 44 tem a região do FTIR compreendida entre  $2280\text{ cm}^{-1}$  e  $1715\text{ cm}^{-1}$  que destaca as bandas observadas para o complexo 1a após 30 min. de reação com CO. Observa-se as máximas absorbâncias em  $2059\text{ cm}^{-1}$  e  $1997\text{ cm}^{-1}$ .

Tal fato pode ser explicado pela possibilidade de deformações simétricas e assimétricas (figura 45), causando mudanças nos momentos de dipolo elétrico, sendo estas ativas no infravermelho. Quando há um grupo linear, OC-M-CO, somente uma banda no infravermelho é observada, pois o estiramento simétrico deixa o momento dipolo elétrico inalterado, não sendo ativo e, desta forma, não observado.



**Figura 45** – Modos vibracionais da molécula de monóxido de carbono em um complexo dicarbonilo.

## 5. Conclusões

Os complexos carbonilos de partida  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)_2]$  foram utilizados com sucesso na reação com os ligantes hemilábeis do tipo (P-X) gerando seis complexos inéditos. Os espectros de ressonância magnética nuclear  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para os complexos sintetizados, são característicos de espécies contendo dois fósforos magneticamente não equivalentes. Os espectros vibracionais na região do infravermelho mostraram que o monóxido de carbono manteve-se coordenado ao centro metálico com valores de estiramentos característicos para carbonilos terminais.

As especulações sobre as estruturas através de espectroscopia de RMN de fósforo, e de hidrogênio, foram confirmadas com as análises realizadas por difração de raios X. As estruturas formadas têm dois átomos de cloro em posição *cis* e também têm dois ligantes fosfínicos, um átomo de fósforo proveniente dos ligantes  $\text{PPh}_3$  (série 1) e  $\text{P}\{\text{p-tol}\}_3$  (série 2) e outro átomo proveniente dos ligantes bidentados P-O, P-N e P-N'.

Para os testes de reatividade dos complexos contendo os ligantes hemilábeis P-X, apenas os compostos contendo o ligante P-O,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{P-O})]$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)(\text{P-O})]$  demonstraram tal reatividade frente a molécula coordenante de monóxido de carbono, confirmando assim a especulação de que o átomo mais duro de oxigênio presente em tal ligante, tivesse menor afinidade em relação aos outros átomos doadores pelo íon metálico.

As medidas de voltametria cíclica apresentaram valores de potencial acima de 1,4 V para os complexos sintetizados. A presença da molécula de monóxido de carbono coordenada é um fator que explica este comportamento, devido às propriedades químicas da forte acidez  $\pi$  que o monóxido de carbono possui, deslocando densidade eletrônica do centro metálico e, dessa forma, dificultando o processo de oxidação.

Os testes de catálise na redução de acetofenona demonstraram valores interessantes para as condições de proporção 1:20:500 em 24 h chegando a valores de conversão a álcool superiores a 80% em 24 h.

## 6. Perspectivas futuras

Pretende-se avaliar a possibilidade de ampliar os estudos da hemilabilidade dos complexos mudando as condições reacionais e utilizando-se outras moléculas coordenantes como  $\text{H}_2\text{S}$ . Além disso, o estudo de variação de temperatura poderá ser valioso para a identificação de todas as espécies formadas.

Outros estudos no intuito de substituição de ligantes para avaliar a reatividade de substituição dos ligantes L, para formação de novos complexos neutros e para a formação de complexos catiônicos, a partir da substituição de cloreto por ligantes neutros.

Assim também pretende-se avaliar a atividade catalítica destes complexos com derivados da acetofenona e melhorar os resultados obtidos com as condições apresentadas.

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] ANGELL, S. E. et al. Hemilabile coordination complexes for sensing applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 13-14, p. 1829-1841, Jul 2006.
- [2] FELICISSIMO, M. P. et al. Ruthenium complexes containing the hemilabile ligand  $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)\text{P}(\text{O})\text{PPh}_2$  (dppmO): reactivity towards CO and X-ray molecular structures of *tcc*- $\text{RuCl}_2([\eta]^2\text{-dppmO})_2$  and *mer*- $\text{RuCl}_3([\eta]^1, [\eta]^2\text{-dppmO})_2$ . **Polyhedron**, v. 24, n. 9, p. 1063-1070, Jun 28 2005.
- [3] JEFFREY, J. C.; RAUCHFUSS, T. B. Metal complexes of hemilabile ligands. Reactivity and structure of dichlorobis(o-(diphenylphosphino)anisole)ruthenium(II). **Inorganic Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 2658-2666, 1979 1979.
- [4] DABB, S. L. et al. Ru and Os complexes containing a P,N-donor heterotopic ligand: the effect of solvent on stereochemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 8, p. 3034-3044, Apr 21 2008.
- [5] PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-&, 1963 1963.
- [6] KLOPMAN, G. Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 2, p. 223-234, 1968/01/01 1968.
- [7] BADER, A.; LINDNER, E. Coordination chemistry and catalysis with hemilabile oxygen-phosphorus ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 108, n. 1, p. 27-110, Apr 1991.
- [8] HOLZ, J. et al. Cooperative attractive interactions in asymmetric hydrogenations with dihydroxydiphosphine Rh(I) catalysts - a competition study. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 603, n. 1, p. 61-68, May 22 2000.
- [9] GAO, J. X. et al. New chiral cationic rhodium-aminophosphine complexes for asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 592, n. 2, p. 290-295, Dec 25 1999.
- [10] SHIRAKAWA, E. et al. Diphenylphosphinophenolate: a ligand for the palladium-catalysed silylation of aryl halides activating simultaneously both palladium and silicon. **Chemical Communications**, n. 19, p. 1895-1896, 2000 2000.
- [11] ANDRIEU, J. et al. Cationic palladium complexes with ketophosphine and phosphino enolate ligands and their reactivity towards C-C coupling reactions. Crystal structures of  $\text{PdMe}\{\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}\}\text{-}(\text{PCy}_3)(\text{PF}_6)$  and  $\text{Pd}\{\text{Ph}_2\text{PCH-C}(\text{O})\text{Ph}\}\text{-}(\text{SMe}_2)_2(\text{PF}_6)$ . **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 601, n. 1, p. 43-50, Apr 20 2000.

- [12] LINDNER, E. et al. Palladium(II) complexes with hemilabile etherdiphos ligands in the alternating copolymerization of carbon monoxide with olefins. **Inorganica Chimica Acta**, v. 296, n. 1, p. 103-113, Dec 15 1999.
- [13] BRAUNSTEIN, P. et al. Synthesis and structure of Pd(II) complexes containing chelating (phosphinomethyl)oxazoline P,N-type ligands; copolymerisation of ethylene/CO. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 7, p. 1067-1074, 2000 2000.
- [14] LINDNER, E. et al. Behavior of (Ether-phosphine)ruthenium(II) Complexes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuH}(\text{P-O})][\text{BF}_4]$  Containing Reactive Ru-O and Ru-H Bonds toward Various Small Molecules and Their Application in Ring-Opening Metathesis Polymerization. **Organometallics**, v. 17, n. 14, p. 3006-3014, Jul 6 1998.
- [15] BRUNEL, J. M. et al. Beneficial effect of *ortho*-methoxy groups in the asymmetric ring opening of *meso* epoxides with silicon tetrachloride catalyzed by chiral *ortho*-methoxyphenyl-diazaphosphonamide Lewis bases. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 39, n. 14, p. 2554-+, 2000 2000.
- [16] VAN DER VLUGT, J. I. et al. T-Shaped Cationic CuI Complexes with Hemilabile PNP-Type Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 11, p. 4442-4444, 2008/06/01 2008.
- [17] BRAUNSTEIN, P.; KNORR, M.; STERN, C. Bimetallic silicon chemistry - New opportunities in coordination and organometallic chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 178, p. 903-965, Dec 1998.
- [18] LUGAN, N. et al. Nucleophilic activation of triruthenium carbonyl complexes by semi-labile ancillary ligands. Cluster assisted codimerization of alkynes and ethylene to give 1,2-disubstituted-1,3-butadienes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, n. 23, p. 8607-8609, 1990/11/01 1990.
- [19] LUGAN, N. et al. Activation of triruthenium carbonyl complexes by incorporation of hemilabile ancillary ligands containing alkoxo, amido, or thiolato groups. Generation of a reactive alkenyl complex. **Organometallics**, v. 11, n. 3, p. 1351-1363, Mar 1992.
- [20] BRAUNSTEIN, P.; NAUD, F. Hemilability of hybrid ligands and the coordination chemistry of oxazoline-based systems. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 40, n. 4, p. 680-699, 2001 2001.
- [21] DEMERSEMAN, B. New Octahedral  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{L})[\eta^2\text{-(P,O)-ketophosphane}]$  Complexes Containing One Hemilabile Ketophosphane Ligand. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 9, p. 2347-2359, Sep 2001.

- [22] WERNER, H. et al. Vinylidene transition-metal complexes. XIX. Preparation of vinylideneruthenium complexes promoted by hemilabile chelating phosphine ligands. **Organometallics**, v. 11, n. 3, p. 1126-1130, 1992/03/01 1992.
- [23] SACCONI, L. et al. Nuclear magnetic resonance study on the interconversion of the complexes  $[\text{Ni}(\text{N}_3\text{P})\text{X}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  and the crystal structure of the complex  $[\text{Ni}(\text{N}_3\text{P})\text{Br}]\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ . **Inorganic Chemistry**, v. 10, n. 8, p. 1703-1707, 1971/08/01 1971.
- [24] WEGMAN, R. W.; ABATJOGLOU, A. G.; HARRISON, A. M. Carbonylation of Methanol at Unusually Low-Temperature and Pressure with *cis*- $\text{RhCl}(\text{CO})_2\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ . **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, n. 24, p. 1891-1892, Dec 15 1987.
- [25] LE GALL, I. et al. Complexation on rhodium of bidentate and potentially hemilabile phosphorous ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 567, n. 1-2, p. 13-20, Sep 15 1998.
- [26] BRAUNSTEIN, P. et al. Migratory insertion reactions of norbornene, norbornadiene and 7-oxanorbornene derivatives into the palladium-carbon bond of heterodinuclear Fe-Pd-Acyl complexes. Substrate influence on the Pd coordination sphere and crystal structure of  $[(\text{OC})_3\text{Fe}\{\mu\text{-Si}(\text{OMe})_2(\text{OMe})\}(\mu\text{-dppa})\text{Pd}\{\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3\text{C}(\text{O})\text{Me}\}]$ . **New Journal of Chemistry**, v. 23, n. 12, p. 1215-1222, 1999.
- [27] ROGERS, C. W.; WOLF, M. O. Towards multianalyte molecule-based sensors: reactivity and photophysical behaviour of hemilabile ligand-containing Ru(II) bipyridyl complexes. **Chemical Communications**, n. 22, p. 2297-2298, 1999 1999.
- [28] CLARKE, M. J. Ruthenium metallopharmaceuticals. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 232, n. 1-2, p. 69-93, Oct 2002.
- [29] 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.
- [30] ORPEN, A. G.; CONNELLY, N. G. Structural Evidence for the Participation of P-X  $\sigma^*$  Orbitals in Metal-PX<sub>3</sub> Bonding. **Journal of the Chemical Society-Chemical Communications**, n. 19, p. 1310-1311, 1985.
- [31] VOGLER, A.; KUNKELY, H. Excited state properties of transition metal phosphine complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 230, n. 1-2, p. 243-251, Aug 2002.
- [32] QUEIROZ, S. L.; BATISTA, A. A. Complexos Fosfínicos e suas Aplicações na Medicina. **Química Nova**, v. 19, p. 651-659, 1996.

- [33] TOLMAN, C. A. Phosphorus ligand exchange equilibriums on zerovalent nickel. Dominant role for steric effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 92, n. 10, p. 2956-2965, 1970/05/01 1970.
- [34] TOLMAN, C. A.; SEIDEL, W. C.; GOSSER, L. W. Formation of three-coordinate nickel(0) complexes by phosphorus ligand dissociation from NiL<sub>4</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, n. 1, p. 53-60, 1974/01/01 1974.
- [35] TOLMAN, C. A. Steric effects of phosphorus ligands in organometallic chemistry and homogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 77, n. 3, p. 313-348, 1977/06/01 1977.
- [36] DONG, X.; ERKEY, C. Enantioselective hydrogenation of tiglic acid in methanol and in dense carbon dioxide catalyzed by a ruthenium-BINAP complex substituted with OCF<sub>3</sub> groups. **Journal of Molecular Catalysis a-Chemical**, v. 211, n. 1-2, p. 73-81, Mar 15 2004.
- [37] HORVATH, H.; LAURENCZY, G.; KATHO, A. Water-soluble ( $\eta^6$ -arene)ruthenium(II)-phosphine complexes and their catalytic activity in the hydrogenation of bicarbonate in aqueous solution. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 689, n. 6, p. 1036-1045, Mar 15 2004.
- [38] SLUGOVIC, C. et al. Improved efficiency of the ruthenium-catalyzed redox isomerization of allyl alcohols. **Organometallics**, v. 18, n. 20, p. 4230-4233, Sep 27 1999.
- [39] SUAREZ, T.; FONTAL, B. Hydrogenation and hydroformylation catalysis with polydentate phosphine ruthenium complexes. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 32, n. 2, p. 191-199, 1985/09/01 1985.
- [40] MORRIS, R. H. et al. Mechanism of the hydrogenation of ketones catalyzed by dihydrido(diamine)ruthenium(II) complexes. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 224, p. U733-U733, Aug 18 2002.
- [41] MUSATKINA, E. et al. Mono- and dicarboxylic polypyridyl-Ru complexes as potential cell DNA dyes and transfection agents. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 101, n. 7, p. 1086-1089, Jul 2007.
- [42] LIU, J. et al. Synthesis, antitumor activity and structure-activity relationships of a series of Ru(II) complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 102, n. 2, p. 193-202, Feb 2008.
- [43] 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 2001.

- [44] MASHIMA, K. et al. Cationic BINAP-Ru(II) Halide Complexes: Highly Efficient Catalysts for Stereoselective Asymmetric Hydrogenation of .alpha.- and .beta.-Functionalized Ketones. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 59, n. 11, p. 3064-3076, 1994/06/01 1994.
- [45] KITAMURA, M. et al. Homogeneous asymmetric hydrogenation of functionalized ketones. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 2, p. 629-631, 1988/01/01 1988.
- [46] MIESSLER, G. L.; TARR, D. A. **Inorganic chemistry**. Pearson Education, 2004.
- [47] HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles Of Structure And Reactivity**. Pearson Education, 2006. 528
- [48] CLAPHAM, S. E.; HADZOVIC, A.; MORRIS, R. H. Mechanisms of the H<sub>2</sub> hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 248, n. 21-24, p. 2201-2237, Dec 2004.
- [49] DEB, B. et al. Dicarboxylruthenium(II) complexes of diphosphine ligands and their catalytic activity. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 12, n. 9, p. 868-871, Sep 2009.
- [50] CHENG, Y. et al. Bis-N-heterocyclic carbene ruthenium(II) carbonyl complexes: Synthesis, structural characterization and catalytic activities in transfer hydrogenation of ketones. **Inorganica Chimica Acta**, v. 363, n. 2, p. 430-437, Jan 15 2010.
- [51] 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 2004.
- [52] ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L. **Purification of Laboratory Chemicals**. Butterworth-Heinemann, 2003.
- [53] TAYLOR, R. C.; DOBSON, G. R.; KOLODNY, R. A. Palladium(II) and platinum(II) complexes of some "mixed" nitrogen-phosphorus polydentate ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 7, n. 9, p. 1886-1890, 1968/09/01 1968.
- [54] RAUCHFUSS, T. B.; PATINO, F. T.; ROUNDHILL, D. M. Platinum Metal Complexes of Amine-Substituted and Ether-Substituted Phosphines. **Inorganic Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 652-656, 1975 1975.
- [55] FRITZ, H. P. et al. Some complexes of palladium(II) and platinum(II) with mixed phosphorus-nitrogen ligands. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, n. 0, p. 5210-5216, 1965.

- [56] RAUCHFUSS, T. B.; PATINO, F. T.; ROUNDHILL, D. M. Platinum metal complexes of amine- and ether-substituted phosphines. **Inorganic Chemistry**, v. 14, n. 3, p. 652-656, 1975/03/01 1975.
- [57] MAISONNET, A. et al. Preparation of binuclear complexes using 2-(diphenylphosphino)pyridine as a bridging ligand. Synthesis of some ruthenium complexes and their interaction with palladium complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 3961-3967, 1982 1982.
- [58] HALLMAN, P. S.; STEPHENSON, T. A.; WILKINSON, G. Tetrakis(Triphenylphosphine)Dichloro-Ruthenium(II) and Tris(Triphenylphosphine)-Dichlororuthenium(II). In: (Ed.). **Inorganic Syntheses**: John Wiley & Sons, Inc., 2007. p.237-240. ISBN 9780470132432.
- [59] JAMES, B. R. et al. Synthesis and catalytic properties of some carbonyltriphenylphosphineruthenium(II) complexes. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, v. 0, n. 21, p. 2247-2252, 1973.
- [60] GOMEZ-BENITEZ, V. et al. High yield carbonylation of  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  using dimethylformamide (DMF) as convenient source of CO. The X-ray crystal structure of  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{DMF})(\text{PPh}_3)_2]$ . **Journal of Molecular Structure**, v. 689, n. 1-2, p. 137-141, Feb 3 2004.
- [61] ARMIT, P. W. et al. Ruthenium complexes containing group 5b donor ligands : Part VII. Rearrangement reactions of some ruthenium (II) complexes containing triphenylphosphine, tri-p-tolylphosphine or ethyldiphenylphosphine ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 161, n. 3, p. 391-406, 1978.
- [62] Ruthenium complexes containing group 5b donor ligands. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 161, n. 3, p. 391-406, 1978/11/28 1978.
- [63] MORENO, M. A. et al. Synthesis, characterization, reactivity and theoretical studies of ruthenium carbonyl complexes containing ortho-substituted triphenyl phosphanes. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 690, n. 16, p. 3803-3814, Aug 15 2005.
- [64] HENDERSON, W. A.; STREULI, C. A. The Basicity of Phosphine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 22, p. 5791-5794, 1960 1960.
- [65] PREGOSIN, P. S.  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR Studies on Metal Complexes of Phosphorus-donors: Recognizing Surprises. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 252, n. 21-22, p. 2156-2170, Nov 2008.
- [66] ALLMAN, T.; GOEL, R. G. The basicity of phosphines. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 60, n. 6, p. 716-722, 1982/03/15 1982.
- [67] FRAZAO BARBOSA, M. I. et al. On the synthesis and structures of the complexes  $[\text{RuCl}(\text{L})(\text{dppb})(\text{N-N})] \text{PF}_6$  (L = CO, py or 4-NH<sub>2</sub> py; dppb=1,4-

- bis(diphenylphosphino)butane; N-N=2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline) and (dppb)(CO)Cl-2-Ru-pz-RuCl<sub>2</sub>(CO)(dppb) (pz = pyrazine). **Polyhedron**, v. 29, n. 11, p. 2297-2303, Jul 28 2010.
- [68] PIDCOCK, A. Applications of <sup>31</sup>P NMR to the Study of Metal-Phosphorus Bonding. **Advances in Chemistry Series**, n. 196, p. 1-22, 1982 1982.
- [69] NELSON, J. H. Characterization of Diastereomers by <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR Spectroscopy. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 139, p. 245-280, Feb 1995.
- [70] OLMSTEAD, M. M. et al. Chelatin 2-(diphenylphosphino)pyridine - Synthesis and Structure of Dichlorodicarbonyl(2-(diphenylphosphino)pyridine)ruthenium(II). **Inorganic Chemistry**, v. 20, n. 12, p. 4060-4064, 1981 1981.
- [71] 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 1984.
- [72] MORRIS, R. et al. Chelate ring-opening aminophosphine complexes of ruthenium(II). **Inorganica Chimica Acta**, v. 339, p. 551-559, Nov 15 2002.
- [73] GUO, Z. J. et al. Chelate ring-opening ruthenium complexes: X-ray crystal structure and solution studies of cis,trans-bis(2-dimethylaminoethyl)diphenylphosphino(dichloro)ruthenium (II). **Inorganica Chimica Acta**, v. 273, n. 1-2, p. 1-7, May 15 1998.
- [74] MOLDES, I. et al. Ruthenium(II) complexes containing both arene and functionalized phosphines. Synthesis and catalytic activity for the hydrogenation of styrene and phenylacetylene. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 566, n. 1-2, p. 165-174, Sep 15 1998.
- [75] WAJDA-HERMANOWICZ, K.; CIUNIK, Z.; KOHEL, A. Syntheses and molecular structure of some Rh and Ru complexes with the chelating diphenyl (2-pyridyl)phosphine ligand. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 8, p. 3369-3377, Apr 17 2006.
- [76] MA, E. S. F. **Reactivity and coordination chemistry of ruthenium(II) aminophosphine complexes with H<sub>2</sub>S, thiols, H<sub>2</sub>O and other small molecules**. 2000. National Library of Canada = Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa.
- [77] MOTHESE, E. et al. New Insight into the Reactivity of Pyridine-Functionalized Phosphine Complexes of Ruthenium(II) with Respect to Olefin Metathesis and Transfer Hydrogenation. **Organometallics**, v. 27, n. 6, p. 1193-1206, 2008/03/01 2008.

- [78] ROGERS, C. W.; WOLF, M. O. Luminescent molecular sensors based on analyte coordination to transition-metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 233, p. 341-350, 2002.
- [79] SCHUTTE, R. P. et al. Synthesis, Structure, and Reactivity of [RuCl(PP)L]PF<sub>6</sub> (PP = (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>PPh<sub>2</sub>; L = P(py)<sub>3</sub>, PPh(py)<sub>2</sub>, py = 2-pyridyl). The "Missing" P,N,N'-Coordination Mode for 2-Pyridylphosphines. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 25, p. 5809-5817, 1997/12/01 1997.
- [80] CAVARZAN, D. A. et al. The first P-N containing RuCl<sub>3</sub>NO complex: *fac*-[RuCl<sub>3</sub>(NO)(P-N)] (P-N = *o*-(N,N-dimethylamino)phenyl diphenylphosphine). **Inorganic Chemistry Communications**, v. 9, n. 12, p. 1247-1250, Dec 2006.
- [81] PREGOSIN, P. S.; TRABESINGER, G. 2-D NMR Spectroscopy of Chiral Phosphine Complexes. Applications to Problems Related to Enantioselective Homogeneous Catalysis. **Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions**, n. 5, p. 727-734, Mar 7 1998.
- [82] JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray powder diffractometry**. Wiley, 1996.
- [83] DEMERSEMAN, B. New Octahedral RuCl<sub>2</sub>(CO)(L)[<sup>1</sup>-(P,O)-ketophosphane] Complexes Containing One Hemilabile Ketophosphane Ligand. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2001, n. 9, p. 2347-2359, 2001.
- [84] HENDERSON, W. A.; STREULI, C. A. The Basicity of Phosphines. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 22, p. 5791-5794, 1960/11/01 1960.
- [85] SCHRAMM, K. D.; IBERS, J. A. Synthesis and Characterization of some pi-bonded Diazo Complexes of Nickel(0), Platinum(0), and Ruthenium(0) - Molecular structure of Ru(CO)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>C<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>)(P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. **Inorganic Chemistry**, v. 19, n. 8, p. 2441-2448, 1980 1980.
- [86] MA, E. S. F.; RETTIG, S. J.; JAMES, B. R. Extension of the Karplus relationship to vicinal coupling within the P-Ru-S-H moiety of the H<sub>2</sub>S complexes *cis*-RuX<sub>2</sub>(P-N)(PPh<sub>3</sub>)(SH<sub>2</sub>) {X = Cl, Br; P-N = *o*-(N,N-dimethylamino)phenyl diphenylphosphine}. **Chemical Communications**, n. 24, p. 2463-2464, 1999 1999.
- [87] MUDALIGE, D. C. et al. Synthesis and X-ray Structure of an H<sub>2</sub>S Complex, RuCl<sub>2</sub>(P-N)(P(*p*-tolyl)<sub>3</sub>)(SH<sub>2</sub>) (P-N=*o*-(diphenylphosphino)-N,N-dimethylaniline). **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 24, p. 5426-&, Nov 19 1997.
- [88] MA, E. S. F. **Reactivity and coordination chemistry of ruthenium(II) aminophosphine complexes with H<sub>2</sub>S, thiols, H<sub>2</sub>O and other small molecules**. 1999. National Library of Canada = Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa.

- [89] BATISTA, A. A. et al. Electrochemical and spectroscopic studies on  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2]$  and  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})]$  complexes (N = pyridine derivatives and N-N = phenanthroline or bipyridine derivatives). X-ray structure of  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{phen})]$ . **Polyhedron**, v. 20, n. 17, p. 2123-2128, Jul 15 2001.
- [90] SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. Mixed Phosphine 2,2'-bipyridine Complexes of Ruthenium. **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 12, p. 3334-3341, 1978.
- [91] COE, B. J.; GLENWRIGHT, S. J. Trans-effects in octahedral transition metal complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 203, p. 5-80, Jun 2000.