

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química de Araraquara
Programa de Pós-Graduação em Química

**Complexos Cofaciais de Dirutênio Contendo Haletos em
Ponte e Fosfinas como Ligantes: Estudos Espectrais,
Eletroquímicos e de Reatividade**

Márcio Peres de Araujo

**Tese apresentada ao Instituto de Química
de Araraquara-UNESP, para obtenção do
título de Doutor em Química, na área de
concentração: Química Inorgânica**

Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista
Orientador

Araraquara
2001

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista (orientador) – Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Benedito dos Santos Lima Neto – Instituto de Química de São Carlos USP

Prof. Dr. Edward Ralph Dockal – Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Luiz Antonio Andrade de Oliveira – Instituto de Química – UNESP/Araraquara

Prof. Dr. Wagner Ferraresi de Giovani – Departamento de Química – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto USP

Este trabalho é dedicado a uma mulher determinada, que não mede esforços e faz tudo pelo coração, me apoiando nos momentos mais difíceis da minha vida, minha esposa, Simone Ferreira.

Aos meus filhos Caio e Matheus.

Aos meus pais (Antônio e Zélia), pois sempre me mostraram o caminho.

Agradecimentos

Ao Professor Alzir Azevedo Batista pela orientação, discussões e sugestões que contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos do grupo de pesquisa (LERCI) Andrey, Gustavo, Jackson, Luisão, Marcelo, Makoto, Monica, Salete, Túlio pela convivência agradável e em especial aos meus queridos amigos André (boca), Karen e Queite por todas as discussões, trocas de idéias, apoio e acima de tudo pela amizade sincera e plena.

Ao Professor Eduardo Ernesto Castellano e Javier Ellena pela resolução das estruturas cristalinas.

Ao Professor Eduardo Nicolau do Santos (UFMG) por ter me acolhido em seu grupo de pesquisa permitindo que as reações catalíticas pudessem ser iniciadas.

À seção de Pós-Graduação do IQ-UNESP pelo eficiente trabalho e em especial a Izolina.

À CAPES pela bolsa concedida

Lista de Abreviaturas e Siglas

Å	angstrom, 10^{-8} cm
Atm	atmosfera (1 atm = 14,696 psi)
d	dubleto (RMN)
dd	duplo dubleto (RMN)
E	potencial (V)
$E_{1/2}$	potencial de meia-onda
E _{pa}	potencial de pico anódico
E _{pc}	potencial de pico catódico
i	intensidade de corrente
J	constante de acoplamento (RMN)
MeOH	metanol
Ph	grupo fenil
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	fósforo-31 desacoplado do próton
PTBA	perclorato de tetrabutilamônio
P-P	bifosfina terciária
PR ₃	monofosfina terciária
RMN	ressonância magnética nuclear
RPE	ressonância paramagnética eletrônica
s	singleto (RMN)
t	triplete (RMN)
T	temperatura
TCML	transferência de carga metal-ligante
TCLM	transferência de carga ligante-metal
TCMM	transferência de carga metal-metal
UV-Vis	ultravioleta visível
V	velocidade de varredura
δ	deslocamento químico (RMN)
ε	coeficiente de extinção molar

μ	representação de ponte
ν	estiramento de ligação
λ	comprimento de onda

Lista de Figuras

Esquema 1.1 – Alguns processos catalíticos homogêneos.....	4
Figura 1.1 – Algumas bifosfinas quirais.....	9
Figura 1.2 – Redução catalítica de um alceno por transferência de hidrogênio.....	10
Figura 3.1 – Equilíbrio da dissociação do complexo pentacoordenado [RuCl ₂ (dppb)(PPh ₃)]......	41
Figura 3.2 - Rota para obtenção de complexos binucleares de Ru ₂ (II,II).....	42
Figura 3.3 – Estrutura determinada por raio-x do complexo [Ru ₂ Cl ₅ (P{n-butil} ₃) ₄]......	43
Figura 3.4 – Mecanismo para formação de complexos binucleares de valência mista.....	44
Figura 3.5 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [Ru ₂ Cl ₅ (dppb) ₂] (pastilha,diluido em CsI).....	46
Figura 3.6 - Processos eletroquímicos para complexos binucleares de valência mista.....	47
Figura 3.7 - Voltamograma cíclico do complexo [Ru ₂ Cl ₅ (dppb) ₂] (velocidade de varredura - 100 mV/s), CH ₂ Cl ₂ , PTBA 0.1 M.....	49
Figura 3.8 - Voltamograma cíclico do complexo [Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(SbPh ₃) ₂] (velocidade de varredura - 100 mV/s), CH ₂ Cl ₂ , PTBA, 0.1 M.....	49
Figura 3.9 - Diagrama de orbital molecular para os complexos de valência mista do tipo [Ru ₂ (μ-X ₃)(NH ₃) ₆] ²⁺ e [Ru ₂ X ₉] ⁴⁻	51
Figura 3.10 - Isômero geométrico para complexos com Fórmula [Ru ₂ Cl ₅ (P-P) ₂] (C ₂ e C _{2v}).....	52
Figura 3.11 - Estrutura do complexo tetranuclear [Ru ₄ Cl ₁₀ (chiraphos) ₄]......	52
Figura 3.12 - Espectro eletrônico na região do infravermelho próximo do complexo [Ru ₂ Cl ₅ (PPh ₃) ₂ (dppb)](CCL ₄ , 10 ⁻³ mol/L).....	53
Figura 3.13 - Espectro eletrônico na região do infravermelho próximo do complexo [Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(SbPh ₃) ₂](CCL ₄ , 10 ⁻³ mol/L).....	53
Figura 3.14 – Espectro de UV-Vis do complexo [Ru ₂ Cl ₅ (PMePh ₂) ₂ (dppb)] (CH ₂ Cl ₂).....	55
Figura 3.15 – Espectro de RPE do complexo [Ru ₂ Cl ₅ (diop) ₂] (solução CH ₂ Cl ₂).....	56

Figura 3.16 – Estrutura de raios-x do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$	58
Figura 3.17 - Formação da ligação M-CO.....	61
Figura 3.18 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})]$ (pastilha,diluido em CsI).....	63
Figura 3.19 - Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})]$ (velocidade de varredura - 100 mV/s) CH_2Cl_2 , PTBA, 0.1 M.....	65
Figura 3.20 - Espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{THT})(\text{dppb})_2]$, (a) CDCl_3 , (b) C_6D_6	66
Figura 3.21 - Estruturas dos isômeros para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{binap})(\text{PPh}_3)_2]$	67
Figura 3.22 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	68
Figura 3.23 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{S-binap})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	68
Figura 3.24 - Espectro de infravermelho para o complexo $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{BzCN})(\text{dppb})_2$	70
Figura 3.25 - Voltamograma cíclico do complexo $[(\text{py})(\text{dppb})\text{Ru}-\mu\text{Cl}_3-\text{Ru}(\text{dppb})\text{Cl}]$ (velocidade de varredura - 100 mV/s), CH_2Cl_2 , PTBA, 0.1 M.....	72
Figura 3.26 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[(\text{Im})(\text{dppb})\text{Ru}-\text{Cl}_3-\text{Ru}(\text{dppb})\text{Cl}](\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	74
Figura 3.27 - Espectro na região do infravermelho do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$ (pastilha, diluido em CsI).....	75
Figura 3.28 - Mecanismo para formação de complexo binuclear de valência mista a partir do $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$	76
Figura 3.29 - Voltamograma Cíclico do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$ (velocidade de varredura - 100 mV/s), CH_2Cl_2 , PTBA, 0.1 mol/L.....	77
Figura 3.30 - Estrutura de raios-X para o complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	78
Figura 3.31 - Espectro de RPE para o complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$ (CH_2Cl_2 , a 77 K).....	79
Figura 3.32 – Espectro de RPE para o complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$ + acetonitrila (CH_2Cl_2 , a 77 K).....	79
Figura 3.33 – Espectro de absorção na região do infravermelho	

do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{NO}]$ (diluído em CsI).....	80
Figura 3.34 - Estrutura sugerida para o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{NO}]$, em solução.....	81
Figura 3.35 – (a) Espectro de RMN ^{31}P do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{NO}]$, (CH_2Cl_2); (b) temperaturas de 25 °C, -27 °C e - 60 °C (CDCl_3).....	82
Figura 3.36– Estrutura de raios-x do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{NO}]$	83
Figura 3.37 - Estrutura do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{dppb})_2]$	85
Figura 3.38 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{dppb})_2]$ (CH_2Cl_2).....	86
Figura 3.39 - Estrutura do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$	86
Figura 3.40 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (CH_2Cl_2).....	87
Figura 3.41 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[[\text{H}_2\text{NEt}_2][\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (CH_2Cl_2).....	88
Figura 3.42 – Estrutura sugerida para o complexo trinuclear $[\text{Ru}_3\text{Cl}_8(\text{dppb})_2]$	89
Figura 3.43 – Voltamograma Cíclico do Complexo $[\text{Ru}_3\text{Cl}_8(\text{dppb})_2]$, em CH_2Cl_2	89
Figura 3.44 – Espectro eletrônico do complexo trinuclear $[\text{Ru}_3\text{Cl}_8(\text{dppb})_2]$ (CH_2Cl_2).....	90
Figura 3.45 – Estrutura do herbicida para grama Metolachlor®.....	91
Figura 3.46 – Estrutura o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{H})_2(\text{CO})(\text{dppb})_2]$	93
Figura 3.47 – Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto da reação $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com $\text{H}_2(\text{g})$ em MeOH/NEt_3 (* espécies desconhecidas).....	93
Figura 3.48 – Redução da acetofenona por transferência de hidrogênio a partir do isopropanol.....	95
Figura 3.49 – Espectro de RPE do $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeOH}]$	99
Figura 3.50 – Estrutura de raios-x do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppm})_2]$	100
Figura 3.51 - Estrutura de raios-x do complexo $[\text{PPh}_3\text{O}]_2\text{H}[\text{Ru}_2\text{Cl}_7(\text{PPh}_3)_2]$	102
Figura 3.52 – Estrutura de raio-x do complexo $[(\text{dppb})\text{ClRu}-\mu\text{Cl}_3-\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$	107
Figura – 3.53 – Estrutura de raios-x do complexo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bipy})]\text{Cl}$	109

Figura – 3.54 – Estrutura de raios-x do complexo [RuCl(η^6 -C₆H₆)(phen)]PF₆.....111

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Resultados de catálise homogênea, hidrogenação da imina $\text{PhCH}_2\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{Ph}$	8
Tabela 3.1 - Atribuição dos estiramentos mais importantes observados nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos binucleares de valência mista (valores em cm^{-1}).....	45
Tabela 3.2 - Dados de potenciais de meia-onda ($E_{1/2}/V$) obtidos por voltametria cíclica dos complexos binucleares de valência mista.....	47
Tabela 3.3 - Dados de espectros eletrônicos na região do infravermelho próximo para os complexos de valência mista.....	50
Tabela 3.4 – Dados obtidos a partir dos espectros de UV-Vis dos complexos de valência mista.....	54
Tabela 3.5 – Valores de g obtidos a partir dos espectros de RPE dos complexos de valência mista.....	56
Tabela 3.6 – Dados cristalográficos e resultados de refinamento da estrutura do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$	57
Tabela 3.7 – Distâncias de ligação [Å] e ângulos [$^\circ$] selecionados.....	58
Tabela 3.8 - Atribuição dos estiramentos mais importantes observados nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos carbonilo complexos (valores em cm^{-1}).....	60
Tabela 3.9 - Dados de potenciais de meia-onda obtidos por voltametria cíclica para carbonilo complexos de rutênio com cloretos em ponte.....	64
Tabela 3.10 - Resultados de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	67
Tabela 3.11 - Atribuição dos estiramentos mais importantes observados nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos carbonilo complexos (valores em cm^{-1}).....	70
Tabela 3.12 – Dados de voltametria cíclica para os complexos binucleares contendo N-heterocíclico ($E_{1/2}/V$).....	71
Tabela 3.13 - Resultados de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	73
Tabela 3.14. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{NO}]$	82
Tabela 3.15 – Distâncias de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) selecionados.....	84
Tabela 3.16 – Conversão na hidrogenação das iminas	

Ph-CH₂-N=CH-Ph e Ph-N=CH-Ph.....	92
Tabela 3.17 – Resultados das reações de redução da acetofenona.....	95
Tabela 3.18 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [PPh₃O]₂H[Ru₂Cl₇(PPh₃)₂].....	101
Tabela 3.19 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos selecionados(°).....	103
Tabela 3.20 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [(dppb)ClRu-μCl₃-RuCl(η⁶-C₆H₆)].....	105
Tabela 3.21 - Distâncias de ligação [Å] e ângulos selecionados [°].....	106
Tabela 3.22 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [RuCl(η⁶-C₆H₆)(bipy)]Cl.....	108
Tabela 3.23 - Distâncias de ligação [Å] e ângulos selecionados [°].....	108
Tabela 3.24 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [RuCl(η⁶-C₆H₆)(phen)]PF₆.....	109
Tabela 3.25 - Distâncias de ligação [Å] e ângulos selecionados [°].....	110

Resumo

O complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] foi utilizado como precursor para a síntese de uma série de complexos binucleares de valência mista, estes apresentam fórmula geral [Ru₂Cl₅(dppb)(P)₂] e [Ru₂Cl₅(dppb)(P-P)] e forma estudados por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas. A maior característica destas espécies é que apresentam acoplamento metal-metal, ou seja transferência de elétrons entre seus centros metálicos em função dessa característica apresentam absorção na região do infravermelho-próximo do espectro eletrônico, além de dois processos eletroquímicos com separação ($\Delta E_{1/2}$) ~0,60 V, indicativo de forte interação entre os centros metálicos.

Complexos com fórmula [Ru₂Cl₄CO(dppb)(P)₂] e [Ru₂Cl₄(N-het.)(dppb)₂] foram sintetizados e caracterizados.

Alguns dos complexos obtidos foram testados em reações de hidrogenação de iminas, sendo que alguns mostraram grande atividade.

Complexos do tipo [RuCl₂(dppb)(N-N)] e [RuCl₂(dppb)(N)₂] foram utilizados para a redução da acetofenona usando transferência de hidrogênio, as conversões alcançadas foram satisfatórias em função das condições não terem sido otimizadas. Além disso o aqua complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] também foi eficiente para gerar *in situ* espécies cataliticamente ativas.

A reatividade do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₃] com CuCl₂.2H₂O e [NBu₄][AuCl₄] foi testada e o produto destas reações foi identificado como [Ru₂Cl₅(dppb)₂]. Estas reações ocorrem via oxidação do complexo de rutênio e posterior formação do complexo de valência mista contendo três cloretos em ponte. O complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] também foi oxidado com excesso de CuCl₂.2H₂O levando a formação de [CuCl(PPh₃)₃] (caracterizado por RMN ³¹P{¹H}) e do complexo solvato [RuCl₃(PPh₃)₂MeOH]MeOH (caracterizado por RPE), além destas espécies uma solução amarela é obtida e com a adição de dppm a esta solução o complexo [Ru₂Cl₅(dppm)₂] é obtido. O uso de CuCl₂.2H₂O e [NBu₄][AuCl₄] como oxidantes em complexos fosfínicos de rutênio se mostrou bastante útil devido a facilidade de formação do complexo de valência mista [Ru₂Cl₄(dppb)₃] e a possibilidade de obtenção

Abstract

The compound *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] was used as precursor for the synthesis of a wide range of mixed valence complexes and present the general formula [Ru₂Cl₅(dppb)(P)₂] and [Ru₂Cl₅(dppb)(P-P)]. These complexes were studied by electrochemical and spectroscopic techniques. The main characteristic of these species is that they present metal-metal coupling or metal-metal electron transfer due to this electron transfer absorptions in the near infrared region can be observed. Cyclic voltammetry studies reveals that these complexes show two reversible electrochemical processes with separation ($\Delta E_{1/2}$) ~0,60 V, which is indicative of strong interaction between metallic centers. Complex with formula [Ru₂Cl₄(CO)(dppb)(P)₂] and [Ru₂Cl₄(N-het.)(dppb)₂] were synthesized and characterized.

Some of the compounds synthesized were tested in reactions of imines hydrogenation, and some showed great activity.

Complexes of the type [RuCl₂(dppb)(N-N)] and [RuCl₂(dppb)(N)₂] were used for the acetophenone reduction using hydrogen-transfer reactions, conversions were satisfactory due to the conditions has not been optimized. Besides the aqua complex *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] was also efficient to *in situ* generates active species.

The reactivity of the compound [Ru₂Cl₄(dppb)₃] with CuCl₂.2H₂O and [NBu₄][AuCl₄] was tested and the product of these reactions was identified as [Ru₂Cl₅(dppb)₂]. These reactions occurs through oxidation and dimerization of the ruthenium complexes to form the mixed valence complex. The compound [RuCl₂(PPh₃)₃] was reacted with excess of CuCl₂.2H₂O leading to the formation of [CuCl(PPh₃)₃] (characterized by RMN ³¹P{¹H}) and the compound [RuCl₃(PPh₃)₂MeOH]MeOH (characterized by RPE), besides these species a yellow solution was obtained and with addition of dppm to this solution the compound [Ru₂Cl₅(dppm)₂] is obtained.

X-ray structures for the compounds [Ru₂Cl₅(dppb)₂], [Ru₂Cl₅(dppm)₂], [(η^6 -C₆H₆)RuCl₃RuCl(dppb)], [(η^6 -C₆H₆)ClRu(2,2'-bipy)]PF₆, [(η^6 -C₆H₆)ClRu(1,10-fen)]PF₆, [PPh₃O]₂H[Ru₂Cl₇(PPh₃)₄] and *mer*-[RuCl₃(dppb)NO] are presented.

de complexos de valência mista com outras bifosfinas como dppm, o que não foi possível até agora usando as rotas descritas na literatura.

Estrutura de raio-x para os complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppm})_2]$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_3\text{RuCl}(\text{dppb})]$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}(2,2'\text{-bipy})]\text{PF}_6$, $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{ClRu}(1,10\text{-fen})]\text{PF}_6$, $[\text{PPh}_3\text{O}]_2\text{H}[\text{Ru}_2\text{Cl}_7(\text{PPh}_3)_4]$ e *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{NO}]$ são apresentadas.

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	01
1.1 - Complexos Binucleares de Valência Mista.....	01
1.2 - Alguns Aspectos sobre Catálise Homogênea.....	03
1.3 - Ativação de Hidrogênio Molecular e Hidrogenação Homogênea.....	06
1.4 - Hidrogenação Catalítica de Iminas.....	07
1.5 - Hidrogenação Assimétrica de Substratos Próquirais.....	08
1.6 – Reações de Transferência de Hidrogênio.....	09
1.7 - Objetivos Específicos da Tese.....	10
1.8 - Referências Bibliográficas.....	12
2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	16
2.1 - Obtenção da Atmosfera Inerte.....	16
2.1.1 – Argônio.....	16
2.2 – Solventes e seus Tratamentos.....	16
2.3 – Reagentes.....	16
2.4 – Ligantes.....	16
2.5 – Gás cloro, monóxido de carbono e monóxido de nitrogênio.....	17
2.6 - Substratos para as reações de hidrogenação.....	17
2.6.1 - N-Benzilideno-benzilamina (PhC(H)=NCH ₂ Ph).....	17
2.6.2 - N-Benzilideno-anilina PhC(H)=NPh.....	18
2.7 - Instrumentação e Conduta experimental.....	18
2.7.1 – Microanálise.....	18
2.7.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho	19
2.7.3 - Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta- Visível.....	19
2.7.4 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho Próximo.....	19
2.7.5 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN ¹ H e ³¹ P{ ¹ H}.....	19
2.7.6 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica – RPE.....	20
2.7.7 - Voltametria Cíclica.....	20
2.8 – Reações de Hidrogenação.....	21
2.8.1 – Reações de Hidrogenação usando hidrogênio molecular.....	21
2.8.1.1 – Hidrogenação Catalítica da Imina N-benzilideno- benzilamina (PhCH ₂ N=C(H)Ph), N-benzilideno-anilina (PhN=C(H)Ph).....	21
2.9– Análise dos Produtos de Hidrogenação.....	21
2.9.1 – Cálculo do Rendimento.....	21
2.9.2 – Caracterização das Iminas por ¹ H RMN.....	21
2.9.2.1 – PhCH ₂ N=C(H)Ph, N-benzilidenobenzilamina.....	22
2.9.2.2 – Ph-N=C(H)Ph, N-benzilidenoanilina.....	22
2.9.3 – Caracterização das Aminas por ¹ H RMN.....	22
2.9.3.1 – (PhCH ₂) ₂ NH, Dibenzilamina.....	22
2.9.3.2 – PhN-CH ₂ Ph , N-fenilbenzilamina.....	22
2.9.4 – Reações de Transferência de Hidrogênio.....	22

2.9.4.1 – Redução da Acetofenona (PhCOCH ₃).....	22
2.10 - Síntese dos precursores.....	23
2.10.1 – Síntese do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃].....	23
2.10.2 – Síntese dos complexos [RuCl ₂ (SbPh ₃) ₃], [RuCl ₂ (P{ptol} ₃) ₃].....	23
2.10.3 – Síntese do complexo [RuCl ₂ (dppb)(PPh ₃)].....	24
2.10.4 – Síntese do complexo [RuCl ₂ (S,S-diop)(PPh ₃)].....	24
2.10.5 – Síntese do complexo [RuCl ₂ (S,S-binap)(PPh ₃)].....	24
2.10.6 – Síntese do complexo [(dppb)Cl ₂ Ru-μ-(dppb)-RuCl ₂ (dppb)].....	25
2.10.7 – Síntese do complexo [RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (CO)(dmf)].....	25
2.10.8 – Síntese do complexo [RuCl ₂ (P{p-tol} ₃) ₂ (CO)(dmf)].....	25
2.10.9 - Síntese do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O].....	25
2.10.10 - Síntese do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (diop)H ₂ O].....	26
2.10.11 - Síntese do complexo [RuCl ₂ (η ⁶ -C ₆ H ₆) ₂].....	26
2.10.12 - Síntese do complexo [RuCl(η ⁶ -C ₆ H ₆)(dpae)]Cl.....	26
2.10.13 - Síntese do complexo [RuCl(η ⁶ -C ₆ H ₆)(2,2'-bipy)]PF ₆	27
2.10.14 - Síntese do complexo [RuCl(η ⁶ -C ₆ H ₆)(phen)]PF ₆	27
2.11 – Síntese dos complexos de valência mista.....	27
2.11.1 - Síntese do complexo [(PPh ₃) ₂ ClRu ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{III} Cl(dppb)].....	27
2.11.2 - Síntese do complexo [(P-ptol ₃) ₂ ClRu ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{III} Cl(dppb)]....	28
2.11.3 - Síntese do complexo [(S-Binap)ClRu ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{III} Cl(dppb)]...	28
2.11.4 - Síntese do complexo [(dppb)ClRu ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{III} Cl(dppb)].....	29
2.11.5 - Síntese do complexo [(S-diop)ClRu ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{III} Cl(dppb)].....	29
2.11.6 - Síntese do complexo [(dppn)ClRu ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{III} Cl(dppb)].....	29
2.11.7 - Síntese do complexo [(SbPh ₃) ₂ ClRu ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{III} Cl(dppb)].....	30
2.11.8 - Síntese do complexo [(S-diop)ClRu ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{III} Cl(S-diop)]....	30
2.12 – Síntese dos Carbonilo Complexos.....	30
2.12.1 - Síntese do [(PPh ₃) ₂ (CO)Ru ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{II} Cl(dppb)].....	30
2.12.2 - Síntese do [(P-ptol ₃) ₂ (CO)Ru ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{II} Cl(dppb)].....	31
2.12.3 - Síntese do [(PPh ₃) ₂ (CO)Ru ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{II} Cl(S-Binap)].....	31
2.12.4 - Síntese do [(dppb)(CO)Ru ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{II} Cl(dppb)].....	31
2.12.5 - Síntese do complexo [(PPh ₃) ₂ (CO)Ru ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{II} Cl(S-diop)].....	32
2.13 – Síntese dos complexos binucleares com ligantes N-heterocíclicos.....	32
2.13.1 - Síntese dos complexos do tipo [(dppb)(N-het.)Ru ^{II} -μ(Cl) ₃ - Ru ^{II} Cl(dppb)] (N-het. = imidazol 4-picolina, piridina, 4 fenilpiridina e benzonitrila).....	32
2.14 – Síntese dos complexos mononucleares com ligantes N-heterocíclicos bi e monodentados.....	33
2.15 – Síntese do complexo H[OPPh ₃] ₂ [(PPh ₃)Cl ₂ Ru ^{III} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{III} Cl ₂ (PPh ₃)].....	33
2.16 – Síntese do complexo [(η ⁶ -C ₆ H ₆)Ru ^{II} -μ(Cl) ₃ -Ru ^{II} Cl(dppb)].....	34
2.17 - Reatividade do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O] com moléculas pequenas.....	34
2.17.1 – Formação do [(dppb)(CO)Ru-μ-Cl ₃ -RuCl(dppb)] a partir da reação do complexo [RuCl ₃ (dppb)H ₂ O] com Hidrogênio molecular (H ₂) em N,N'-dimetilacetanamida.....	34
2.17.2 - Formação do [(dppb)ClRu-μ-Cl ₂ -RuCl(dppb)] a partir	

da reação do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com Hidrogênio molecular (H_2) em diclorometano e metanol.....	35
2.17.3 - Formação do $[\text{H}_2\text{NET}_2][\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ a partir da reação do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com $\text{H}_2(\text{g})$ em diclorometano com excesso de trietilamina.....	35
2.17.4 - Formação do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{H})_2(\text{dppb})_2]$ a partir da reação do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com $\text{H}_2(\text{g})$ em metanol com excesso de trietilamina.....	36
2.17.5 - Formação do $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{NO}]$ a partir da reação do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$ com o Óxido Nítrico (NO).....	36
2.18 – Síntese do trinuclear $[(\text{dppb})\text{ClRu}-\mu\text{Cl}_3\text{Ru}-\mu\text{Cl}_3\text{RuCl}(\text{dppb})]$	36
2.18.1 - A partir do complexo binuclear $[(\text{dppb})\text{ClRu}-\mu\text{Cl}_3\text{RuCl}(\text{dppb})]$	36
2.18.2 – A partir do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$	37
2.19 – Reatividade dos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ com CuCl_2 e $[\text{NBu}_4][\text{AuCl}_4]$	37
2.19.1 – Formação do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ a partir do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37
2.19.2 – Formação do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ a partir do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ e $[\text{NBu}_4][\text{AuCl}_4]$	38
2.20 - Referências Bibliográficas.....	39
3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
3.1 - Síntese e Caracterização dos Complexos.....	41
3.2 – Complexos de Valência Mista $[(\text{P}'\text{-P}')\text{ClRu}-\text{Cl}_3\text{-RuCl}(\text{P-P})]$, $[(\text{P})_2\text{ClRu}-\text{Cl}_3\text{-RuCl}(\text{P-P})]$ ($\text{P-P} = \text{dppb}, \text{diop}$; $\text{P}'\text{-P}' = \text{dppn}, \text{diop}, \text{binap}$ e $\text{P} = \text{PPh}_3, \text{P}(\text{p-tol})_3, \text{PMePh}_2$ e SbPh_3).....	42
3.2.1 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	45
3.2.2 - Voltametria Cíclica.....	46
3.2.3 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho-Próximo (Transições de Intervalência - TI).....	50
3.2.4 - Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	54
3.2.5 - Ressonância Paramagnética Eletrônica – RPE.....	56
3.2.6 - Estrutura de Raios-X do Complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$	57
3.3 – Carbonilo Complexos $[(\text{P-P})(\text{CO})\text{Ru}-\text{Cl}_3\text{-RuCl}(\text{P-P})]$, $[(\text{P})_2(\text{CO})\text{Ru}-\text{Cl}_3\text{-RuCl}(\text{P-P})]$ e $[(\text{P-P})(\text{CO})\text{Ru}-\text{Cl}_3\text{-RuCl}(\text{P}_2)]$ ($\text{P-P} = \text{dppb}, \text{diop}, \text{binap}$ e $\text{P} = \text{PPh}_3, \text{P}\{\text{p-tol}\}_3$).....	59
3.3.1 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	60
3.3.2 - Voltametria cíclica.....	63
3.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	65
3.4 – Complexos binucleares contendo N-heterocíclicos $[(\text{dppb})(\text{N-het.})\text{Ru}-\text{Cl}_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$ ($\text{N-het.} = \text{py}, 4\text{-fpy}, \text{BzCN}, \text{Im}$ e 4-pic)	69
3.4.1 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	69
3.4.2 – Voltametria cíclica.....	71
3.4.3 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{31}P).....	72
3.5 – Complexo Mononuclear $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$	74
3.5.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do	

Infravermelho do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (diop)H ₂ O].....	75
3.5.2 – Voltametria cíclica do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (diop)H ₂ O].....	75
3.5.3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (diop)H ₂ O].....	77
3.6 - Reatividade do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (diop)H ₂ O] com óxido nítrico (NO).....	80
3.6.1 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (diop)NO].....	80
3.6.2 – Espectroscopia de RMN ³¹ P do <i>mer</i> -[RuCl ₃ (diop)NO].....	81
3.6.3 - Estrutura de Raios-x do complexo <i>mer</i> -[RuCl ₃ (diop)NO].....	82
3.7 - Reatividade do complexo [RuCl ₃ (dppb)H ₂ O] com hidrogênio molecular (H ₂).....	85
3.7.1 - Reatividade do complexo [RuCl ₃ (dppb)H ₂ O] com Hidrogênio molecular (H ₂) em N,N'-dimetilacetanamida.....	85
3.7.2 - Reatividade do complexo [RuCl ₃ (dppb)H ₂ O] com hidrogênio molecular (H ₂) em diclorometano e metanol.....	86
3.7.3 - Reatividade do complexo [RuCl ₃ (dppb)H ₂ O] com hidrogênio molecular (H ₂) em Diclorometano e trietilamina.....	87
3.8 - Complexo Trinuclear [Ru ₃ Cl ₈ (dppb) ₂].....	88
3.9 - Reações de Hidrogenação Homogênea de Iminas.....	91
3.9.1 – Hidrogenação Catalítica da Imina N-benzilideno-benzilamina (PhCH ₂ N=CHPh) e N-benzilideno anilina (Ph-N=C(H)Ph).....	91
3.10 - Reações de transferência de hidrogênio, redução da acetofenona (Ph-C(O)CH ₃).....	94
3.11 - Reatividade do complexo [Ru ₂ Cl ₄ (dppb) ₃] e [RuCl ₂ (PPh ₃) ₃] com CuCl ₂ e AuCl ₄ ⁻	96
3.12 - Estrutura molecular do complexo [PPh ₃ O] ₂ H[Ru ₂ Cl ₇ (PPh ₃) ₂].....	100
3.13 - Complexos arenos de rutênio [(dppb)ClRu-μCl ₃ -RuCl(η ⁶ -C ₆ H ₆)], [RuCl(η ⁶ -C ₆ H ₆)(phen)]PF ₆ e [RuCl(η ⁶ -C ₆ H ₆)(bipy)]Cl.....	105
3.13.1 - Complexo [(dppb)ClRu-μCl ₃ -RuCl(η ⁶ -C ₆ H ₆)].....	105
3.13.2 - Complexos [RuCl(η ⁶ -C ₆ H ₆)(phen)]PF ₆ , [RuCl(η ⁶ -C ₆ H ₆)(bipy)]Cl.....	107
3.14 - Referências Bibliográficas.....	112
4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	120

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Complexos Binucleares de Valência Mista

Complexos de metais de transição de valência mista e ligantes ponte são de grande interesse para o entendimento de processos de transferência de elétrons em reações redox⁽¹⁾. Em sistemas biológicos, esses compostos podem ser usados como modelos na avaliação da velocidade de transferência eletrônica que ocorre a longa distância⁽²⁾.

Em função das propriedades físicas desses compostos, os mesmos podem ser usados na elaboração de novos materiais para uso, por exemplo, em semicondutores⁽³⁾.

Complexos de valência mista geralmente apresentam transições eletrônicas que compostos mono e, binucleares contendo os dois centros metálicos com o mesmo estado de oxidação não, apresentam. Essas transições têm origem na transferência de elétrons de um centro metálico a outro e são comumente chamadas de transições de intervalência (TI) ou transferência de carga metal-metal (TCMM).

A extensão da deslocalização do elétron entre os centros metálicos tem grande influência nas propriedades físicas desses complexos. Robin e Day⁽⁴⁾ usaram o grau de deslocalização eletrônica como critério para classificação de complexos binucleares de valência mista. Esses complexos foram separados em três classes:

Classe I: A interação entre os centros metálicos é fraca, como resultado de grandes distâncias ou assimetria das esferas de coordenação dos centros metálicos. Estes fatores produzem sistemas fortemente localizados e os complexos pertencentes a esta classe exibem propriedades observadas nos monômeros.

As bandas de intervalência são observadas em regiões de alta energia (ultravioleta e visível).

Classe II: Os centros metálicos possuem esferas de coordenação idênticas ou semelhantes; apresentam pequena deslocalização. Suas propriedades são diferenciadas das observadas nos monômeros.

Classe III: A interação entre os centros metálicos é forte, não sendo assim, possível distinguir seus centros. As bandas de intervalência são observadas na região de baixa energia (infravermelho próximo). Neste caso o elétron está deslocalizado entre os dois centros metálicos.

Tratamentos teóricos foram desenvolvidos para descrever o processo de transferência de elétrons. O modelo de Hush⁽⁵⁾ descreve, com sucesso, as características de complexos da classe II. Para estes sistemas, o modelo de Hush prediz que a largura da banda de intervalência à meia altura ($\Delta\nu_{1/2}$) é função da energia da transição de intervalência:

$$\nu_{\max} = (\Delta\nu_{1/2})^2/2310 \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

Em sistemas localizados, classe I, as bandas de intervalência podem não serem observadas, pois o acoplamento entre os centros metálicos é praticamente nulo, $H_{AB} = 0$ e a intensidade das bandas de intervalência depende de H_{AB} ⁽⁵⁾ (H_{AB} = energia de ressonância entre os dois estados de acoplamento eletrônico).

Para complexos simétricos, H_{AB} se relaciona com a intensidade da banda de intervalência pela equação a seguir:

$$H_{AB} = 2,05 \times 10^{-2} [\epsilon_{\max} \cdot \Delta\nu_{1/2} / \nu_{\max}]^{1/2} \cdot \nu_{\max} / r \quad (2)$$

$\Delta\nu_{1/2}$ = largura da banda à meia altura

ϵ_{\max} = coeficiente de absorvidade molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

ν_{\max} = posição da banda (cm^{-1})

r = separação entre os centros metálicos

A estabilização por ressonância nos complexos binucleares de valência mista pode ser avaliada a partir de medidas de voltametria cíclica, através das variações nos potenciais formais de redução/oxidação.

Considerando os processos de oxi-redução, geralmente observados nestes compostos, pode-se calcular a constante de equilíbrio, K_c ^(5,6), para o processo de comproporcionamento:



Invertendo-se a equação (4) e somando-se (3) e (4), tem-se:



K_c pode ser calculado, para $T = 25^\circ\text{C}$, pela equação:

$$K_c = \frac{(II,III)^2}{(II,II)(III,III)} = 10^{\frac{\Delta E_0}{0,059}} \quad (6)$$

Apesar de muitos trabalhos publicados sobre complexos de valência mista as atenções sempre estiveram voltadas principalmente para os seus aspectos estruturais e eletrônicos e quase nenhuma ênfase foi dada às potencialidades catalíticas destes complexos. Entretanto encontra-se na literatura exemplos da atividade catalítica de complexos de valência mista.⁽⁷⁾

1.2 - Alguns Aspectos sobre Catálise Homogênea

Tem havido um grande aumento no interesse na química de compostos de coordenação e organometálicos, principalmente no que se refere a catálise homogênea por complexos de metais de transição.

Embora sistemas heterogêneos tenha dominado a maioria das aplicações em catálise, recentes avanços em processos homogêneos vem se destacando.

Quatro vantagens da catálise homogênea em relação à heterogênea podem ser citadas^(8,9,10):

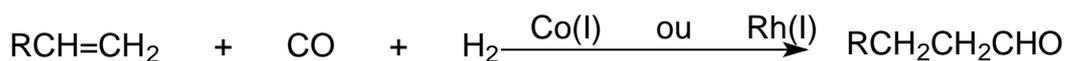
- 1 - Alta atividade, permite o uso de baixas concentrações do complexo ou condições mais brandas;
- 2 - Alta seletividade, estereoespecificidade e reprodutibilidade;
- 3 - As propriedades dos catalisadores podem ser mudadas por simples troca de ligantes;
- 4 - Os mecanismos das reações catalisadas homogeneamente podem ser estudados por técnicas espectroscópicas e cinéticas.

Apesar de todas as vantagens apresentadas pela catálise homogênea, esta apresenta uma grande desvantagem, que é a dificuldade de separar os produtos do

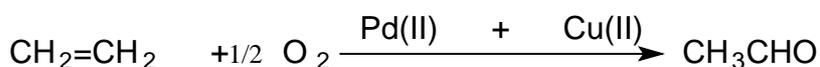
catalisador. Entretanto muitos processos comerciais estão baseados em catalisadores homogêneos. Alguns destes processos podem ser vistos no Esquema 1.1.

ESQUEMA 1.1 - Alguns processos catalíticos homogêneos⁽¹¹⁾

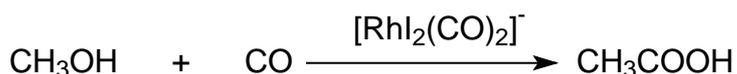
Hidroformilação de alcenos (Processo Oxo)



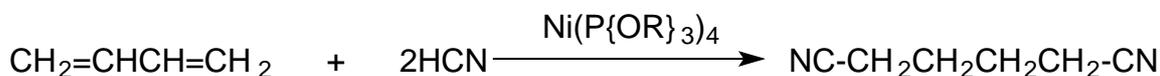
Oxidação de alcenos (Processo Wacker)



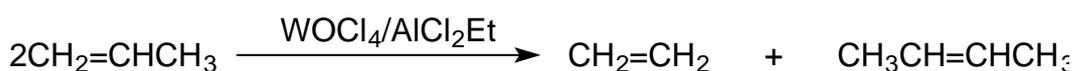
Carbonilação de metanol a ácido acético (Processo Monsanto)



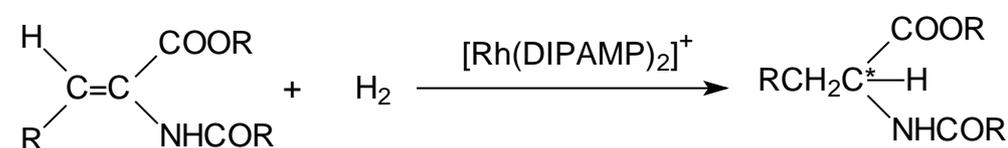
Hidrocianação do butadieno a adiponitrila



Metátese de alcenos

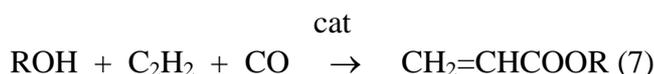


Hidrogenação assimétrica de alcenos proquirais



O primeiro evento de relevância direta, na aplicação de complexos metálicos contendo fosfinas em catálise, ocorreu imediatamente após a publicação de Reppe, seguido da patente da BASF⁽¹²⁾. Ficou comprovado que a presença de fosfinas

intensificava a atividade catalítica dos complexos de níquel: o complexo $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ apresentou-se mais efetivo ao catalisar a polimerização de substâncias olefínicas e acetilênicas do que outros complexos deste mesmo elemento, enquanto que outros como o $[\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2]$ catalisavam a formação de ésteres do ácido acrílico a partir de alcoois, acetileno e monóxido de carbono:



O mecanismo destas reações era obscuro, mas a demonstração de que complexos de fosfinas tinham propriedades catalíticas, na ocasião chamou a atenção de indústrias petroquímicas do mundo inteiro.

A importância de ligantes fosfínicos em processos catalíticos pode ser avaliada considerando-se que num curto espaço de tempo (10 anos) mais de 130 fosfinas foram sintetizadas⁽¹³⁾ e incorporadas em complexos de ródio, na época o elemento mais importante usado em catálise homogênea.

O interesse por complexos fosfínicos de rutênio tomou impulso a partir das décadas de 60 e 70⁽¹⁴⁾.

Atualmente sabe-se que complexos de rutênio são usados em processos de hidrogenação⁽¹⁵⁻²⁰⁾, hidrosililação^(21,22), oxidação^(23,24), formação de ligação carbono-carbono⁽²⁵⁾, entre outros. O complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ⁽²⁶⁾, é um dos mais conhecidos e importantes complexos dessa classe. Em hidrogenação homogênea sua atividade é muito seletiva e provavelmente é o catalisador mais importante em transferência de hidrogênio já descoberto^(27,28).

Estudos mecanísticos de hidrogenação homogênea usando catalisadores de rutênio contendo bifosfina mostraram que o máximo de atividade é obtido por complexos que contenham a unidade $\text{Ru}(\text{P-P})$ (onde P-P é uma bifosfina), ou seja, uma bifosfina por átomo de Ru^(29,30). Complexos binucleares fosfínicos de Ru(II)/Ru(III) mostraram ser mais eficientes que espécies mononucleares na hidrogenação de iminas⁽⁷⁾.

1.3 - Ativação de Hidrogênio Molecular e Hidrogenação Homogênea

Três processos básicos ocorrem no mecanismo de hidrogenação catalítica de substratos insaturados. Eles incluem: (a) ativação de hidrogênio; (b) ativação do

substrato e (c) transferência de hidrogênio. Para que ocorra redução efetiva de um substrato estas três condições devem ser alcançadas⁽³¹⁾.

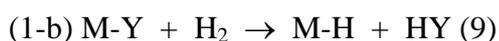
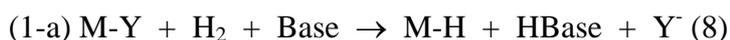
Embora muitos complexos metálicos tenham se mostrado bons ativadores de hidrogênio molecular, relativamente poucos têm se mostrado capazes de reduzir olefinas cataliticamente. Isto é devido a coordenação ao complexo metálico pelo substrato não ativado ou devido a transferência de hidrogênio ser cinética ou termodinamicamente difícil.

O número de coordenação do complexo metálico e a configuração eletrônica são importantes fatores na ativação de hidrogênio molecular. Todos os complexos metálicos que são reconhecidos como bons catalisadores de hidrogenação possuem configuração $d^6 - d^8$, porém alguns metais que possuem configurações d^2 ou d^3 (Ti, Hf, Zr e Nb) têm se mostrado ativos nestes processos⁽³²⁾.

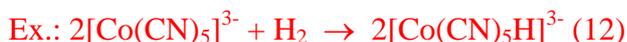
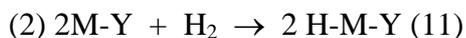
A ativação do hidrogênio molecular⁽³³⁾ é feita através da formação de ligação M-H em um intermediário reativo. A ligação M-H deve ser suficientemente estável para estar em concentrações significantes, mas não tão estável que a transferência do hidreto do metal ao substrato coordenado, seja inibido.

A ativação do hidrogênio pode ocorrer por três caminhos, dependendo do complexo metálico. Estes caminhos podem ser:

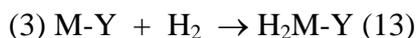
(1) Quebra heterolítica:



(2) quebra homolítica:



(3) formação de dihidreto:



Pelo mecanismo (1) a formação do hidreto metálico não envolve variação do estado de oxidação do metal e nem expansão da esfera de coordenação do centro

metálico. Este mecanismo é governado por: (a) a labilidade do complexo, permitindo a substituição de um ligante Y^- por H^- ; (b) a estabilidade do hidreto complexo e (c) a disponibilidade de uma base que pode ser o próprio ligante Y^- ou que pode ser adicionada ao meio reacional e usada como solvente.

Pelo mecanismo (2) a formação do hidreto metálico geralmente envolve aumento do estado de oxidação do metal e expansão da esfera de coordenação do centro metálico. Neste caso a formação do hidreto metálico depende da susceptibilidade do metal em sofrer oxidação e habilidade para expandir sua esfera de coordenação.

Pelo mecanismo (3) a formação do hidreto metálico envolve a oxidação do metal e expansão da esfera de coordenação. Por este mecanismo tanto o estado de oxidação quanto a esfera de coordenação são aumentados em duas unidades.

1.4 - Hidrogenação Catalítica de Iminas

Estudos feito por James⁽⁷⁾, na conversão de iminas em aminas usando uma série de complexos de valência mista com fórmula geral $[Ru_2Cl_5(P-P)_2]$ (onde P-P = chiraphos, diop, binap e dppb), mostrou que estes apresentaram melhores resultados que complexos mono e binucleares de rutênio(II). Os autores sugeriram que isto talvez seja devido à maior estabilidade dos complexos de valência mista frente à oxidação por oxigênio gasoso em relação aos complexos de rutênio (II) ou ainda devido à diferença na reatividade com hidrogênio gasoso.

Estes estudos mostraram também que o tipo de fosfina tem influência na porcentagem de conversão de iminas. Esses resultados para a imina $CH_2N=CMePh$ podem ser vistos a seguir na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Resultados de catálise homogênea, hidrogenação da imina $PhCH_2N=C(Me)Ph$ ⁽⁷⁾

Complexos	% de conversão
$[Ru_2Cl_5(chiraphos)_2]$	97

[Ru ₂ Cl ₅ (diop) ₂]	61
[Ru ₂ Cl ₅ (binap) ₂]	32
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb) ₂]	78
[Ru ₂ Cl ₄ (diop) ₂]	59
[Ru ₂ Cl ₄ (binap) ₂]	26
[Ru ₂ Cl ₄ (diop) ₂ (PhCN)]	57
[Ru ₂ Cl ₄ (binap) ₂ (PhCN)]	28
[RuCl ₂ (diop)(PhCN) ₂]	24
[RuCl ₂ (binap)(PhCN) ₂]	17

1.5 - Hidrogenação Assimétrica de Substratos Próquirais

Compostos opticamente ativos são de grande importância na indústria agroquímica e farmacêutica. A hidrogenação assimétrica emergiu como sendo uma rota eficiente para obtenção de tais moléculas, sendo que a maioria dos estudos realizados envolve a hidrogenação de olefinas e cetonas próquirais.

O uso de catalisadores de metais de transição solúveis, oferecem sistemas mais controlados. A pesquisa nesta área teve início em 1968 com a preparação de fosfinas quirais do tipo P*PhR₁R₂, que contém o átomo de fósforo como centro quiral⁽³⁴⁾.

Atualmente o interesse em hidrogenação homogênea envolve principalmente o uso de catalisadores quirais para sínteses assimétricas.

A hidrogenação enantiosseletiva de moléculas próquirais contendo os grupos C=C, C=O e C=N constitui uma ferramenta poderosa e viável, tanto técnica como economicamente.

Recentemente alguns catalisadores homogêneos se mostraram capazes de promover a redução de iminas às correspondentes aminas. A grande maioria dos estudos nessa área envolve catalisadores de ródio e irídio e pouca atenção tem sido dada aos complexos de rutênio.

A seguir, na Figura 1.1 podem ser vistos alguns ligantes bifosfínicos assimétricos utilizados para a síntese de complexos com potenciais propriedades catalíticas.

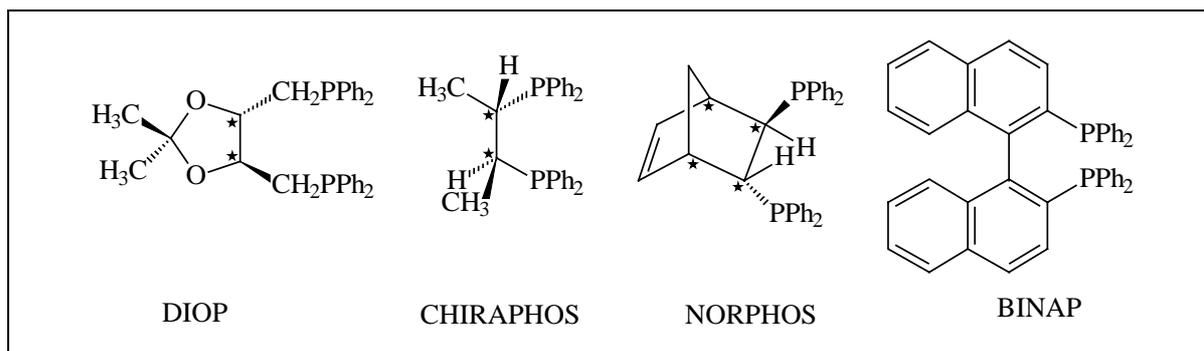
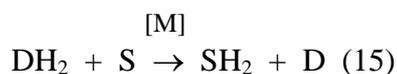


Figura 1.1 – Algumas bifosfinas quirais

1.6 – Reações de Transferência de Hidrogênio⁽³⁵⁾

As reações de transferência de hidrogênio podem ser consideradas como uma rota alternativa e complementar às reações clássicas usando hidrogênio molecular. As moléculas doadoras de hidrogênio são geralmente o solvente da reação, sendo o isopropanol a molécula mais utilizada, por ser de baixo custo, estável e não tóxico

A equação (15) exemplifica a redução usando transferência de hidrogênio



As reações de transferência de hidrogênio podem ser consideradas como uma rota alternativa e, em alguns casos, complementares às reações clássicas de redução usando hidrogênio molecular.

A Figura 1.2 apresenta a redução de um alceno por transferência de hidrogênio usando como doador de hidrogênio o isopropanol e como catalisador um hidreto complexo de ródio

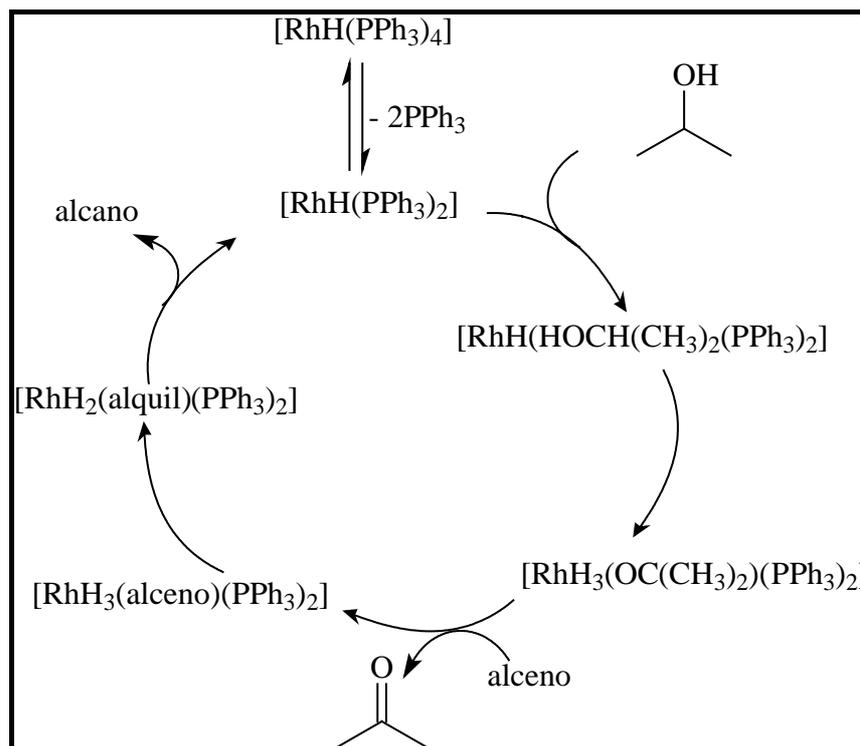


Figura 1.2 – Redução catalítica de um alceno por transferência de hidrogênio⁽³⁵⁾

1.7 - Objetivos Específicos da Tese

O complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (dppb = 1,4-bis{difenilfosfino}butano) foi recentemente obtido em nossos laboratórios e tem se mostrado um excelente reagente de partida para a síntese inorgânica. Assim estudos realizados mostraram que a reação deste aqua complexo com compostos do tipo [RuCl₂(PPh₃)₃], [RuCl₂(P{ptol}₃)₃], [RuCl₂(S-binap)(PPh₃)] e [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (PPh₃ = trifenilfosfina, P{ptol}₃ = tri-p-toluilfosfina e S-binap = (S)-(-)-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil), leva à formação dos binucleares de valência mista [Ru₂Cl₅(PPh₃)₂(dppb)], [Ru₂Cl₅(P{ptol}₃)₂(dppb)], [Ru₂Cl₅(S-binap)₂(dppb)] e [Ru₂Cl₅(dppb)₂], respectivamente. Este último complexo foi obtido por nosso grupo de pesquisa⁽³⁶⁾ por rota mais simples que a anteriormente descrita na literatura⁽³⁷⁾.

O objetivo específico desta tese foi estudar a viabilidade de síntese de outros complexos do tipo [RuCl₃(P-P)H₂O] (P-P = bifosfina) a partir de complexos de fórmula geral [RuCl₂(P-P)(PPh₃)] e [Ru₂Cl₄(P-P)₃] e utilizar os mesmos como reagentes de

partida na obtenção de espécies de valência mista semelhantes aos que foram mencionados anteriormente.

Esta tese também teve por objetivo sintetizar complexos com fórmula geral $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{P-P})(\text{PR}_3)_2]$ a partir de compostos $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{PPh}_3)]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{dmf})(\text{PR}_3)_2]$. Além das sínteses dos complexos, estudos sobre as suas atividades catalíticas serão realizados em reações de hidrogenação de substratos insaturados, tais como, olefinas, iminas e nitrilas.

Além dos objetivos acima citados, que foram os iniciais para este trabalho, outros itens foram incluídos como o uso de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{NBu}_4][\text{AuCl}_4]$ como agentes oxidantes para a formação do complexo de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$; a síntese de complexos binucleares contendo N-heterocíclicos. A redução da acetofenona por transferência de hidrogênio também foi iniciada neste trabalho e os resultados alcançados são promissores e necessitam ser estendidos a outros substratos e catalisadores. Em relação aos catalisadores, sempre foi de nosso interesse o uso de complexos anteriormente sintetizados pelo grupo.

1.8 - Referências Bibliográficas

- 1 PALANIAPPAN, V. ; YADAV, S.K.S.; ARGAWALA, V.C. Mixed-valence electron delocalized thiocyanate bridged ruthenium dinuclear complex. **Polyhedron**, v. 4, n. 8, p.1457-1460, 1985.
- 2 BENSK, K.G.; KOENER, O.; LONGMAN, W. On a possible mechanism of action of ascorbic acid formation of ionic bonds with biological molecules. **Biochem. Res. Commun.**, v.101, n. 11, 312, 1981.
- 3 BROWN, D.B. **Mixed valence compounds, theory and application in chemistry, physics, geology and biology**. Dordrecht: D. Reidel Pub Co., 1980.
- 4 ROBIN, M.B.; DAY, P. Mixed valence chemistry: a survey and classification. **Adv. Inorg. Chem. Radiochem.**, v.10, p.247, 1967.
- 5 HUSH, N.S. Intervalence-transfer absorption. Part 2. Theoretical considerations and spectroscopic data. **Prog. Inorg. Chem.**, v.8, p.391, 1967.
- 6 TOMA, H.E. **Cianoferratos, correlações de estrutura, reatividade e intervalência**. 1979. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 7 JAMES, B.R.; FOGG, D.E. A comparison of catalytic activity for imine hydrogenation using Ru ditertiary phosphine complexes, including chiral systems. **Inorg. Chim. Acta.**, v.222, n.1-2, p.85-90, 1994.
- 8 DOLCETTI, G.; HOFFMAN, N.W. Homogeneous hydrogenation of organic compounds catalyzed by transition metal and salts. **Inorg. Chim. Acta**, v.9, n.3, p.269-303, 1974.
- 9 BAYER, E.; SCHURIG, V. New class of catalysts. **Chem. Tech.**, v.6, n.3, p.212-214, 1976.
- 10 SKINNER, K.J. **Chem. & Eng. News**, fev. 7, p.18, 1977.
- 11 HALPERN, J. Mechanistic aspects of homogeneous catalytic-hydrogenation and related processes. **Inorg. Chim. Acta**, v.50, n.1, p.11-19, 1981.
- 12 CHATT, J. **Homogeneous catalysis with metal phosphines complexes**. New York: Plenum Press, 1985.
- 13 MARKO, L.; BAKOS, J. **Aspects of homogeneous catalysis**, New York: 1981, v.4, p.145.

- 14 JAMES, B.R. Homogeneous catalysis by ruthenium complexes. **Inorg. Chim. Acta**, v.4, p.73, 1970.
- 15 BOROWSKI, A.F.; SABO-ETIENNE, S.; CHAUDRET, B. Homogeneous hydrogenation of arenes catalyzed by the bis(dihydrogen) complex $[\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$. **J. Mol. Catal. A-Chem.**, v.174, n.1-2, p.69-79, 2001.
- 16 YI, C.S.; HE, Z.J.; GUZEI, I.A. Transfer hydrogenation of carbonyl compounds catalyzed by a ruthenium-acetamido complex: Evidence for a stepwise hydrogen transfer mechanism. **Organometallics**, v.20, n.17, p.3641-3643, 2001.
- 17 JOO, F.; AURENCZY, G.; KARADY, P.; et al. Homogeneous hydrogenation of aqueous hydrogen carbonate to formate under mild conditions with water soluble rhodium(I)- and ruthenium(II)-phosphine catalysts. **Appl. Organomet. Chem.**, v.14, n.12, p.857-859, 2000.
- 18 SALVINI, A.; FREDIANI, P.; GALLERINI, S. Homogeneous hydrogenation of ketones in the presence of $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$. **Appl. Organomet. Chem.**, v.14, n.10, p.570-580, 2000.
- 19 YI, C.S.; LEE, D.W.; HE, Z.J.; et al. Acid-promoted homogeneous hydrogenation of alkenes catalyzed by the ruthenium-hydride complex $(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{RuH}$: Evidence for the formation of 14-electron species from the selective entrapment of the phosphine ligand. **Organometallics**, v.19 n.15, p.2909-2915, 2000.
- 20 SANCHEZ-DELGADO, R.A.; ROSALES, M. Kinetic studies as a tool for the elucidation of the mechanisms of metal complex-catalyzed homogeneous hydrogenation reactions. **Coord. Chem. Rev.**, v.196, n.1, p.249-280, 2000.
- 21 TAKEI, I.; NISHIBAYASHI, Y.; ISHII, Y.; et al. Ruthenium-catalysed asymmetric hydrosilylation of ketoximes using chiral oxazolonylferrocenylphosphines. **Chem. Commun.**, v.22, n.1, p.2360-2361, 2001.
- 22 CHELUCCI, G.; SABA, A.; VIGNOLA, D.; et al. New chiral 2,2', 6', 2''-terpyridines as ligands for asymmetric catalysis: cyclopropanation and hydrosilylation reactions. **Tetrahedron**, v.57, n.6, p.1099-1104, 2001.
- 23 KANMANI, A.S.; VANCHEESAN, S. Selective oxidation of alkenes catalysed by ruthenium(II) complexes containing coordinated perchlorate. **J. Mol. Catal. A-Chem.**, v.150, n.1-2, p.95-104, 1999.
- 24 DRAGO, R.S.; BEER, R.H. A classification scheme for homogeneous metal catalyzed oxidation. **Inorg. Chim. Acta**, v.200, n.1, p.359-367, 1992.

- 25 Kondo, T. Novel catalytic performance of ruthenium complexes for organic synthesis. **J. Syn. Org. Chem. Jpn.**, v.59, n.3, p.170-184, 2001.
- 26 STEPHENSON, T.A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and ruthenium (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.28, n.4, p.945-982, 1966.
- 27 PIGNOLET, L.H. **Homogeneous catalysis with metal phosphine complexes**. New York: Plenum Press, 1983. 489 p.
- 28 JARDINE, F.H. Chlorotris(triphenylphosphine)rhodium (I). Its chemical and catalytic reactions. **Prog. Inorg. Chem.**, v.28, n.1, p.63-67, 1981.
- 29 JAMES, B.R.; MCMILLAN, R.S.; MORRIS, R.H.; WANG, D.K.W. **Adv. Chem. Ser.**, v.167, n.1, p.127-140, 1978.
- 30 JAMES, B.R.; WANG, D.K.W. The mechanism of hydrogenation of activated olefins including prochiral one, using *trans*-chlorohydridobis(diop)ruthenium (II). **Can. J. Chem.**, v.58, n.3, p.245-250, 1980.
- 31 OSBORN, J.A.; JARDINE, F.H.; YOUNG, J.F.; WILKINSON, G. Preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. **J. Chem. Soc.(A)**, n.12, p.1711-1720, 1966.
- 32 MANRIQUEZ, J.M.; MCALISTER, D.R.; SANNER, R.D.; BERCAW, J.E. Stoichiometric hydrogen reduction of carbon-monoxide to methanol promoted by derivatives of bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium. **J. Am. Chem. Soc.**, v.98, n.21, p.6733-6735, 1976.
- 33 WANG, D.K.W. 1978. (PhD Thesis) – Department of Chemistry, The University of British Columbia, Canada.
- 34 THORBURN, I.S. 1985. (PhD Thesis) – Department of Chemistry, The University of British Columbia, Canada.
- 35 ORO, L.A. Hidrogenación homogénea. In: ORO, L.A.; SOLA, E. (Ed.). **Fundamentos e aplicaciones de la catálisis homogénea**. Zaragoza: CYTED, 2000. cap.4, p.47-49.

- 36 DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WOHRNATH, K.; DE ARAUJO, M.P.; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R.; CYR, P.W.; MACFARLANE, K.S.; JAMES, B.R. Synthesis and characterization of $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})\text{H}_2\text{O}]$ complexes; P-P = achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands. **Inorg. Chem.**, v.38, n.23, p.5341-5345, 1999.
- 37 JAMES, B.R.; THORBURN, I.S.; JOSHI, A.M.; RETTIG, S.J. Synthesis, characterization and reactivity of some mono- and dinuclear chlororuthenium complexes containing chelating ditertiary phosphines (P-P) with P-P:Ru = 1:1. **Inorg. Chim. Acta**, v.200, n.1, 283-296, 1992.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Obtenção da Atmosfera Inerte

2.1.1 - Argônio

O Argônio utilizado nas sínteses foi de procedência da White Martins. Este foi passado em uma coluna com peneira molecular, uma coluna de cloreto de cálcio e uma coluna de catalisador do tipo BTS - R 3-11 da Fluka Chemika (esta coluna é mantida a 60°C).

2.2 – Solventes e seus Tratamentos

Os solventes utilizados neste trabalho foram purificados de acordo com métodos descritos na literatura⁽¹⁾, preocupando-se principalmente com o conteúdo de água dos mesmos.

2.3 - Reagentes

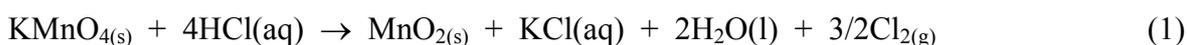
Os reagentes $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e perclorato de tetrabutylamônio (PTBA) (Fluka) foram utilizados sem tratamento prévio.

2.4 - Ligantes

Os ligantes PPh_3 , SbPh_3 , 4-picolina, 4-fenilpiridina, 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina, S-binap, dppb, dppn, dpae, imidazol (Aldrich) tri-p-toluilfosfina (Strem), S-diop (Strem), piridina (Synth), benzonitrila (Merck), acetofenona (Kodak) foram utilizados sem prévia purificação.

2.5 – Gás cloro, monóxido de carbono e monóxido de nitrogênio

O cloro gasoso foi gerado a partir da reação entre permanganato de potássio e ácido clorídrico segundo a reação (1). Com o auxílio de um funil de separação ácido clorídrico concentrado foi gotejado dentro de um kitasato contendo permanganato de potássio. O gás cloro formado foi borbulhado diretamente no meio reacional sem purificação prévia.



O monóxido de carbono foi gerado de maneira similar ao gás cloro, descrito acima, sendo que o ácido fórmico foi gotejado no kitasato contendo o ácido sulfúrico. O monóxido de carbono gerado dessa maneira foi passado por um trap contendo uma solução de hidróxido de sódio e um trap contendo ácido sulfúrico concentrado antes de ser borbulhado no meio reacional.



O óxido nítrico foi gerado usando um equipamento de Kipp usando fios de cobre metálico e uma solução 33% de ácido nítrico. O óxido nítrico foi passado por um trap contendo uma solução de hidróxido de sódio e em um tubo secante contendo cloreto de cálcio antes de ser borbulhado no meio reacional.



2.6 - Substratos para as reações de hidrogenação

2.6.1 - N-Benzilideno-benzilamina (PhC(H)=NCH₂Ph)

A imina N-benzilidenobenzilamina (PhC(H)=NCH₂Ph), foi preparada a partir da condensação do benzaldeído com benzilamina, usando metodologia adaptada da literatura⁽²⁾, descrita a seguir:

A um balão de 50 ml, de três bocas, contendo 15,0 ml (137 mmol) de benzilamina, gotejou-se 13,89 ml (137 mmol) de benzaldeído durante duas horas, com o auxílio de uma seringa. Manteve-se o sistema sob agitação constante controlando-se a temperatura da reação entre 25 e 40 °C. Durante a reação formou-se uma fase aquosa. Esta foi removida com a adição de CH₂Cl₂ (10 ml) para separar melhor a fase aquosa e com o auxílio de um funil de separação separou-se a fase orgânica. A fase orgânica foi agitada com 15 g de K₂CO₃ durante 17 horas à temperatura ambiente e mais duas horas com 12 g de BaO. Decantou-se e destilou-se sob pressão reduzida para separar a imina formada. (23,27 g- 87 %)

2.6.2 - N-Benzilideno-anilina PhC(H)=NPh

Em um balão de 50 ml contendo 15 ml (165 mmol) de anilina, gotejou-se 16,69 ml (165 mmol) de benzaldeído durante duas horas, com o auxílio de uma seringa. Manteve-se o sistema sob agitação constante controlando-se a temperatura da reação entre 25 e 40 °C. Durante a reação formou-se uma fase aquosa, que foi removida com o auxílio de uma seringa. O restante da água formada foi retirado com a adição de benzeno e destilação azeotrópica do solvente em um rota-evaporador. O óleo formado foi dissolvido em MeOH e a solução resultante foi resfriada em N_{2(l)} para induzir a precipitação do produto. O sólido branco obtido foi purificado por recristalização em MeOH. (23,82 g – 80 %)

2.7 - Instrumentação e Conduta experimental

2.7.1 - Microanálise

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio dos compostos sintetizados foram realizadas em um analisador CHN modelo EA 1108 da Fisons, do Departamento de Química da UFSCar.

2.7.2 - Espectroscopia de Absorção na Região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Bomem Michelson FT, modelo MB 102.

Os compostos foram diluídos em pastilha de CsI (Merck P.A).

2.7.3 - Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível

As medidas de absorção na região do ultravioleta-visível foram efetuadas no espectrofotômetro Hewlett Packard Diode Array modelo 8452A, em cubetas de quartzo, caminho óptico 1 cm. Os espectros foram obtidos em solução de CH₂Cl₂ na faixa de 190-820 nm.

2.7.4 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho Próximo

As medidas de absorção na região do infravermelho próximo foram efetuadas no espectrofotômetro Cary 500 da Varian, em cubetas de quartzo, caminho óptico 1 cm. Os espectros foram obtidos em solução de CCl₄ na faixa de 820-3300 nm.

2.7.5 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN ¹H e ³¹P{¹H}

Os espectros de RMN foram obtidos utilizando o espectrômetro de Bruker DRX 400 MHz ou ARX 200MHz, ambos do Departamento de Química da UFSCar. Os espectros de ¹H foram obtidos em solução de CDCl₃ e os deslocamentos químicos são relativos ao tetrametilsilano (TMS). Os espectros de ³¹P{¹H} foram obtido em solução de CH₂Cl₂ com um tubo capilar contendo D₂O. Os deslocamentos químicos são relativos ao H₃PO₄ 85%

2.7.6 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica - RPE

Os espectros de EPR foram obtidos em um espectrômetro ESP 3000 E; fonte de microondas de banda X ER 041 XK; controlador de temperatura EUTHERM B-VT 200, acoplado a uma cavidade padrão de ressonância. As amostras foram analisadas em solução de CH_2Cl_2 à temperatura do $\text{N}_2(l)$.

2.7.7 - Voltametria Cíclica

As medidas eletroquímicas foram realizadas no Potenciostato BAS 100B.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em diclorometano à temperatura ambiente, usando-se soluções de concentração 10^{-3} mol/L do complexo. O eletrólito suporte usado foi o perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) 0,1 mol/L.

Utilizou-se célula eletroquímica que permite o uso de 3 ml de solução de trabalho. Para as medidas ciclovoltamétricas foram usados eletrodos de trabalho e auxiliar de platina e como eletrodo de referência, Ag/AgCl.

Antes da obtenção dos voltamogramas, as soluções foram desaeradas com argônio. Nestas condições, o valor do potencial de meia-onda para o ferroceno é 0,43 V.

Para processos reversíveis os valores de potenciais são referidos como potenciais de meia-onda ($E_{1/2}$) que é calculado pela média simples dos processos consecutivos de oxidação e redução ($E_{1/2} = [E_{pa} + E_{pc}]/2$)

Para os complexos de valência mista a separação entre os processos ($\Delta E_{1/2}$), que envolve a passagem $\text{Ru}_2(\text{II,III}) \rightarrow \text{Ru}_2(\text{II,II})$ e $\text{Ru}_2(\text{II,III}) \rightarrow \text{Ru}_2(\text{III,III})$, é a diferença entre os valores de $E_{1/2}$.

2.8 – Reações de Hidrogenação

2.8.1 – Reações de Hidrogenação usando hidrogênio molecular

2.8.1.1 – Hidrogenação Catalítica da Imina N-benzilideno-benzilamina (PhCH₂N=C(H)Ph), N-benzilideno-anilina (PhN=C(H)Ph),

As reações à alta pressão de H₂, 1000 psi (68 atm), para a hidrogenação das iminas foram realizadas em uma autoclave equipado com um “liner” de vidro.

A autoclave vazia foi conectada a uma linha de hidrogênio, o catalisador foi adicionado no sistema contendo MeOH (10 ml) previamente deaerado seguido da adição da imina. O sistema foi evacuado e preenchido com hidrogênio. Este procedimento foi repetido três vezes. Finalmente o sistema foi pressurizado a 1000 psi (temperatura ambiente) e mantido nessas condições por 24 horas.

2.9 – Análise dos Produtos de Hidrogenação

2.9.1 – Cálculo do Rendimento

As conversões das iminas para aminas, PhCH₂N=C(H)Ph e PhN=C(H)Ph foram determinadas evaporando o MeOH em um rota-evaporador, dissolução e diluição em CDCl₃ e análise por ¹H RMN. No caso da dibenzilamina ((PhCH₂)₂NH), as integrais dos metilenos tanto da imina como da amina, foram usados para quantificar o produto da hidrogenação da N-benzilidenobenzilamina. Para a N-fenilbenzilamina (PhN-CH₂Ph), as integrais do metileno da amina e metino da imina foram usados para quantificar os produtos da hidrogenação da N-benzilidenoanilina.

2.9.2 – Caracterização das Iminas por ¹H RMN

Dados de ¹H RMN para as iminas usadas como substrato nas reações catalíticas.

2.9.2.1 – PhCH₂N=C(H)Ph, N-benzilidenobenzilamina

¹H RMN (CDCl₃): δ 4,83 (2H, s, CH₂); 7,22-7,45 (8H, m, Ph); 7,74-7,82 (2H, m, PhC); 8,39 (1H, s, CH) Os dados de RMN mostraram apenas a presença de um isômero com configuração anti.⁽³⁾

2.9.2.2 – Ph-N=C(H)Ph, N-benzilidenoanilina

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,2-7,5 (8H, m, Ph); 7,8-8,0 (2H, m, Ph); 8,46 (1H, s, CH) Os dados de RMN mostraram apenas a presença de um isômero com configuração anti.⁽³⁾

2.9.3 – Caracterização das Aminas por ¹H RMN

Dados de ¹H RMN para as aminas obtidas a partir da hidrogenação catalítica são dados abaixo.

2.9.3.1 – (PhCH₂)₂NH, Dibenzilamina

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,2-7,4 (10H, m, Ph); 3,82 (4H, s, CH₂); 1,8 (1H, br s, NH).

2.9.3.2 – PhN-CH₂Ph, N-fenilbenzilamina

¹H RMN (CDCl₃): δ 7,2-7,4 (5H, m, Ph); 6,6-6,8 (5H, m, NPh) 4,3 (2H, s, CH₂); 1,8 (1H, br s, NH).

2.9.4 – Reações de Transferência de Hidrogênio

2.9.4.1 – Redução da Acetofenona (PhCOCH₃).

Em um tubo Schlenk foi adicionado uma suspensão do catalisador (0,010 mmol) em 1 ml de isopropanol, sob atmosfera de argônio e solução KOH (0,2 M, 1 ml) seguido da adição de acetofenona (10 mmol) em 2 ml de isopropanol. A suspensão resultante foi aquecida à 80 °C. Os rendimentos foram determinado por CG usando n-hexadecano como padrão interno.

2.10 - Síntese dos precursores

Os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{(4)}$, $[\text{RuCl}_2(\text{SbPh}_3)_3]^{(4)}$, $[\text{RuCl}_2(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)_3]^{(4)}$, $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]^{(5)}$, $[\text{RuCl}_2(\text{S-diop})(\text{PPh}_3)]^{(5)}$, $[\text{RuCl}_2(\text{S-binap})(\text{PPh}_3)]^{(5)}$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]^{(6)}$, $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{dmf}]^{(7)}$ e $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{P}\{\text{p-tol}\}_3)_2\text{dmf}]^{(7)}$ foram sintetizados usando procedimentos da literatura e as caracterizações confirmam as formulações propostas.

2.10.1 – Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]^{(4)}$

Em um balão de duas bocas contendo metanol (100 ml) previamente deaerado foi dissolvido $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (0,50 g – 1,91 mmol). A solução resultante foi refluxada por 15 min. sob atmosfera de argônio. Após a solução ser resfriada foi adicionada PPh_3 (3,00 g – 11,46 mmol) e a mistura reacional foi refluxada por 3 horas, após este tempo um sólido marrom cristalino foi obtido, separado por filtração e lavado com metanol.

Rendimento: (1,68 g – 92 %)

2.10.2 – Síntese dos complexos $[\text{RuCl}_2(\text{SbPh}_3)_3]^{(4)}$, $[\text{RuCl}_2(\text{P}\{\text{ptol}\}_3)_3]^{(4)}$

O procedimento para síntese destes complexos é o mesmo usado para a obtenção do $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

2.10.3 – Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]^{(5)}$

Em um tubo Schlenk contendo CH_2Cl_2 (30 ml) previamente deaerado foi dissolvido o complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (2,00 g – 2,09 mmol). Em seguida foi adicionado o ligante dppb (0,89 g – 2,09 mmol) resultando em uma solução verde que foi mantida sob agitação magnética por 30 min. em atmosfera de argônio. O volume da reação foi reduzido a 5 ml e com a adição de etanol um sólido verde se forma. O sólido foi separado por filtração e lavado com etanol e éter etílico.

Rendimento: (1,80 g – 97 %)

2.10.4 – Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-diop})(\text{PPh}_3)]^{(3)}$

Em um tubo Schlenk contendo CH_2Cl_2 (30 ml) previamente deaerado foi dissolvido o complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (0,50 g – 0,52 mmol). Em seguida foi adicionado o ligante diop (0,26 g – 0,52 mmol) resultando em uma solução verde que foi mantida sob agitação magnética por 30 min. em atmosfera de argônio. O volume da reação foi reduzido a 5 ml e com a adição de etanol um sólido verde se forma. O sólido foi separado por filtração e lavado com etanol e éter etílico.

Rendimento: (0,46 g – 95 %)

2.10.5 – Síntese do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{S-binap})(\text{PPh}_3)]^{(5)}$

Em um tubo Schlenk contendo CH_2Cl_2 (30 ml) previamente deaerado foi dissolvido o complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (0,65 g – 0,68 mmol). Em seguida foi adicionado o ligante binap (0,42 g – 0,68 mmol) resultando em uma solução verde que foi mantida sob agitação magnética por 30 min. em atmosfera de argônio. O volume da reação foi reduzido a 5 ml e com a adição de etanol um sólido marrom se forma. O sólido foi separado por filtração e lavado com etanol e éter etílico.

Rendimento: (0,70 g – 98 %)

2.10.6 – Síntese do complexo [(dppb)Cl₂Ru-μ-(dppb)-RuCl₂(dppb)]⁽⁶⁾

Em um balão de duas bocas contendo hexano (150 ml) previamente deaerado foi adicionado o complexo RuCl₂(PPh₃)₃ (0,50 g – 0,52 mmol) seguido da adição do ligante dppb (0,53 g – 1,24 mmol). A suspensão resultante foi refluxada por 6 horas e um sólido verde é formado e separado por filtração, lavado com hexano e seco à vácuo.

Rendimento: (0,36 g – 85 %)

2.10.7 – Síntese do complexo [RuCl₂(PPh₃)₂(CO)(dmf)]⁽⁷⁾

Em um tubo Schlenk contendo N,N'-dimetilformamida (dmf) (5 ml) previamente deaerado foi adicionado o RuCl₂(PPh₃)₃ (0,20 g – 0,21 mmol) formando uma suspensão marrom que foi agitada sob fluxo de monóxido de carbono até a obtenção de um sólido amarelo. A adição de éter etílico aumenta a quantidade de sólido obtido, que foi separado por filtração e lavado com éter etílico.

Rendimento: (0,16 g – 94 %)

2.10.8 – Síntese do complexo [RuCl₂(P{p-tol}₃)₂(CO)(dmf)]⁽⁷⁾

Em um tubo Schlenk contendo N,N'-dimetilformamida (dmf) (5 ml) previamente deaerado foi adicionado o RuCl₂(P{p-tol₃)₃ (0,10 g – 0,10 mmol) formando uma suspensão marrom que foi agitada sob fluxo de monóxido de carbono até a obtenção de um sólido amarelo. A adição de éter etílico aumenta a quantidade de sólido obtido, este sólido foi separado por filtração e lavado com éter etílico.

Rendimento: (0,09 g – 95 %)

2.10.9 - Síntese do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]⁽⁸⁾

Em uma suspensão contendo do complexo binuclear [Ru₂Cl₄(dppb)₃] (1,00g – 0,62 mmol) em MeOH (10 ml) foi passado fluxo de gás cloro (Cl₂). Manteve-se o fluxo

de Cl₂ por 20 min. Após esse tempo um sólido vermelho é obtido e separado por filtração, lavado com MeOH e éter etílico e seco a vácuo.

Rendimento: (0,59 g – 73 %)

2.10.10 - Síntese do complexo *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O]⁽⁸⁾

Em uma solução contendo do complexo [RuCl₂(diop)(PPh₃)] (0,27 g – 0,29 mmol) em CH₂Cl₂ (10 ml) foi passado fluxo de gás cloro (Cl₂). Imediatamente forma-se uma solução vermelha. Manteve-se o fluxo de Cl₂ por 10 min. A solução vermelha resultante foi evaporada até a secura. O óleo resultante foi redissolvido em CH₂Cl₂ e com adição de hexano formou-se um sólido vermelho que foi separado por filtração e seco à vácuo.

(calculado) C – 51,43%; H – 4,73 (experimental) C – 52,27; H – 4,81

Rendimento: (0,05 g - 25 %)

2.10.11 - Síntese do complexo [RuCl₂(η⁶-C₆H₆)₂]⁽⁹⁾

Em tubo Schlenk contendo RuCl₃.3H₂O (0,19 g – 0,73 mmol) em etanol, foi adicionado 1,3-ciclohexadieno (0,29 g – 3,66 mmol) e a solução resultante foi refluxada por 24 horas. Nesse tempo um sólido marrom é obtido separado por filtração e lavado com etanol e acetona.

Rendimento (0,14 g – 78 %)

2.10.12 - Síntese do complexo [RuCl(η⁶-C₆H₆)(dpae)]Cl⁽¹⁰⁾

Em um tubo Schlenk contendo uma suspensão do complexo [RuCl₂(η⁶-C₆H₆)₂] (0,02 g - 0,04 mmol) em MeOH (10 ml) previamente deaerado, foi adicionado o ligante dpae (0,03 g – 0,07 mmol). A suspensão resultante foi mantida sob agitação magnética por 1 hora e um sólido amarelo é formado imediatamente. Este foi filtrado, lavado com H₂O e MeOH e seco à vácuo.

Rendimento (0,25 g – 95 %)

2.10.13 - Síntese do complexo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]\text{PF}_6^{(10)}$

Em um tubo Schlenk contendo uma suspensão do complexo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ (0,03 g- 0,05 mmol) em MeOH (10 ml) previamente deaerado, foi adicionado o ligante 2,2'-bipy (0,05 g – 0,31 mmol). A suspensão resultante foi mantida sob agitação magnética por 1 hora e com a adição de NH_4PF_6 (0,05 g – 0,31 mmol) um sólido amarelo é formado imediatamente. Este foi filtrado, lavado com H_2O e MeOH e seco à vácuo. Uma porção deste sólido amarelo foi redissolvido em acetona e deixado em repouso até que todo solvente evaporasse (2 dias), cristais amarelos foram obtidos e analisados por difração de raios-x. A estrutura do complexo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(2,2'\text{-bipy})]\text{PF}_6$ foi determinada.

Rendimento (0,04 g – 80 %)

2.10.14 - Síntese do complexo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phen})]\text{PF}_6^{(10)}$

Em um tubo Schlenk contendo uma suspensão do complexo $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]_2$ (0,08 g- 0,16 mmol) em MeOH (10 ml) previamente deaerado, foi adicionado o ligante 1,10-fenantrolina (0,19 g – 0,97 mmol). A suspensão resultante foi mantida sob agitação magnética por 1 hora. Com a adição de NH_4PF_6 (0,16 g – 0,97 mmol) um sólido amarelo é formado imediatamente. Este foi filtrado, lavado com H_2O e MeOH e seco à vácuo. O sólido obtido foi dissolvido em acetona e éter etílico foi adicionado até formar duas fases. A solução resultante foi mantida na geladeira por 7 dias, período no qual cristais amarelos foram obtidos. Estes foram analisados por difração de raios-x e a estrutura do complexo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(1,10\text{-phen})]\text{PF}_6$ foi determinada.

Rendimento (0,13 g – 76 %)

2.11 – Síntese dos complexos de valência mista

2.11.1 - Síntese do complexo $[(\text{PPh}_3)_2\text{ClRu}^{\text{II}}-\mu(\text{Cl})_3\text{-Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{dppb})]$

Em um balão de duas bocas contendo diclorometano previamente desaerado (50 ml), dissolveu-se o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (0,04 g – 0,07 mmol) seguida da dissolução do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (0,07 g – 0,07 mmol). Manteve-se a suspensão resultante sob agitação magnética por ~3 horas. Após este tempo uma solução vermelha se formou. Reduziu-se o volume da solução a ~5 ml. Com a adição de n-hexano precipitou um sólido marrom escuro. O sólido marrom foi filtrado, lavado com n-hexano e seco à vácuo.

(calculado) C - 57,78 %; H - 4,39 % (experimental) C - 58,54 %; H - 4,66 %

Rendimento – (0,06 g - 67 %)

2.11.2 - Síntese do complexo $[(\text{P-}ptol_3)_2\text{ClRu}^{\text{II}}-\mu(\text{Cl})_3-\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{dppb})]$

Para esta síntese foi usado o procedimento para a obtenção do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})]$. Utilizou-se como reagentes os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{P-}ptol_3)_3]$ (0,02 g – 0,02 mmol) e $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (0,01 g – 0,02 mmol).

(calculado) C - 59,43 %; H - 4,99 % (experimental) C - 59,29 %; H - 4,66 %

Rendimento – (0,02 g – 70 %)

2.11.3 - Síntese do complexo $[(\text{S-Binap})\text{ClRu}^{\text{II}}-\mu(\text{Cl})_3-\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{dppb})]$

Para esta síntese foi usado o procedimento para a obtenção do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})]$. Utilizou-se como reagentes os complexos $[\text{RuCl}_2(\text{S-Binap})(\text{PPh}_3)]$ (0,05 g – 0,04 mmol) e $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (0,03 g – 0,04 mmol).

(calculado) C - 60,53 %; H - 4,23 % (experimental) C - 60,39 %; H - 4,56 %

Rendimento – (0,05 g – 76 %)

2.11.4 - Síntese do complexo [(dppb)ClRu^{II}-μ(Cl)₃-Ru^{III}Cl(dppb)]

Para esta síntese foi usado o procedimento para a obtenção do complexo [Ru₂Cl₅(PPh₃)₂(dppb)]. Utilizou-se como reagentes os complexos [RuCl₂(dppb)(PPh₃)₃] (0,05 g – 0,05 mmol) e [RuCl₃(dppb)H₂O] (0,04 g – 0,05 mmol).

(calculado) C - 54,58 %; H - 4,58 % (experimental) C - 54,51 %; H - 4,77 %

Rendimento – (0,05 g – 70 %)

2.11.5 - Síntese do complexo [(S-diop)ClRu^{II}-μ(Cl)₃-Ru^{III}Cl(dppb)]

Em um balão de duas bocas contendo diclorometano previamente desaerado (50 ml), dissolveu-se o complexo [RuCl₃(dppb)H₂O] (0,08 g – 0,13 mmol) seguida da dissolução do [RuCl₂(diop)(PPh₃)₃] (0,12 g – 0,13 mmol). Manteve-se a suspensão resultante sob agitação magnética por ~3 horas. Após este tempo uma solução vermelha se formou. Reduziu-se o volume da solução a ~5 ml. A adição de n-hexano precipitou um sólido marrom escuro. O sólido marrom foi filtrado, lavado com n-hexano e seco à vácuo.

(calculado) C – 54,33 %; H - 4,64 % (experimental) C – 54,34 %; H - 4,64 %

Rendimento – (0,15 g - 90 %)

2.11.6 - Síntese do complexo [(dppn)ClRu^{II}-μ(Cl)₃-Ru^{III}Cl(dppb)]

Em um balão de duas bocas contendo diclorometano previamente desaerado (50 ml), dissolveu-se o complexo [RuCl₃(dppb)H₂O] (0,10 g – 0,16 mmol) seguida da dissolução do complexo [RuCl₂(dppn)(PPh₃)₃] (0,14g – 0,16 mmol). Manteve-se a suspensão resultante sob agitação magnética por ~3 horas. Após este tempo uma solução vermelha se formou. Reduziu-se o volume da solução a ~5 ml. A adição de n-hexano precipitou um sólido marrom escuro. O sólido marrom foi filtrado, lavado com n-hexano e seco à vácuo.

(calculado) C - 54,93 %; H - 4,69 % (experimental) C - 55,34 %; H - 4,73 %

Rendimento – (0,16 g - 80 %)

2.11.7 - Síntese do complexo [(SbPh₃)₂ClRu^{II}-μ(Cl)₃-Ru^{III}Cl(dppb)]

Em um balão de duas bocas contendo diclorometano previamente desaerado (50 ml), dissolveu-se o complexo [RuCl₃(dppb)H₂O] (0,10 g – 0,15 mmol) seguida da dissolução do [RuCl₂(SbPh₃)₃] (0,18 g – 0,15 mmol). Manteve-se a suspensão resultante sob agitação magnética por ~3 horas. Após este tempo uma solução vermelha se formou. Reduziu-se o volume da solução a ~5 ml. A adição de n-hexano precipitou um sólido marrom escuro. Este sólido foi filtrado, lavado com n-hexano e seco à vácuo.

(calculado) C - 50,84 %; H - 3,87 % (experimental) C - 51,02 %; H - 3,98 %

Rendimento – (0,12 g - 75 %)

2.11.8 - Síntese do complexo [(S-diop)ClRu^{II}-μ(Cl)₃-Ru^{III}Cl(S-diop)]

Em um balão de duas bocas contendo diclorometano previamente desaerado (50 ml), dissolveu-se o complexo [RuCl₃(diop)H₂O] (0,02 g – 0,03 mmol) seguida da dissolução do [RuCl₂(diop)(PPh₃)] (0,03 g – 0,03 mmol). Manteve-se a solução resultante sob agitação magnética por ~3 horas. Uma solução vermelha se formou. Reduziu-se o volume da solução a ~5 ml. A adição de n-hexano precipitou um sólido marrom escuro. Este sólido foi filtrado, lavado com n-hexano e seco à vácuo.

(calculado) C - 54,10 %; H - 4,69 % (experimental) C - 54,15 %; H - 4,67 %

Rendimento – (0,0 g - 75 %)

2.12 – Síntese dos Carbonilo Complexos

2.12.1 - Síntese do [(PPh₃)₂(CO)Ru^{II}-μ(Cl)₃-Ru^{II}Cl(dppb)]

Em um balão de duas bocas acoplado a um condensador de refluxo, contendo acetona previamente deaerada (50 ml), adicionou-se o [RuCl₂(CO)(dmf)(PPh₃)₂] (0,10 g – 0,13 mmol). Em seguida adicionou-se o [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (0,11 g – 0,13 mmol).

A suspensão formada foi mantida sob refluxo por 90 minutos. Decorrido este tempo, formou-se uma solução laranja. Deixou-se baixar a temperatura, reduziu-se o volume da solução a 5 ml e com adição de etanol deaerado, um sólido laranja precipitou. Este foi filtrado, lavado com etanol e seco à vácuo.

(calculado) C - 59,01 %; H - 4,42 % (experimental) C - 59,93 %; H - 4,73 %

Rendimento – (0,13 g – 80 %)

2.12.2 - Síntese do [(P-*ptol*₃)₂(CO)Ru^{II}-μ(Cl)₃-Ru^{II}Cl(dppb)]

O mesmo procedimento foi adotado nesta síntese, usando-se os complexos [RuCl₂(CO)(dmf)(P-*ptol*₃)₂] (0,06 g – 0,07 mmol) e [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (0,06 g – 0,07 mmol).

(calculado) C - 60,60 %; H - 5,01 % (experimental) C - 60,87 %; H - 5,11 %

Rendimento – (0,08 g – 76 %)

2.12.3 - Síntese do [(PPh₃)₂(CO)Ru^{II}-μ(Cl)₃-Ru^{II}Cl(S-binap)]

O procedimento seguido para a obtenção deste complexo é o mesmo usado nas duas sínteses acima, mas neste caso não foi usado refluxo. O [RuCl₂(S-binap)(PPh₃)] (0,05 g – 0,48 mmol) e o complexo [RuCl₂(CO)(dmf)(PPh₃)₂] (0,04 g – 0,05 mmol) foram agitados em acetona (30 ml) à temperatura ambiente. Após 90 minutos formou-se uma solução laranja que teve seu volume reduzido a ~5 ml. Com a adição de etanol um sólido laranja se formou. Este sólido laranja foi filtrado, lavado com etanol e seco à vácuo.

(calculado) C - 64,04 %; H - 4,39 % (experimental) C - 64,34 %; H - 4,66 %

Rendimento – (0,05 g – 70 %)

2.12.4 - Síntese do [(dppb)(CO)Ru^{II}-μ(Cl)₃-Ru^{II}Cl(dppb)]

Em um tubo Schlenk contendo N,N'-dimetilacetanamida (5 ml), adicionou-se o complexo [Ru₂Cl₅(dppb)₂] (0,10 g – 0,08 mmol). Fez-se vácuo no tubo e adicionou-se

H₂. Manteve-se a suspensão por 24 horas sob agitação magnética. Passado este tempo adicionou-se metanol, fez-se vácuo e novamente adicionou-se H₂. Após 3 horas um sólido laranja se formou, o qual foi filtrado, lavado com metanol e seco à vácuo.

(calculado) C - 55,89 %; H - 4,61 % (experimental) C - 55,28 %; H - 4,86 %

Rendimento - (0,10 g - 96 %).

2.12.5 - Síntese do complexo [(PPh₃)₂(CO)Ru^{II}-μ(Cl)₃-Ru^{II}Cl(S-diop)]

Em um balão de duas bocas contendo 50 ml de acetona previamente desaerada adicionou-se os complexos [RuCl₂(CO)(dmf)(PPh₃)₂] (0,50 g - 0,06 mmol) e [RuCl₂(diop)(PPh₃)] (0,06 g - 0,06 mmol). Após três horas de reação o volume da solução foi reduzido a ~ 5 ml. A adição de hexano um sólido amarelo se formou. Este sólido foi filtrado lavado com hexano e seco à vácuo.

(calculado) C - 58,54 %; H - 4,48 % (experimental) C - 58,35 %; H - 4,60 %

Rendimento - (0,08 g - 76 %)

2.13 - Síntese dos complexos binucleares com ligantes N-heterocíclicos

2.13.1 - Síntese dos complexos do tipo [(dppb)(N-het.)Ru^{II}-μ(Cl)₃-Ru^{II}Cl(dppb)]

(N-het. = imidazol 4-picolina, piridina, 4 fenilpiridina e benzonitrila).

Uma solução do complexo [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] e o ligante apropriado em benzeno foi refluxada (brando) por 3 horas, após este tempo uma solução alaranjada é obtida. A solução foi evaporada até à secura e com a adição de MeOH um sólido alaranjado foi obtido, separado por filtração lavado com MeOH e seco à vácuo.

As quantidades utilizadas em cada síntese foram:

[Ru₂Cl₄(Im)(dppb)₂] - [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (0,07 g - 0,09 mmol), imidazol (0,003 g - 0,044 mmol), (calculado) C - 56,02%; H - 4,78 %; N - 2,21 % (experimental) C - 56,48 %; H - 5,07 %; N - 2,71 % Rendimento (0,08 g - 70%)

[Ru₂Cl₄(4-pic)(dppb)₂] - [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (0,28 g – 0,32 mmol), 4-picolina (0,01 g – 0,16 mmol), (calculado) C – 57,73%; H – 4,92 %; N – 1,08 % (experimental) C – 58,91 %; H – 5,33 %; N – 0,97 % Rendimento (0,37 g – 90%)

[Ru₂Cl₄(py)(dppb)₂] - [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (0,24 g – 0,27 mmol), piridina (0,01 g – 0,14 mmol), (calculado) C – 57,42 %; H – 4,82 %; N- 1,1 % (experimental) C – 58,08 %; H – 5,00 %; N- 0,94 % Rendimento (0,16 g – 95 %)

[Ru₂Cl₄(4-fpy)(dppb)₂] - [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (0,15 g – 0,18 mmol), 4-fenilpiridina (0,01 g – 0,09 mmol), (calculado) C – 55,52 %; H – 4,84 %; N- 1,04 % (experimental) C – 59,52 %; H – 5,13 %; N- 0,73 % Rendimento (0,10 g – 88 %)

[Ru₂Cl₄(BzCN)(dppb)₂] - [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] (0,12 g – 0,14 mmol), benzonitrila (0,01 g – 0,07 mmol), (calculado) C – 58,21 %; H – 4,73 %; N- 1,08 % (experimental) C – 57,96 %; H – 5,04 %; N- 0,72 % Rendimento (0,07 g – 76 %)

2.14 – Síntese dos complexos mononucleares com ligantes N-heterocíclicos bi e monodentados

Os complexos *trans*-[RuCl₂(dppb)(py)₂], *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-pic)₂], *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-fpy)₂], *trans*-[RuCl₂(dppb)(4-NH₂-py)₂], *trans*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)], *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)], *trans*-[RuCl₂(dppb)(1,10-phen)], *cis*-[RuCl₂(dppb)(1,10-phen)], *trans*-[RuCl₂(dppb)(4,4'-NO₂-2,2'-bipy)], *cis*-[RuCl₂(dppb)(2,2'-bipy)] foram sintetizados e caracterizados conforme procedimentos descritos na literatura.^(11,12)

2.15 – Síntese do complexo H[OPPh₃]₂[(PPh₃)Cl₂Ru^{III}-μ(Cl)₃-Ru^{III}Cl₂(PPh₃)]

O complexo [RuCl₃(PPh₃)₂DMA]DMA (0,10 g – 0,11 mmol) foi dissolvido em CH₂Cl₂ e a solução resultante foi deixada em repouso com um pouco de éter etílico.

Após 3 dias cristais vermelhos escuros foram separados da solução. Os cristais obtidos foram suficientes somente para a determinação da estrutura por difração de raios-x.

Rendimento – (0,01 g – 10%)

2.16 – Síntese do complexo $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}^{\text{II}}-\mu(\text{Cl})_3\text{-Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{dppb})]$

Em um tubo Schlenck, acoplado a um condensador de refluxo, contendo 1,2-dicloroetano foi adicionado o aqua complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (0,20 g – 0,03 mmol) e em seguida o $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{dpae})]\text{Cl}$ (0,02 g - 0,03 mmol). A suspensão resultante foi mantida sob refluxo por 24 horas. Após esse tempo uma solução vermelha é obtida e além dessa solução, cristais vermelhos se formaram nas paredes do tubo. Este cristais foram separados e a sua estrutura foi determinada por difração de raios-x.

Rendimento – (0,02 g – 80 %)

2.17 - Reatividade do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com moléculas pequenas

2.17.1 – Formação do $[(\text{dppb})(\text{CO})\text{Ru}-\mu\text{-Cl}_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$ a partir da reação do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com Hidrogênio molecular (H_2) em N,N'-dimetilacetanamida.

Em um tubo Schlenk contendo N,N'-dimetilacetanamida (20 ml) previamente deaerada foi adicionado o complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (0,08 g - 0,13 mmol) formando inicialmente uma suspensão. Do tubo Schlenk o ar foi evacuado e preenchido com gás hidrogênio (H_2) três vezes. A suspensão foi mantida sob pressão de H_2 (1 atm) por 24 horas. Durante este tempo formou-se uma solução alaranjada, na qual foi adicionado metanol (30 ml) e agitada por três horas sob atmosfera de H_2 . Neste período observou-se a formação de um sólido laranja. O sólido foi separado por filtração, lavado com metanol e seco à vácuo.

(calculado) C – 55,89 %; H – 4,61 % (experimental) C – 55,35 %; H – 4,67 %

Rendimento - (0,07 g – 95 %)

2.17.2 - Formação do [(dppb)ClRu- μ -Cl₂-RuCl(dppb)] a partir da reação do complexo [RuCl₃(dppb)H₂O] com Hidrogênio molecular (H₂) em diclorometano e metanol.

Em um tubo Schlenk contendo diclorometano (20 ml) e metanol (5 ml) previamente desaerada foi adicionado o complexo [RuCl₃(dppb)(H₂O)] (0,10 g - 0,15 mmol) formando inicialmente uma suspensão. Do tubo Schlenk o ar foi evacuado e preenchido com gás hidrogênio (H₂) três vezes. A suspensão foi mantida em pressão de H₂ (1 atm) por 48 horas. Durante este tempo formou-se uma solução alaranjada na qual foi adicionado metanol (30 ml), havendo a formação de um sólido laranja. O sólido foi separado por filtração, lavado com metanol e seco à vácuo.

(calculado) C – 56,20 %; H – 4,72 % (experimental) C – 56,12 %; H – 4,60 %

Rendimento - (0,09 g - 99 %)

2.17.3 - Formação do [H₂NEt₂][Ru₂Cl₅(dppb)₂] a partir da reação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] com H₂(g) em diclorometano com excesso de trietilamina.

Em um tubo Schlenk contendo o aqua complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] (0,10 g - 0,15 mmol) foi adicionado CH₂Cl₂ (10 ml) e trietilamina em excesso (1 ml). Inicialmente começa a formação uma solução verde. Do tubo Schlenk o ar foi evacuado e preenchido com argônio três vezes e finalmente evacuado e preenchido com H₂ (1 atm). Após 24 horas sob agitação magnética uma solução castanha é obtida. O volume da solução foi reduzido à 5 ml. A solução foi passada em uma coluna de celite para retirar o sólido que se formou durante a evaporação (sal de amônio) e com a adição de hexano previamente desaerado um sólido marrom se forma. Este foi separado por filtração e lavado com hexano.

(calculado) C – 55,16 %; H – 5,24 % N – 1,07 % (experimental) C – 55,23 %; H – 5,15 %
N – 1,07 %

Rendimento – (0,09 g – 86 %)

2.17.4 - Formação do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{CO})(\text{H})_2(\text{dppb})_2]$ a partir da reação do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com $\text{H}_2(\text{g})$ em metanol com excesso de trietilamina.

Em tubo de RMN com tampa rosqueável contendo o aqua *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (0,03 g – 0,05 mmol) foi adicionado MeOH e trietilamina (1 ml). Um fluxo de argônio foi passado dentro do tubo por 10 minutos e em seguida o tubo foi evacuado e preenchido com $\text{H}_2(\text{g})$ (1 atm). A solução resultante foi mantida no tubo por 3 horas e periodicamente agitada manualmente, formando uma solução marrom. O tubo foi levado para o aparelho de RMN e o espectro de ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ foi medido.

2.17.5 - Formação do $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{NO}]$ a partir da reação do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$ com o Óxido Nítrico (NO).

Foi borbulhado NO em uma solução do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$ (0,05 g - 0,07 mmol) em diclorometano (10 ml) por 6 horas. Durante as primeiras 3 horas de reação a cor da solução permaneceu inalterada (vermelha) após o que a coloração da mesma mudou para amarela esverdeada. Manteve-se o fluxo de NO por mais 3 horas para garantir que todo o complexo reagisse. O volume da solução foi reduzido à metade e com a adição de hexano precipitou um sólido amarelo esverdeado. Parte deste sólido foi redissolvido em CH_2Cl_2 e deixado em repouso até que toda solução evaporasse, formando cristais amarelos.

(calculado) C – 50,59 %; H – 4,38 % N – 1,90 % (experimental) C – 50,34 %; H – 4,41 %
N – 1,86 %

Rendimento - (0,04 g - 80%)

2.18 – Síntese do trinuclear $[(\text{dppb})\text{ClRu}-\mu\text{Cl}_3\text{Ru}-\mu\text{Cl}_3\text{RuCl}(\text{dppb})]$

2.18.1 - A partir do complexo binuclear $[(\text{dppb})\text{ClRu}-\mu\text{Cl}_3\text{RuCl}(\text{dppb})]$.

Em um tubo Schlenk contendo 1,2-dicloroetano (10 ml) desaerado foi dissolvido o complexo de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (0,10 g - 0,08 mmol) seguido da

adição do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{PhCN})_3]$ (0,04 g – 0,08 mmol). A mistura reacional foi mantida em refluxo sob atmosfera de argônio por 24 horas. Ao final da reação uma solução verde é obtida e um sólido marrom escuro, este foi separado por filtração e lavado com 1,2-dicloroetano.

Rendimento – (0,01 g – 8 %)

2.18.2 – A partir do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$.

Em um tubo Schlenk contendo 1,2-dicloroetano (10 ml) desaerado foi dissolvido o complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ (0,10 g – 0,15 mmol) seguido da adição do complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PhCN})_4]$ (0,09 g - 0,15 mmol). A mistura reacional foi mantida em refluxo sob atmosfera de argônio por 24 horas. Ao final da reação uma solução verde e um sólido marrom escuro são obtidos, este foi separado por filtração e lavado com 1,2-dicloroetano.

Rendimento – (0,01 g – 10 %)

2.19 – Reatividade dos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ com CuCl_2 e $[\text{NBu}_4][\text{AuCl}_4]$

2.19.1 – Formação do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ a partir do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Em um tubo Schlenk contendo diclorometano (10 ml) desaerado foi adicionado o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ (0,14 g - 0,09 mmol) seguido da adição de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,01 g – 0,09 mmol). A suspensão verde resultante foi refluxada por 3 horas. A solução vermelha obtida teve seu volume foi reduzido à ~5 ml e com a adição de hexano um sólido vermelho é formado. Este sólido foi filtrado, lavado com H_2O , MeOH e éter etílico. O sólido vermelho foi redissolvido em CCl_4 , filtrado e re-precipitado com hexano. O sólido final foi filtrado lavado com H_2O , MeOH, éter etílico e seco à vácuo.

(calculado) C - 54,58 %; H - 4,58 % (experimental) C - 54,82 %; H - 4,87 %

Rendimento (0,03 g – 25 %)

2.19.2 – Formação do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ a partir do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ e $[\text{NBu}_4][\text{AuCl}_4]$

Em um tubo Schlenk contendo diclorometano (10 ml) deaerado foi dissolvido o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ (0,10 g – 0,06 mmol) seguido da adição de $[\text{NBu}_4][\text{AuCl}_4]$ (0,02 g – 0,03 mmol). A suspensão verde resultante foi refluxada por 3 horas. A solução vermelha obtida teve seu volume reduzido à ~5 ml. A adição de hexano um sólido vermelho é formado. Este sólido foi filtrado, lavado com H_2O , MeOH e éter etílico, re-dissolvido em CCl_4 , filtrado e re-precipitado com hexano. O sólido final foi filtrado lavado com H_2O , MeOH, éter etílico e seco à vácuo.

(calculado) C - 54,58 %; H - 4,58 % (experimental) C - 55,02 %; H - 4,86 %

Rendimento – (0,02 g – 30 %)

2.20 - Referências Bibliográficas

- 1 PERRIN, D.D.; ARMARENGO, W.L.F.; PERRIN, D.P. **Purification of laboratory chemicals**. 3th ed. New York: Pergamon Press, 1992.
- 2 HOUSE, H.O.; LIANG, W.C.; WEEKS, P.D. Chemistry of carbanions. 26 synthesis of certain γ -alkenyl α,β unsaturated ketones. **J. Org. Chem.**, v.39, n.21, p.3102-3107, 1974.
- 3 FOGG, D.E. 1994. (PhD Thesis) - Department of Chemistry, The University of British Columbia, Canada.
- 4 STEPHENSON, T.A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and ruthenium (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.28, n.4, p.945-982, 1966.
- 5 JUNG, C.H.; GARROU, P.E.; HOFFMAN, P.R.; CAULTON, K.G. Reexamination of the reactions of $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1-4$) with $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. **Inorg. Chem.**, v.23, n.6, p.726-729, 1984.
- 6 BRESSAN, M.; RIGO, P. Five-coordinate complexes of ruthenium (II) with ditertiary phosphines. **Inorg. Chem.**, v.14, n.9, p.2286-2288, 1975.
- 7 JAMES, B.R.; MARKHAN, L.D.; HUI, B.C.; REMPEL, G.L. Synthesis and catalytic properties of some carbonyltriphenylphosphine ruthenium (II) complexes. **J. Chem Soc. Dalton Trans.**, v.21, n.1, p.2247-2252, 1973.
- 8 DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WOHNATH, K.; DE ARAUJO, M.P.; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R.; CYR, P.W.; MACFARLANE, K.S.; JAMES, B.R. Synthesis and characterization of $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})\text{H}_2\text{O}]$ complexes; P-P = achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands. **Inorg. Chem.**, v.38, n.23, p.5341-5345, 1999.
- 9 BENNETT, M.A.; SMITH, A.K. Arene ruthenium (II) complexes formed by dehydrogenation of cyclo-hexadienes with ruthenium (III) trichloride. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v.2, n.1, p.233-241, 1974.
- 10 CRABTREE, R.H.; PEARMAN, A.J. Arene-ruthenium complexes containing nitrogen donor ligands. **J. Organomet. Chem.**, v.141, n.3, p.325-330, 1977.
- 11 QUEIROZ, S.L.; BATISTA, A.A.; OLIVA, G.; GAMBARDILLA, M.T.; SANTOS, R.H.A.; MACFARLANE, K.S.; RETTIG, S.J.; JAMES, B.R. The reactivity of five-coordinate Ru(II) (1,4-bis(diphenylphosphino)butane) complexes with the N-donor

ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(o-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenediamine. **Inorg. Chim. Acta**, v.267, n.2, p.209-221, 1998.

12 QUEIROZ, S.L.1996. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, UNESP, Araraquara.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Síntese e Caracterização dos Complexos

O interesse em complexos de rutênio (II) contendo fosfinas, principalmente difosfinas como catalisadores para a hidrogenação homogênea começou na década de 70⁽¹⁾. Rutênio é de particular interesse devido ao sucesso como catalisador aquiral em hidrogenações de alcenos terminais⁽²⁻⁴⁾.

Em vista da importância da química dos complexos fosfínicos de rutênio⁽⁵⁻⁸⁾ neste trabalho procurou-se desenvolver rotas para a síntese de novas espécies catalíticas. Dentro dessa nova metodologia buscou-se ampliar o estudo e aplicação do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]⁽⁹⁾, produto de nosso laboratório que tem se mostrado excelente reagente de partida para a aplicação em síntese inorgânica.

Os complexos binucleares bioctaedros cofaciais obtidos neste trabalho foram sintetizados a partir de complexos mononucleares. Este tipo de reação envolve a perda de alguns ligantes e formação dos complexos binucleares através da formação de ligações Ru-Cl-Ru. O método descrito mostrou-se eficiente podendo ser utilizado para síntese de uma série de complexos.

Os complexos sintetizados foram caracterizados por análise elementar, voltametria cíclica, ressonância magnética nuclear ³¹P{¹H}, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de absorção na região do infravermelho-próximo.

Os complexos que contém N-heterocíclicos em suas estruturas foram obtidos a partir do complexo mononuclear [RuCl₂(dppb)(PPh₃)]. É conhecido da literatura⁽¹⁾ e confirmada por nós através de RMN ³¹P{¹H}, que em solução encontra-se duas espécies em equilíbrio: uma mononuclear e uma binuclear, sendo ambas pentacoordenadas. Este equilíbrio pode ser visto a seguir:

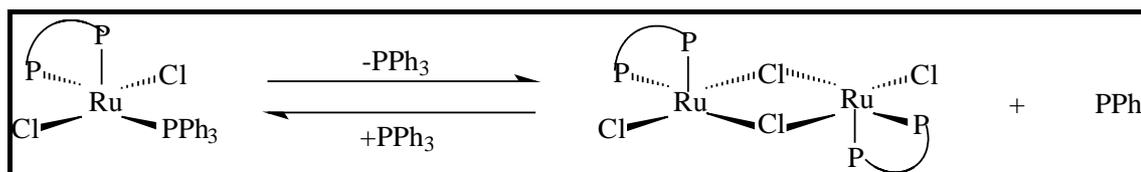


Figura 3.1 – Equilíbrio da dissociação do complexo pentacoordenado [RuCl₂(dppb)(PPh₃)]

Este equilíbrio envolve a dissociação da trifenilfosfina e posterior dimerização. Desta forma é possível sintetizar complexos binucleares com fórmula geral $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{N-het.})(\text{dppb})_2]$ adicionando-se 1 equivalente do ligante apropriado, deslocando o equilíbrio para a direita. A reação de formação do binuclear pode ser vista a seguir:



Figura 3.2 - Rota para obtenção de complexos binucleares de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$

Além dos complexos contendo mono e bifosfinas, foi também usado o $[\text{RuCl}_2(\text{SbPh}_3)_3]$ para síntese de complexos binucleares de valência mista. Este complexo foi deixado reagir com o aqua complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ para gerar a espécie $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{SbPh}_3)_2(\text{dppb})]$. Este e os demais processos de síntese serão discutidos mais adiante.

Foi proposta uma nova rota para a obtenção do complexo de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$. Esta nova rota está baseada na reação de oxidação do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ usando como agentes oxidantes o $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o $[\text{NBu}_4][\text{AuCl}_4]$. Esta rota sintética é bastante interessante, pois é possível sintetizar *in situ* a desejada espécie de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, que é ativa na hidrogenação de iminas, poupando trabalho, por evitar uma reação na qual o produto teria que ser manuseado para ser isolado. A formação do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ foi confirmada usando técnicas eletroquímicas (voltametria cíclica) e espectroscópicas (UV-Vis-NIR, EPR).

O complexo trinuclear $[(\text{dppb})\text{ClRu}-\mu\text{Cl}_3\text{Ru}-\mu\text{Cl}_3\text{RuCl}(\text{dppb})]$ foi sintetizado a partir do aqua *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ ou do complexo de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$. Estas reações mostram a versatilidade deste aqua complexo em termos de síntese inorgânica.

Tanto o *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ quanto o $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ tiveram suas reatividades com $\text{H}_2(\text{g})$ investigadas variando as condições reacionais, solvente e presença de base (Et_3N). Estes estudos mostraram que a natureza dos complexos obtidos são dependentes das condições reacionais.

3.2 – Complexos de Valência Mista $[(P'-P')ClRu-Cl_3-RuCl(P-P)]$, $[(P)_2ClRu-Cl_3-RuCl(P-P)]$ ($P-P = dppb, diop$; $P'-P' = dppn, diop, binap$ e $P = PPh_3, P(p-tol)_3, PMePh_2$ e $SbPh_3$)

O estudo de complexos binucleares de valência mista cofaciais contendo haletos em ponte começou com a síntese do complexo $Ru_2Cl_5(P\{n\text{-butil}\}_3)_4$ por Nicholson⁽¹⁰⁾. Este complexo foi isolado de uma solução etanólica concentrada de $RuCl_3$ e tri-*n*-butilfosfina e a estrutura deste complexo foi determinada:⁽¹¹⁾

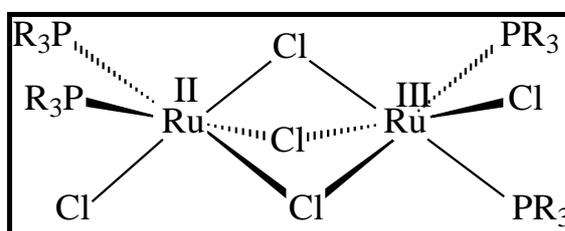


Figura 3.3 – Estrutura determinada por raios-X do complexo $[Ru_2Cl_5(P\{n\text{-butil}\}_3)_4]$ ⁽¹¹⁾

Desde então uma série de espécies contendo estas características foi sintetizada.⁽¹²⁻¹⁸⁾ Complexos binucleares $Ru_2^{II,III}$ com geometria bioctraédrica cofacial contendo haletos como ligantes ponte tem recebido grande atenção nas últimas décadas⁽¹⁹⁾. Espécies binucleares simétricas e assimétricas foram sintetizadas e estruturalmente caracterizadas.⁽²⁰⁻²³⁾

Procurando sintetizar complexos mononucleares contendo apenas uma difosfina por rutênio, “ $Ru(P-P)$ ”, Thorburn^(24,25,26) descobriu que refluxando o solvato complexo $[RuCl_3(PPh_3)_2DMA] \cdot DMA$ e quantidade equimolar de bifosfina (*dppb* ou *diop*) em hexano forma o complexo de valência mista com fórmula geral $[Ru_2Cl_5(P-P)_2]$. Posteriormente foram sintetizados outros complexos contendo outras bifosfinas quirais e aquirais utilizando a mesma metodologia.

Um mecanismo para explicar a formação deste tipo de complexos foi proposto:

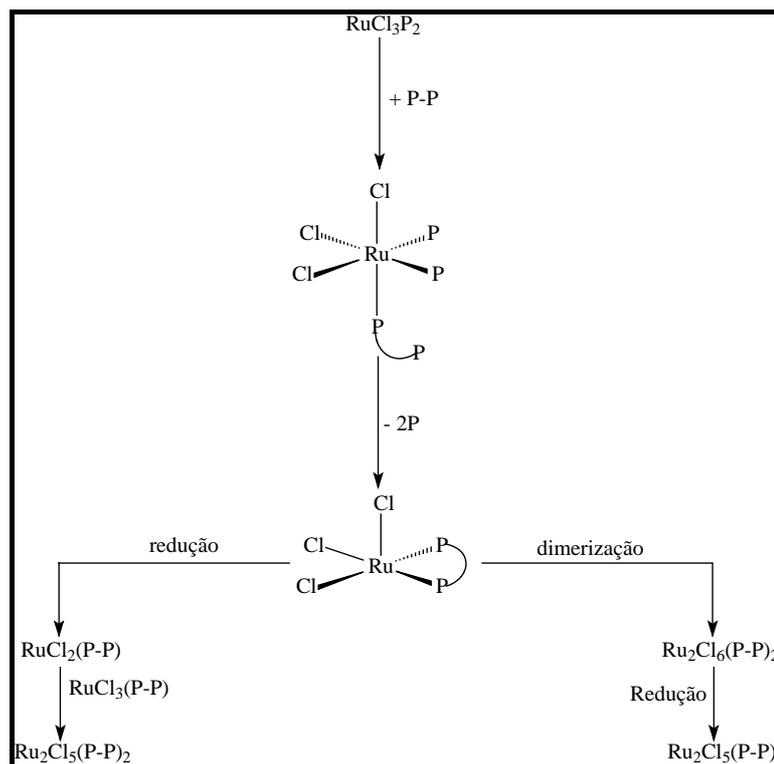
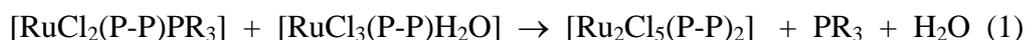


Figura 3.4 – Mecanismo para formação de complexos binucleares de valência mista⁽²⁴⁾

Evidências para a rota envolvendo a redução antecedendo a dimerização veio da identificação de espécies de Ru(II).

Estudos eletroquímicos do complexo aqua *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]⁽⁹⁾ e do *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O]⁽⁹⁾ mostraram que esse mecanismo ocorre via redução seguido de dimerização. Outra evidência que confirma este fato é a reação realizada neste trabalho para a formação dos complexos binucleares de valência mista:



Procurando ampliar a série obtida pelo grupo do Professor Brian R. James^(25,26) e fazer uso da reatividade dos aqua complexos *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] e *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O] foram sintetizados alguns complexos com fórmula geral [(P'-P')ClRu-Cl₃-RuCl(P-P)] e [(P)₂ClRu-Cl₃-RuCl(P-P)], onde P-P = dppb, diop; P'-P' = dppn, diop, binap e P = PPh₃, P(p-tol)₃, PMePh₂ e SbPh₃.

Estes complexos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ultravioleta-visível-infravermelho próximo, ressonância

paramagnética eletrônica, análise elementar, difração de raios-x (no caso do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ e voltametria cíclica,.

3.2.1 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais dos complexos de valência mista são dominados pelas bandas dos ligantes fosfínicos. As bandas do estiramento da ligação fósforo-carbono ($\nu_{\text{P-C}}$) são observadas na faixa 1092-1096 cm^{-1} . Os estiramentos referentes à ligação rutênio-fósforo ($\nu_{\text{Ru-P}}$) estão na faixa 508-524 cm^{-1} . Os estiramentos referentes à ligação rutênio-cloreto ($\nu_{\text{Ru-Cl}}$) terminal encontram-se na faixa 320-340 cm^{-1} e em ponte em 236-282 cm^{-1} . Estes estiramentos são apresentados na Tabela 3.1 e na Figura 3.5 é mostrado o espectro vibracional do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$

Tabela 3.1 - Atribuição dos estiramentos mais importantes observados nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos binucleares de valência mista (valores em cm^{-1})⁽²⁷⁻³³⁾

COMPLEXOS	$\nu_{\text{Ru-P}}$	$\nu_{\text{Ru-Cl}}$	$\nu_{\text{P-C}}$
$[(\text{PPh}_3)_2\text{ClRu-Cl}_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	516	334(t) 236(p)	1092
$[(\text{P-ptoI}_3)_2\text{ClRu-Cl}_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	524	333(t) 282(p)	1096
$[(\text{binap})\text{ClRu-Cl}_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	514	330(t) 240(p)	1094
$[(\text{dppb})\text{ClRu-Cl}_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	512	328(t) 261(p)	1092
$[(\text{diop})\text{ClRu-Cl}_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	509	327(t) 255(p)	1094
$[(\text{dppn})\text{ClRu-Cl}_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	508	327(t) 253(p)	1093
$[(\text{SbPh}_3)_2\text{ClRu-Cl}_3\text{-RuCl}(\text{dppb})]$	511	335(t) 264(p)	1094
$[(\text{diop})\text{ClRu-Cl}_3\text{-RuCl}(\text{diop})]$	509	255(t)	1093

		232(p)	
$[(\text{PMePh}_2)_2\text{ClRu}-\text{Cl}_3-\text{RuCl}(\text{dppb})]$	508	325(t) 230(p)	1094

(t) cloreto terminal

(p) cloreto em ponte

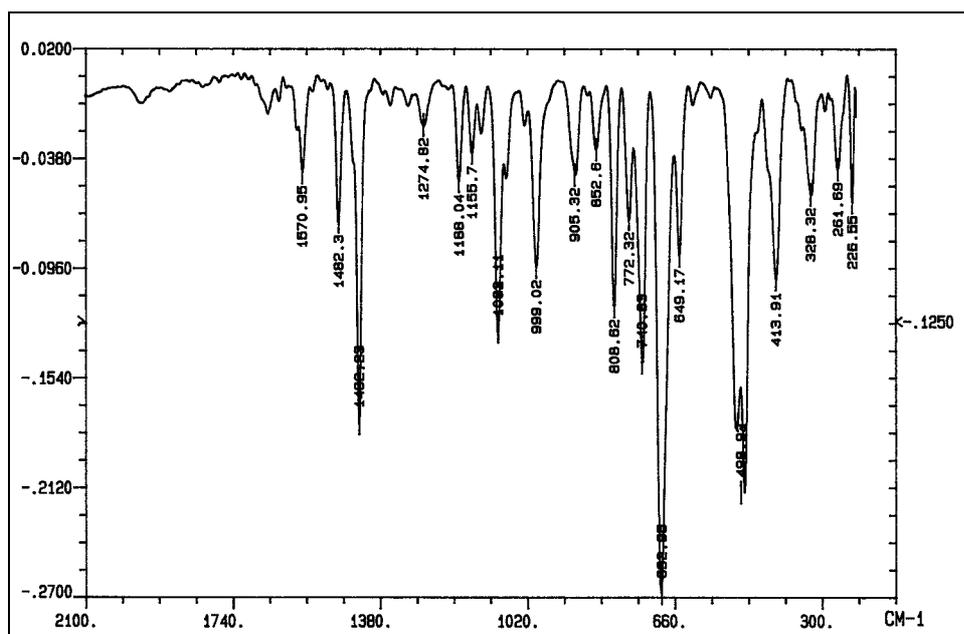


Figura 3.5 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (pastilha, diluído em CsI)

3.2.2 - Voltametria Cíclica

A manifestação mais direta da comunicação em complexos de valência mista é a separação entre os potenciais redox para os centros metálicos em ambientes químicos aparentemente idênticos.⁽³⁴⁻³⁶⁾

Complexos binucleares cofaciais com fórmula geral $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{P})_4]$ ou $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{P}-\text{P})_2]$ apresentam dois processos eletroquímicos, podendo dessa forma existir em três níveis de estados de oxidação.

Tabela 3.2 - Dados de potenciais de meia-onda ($E_{1/2}/V$) obtidos por voltametria cíclica dos complexos binucleares de valência mista.

Complexos	$E_{1/2\text{red}}(V)$	$E_{1/2\text{oxid}}(V)$	$\Delta E_{1/2}(V)$	Kc
$\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})$	0,09	0,67	0,58	$6,8 \times 10^9$
$\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{P-ptol}_3)_2(\text{dppb})$	0,08	0,66	0,58	$6,8 \times 10^9$
$\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{S-binap})(\text{dppb})$	0,09	0,69	0,60	$1,5 \times 10^{10}$
$\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2$	0,08	0,70	0,62	$3,2 \times 10^{10}$
$\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{diop})(\text{dppb})$	0,0	0,58	0,58	$6,8 \times 10^9$
$\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppn})(\text{dppb})$	0,0	0,56	0,56	$3,1 \times 10^9$
$\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{SbPh}_3)_2(\text{dppb})$	0,40	0,61	0,21	$3,1 \times 10^3$
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{diop})_2]$	0,18	0,79	0,61	$2,2 \times 10^{10}$
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{PMePh}_2)_2(\text{dppb})]$	0,0	0,64	0,64	$7,0 \times 10^{10}$

Os voltamogramas cíclicos dos complexos de valência mista apresentam dois processos redox, os quais podem ser classificados como reversíveis e monoeletrônicos. Estes dois processos são atribuídos à formação de espécies $\text{Ru}_2(\text{II},\text{II})$ a $\text{Ru}_2(\text{III},\text{III})$, conforme ilustra a Figura 3.6

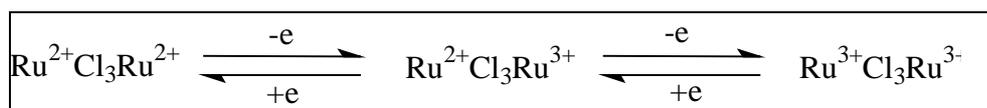


Figura 3.6 - Processos eletroquímicos para complexos binucleares de valência mista

A separação entre os processos eletroquímicos é pequena (Tabela 3.2), quando comparada com complexos do tipo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]^{(22)}$ (1,57 V) e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{AsPh}_3)_3]^{(23)}$ (1,66 V), pois nos complexos apresentados neste trabalho as esferas de coordenação dos centros metálicos são semelhantes, possuindo o mesmo ambiente químico, ou seja as diferentes fosfinas utilizadas não causam ambientes químicos diferentes no centros metálicos, ao contrário dos complexos citados^(22,23). Segundo Heath⁽³⁷⁾, complexos

binucleares que possuem os centros metálicos em ambientes simétricos, separação ($\Delta E_{1/2}$) de 0,60 V é indicativa de forte interação entre os centros metálicos, podendo estes sistemas serem classificados como pertencentes à classe III, segundo Robin e Day⁽³⁸⁾, possuindo valência deslocalizadas ou ainda valência médias sendo melhor descritos como $Ru_2^{2.5;2.5}$. Grandes valores de ($\Delta E_{1/2}$), além do alto grau de interação, mostra que o equilíbrio de comproporcionamento é deslocado no sentido da formação da espécie de valência mista, possuindo desta forma valores altos de K_c . Como pode ser observado na Tabela 3.2 a separação entre os processos de oxidação-redução para os complexos de valência mista está em torno de 0,60 V e valores de K_c , da ordem de 10^9 . Estes valores são superiores aos calculados para complexos de valências mista clássicos, como do tipo $[(NH_3)_5Ru-N-N-Ru(NH_3)_5]^{5+}$ (N-N = ligantes ambidentados)⁽³⁹⁾, no qual a separação é em torno de 0,20 V e o K_c da ordem de 10^3 .

O perfil dos voltamogramas cíclicos dos complexos de valência mista é semelhante ao observado para outros complexos encontrados na literatura, como por exemplo, para o complexo $[Ru_2Cl_5(As-ptol_3)_4]^{(17)}$ (apresenta também dois processos redox reversíveis, com valores de $E_{1/2}$ iguais a 0,10 e 0,83 V).

O $[Ru_2Cl_5(SbPh_3)_2(dppb)]$ apresenta os dois processos redox com separação bem menor do que para os demais complexos desta classe ($\Delta E_{1/2} = 0,21$ V). Este fato poderia ter duas justificativas: 1) ou devido às características eletrônicas do ligante $SbPh_3$ proporcionando diferença nos ambientes químicos dos centros metálicos ou ainda, 2) devido a formação de um isômero (veja Figura 3.10). A formação de um isômero pode ser descartada, pois trabalhos feitos por Cotton⁽¹²⁻¹⁵⁾ mostraram que isômeros de complexos com fórmula geral $[Ru_2Cl_5(P)_4]$, não podem ser distinguidos por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas ou seja, a mudança da disposição dos ligantes não afeta as propriedades físicas deste tipo de complexos. A diferenciação de isômeros deste tipo é somente possível pela determinação da estrutura molecular por difração de raios-x.

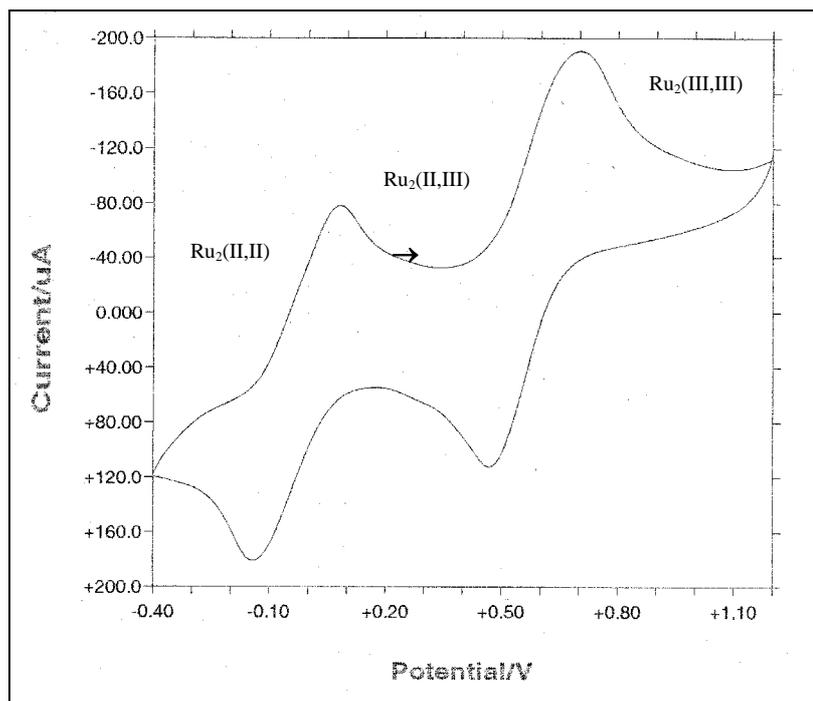


Figura 3.7 - Voltamograma cíclico do complexo $[Ru_2Cl_5(dppb)_2]$ (velocidade de varredura - 100 mV/s), CH_2Cl_2 , PTBA 0,1 mol.L⁻¹.

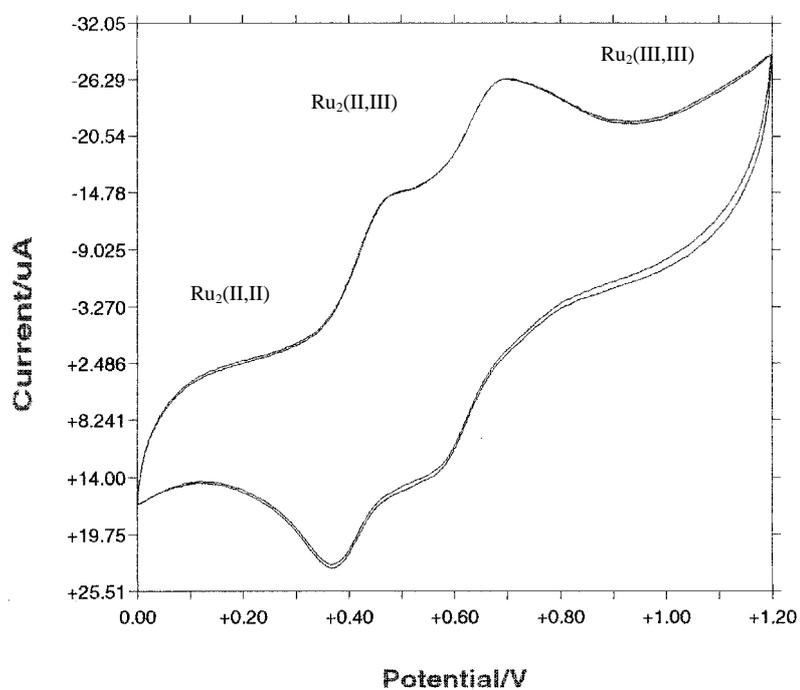


Figura 3.8 - Voltamograma cíclico do complexo $[Ru_2Cl_5(dppb)(SbPh_3)_2]$ (velocidade de varredura - 100 mV/s), CH_2Cl_2 , PTBA, 0,1 mol.L⁻¹.

3.2.3 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho-Próximo (Transições de Intervalência - TI)

Os complexos de valência mista apresentam transições de intervalência em região de baixa energia, no infravermelho-próximo.

A extensão da deslocalização entre os centros metálicos tem forte influência nas propriedades físicas destes complexos.

A tabela abaixo mostra as transições de intervalência para os complexos obtidos neste trabalho.

Tabela 3.3 - Dados de espectros eletrônicos na região do infravermelho próximo para os complexos de valência mista (Solução 10^{-3} mol.L⁻¹ em CCl₄).

Complexo	λ_{\max} (nm)	ϵ (M ⁻¹ cm ⁻¹)
[Ru ₂ Cl ₅ (diop) ₂]	1858 / 968	1143 / 888
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(diop)]	1860 / 961	940 / 928
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(dppn)]	1736 / 967	519 / 495
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(PPh ₃) ₂]	1856 / 978	738 / 878
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(P{ptol ₃ }) ₂]	1689 / 970	254 / 728
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(S-binap)]	1900 / 980	779 / 718
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb) ₂]	1856 / 980	1180 / 890
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(SbPh ₃) ₂]	1648 / 849	639 / 663
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(PMePh ₂) ₂]	1860 / 976	740 / 890

As medidas das intensidades das bandas destes compostos permitem avaliar o grau de acoplamento eletrônico ou a extensão da deslocalização eletrônica, entre os centros metálicos.

Os complexos apresentaram uma absorção adicional na região do infravermelho próximo. Esta segunda absorção aparece em região de menor energia. A intensidade da segunda absorção para o complexo [Ru₂Cl₅(P-ptol₃)₂(dppb)] é muito menor do que a observada para os outros complexos. Heath ⁽¹⁷⁾ menciona a presença de uma banda adicional no espectro eletrônico do complexo [Ru₂Cl₅(As{p-tol₃})₄], porém nenhum detalhe ou justificativa foi apresentado pelo autor na época.

James⁽²⁵⁾ observou que o espectro do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{chiraphos})_2]$ em tetracloreto de carbono é bem diferente do que em outros solventes, como CDCl_3 . Em tetracloreto de carbono a segunda absorção (~2350 nm) tem sua intensidade reduzida, ao passo que a primeira absorção (1090 nm) tem sua intensidade aumentada. Este autor atribui a transição em maior energia a uma espécie tetranuclear com mesma composição percentual do complexo inicial e a fórmula molecular deste complexo é $[\text{Ru}_4\text{Cl}_{10}(\text{chiraphos})_4]$ (Figura 3.11). Dessa maneira foi atribuído que a absorção em alta energia (1090 nm) seria devida a este complexo tetranuclear, porém alguns estudos mostram que há a possibilidade de ocorrer duas transições de intervalência em complexos do tipo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-X}_3)(\text{NH}_3)_6]^{2+(40)}$ e $[\text{Ru}_2\text{X}_9]^{4-(41)}$ ($\text{X} = \text{Br}^-$ e Cl^-), sendo que esta segunda transição possui baixa intensidade. O diagrama de orbital molecular para estas espécies pode ser visto a seguir:

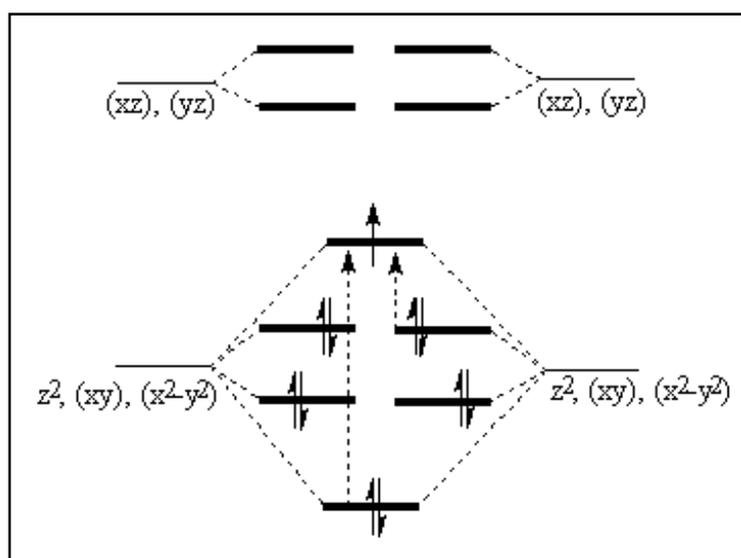


Figura 3.9 - Diagrama de orbital molecular para os complexos de valência mista do tipo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-X}_3)(\text{NH}_3)_6]^{2+(40)}$ e $[\text{Ru}_2\text{X}_9]^{4-(41)}$.

Essas transições foram descritas como sendo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ e $\delta^* \rightarrow \sigma^*$ sendo a primeira intensa e mais energética enquanto que a segunda é menos energética e de baixa intensidade, por ser uma transição proibida por simetria.

O mesmo comportamento pode estar sendo observado para os complexos de valência mista deste trabalho, uma vez que nenhuma evidência da presença de outras espécies de valência mista foi detectada. A presença de um tetrâmero, como sugerido por James,⁽²⁵⁾ implicaria na presença de outros processos eletroquímicos em função da grande diferença

estrutural apresentada em relação aos complexos binucleares. A diferença de intensidades para a absorção em menor energia comparadas com as observadas para complexos do tipo $[\text{Ru}_2(\mu\text{-X}_3)(\text{NH}_3)_6]^{2+(40)}$, $[\text{Ru}_2\text{X}_9]^{4-(41)}$ e $[\text{Ru}_2(\mu\text{-X}_3)(\text{L})_6]^{2+(18)}$ pode ser justificado em função da quebra de simetria das espécies em questão, que passa de D_{3h} para C_2 e C_{2v} para os complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{chiraphos})_2]$, respectivamente

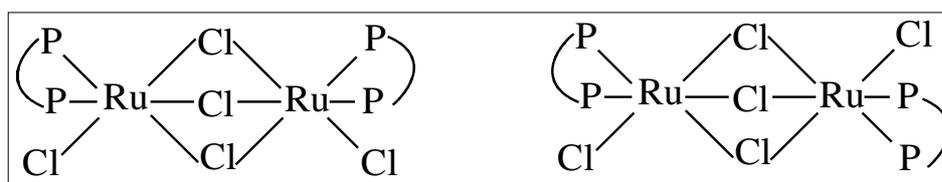


Figura 3.10 - Isômeros geométricos para complexos com fórmula $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{P-P})_2]$ (C_2 e C_{2v})

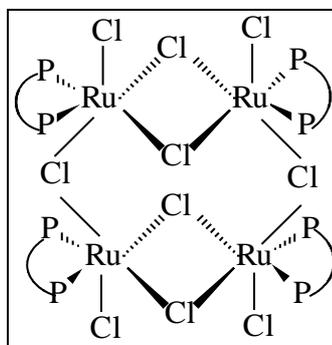


Figura 3.11 - Estrutura do complexo tetranuclear $[\text{Ru}_4\text{Cl}_{10}(\text{chiraphos})_4]^{(25)}$

As bandas presentes no espectro eletrônico do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{SbPh}_3)_2(\text{dppb})]$ apresentam deslocamentos para a região do visível, como já era esperado em função da menor separação entre os processos eletroquímicos, mostrando que o acoplamento entre os centros metálicos nesta espécie é mais fraco.

O comportamento espectral na região do infravermelho-próximo para os complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})]$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{P}\{p\text{-tol}_3\}_2(\text{dppb}))]$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ foi o mesmo em CH_2Cl_2 , CCl_4 e tolueno, não havendo mudanças significativas nas posições e intensidades das absorções. A espécie $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{SbPh}_3)_2(\text{dppb})]$ manteve-se constante em CH_2Cl_2 e CCl_4 , em função da solubilidade não foi possível obter o espectro em tolueno.

Todos os complexos deste trabalho em solventes coordenantes, como CH_3CN e DMSO sofrem desproporcionamento e como consequência, as absorções na região do infravermelho-próximo desaparecem.

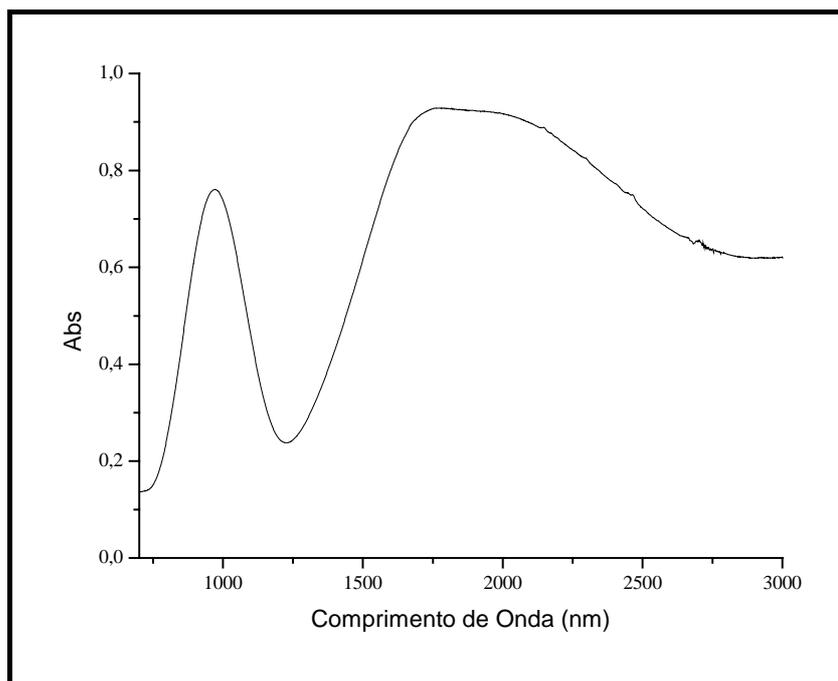


Figura 3.12 - Espectro eletrônico na região do infravermelho próximo do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2](\text{CCl}_4, 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$

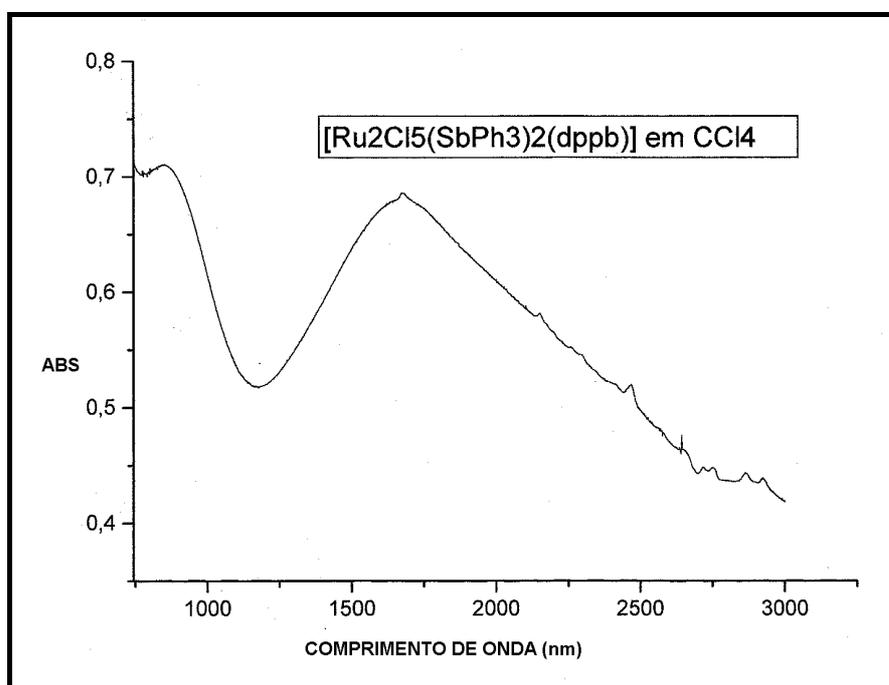


Figura 3.13 - Espectro eletrônico na região do infravermelho próximo do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})(\text{SbPh}_3)_2](\text{CCl}_4, 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$

3.2.4 - Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Os espectros de absorção na região do visível dos complexos de valência mista obtidos neste trabalho apresentaram três bandas, similares ao espectro do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] sendo a única diferença suas intensidades relativas. O aqua complexo apresenta as seguintes bandas: 354 (1,48x10³), 422 (1,11x10³) e 534 nm (1,77x10³). Estas bandas foram atribuídas à transferência de carga ligante-metal (TCLM)⁽⁴²⁾. As bandas em 354 e 422 foram atribuídas a transferência dos ligante L(σ)→Ru(III)(eg) e a banda em 534 a transferência Cl(pπ)→Ru(III)(eg). As intensidades destas bandas são alteradas quando se passa para os complexos de valência mista em função da presença do Ru(II), podendo ocorrer transferência de carga→metal ligante (TCML), e haver sobreposição juntamente com a banda referente à transferência de carga L(σ)→Ru(III)(eg). Este fato é confirmado pela presença de uma banda em 380 nm atribuída a transferência de carga metal-ligante no complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₂].⁽²⁴⁾

Tabela 3.4 – Dados obtidos a partir dos espectros de UV-Vis dos complexos de valência mista (CH₂Cl₂ 10⁻³ mol.L⁻¹)

Complexo	λ_{\max} (nm)	$\varepsilon(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ x10 ³
[Ru ₂ Cl ₅ (diop) ₂]	540	1,39
	446	1,95
	377	3,35
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(diop)]	525	1,38
	448	1,93
	372	3,40
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(dppn)]	525	1,04
	445	1,75
	380	2,39
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(PPh ₃) ₂]	536	1,72
	444	1,93
	378	3,65
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(P{ptol ₃ }) ₂]	527	1,71
	437	2,84

	379	3,82
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(S-binap)]	534	1,78
	398	2,84
	340	3,44
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb) ₂]	550	1,85
	436	2,73
	374	3,50
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(SbPh ₃) ₂]	530	1,47
	443	2,34
	379	3,47
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb)(PMePh ₂) ₂]	528	1,40
	446	2,32
	377	3,03

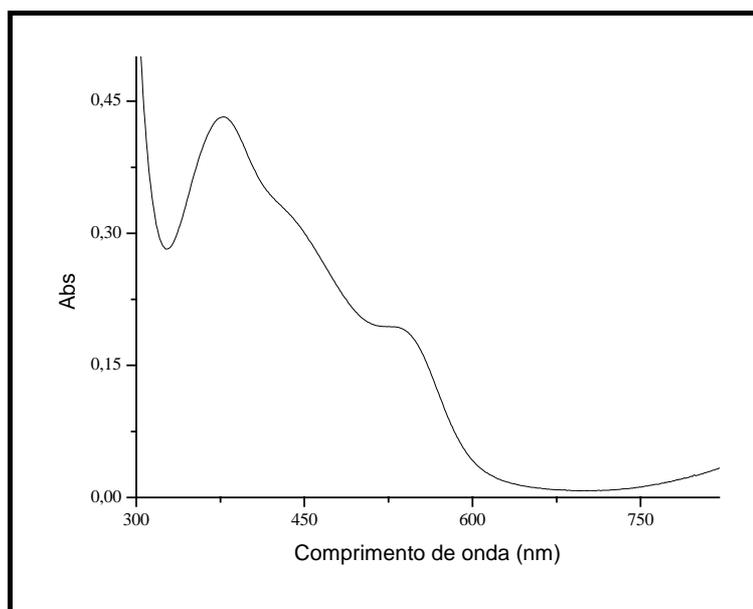


Figura 3.14 – Espectro de UV-Vis do complexo [Ru₂Cl₅(PMePh₂)₂(dppb)] (CH₂Cl₂ 10⁻³ mol.L⁻¹)

3.2.5 - Ressonância Paramagnética Eletrônica – RPE

Os espectros de RPE dos complexos de valência mista mostraram a presença de três linhas correspondentes a três valores de g (Tabela 3.5). Estes dados indicam a ausência de planos de simetria nesse tipo de moléculas, caracterizando simetria rômbrica.

Tabela 3.5 – Valores de g obtidos a partir dos espectros de RPE dos complexos de valência mista

Complexo	g_1	g_2	g_3
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{diop})_2]$	2,47	2,35	1,82
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})(\text{diop})]$	2,57	2,32	1,92
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})(\text{dppn})]$	2,49	2,30	1,75
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})(\text{PPh}_3)_2]$	2,44	2,33	1,75
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})(\text{P}\{\text{ptol}_3\})_2]$	2,40	2,32	1,89
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})(\text{S-binap})]$	2,60	2,36	1,86
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$	2,67	2,44	2,07
$[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})(\text{SbPh}_3)_2]$	2,60	2,31	1,87

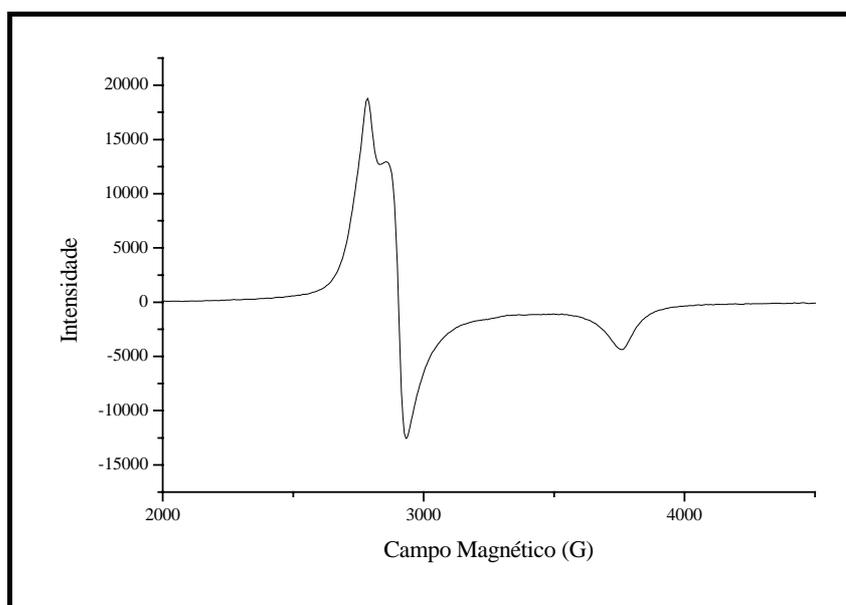


Figura 3.15 – Espectro de RPE do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{diop})_2]$ (solução CH_2Cl_2)

3.2.6 - Estrutura de Raios-X do Complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$

Os cristais vermelhos obtidos a partir da solução $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ foram analisados por difração de raios-X.

Tabela 3.6 – Dados cristalográficos e resultados de refinamento da estrutura do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$.

Fórmula	$\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{P}_4\text{Cl}_5\text{Ru}_2$
Peso Molecular	1232,28
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Monoclinico
Grupo espacial	$\text{P2}_1/\text{c}$
Dimensões da cela unitária	$a = 13,2450(4)$ Å
	$b = 20,3790(7)$ Å $\beta = 117.912(1)^\circ$
	$c = 23,0640(8)$ Å
Volume	$5501,2(3)$ Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	$1,488$ Mg/m ³
Coeficiente de absorção	$0,944$ mm ⁻¹
F(000)	2500
Dimensões do crystal	$0,20 \times 0,04 \times 0,01$ mm ³
Limites de θ para col. de dados	$2,53$ to $25,00^\circ$
Razão de h, k, l	$-15 \leq h \leq 15; -20 \leq k \leq 24; -27 \leq l \leq 27$
Reflexões coletadas	17640
Reflexões independentes	9613 [R(int) = 0,0523]
Dados / parametros	9613 / 604
Refinamento	$\text{R1} = 0,0443; \text{wR2} = 0,1000$
Max, min residual, ρ	$0,497$ and $-0,717$ e.Å ⁻³

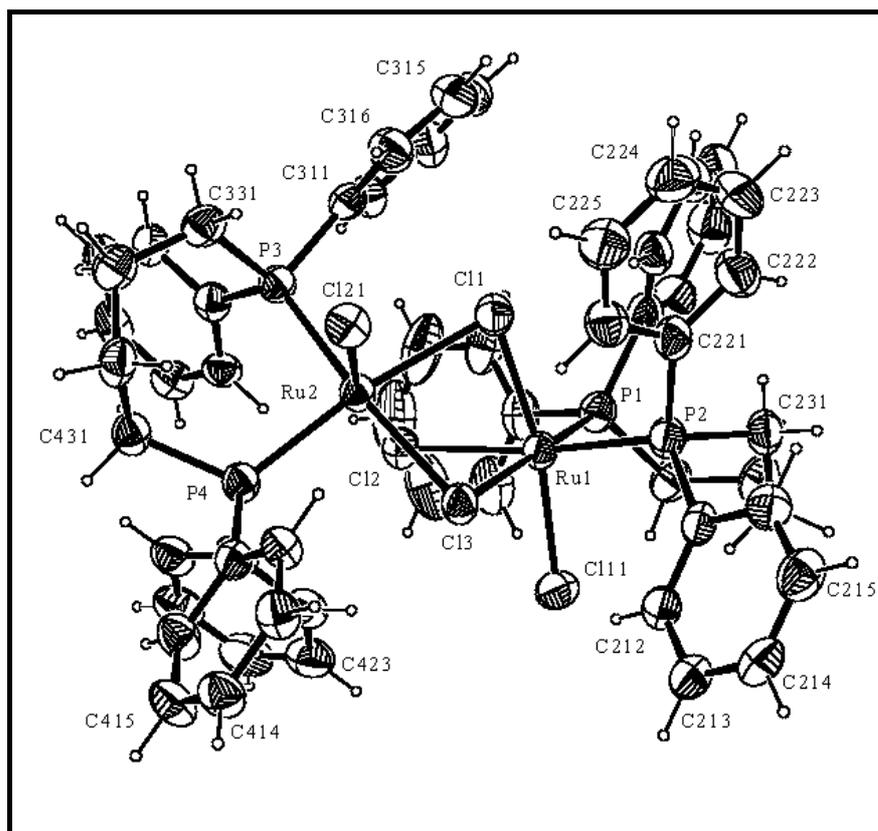


Figura 3.16 – Estrutura de raios-X do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$

Tabela 3.7 – Distâncias de ligação [Å] e ângulos [°] selecionados.

Ru(1)-Ru(2)	3,174(6)	P(2)-Ru(1)-P(1)	95,33(6)
Ru(1)-P(2)	2,3236(15)	P(2)-Ru(1)-Cl(1)	91,83(5)
Ru(1)-P(1)	2,3293(16)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	96,76(5)
Ru(1)-Cl(1)	2,3402(15)	P(2)-Ru(1)-Cl(11)	98,00(5)
Ru(1)-Cl(11)	2,3627(15)	P(1)-Ru(1)-Cl(11)	87,62(6)
Ru(1)-Cl(3)	2,4422(14)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(11)	168,85(6)
Ru(1)-Cl(2)	2,4607(14)	P(2)-Ru(1)-Cl(3)	91,45(5)
Ru(2)-P(4)	2,2809(16)	P(1)-Ru(1)-Cl(3)	172,65(6)
Ru(2)-P(3)	2,2957(15)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(3)	85,82(5)
Ru(2)-Cl(2)	2,3729(15)	Cl(11)-Ru(1)-Cl(3)	88,65(5)
Ru(2)-Cl(21)	2,3927(14)	Ru(1)-Cl(1)-Ru(2)	82,14(5)
Ru(2)-Cl(3)	2,4829(13)	Ru(2)-Cl(2)-Ru(1)	82,06(5)
Ru(2)-Cl(1)	2,4877(15)	Ru(1)-Cl(3)-Ru(2)	80,23(4)

A estrutura molecular do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ determinada mostrou que o complexo possui simetria C_2 , semelhante a estrutura determinada por Nicholson⁽¹⁰⁾, para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{P}^n\text{Bu}_3)_4]$ (Figura 3.3)

A estrutura do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{chiraphos})_2]$ anteriormente determinada⁽²⁵⁾ mostrou que este complexo possui estrutura mais simétrica que apresentada pelo análogo

apresentado neste trabalho, possuindo simetria C_{2v} , sendo um dos octaedros girado 120° em torno do eixo que passa pelos centros metálicos.

As distâncias Ru-Cl que estão trans a fósforos ($Ru(2)-Cl(1) = 2,4877(15)$; $Ru(2)-Cl(3) = 2,4829(13)$; $Ru(1)-Cl(2) = 2,4607(14)$ e $Ru(1)-Cl(3) = 2,4422(14)$) são maiores do que as distâncias Ru-Cl trans a cloretos terminais ($Ru(1)-Cl(1) = 2,3402(15)$ e $Ru(2)-Cl(2) = 2,3729(15)$), o que é atribuído a forte influência trans exercida pelos átomos de fósforos.

As distâncias Ru-P são levemente mais curtas para um centro metálico ($Ru(1)-P(1) = 2,3293(16)$; $Ru(1)-P(2) = 2,3236(15)$; $Ru(2)-P(3) = 2,2957(15)$ e $Ru(2)-P(4) = 2,2809(16)$).

A distância Ru(1)-Ru(2) ($3,174(6) \text{ \AA}$) é maior do que a distância máxima para espécies com ligação metal-metal ($2,28-2,95 \text{ \AA}$)⁽⁴³⁻⁴⁹⁾. O ângulo Ru-Cl-Ru (valor médio), $81,48^\circ$ é maior do que valor esperado para dois octaedros compartilhando uma face ($70,5^\circ$) e os ângulos P-Ru-P ($95,33^\circ$) são similares aos encontrados para complexos contendo a unidade Ru(dppb).^(9,50)

3.3 – Carbonilo Complexos [(P-P)(CO)Ru-Cl₃-RuCl(P-P)], [(P)₂(CO)Ru-Cl₃-RuCl(P-P)] e [(P-P)(CO)Ru-Cl₃-RuCl(P)₂] (P-P = dppb, diop, binap e P = PPh₃, P{p-tol}₃)

Usando metodologia desenvolvida em nosso grupo de pesquisa^(23,24) e que foi usada para a obtenção de complexos de valência mista, foi possível sintetizar complexos binucleares contendo grupo carbonil em suas estruturas. Isso demonstra a versatilidade desta metodologia na síntese de uma grande variedade de complexos. Os complexos carbonilos obtidos neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, voltametria cíclica, microanálise e ressonância magnética nuclear $^{31}P\{^1H\}$.

3.3.1 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho⁽²⁷⁻³³⁾

Tabela 3.8 - Atribuição dos estiramentos mais importantes observados nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos carbonilo complexos (valores em cm^{-1})⁽²⁷⁻³³⁾

COMPLEXOS	ν_{CO}	$\nu_{\text{Ru-C}}$	$\nu_{\text{Ru-P}}$	$\nu_{\text{Ru-Cl}}$	$\nu_{\text{P-C}}$
$[(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Ru-Cl}_3\text{-Ru(dppb)Cl}]$	1965	586	520	282(t) 247(p)	1091
$[(\text{CO})(\text{P}\{\text{ptol}\}_3)_2\text{Ru-Cl}_3\text{-Ru(dppb)Cl}]$	1964	580	521	269(t) 249(p)	1092
$[(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Ru-Cl}_3\text{-Ru(binap)Cl}]$	1964	583	519	265(t) 246(p)	1088
$[(\text{CO})(\text{dppb})\text{Ru-Cl}_3\text{-Ru(dppb)Cl}]$	1970	571	511	282(t) 244(p)	1098
$[(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Ru-Cl}_3\text{-Ru(diop)Cl}]$	1971	585	514	254t 228p	1092

(t) cloreto terminal

(p) cloreto em ponte

No caso específico dos complexos com fórmula geral $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{dppb})_2]$ ou $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{P-P})(\text{PR}_3)]$ (P-P = dppb, binap e R = fenil, p-toluil), os estiramentos ν_{CO} , se mostraram característicos para estas espécies.

As atribuições das vibrações mais importantes observadas foram feitas com base em dados da literatura, bem como tabelas e livros específicos de espectroscopia de absorção na região do infravermelho⁽²⁷⁻³³⁾.

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos obtidos neste trabalho muitas vezes se mostraram complicado devido ao grande número de bandas

observadas; porém em muitos casos se prestam para sugestão das geometrias dos complexos. Os estiramentos ν_{CO} para estes complexos estão na faixa de 1963 a 1981 cm^{-1} . A tabela 3.8 mostra as principais bandas dos espectros obtidos:

Enquanto a molécula de monóxido de carbono livre apresenta a frequência de estiramento CO em 2143 cm^{-1} , em carbonilo complexos esta frequência dependerá sensivelmente da natureza do íon metálico e de seu estado de oxidação.

O número de onda do estiramento ν_{CO} diminui à medida que a força de ligação C-O diminui. Este fato é perfeitamente explicado em função da interação de retrodoação que se baseia na formação de uma ligação π entre o metal e o grupo carbonilo. Ao contrário da ligação σ , esta ligação adicional resulta do deslocamento de densidade eletrônica do metal para o grupo carbonilo.

A interação do grupo carbonilo em complexos metálicos depende do estado de oxidação do centro metálico. Caso o centro metálico tenha deficiência em elétrons, menos efetiva será a retrodoação e com o aumento da densidade eletrônica sobre o metal, mais forte será a interação de retrodoação. Assim a força da ligação C-O diminui, e a frequência do respectivo estiramento diminui. Por outro lado, a ligação entre o metal e o grupo carbonilo se fortalece, pois o caráter da ligação passa a ser de dupla, e a frequência de estiramento da ligação Ru-CO aumenta.

O esquema do mecanismo de retrodoação pode ser visto no desenho a seguir:

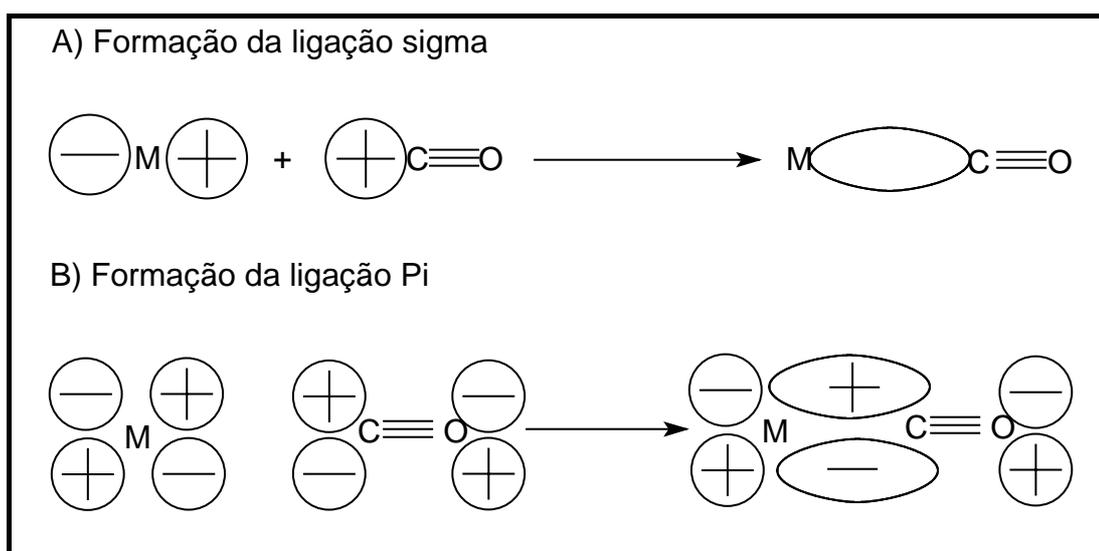


Figura 3.17 - Formação da ligação M-CO

Essa interação entre o centro metálico e o grupo CO é importante, pois tem grande influência nas propriedades redox destes centros metálicos, como será visto posteriormente.

As fosfinas formam complexos com uma variedade de metais de transição, em vários estados de oxidação. A espectroscopia vibracional é usada extensivamente para determinar a estrutura de compostos deste tipo e discutir a natureza da ligação metal-fósforo. As vibrações de estiramento M-P são assinaladas com dificuldade uma vez que surgem em regiões onde analogamente, os substituintes aromáticos exibem vibrações⁽²⁷⁾ que podem ser observadas na faixa de 3500 a 600 cm^{-1} .

Em função do grande número de modos vibracionais ativos das fosfinas, o espectro de absorção na região do infravermelho é dominado por estiramentos destes ligantes. Ademais disto, a posição das bandas observadas para estes ligantes coordenados não sofrem deslocamentos significativos em relação aos ligantes livres. Por esta razão, os espectros dos complexos binucleares sintetizados são semelhantes aos dos complexos de partida ou mesmo dos ligantes livres.

Por isto, para todos complexos obtidos neste trabalho são observados os estiramentos característicos dos ligantes fosfínicos na região do infravermelho.

As bandas características das fosfinas são observadas em aproximadamente 1430 cm^{-1} atribuída tentativamente ao estiramento da ligação C=C. Os estiramentos das ligações P-C dos anéis aromáticos também são observadas na faixa de 1080 cm^{-1} . A banda próxima de 580 cm^{-1} foi atribuída ao modo de estiramento da ligação Ru-C (CO).

Os modos vibracionais referentes a ligação Ru-Cl terminal estão na faixa entre 334 e 254 cm^{-1} , sendo que o cloreto em ponte aparece geralmente abaixo de 250 cm^{-1} . O espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})]$ pode ser visto na Figura 3.18.

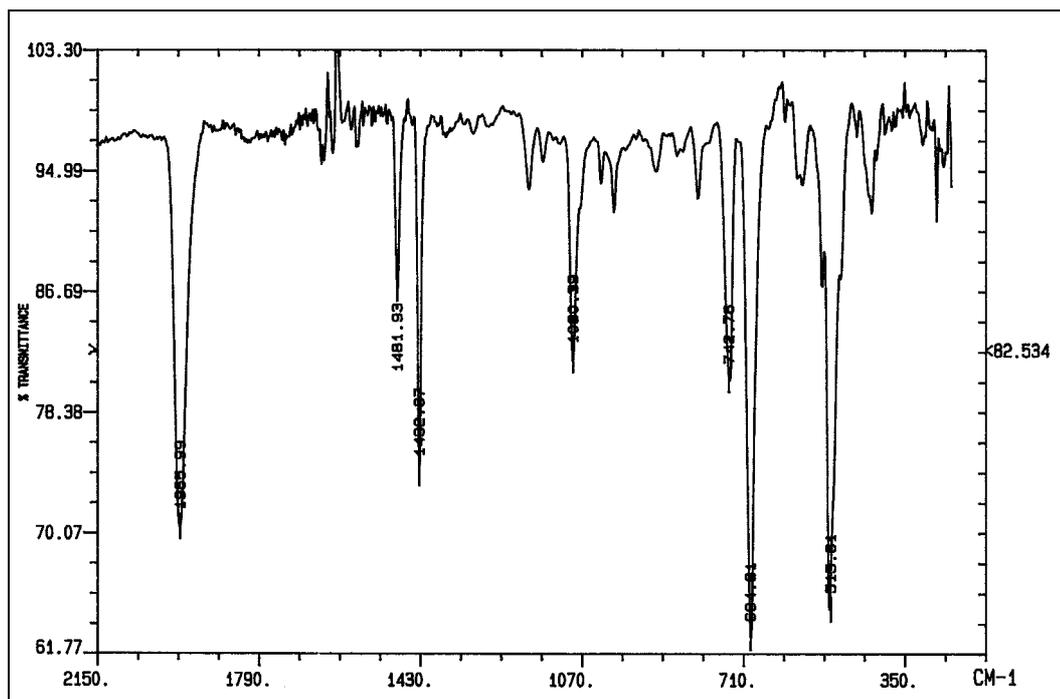


Figura 3.18 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})]$ (pastilha, diluído em CsI)

3.3.2 - Voltametria cíclica

Ao contrário dos complexos binucleares de valência mista, os carbonilos complexos apresentam somente um processo redox. Este comportamento foi observado anteriormente para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_4]$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CS})(\text{PPh}_3)_4]$ ⁽⁵¹⁾.

Tabela 3.9 - Dados de potenciais de meia-onda obtidos por voltametria cíclica para carbonilo complexos de rutênio com cloretos em ponte

Complexos	$E_{1/2\text{oxid}}(\text{V})$
$[(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Cl}_3-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dppb})\text{Cl}]$	0,55
$[(\text{CO})(\text{P}\{\text{ptol}\}_3)_2\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Cl}_3-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dppb})\text{Cl}]$	0,55
$[(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Cl}_3-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{S-binap})\text{Cl}]$	0,58
$[(\text{CO})(\text{dppb})\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Cl}_3-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dppb})\text{Cl}]$	0,51
$[(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}^{\text{II}}-\text{Cl}_3-\text{Ru}^{\text{II}}(\text{diop})\text{Cl}]$	0,65

Os complexos binucleares ($\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}$) obtidos neste trabalho (Tabela 3.9) que contém o grupo carbonilo apresentaram somente um processo de oxidação, reversível e monoelétrônico, levando a formação da espécie de valência mista $\text{Ru}_2(\text{II,III})$. Este processo corresponde à oxidação do centro “[$\text{RuCl}(\text{P-P})$]”. Não é observado a oxidação do outro centro metálico que contém o grupo carbonilo, “[$\text{Ru}(\text{PR}_3)_2\text{CO}$]”. Provavelmente a oxidação deste centro deve ocorrer em potenciais muito altos e que está fora da faixa de trabalho do sistema eletroquímico utilizado. A presença de um grupo carbonilo dificulta a oxidação do centro metálico devido às propriedades π -receptoras deste grupo, como foi discutido anteriormente.

Deve-se notar que os potenciais de oxidação (Tabela 3.9) são mais baixos do que os observados para os complexos binucleares de valência mista correspondentes (Tabela 3.2), ou seja que possuem o mesmo ligante coordenado ao centro metálico que está sendo oxidado, “[$\text{RuCl}(\text{P-P})$]”. Assim nos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{diop})]$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{diop})_2]$, os centros que são oxidados “[$\text{RuCl}(\text{diop})$]” possuem a mesma esfera de coordenação e os valores do potencial de oxidação são diferentes. Para o complexo de valência mista a oxidação ocorre em 0,79 V, enquanto que para o complexo carbonilo, este processo ocorre em 0,65 V. Esta diferença pode ser justificada devido ao acoplamento entre os centros metálicos no complexo de valência mista, no qual, um elétron encontra-se deslocalizado sobre os dois centros metálicos, levando a um aumento do potencial de oxidação (estabilização em função da comunicação entre os centros metálicos) da unidade “[$\text{RuCl}(\text{diop})$]”. O mesmo ocorre para

os complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{P-}t\text{ol}_3)_2(\text{dppb})]$, $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{dppb})_2]$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, onde nestes casos a unidade oxidada é “[RuCl(dppb)]”.

A seguir é apresentado o voltamograma do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})]$ (Figura 3.19).

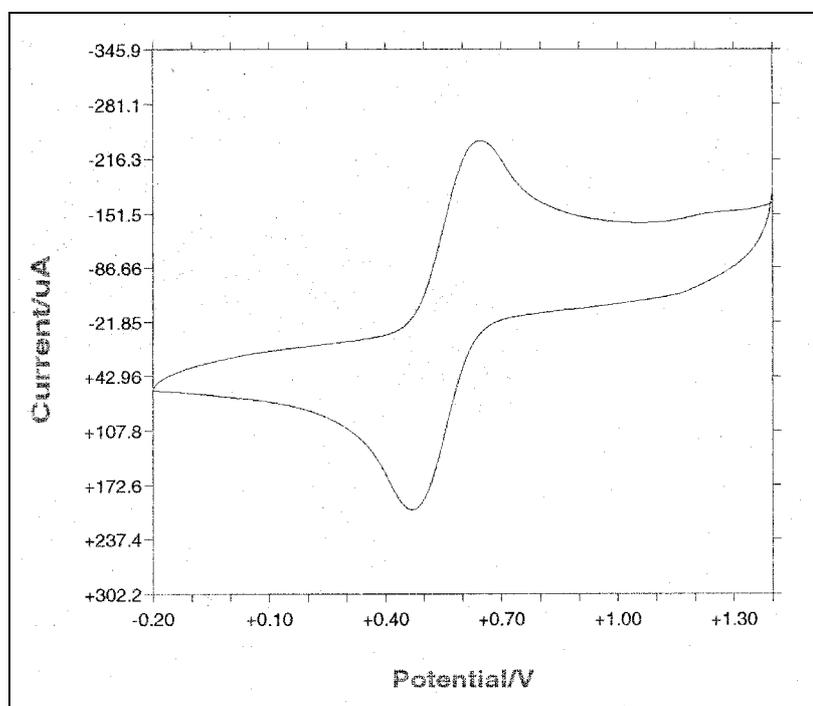


Figura 3.19 - Voltamograma cíclico do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})]$ (velocidade de varredura - 100 mV/s) CH_2Cl_2 , PTBA, 0.1 M.

3.3.3 - Ressonância Magnética Nuclear $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

Os espectros de ressonância magnética nuclear para os complexos binucleares de $\text{Ru}_2(\text{II},\text{II})$ foram realizados em solução de diclorometano ou clorofórmio deuterado.

Todos os complexos mostraram dois sistemas AB, ou seja quatro dubletos, referentes a quatro átomos de fósforos magneticamente não equivalentes. Os sinais observados em campo alto podem ser atribuídos aos fósforos **a** e **b** (unidade “[Ru(CO)(P-P)]”). Estes átomos estão próximos a um grupo carbonilo, que causa um aumento de blindagem dos fósforos em função da posição desse átomos em relação ao grupo carbonilo (efeito cone de proteção). Dessa maneira os sinais observados em campo baixo podem ser atribuídos aos fósforos **c** e **d** (unidade.”[RuCl(P-P)]”).

O complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{P-}t\text{ol}_3)_2(\text{dppb})]$ apresenta dois dubletos em campo alto, entretanto em campo baixo é observado somente um singlete. Este fato já foi descrito na literatura por MacFarlane⁽⁵²⁾ para complexos semelhantes, como $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{DMS})(\text{dppb})_2]$ e $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{THT})(\text{dppb})_2]$. A diferença é que estes complexos possuem no lugar do grupo CO o dimetilsulfeto (DMS) e tetrahidrotiofeno (THT), respectivamente. No primeiro caso o solvente utilizado é o CDCl_3 e no segundo C_6D_6 . Quando os solventes são trocados de C_6D_6 para o primeiro caso e CDCl_3 para o segundo, os sinais em campo baixo se resolvem e são observados o dois dubletos, como esperado. O espectro do complexo obtido pelo autor pode ser observado a seguir:

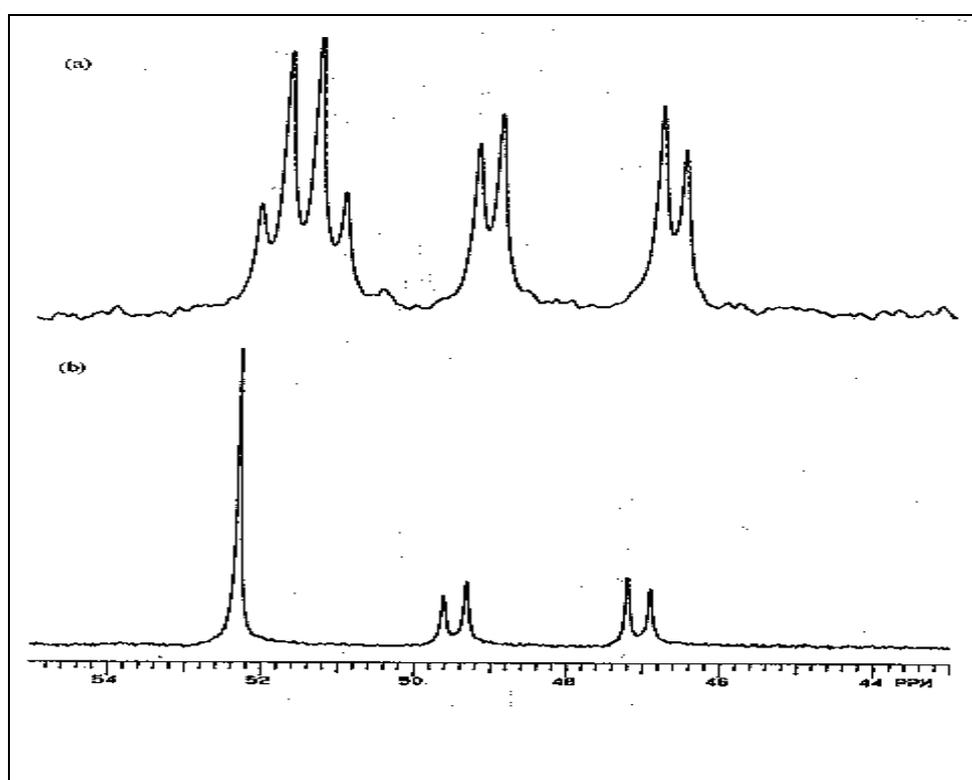
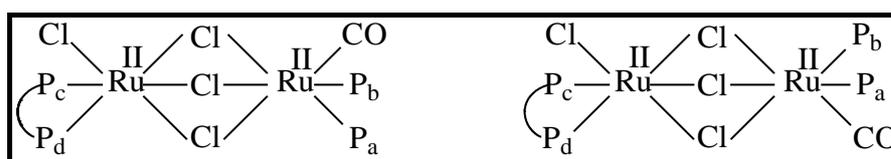


Figura 3.20 - Espectro RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{THT})(\text{dppb})_2]$ ⁽⁵²⁾, (a) CDCl_3 , (b) C_6D_6

Tabela 3.10 - Resultados de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$

COMPLEXO	$\delta(\text{ppm})$	$^2\text{J}(\text{Hz})$
[(CO)(dppb)Ru-Cl ₃ -Ru(dppb)Cl]	P _c 53,90 P _d 53,35	45
	P _a 47,71 P _b 35,07	30
[(CO)(PPh ₃) ₂ Ru-Cl ₃ -Ru(dppb)Cl]	P _c 54,69 P _d 53,92	44
	P _a 41,56 P _b 39,28	24
[(CO)(P{p-tol} ₃) ₂ Ru-Cl ₃ -Ru(dppb)Cl]	P _c ,P _d 54,15	-
	P _a 40,77 P _b 38,22	25
[(CO)(PPh ₃) ₂ Ru-Cl ₃ -Ru(Binap)Cl]	P _c 59,42 P _d 55,92	43
	P _a 41,49 P _b 38,21	24
[(CO)(PPh ₃) ₂ Ru-Cl ₃ -Ru(diop)Cl]	P _c = 48,1; P _d = 45,8	44
	P _a = 41,3; P _b = 38,3	25

O complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{binap})(\text{PPh}_3)_2]$ além dos quatro dubletos relacionados na tabela acima mostra a presença de outros quatros dubletos. Neste caso, uma das possibilidades que justifica este fato é a presença de um isômero deste complexo. As estruturas esperadas para estes isômeros podem ser vistas a seguir:

Figura 3.21 - Estruturas dos isômeros para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{binap})(\text{PPh}_3)_2]$

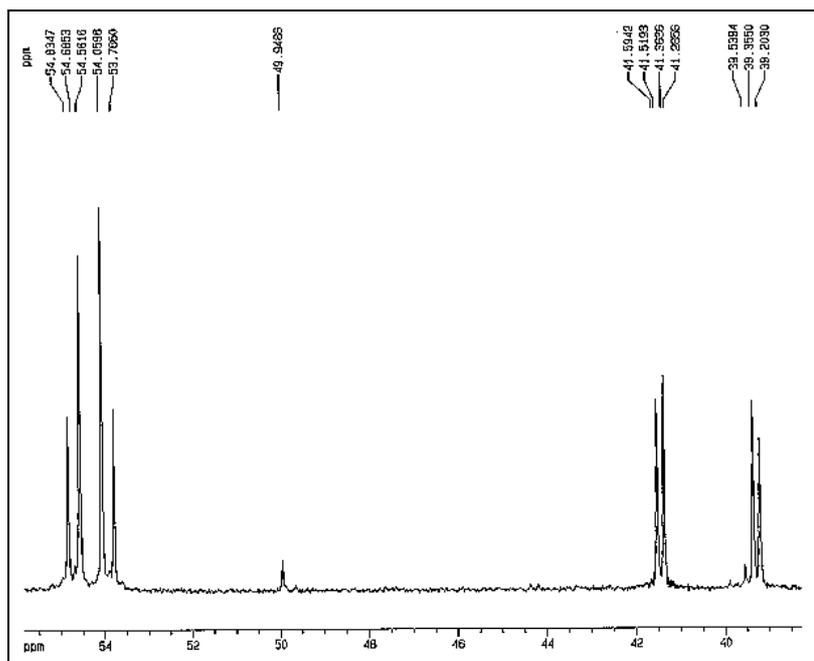


Figura 3.22 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{dppb})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)$

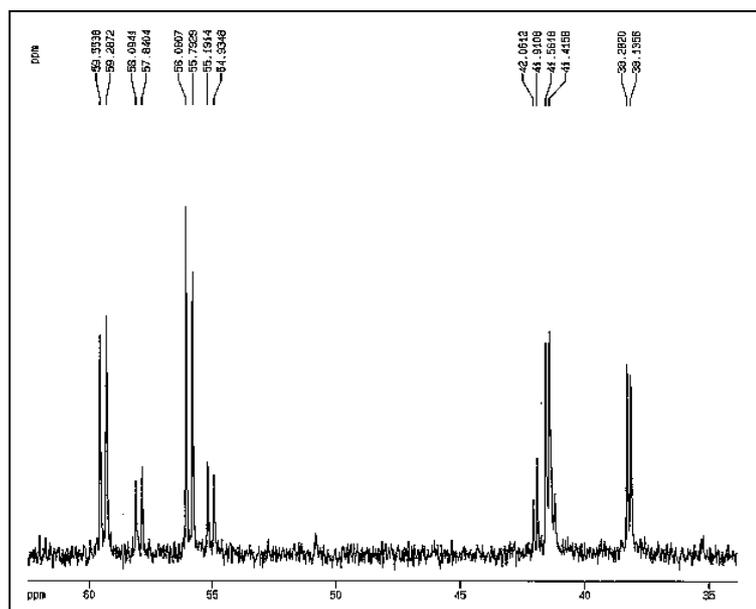


Figura 3.23 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2(\text{S-binap})](\text{CH}_2\text{Cl}_2)$

3.4 – Complexos binucleares contendo N-heterocíclicos [(dppb)(N-het.)RuCl₃-RuCl(dppb)] (N-het. = py, 4-fpy, BzCN, Im e 4-pic)

Usando a reatividade do complexo mononuclear pentacoordenado [RuCl₂(dppb)(PPh₃)] com ligantes N-heterocíclicos foi possível sintetizar complexos binucleares bioctaedros cofaciais. Os complexos obtidos foram caracterizados por microanálise, RMN ³¹P{¹H} e voltametria cíclica.

3.4.1 - Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais dos complexos contendo N-heterocíclicos apresentam bandas do estiramento da ligação fósforo-carbono (ν_{P-C}) são observadas na faixa 1094-1085 cm⁻¹. Os estiramentos referentes à ligação rutênio-fósforo (ν_{Ru-P}) estão na faixa 514-510 cm⁻¹. Os estiramentos referentes à ligação rutênio-cloreto (ν_{Ru-Cl}) terminal encontram-se na faixa 282-274 cm⁻¹ e em ponte em 255-212 cm⁻¹. Os estiramentos da ligação Ru-N são observado na faixa de 427 –422 cm⁻¹.

Tabela 3.11 - Atribuição dos estiramentos mais importantes observados nos espectros de absorção na região do infravermelho dos compostos carbonilo complexos (valores em cm^{-1})⁽²⁷⁻³³⁾

COMPLEXOS	$\nu_{\text{Ru-P}}$	$\nu_{\text{Ru-Cl}}$	$\nu_{\text{P-C}}$
$[(\text{py})(\text{dppb})\text{Ru-Cl}_3-(\text{dppb})\text{Cl}]$	513	280t 250p 232p	1090
$[(4\text{-fpy})(\text{dppb})\text{Ru-Cl}_3-(\text{dppb})\text{Cl}]$	511	276t 255p 240p	1093
$[(\text{bzCN})(\text{dppb})\text{Ru-Cl}_3-(\text{dppb})\text{Cl}]$	514	285t 245p 231p	1094
$[(\text{Im})(\text{dppb})\text{Ru-Cl}_3-(\text{dppb})\text{Cl}]$	513	282t 248p 212p	1093
$[(4\text{-Pic})(\text{dppb})\text{Ru-Cl}_3-(\text{dppb})\text{Cl}]$	512	274t 244p 232p	1093

(t) cloreto terminal

(p) cloreto em ponte

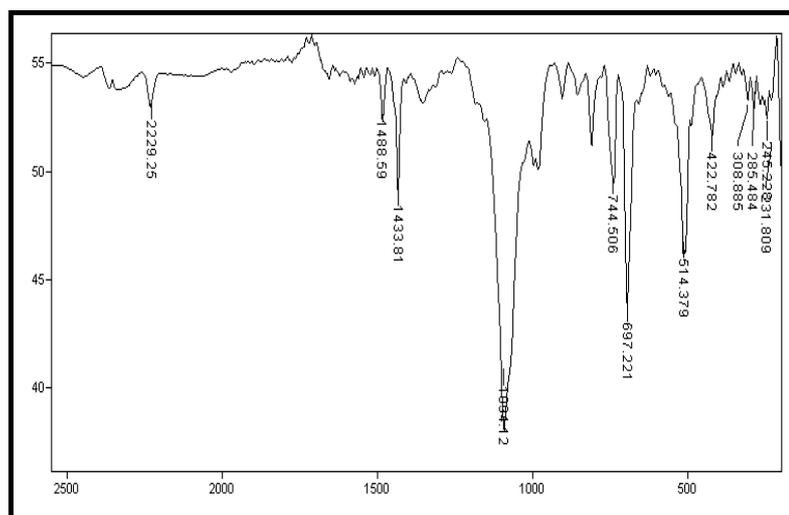


Figura 3.24 - Espectro de infravermelho para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{BzCN})(\text{dppb})_2]$

3.4.2 – Voltametria cíclica

O comportamento eletroquímico para os complexos binucleares contendo N-heterocíclicos é muito interessante, pois estes podem ser gerados em solução em três estados distintos de oxidação (acessíveis dentro da faixa de trabalho), da mesma forma como foi observado para as espécies de valência mista.

Tabela 3.12 – Dados de voltametria cíclica para os complexos binucleares contendo N-heterocíclico ($E_{1/2}/V$).

Complexos	$E_{1/2}$ (1)	$E_{1/2}$ (2)
$[(Im)(dppb)Ru-Cl_3-Ru(dppb)Cl]$	0,33	1,12
$[(py)(dppb)Ru-Cl_3-Ru(dppb)Cl]$	0,42	1,31
$[(4-fpy)(dppb)Ru-Cl_3-Ru(dppb)Cl]$	0,40	1,28
$[(BzCN)(dppb)Ru-Cl_3-Ru(dppb)Cl]$	0,41	1,41
$[(4-Pic)(dppb)Ru-Cl_3-Ru(dppb)Cl]$	0,34	1,28

Os voltamogramas cíclicos dos complexos binucleares contendo N-heterocíclicos em sua estrutura apresentam dois processos redox consecutivos monoelétrônicos e reversíveis, podendo estar presentes em três estados de oxidação $Ru_2(II,II)$, $Ru_2(II,III)$ e $Ru_2(III,III)$.

O processo de redução em torno de 0,40 V é atribuído a unidade “ $RuCl(P-P)$ ” e o potencial mais anódico, a “ $Ru(N-het.)(P-P)$ ” (que possui o ligante com característica π -receptoras), o que pode ser explicado em função da presença do ligante N-heterocíclico, o que dificulta a oxidação deste centro metálico. Além desse fato a troca de um ligante cloreto por qualquer outro neutro em geral provoca um deslocamento anódico de aproximadamente 0,60 V^(54,55). Outro fato que confirma isso é o potencial de redução da unidade “ $Ru^{III}Cl_2(PPh_3)$ ” do complexo $[Ru_2Cl_5(CO)(PPh_3)_3]^{(22)}$ que está centrado em torno de - 0,20 V. Este baixo

potencial de redução é justificado pela presença de dois cloretos, que deixa o centro metálico mais rico em elétrons e estabiliza a espécie Ru^{III} formada. Este último fato comparado com a primeira oxidação dos complexos apresentados na Tabela 3.11, no qual pode-se notar que a diferença é a troca de um cloreto como átomo doador por um átomo de fósforo da bifosfina. A seguir é mostrado o voltamograma cíclico do complexo $[(\text{py})(\text{dppb})\text{Ru}-\mu\text{Cl}_3-\text{Ru}(\text{dppb})\text{Cl}]$.

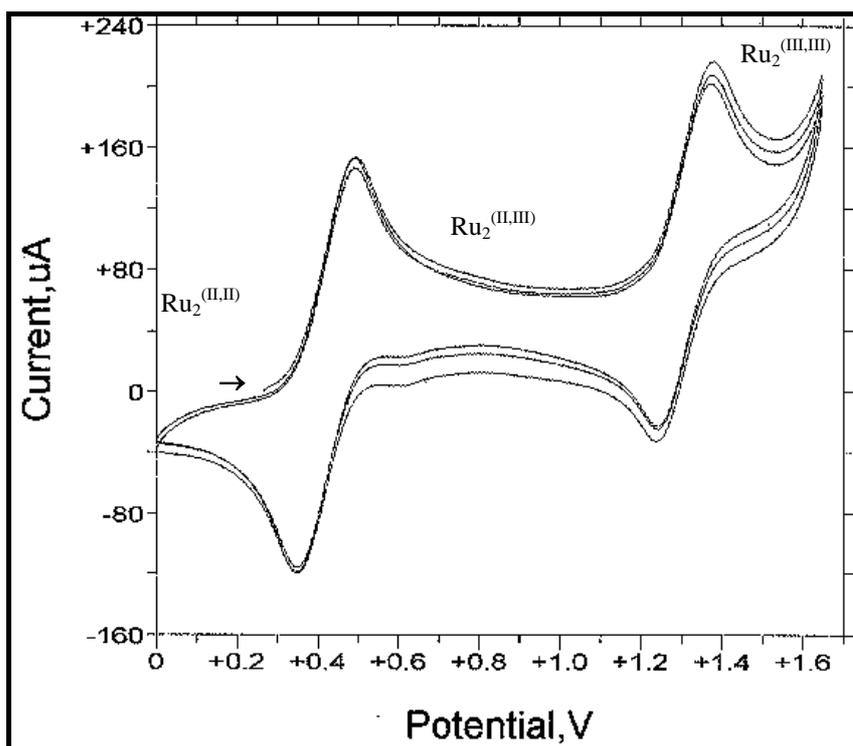


Figura 3.25 - Voltamograma cíclico do complexo $[(\text{py})(\text{dppb})\text{Ru}-\mu\text{Cl}_3-\text{Ru}(\text{dppb})\text{Cl}]$ (velocidade de varredura - 100 mV/s), CH_2Cl_2 , PTBA, $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

3.4.3 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{31}P)

O comportamento apresentado pelos complexos que contém o grupo N-heterocíclico, como ligante, é diferente dos carbonilo complexos e do composto contendo benzonitrila (Tabela 3.13, Figura 3.26).

Tabela 3.13 - Resultados de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para os complexos carbonilos binucleares(CH_2Cl_2).

Complexo	$\delta(\text{ppm})$	$^2\text{J}(\text{Hz})$
[Ru ₂ Cl ₄ (Im)(dppb) ₂]	P _c = 52,7; P _d = 51,8	43
	P _a = 55,7; P _b = 48,8	38
[Ru ₂ Cl ₄ (py)(dppb) ₂]	P _c = 52,7; P _d = 51,8	44
	P _a = 54,9; P _b = 45,6	39
[Ru ₂ Cl ₄ (4f-py)(dppb) ₂]	P _c = 52,5; P _d = 52,0	43
	P _a = 54,9; P _b = 45,8	36
[Ru ₂ Cl ₄ (BzCN)(dppb) ₂]	P _c = 54,6; P _d = 47,9	44
	P _a = 56,9; P _b = 56,5	35
[Ru ₂ Cl ₄ (4-pic)(dppb) ₂]	P _c = 52,5; P _d = 52,0	43
	P _a = 55,1; P _b = 46,1	37

Os sinais correspondentes aos fósforos **c** e **d**, isto é, aqueles ligados ao centro que possui o ligante cloreto, aparecem entre os dois dubletos correspondentes aos fósforos **a** e **b** (ligados ao centro que possui o N-heterocíclico). A diferença em relação aos demais complexos é que no caso das espécies carbonilo e benzonitrila os sinais estão separados, ou seja os fósforos **a** e **b** em campo alto (protegidos) e os fósforos **c** e **d** (Figura 3.26) em campo baixo (desprotegidos). Este comportamento já foi observado por James⁽⁵²⁾ e é uma exceção, uma vez que a maioria dos casos, incluindo ligantes como sulfóxidos, sulfetos e N,N'-dimetilacetamida o comportamento é semelhante aos dos complexos que contém o grupo carbonilo. A explicação está nas características dos ligantes N-heterocíclicos, por serem anéis aromáticos (ou seja possuindo um sistema π -deslocalizado) são planares. Dependendo da posição deste anéis em relação ao átomos de fósforos podem protegê-los ou desprotegê-los. Os átomos de fósforo que estiverem em posição perpendicular ao plano do anel aromático (N-heterocíclico) sofrerão um deslocamentos para campo alto (proteção) ao contrário dos átomos de fósforo que estiverem na direção do plano, sofrerão deslocamento para campo baixo (desproteção). O complexo com benzonitrila apresenta comportamento similar aos complexos carbonilos, pois o anel aromático está mais afastado dos átomos de fósforo, não causando nenhum efeito anisotrópico.

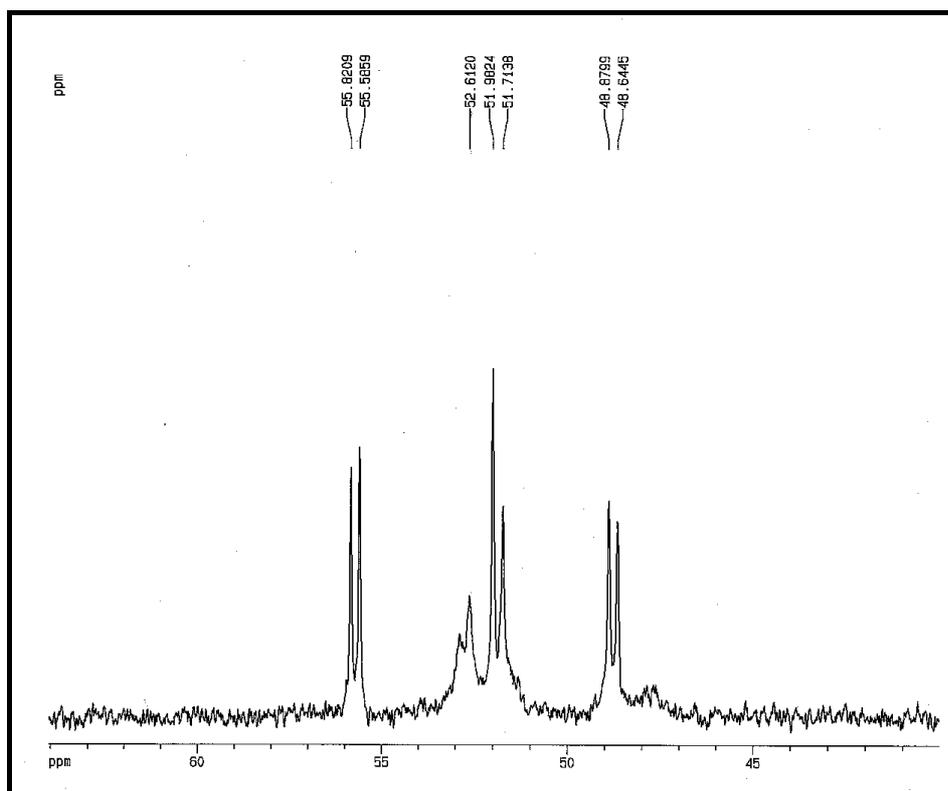


Figura 3.26 - Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do complexo $[(\text{Im})(\text{dppb})\text{Ru}-\text{Cl}_3-\text{Ru}(\text{dppb})\text{Cl}](\text{CH}_2\text{Cl}_2)$

3.5 – Complexo Mononuclear $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]^{(9)}$

Este complexo possui um análogo que é o *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, obtido em nosso laboratório⁽⁹⁾, porém neste caso o complexo acima contém uma bifosfina quiral. Ao contrário do seu análogo, este novo aqua complexo é solúvel na maioria dos solventes orgânicos inclusive, éter etílico. Neste caso seu isolamento é dificultado, uma vez que é necessário forçar a sua precipitação.

Da mesma forma que para seu análogo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]^{(9)}$, o complexo contendo o ligante diop foi caracterizado por voltametria cíclica e ressonância paramagnética eletrônica.

3.5.1 – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho do *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O]

O espectro de infravermelho deste complexo apresenta as bandas características das fosfinas $\nu_{P-C} - 1058 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{Ru-Cl} - 333$ e 274 cm^{-1} além do estiramento $\nu_{OH} - 3481 \text{ cm}^{-1}$ devido a presença de uma molécula de água em sua estrutura.

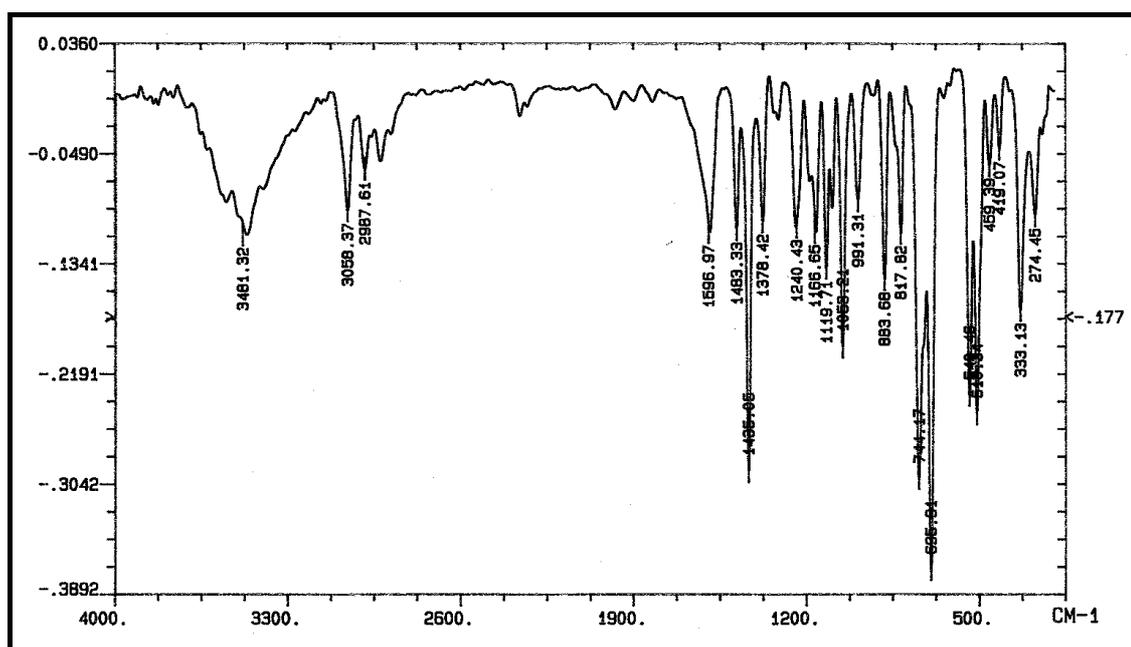


Figura 3.27 - Espectro na região do infravermelho do complexo *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O] (pastilha, diluído em CsI)

3.5.2 – Voltametria cíclica do *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O]

A voltametria cíclica deste complexo é semelhante ao do seu análogo com dppb. Inicialmente apresenta somente um processo de redução em 0,17 V. Após a ocorrência deste processo, um processo de oxidação ocorre em 0,78 V. Este comportamento também foi observado para o complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] e pode ser explicado pelo mecanismo mostrado na Figura 3.28.

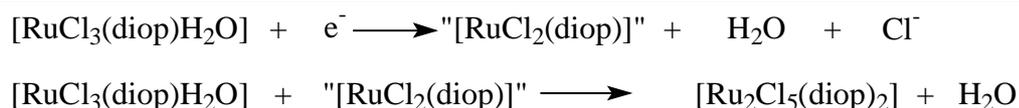


Figura 3.28 - Mecanismo para formação eletroquímica do complexo binuclear de valência mista a partir do *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O] (CH₂Cl₂).

A redução do aqua complexo em 0,17 V gera uma espécie de Ru(II) que é rica em elétrons. Isto gera uma repulsão entre os cloretos devido ao excesso de carga negativa, assim um cloreto se dissocia formando uma espécie intermediária de Ru(II) insaturada “[RuCl₂(diop)]”, que é muito reativa e na presença do aqua complexo *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O] reage rapidamente (dentro da escala de tempo da voltametria cíclica) formando a espécie binuclear de valência mista [Ru₂Cl₅(diop)₂].

O voltamograma do aqua complexo *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O] é mostrado na Figura 3.29. Pode ser observado pelo voltamograma cíclico deste aqua complexo que na primeira varredura, no sentido anódico, praticamente não é observado processo eletroquímico. Isso é esperado uma vez que a espécie é de Ru(III) e o potencial inicial foi o potencial de repouso (E_r). No sentido catódico, um processo de redução irreversível é observado, sendo observado agora o aparecimento de um processo de oxidação em potencial mais anódico. Isso mostra que a redução Ru(III)→Ru(II) é acoplada a uma reação. Este processo foi observado anteriormente por nosso grupo⁽⁹⁾, sendo atribuído a formação da espécie de valência mista

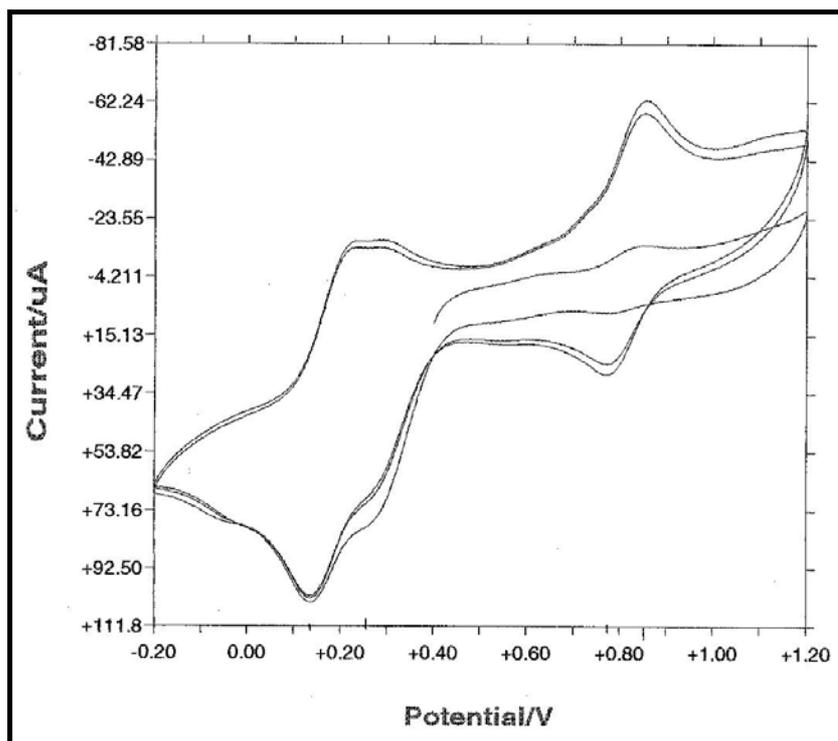


Figura 3.29 - Voltamograma Cíclico do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$ (velocidade de varredura - 100 mV/s), CH_2Cl_2 , PTBA, 0.1 mol/L

3.5.3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$

O espectro de RPE para o aqua complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{H}_2\text{O}]$ é bem diferente do que o apresentado por seu análogo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ uma vez que este último apresenta estrutura no estado sólido, na qual duas moléculas estão ligadas através dos hidrogênios da molécula de H_2O de um complexo com os cloretos de outra. A estrutura de raios-X deste complexo pode ser vista a seguir:

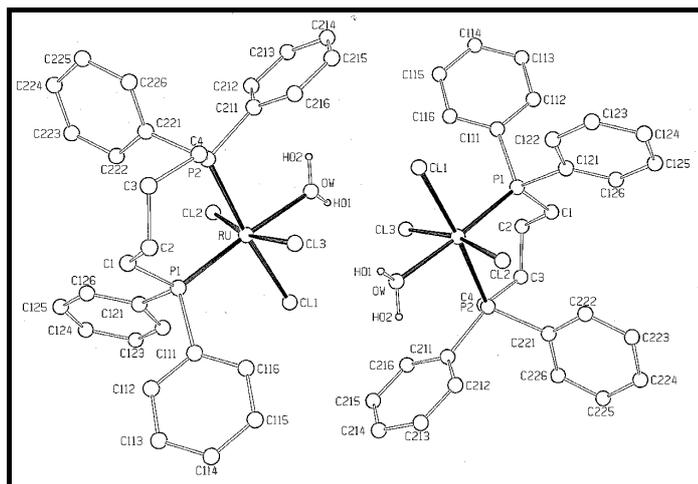


Figura 3.30 - Estrutura de raios-X para o complexo $mer-[RuCl_3(dppb)H_2O]^{(9)}$

Essa interação, no caso do complexo $mer-[RuCl_3(dppb)H_2O]$, permite um acoplamento spin-spin gerando desta forma uma absorção em campo zero que pode ser observada em seu espectro de RPE. Para o aqua $mer-[RuCl_3(diop)H_2O]$ esta interação não deve ocorrer e o seu espectro de RPE é dependente somente da simetria do complexo, não mostrando nenhum tipo de interação intermetálico. Assim o esperado para este complexo é o aparecimento de três valores de g , como de fato foi observado ($g_1 = 2,78$; $g_2 = 2,14$ e $g_3 = 1,72$), uma vez que a molécula possui simetria rômbrica não apresentando planos de simetria. Outro fato que indica a ausência de interação por pontes de hidrogênio, é a maior solubilidade do complexo aqua-diop comparada com o aqua-dppb. O primeiro é solúvel na maioria dos solventes orgânicos (inclusive éter etílico) enquanto que o segundo é insolúvel. Este espectro de EPR é mostrado na Figura 3.31.

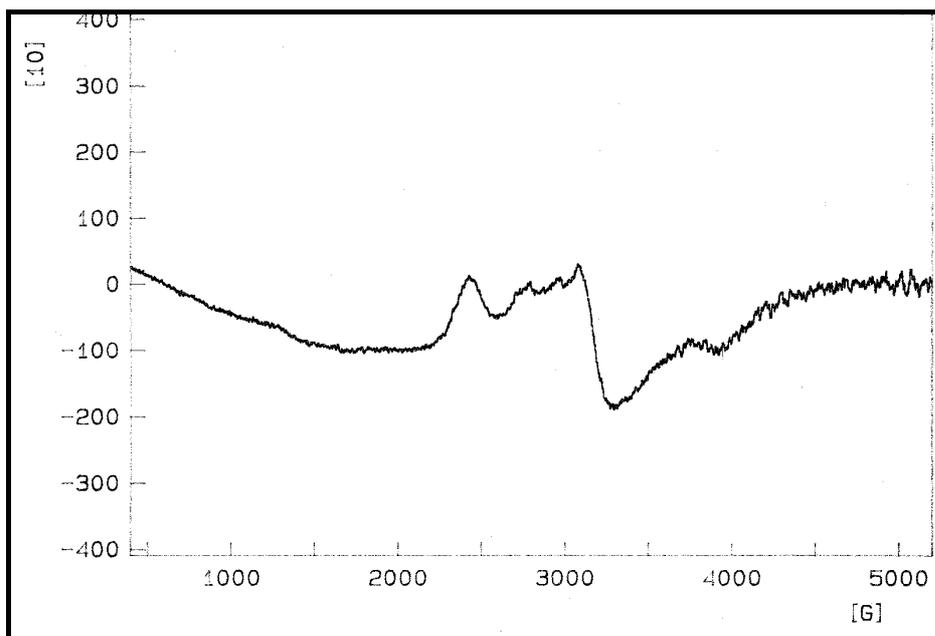


Figura 3.31 - Espectro de RPE para o complexo *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O] (CH₂Cl₂, a 77 K)

Pode ser visto pelo espectro de RPE que o complexo não está totalmente puro, apresentando outras linhas devidas às impurezas. À solução contendo o complexo *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O] adicionou-se algumas gotas de acetonitrila para trocar a molécula de água coordenada e o espectro resultante é mostrado na Figura 3.32.

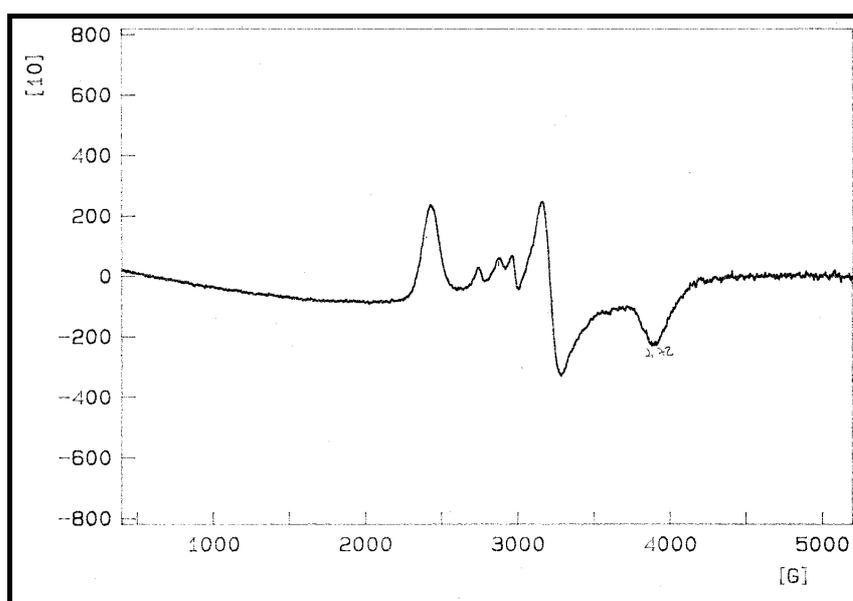


Figura 3.32 – Espectro de RPE para o complexo *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O] + acetonitrila (CH₂Cl₂, a 77 K)

3.6 - Reatividade do complexo *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O] com óxido nítrico (NO).

A reação do aqua complexo *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O], com NO forma uma espécie mononuclear contendo o centro metálico rutênio na sua forma reduzida (RuII) e o grupo NO⁺. O ligante nitrosilo substitui a molécula de água e promove a redução do centro metálico. Este comportamento foi observado também para a espécie *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]⁽⁵⁷⁾

3.6.1 – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho do *mer*-[RuCl₃(diop)NO]

O espectro vibracional do *mer*-[RuCl₃(diop)NO] apresenta estiramentos em 292, 302 e 339 cm⁻¹ que podem ser atribuídos ao estiramento da ligação $\nu_{\text{Ru-Cl}}$. O estiramento da ligação $\nu_{\text{Ru-P}}$ aparece em 508 cm⁻¹ e o estiramento $\nu_{\text{P-C}}$ em 1095 cm⁻¹. O estiramento da ligação $\nu_{\text{N-O}}$ está em 1897 cm⁻¹, o que está na faixa esperada para espécies que contém NO⁺⁽⁵⁸⁾. O espectro de infravermelho do complexo *mer*-[RuCl₃(diop)NO] é mostrado na Figura 3.33.

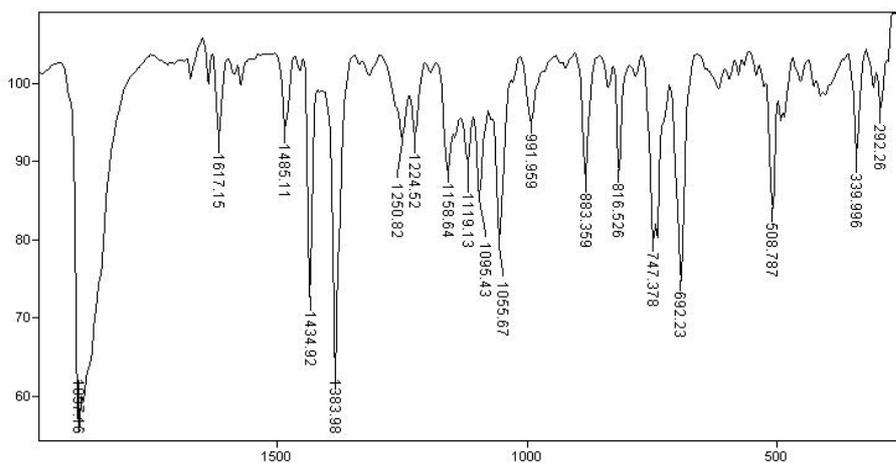


Figura 3.33 – Espectro de absorção na região do infravermelho do complexo [RuCl₃(diop)NO] (diluído em CsI)

3.6.2 – Espectroscopia de RMN ^{31}P do *mer*-[RuCl₃(diop)NO]

O espectro de ^{31}P deste complexo apresenta dois fósforos não equivalentes, característicos de um sistema AB. Assim pode-se propor a estrutura:

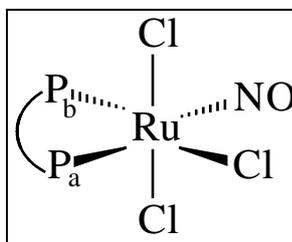


Figura 3.34 - Estrutura sugerida para o complexo [RuCl₃(diop)NO], em solução

Os dois dubletos observados apresentam os seguintes deslocamentos químicos e constantes de acoplamento: δ_{Pb} 5,5 ppm ($^2J = 39,6$ Hz); δ_{Pa} -2,3 ppm ($^2J = 39,6$). O deslocamento químico para Pa é observado em campo mais alto por causa da influência trans do ligante NO^+ , que é um forte retirador π , o que causa o enfraquecimento da ligação Ru-P que está em posição trans. Esse enfraquecimento causa uma proteção deste átomo de fósforo que apresenta, desta forma, deslocamento químico mais próximo do observado para o ligante livre. O enfraquecimento da ligação foi constatado pelas distâncias Ru-P obtidas a partir da estrutura de raios-X (Tabela 3.15). Comportamentos similares foram observados em carbonilo complexos [RuCl₂(CO)₂(dppb)]⁽⁵²⁾ e no análogo *mer*-[RuCl₃(dppb)NO] quando semelhantes considerações foram feitas⁽⁵⁷⁾. Pode ser observado no espectro de ressonância na Figura 3.35(a), que as intensidades dos sinais não são as mesmas, sendo isto refletido nos valores das integrais. Esta diferença pode ser atribuída à diferentes tempos de relaxação dos átomos de fósforos. O mesmo comportamento foi observado para o complexo similar *mer*-[RuCl₃(dppb)NO], porém com diferentes deslocamentos químicos, devido às diferenças dos ligantes bifosfínicos presentes neste compostos. Experimentos de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ à baixa temperatura (em CDCl₃) Figura 3.35(b), mostrou que as intensidades deste dubletos variam com o abaixamento da temperatura, alcançando intensidades equivalentes à -60 °C, uma justificativa para esta observação é em relação ao tempo de relaxação T_1 que está diretamente ligado a temperatura. Outro fato que merece destaque é que a separação entre os dubletos aumenta com o abaixamento da temperatura.

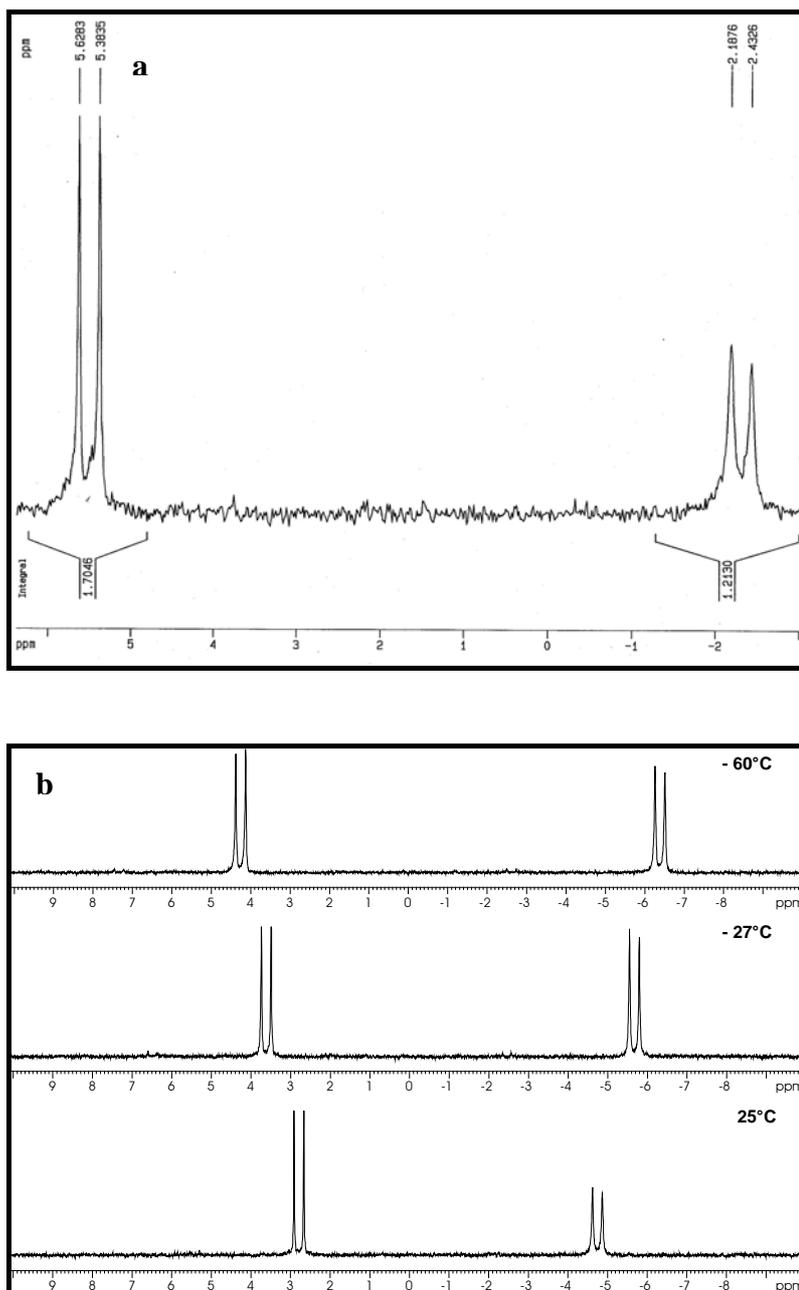


Figura 3.35 – (a) Espectro de RMN ^{31}P do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{NO}]$, (CH_2Cl_2); (b) temperaturas de 25 °C, -27 °C e -60 °C (CDCl_3).

3.6.3 - Estrutura de Raios-X do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{NO}]$

Tabela 3.14. Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{diop})\text{NO}]$.

Fórmula	C ₃₁ H ₃₂ Cl ₃ NO ₃ P ₂ Ru
Peso Molecular	735,94
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71070 Å
Sistema Cristalino	Ortorombico
Grupo espacial	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Dimensões da Cella Unitária	$a = 12,0210(3) \text{ \AA}$ $b = 14,4160(3) \text{ \AA}$ $c = 18,6640(5) \text{ \AA}$
Volume	3234,4(1) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,511 Mg/m ³
Coefficiente de Absorção	0,864 mm ⁻¹
F(000)	1496
Dimensões do Cristal	0,16 x 0,09 x 0,05 mm ³
Limites de θ para col. de dados	1,78 to 27,50°
Razão h,k,l	-15 ≤ h ≤ 15; -18 ≤ k ≤ 18; -24 ≤ l ≤ 24
Reflexões Coletadas	48157
Reflexões Independentes	7436 [R(int) = 0,0676]
Dados / parametros	7436 / 372
Refinamento	R1 = 0.0384; wR2 = 0.0965
Max, min residual, ρ	0,516 e -1,393 e.Å ⁻³

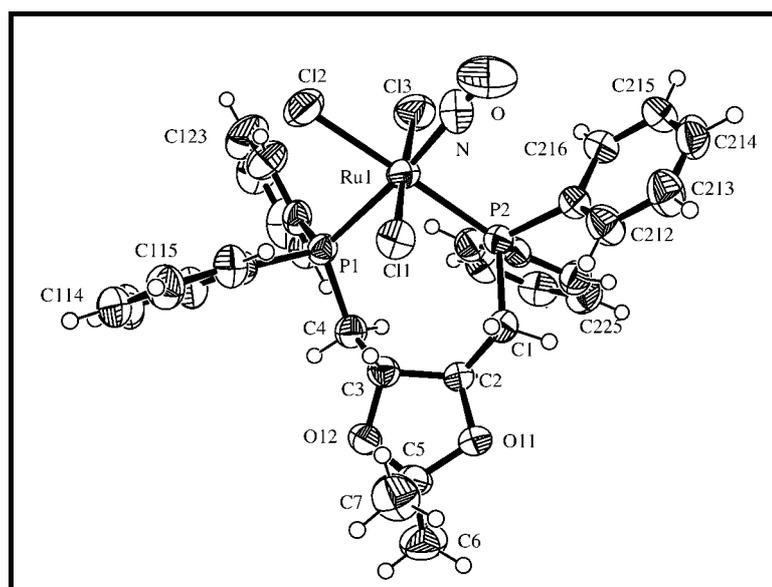


Figura 3.36– Estrutura de raios-X do complexo *mer*-[RuCl₃(diop)NO]

Tabela 3.15 – Distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados

Ru(1)-N	1,816(5)	N-Ru(1)-Cl(3)	89,27(16)
Ru(1)-Cl(3)	2,3700(13)	N-Ru(1)-Cl(1)	88,51(16)
Ru(1)-Cl(1)	2,3810(11)	Cl(3)-Ru(1)-Cl(1)	177,50(5)
Ru(1)-P(2)	2,3887(11)	N-Ru(1)-P(2)	91,33(14)
Ru(1)-Cl(2)	2,4159(12)	Cl(3)-Ru(1)-P(2)	92,00(5)
Ru(1)-P(1)	2,5124(11)	Cl(1)-Ru(1)-P(2)	86,89(4)
P(1)-C(121)	1,827(4)	N-Ru(1)-Cl(2)	88,68(14)
P(1)-C(111)	1,846(4)	Cl(3)-Ru(1)-Cl(2)	90,10(5)
P(2)-C(211)	1,821(4)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	91,00(5)
P(2)-C(221)	1,822(4)	P(2)-Ru(1)-Cl(2)	177,90(5)
P(2)-C(1)	1,844(4)	N-Ru(1)-P(1)	173,47(14)
O-N	1,022(6)	O-N-Ru(1)	176,0(6)

A distância Ru(1)-P(1) trans NO é maior do que a observada para o fósforo trans a cloreto, Ru(1)-P(2). Este comportamento pode ser explicado com base no efeito da retrodoação (influência trans), que é muito mais intensa entre o Ru e o NO, enfraquecendo a ligação Ru-P que está em posição trans e com isto a densidade eletrônica (elétrons sigma do fósforo) ficam deslocados para o fosforo. Isso justificaria o deslocamento químicos observados nos espectros de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, no qual o fósforo trans ao grupo NO é mais protegido, ou seja, tende a ter deslocamento químico mais próximo do ligante livre.

O comprimento da ligação N-O (1,022(6) Å) é menor do que o observado para o complexo similar *mer*-[RuCl₃(dppb)NO] (1,15(2)Å). Essa menor distância pode ser indicativa de maior interação π entre o NO e o rutênio, no complexo com dppb, fato que foi confirmado por infravermelho pois o complexo com dppb apresenta estiramento ν_{NO} em menor número de onda que o similar com diop.

O ângulo da ligação Ru-N-O no complexo [RuCl₃(diop)NO] é essencialmente linear (176°), enquanto que no complexo [RuCl₃(dppb)NO] (160°), o que mais uma vez justifica os valores de distâncias N-O acima. Estes resultados são consistentes com a presença de NO⁺ coordenado⁽⁵⁹⁻⁶¹⁾.

3.7 - Reatividade do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com hidrogênio molecular (H_2).

3.7.1 - Reatividade do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com Hidrogênio molecular (H_2) em N,N'-dimetilacetanamida.

A reação do $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com H_2 , em N,N'-dimetilacetanamida gera uma espécie já conhecida da literatura⁽²⁶⁾ cuja fórmula é $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{dppb})_2]$. A estrutura deste complexo é mostrada na Figura 3.37.

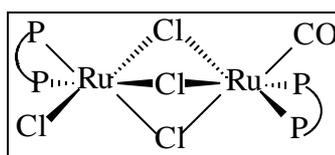


Figura 3.37 - Estrutura do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{dppb})_2]$ ⁽²⁶⁾

Este produto foi caracterizado por infravermelho (Tabela 3.8), RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Tabela 3.10) e voltametria cíclica (Tabela 3.9), concordando com os dados da literatura⁽²⁶⁾. O produto obtido apresenta um grupo carbonilo em sua estrutura, o que indica que ocorreu uma reação de decarbonilação do solvente, N,N'-dimetilacetanamida. Os deslocamentos químicos, em ppm, para os dubletos observados no espectro são $P_a = 47,71$; $P_b = 35,07$; $P_c = 53,90$ e $P_d = 53,35$ ($^2J_{ab} = 45$ Hz e $^2J_{cd} = 30$ Hz)

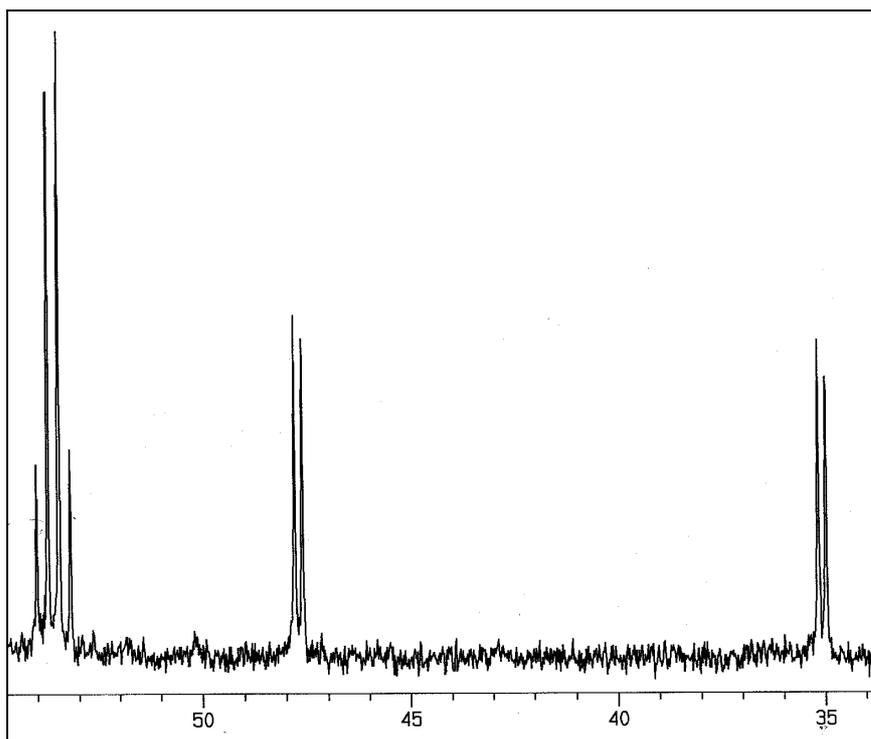


Figura 3.38 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{dppb})_2]$ (CH_2Cl_2)

3.7.2 - Reatividade do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com hidrogênio molecular (H_2) em diclorometano e metanol.

A mesma reação acima citada, na ausência de N,N'-dimetilacetanamida, conduz a formação de uma espécie binuclear, na qual os dois centros metálicos são pentacoordenados, unidos por meio de dois cloretos em ponte.

A estrutura do complexo é mostrada na Figura 3.39.

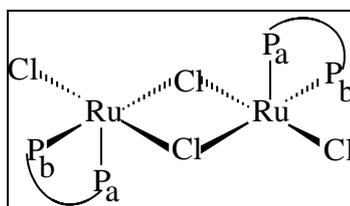


Figura 3.39 - Estrutura do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$

A síntese deste complexo encontra-se publicada na literatura⁽²⁶⁾, porém a rota sintética é outra e usa como precursor o complexo penta coordenado $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$.

O espectro de RMN de ^{31}P concorda com os resultados obtidos pelo grupo do Dr. Brian R. James (The University of British Columbia, Vancouver-Canadá). O espectro apresenta dois dubletos de um sistema AB e pode ser visto na Figura 3.40. Os deslocamentos químicos em ppm, para os dubletos observados no espectro são $P_a = 63,5$ e $P_b = 55,3$ ($^2J_{ab} = 30 \text{ Hz}$)

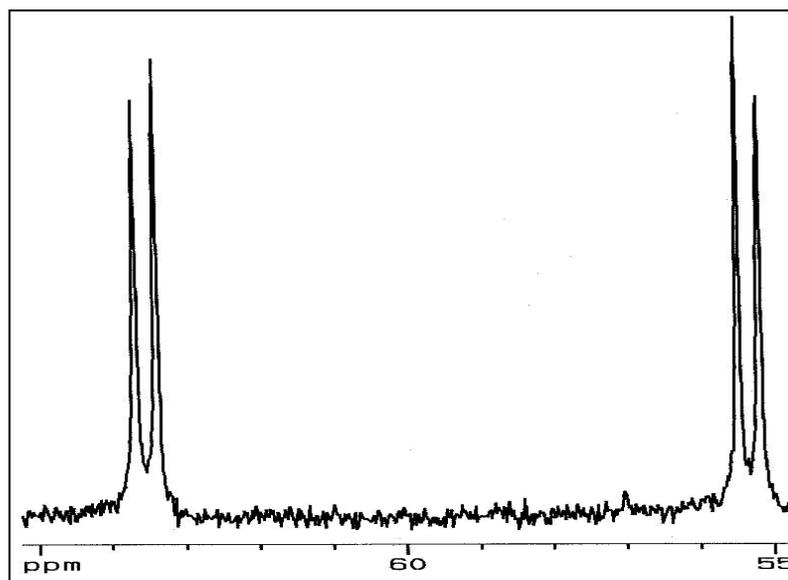


Figura 3.40 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ (CH_2Cl_2)

3.7.3 - Reatividade do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com hidrogênio molecular (H_2) em Diclorometano e trietilamina.

Neste trabalho foi possível preparar com alto rendimento (86 %), o complexo $[\text{H}_2\text{NEt}_2][\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, ao contrário do reportado na literatura para a síntese desta mesma espécie, porém usando outro reagente de partida, o complexo $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})\text{PPh}_3]$ ⁽⁵²⁾ no qual o rendimento máximo obtido foi de 40 %. Este complexo possui um similar contendo a bifosfina quiral binap na estrutura, sendo ativo na hidrogenação de diversos substratos com altos valores de excesso enantiomérico⁽⁶²⁾. A estrutura molecular deste complexo foi determinada por difração de raios-X, mostrando que a disposição dos ligantes é diferente da que foi obtida para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (Figura 3.16) apresentando estrutura similar ao do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{chiraphos})_2]$ ⁽²⁴⁾, ou seja, estrutura mais simétrica.

O complexo $[\text{H}_2\text{NEt}_2][\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ foi caracterizado por microanálise e RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ apresentou um singlete com deslocamento químico de (δ) 49 ppm, similar ao que foi descrito na literatura⁽⁵²⁾. A presença de um singlete está de acordo com a estrutura determinada para este complexo, mostrando a presença de quatro fósforos equivalentes. O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ deste complexo é mostrado na Figura 3.41.

Na formação deste complexo ocorreu uma reação de dealquilação da trietilamina, ou seja, foi perdido um grupo etil e formação do cátion $[\text{H}_2\text{NEt}_2]^+$ o que já é conhecido na literatura⁽⁶³⁾.

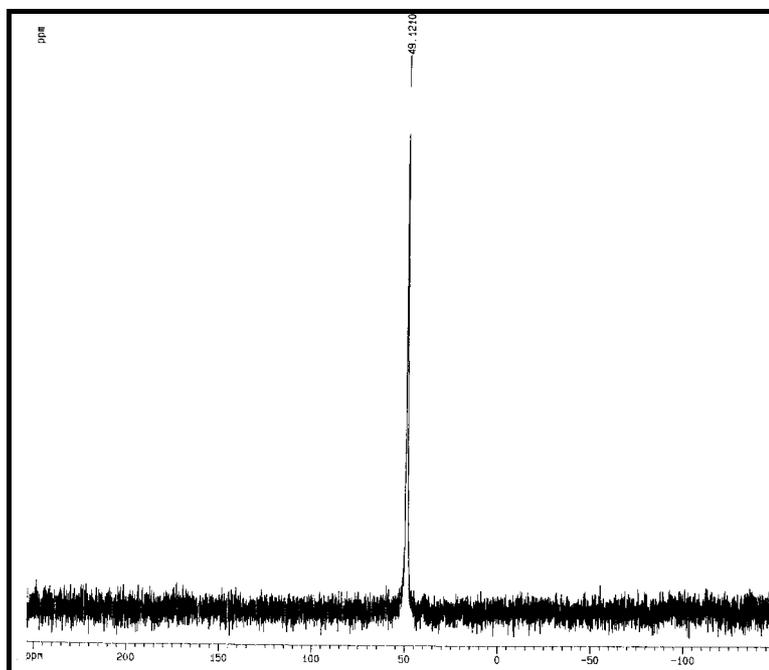


Figura 3.41 - Espectro de RMN ^{31}P do complexo $[\text{H}_2\text{NEt}_2][\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ (CH_2Cl_2)

3.8 - Complexo Trinuclear $[\text{Ru}_3\text{Cl}_8(\text{dppb})_2]$

O complexo trinuclear $[\text{Ru}_3\text{Cl}_8(\text{dppb})_2]$ foi sintetizado a partir da reação do complexo binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ com o $[\text{RuCl}_3(\text{BzCN})_3]$ ou a partir do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{BzCN})_4]$. Este complexo apresenta o metal nos estados de oxidação II,III,III sendo esperado na eletroquímica dois processos de redução e um de

oxidação. Este complexo pode apresentar-se em quatro estados oxidação distintos em solução (II,II,II; II,II,III; II,III,III III,III,III).

Este comportamento foi confirmado por voltametria cíclica no qual podem ser observados os três processos redox. A estrutura esperada para este complexo é mostrada na Figura 3.42.

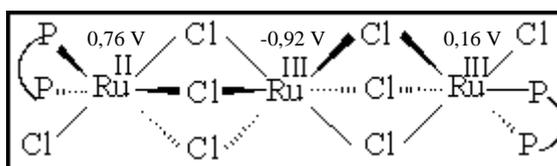


Figura 3.42 – Estrutura sugerida para o complexo trinuclear $[\text{Ru}_3\text{Cl}_8(\text{dppb})_2]$

O voltamograma cíclico deste complexo é mostrado na Figura 3.43.

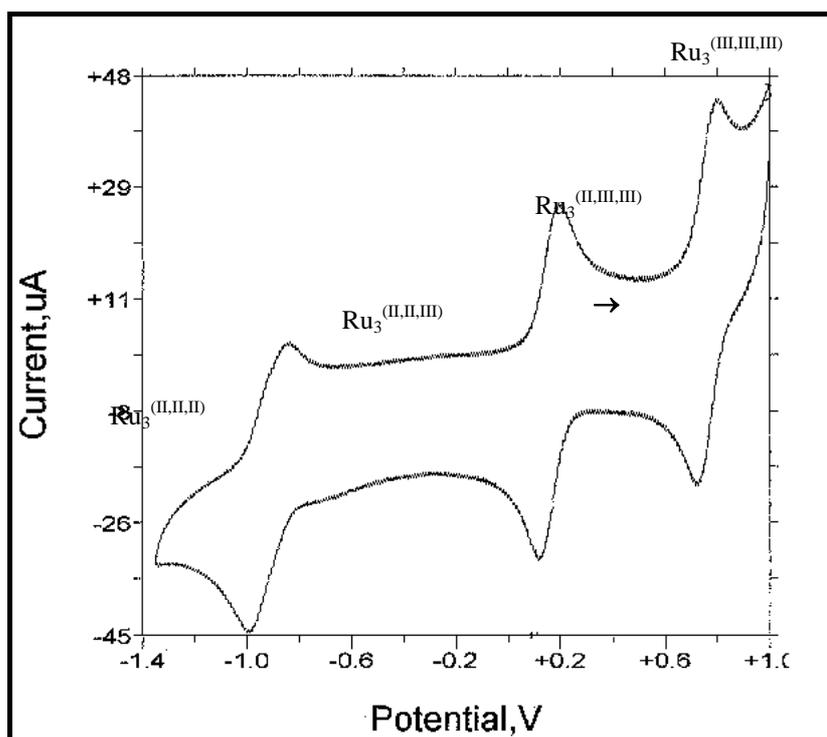


Figura 3.43 – Voltamograma Cíclico do Complexo $[\text{Ru}_3\text{Cl}_8(\text{dppb})_2]$, em CH_2Cl_2

É importante notar que a separação entre os processos em 0,16 e 0,76 V é semelhante à observada para o complexo binuclear de partida ($\Delta E_{1/2} = 0,60$ V), porém os potenciais estão deslocados para regiões mais anódicas. Estes processos são devidos aos

rutênios terminais e o processo de redução referente ao rutênio central aparece em - 0,92 V. Este último processo aparece em potencial menos catódico do que para o complexo mononuclear RuCl_6^{3-} (-1,51 V)^(54,55). Os potenciais observados para este complexo estão bem próximos aos observados por Cotton⁽¹²⁻¹⁶⁾ para uma série de complexos trinucleares.

Este complexo apresenta a transição de intervalência em torno de 820 nm, porém devido a sua baixa solubilidade não foi possível calcular o coeficiente de absorvidade molar.

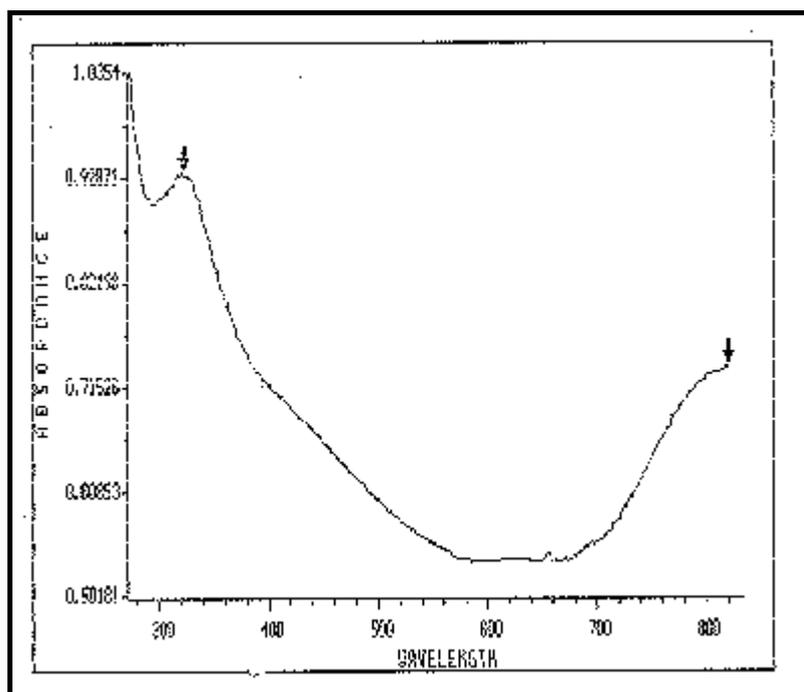


Figura 3.44 – Espectro eletrônico do complexo trinuclear $[\text{Ru}_3\text{Cl}_8(\text{dppb})_2]$ (CH_2Cl_2)

3.9 - Reações de Hidrogenação Homogênea de Iminas

A hidrogenação de ligações C=N, embora mais difícil e menos explorada que as correspondentes redução das ligações C=C e C=O, tem recebido mais atenção recentemente^(64,65), onde foram alcançados excelentes resultados em termos de atividade catalítica e indução assimétrica.

A preparação de aminas quirais é sinteticamente útil, pois muitos produtos naturais contêm este grupo. Um exemplo disso, é sua utilização como precursor do herbicida para grama, Metolachlor® (Figura 3.45), frequentemente vendido como um racemato, é uma amina quiral, que pode ser preparada pela hidrogenação assimétrica de uma imina apropriada^(64,65).

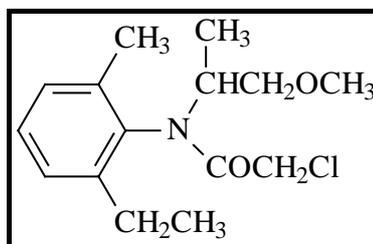


Figura 3.45 – Estrutura do herbicida para grama Metolachlor®

Fogg⁽⁶⁶⁾ estudaram uma série de complexos contendo a unidade “Ru(P-P)” (Tabela 1.1) de modo a analisar alguns fatores determinantes na conversão de imina, tais como: (a) a importância da remoção de oxigênio do sistema, (b) o volume estérico das iminas, (c) a sequência da adição dos reagentes e (d) a dependência do solvente empregado.

3.9.1 – Hidrogenação Catalítica da Imina N-benzilideno-benzilamina (PhCH₂N=CHPh) e N-benzilideno anilina (Ph-N=C(H)Ph).

Foi iniciado neste trabalho o estudo da atividade catalítica de alguns complexos por nós sintetizados, como proposto inicialmente em nosso projeto.

As iminas inicialmente escolhidas para as reações de hidrogenação foram a N-benzilideno-benzilamina (Ph-CH₂-N=CH-Ph) e a N-benzilideno-anilina (Ph-N=CH-Ph), pois

este sistema já foi estudado por James^(52,66) e apresentou os melhores resultados, e serve de comparação para avaliar a reatividade dos complexos aqui apresentados.

As conversões das iminas nas correspondentes amins foram determinadas por espectros de RMN de ¹H.

A Tabela 3.16 apresenta os resultados obtidos na hidrogenação das iminas Ph-CH₂-N=CH-Ph e Ph-N=CH-Ph.

Tabela 3.16 – Conversão na hidrogenação das iminas Ph-CH₂-N=CH-Ph e Ph-N=CH-Ph

Complexo	Rendimento(%) PhCH ₂ NHCH ₂ Ph ^(a)	Rendimento(%) PhNHCH ₂ Ph ^(a)
[Ru ₂ Cl ₅ (dppb) ₂]	99	49
[Ru ₂ Cl ₅ (PPh ₃) ₂ (dppb)]	99	(*)
[Ru ₂ Cl ₅ (P{p-tol} ₃) ₂ (dppb)]	100	23
[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]	93	40
[Ru ₂ Cl ₅ (dppn) ₂]	(*)	15
[Ru ₂ Cl ₄ (4-f-py)(dppb) ₂]	4	24
[Ru ₂ Cl ₄ (BzCN)(dppb) ₂]	7	22

(a) 1000 psi H₂, MeOH (5 ml), [Ru/imina] = 1/200, 24 horas, temp. amb. (*) a hidrogenação não foi realizada.

Pode-se notar a partir dos dados da Tabela 3.16 que todos os complexos são ativos na hidrogenação da imina Ph-CH₂-N=CH-Ph, sendo que os mais ativos são os complexos de valência mista e o aqua complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O].

Com a imina Ph-N=CH-Ph as conversões são menores do que para a Ph-CH₂-N=CH-Ph provavelmente em função dos aspectos estéricos da primeira imina, com exceção dos complexos [Ru₂Cl₄(4-f-py)(dppb)₂] e [Ru₂Cl₄(BzCN)(dppb)₂] (entradas 6 e 7, Tabela 3.16) que foram mais ativos na hidrogenação. Os complexos [Ru₂Br₄(dppb)₂] e [RuBr₂(dppb)(PPh₃)] também foram mais ativos na hidrogenação da imina mais impedida⁽⁵²⁾.

A hidrogenação também foi feita utilizando o complexo [Ru₂Cl₅(dppn)(dppb)] alcançando uma conversão de 8 %. Este resultado pode ser explicado devido ao fato, que ao contrário dos outros complexos, este não se solubilizou totalmente durante a reação

permanecendo um precipitado ao final da reação, ou ainda o complexo formado durante a reação ser pouco solúvel.

É importante ressaltar que durante a reação os complexos precursores reagem formando outras espécies e estas é que são os catalisadores da reação de hidrogenação. Isso foi mostrado anteriormente dentro da reatividade com aqua complexo $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$. Como exemplo disso, a reação do aqua complexo em MeOH com $\text{H}_2(\text{g})$ na presença de excesso de base, reação in situ, (simulando as condições da catálise) forma o hidreto complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{H})_2(\text{CO})(\text{dppb})_2]$, o qual foi identificado por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Este complexo já foi obtido anteriormente por Thorburn⁽²⁴⁾ o qual atribuiu a estrutura mostrada na Figura 3.46.

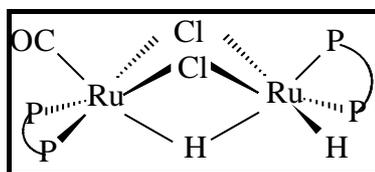


Figura 3.46 – Estrutura o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_2(\text{H})_2(\text{CO})(\text{dppb})_2]$

O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ deste complexo (Figura 3.47) obtido neste trabalho apresenta outros dois sinais que não foram atribuídos.

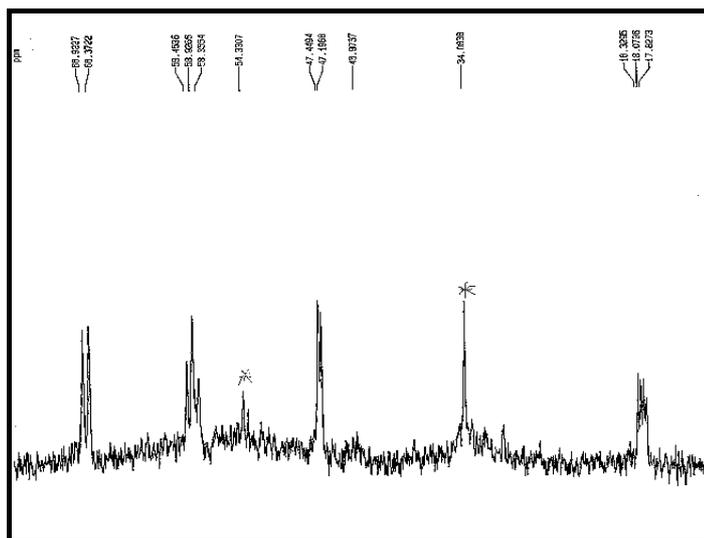


Figura 3.47 – Espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do produto da reação $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com $\text{H}_2(\text{g})$ em MeOH/ NEt_3 (* espécies desconhecidas).

O mesmo comportamento pode ser esperado para o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$, uma vez que a redução parcial do aqua complexo leva a formação deste binuclear de valência mista.

3.10 - Reações de transferência de hidrogênio, redução da acetofenona (Ph-C(O)CH_3)

As aplicações de complexos de rutênio em sistemas catalíticos tem importância tanto na indústria química como farmacológica⁽⁶⁷⁻⁷⁰⁾. Um dos campos mais estudados e importantes da catálise é a hidrogenação, e em anos recentes tem-se presenciado um aumento impressionante de reações de hidrogenação catalisadas por complexos metálicos⁽⁶⁷⁾. Deve-se esperar agora o despertar de um interesse muito maior em função do prêmio Nobel de química de 2001, no qual foram premiados pesquisadores da área de catálise homogênea, mais especificamente hidrogenações e oxidações assimétricas. Os complexos de rutênio contendo difosfinas receberam atenção especial nesses estudos e recentemente complexos mistos contendo difosfinas e ligantes nitrogenados tem sido frequentemente mencionados na literatura^(67,68).

Reações de transferência de hidrogênio é atualmente uma das formas mais estudadas de saturação de duplas ligações. Isso se justifica pela condições utilizadas, como uso de reagentes fáceis de se manusear que não agridem o meio ambiente e não ser necessário o uso de altas pressões de gás hidrogênio. Este tipo de reação tem sido empregado principalmente na redução de cetonas e iminas⁽⁶⁷⁾, sendo obtidos resultados promissores tanto em atividade quanto em estereoespecificidade, em termos de síntese orgânica.

Em muitas reações catalisadas por complexos de rutênio a unidade “ Ru(II)(P-P) ” tem sido identificada como componente ativo, principalmente em reações de hidrogenação^(52,63,66).

Excelentes resultados foram obtidos pelo grupo do Professor Noyori usando complexos do tipo $\text{RuCl}_2(\text{difosfina})(\text{diamina})$ na redução de cetonas, mostrando que o uso de complexos mistos contendo ligantes com fósforo e nitrogênio como doadores apresentam atividade elevada⁽⁷¹⁻⁷⁴⁾. Nesse contexto iniciamos o estudo da atividade de complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N-N})]$ ou $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})(\text{N})_2]$ na redução da acetofenona. Além do uso desses

complexos previamente sintetizados, espécies catalíticas foram geradas *in situ* mostrando a versatilidade do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] em reações catalisadas.

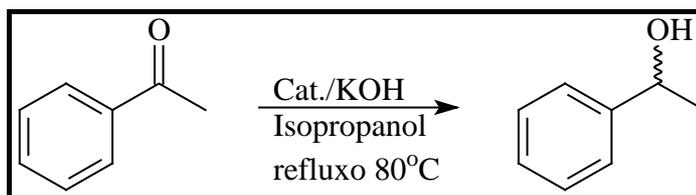


Figura 3.48 – Redução da acetofenona por transferência de hidrogênio a partir do isopropanol

Tabela 3.17 – Resultados das reações de redução da acetofenona

Entrada	Pre-Catalisador	Rendimento(%) ^{(a)(*)} (1-feniletanol)	TON ^(b)
1	<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(py) ₂]	7	70
2	<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-Mepy) ₂]	33	330
3	<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-Phpy) ₂]	41	410
4	<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4-NH ₂ -py) ₂]	10	100
5	<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2,2'-bipy)]	69	690
6	<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2,2'-bipy)]	82	820
7	<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(1,10-phen)]	82	820
8	<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(1,10-phen)]	78	780
9	<i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(4,4'-NO ₂ -2,2'-bipy)]	59	590
10	<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]	28	280
11	<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]/etilenodiamina	80 ^(c)	800
12	<i>mer</i> -[RuCl ₃ (dppb)H ₂ O]/1,10-fenantrolina	77 ^(c)	770
13	<i>cis</i> -[RuCl ₂ (dppb)(2,2'-bipy)]	50 ^(d)	500
14	[RuCl(η ⁶ -C ₆ H ₆)(1,10-phen)]PF ₆	29	290
15	RuCl(η ⁶ -C ₆ H ₆)(2,2'-bipy)]PF ₆	5	50
16	[Ru ₂ Cl ₄ (4-fpy)(dppb) ₂]	57	570

(a) 10 mmol de acetofenona em 3 ml de isopropanol, 1 ml KOH (0,2 M) em isopropanol; 10 μmol de catalisador; temperatura 82°C; 03 horas de reação; acetofenona/catalisador/KOH = 1000/1/20 (b) Número de Turnover

(moles de acetofenona convertidas em 1-phenylethanol por mol de pré-catalisador); (c) pré-catalisador gerado *in situ* $mer\text{-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]/\text{etilenodiamina}$ ou 1,10-fenantrolina = 1; (d) reação conduzida como em (a) mas sob atmosfera de argônio e 24 horas de reação. (*) Na reação sem catalisador não ocorre conversão.

A Tabela 3.17 contém os resultados obtidos na hidrogenação da acetofenona por transferência de hidrogênio, usando como doador de hidrogênio o isopropanol, por diversos complexos de rutênio bifosfina e N-heterocíclicos. Os resultados são promissores pois altos valores de conversão em 1-feniletanol foram obtidos por alguns sistemas (Entradas 6-8, 11 e 12) As condições adotadas para as reações não foram otimizadas. A acetofenona foi escolhida para este tipo de reação em função do número de publicações que utilizaram esta cetona como substrato⁽⁶⁷⁻⁷⁴⁾.

A presença de hidrogênio se mostrou de fundamental importância para a atividade dos complexos utilizados. Na ausência de H_2 a conversão foi baixa (50 %) e em tempo relativamente elevado (Entrada 13). Usando o mesmo complexo, mas na presença de 1 atm de H_2 a conversão sobe para 82 % num período de 3 horas (Entrada 6). A presença de H_2 parece ter efeito na aceleração na formação da espécie catalítica, pois na presença deste gás uma solução castanha é formada sem a necessidade de aquecimento. Esta coloração permanece inalterada durante a reação, enquanto que na ausência, a solução só fica castanha após 5-10 minutos de aquecimento.

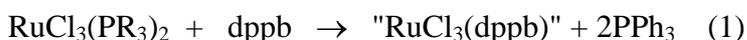
Outro fato importante, é a versatilidade do aqua complexo $mer\text{-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$, pois pode-se usá-lo para gerar *in situ* as espécies catalíticas, sem a necessidade de se isolar os complexos precursores (Entradas 11 e 12). A vantagem desse fato é que o aqua complexo é uma espécie de Ru(III) que é mais estável frente ao O_2 sendo estável tanto em solução quanto no estado sólido, além da facilidade de síntese deste complexo.

3.11 - Reatividade dos complexos $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com CuCl_2 e AuCl_4^-

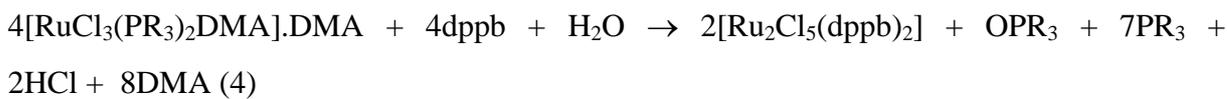
3.11.1 - Complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$

O complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ foi primeiramente obtido por Thorburn⁽²⁶⁾, refluxando $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{DMA}]\cdot\text{DMA}$ com 1 equivalente da bifosfina 1,4-bis(difenilfosfina)butano em hexano por 24 horas. Neste caso a saída da monofosfina é

acompanhada pela redução do centro metálico e dimerização para produzir a espécie de valência mista. Provavelmente, as etapas envolvidas neste processo são:

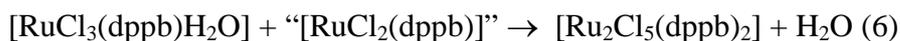
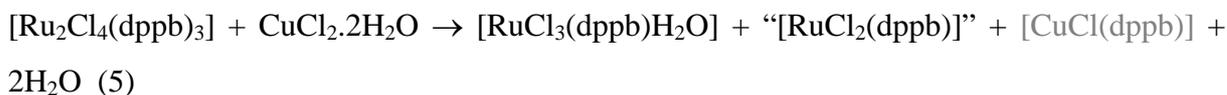


O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ do filtrado do processo acima, mostra a presença de monofosfina oxidada, na proporção 1:6, que é muito próxima à esperada pela estequiometria da reação (4), mostrando ser a PPh_3 o agente redutor da reação. A reação total é mostrada na equação (4).



A formação o complexo binuclear de valência mista obtido via oxidação do binuclear $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ por $\text{CuCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{NBu}_4][\text{AuCl}_4]$, foi confirmada por voltametria cíclica, ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-, infravermelho próximo e microanálise. (Vide caracterização, Capítulo 3.2)

A reação com CuCl_2 no processo de obtenção do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$ é descrita a nas equações (5) e (6):

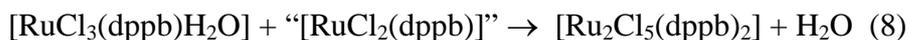
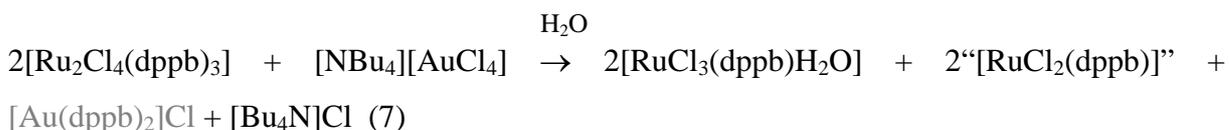


Haletos de Cu(I) são conhecidos por reagir com PPh_3 para formar complexos do tipo $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{CuX}(\text{PPh}_3)_4]^{(75)}$. Assim na reação

usando o CuCl_2 pode ter levado a formação de uma mistura de complexos contendo a espécie Cu(I) .

O mecanismo proposto para a reação de formação da espécie de valência mista envolve a formação do aqua complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$. Mecanismo similar ao proposto anteriormente por nosso grupo de pesquisa na formação do complexo de valência mista através da oxidação do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$ por $\text{Cl}_2(\text{g})^{(9)}$.

Além de reações usando Cu^{2+} como oxidante foi testado o sal de Au(III) $[\text{NBu}_4][\text{AuCl}_4]$. Da mesma forma que o sal de cobre este sal de ouro foi eficiente para gerar a espécie de valência mista a partir do complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_3]$, reação (7) e (8).



As espécies contendo Cu(I) e Au(I) não foram caracterizadas, sendo as atenções voltadas somente para o complexo de valência mista.

Tentativas para isolar o aqua complexo foram feitas usando excesso das espécies de Cu(II) e Au(III) , mas a quantidade de aqua obtida foi baixa (5 %), mas a formação deste complexo foi confirmada por UV-Vis⁽⁹⁾.

3.11.2 - Complexo $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$

A reação do $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ com $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1:1 ou 1:3) em metanol gera um sólido verde e uma solução amarela. O sólido verde é constituído por $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3]$ e $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeOH}]$. A presença da espécie contendo cobre foi confirmada por RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ no estado sólido.

O solvato complexo de Ru(III) foi detectado por ressonância paramagnética eletrônica (no estado sólido e em solução) mostrando o comportamento característico observado para estas espécies. No estado sólido este complexo apresenta um espectro com simetria rômbrica, com três valores de g, $g_1 = 2,50$; $g_2 = 2,31$ e $g_3 = 1,79$. Em solução o

solvato complexo dissocia um ligante solvato e posterior dimerização e o espectro apresenta duas linhas principais com valores de $g_1 = 2,42$ e $g_2 = 176$. O espectro de ressonância paramagnética do $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeOH}]$ é mostrado na Figura 3.49.

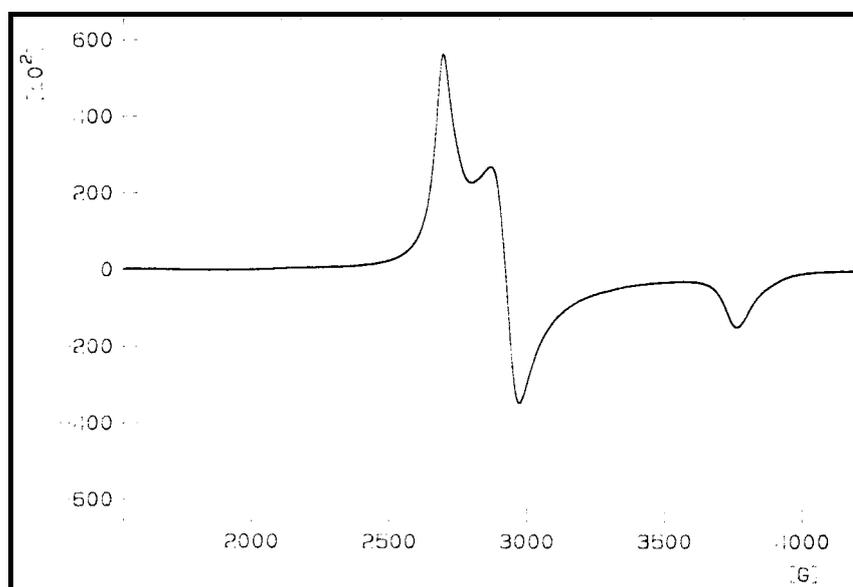


Figura 3.49 – Espectro de RPE do $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{MeOH}]$ (espectro obtido na forma de pó).

A solução amarela, por ressonância paramagnética eletrônica mostrou a presença de espécies de Ru (III). Até o momento não foi possível identificar a composição desta solução amarela, porém o sólido amarelo obtido desta solução após retirada de todo o metanol quando dissolvido em CH_2Cl_2 e mantido em repouso fornece cristais vermelhos que foram analisados por difração de raios-X como sendo $[\text{PPh}_3\text{O}]_2\text{H}[\text{Ru}_2\text{Cl}_7(\text{PPh}_3)_2]$ (seção 3.12) similar ao que foi obtido a partir da solução em CH_2Cl_2 do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{DMA}]\text{DMA}$.

A adição de dppm (bis(difenilfosfina)metano) a esta solução amarela após certo tempo forma um precipitado marrom. Este sólido foi recristalizado em acetona, gerando cristais marrom e amarelos que foram analisados por difração de raios-x e a estrutura determinada como sendo um binuclear de valência mista com formulação $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppm})_2]$ e $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2]$, respectivamente. A estrutura do complexo de valência mista é mostrada na Figura 3.50 e pode ser visto que esta espécie apresenta estrutura similar ao do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{chiraphos})_2]^{(25)}$. A síntese deste complexo de valência mista é muito importante do ponto de vista sintético, pois tentativas feitas por Brian para a obtenção de complexos

similares usando bifosfinas com cadeia carbônica com número inferior a quatro carbonos fracassaram, sendo formado apenas complexos mononucleares do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{P-P})_2]^{(24)}$.

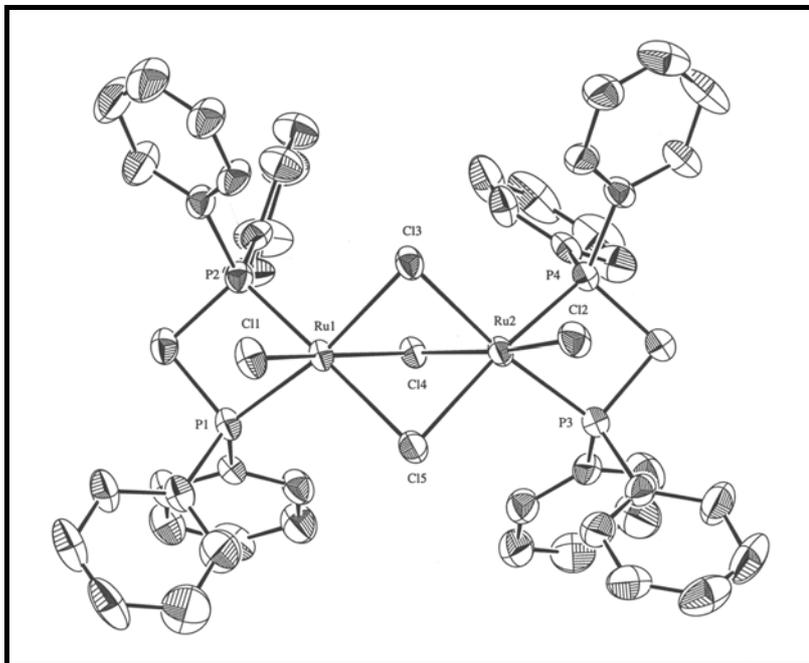


Figura 3.50 – Estrutura de raios-X do $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppm})_2]$

3.12 - Estrutura molecular do complexo $[\text{PPh}_3\text{O}]_2\text{H}[\text{Ru}_2\text{Cl}_7(\text{PPh}_3)_2]^{(76)}$

A recristalização de uma solução do complexo $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{DMA}]\text{DMA}$ em diclorometano levou a formação de cristais vermelhos escuros cuja a estrutura molecular foi determinada por difração raios-x e apresenta a formulação $[\text{PPh}_3\text{O}]_2\text{H}[\text{Ru}_2\text{Cl}_7(\text{PPh}_3)_2]$.

Tabela 3.18 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo $[\text{PPh}_3\text{O}]_2\text{H}[\text{Ru}_2\text{Cl}_7(\text{PPh}_3)_2]$

Fórmula	C36 H31 Cl3.50 O P2 Ru
Peso Molecular	766,69
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71070 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo especial	P-1
Dimensões da cela unitária	$a = 12,414 \text{ Å}$ $\alpha = 75,75^\circ$.
	$b = 14,166 \text{ Å}$ $\beta = 75,07^\circ$.
	$c = 22,577 \text{ Å}$ $\gamma = 81,41^\circ$.
Volume	$3702,6 \text{ Å}^3$
Z	4
Densidade calculada	$1,375 \text{ Mg/m}^3$
Coefficiente de absorção	$0,789 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1554
Dimensões do cristal	0,10 x 0,15 x 0,20 mm
Limite de θ para col. De dados	$1,94 \text{ to } 25,00^\circ$.
Razão h, k, l	$0 \leq h \leq 14$; $-16 \leq k \leq 16$; $-25 \leq l \leq 26$
Reflexões independentes	13017 [R(int) = 0,0000]
Dados / parametros	13017 / 785
Refinamento	R1 = 0,0643; wR2 = 0,1839
Max, min residual, ρ	2,003 and $-0,946 \text{ e.Å}^{-3}$

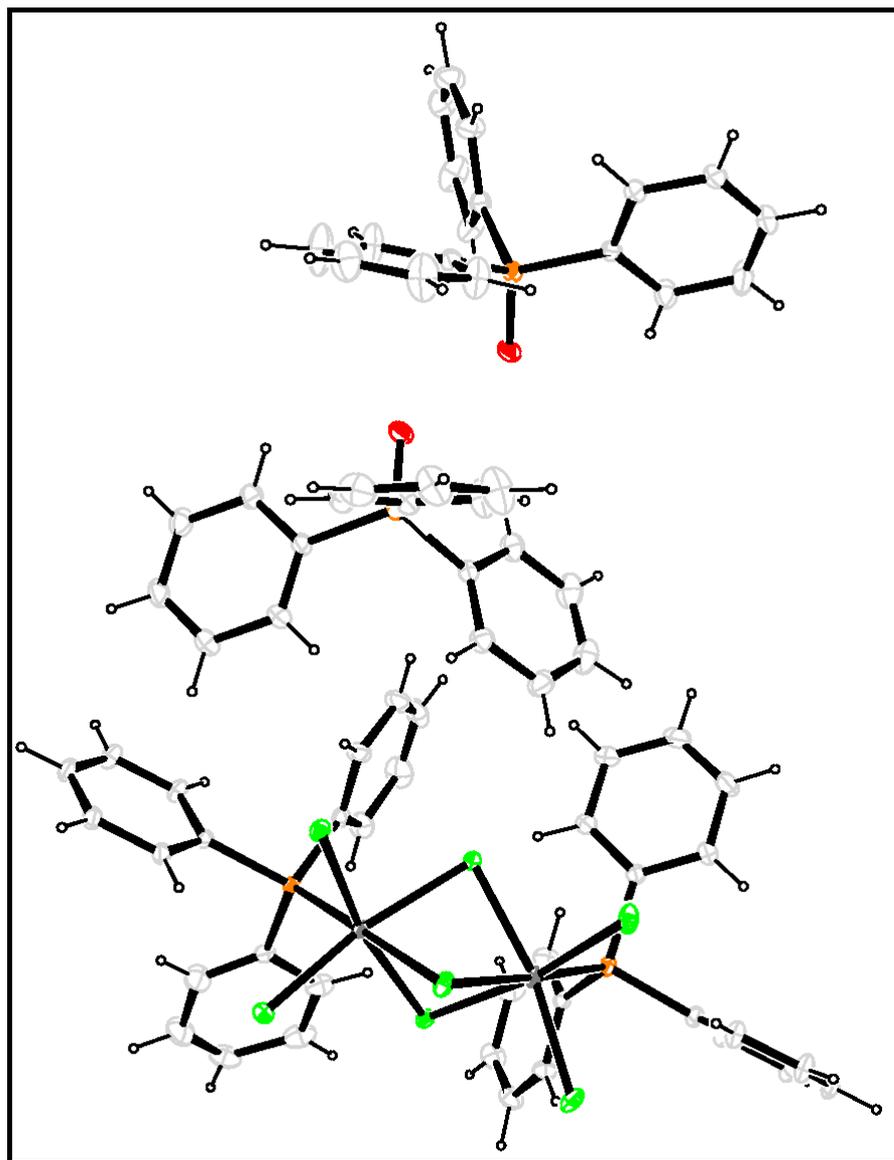
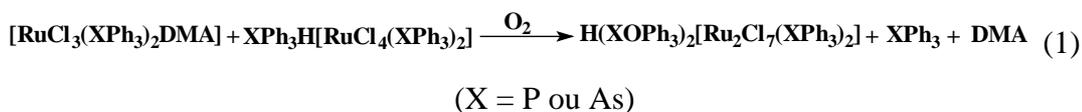


Figura 3.51 - Estrutura de raios-x do complexo $[PPh_3O]_2H[Ru_2Cl_7(PPh_3)_2]$

Tabela 3.19 - Distâncias de ligação (Å) e ângulos selecionados(°)

Ru(1)-Ru(2)	3,203(1)	P(1)-Ru(1)-Cl(11)	91,70(6)
Ru(1)-P(1)	2,3021(16)	P(1)-Ru(1)-Cl(12)	90,16(6)
Ru(1)-Cl(11)	2,3133(17)	Cl(11)-Ru(1)-Cl(12)	97,77(7)
Ru(1)-Cl(3)	2,3927(14)	P(1)-Ru(1)-Cl(3)	94,90(5)
Ru(1)-Cl(2)	2,4037(14)	Cl(11)-Ru(1)-Cl(3)	169,04(6)
Ru(1)-Cl(1)	2,5027(15)	Cl(12)-Ru(1)-Cl(3)	90,96(6)
Ru(2)-P(2)	2,2951(13)	Ru(2)-Cl(1)-Ru(1)	79,92(4)
Ru(2)-Cl(21)	2,3117(15)	Ru(2)-Cl(2)-Ru(1)	83,66(4)
Ru(2)-Cl(3)	2,3977(14)	Ru(1)-Cl(3)-Ru(2)	83,93(5)
Ru(2)-Cl(2)	2,3991(13)		
Ru(2)-Cl(1)	2,4846(13)		
P(3)-O(3)	1,522(5)		

É conhecido que solventes contendo cloro podem reagir com complexos de rutênio^(77,78). Desta forma o complexo $[\text{PPh}_3\text{O}]_2\text{H}[\text{Ru}_2\text{Cl}_7(\text{PPh}_3)_2]$, pode ser obtido a partir do $[\text{RuCl}_3(\text{PPh}_3)_2\text{DMA}]\cdot\text{DMA}$ em solvente clorado. A recristalização deste complexo em solução $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ leva a formação do complexo binuclear que pode ser justificada pela equação 1:



A rota proposta para esta reação é consistente com a fácil dissociação da trifenilfosfina isolada do filtrado em sistema similar⁽²²⁾.

A estrutura de raios-X mostrou que o $[\text{Ph}_3\text{O}]_2\text{H}[\text{Ru}_2\text{Cl}_7(\text{PPh}_3)_2]$ (Figura 3.51) consiste de dois rutênios com coordenação octaédrica distorcida e ligados por três cloretos em ponte. A Tabela 3.19 lista as distâncias e ângulos relevantes. A distância Ru(III)-P, 2.2957(10) and 2.3020(12), é mais curta que a encontrada Ru(III)-As encontradas no complexo $[\text{AsPh}_3\text{O}]_2\text{H}[\text{Ru}_2\text{Cl}_7(\text{AsPh}_3)_2]$, 2.4009(13) and 2.4110(15) Å. Estas distâncias são próximas às observadas no complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, Ru(III)-P, 2.296(2) Å⁽²²⁾. Estes

dados estão de acordo com o fato que distâncias de ligação envolvendo átomos de fósforos devem ser menores que as que envolvem arsênio, como é esperado, em função do menor raio covalente do fósforo. Este mesmo comportamento foi observado para os complexos *cct*-[RuCl₂(CO)₂(XPh₃)₂] (X=As or P)⁽⁷⁹⁾.

Os cloretos em ponte que estão em posição *trans* à trifenilfosfina apresentam distâncias Ru-Cl maiores, Ru(1)-Cl(1) - 2.5027(15) e Ru(2)-Cl(1) - 2.4846(13), quando comparadas com as distâncias Ru-Cl em ponte que não estão em posição *trans* à trifenilfosfina. A distância de ligação Ru-Cl terminal e os ângulos Ru-μ-Cl-Ru são comparáveis a outros complexos binucleares de rutênio com cloretos em ponte encontrados na literatura. No presente complexo o ângulo Ru-Cl-Ru é de 82.5°(média). Este ângulo é maior do que o esperado para dois octaedros regulares compartilhando a mesma face (70.5°). A distância Ru-Ru (3.203(1)) é menor que a distância de 3.315(6) Å no [Ru₂Cl₅(CO)(PPh₃)₃]⁽²²⁾, mas muito próxima de 3.251(1) Å para o [Ru₂Cl₅(chiraphos)]⁽²⁵⁾ ou 3.115 Å no [Ru₂Cl₅[P(n-C₄H₉)₃]₄]⁽¹⁰⁾ e é muito maior que a faixa de distância 2.28-2.95 Å usualmente encontrada para espécies que contém ligação metal-metal Ru-Ru⁽⁴³⁻⁴⁹⁾. As distâncias de ligação 1.522(5) Å ou 1.525(5) Å Para a ligação P=O são semelhantes às encontradas para S=O 1.533(4)-1.536(4) Å⁽⁸⁰⁾. A estrutura molecular do cátion [H(PPh₃O)₂] revela uma distância curta O··O de 2.387(5) Å, que é considerada como uma ligação de hidrogênio muito forte⁽⁸⁰⁾. Praticamente a mesma distância para a ligação de hidrogênio (2.39(1) Å) foi encontrada para o cátion [H(Me₂SO)₂]⁽⁸¹⁾.

3.13 - Complexos arenos de rutênio [(dppb)ClRu- μ Cl₃-RuCl(η^6 -C₆H₆)], [RuCl(η^6 -C₆H₆)(phen)]PF₆ e [RuCl(η^6 -C₆H₆)(bipy)]Cl.

3.13.1 - Complexo [(dppb)ClRu- μ Cl₃-RuCl(η^6 -C₆H₆)]

Este complexo foi obtido durante tentativa de síntese do complexo binuclear de valência mista [Ru₂Cl₅(dppb)(dpae)] a partir do mer-[RuCl₃(dppb)H₂O] e [RuCl(η^6 -C₆H₆)dpae]Cl. No entanto o que ocorreu foi a dissociação do ligante dpae e redução do aqua complexo pelo o ligante dissociado e formação da espécie binuclear de Ru₂^(II,II). O complexo foi caracterizado por RMN ³¹P{¹H} apresentando somente um singlete δ - 54 ppm, este complexo possui um similar, o [(dppb)ClRu- μ Cl₃-RuCl(η^6 -1-CH₃-4 (CH₃(CH)-C₆H₆)]⁽⁵⁰⁾.

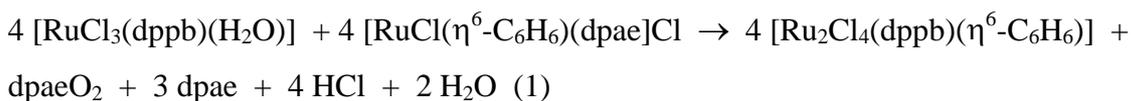


Tabela 3.20 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [(dppb)ClRu- μ Cl₃-RuCl(η^6 -C₆H₆)].

Fórmula	[C ₃₄ H ₃₄ P ₂ Cl ₄ Ru ₂].C ₂ H ₄ Cl ₂
Peso molecular	947,44
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo especial	P-1
Dimensões da cela unitária	$a = 10,4240(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 100,467(1)^\circ$ $b = 12,5350(1) \text{ \AA}$ $b = 96,164(1)^\circ$ $c = 15,6530(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 112,293(1)^\circ$
Volume	1825,67(3) Å ³
Z	2
Densidade (calculada)	1,724 Mg/m ³
F(000)	948

Dimensões do cristal	0,28 x 0,10 x 0,02 mm ³
Limites de θ para col. de dados	1,35 to 25,00°
Razão h,k,l	-12 $\leq h \leq$ 12; -14 $\leq k \leq$ 14; -18 $\leq l \leq$ 18
Reflexões coletadas	12205
Reflexões independentes	6442 [R(int) = 0.0178]
Dados / parâmetros	6442 / 433
Refinamento	R1 = 0,0291; wR2 = 0,0878
Max, min residual, ρ	0,842 and -1,519 e.Å ⁻³

Tabela 3.21 - Distâncias de ligação [Å] e ângulos selecionados [°]

Ru(1)-P(2)	2,2463(8)	Ru(2)-C(23)	2,158(4)
Ru(1)-P(1)	2,2777(8)	Ru(2)-C(26)	2,164(4)
Ru(1)-Cl(1)	2,3865(7)	Ru(2)-C(25)	2,176(3)
Ru(1)-Cl(3)	2,4343(8)	Ru(2)-C(24)	2,177(4)
Ru(1)-Cl(2)	2,4936(8)	Ru(2)-Cl(2)	2,4144(8)
Ru(1)-Cl(4)	2,5960(8)	Ru(2)-Cl(3)	2,4208(8)
Ru(2)-C(22)	2,158(4)	Ru(2)-Cl(4)	2,4231(8)
Ru(2)-C(21)	2,158(4)		

P(2)-Ru(1)-P(1)	93,58(3)	Cl(1)-Ru(1)-Cl(2)	88,42(3)
P(2)-Ru(1)-Cl(1)	98,30(3)	Cl(3)-Ru(1)-Cl(2)	80,92(2)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	88,36(3)	P(2)-Ru(1)-Cl(4)	165,09(3)
P(2)-Ru(1)-Cl(3)	94,86(3)	P(1)-Ru(1)-Cl(4)	99,54(3)
P(1)-Ru(1)-Cl(3)	101,44(3)	Ru(2)-Cl(2)-Ru(1)	84,94(2)
Cl(1)-Ru(1)-Cl(3)	163,07(3)	Ru(2)-Cl(3)-Ru(1)	86,10(3)
P(2)-Ru(1)-Cl(2)	90,15(3)	Ru(2)-Cl(4)-Ru(1)	82,57(3)
P(1)-Ru(1)-Cl(2)	175,39(3)		

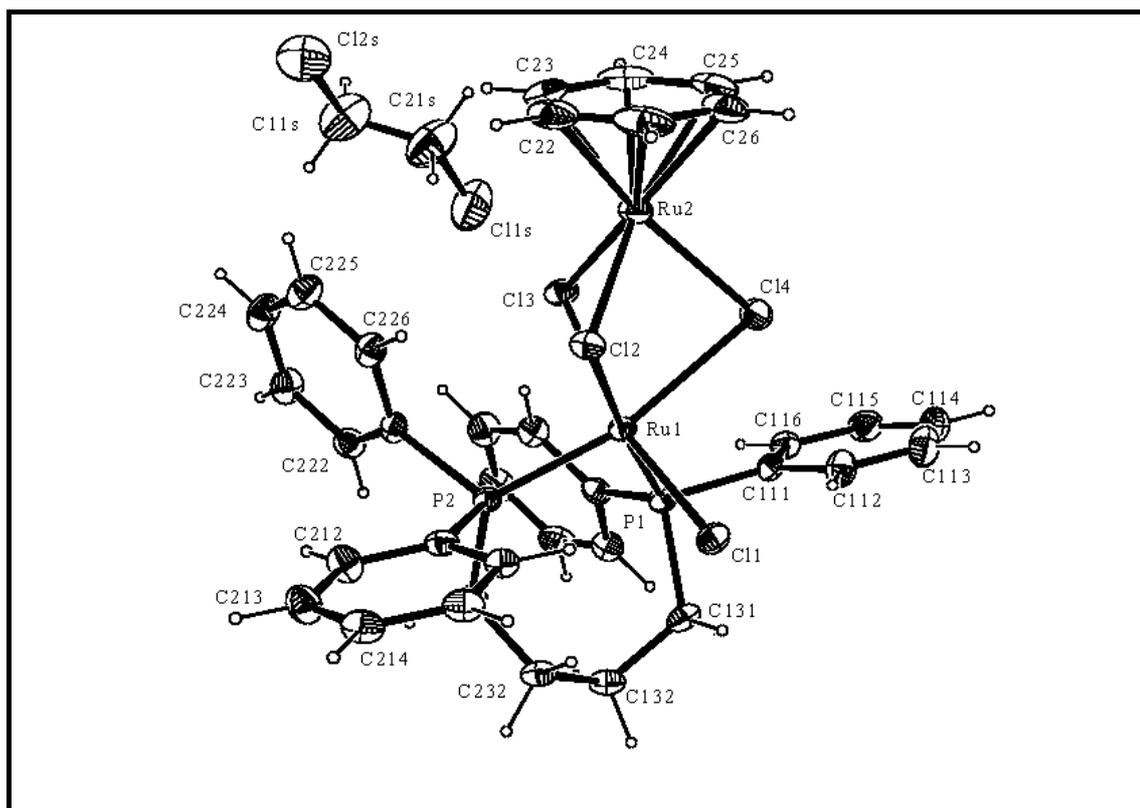


Figura 3.52 – Estrutura de raio-X do complexo $[(dppb)ClRu-\mu Cl_3-RuCl(\eta^6-C_6H_6)]$.

3.13.2 - Complexos $[RuCl(\eta^6-C_6H_6)(phen)]PF_6$, $[RuCl(\eta^6-C_6H_6)(bipy)]Cl$

Os arenos complexos citados acima foram sintetizados usando-se metodologia encontradas na literatura. Estas espécies foram sintetizadas com o intuito de se obter complexos binucleares com fórmula geral $[NEt_2H_2][Ru_2Cl_5(N-N)_2]$, usando metodologia descrita na literatura para a obtenção de complexos com mesma formulação, mas possuindo difosfinas no lugar de ligantes nitrogenados. As tentativas usando os arenos complexos foram infrutíferas, no entanto foi possível isolar cristais para a análise por difração de raios-X e com isto a estrutura molecular pode ser determinada (Figuras 3.53 e 3.54).

Tabela 3.22 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo [RuCl(η^6 -C₆H₆)(bipy)]PF₆.

Fórmula	[C ₁₆ H ₁₄ Cl N ₂ Ru]PF ₆
Peso molecular	515,78
Temperatura	293(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorombico
Grupo especial	Pna2 ₁
Dimensões da cela unitária	a = 10,8020(4) Å b = 11,7248(4) Å c = 14,2543(1) Å
Volume	1805,3(1) Å ³
Z	4
Densidade (calculada)	1,898 Mg/m ³
Coefficiente de absorção	1,167 mm ⁻¹
F(000)	1016
Dimensões do cristal	0,14 x 0,12 x 0,1 mm ³
Limites de θ para col. de dados	2,25 to 25,0°
Razão h, k, l	-12 ≤ h ≤ 12; -13 ≤ k ≤ 13; -16 ≤ l ≤ 16
Reflexões coletadas	15256
Reflexões independentes	3167 [R(int) = 0,1227]
Dados / parâmetros	3167 / 244
Refinamento	R ₁ = 0,0403; wR ₂ = 0,1014
Max, min residual, ρ	0,484 and -1,384 e.Å ⁻³

Tabela 3.23 - Distâncias de ligação [Å] e ângulos selecionados [°]

Ru(1)-N(1)	2,076(5)	N(2)-Ru-N(1)	76,8(2)
------------	----------	--------------	---------

Ru(1)-N(2)	2,074(5)	N(2)-Ru-C(6)	93,0(3)
Ru(1)-C(1)	2,189(7)	N(1)-Ru-C(6)	133,8(4)
Ru(1)-C(2)	2,193(7)	N(2)-Ru-C(4)	136,5(3)
Ru(1)-C(3)	2,185(7)	N(1)-Ru-C(4)	144,9(3)
Ru(1)-C(4)	2,172(7)	C(6)-Ru-C(4)	66,6(3)
Ru(1)-C(5)	2,190(7)	N(2)-Ru-C(3)	170,9(3)
Ru(1)-C(6)	2,168(7)	N(1)-Ru-C(3)	111,5(3)
Ru(1)-Cl	2,3693(17)	C(6)-Ru-C(3)	78,5(3)

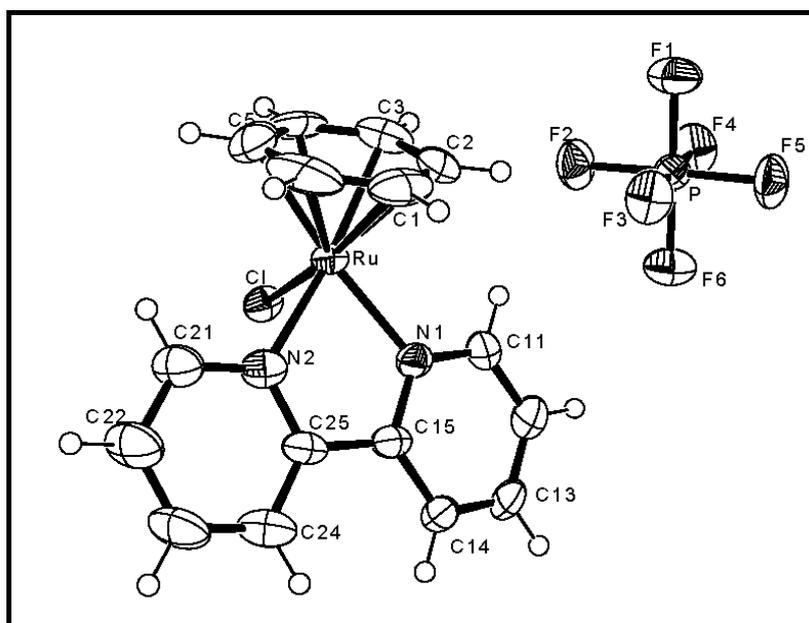


Figura – 3.53 – Estrutura de raios-X do complexo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{bipy})]\text{PF}_6$.

Tabela 3.24 - Dados cristalográficos e refinamento da estrutura do complexo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phen})]\text{PF}_6$.

Fórmula	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{F}_6\text{PClRu}$
Peso molecular	539,80
Temperatura	120(2) K
Comprimento de onda	0,71073 Å
Sistema cristalino	Ortorombico
Grupo espacial	$\text{Pna}2_1$

Dimensões da cela unitária	$a = 11,3100(4) \text{ \AA}$
	$b = 11,4630(4) \text{ \AA}$
	$c = 14,5530(5) \text{ \AA}$
Volume	$1886,8(1) \text{ \AA}^3$
Z	4
Densidade (calculada)	$1,900 \text{ Mg/m}^3$
Coeficiente de absorção	$1,122 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1064
Dimensões do cristal	$0,08 \times 0,06 \times 0,02 \text{ mm}^3$
Limites de θ para col. de dados	$2,26 \text{ to } 26,00^\circ$
Razão h,k,l	$-13 \leq h \leq 13 \quad -14 \leq k \leq 14 \quad -17 \leq l \leq 17$
Reflexões coletadas	3444
Reflexões independentes	3444 [R(int) = 0,0000]
Data / parameters	3444 / 262
Refinamento	$R1 = 0,0360 \quad wR2 = 0,0773$
Max, min residual, ρ	$0,394 \text{ and } -0,808 \text{ e. \AA}^{-3}$

Tabela 3.25 - Distâncias de ligação [\AA] e ângulos selecionados [$^\circ$]

Ru-N(2)	2,080(4)	P-F(5)	1,596(3)
Ru-N(1)	2,081(4)	P-F(2)	1,602(3)
Ru-C(32)	2,167(5)	P-F(6)	1,603(4)
Ru-C(36)	2,188(5)	P-F(4)	1,607(3)
Ru-C(31)	2,191(6)	C(31)-C(32)	1,410(9)
Ru-C(34)	2,191(6)	C(31)-C(36)	1,418(8)
Ru-C(33)	2,203(5)	C(32)-C(33)	1,410(9)
Ru-C(35)	2,206(5)	C(33)-C(34)	1,410(9)
Ru-Cl	2,379(1)	C(34)-C(35)	1,410(7)
P-F(3)	1,586(4)	C(35)-C(36)	1,402(8)
P-F(1)	1,593(3)		

N(2)-Ru-N(1)	78,6(2)	C(34)-Ru-C(33)	37,4(2)
C(32)-Ru-C(31)	37,7(2)	N(2)-Ru-Cl	82,7(1)
C(36)-Ru-C(31)	37,8(2)	N(1)-Ru-Cl	82,9(1)
C(32)-Ru-C(34)	67,7(3)	C(32)-Ru-Cl	139,7(2)
C(36)-Ru-C(34)	67,5(2)	C(36)-Ru-Cl	134,9(2)
C(31)-Ru-C(34)	80,3(2)	C(31)-Ru-Cl	169,7(2)
C(32)-Ru-C(33)	37,6(3)	C(34)-Ru-Cl	89,8(2)
C(36)-Ru-C(33)	80,1(2)	C(33)-Ru-Cl	105,5(2)
C(31)-Ru-C(33)	68,1(2)	C(35)-Ru-Cl	102,6(2)
C(34)-Ru-C(33)	37,4(2)		

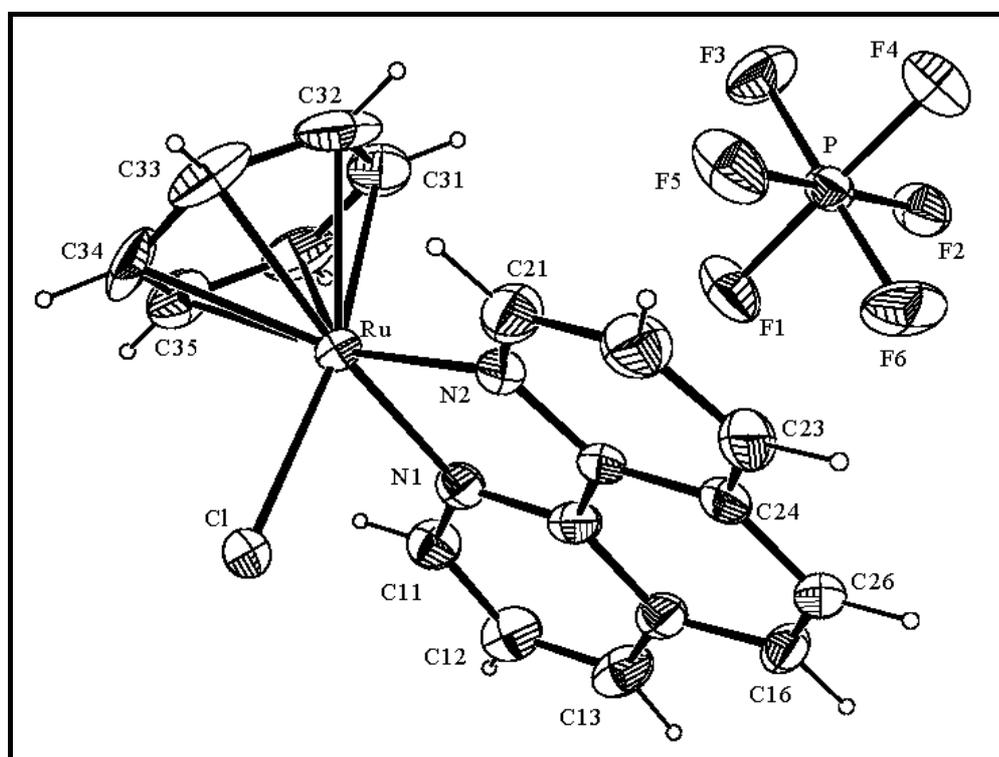


Figura – 3.54 – Estrutura de raios-x do complexo $[\text{RuCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{phen})]\text{PF}_6$.

3.14 - Referências Bibliográficas

- 1 JAMES, B.R.; MCMILLIAN, R.S.; MORRIS, R.H.; WANG, D.K.W. **Adv. Chem. Ser.** v.167, n.1, p.122-132, 1978.
- 2 JARDINE, F.H. Chlorotris(triphenylphosphine)rhodium (I). Its chemical and catalytic reactions. **Prog. Inorg. Chem.**, v.31, n.1, p.265-370, 1983.
- 3 COLLMAN, J.P.; HEGEDUS, L.S.; NORTON, J.R.; FINKE, R.G. **Principles and applications of organotransitions metal chemistry.** Mill Valey: University Science Books, 1987. 545p.
- 4 CHALONER, P.A.; ESTERUELAS, M.A.; JOÓ, F.; ORO, L.A. **Homogeneous hydrogenation.** Dordrecht: Kluwer Academic, 1994.
- 5 SCHRODER, M.; STEPHENSON, T.A. In: WILKINSON G.; GILLARD, R.D.; MCCLEVERTY, J.A. **Comprehensive coordination chemistry.** Oxford: Pergamon, 1987. v.4, cap.45
- 6 BRUCE, M.I. In: WILKINSON, G.; STONE, F.G.A.; ABEL, E.W. **Comprehensive organometallic chemistry.** Oxford: Pergamon, 1982. v.4, p.651.
- 7 SEDDON, E.A.; SEDDON, K.R. **The chemistry of ruthenium.** Amsterdan: Elsevier 1984.
- 8 KEISTER, J.B. Ruthenium and osmium: annual survey for the year 1983. **J Organomet. Chem.**, v.318, n.1-3, p.297-408, 1987.
- 9 DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WOHNATH, K.; DE ARAUJO, M.P.; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R.; CYR, P.W.; MACFARLANE, K.S.; JAMES, B.R. Synthesis and characterization of $[RuCl_3(P-P)H_2O]$ complexes; P-P = achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands. **Inorg. Chem.**, v.38, n.23, p.5341-5345, 1999.
- 10 NICHOLSON, J.K. Ruthenium (II,III) dimeric complexes. **Angew. Chem. Intern. Ed.**, v.6, n.3, p.264-265, 1967.
- 11 CHIOCCOLA, G.; DALY, J.J. Crystal and molecular structure of tri- μ -chloro-dichlorotetrakis(tri-n-butylphosphinediruthenium, a ruthenium (II)-ruthenium (III) complex. **J. Chem. Soc. (A)**, v.8, n.1, p.1981-1985, 1968.
- 12 COTTON, F.A.; TORRALBA, R.C. New di- and trinuclear complexes of ruthenium with RuII RuII. RuIIRuIII and RuIIIRuIII in face-sharing bioctahedra: structure, magnetism and electrochemistry. **Inorg. Chem.**, v.30, n.9, p.2196-2207, 1991.

- 13 COTTON, F.A.; MATUSZ, M.; TORRALBA, R.C. New di- and trinuclear complexes of ruthenium with octahedral joined on faces or edges $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{PBu}_3)_3$, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{PBu}_3)_4$ and $\text{Ru}_3\text{Cl}_8(\text{PBu}_3)_4$ (Bu = $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). **Inorg. Chem.**, v.28, n.8, p.1516-1520, 1989.
- 14 COTTON, F.A.; TORRALBA, R.C. New di- and trinuclear complexes of ruthenium with octahedral joined on faces or edges. 5 Further study of edge-sharing bioctahedral complexes of the type $\text{Ru}_2\text{Cl}_6(\text{PR}_3)_4$. **Inorg. Chem.**, v.30, n.23, p.4392-4393, 1991.
- 15 COTTON, F.A.; TORRALBA, R.C. New di- and trinuclear complexes of ruthenium with octahedral joined on faces or edges. 4 Compounds containing $[(\text{R}_3\text{P})_3\text{RuCl}_3\text{RuCl}_3\text{Ru}(\text{PR}_3)_3]^+$ ions: structure, EPR spectroscopy and electrochemistry. **Inorg. Chem.**, v.30, n.23, p.4386-4391, 1991.
- 16 COTTON, F.A.; TORRALBA, R.C. New di- and trinuclear complexes of ruthenium with RuII RuII. RuIIRuIII and RuIIIRuIII in face-sharing bioctahedra: structure, magnetism and electrochemistry. **Inorg. Chem.**, v.30, n.9, p.2196-2207, 1991.
- 17 HEATH, G.A.; LINDSAY, A.J.; STEPHENSON, T.A.; VATTIS, D.K. Spectroscopy and magnetic studies on electrogenerated mixed-valence ruthenium complexes. **J. Organomet. Chem.**, v.233, n.3, p.353-358, 1982.
- 18 YEOMANS, B.D.; HUMPHREY, D. G.; HEATH, G.A. Halide-bridged arsine- and phosphine-capped diruthenium complexes, $[(\text{R}_3\text{As})_3\text{Ru}(\mu\text{-X})_3\text{Ru}(\text{AsR}_3)_3]^+$ and $[(\text{R}_3\text{P})_3\text{Ru}(\mu\text{-X})_3\text{Ru}(\text{PR}_3)_3]^+$ (X = Cl or Br), as precursors to confacial mixed-valence ruthenium "blues", spectroelectrochemical studies spanning the binuclear oxidation states II,II; II,III and III,III. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v.22, n.1, p.4153-4174, 1997.
- 19 NEWBOLD, P; VEDOVA, B.S.P.C.D.; WIEGHARDT, K; NUBER, B.; WEISS, J. Novel confacial bioctahedral complexes of ruthenium and properties of the mixed-valence species $[\text{LRu}^{2.5}(\mu\text{-X})_3\text{Ru}^{2.5}\text{L}]^{2+}$ (X = Cl, Br, I, OH). Crystal structures of $[\text{LRu}^{2.5}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}^{2.5}\text{L}](\text{PF}_6)_2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{LRu}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3\text{Ru}^{\text{IV}}\text{L}](\text{PF}_6)_2$ (L = 1,4,7 trimethyl-1,4,7 triazacyclononane). **Inorg. Chem.**, v.29, n.18, p.3355-3363, 1990.
- 20 HEATH, G.A.; HEFTER, G.; ROBERSTON, D.R.; SIME, W.J.; STEPHENSON, T.A. Electrochemical studies on triple-halide bridged di-ruthenium (II) compounds. **J. Organomet. Chem.**, v.152, n.1, C1-C4, 1978.
- 21 COOMBE, V.T.; HEATH, G.A.; STEPHENSON, T.A.; VATTIS, D.K. Triple halide-bridged diruthenium complexes in higher oxidation states. **J. Chem Soc. Dalton Trans.**, v.10, n.1, p.2307-2309, 1983.

- 22 BATISTA, A.A.; PORCU, O.M.; NASCIMENTO, O.R.; BARBOSA, V.M.; OLIVA, G. Trichloro-bridged diruthenium (II,III) complex: Preparation, properties and x-ray structure of tri(μ -chloro)dichloro-carbonyltris(triphenylphosphine)diruthenium (II,III). **J. Coord. Chem.**, v.30, n.1 p.345-352, 1993.
- 23 ARAUJO, M.P.; PORCU, O.M.; BATISTA, A.A.; OLIVA, G.; SOUZA, P.H.F.; BONFADINI, M.R.; NASCIMENTO, O.R. A simple route for syntheses of trihalide-bridged carbonyl diruthenium (II,III) complexes: Crystal and molecular structure of *ttt*-[RuCl₂(CO)₂(PPh₃)₂], [(CO)(Ph₃As)₂Ru(μ -Cl)₃RuCl₂(AsPh₃)] and [(CO)(Ph₃P)₂Ru(μ -Br)₃RuBr₂(PPh₃)], spectroscopies, electrochemistry and properties. **J. Coord. Chem.**, v.54, n.1, p.81-94, 2001.
- 24 THORBURN, I.S. 1985. (PhD Thesis) – Department of Chemistry, The University of British Columbia, Canada.
- 25 THORBURN, I.S.; RETTIG, S.J.; JAMES, B.R. Trichloro-bridged diruthenium (II,III) complexes – Preparation, properties, and x-ray structure of [Ru₂Cl₅(chiraphos)₂] (chiraphos = 2(S),3(S)-bis(diphenylphosphino)butane). **Inorg. Chem.**, v.25, n.2, p.234-240, 1986.
- 26 JAMES, B.R.; THORBURN, I.S.; JOSHI, A.M.; RETTIG, S.J. Synthesis, characterization and reactivity of some mono- and dinuclear chlororuthenium complexes containing chelating ditertiary phosphines (P-P) with P-P:Ru = 1:1. **Inorg. Chim. Acta**, v.200, n.1, 283-296, 1992.
- 27 SILVERSTEIN, R.M.; BLASSER, G.C.; MORRILL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- 28 SHELDRIK, W.S.; BRANDT, K. Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine ruthenium (II) complexes of amino acids and dipeptides. **Inorg. Chim. Acta**, v.217, n.1-2, p.51-59, 1994.
- 29 NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. 3 ed. New York: Wiley InterScience, 1978.
- 30 DAASCH, L.W.; SMITH, D.C. Infrared spectra of phosphorus compounds. **Anal. Chem.**, v.23, n.6, p.853-868, 1951.
- 31 ALBINATI, A.; JIANG, Q.; RÜEGGER, H.; VENANZI, L.M. Ruthenium (II) complexes containing bis(2-(diphenylphosphino)ethyl)phenylphosphine and bis-(3-(diphenylphosphino)propyl)phenylphosphine. **Inorg. Chem.**, v.32, n.22, p.4940-4950, 1993.
- 32 KHAN, M.M.T.; REDDY, V. Some complexes of ruthenium (II) and with monotertiary phosphines and arsines. **J. Coord. Chem.**, v.12, n.1, p.71-83, 1982.

- 33 STEPHENSON, T.A.; WILKINSON, G. New complexes of ruthenium (II) and ruthenium (III) with triphenylphosphine, triphenylarsine, trichlorostannate, pyridine and other ligands. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v.28, n.4, p.945-982, 1966.
- 34 CREUTZ, C. Mixed valence complexes of d^5-d^6 metal centers. **Prog. Inorg. Chem.**, v.30, n.1, p.1-73, 1983.
- 35 CRUTCHLEY, R.J. Solvent trapped valency in the [bis(pentaammineruthenium)(μ -1,4-dicyanamidobenzene) trication. **Adv. Inorg. Chem. Radiochem.**, v.41, n.1, p.273-290, 1994.
- 36 WARD, M.D. Metal-Metal interactions in binuclear complexes exhibiting mixed-valency molecular wires and switches. **Chem. Soc. Rev.**, v.24, n.2, p.121-134, 1995.
- 37 HEATH, G.A. Comunicação Pessoal.
- 38 ROBINS, M.B.; DAY, P. Adv. Mixed valence compounds a survey and classification. **Adv. Inorg. Chem. Radiochem.**, v.10, p.248, 1967.
- 39 ROCHA, R.C. 2000. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 40 HUSH, N.S.; BEATTIE, J.K.; ELLIS, V.M. Electronic-spectra of tris(μ -halo)bis(triammineruthenium)(2+) ions – Evidence for delocalized mixed valence D_{3h} Ru(II,III) ground-states. **Inorg. Chem.**, v.23, n.21, p.3339-3342, 1984.
- 41 KENNEDY, B.J.; HEATH, G.A.; KOO, T.J. Metal-Metal bonding and charge localization in $(Ru_2X_9)^n$, X = Cl or Br, N = 1,2,3,4 – a spectroelectrochemical study. **Inorg. Chim. Acta**, v.190, n.1, p.265, 1991.
- 42 WOHNATH, K. 1999. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- 43 MILLS, O.S.; NICE, J.P. Carbon compounds of transition metals. V Structure of bis(cyclopentadienyldicarbonylruthenium). **J. Organomet. Chem.**, v.9, n.2, p.339, 1967.
- 44 BELFORD, R.; BRUCE, M.I.; CAUNS, M.A.; GREEN, M.; TAYLOR, H.P.; WOODWARD, P. Crystal structure of $C_{12}H_{16}Ru_4(CO)_{10}$ – An open Ru_4 cluster containing a novel 3-carbon bridging group. **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, v.18, n.1, p.1159, 1970.
- 45 MASON, R.; THOMAS, K.M.; GILL, D.F.; SHAW, B.L. Metal-Metal bond formation promoted by steric effects – Structural chemistry of μ -dichlorobis(di-t-butyl p-tolylphosphine)tetracarbonyl-diruthenium (I). **J. Organomet. Chem.**, v.40, n.2, p.C67-C70, 1972.

- 46 MATTSON, B.M.; HERMAN, J.R.; PIGNOLET, L.H. Oxidation of tris(N,N-disubstituted-dithiocarbamato) complexes of ruthenium(III) – X-ray structure determination of bis(N,N-diethyldithiocarbamato)- μ -tris(N,N-diethyldithiocarbamato)-diruthenium (III) tetrafluoroborate. $[\text{Ru}_2(\text{Et}_2\text{DTC})_5]\text{BF}_4$. **Inorg. Chem.**, v.15, n.3, p.564-571, 1976.
- 47 SCHUMANN, H.; OPITZ, J.; PICKARDT, J. Preparation, properties and crystal structure of di μ (butyrate)bis[dicarbonyl(tri-*t*-butylphosphine)ruthenium (I)] (Ru-Ru). **J. Organomet. Chem.**, v.128, n.2, p.253-264, 1977.
- 48 HURSTHOUSE, M.B.; JONES, R.A.; MATIK, K.M.A.; WILKINSON, G. Synthesis and x-ray crystal structure of hexakis(trimethylphosphine)tris- μ -methylene-diruthenium (III) and its mono-cationic and dicationic derivatives, hexakis(trimethylphosphine)- μ -methyl-bis- μ -methylene-diruthenium (III) tetrafluoroborate and hexakis(trimethylphosphine)bis- μ -methylene-diruthenium (III) bistetrafluoroborate. **J. Am. Chem Soc.**, v.101, n.15, p.4128-4139, 1979.
- 49 JONES, R.A.; WILKINSON, G.; COLQUOHOUN, I.J.; MCFARLANE, W.; GALAS, A.M.R.; HURSTHOUSE, M.B. Trimethylphosphine hydrido-complexes and hydroxo-complexes of ruthenium- Multi-nuclear magnetic resonance studies on μ -hydrido- μ -hydroxohexakis(trimethylphosphine)diruthenium(I) – Crystal-structure of di- μ -hydrido – dihydrido-hexakis(trimethylphosphino)diruthenium (II) and tri- μ -hydrido-hexakis(trimethylphosphino)dirutheniu (II) tetrafluoroborate). **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v.12, n.1, p.2480-2487, 1980.
- 50 SILVA, A.C.; PROTROWSKI, H.; MAYER, P.; POLBORN, K.; SEVERIN, K. Half-sandwich chloro complexes as ligands for RuCl_2L_2 (L = PR_3 , alkene): Syntheses, structure and catalytic activity of new homo-and heterobimetallic complexes. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v.3, n.1, p.685-691, 2001.
- 51 HEATH, G.A.; HEFTER, G.; ROBERTSON, D.R.; SIME, W.J.; STEPHENSON, T.A. Electrochemical studies on triple-bridged diruthenium (II) compounds. **J. Organomet. Chem.**, v.152, n.1, p.C1-C4, 1978.
- 52 MACFARLANE, K.S. 1995. (PhD Thesis) – Department of Chemistry, The University of British Columbia, Canada.
- 53 BIANCHINI, C.; BARBARO, P.; SCAPACCI, G.; ZANOBINI, F. *In situ* and reactor study of theenantioselective hydrogenation of acetylacetone by ruthenium catalysis with the new chiral diphosphie ligand (R)-(R)-3-benzyl-2,4-bis(diphenylphosphino)pentane. **Organometallics**, v.19, n.13, p.2450-2461, 2000.

- 54 HEATH, G.A.; DUFF, C.M. From [RuX₆] to [Ru(RCN)₆]: Synthesis of mixed halide-nitrile complexes of ruthenium and their spectroelectrochemical characterization in multiple oxidation states. **J. Chem. Soc. Dalton Trans.**, v.9, n.1, p.2401-2411, 1991.
- 55 DUFF, C.M.; HEATH, G. A. Stepwise ligand additivity effects on electrode potentials and charge-transfer spectra in hexahalide, mixed halide-nitrile, and hexakis(nitrile) complexes of ruthenium (IV), ruthenium (III) and ruthenium (II). **Inorg. Chem.**, v.30, n.11, p.2528-2535, 1991.
- 56 BATISTA, A.A.; PEREIRA, C.; WOHNATH, K.; QUEIROZ, S.L.; SANTOS, R.H.A.; GAMBARDILLA, M.T.P. **Polyhedron**, v.18, n.15, p.2079-2083, 1999.
- 57 PEREIRA, C. 1996. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) –Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 58 POELHSITZ, G.V.; DE ARAUJO, M.P.; OLIVEIRA, L.A.A.; QUEIROZ, S.L.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; FERREIRA, A.G.; BATISTA A.A. **Polyhedron**, 2002, No prelo.
- 59 WILLIAMS, D.L.H. The mechanism of nitric oxide formation from S-nitrosothiols (thionitrites). **Chem. Comm.**, v.10, n.1, p.1085-1091, 1996.
- 60 IGNARRO, L.J.; BURGA, G.M.; WOOD, K.S.; BYRNS, R.E. Endothelium derived relaxing factor from pulmonary artery and vein possesses pharmacological and chemical properties identical to those of nitric oxide radical. **Circ. Res.**, v.61, n.6, p.866-879, 1987.
- 61 FRICKER, S.P. **Platinum Metal Rev.**, v.39, n.1, p.150-155, 1995.
- 62 MASHIMA, K.; NAKAMURA, R.; MATSUO, Y.; TANI, K. Convenient synthesis of anionic dinuclear ruthenium(II) complexes [NR₂H₂][{RuCl(diphosphine)}₂(μ-Cl)₃][diphosphine=2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, 2,2'-bis(di(p-tolyl)phosphino)-1,1'-binaphthyl, and 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene]: crystal structure of [NEt₂H₂][{RuCl(1,2-bis(diphenylphosphino)benzene)}₂(μ-Cl)₃]. **J. Organomet. Chem.**, v.607, n.1-2, p.51-56, 2000.
- 63 FOGG, D.E.; JAMES, B.R. Net amine dealkylation at a diruthenium center – dehydrogenation of a secondary amine and hydrolysis of a coordinated imine. **Inorg. Chem.**, v.34, n.10, p.2557-2561, 1995.
- 64 JAMES, B.R. **Chem. Ind.**, v.62, p.167, 1995.
- 65 JAMES, B.R. Synthesis of chiral amines catalyzed homogeneously by metal complexes. **Catal. Today**, v.37, n.2, p.209-221, 1997.

- 66 FOGG, D.E.; JAMES, B.R. A comparison of catalytic activity for imine hydrogenation using Ru-ditertiary phosphine complexes, including chiral systems. **Inorg. Chim. Acta.**, v.222, n.1-2, p.85-90, 1994.
- 67 NOYORI, R.; OHKUMA, T. Asymmetric catalysis by architectural and functional molecular engineering: Practical chemo- and stereoselective hydrogenation of ketones. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v.40, n.1, p.40-73, 2001.
- 68 AKOTSI, O.M.; METERA, K.; DEID, R.D.; MCDONALD, R.; BERGENS, S.H. Versatile precursor to ruthenium-bis(phosphine) hydrogenation catalysts. **Chirality**, v.12, n.5-6, p.514-522, 2000.
- 69 ANDERSON, P.G.; TEMME, O.; PINHO, P.; GUYARRO, P.; ALONSO P.A. Enantioselective addition of dialkylzinc reagents to N-(diphenylphosphinoyl) imines promoted by 2-azanorbornylmethanols. **J. Org. Chem.**, v.63, n.8, p.2749-2535, 1998.
- 70 JIANG, Y.; JIANG, Q.; ZHU, G.; ZHANG, X. Highly Effective NPN-type Tridentate Ligands for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones. **Tetrahedron Letters**, v.38, n.2, p.215-218, 1997.
- 71 MORRIS, R.H.; LOUGH, A.J.; FAATZ, M.; RASHID, K.A. Catalytic cycle for the asymmetric hydrogenation of prochiral ketones to chiral alcohols: Direct hydride and proton transfer from chiral catalysts trans-Ru(H)₂(diphosphine)(diamine) to ketones and direct addition of dihydrogen to the resulting hydridoamido complexes. **J. Am. Chem. Soc.**, v.123, n.30, p.7473-7474, 2001.
- 72 RASHID, K.A.; LOUGH, A.J.; MORRIS, R.H. RuHCl(diphosphine)(diamine): Catalyst precursors for the stereoselective hydrogenation of ketones and imines. **Organometallics**, v.20, n.6, p.1047-1049, 2001.
- 73 HASHIGUCHI, S.; NOYORI, R. Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes. **Acc. Chem. Res.**, v.30, n.1, p.97-107, 1997.
- 74 MESTRONI, G.; ZASSINOVICH, G. Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts. **Chem. Rev.**, v.92, n.5, p.1051-1069, 1992.
- 75 LIPPARD, S.J.; MAYERLE, J.J. Behavior of tertiary phosphine and arsine complexes of copper (I) in chloroform solution. **Inorg. Chem.**, v.11, p.753, 1972.
- 76 ARAUJO, M.P.; QUEIROZ, S.L.; BATISTA, A.A.; PANEPUCCI, E.H.; OLIVA, G.; CASTELLANO, E.E. Trichloro-bridged diruthenium (III,III) complexes: X-ray isomorphous structures of [Ph₃X=O⁺·H⁻·O=XPh₃][Ru₂Cl₇(XPh₃)₂].0.5(CH₂Cl₂)(H₂O) (X = As or P). **Trans. Met. Chem.**, v.27, n.1, p.110-114, 2002.

- 77 JAMES, B.R.; WANG, D.K.W. hydrido ditertiary phosphine ditertiary arsine and ditertiary-chiral phosphine complexes of ruthenium (II). **Inorg. Chem. Acta**, v.19, n.2, p.L17-L18, 1976.
- 78 BATISTA, A.A.; CORDEIRO, L.A.C.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R. Ru(II) complexes with the ligand 1,2-cis(diphenylphosphino)ethylene: Chemical and electrochemical synthesis, characterization and X-ray structure. **Inorg. Chim. Acta**, v.258, n.2, p.131-137, 1997.
- 79 BATISTA, A.A.; SCHPECTOR, J.K.; PORCU, O.M.; QUEIROZ, S.L. ARAUJO, M.P. Molecular structures, electrochemical and spectroscopical properties of dichlorodicarbonylbis(triphenylphosphine)ruthenium (II) and dichlorodicarbonylbis(triphenylarsine)ruthenium (II). **Polyhedron**, v.13, n.4, p.689-693, 1994.
- 80 JAMES, B.R.; MORRIS, R.H. Protonated dimethylsulfoxide $\text{Me}_2\text{SO} \cdot \text{H}^+ \text{OSMe}_2^+$ - Novel hydrogen bridged structure - X-ray crystal structure of $\text{trans-}[\text{H}(\text{Me}_2\text{SO})_2][\text{RhCl}_4(\text{Me}_2\text{SO})_2]$. **J. Chem. Soc. Chem. Comm.**, v.1, n.1, p.31-32, 1980.
- 81 GILLI, P.; BERTOLASI, V.; FERRETTI, V.; GILLI, G. Covalent nature of the strong homonuclear hydrogen bond - Study of the O-H...O system by crystal structure correlation methods. **J. Am. Chem. Soc.**, v.116, n.3, p.909-915, 1994.

4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

O objetivo do trabalho descrito nesta tese foi desenvolver rotas (Figura 4.2) para a preparação de complexos de rutênio a partir, principalmente do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O]. A síntese do complexo similar contendo a bifosfina quiral diop *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O] por nós realizada, permitirá o uso deste em síntese de novas espécies contendo esta bifosfina e o uso destes em hidrogenações assimétricas.

O estudo eletroquímico do *mer*-[RuCl₃(diop)H₂O] mostrou que este apresenta comportamento similar ao do *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O], gerando após sua redução, uma espécie de Ru(II) que reage como o aqua complexo presente em solução formando a espécie de valência mista [Ru₂Cl₅(diop)₂].

Foi possível sintetizar espécies de valência mista derivados dos aqua complexos contendo as bifosfinas dppb e diop. Estas espécies de valência mista foram apresentaram dois processos eletroquímicos com separação $\Delta E_{1/2} \sim 0,60$ V, o que é indicativo de valência deslocalizadas.

Reações do aqua complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)H₂O] com H_{2(g)}, em condições específicas, foram realizadas, mostrando a grande versatilidade deste composto. Assim foi possível formar complexos diferentes em função das condições adotadas (presença de base e diferentes solvente). A primeira etapa na redução deste complexo é a formação da espécie de Ru₂(II,II), [Ru₂Cl₄(dppb)₂] independentemente das condições reacionais. Após a formação deste complexo o produto final mostrou dependência com as condições adotadas. Isso foi confirmado através da análise do espectro de RMN ³¹P{¹H} em tempo reduzidos de reação, onde foi observado a presença de dois dubletos com deslocamentos químicos em ppm P_a = 63,5 e P_b 55,3 ppm (²J_{PaPb} = 30 Hz), além dos sinais correspondentes aos produtos finais em cada reação. A Figura 4.1 ilustra a reatividade versátil do aqua complexo.

A etapa (1) mostrada na figura é independente das condições, pois em CH₂Cl₂/MeOH (ausência de base), o produto formado (independente do tempo) é o [Ru₂Cl₄(dppb)₂].

As etapas(2), (3) e (4) se mostraram dependentes das condições em função da obtenção de diferentes produtos ao final de cada reação.

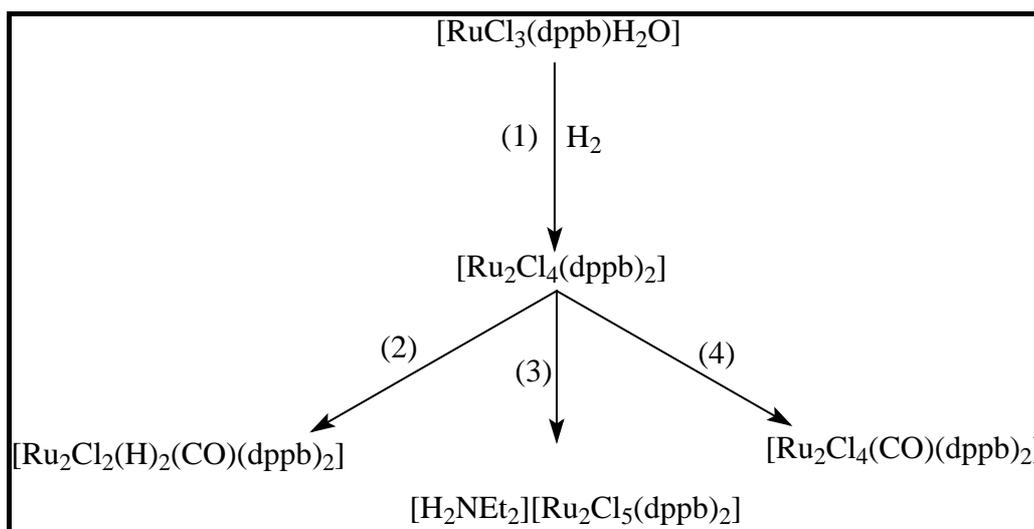


Figura 4.1 – Reatividade do *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ com $\text{H}_{2(\text{g})}$

Este fato é de veras importante, pois o complexo $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{dppb})_2]$ é muito utilizado, tanto em síntese inorgânica como em catálise homogênea. No entanto este composto é muito difícil de se trabalhar devido a sua sensibilidade a presença de $\text{O}_{2(\text{g})}$, mesmo em estado sólido esta espécie se decompõe em poucas horas. Assim o aqua complexo é uma ferramenta importante como precursor desta espécie *in situ*.

Carbonilos complexos com fórmula geral $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})(\text{P-P})(\text{P})_2]$ foram sintetizados usando a mesma metodologia desenvolvida em nosso laboratório e que foi usada para a síntese dos complexos de valência mista. Este complexos apresentaram somente um processo de oxidação $\text{Ru(II)} \rightarrow \text{Ru(III)}$, processo atribuído à oxidação do centro que possui cloreto terminal. Não foi observado a oxidação do centro que possui o grupo carbonilo devido a propriedades π -receptoras deste ligante. O espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ mostrou o efeito de proteção causado pelo CO nos átomos de fósforo ligados ao mesmo centro metálico

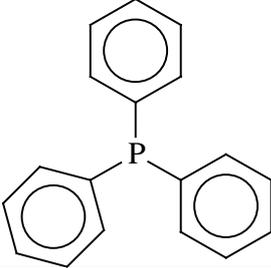
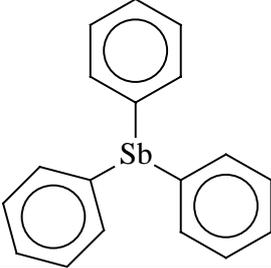
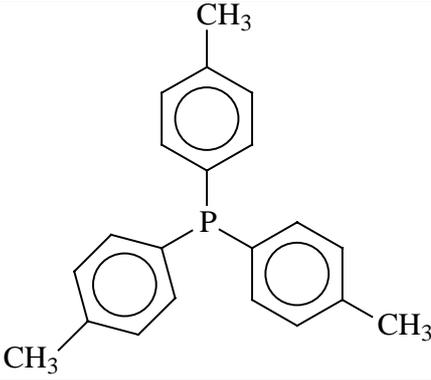
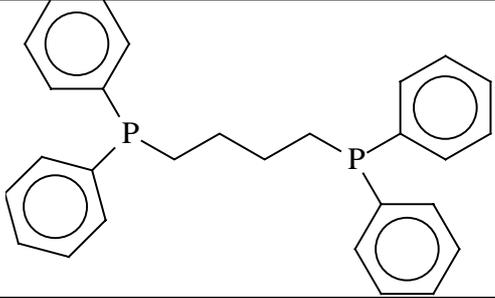
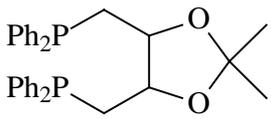
Os complexos binucleares contendo ligands N-heterocíclicos ($[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{N-het.})(\text{dppb})_2]$) foram estudados por voltametria cíclica, apresentando dois processos consecutivos de oxidação. Esta característica pode ser interessante, pois será possível fazer o estudo espectroeletróquímico destas espécies e verificar como varia a banda de intervalência em função do ligante utilizado (propriedades eletrônicas e estéricas).

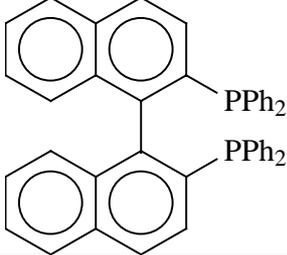
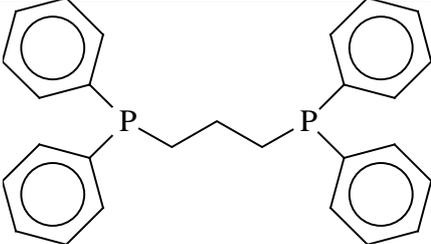
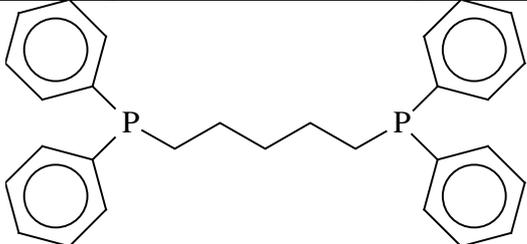
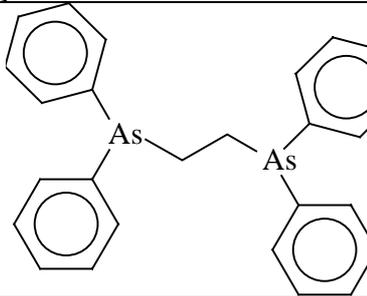
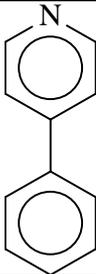
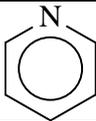
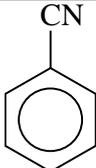
Neste trabalho, mais importante que a série de complexos obtidas é o fato do desenvolvimento para a obtenção e além disso abriu-se caminho para o trabalho dentro da catálise homogênea, tanto na hidrogenação usando hidrogênio molecular como transferência de hidrogênio. A aplicação deste compostos obtidos usando outras iminas o estudo mais aprofundado das reações de transferência de hidrogênio, incluindo nesta parte identificação dos possíveis intermediários catalíticos, e uso de bifosfinas quirais para indução assimétrica será realizado brevemente uma vez que as condições foram determinadas.

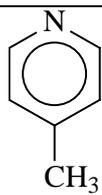
Além dos substratos e ligantes que serão aplicados nos sistemas catalíticos acima descritos, o estudo da viabilidade de se realizar essas reações em sistema bifásico usando líquido iônico poderá ser feito. Dessa maneira uniríamos a atividade dos complexos estudados com a facilidade de separação dos produtos das reações catalíticas e possível reciclo do catalisador.

Figura 4.2 – Rota sintética desenvolvida para obtenção de complexos mono e binucleares

Ligantes utilizados nas Síntese do Compostos

Estrutura	Nome
	<p>Trifenilfosfina (PPh₃)</p>
	<p>Trifenilantimônio (SbPh₃)</p>
	<p>Tri-p-toluilfosfina (P{p-tol}₃)</p>
	<p>1,4-bis(difenilfosfino)butano (dppb)</p>
	<p>(S-diop)</p>

Estrutura	Nome
	<p align="center">(S-binap)</p>
	<p align="center">1,3-bis(difenilfosfino)propano (dppp)</p>
	<p align="center">1,5-bis(difenilfosfino)pentano (dppn)</p>
	<p align="center">1,2-bis(difenilarsino)etano (dpae)</p>
	<p align="center">4-Fenilpiridina (4-fpy)</p>
	<p align="center">Piridina (py)</p>
	<p align="center">Benzonitrila (BzCN)</p>



4-Metil piridina ou 4-Picolina (4-pic)