

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Complexos Fosfínicos de Rutênio:  
Hidrogenação, ROMP – Hidrogenação”**

**André Luiz Bogado\***

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA  
INORGÂNICA.

**Orientador: Prof Dr Alzir Azevedo Batista**  
**\* bolsista FAPESP / DAAD.**

**São Carlos - SP**  
**2007**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B674cf

Bogado, André Luiz.

Complexos fosfínicos de rutênio : hidrogenação, ROMP - hidrogenação / André Luiz Bogado. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

273 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2007.

1. Complexo inorgânico - rutênio. 2. Catálise homogênea. 3. Bifosfina. 4. Carbeno. 5. Fosfinocarbeno. 6. Tandem-catálise. I. Título.

CDD: 546.632 (20<sup>a</sup>)

**“Pasma sempre quando acabo qualquer coisa. Pasma e desolo-me. O meu instinto de perfeição deveria inibir-me de acabar; deveria inibir-me até de dar começo. Mas distraio-me e faço. O que consigo é um produto, em mim, não de uma aplicação de vontade, mas de uma cedência dela. Começo porque não tenho força para pensar; acabo porque não tenho alma para suspender. Este livro é a minha cobardia”.**

Fernando Pessoa

*Trecho 152 / Livro do Desassossego*

*Aos meus pais,*

*Sergio Paulo Bogado e Lídia Maria Bogado*

## AGRADECIMENTOS

Em especial ao Prof Dr Alzir Azevedo Batista pela orientação segura, dedicação e interesse que devotou a este trabalho,

A Prof Dra Rose M. Carlos pela amizade, indicação segura e pelo apoio sempre presente,

As minhas irmãs Andréa Cristina Bogado e Angelita Maria Bogado, meu cunhado Cláudio Vargas, minha avó Eva Fraga de Oliveira. Aos meus irmãos Erivelto Carneiro de Souza e Antonio Crivelaro, pela amizade sempre presente,

Aos amigos Cid Pereira, Márcio Perez de Araújo, pela amizade a quem sempre admirei com respeito,

Aos amigos do Laboratório Gustavo Von Polhsitz, Fábio do Nascimento, Camilla Golfetto, Márcia Barbosa, Claudia Rodrigues, Angélica Graminha, Edjane dos Santos, Márcio Almeida, Augusto Lima e Marina Camilo pela amizade e caloroso reencontro,

Aos amigos Alberthmeire T de Figueiredo, Luiz Rogério Dinelli, Mário Lopes Macedo, Jardel Alvez Pereira, Marcelo Makoto Oizume, pela amizade e pelas inúmeras discussões científicas,

Aos amigos Tárík Prata, Jacqueline do Carmo e Simone Köbe, pela amizade e a maravilhosa companhia em terras estrangeiras. Aos amigos Fabiano Mocellin, Érika Watanabe, Thiago Momenti e Karina pela amizade e companherismo. Aos Amigos, Dário Manuel da Silva, Letícia Bohn e Adriano Barbosa pela amizade e pela boa música,

A comunidade brasileira de Heidelberg, que diminuiu por muitas vezes a distância Brasil – Alemanha,

Aos amigos do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, pela amizade e os anos de convivência,

À Lígia Frungilo por me mostrar o caminho...

À FAPESP, CAPES e CNPq pela bolsa concedida e apoio financeiro.

Mein herzlichster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter Hofmann für sein Interesse an dieser Arbeit, sowie der freundlichen Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Arbeitskreismitgliedern für das gute Arbeitsklima bedanken.

Meine herzlichsten Grüße sende ich Irene Grüber und Martin Duenkel, für ihre Freundschaft.

Ebenfalls recht herzlich möchte ich mich bei Stefan Schramm, Katarina Schrade und Silke Schönecker für ihre Freundschaft und ihre Geduld bedanken, mir bei Problemen mit der deutschen Sprache weiter zu helfen.

Viele lieben Grüße auch an Sinja Stettner.

Desweiteren sende ich die besten Grüße an das Goethe Institut in Mannheim.

Insbesondere danke ich dem DAAD für das Doktorandenstipendium.

## LISTA DE ABREVIATURAS

dtbpm = bis(di-*tert*-butilfosfina)metano

Me<sub>3</sub>SiOTf = triflato de trimetilsilano

PCy<sub>3</sub> = tricicloexilfosfina

COD = 1,5-ciclooctadieno

NEt<sub>3</sub> = trietilamina

DHF = 2,3-dihidrofurano

PPh<sub>3</sub> = trifenilfosfina

DMA = dimetilformamida

dppe = 1,2-bis(difenilfosfina)etano

dppb = 1,4-bis(difenilfosfina)butano

dppm = bis(difenilfosfina)metano

dcype = 1,2-bis(dicicloexilfosfina)etano

PEt<sub>3</sub> = trietilfosfina

bipy = 2,2'-bipiridina

Mebipy = 4,4-dimetil-2,2'-bipiridina

cydn = (1R,2R)-(-)-1,2-diamino cicloexano

CNCP = 1-*tert*-butil-3-(di-*tert*-butilfosfinometil)imidazol-2-ilideno

PTBA = perclorato de tetrabutilamônio

DMSO = dimetilsulfóxido

*i*PrOH = isopropanol

Imz = imidazol

TMS = trimetilsilano

DUPHOS = (+)-1,2-bis(2R,5R)-2,5-di-iso-propilfosfolano-benzeno

COE = cicloocteno

[bdmim](PF<sub>6</sub>) = hexafluorofosfato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol

EDA = etil diazo acetato

NBE = poli(norborneno)

ROMP = *ring opening metathesis polymerization*

RCM = *ring closing metathesis*

ADMET = *acyclic diene metathesis*

CM = *cross metathesis*

ROM = *ring opening metathesis*

PDI = índice de polidispersividade

(H) = reação de hidrogenação

(TH) ou (T) = reação de transferência de hidrogênio

(I) = coordenação na esfera interna do centro metálico

(E) = coordenação na esfera externa do metal

RMN-<sup>1</sup>H = ressonância magnética nuclear de hidrogênio

RMN-<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} = ressonância magnética nuclear de fósforo desacoplado do hidrogênio

RMN-<sup>31</sup>P = ressonância magnética nuclear de fósforo acoplado do hidrogênio

Hz = hertz

MHz = mega hertz

HMBC = *hetero multiplybond correlation*

COSY ou COSYgs = *spectroscopy correlation*

DPFGSE-NOE = *double pulse field gradient spin echo – nuclear Overhauser effect*

CG = cromatografia gasosa

DBO = coluna cromatográfica fase polar

DB1 = coluna cromatográfica fase apolar

IV = espectroscopia de absorção na região do infravermelho

UV/vis = espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

VC = voltametria cíclica



GPC = cromatografia de permeação em gel

*trans* = referente ao isômero de posição *trans* de um composto inorgânico ou orgânico

*cis* = referente ao isômero de posição *cis* de um composto inorgânico ou orgânico

*mer* = isômero meridional

$\kappa^2$  = coordenação bidentada (P – P, N – N, ou P – C)

$\eta^3$  = modo de coordenação do ligante ocupando 3 valências de coordenação no metal central

$C^2$  = ligante com duas possibilidades de coordenação

$\Lambda$  = isômero geométrico em sistemas hexacoordenados

$\Delta$  = isômero geométrico em sistemas hexacoordenados (imagem especular de  $\Lambda$ )

$\lambda$  = comprimento de onda

$Ru^{III}$  = rutênio com estado de oxidação III

$Ru^{II}$  = rutênio com estado de oxidação II

$\epsilon$  = coeficiente de extinção molar

J = constante de acoplamento

$\delta$  = deslocamento químico nos espectros de RMN

s = singleto

d = dubleto

t = tripleto

q = quadrupletto

quint = quintupletto

sept = septeto

dd = duplo dubleto

dt = duplo tripleto

m = múltipletto

$\nu$  = frequência de estiramento

$\text{cm}^{-1}$  = frequência de estiramento

$E_{1/2}$  = potencial de meia onda

$E_{\text{ox}}$  = potencial de oxidação ou anódico

$E_{\text{red}}$  = potencial de redução ou catódico

$I_a$  = corrente anódica

$I_c$  = corrente catódica

A = ampere

mV/s = mili volt por segundo

Pf = ponto de fusão

FAB<sup>+</sup> = *fast atom bombardment*

ESI – *electrospray system ionization*

m/z = relação carga / massa

eq = equivalente

IL = transição eletrônica intraligante

CT = transferência de carga ou eletrônica

MLCT = transição eletrônica metal – ligante

MC = transição eletrônica metal – metal

LMCT = transição eletrônica ligante metal

TOF = *turnover frequency*

-p = substituinte em posição *para*

-m = substituinte em posição *meta*

-o = substituinte em posição *orto*

K = (área do pico para o isômero *threo* / áreas dos picos *meso* 1 + *meso* 2)

HOMO = *highest occupied molecular orbital*

LUMO = *lowest unoccupied molecular orbital*

EV = elétrons na camada de valência

## RESUMO

COMPLEXOS FOSFÍNICOS DE RUTÊNIO: HIDROGENAÇÃO, ROMP-HIDROGENAÇÃO é uma descrição concisa da química de compostos de rutênio visando à utilização de bifosfinas quelantes doadoras de densidade eletrônica como unidade precursora para a formação da ligação rutênio - carbono. Os complexos sintetizados foram aplicados como pré-catalisadores na hidrogenação de duplas polares e apolares, assim como na tandem catálise assistida do cicloocteno, ROMP – hidrogenação. O complexo dihidreto  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2\text{-}\mu\text{-(Cl)}_2$  demonstrou ser um bom catalisador para a hidrogenação de duplas polares e apolares em condições brandas, assim como um catalisador versátil para a hidrogenação de substratos contendo duplas mistas, podendo-se controlar a regioseletividade através das variáveis do sistema, como solvente, ligantes auxiliares e co-catalisadores, além deste ser um ótimo precursor de síntese para novos hidretos contendo rutênio. Neste sentido, o complexo  $[\text{RuHCl}(\text{dtbpm})(\text{bipy})]$  obtido do  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2\text{-}\mu\text{-(Cl)}_2$  é o primeiro mono hidreto contendo uma difosfina, isolado e caracterizado, ativo na redução da acetofenona, sem a presença de base. O comportamento fotoquímico de complexos vinilidênicos contendo rutênio II, obtidos a partir da isomerização e coordenação  $\text{-}\eta^2$  do fenilacetileno foram estudados, com especial atenção ao complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})(=\text{C}=\text{CHPh})](\text{PF}_6)$ , que quando excitado em 300 – 400 nm a temperatura ambiente em solução ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) produz uma intensa emissão centrada em 460 nm. A primeira coordenação do ligante 1-*tert*-butil-3-(di-*tert*-butilfosfinometil)imidazol-2-ilideno CNCP ao átomo de rutênio é apresentada para a formação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))]_2\text{-}\mu\text{-(Cl)}_2$ . Este é um dinuclear de rutênio(II) com 16 elétrons na camada de valência em ponte com dois átomos de cloro, estabilizado por um ligante volumoso quelante rico em elétrons



## ABSTRACT

ON THE RUTHENIUM PHOSPHINIC COMPLEXES: HYDROGENATION, ROMP-HYDROGENATION is a concise explanation about the ruthenium chemistry with donor bulky electron-rich biphosphines as precursor unity to prepare ruthenium – carbon moiety. The complexes synthesized were applied as precatalyst on the hydrogenation of double bonds and non polar double bonds, as well as precatalyst on the assisted tandem catalyses of cyclooctene, ROMP – Hydrogenation. The dihydride complex  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2\text{-}\mu\text{-(Cl)}_2$  have been applied with good results as a precatalyst at mild conditions to hydrogenate polar and non polar double bonds, and remarkable activity over a substrate containing both kind of bonds. The regioselectivity can be managed by simple modification on the variable conditions of the system, applying different solvent, auxiliary ligands triggered on the course of the reaction, and addition of co-catalyst. By the way, the complex  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2\text{-}\mu\text{-(Cl)}_2$  is a powerful precursor to afford new hydride complexes containing ruthenium. In the fact of this view, the complex  $[\text{RuHCl}(\text{dtbpm})(\text{bipy})]$  achieved from  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2\text{-}\mu\text{-(Cl)}_2$  is the first mono hydride complex, that is active on the reduction of acetophenone without base conditions. The photochemistry behaviour of the vinylidene complexes containing ruthenium II obtained from the isomerization and  $\eta^2$  coordination of the phenylacetylene was studied, with special attention to the complex  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})(=\text{C}=\text{CHPh})](\text{PF}_6)$ , which presents an intense emission centered at 460 nm, when excited between 300 – 400 nm at room temperature. The first coordination of the ligand 1-tert-butyl-3-(di-tert-butylphosphinomethyl)imidazol-2-ylidene (CNCP) on the ruthenium centre is describing to afford the complex  $[\text{RuCl}(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2,\text{P}))]_2\text{-}\mu\text{-(Cl)}_2$ . The last one is a well defined binuclear ruthenium (II) complex with 16 electron valence in two chloride bridge, stabilized by the bulky, electron-rich chelating ligand (CNCP).



## SUMÁRIO

<i>LISTA DE ABREVIATURAS</i>	<i>xiii</i>
<i>RESUMO</i>	<i>xvii</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>xix</i>
<i>SUMÁRIO</i>	<i>21</i>
<b><i>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO</i></b>	<b><i>25</i></b>
<b><i>INTRODUÇÃO</i></b>	<b><i>26</i></b>
1.1. Aspectos Gerais da Síntese de Carbenos Complexos.	26
1.2. Metátese de Olefinas.	34
1.3. Hidrogenação de duplas polares (C=O) e apolares (C=C).	37
1.4. Classificação dos ciclos catalíticos (Hidrogenação, ROMP – Hidrogenação).	39
1.4.1. Hidrogenação de acordo com o mecanismo de transferência do hidreto.	39
1.4.2. Sistemas continuados. Ortogonal, Assistido e Auto – tandem catalises.	40
<b><i>OBJETIVO</i></b>	<b><i>43</i></b>
<b><i>CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL</i></b>	<b><i>45</i></b>
<b><i>PARTE EXPERIMENTAL</i></b>	<b><i>46</i></b>
2.1. Obtenção da atmosfera inerte: Argônio.	46
2.2. Solventes.	46
2.3. Reagentes químicos em geral.	46
2.4. Instrumentação e conduta experimental.	48
2.4.1. Cromatografia em fase gasosa.	48
2.4.2. Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN).	48
2.4.3. Espectros de absorção na região do infravermelho (IV).	49
2.4.4. Espectros de absorção na região do ultravioleta / visível (UV/vis).	49
2.4.5. Espectro fotoquímica.	50
2.4.6. Voltametria cíclica (VC).	50
2.4.6. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).	50
2.4.7. Reator Parr 4842.	51
2.4.8. Estruturas de raios X.	51
2.4.9. Espectrometria de Massas.	51
2.5. Síntese dos Complexos de Rutênio.	52
<b><i>Considerações gerais.</i></b>	<b><i>52</i></b>
2.5.1. Síntese dos Precursores contendo rutênio.	53
2.5.1.1. [RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] (1).	53
2.5.1.2. [RuCl <sub>2</sub> (dppb)(PPh <sub>3</sub> )] (2).	53
2.5.1.3. <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>4</sub> ] (3).	53
2.5.1.4. <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppe) <sub>2</sub> ] (4).	54
2.5.1.5. <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppm) <sub>2</sub> ] (5).	54
2.5.1.6. [RuCl <sub>2</sub> (COD)] <sub>n</sub> (6).	54
2.5.1.7. [RuH(dtbpm)] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub> (7).	55
2.5.1.8. [RuCl <sub>2</sub> (dppb)] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -dppb)(8).	55
2.5.1.9. <i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (dppb)(H <sub>2</sub> O)] (9).	56
2.5.1.10. [RuCl(dppb)] <sub>2</sub> -(μ <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub> (10).	56
2.5.1.11. [RuCl(H)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ].C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (11).	56
2.5.2. Síntese dos complexos contendo grupos -N.	57
2.5.2.1. <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)] (12).	57

2.5.2.2. <i>cis, trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)] (13).	57
2.5.2.3. <i>cis, trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (4,4'-Me-bipy)] (14).	58
2.5.2.4. <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dcype)(bipy)] (15).	58
2.5.2.5. <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dcype)(4,4'-Me-bipy)] (16).	59
2.5.2.6. [RuCl(CO)(dcype)(bipy)](PF <sub>6</sub> ) (17)	59
2.5.2.7. <i>cis,trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)](18).	60
2.5.2.8. <i>trans</i> -[RuClH(dtbpm)(bipy)] (19).	61
2.5.2.9. <i>trans</i> -[Ru ClH(dtbpm)(cydn)](20).	61
2.5.2.10. [RuH(CO)(dtbpm)(bipy)](PF <sub>6</sub> )(21).	62
2.5.2.11. <i>trans</i> -[Ru Cl <sub>2</sub> (dppb)(cydn)](22).	63
<b>2.5.3. Síntese dos complexos contendo vinilidenos.</b>	<b>63</b>
2.5.3.1. [RuCl(dppe) <sub>2</sub> (=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) (23).	63
2.5.3.2. <i>cis</i> -[RuCl(dppe) <sub>2</sub> (=C=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> )](PF <sub>6</sub> ) (24).	64
2.5.3.3. [RuCl(dppe) <sub>2</sub> (=C=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH)](PF <sub>6</sub> ) (25).	64
2.5.3.4. [RuCl(dppe) <sub>2</sub> (=C=CHCH <sub>2</sub> OH)](PF <sub>6</sub> ) (26).	65
2.5.3.5. <i>trans</i> -[RuCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)(=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) (27).	66
2.5.3.6. <i>trans</i> -[RuCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) (28).	66
2.5.3.7. [RuCl(dcype)(bipy)(=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) (29).	67
2.5.3.8. [RuCl(dcype)(4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) (30).	67
2.5.3.9. [RuCl(dppb)]-(μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>3</sub> -[RuCl(dppb)(=C=CHPh)] (31).	67
<b>2.5.4. Síntese dos complexos contendo oxicarbenos.</b>	<b>68</b>
2.5.4.1. [RuCl(dppm) <sub>2</sub> (=C(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O)](PF <sub>6</sub> ) (32).	68
2.5.4.2. [RuCl(dppm) <sub>2</sub> (=C(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> O)](PF <sub>6</sub> ) (33)	68
2.5.4.3. <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dtbpm)(=C(O)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> )](34).	69
<b>2.5.5. Síntese dos complexos contendo carbenos.</b>	<b>70</b>
2.5.5.1. <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dtbpm)=CH-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (36).	70
2.5.5.2. [Ru Cl <sub>2</sub> (dtbpm)=CH-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub> (OTf) <sub>2</sub> (37).	70
2.5.5.3. <i>trans,trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )(=CH-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )](38).	71
2.5.5.4.. <i>trans,trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (=CH-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )](39).	72
<b>2.5.6. Síntese dos complexos contendo carbeno imidazólico.</b>	<b>73</b>
2.5.6.1. [RuCl(CNCP-κ <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> ,P))] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub> (40).	73
2.5.6.2. <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CNCP-κ <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> ,P))(bipy)] (41).	73
2.5.6.3. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CNCP-κ <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> ,P))(CO) <sub>2</sub> ] (42).	74
2.5.6.4. <i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (CNCP-κ <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> ,P))](43).	75
<b>2.6. Síntese do cloreto de 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio (bdmim)Cl.</b>	<b>76</b>
<b>2.7. Síntese do hexafluorofosfato de 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio, (bdmim)[PF<sub>6</sub>].</b>	<b>76</b>
<b>2.8. Hidrogenação do cicloocteno.</b>	<b>77</b>
2.8.1. Complexo (7) como pré-catalisador	77
2.8.2. Complexo (36) como pré-catalisador.	77
<b>2.9. Hidrogenação da acetofenona.</b>	<b>78</b>
<b>2.10. Hidrogenação do 5-vinil-2-norborneno.</b>	<b>78</b>
2.10.1. Hidrogenação da ligação C=C:	78
2.10.2. Hidrogenação da ligação C=O:	79
2.10.3. Hidrogenação da ligação C=C e C=O em uma etapa.	80
<b>2.11. Determinação de ee% de álcoois por RMN de <sup>31</sup>P.</b>	<b>80</b>
<b>2.12. Tandem catálise ROMP – Hidrogenação do cicloocteno.</b>	<b>81</b>
<b>2.13. Polimerização do 2-norborneno em (bdmim)[PF<sub>6</sub>].</b>	<b>81</b>
<b>2.14. Polimerização do 2-acetil-5-norborneno utilizando carbeno complexos.</b>	<b>82</b>
<b>CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSÃO</b>	<b>83</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSÃO</b>	<b>84</b>
<b>3.1. Síntese dos complexos contendo grupos -N.</b>	<b>84</b>



3.1.1. <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dcype)(bipy)](15), <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dcype)(4,4'-Me-bipy)] (16).	84
3.1.2. [RuCl(CO)(dcype)(bipy)](PF <sub>6</sub> ) (17)	89
3.1.3. <i>cis,trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)](18).	91
3.1.4. Estudo eletroquímico dos complexos (15) – (18).	96
3.1.5. <i>trans</i> -[RuClH(dtbpm)(bipy)] (19).	97
3.1.6. <i>trans</i> -[RuClH(dtbpm)(cydn)](20).	101
3.1.7. [RuH(CO)(dtbpm)(cydn)](PF <sub>6</sub> )(21).	102
3.1.8. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(cydn)](22).	104
3.1.9. Estudo eletroquímico para os complexos (7), (19) – (22).	106
<b>3.2. Síntese dos complexos contendo vinilidenos.</b>	<b>110</b>
3.2.1. [RuCl(dppe) <sub>2</sub> (=C=CHR)](PF <sub>6</sub> ). {R = Ph(23); (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (24); (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH(25) e CH <sub>2</sub> OH(26)}.	110
3.2.2. <i>trans</i> -[RuCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (N-N)(=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) {N-N = bipy(27), Me-bipy(28)} e [RuCl(dcype)(N-N)(=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) {N-N = bipy(29), Me-bipy(30)}	119
3.2.3. [RuCl(dppb-κ <sup>2</sup> P)]-(μ <sub>3</sub> -Cl) <sub>3</sub> -[RuCl(dppb-κ <sup>2</sup> P)(=C=CHPh)] (31)	136
<b>3.3. Síntese dos complexos contendo oxicarbenos</b>	<b>138</b>
3.3.1. [RuCl(dppm) <sub>2</sub> (=C(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> O)](PF <sub>6</sub> ) {n = 3 (32), n = 4 (33)}.	138
3.3.2. Reação entre o [RuH(dtbpm)] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub> (7) e 2,3-dihidrofurano (DHF).	143
<b>3.4. Síntese dos complexos contendo carbeno imidazólico</b>	<b>155</b>
3.4.1. [RuCl(CNCP-κ <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> ,P))] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub> (40)	155
3.4.2. <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CNCP-κ <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> ,P))(bipy)] (41)	161
3.4.3. <i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CNCP-κ <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> ,P))(CO) <sub>2</sub> ] (42).	164
3.4.4. <i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (CNCP-κ <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> ,P))](43).	167
3.4.5. Estudo eletroquímico dos complexos contendo o ligante CNCP.	173
<b>3.5. Estudo de emissão para os complexos vinilidenos.</b>	<b>178</b>
3.5.1. Espectroscopia na região do UV-vis	178
3.5.2. Estudo eletroquímico	180
3.5.3. Propriedades de emissão.	185
<b>3.6. Estudos catalíticos utilizando compostos de rutênio.</b>	<b>189</b>
3.6.1. Hidrogenação de duplas apolares (cicloocteno).	189
3.6.2. Hidrogenação vs polimerização de um anel tensionado.	193
3.6.3. Hidrogenação de duplas polares (acetofenona).	197
3.6.4. Derivatização do feniletanol - determinação do ee% de álcoois por RMN- <sup>31</sup> P.	209
3.6.5. Hidrogenação do 2-acetil-5-norborneno com [RuH(dtbpm)] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub> (7).	214
3.6.6. Hidrogenação do cicloocteno com o complexo <i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dtbpm)=CH-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] (36).	215
3.6.7. Tandem catálise, ROMP-hidrogenação, do cicloocteno utilizando o complexo carbeno dicatiónico [RuCl <sub>2</sub> (dtbpm)=CH-CH=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](μ <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub> (OTf) <sub>2</sub> (37).	218
3.6.8. Polimerização do 2-norborneno em [bdmim](PF <sub>6</sub> ).	222
3.6.9. Polimerização do 2-acetil-5-norborneno com carbenos complexos de rutênio.	226
3.6.10. Polimerização do norborneno via ROMP com o [RuCl(dppb)] <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -Cl) <sub>2</sub> (10) e etil diazo acetato (EDA).	228
<b>3.7. Aspectos da química de coordenação dos complexos sintetizados neste trabalho.</b>	<b>233</b>
<b>CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>252</b>
<b>CONCLUSÃO</b>	<b>253</b>
<b>CAPÍTULO V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>258</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>259</b>
<b>LISTA DE COMPLEXOS</b>	<b>270</b>



***CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO***

---

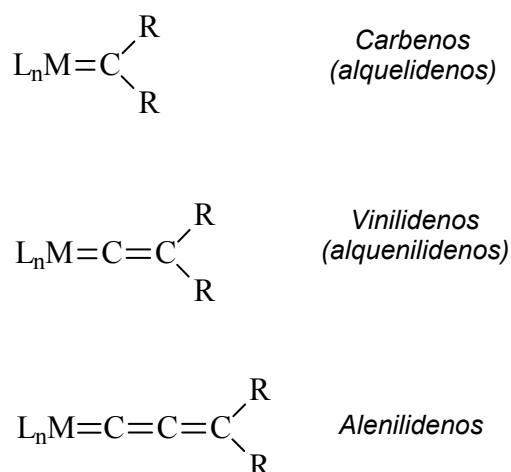


---

 INTRODUÇÃO

**1.1. Aspectos Gerais da Síntese de Carbenos Complexos.**

A química do carbono – rutênio tem mostrado um avanço considerável em recentes anos. Muitos vinilidenos<sup>1,2</sup>, alenilidenos<sup>3</sup> e carbenos<sup>4,5</sup> são de interesse permanente, uma vez que estes são potenciais intermediários em sínteses orgânicas e organometálicas, assim como em reações catalíticas (Esquema 1).

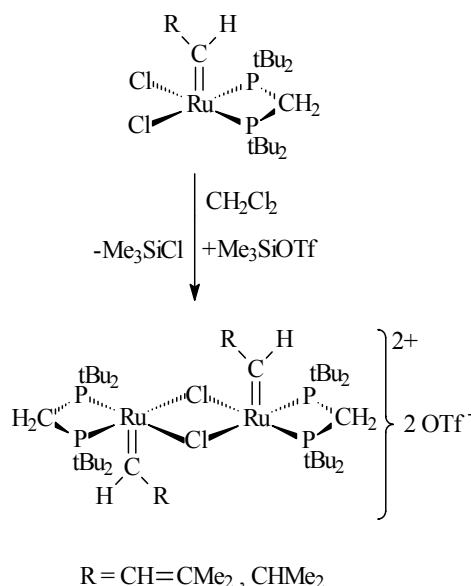


ESQUEMA 1: Múltiplas ligações metal – carbono<sup>1-5</sup>.

Entre os carbenos complexos de rutênio existentes pode-se destacar, por exemplo, o de GRUBBS<sup>4</sup>; carbenos catiônicos descritos por HOFMANN<sup>6</sup>; carbenos complexos contendo ligantes N-heterocíclicos<sup>7</sup>; carbenos catiônicos descritos por WERNER<sup>8,9</sup> e os carbenos complexos descritos por FISCHER<sup>10,11,12</sup>. Carbenos complexos catiônicos exibem geralmente uma reatividade muito maior em solução, em reações do tipo ROMP, que sistemas neutros utilizando rutênio neste tipo de reação<sup>13</sup>. Alenilidenos complexos de rutênio também tem sido descritos como precursores ativos em reações de metátese<sup>7,14</sup>.

Complexos carbenos de rutênio ativados pela abstração de cloretos ao invés de fosfinas, tem-se mostrado um caminho alternativo para a preparação de catalisadores ativos em reações de metátese. Ao contrário do sistema descrito por GRUBBS<sup>15,16</sup> onde é necessária a abstração de um ligante neutro para fornecer um sítio vago, HOFMANN *et al.*<sup>13</sup> tem reportado

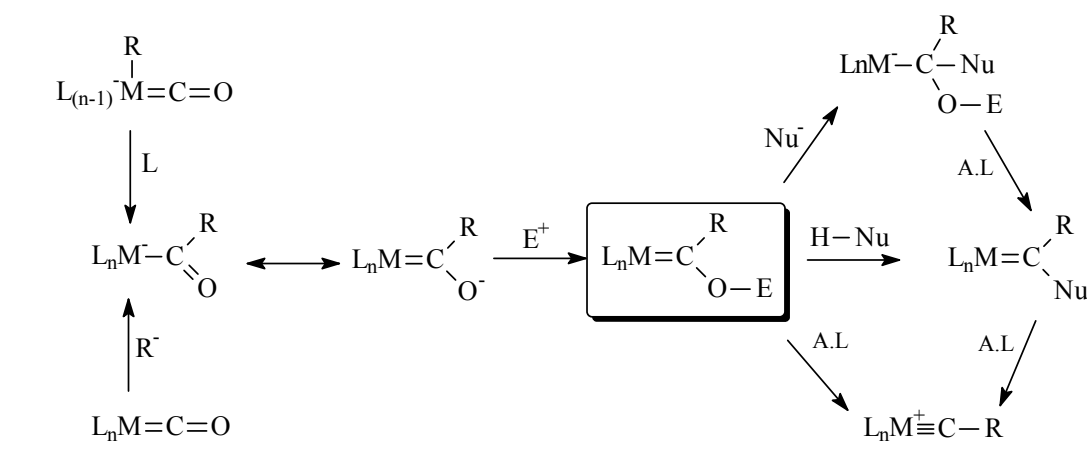
a síntese de um novo carbeno complexo de rutênio(II) com uma bifosfina quelante [bis(*tert*-butilfosfina)metano (dtbpm)]. A atividade do carbeno complexo formado em reações do tipo ROMP é vigorosamente aumentada quando este é tratado com triflato de trimetilsilano ( $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ ) em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), à temperatura ambiente. A formação irreversível do cloreto de trimetilsilício ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ) pela abstração de um cloreto gera um complexo binuclear dicatiônico<sup>6</sup>. A frequência de *turnover* para a polimerização do norborneno em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  passa de  $60 \text{ h}^{-1}$ , (quando se utiliza o complexo neutro), para  $8400 \text{ h}^{-1}$  (quando se utiliza o complexo dicatiônico) (Esquema 2).



ESQUEMA 2: Dicarbeno dicatiônico descrito por Hofmann<sup>6</sup>.

Vinilidenos complexos de rutênio tem sido descritos como espécies ativas em reações de dimerização de alcinos  $[2 + 2]$ <sup>17</sup>, cicloadição<sup>18</sup> e polimerização do norborneno (ROMP)<sup>19</sup>. Acoplamento direto de alcinos terminais (dimerização), por vinilidenos complexos de rutênio, representa uma rota sintética fácil para a obtenção de espécies diméricas insaturadas conhecida como eninos<sup>17</sup>. Eninos são precursores interessantes para a síntese de produtos naturais visando futuras modificações orgânicas<sup>20</sup>.

Uma vasta maioria dos carbenos complexos sintetizados envolve a modificação de um ligante já coordenado ao complexo precursor, como nos carbenos complexos descritos por Fischer. A *O*-alquilação de um grupo acilato, remanescente de um ligante coordenado a um complexo de metal de transição, permite a obtenção de um carbeno complexo de Fischer (Esquema 3).



R, Nu = alquil, aril, alquênil, alquinil, amida, alcóxido, silil, fosfito, ferrocenil

E = H, Me, Et, SO<sub>2</sub>R, C(=O)R, Ti(η-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

A.L = ácido de Lewis = H<sup>+</sup>, BX<sub>3</sub>, AlX<sub>3</sub>, GaX<sub>3</sub>

L<sub>n</sub>MCO = Cr(CO)<sub>6</sub>, Mo(CO)<sub>6</sub>, W(CO)<sub>6</sub>, Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>, Fe(CO)<sub>5</sub>, Ni(CO)<sub>4</sub>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, Cr(CO)<sub>3</sub>(η-C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>), Re(CO)<sub>2</sub>(η-C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>), Ph<sub>3</sub>SnRe(CO)<sub>5</sub>, Ph<sub>3</sub>SnCo(CO)<sub>4</sub>, Ru(CO)<sub>2</sub>(SnPh<sub>3</sub>)(η-C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)

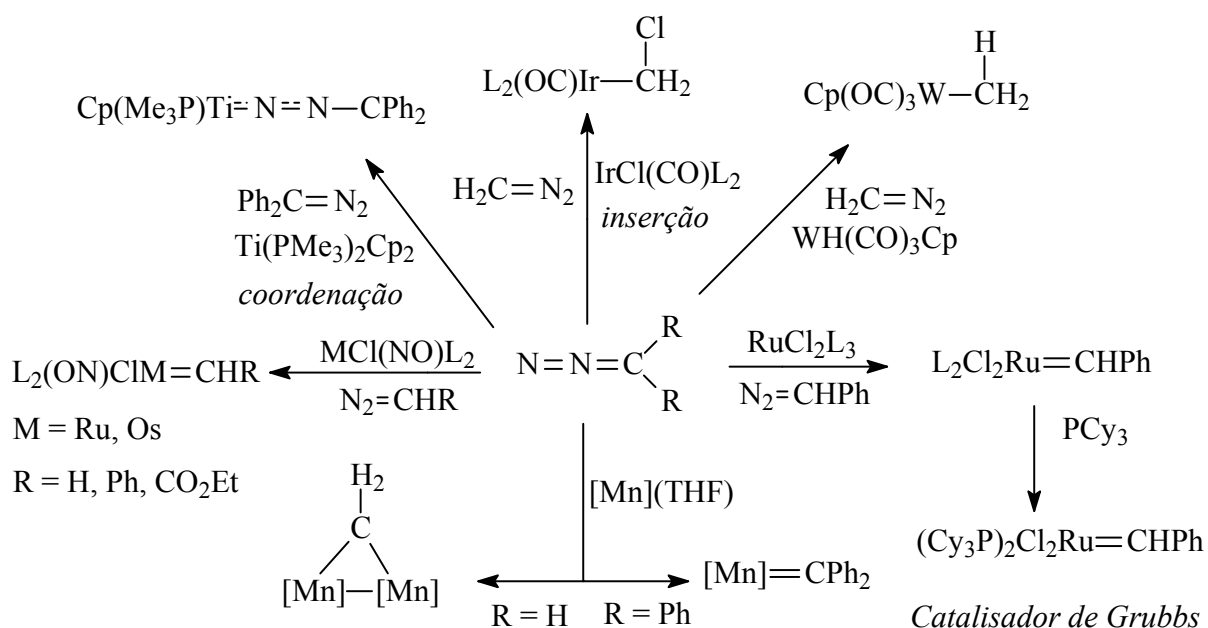
Observação: nem todas as combinações de L<sub>n</sub>MCO, R, Nu, E e AL são possíveis

ESQUEMA 3: Carbenos complexos derivados de carbonil complexos<sup>21</sup>.

A descoberta de um fosfino-carbeno estável e isolado por BERTRAND<sup>22</sup> foi usada por ARDUENGO<sup>23</sup> para a obtenção de um ligante imidazólio-2-ilideno, permitindo a direta coordenação a complexos de metais de transição (ver esquema 6).

GRUBBS<sup>4</sup> tem utilizado diazoalcanos para a obtenção de carbenos complexos de rutênio bem definidos, estáveis ao ar e frente a vários grupos orgânicos. A desvantagem, que ocasionalmente surge no uso de diazoalcanos ocorre na possível utilização do ligante carbeno na inserção a posições adjacentes como M-H ou M-haleto podendo formar complexos bimetalicos. Em alguns casos metais de transição podem catalisar reações de diazoalcanos

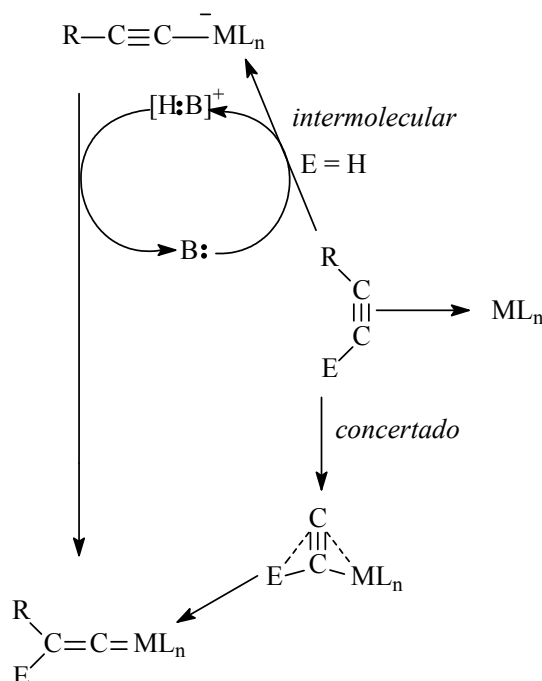
levando a produtos que sugerem reações de carbenos livres, como dimerização, adição a alcenos (ciclopropanação) e inserção a ligações C-H. Em alguns casos, entretanto, o mecanismo não envolve ligantes carbenos livres, mas preferencialmente um intermediário diazoalcano-carbeno complexo<sup>4</sup>. Em contraste à química orgânica, as reações utilizando diazoalcanos não ocorrem através de um ligante carbeno livre, mas mediada por um metal de transição através da coordenação do diazoalcano (Esquema 4).



ESQUEMA 4: Reações de complexos metálicos com diazoalcanos<sup>21</sup>.

A ativação de vários alcinos funcionalizados por complexos de rutênio é uma das mais importantes rotas para a síntese de complexos vinilidênicos<sup>1,24,25,26</sup> (Esquema 5). Inicialmente a ativação envolve um  $\sigma$ -alquinil complexo que pode seguir um caminho concertado ou uma reação intermolecular. Particularmente, o primeiro caminho é mais efetivo para ligações alquinilas quando se trabalha com centros metálicos  $\pi$ -básicos (comumente espécies  $d^6$  como  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ), por duas razões. Em primeiro lugar, quanto mais rico em elétrons for o centro metálico, mais intensamente o carbono- $\beta$  será ativado, via retrodoação, para um ataque eletrofílico. Em segundo lugar, o ligante vinilidênico é um forte  $\pi$ -ácido que será

estabilizado pela coordenação a um centro metálico  $\pi$ -básico<sup>21</sup>. A acidez  $\pi$ - dos ligantes vinilidênicos pode ser explorada em direção a ataques nucleofílicos ao carbono- $\alpha$  ao centro metálico, para dar origem a carbeno complexos. Este tipo de reação pode ser facilitada se o centro metálico for carregado positivamente ou se houver a presença de contra íons que acentuem o caráter  $\pi$ -ácido do metal que comprometem e competem com a retrodoação entre o centro metálico e o carbono- $\alpha$  ( $M-C_\alpha$ ). No caso de um nucleófilo monobásico ( $H-Nu$ ), o ataque nucleofílico ao carbono- $\alpha$  pode resultar na protonação do carbono- $\beta$  dando origem a um carbeno complexo (esquema 6).

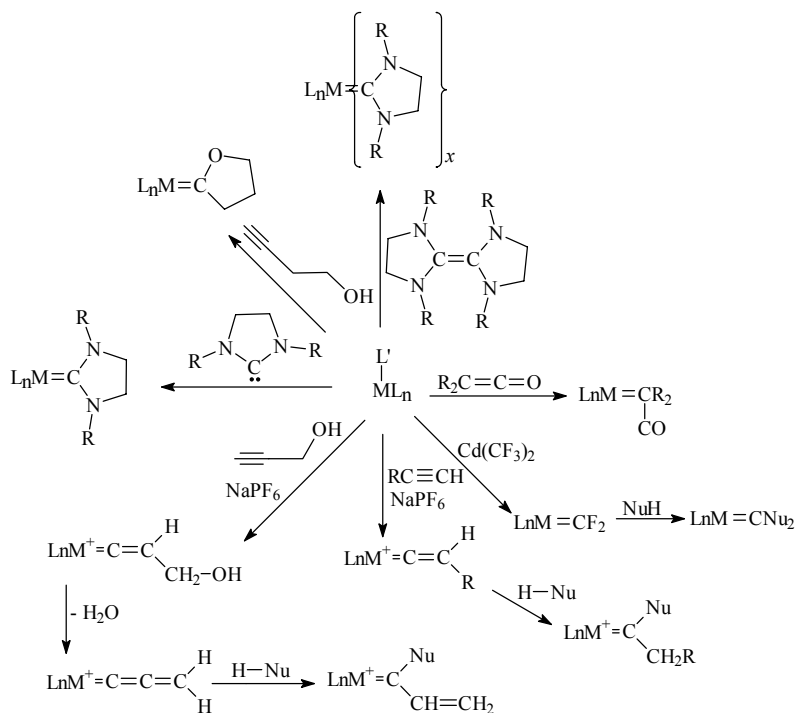


ESQUEMA 5: Rearranjo alcino-vinilideno<sup>21</sup>.

Complexos de rutênio contendo fosfinas exibem uma grande reatividade em direção a alcinos terminais<sup>27,28,29,30,31</sup>. A reação do *cis*- $[RuCl_2(P-P)_2]$  ( $P-P$  = ligante difosfínico)<sup>7</sup> ou areno complexo como o  $[(\eta^6-C_6Me_6)Cl_2Ru(PR_3)]$ <sup>29</sup> com excesso de um alcino terminal apropriado e na presença de  $NaPF_6$  (2-equivalentes) produzem complexos vinilidênicos ou alenilidênicos. A eletrofilicidade do carbono- $\alpha$  do complexo vinilidênico frente a um nucleófilo fraco como álcoois<sup>28</sup>, amins<sup>29</sup>, fosfinas<sup>30,32</sup> e fluoretos<sup>31</sup> muitas vezes

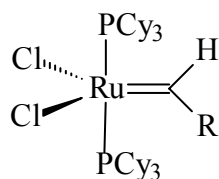
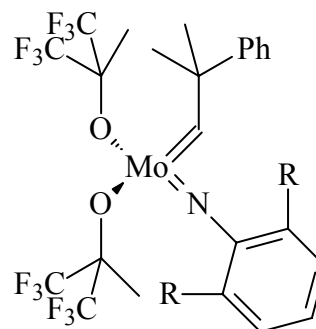


produz o respectivo complexo carbênico. Complexos alenilidênicos também podem sofrer ataques nucleofílicos ao carbono- $\alpha$  para gerar complexos carbênicos<sup>3</sup>. O esquema 6 apresenta as principais rotas sintéticas de carbenos descritas utilizando alcinos terminais como ligantes modeladores e ligantes imidazólicos.



ESQUEMA 6: Rotas sintéticas para a obtenção de carbenos<sup>21</sup>.

A descoberta por GRUBBS<sup>4</sup> de que um carbeno complexo de rutênio (Esquema 7, Ru centro) apresenta uma grande atividade em todos os tipos de metátese de alcenos, denotou um grande interesse pela comunidade científica nos últimos anos neste tipo de reação. Ainda que a atividade do catalisador de Grubbs seja menor do que o alquilideno complexo desenvolvido por SCHROCK<sup>33,34,35</sup> (Esquema 7, Mo centro), o carbeno complexo de rutênio apresenta espetacular tolerância a diversas substâncias, tais como água e oxigênio, o que confere a este um fácil manuseio. O grupo R no carbeno complexo de rutênio não influencia em muitos ciclos catalíticos como mostra o estudo desenvolvido por GRUBBS *et al.*<sup>4</sup>.

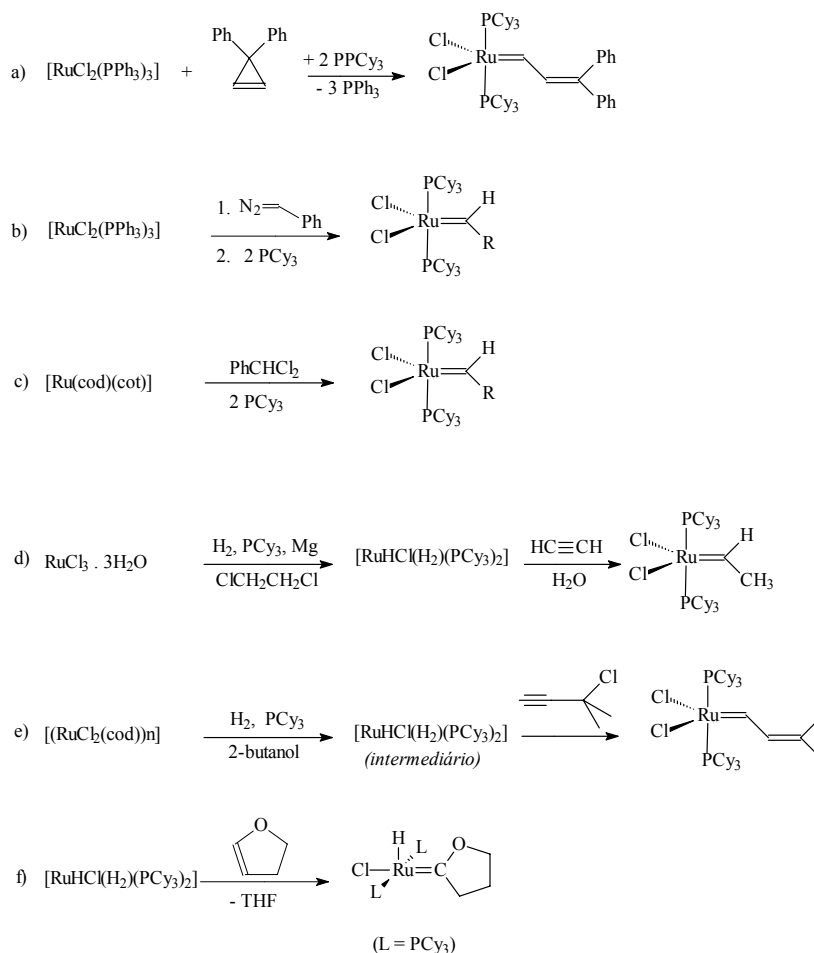
**Catalisador de Grubbs****Catalisador de Schrock**

ESQUEMA 7: Catalisador de Grubbs (Ru), catalisador de Schrock (Mo)<sup>[4,13,31-33]</sup>.

O primeiro complexo de uma série desenvolvida por GRUBBS<sup>36,37</sup>, foi a preparação do complexo difenilvinilcarbeno (Esquema 8a), este é formado por um rearranjo do difenilciclopropeno induzido por um complexo de rutênio(II) conhecido por catalisador de WILKINSON<sup>38</sup>. Uma grande melhora na síntese anterior foi o emprego de diazoalcanos como fonte do ligante carbeno ao invés de difenilciclopropeno. Entretanto a alta reatividade destes reagentes e a difícil obtenção dos mesmos devem ser levadas em conta como desvantagens desta rota sintética para a síntese dos respectivos carbenos complexos<sup>39,40,41,42</sup> (Esquema 8b). Carbenos de rutênio também podem ser preparados utilizando dihaletos – geminais (Esquema 8c). WERNER *et al.*<sup>43</sup> mostraram a síntese de um carbeno complexo de rutênio(II) com atividade semelhante ao catalisador de Grubbs em reações de metátese (Esquema 8d). A principal vantagem da metodologia desenvolvida por WERNER<sup>43</sup> é que os materiais de partida são muito mais acessíveis do que aqueles utilizados por GRUBBS<sup>4</sup>. O carbeno complexo pode ser obtido diretamente do cloreto de rutênio(III) comercial ( $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), além do que a fonte do ligante carbeno utilizada (alcinos terminais) é muito menos agressiva que os diazoalcanos<sup>43</sup>. O hidreto complexo intermediário formado na síntese de WERNER<sup>43</sup>  $[\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$  ( $\text{PCy}_3$  = tricicloexilfosfina) pode ser sintetizado a partir do  $[(\text{RuCl}_2(\text{COD}))_n]$  ( $\text{COD}$  = 1,5-ciclooctadieno) na presença de  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{H}_2$  e trietilamina ( $\text{NEt}_3$ )

em 2-butanol como solvente, como descrito pelo próprio GRUBBS<sup>24</sup>. O hidreto complexo formado reage rapidamente com haletos propargílicos para a formação de um vinilcarbeno complexo (Esquema 8e). Esta síntese descrita por GRUBBS<sup>24</sup> abre caminho para a utilização de hidreto complexos como uma fonte de carbenos de rutênio, por um caminho mais acessível que aquele utilizando diazoalcanos.

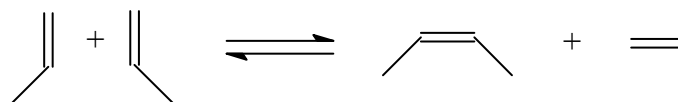
CAULTON *et al.*<sup>44,45</sup> mostraram que ao reagir o hidreto complexo  $[\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$  com excesso de 2,3-dihidrofurano (DHF) ocorre a formação de um hidreto complexo contendo um oxicarbeno coordenado que apresenta uma ótima atividade em reações do tipo ROMP devido ao forte caráter  $\sigma$ -doador do ligante hidreto *trans* a uma posição vaga. Isto confere uma coordenação *cis* do substrato (alceno) em relação à posição do ligante carbênico no metal de transição durante a reação de metátese (Esquema 8f).



ESQUEMA 8: Algumas síntese para catalisadores do tipo de Grubbs<sup>35-45</sup>.

## 1.2. Metátese de Olefinas.

Metátese de olefinas é uma reação catalítica na qual um par de olefinas é convertido em olefinas diferentes das originais via ruptura e reforma das ligações duplas carbono-carbono. Esta reação pode ser catalisada por compostos de coordenação e tem grande importância na química orgânica sintética para preparação de fármacos e de novos materiais, incluindo polímeros condutores, polímeros solúveis em água e polímeros de cristais líquidos. Um exemplo típico é a conversão de propeno a etileno e 2-buteno que foi utilizada industrialmente por vários anos (Philiph's Triolefin Process, Esquema 9)<sup>46</sup>.



ESQUEMA 9: Processo industrial para a produção de 2-buteno e etileno.

Neste processo, como na maioria das reações de metátese, atinge-se o equilíbrio termodinâmico entre as olefinas. A formação do produto de interesse (2-buteno) pode ser forçada pela retirada de um produto volátil do meio reacional, no caso o etileno.

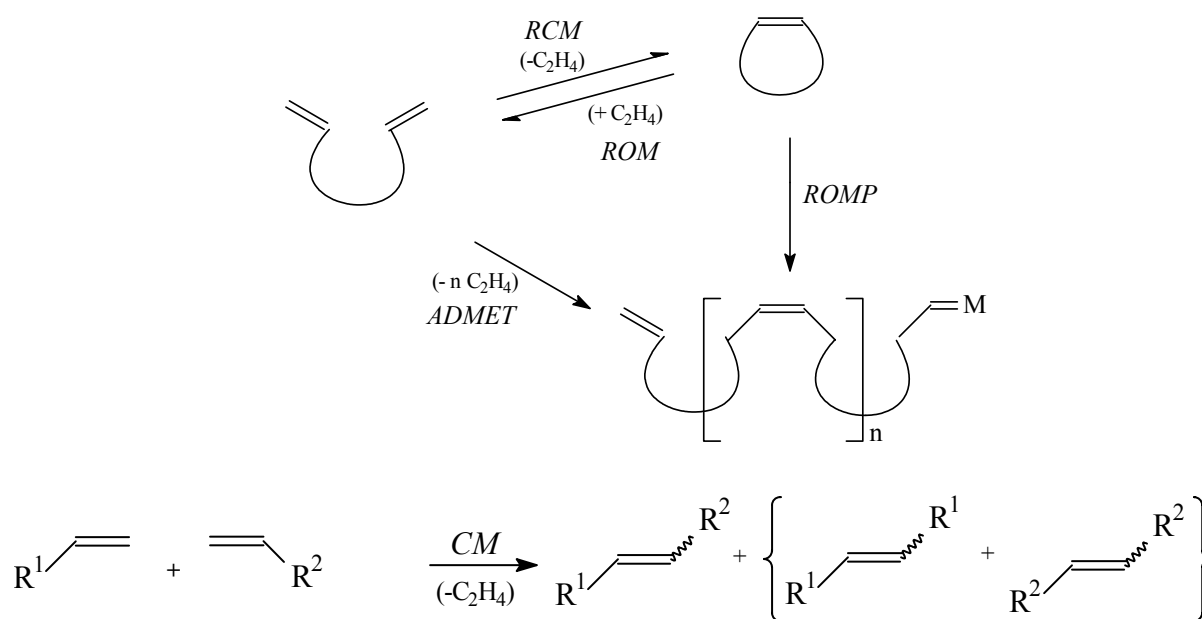
A comercialização de vários produtos onde a metátese de olefinas é uma etapa-chave do processo industrial, associada a avanços significativos na compreensão mecanística desta reação, tornou-se um dos campos de pesquisa mais interessantes da última década na química de organometálicos<sup>47</sup>.

Dentre os produtos comercializados que envolvem a metátese de olefinas como uma etapa chave encontra-se:

- álcoois lineares C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> úteis para a produção de surfactantes, biodegradáveis, plastificantes;
- olefinas de especialidade como o neoexeno, 1,5-hexadieno, 1,9-decadieno e 1,13-tetradecadieno;

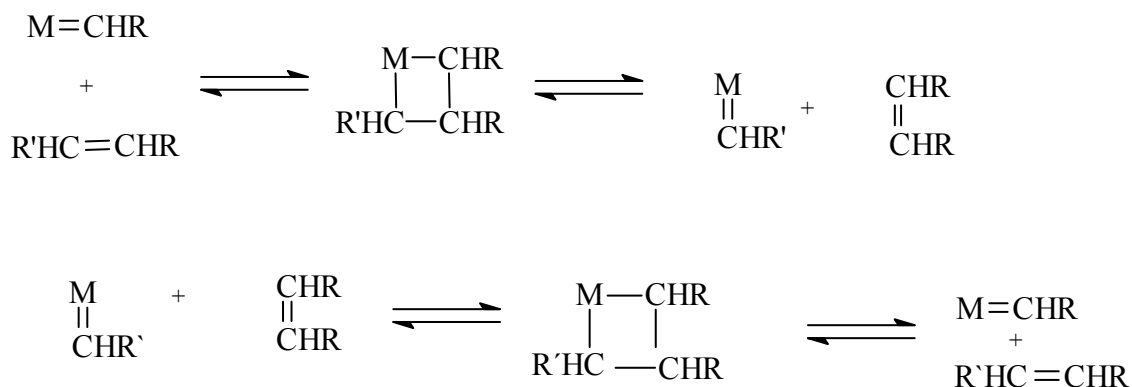
- polímeros com aplicações especiais como o polioctâmero e o polinorborneno;
- compostos da química fina como fragrâncias, inseticidas e feromônios.

Complexos de metais de transição têm recebido grande atenção devido ao seu poder e versatilidade em reações de formação de ligação carbono-carbono (C-C), como; *ring-opening metathesis polymerization* (ROMP)<sup>13,48</sup>, *ring-closing metathesis* (RCM)<sup>49,50</sup>, *acyclic diene metathesis* (ADMET)<sup>51</sup> e *cross metathesis* (CM)<sup>52,53</sup> (Esquema 10).

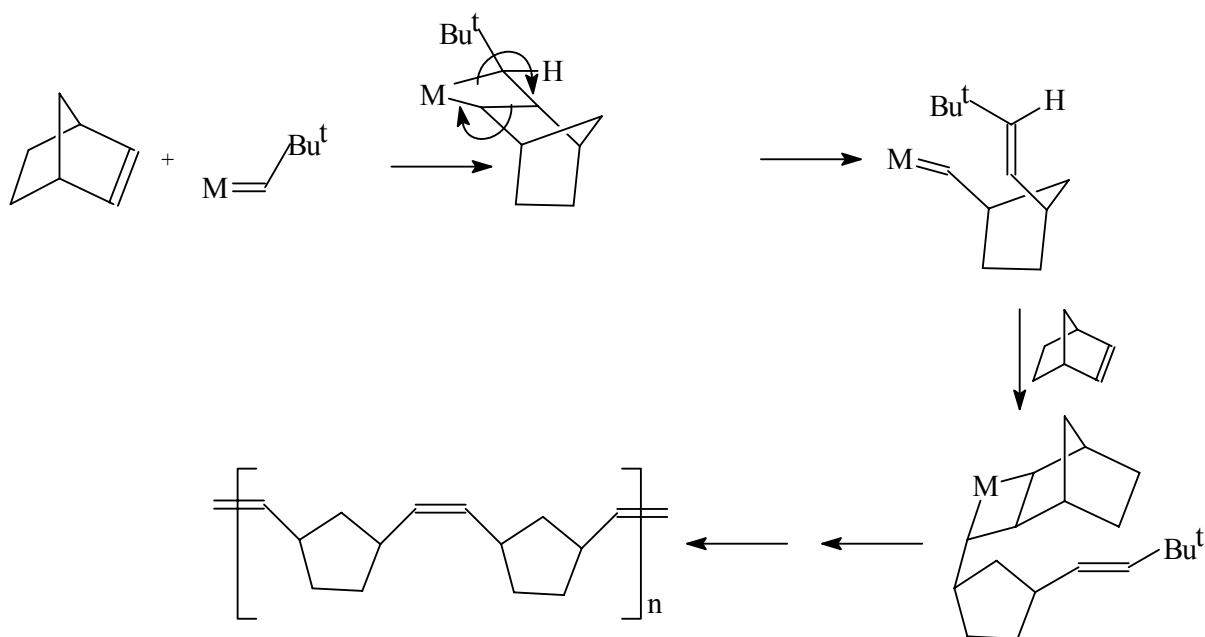


ESQUEMA 10: Principais tipos de reações de metátese: RCM, ROM, ROMP, ADMET e CM.

Atualmente há um consenso que a metátese de olefinas segue um mecanismo em cadeia que envolve carbenos metálicos com um sítio de coordenação vazio como intermediários-chave, primeiramente proposto por HERISSON E CHAUVIN<sup>54</sup>. A olefina se coordena a este sítio vago e um intermediário metalociclobutano é formado, sendo decomposto em seguida para gerar um novo carbeno metálico e uma nova olefina como mostra o Esquema 11.

ESQUEMA 11: Mecanismo de Herisson e Chauvin para reações de metátese<sup>54</sup>.

Para uma olefina cíclica o catalisador (carbeno-complexo) reage com a mesma, formando o intermediário metalociclobutano com o rompimento das duplas ligações, e conseqüente abertura do anel com formação de novas ligações duplas. Esta é a etapa da iniciação do processo. Muitas moléculas provenientes desta ruptura se unem para formar um polímero de cadeia aberta, contendo insaturações (propagação). Este tipo de polimerização apresenta característica de um sistema “living”, em que a atividade catalítica do metalocarbeno continua enquanto houver monômero (Esquema 12).

ESQUEMA 12: Exemplo de reação do tipo ROMP – polimerização do norborneno<sup>55</sup>.

### 1.3. Hidrogenação de duplas polares (C=O) e apolares (C=C).

Muitos trabalhos têm demonstrado a aplicação de hidretos de rutênio (II) como uma espécie ativa na hidrogenação (H) ou hidrogenação por transferência de hidrogênio (TH) de duplas polares e não polares com visões acadêmicas e industriais<sup>56,57,58</sup>. Como resultado pode-se encontrar muitos mono e dihidreto, assim como dicloreto complexos contendo rutênio que são ativos e promotoras de reações de hidrogenação<sup>59,60,61,62,63,64,65</sup>.

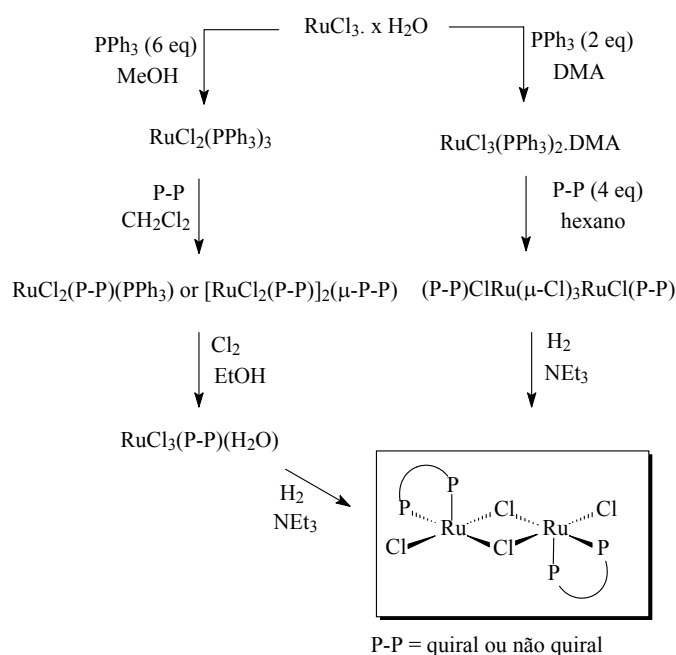
Um dos mais importantes mecanismos de hidrogenação de iminas e cetonas foi proposto por NOYORI<sup>66,67</sup>, e algumas importantes contribuições foram apresentadas por MORRIS<sup>68,69</sup>, usando complexos de rutênio contendo fosfinas e diaminas.

A estrutura do catalisador ativo é proposta por MORRIS<sup>68,69</sup> como um complexo dihidreto amina e dihidreto amido – amina com fórmula geral  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{P})_2(\text{diamina})]$  {P = mono fosfina}, onde os ligantes hidretos se encontram um *trans* ao outro em contraste com a estrutura mais estável onde os hidretos estão em posição *cis* um ao outro. O complexo mono hidreto  $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{diamina})]$  e  $[\text{RuHCl}(\text{bifosfina})(\text{diamina})]$  são descritos como espécies inativas na hidrogenação de iminas e cetonas, mas podem ser convertidas em dihidretos ativos através de uma reação com base forte e hidrogênio molecular<sup>62,63</sup>. Os hidretos de rutênio contendo bipyridina  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]$ , {*cis*-hidreto / *trans*-fósforo} e o mono hidreto  $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]$ , {fósforo *trans* fósforo} são também descritos como espécies inativas<sup>63</sup>.

O complexo  $\{[\text{RuCl}(\text{dppb})_2](\mu\text{-Cl})_2\}$  é uma espécie ativa na hidrogenação do estireno<sup>71</sup>, hidrogenação por transferência de hidrogênio da acetofenona<sup>70</sup> (a partir do 2-propanol), e hidrogenação de iminas<sup>72</sup>. O primeiro catalisador enantiosseletivo contendo a unidade “Ru(P-P)” foi reportado para a funcionalização e hidrogenação de uma olefina pró quiral utilizando o complexo binuclear  $\{[\text{RuCl}(\text{P-P})_2](\mu\text{-Cl})_2\}$  (P-P = chiraphos, diop), que apresenta uma bifosfina quiral por unidade de rutênio.

Após este, muitos complexos contendo a unidade “Ru(P-P)” como  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{P-P})_2(\text{NEt}_3)]^{73}$ ,  $[\text{Ru}(\text{OAc})_2(\text{binap})]^{74,75}$ ,  $[\text{RuCl}(\text{areno})(\text{P-P})]^{+76}$ ,  $[\text{RuH}(\text{P-P})(\text{solvente})_3]^+$  <sup>77,78,79</sup>,  $[\text{Ru}(\text{P-P})(\pi\text{-allil})_2]^{80,81}$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{RCN})_2(\text{P-P})]^{82}$ ,  $\{[\text{RuX}(\text{P-P})]_2(\mu\text{-X})_2\}$  (X = halogênio) <sup>72, 73,82</sup> e  $\{[\text{RuX}(\text{P-P})]_2(\mu\text{-X})_3\}^{19,83}$  tem sido aplicados como catalisadores, e estes são extremamente ativos em reações de hidrogenação assimétrica de olefinas pró quirais, dienos e cetonas <sup>62,67,71</sup> e certas iminas pró quirais.

Complexos de rutênio contendo uma bifosfina terciária quelante por unidade de metal são considerados a peça chave para reações de hidrogenação catalítica <sup>72</sup>, assim como precursores para a síntese de novos complexos <sup>77,84</sup>. Neste sentido complexos insaturados contendo 14 ou 16 elétrons na camada de valência são particularmente importantes onde se destaca a estrutura de complexos com fórmula geral  $\{[\text{RuCl}(\text{P-P})]_2(\mu\text{-Cl})_2\}$  {P-P = bifosfinas quelantes quirais e aquirais. O complexo  $\{[\text{RuCl}(\text{P-P})]_2(\mu\text{-Cl})_2\}$  (Esquema 13) pode ser preparado através da redução com  $\text{H}_2$  do binuclear de valência mista ( $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ )  $\{[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2(\mu\text{-Cl})_3\}^{73,77}$ , pela dissociação parcial da  $\text{PPh}_3$  no correspondente complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]^{77}$ , ou mais apropriadamente pela redução com  $\text{H}_2$  do aqua complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]^{85}$ , como descrito por Batista e colaboradores <sup>86</sup>.



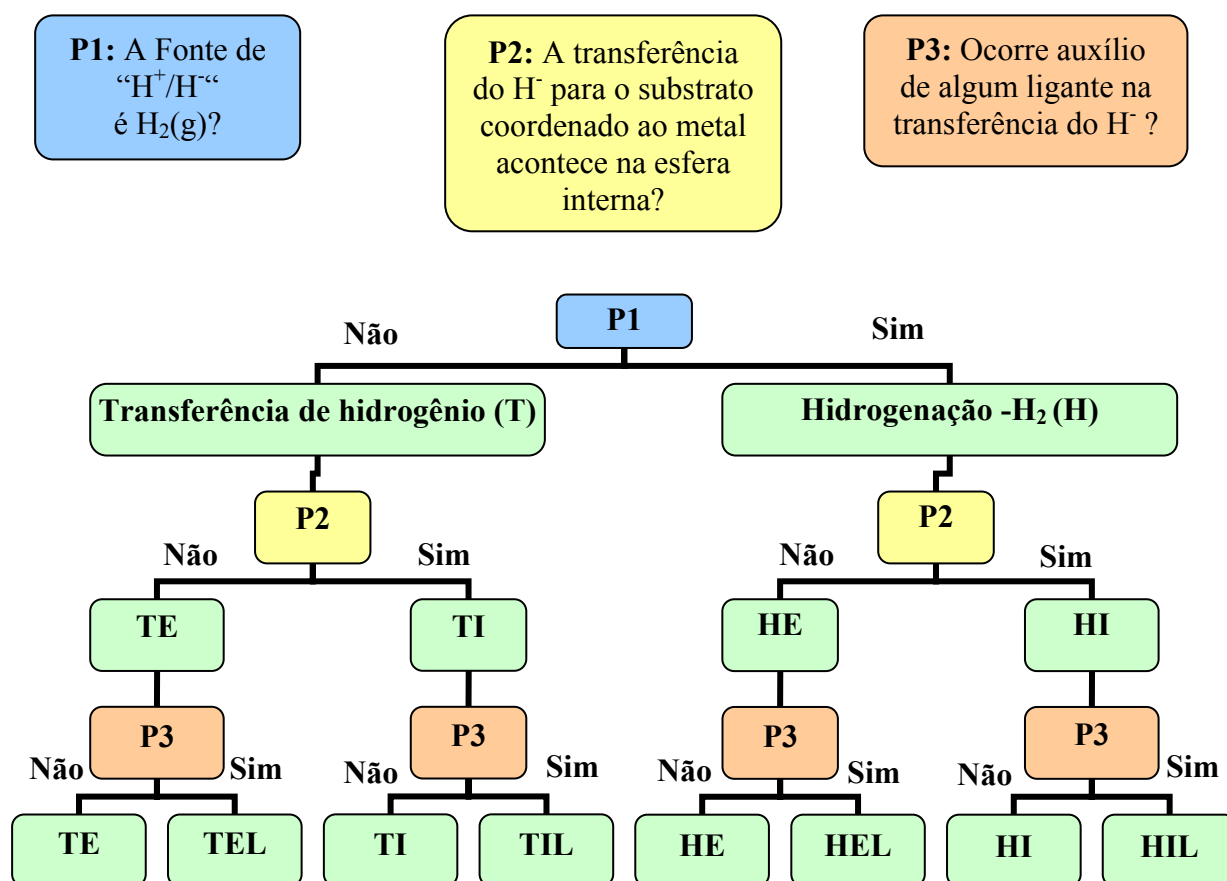
ESQUEMA 13: Rota para a obtenção do complexo  $\{[\text{RuCl}(\text{P-P})]_2(\mu\text{-Cl})_2\}$  <sup>38,72,73,77,84,86</sup>.



## 1.4. Classificação dos ciclos catalíticos (Hidrogenação, ROMP – Hidrogenação).

### 1.4.1. Hidrogenação de acordo com o mecanismo de transferência do hidreto.

MORRIS *et al.*<sup>56</sup> descrevem uma interessante metodologia para a classificação dos mecanismos de hidrogenação da literatura aberta para a hidrogenação com H<sub>2</sub> molecular (H) e transferência de hidrogênio (T) de ligações C=O e C=N focando hidretos de rutênio que são aplicados como catalisadores ou pré-catalisadores. O ciclo catalítico pode ser classificado em duas grandes classes onde a transferência do hidrogênio pode acontecer na esfera interna de coordenação do metal (I), ou na esfera externa de coordenação do metal (E). Importantes sub classes desses mecanismos são casos onde um ligante auxiliar pode assistir a etapa de transferência do hidreto. (IL ou EL,)(Esquema 14).



ESQUEMA 14: Diagrama para a classificação da redução de duplas polares, onde H = hidrogenação, T = transferência de hidrogênio, I = na esfera interna, E = na esfera externa, L = auxiliada por ligantes.

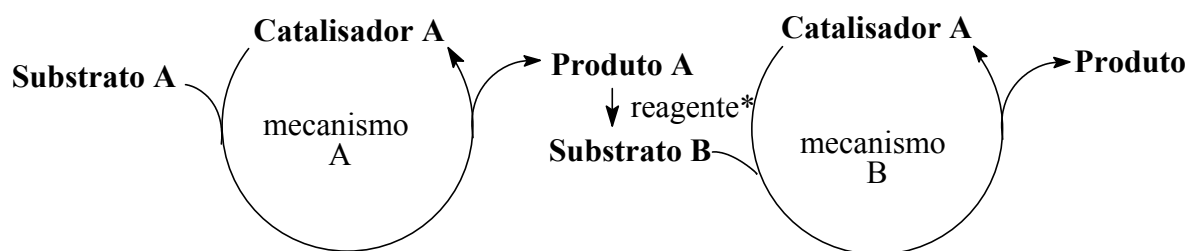
---

O mecanismo do tipo EL aparentemente é mais seletivo para a redução de ligações C=O e C=N do que para sistemas C=C. O mecanismo I permite a coordenação de ligações polares e apolares ao hidreto complexo, onde a hidrogenação e a isomerização de olefinas podem se tornar mecanismos competitivos. Alguns catalisadores trabalham em ambos mecanismos de hidrogenação e transferência de hidrogênio, entretanto a relação catalisador substrato é menor nos casos de transferência de hidrogênio. Alguns catalisadores são muito mais ativos para hidrogenação (H) que para a transferência de hidrogênio, como os sistemas  $\text{RuH}(\text{TsNCHPhCHPnNH}_2)(\text{areno})$ . Outros são mais ativos na transferência de hidrogênio como os sistemas  $\text{RuHX}(\text{diamina})(\text{difosfina})$ , e não é possível explicar as diferenças completamente.

#### 1.4.2. Sistemas continuados. Ortogonal, Assistido e Auto – tandem catalises.

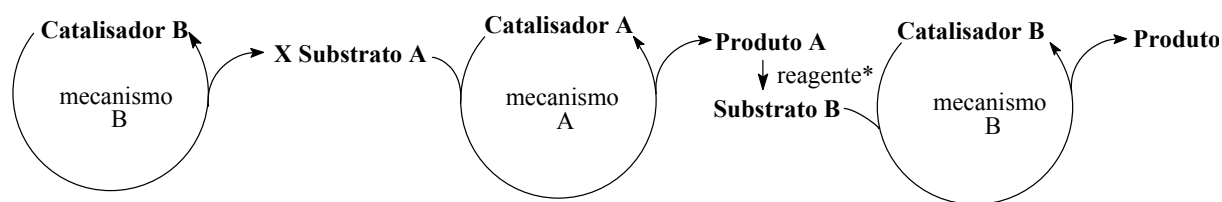
FOGG e SANTOS<sup>87</sup> descrevem uma prática classificação para sistemas catalíticos continuados. Auto – tandem catalises envolve dois ou mais distintos mecanismos catalíticos promovidos por um único catalisador, ambos ciclos ocorrem espontaneamente pela interação cooperativa de várias espécies (catalisador, substrato, reagentes adicionais quando requeridos) (Esquema 15.) Nenhum desses reagentes necessita ser adicionado para promover a mudança de mecanismo, o início de cada ciclo é presumidamente feita pelo catalisador, cuja a estrutura é essencialmente conservada, embora os intermediários necessariamente assumam estruturas distintas em cada um dos ciclos. No primeiro ciclo o catalisador A age sobre o substrato A para conversão do produto A. Este último funciona como o substrato B, originando o segundo mecanismo catalítico mediado pelo mesmo catalisador A (ou A'). Auto-tandem processos são sistemas seqüenciais ideais para transformação de um dado substrato, mas são normalmente concorrentes em um senso macroscópico. Isso significa que o ciclo B opera simultaneamente ao ciclo A, uma vez que o produto A é gerado. Auto – tandem catalises podem ser sistemas de

difícil controle, e ao invés disso, processos deste tipo são comumente responsáveis por reações paralelas em sistemas catalíticos.



ESQUEMA 15: Auto – tandem catalises (\* Reagente adicional quando requerido deve estar presente desde o início da reação)

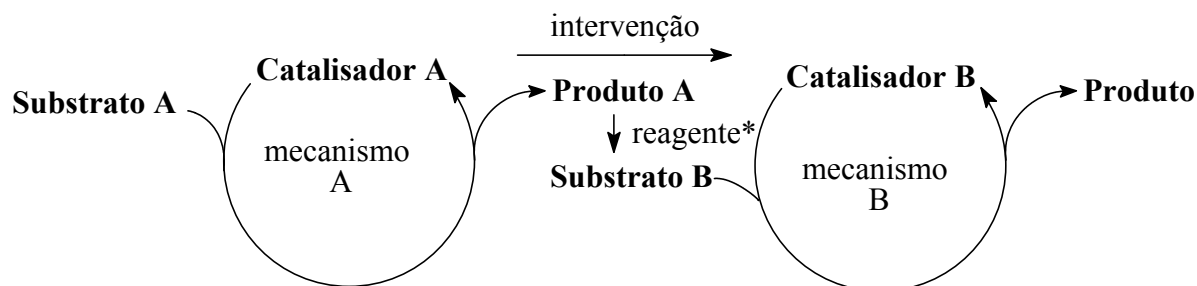
Sistemas ortogonais são caracterizados pela mútua independência dos ciclos catalíticos e por analogia também envolvem dois ou mais sistemas catalíticos distintos, sem a interferência dos catalisadores ou pré-catalisadores em cada ciclo (Esquema 16). No sistema catalítico ortogonal, os dois ciclos catalíticos operam simultaneamente, uma vez que o substrato B é gerado, sendo este o material orgânico para a subsequente mudança. O substrato A, preferencialmente reage com o catalisador A para gerar o produto A, que dá origem ao substrato B, reagindo este preferencialmente com o catalisador B. Um reagente em proporções estequiométricas pode também ser utilizado para transformar o produto A no substrato B.



ESQUEMA 16: Ortogonal tandem catalises (\* Reagente adicional quando requerido, deve estar presente desde o início da reação).

A performance e a seletividade de uma dada reação continuada promovida por um único catalisador pode ser expandida pela adição de um reagente que inicie o mecanismo de mudança do primeiro produto, ou dos produtos subsequentes, denominando –se este

sistema como tandem catalise assistida. O catalisador A, muitas vezes pode ser manipulado para originar um sitio ativo que forneça o catalisador B, e este por sua vez atua sobre o produto original do primeiro ciclo catalítico. Em contraste com o sistema ortogonal e o auto – tandem catálise, os dois processos catalíticos não podem ocorrer simultaneamente, uma vez que os catalisadores não co-existem.



ESQUEMA 17: Tandem catalise assistida (\* Reagente adicional quando requerido deve ser aplicado quando necessário).

A principal limitação da tandem catálise assistida acontece durante a etapa da intervenção para transformação das espécies catalíticas, uma vez que a reação deve ser monitorada para se determinar quando o primeiro ciclo está completo, e assim não dar o início prematuro ao segundo ciclo.

---

---

## OBJETIVO

O presente trabalho faz parte de uma linha de pesquisa em desenvolvimento no nosso grupo que busca compostos de coordenação com potenciais aplicações em catálise homogênea. Os objetivos específicos desta tese é a síntese e caracterização de complexos de rutênio contendo ligantes bifosfínicos quelantes, iminas aromáticas e diaminas visando:

- o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para a preparação de hidretos complexos e organometálicos como vinilidenos, oxicarbenos, carbenos e fosfino carbenos,
- catálise de hidrogenação de duplas polares, apolares utilizando sistemas de transferência de hidrogênio e hidrogenação,
- o desenvolvimento de sistemas catalíticos continuados como a tandem catálise assistida para a ROMP – hidrogenação do cicloocteno,
- a utilização de líquido iônico para a polimerização catalítica na presença de carbeno complexo catiônico.
- estudo fotoquímico com complexos vinilidênicos utilizando alcinos funcionalizados como modeladores dos substituintes na posição  $\beta$  ao metal central.



***CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL***

---

---

## PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Obtenção da atmosfera inerte: Argônio.

Todas as sínteses foram realizadas sob atmosfera inerte, assim como todos os experimentos catalíticos. Esta foi obtida pela passagem de fluxo de argônio por um sistema de colunas contendo: sílica gel, cloreto de cálcio e catalisador do tipo BTS-R-3-11 (Fluka Chemika), sendo que a última foi mantida a 60°C para o catalisador permanecer ativado. Estes procedimentos foram necessários para desoxigenar e secar o gás comercial de procedência da AGA, White Martins, ou Air Liquide.

### 2.2. Solventes.

Todos os solventes, Synth P.A. ou Merck P.A., passaram por processos de purificação segundo os métodos usuais da literatura<sup>88</sup>. Os principais solventes utilizados foram: acetona, diclorometano, éter etílico, etanol, metanol, clorofórmio, benzeno, tolueno, isopropanol, pentano e hexano. Os solventes deuterados foram secos segundo métodos descritos na literatura<sup>88</sup> e destilados a temperatura reduzida em Schlenk duplo sob atmosfera de argônio. Os solventes deuterados utilizados foram,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , THF-d8,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

### 2.3. Reagentes químicos em geral.

O tricloreto de rutênio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) de procedência Aldrich foi utilizado como recebido. Os ligantes: 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe), 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb), bis(difenilfosfina)metano (dppm), 1,2-bis(dicicloexilfosfina)etano (dcype), trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), tricicloexilfosfina ( $\text{PCy}_3$ ), trietilfosfina ( $\text{PEt}_3$ ), 2,2'-bipiridina (bipy), 4,4-dimetil-2,2'-bipiridina (Mebipy), (1R,2R)-(-)-1,2-diamino cicloexano (cydn), etilenodiamina, fenilacetileno, álcool propargílico, 1-hexino, 3-butino-1-ol, 4-pentino-1-ol, 1,5-ciclooctadieno, 2,3-dihidrofurano (DHF), cloropropargílico



---

de procedência Aldrich e dimetilsulfóxido (Synth), foram utilizados após prévia verificação do grau de pureza por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ou cromatografia gasosa.

Os compostos 1,2-Dimetilimidazol, 2-acetil-5-norborneno, 2-norborneno, cicloocteno, 1-clorobutano de procedência Aldrich foram utilizados após prévia verificação do grau de pureza por RMN de  $^1\text{H}$ .

O ligante bis(di-*terc*-butilfosfina)metano foi sintetizado segundo metodologia descrita por HOFMANN *et al*<sup>89,90</sup>.

O ligante 1-*tert*-butil-3-(di-*tert*-butilfosfinometil)imidazol-2-ilideno (CNCP) foi sintetizado e obtido com um sal de Cl/Tos (15 %/85%) pela aluna de doutorado Ulrike Blumbach no laboratório do professor Hofmann, na Universidade de Heidelberg, Alemanha (trabalho em andamento).

Monóxido de carbono (CO) foi gerado pela reação de desidratação do ácido fórmico pelo ácido sulfúrico. O gás cloro ( $\text{Cl}_2$ ) foi gerado pela reação do ácido clorídrico concentrado com permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). Hidrogênio molecular ( $\text{H}_2$ ) (AGA, White Martins, Air Liquide) foi utilizado como recebido em cilindros de 1 ou 10 m<sup>3</sup>. Os sais  $\text{KPF}_6$  (ACROS),  $\text{NaPF}_6$  (ACROS)  $\text{KMnO}_4$  (ACROS), perclorato de tetrabutylamônio (PTBA)(Fluka) foram utilizados como recebidos. O ácido trifluoracético sulfônico (Aldrich) foi utilizado como recebido.

---

## **2.4. Instrumentação e conduta experimental.**

### **2.4.1. Cromatografia em fase gasosa.**

Os cromatogramas foram obtidos em um equipamento Shimadzu, modelo GC-17A acoplado a uma interfase gráfica, software Shimadzu GC-Glass versão 2.0. Foram utilizadas colunas capilares, fase polar (DBO) ou apolar (DB1) de procedência Supelco

### **2.4.2. Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN).**

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos nos espectrofotômetros Bruker ARX 200 (4,7 T) ou Bruker DRX 400 (9,4 T) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos UFSCar, Bruker ARX 250 (5,9 T), Bruker ARX 300 (7,1 T), Bruker DRX 500 (11,8 T) do Instituto de Química Orgânica da Universidade de Heidelberg – Alemanha, equipados com uma sonda inversa para tubos de RMN de 5 mm. Os dados foram processados empregando-se o software XWIN – NMR versão 1.3, ou ACDLABS 10.02. Os espectros de RMN de hidrogênio foram coletados com 64 K, com width de 5112,5 Hz, com pulsos de 90°, com tempo de aquisição de 8,50  $\mu$ s, e adquiridos com 64 scans. Antes da transformada de Fourier uma exponencial foi aplicada no FID, correspondendo a uma linha de ombro de 0,3 Hz. Os parâmetros para o COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  foram: números de scans por incremento igual a 32, width igual a 5341,9 e 256 incrementos aplicados na dimensão F1. Os FIDs foram coletados com 2K e o tempo de aquisição entre os sucessivos pulsos foram de 1,7 s. Os parâmetros para o DPGSE-NOE foram: os espectros foram coletados com 32K, com width de 8012,8 Hz, e o número de scans por espectro foi de 512 scans. Os pulsos foram de 90° com tempo de aquisição de 8,5 s duração e o poder de seletividade dos pulsos foram calibrados para se obter uma rotação de 180° da tarjeta de magnetização. O tempo de relaxação foi de 3,0 s e as medidas foram realizadas com uma constante de mistura de 500 ms. Antes da aplicação da transformada de Fourier os FIDs foram multiplicados com uma exponencial de decaimento, correspondente a 2,0 – 3,0 Hz da linha

---

base do espectro transformado. Os parâmetros dos espectros de HMBC  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  foram: tempo de relaxação de 2,0 s,  $d_2$  (tempo de atraso para a evolução da anti-fase de magnetização) igual a 2,5 ms e  $d_6$  (tempo para a evolução de acoplamentos a longa distância) igual a 41,6 ms. O número de scans por incremento foi de 16, com width para  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$  de 5112,5 e 46704 Hz respectivamente. Uma aquisição de 2048 pontos foram utilizados na dimensão F2 e 256 pontos na dimensão F1.

Todas as amostras foram preparadas em atmosfera inerte e analisadas à temperatura ambiente. Na obtenção dos espectros de fósforo, em alguns casos, utilizou-se diclorometano como solvente na presença de um tubo capilar com água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) efetuando-se a determinação dos deslocamentos químicos em relação ao  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%). Utilizaram-se ainda os respectivos solventes deuterados:  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , THF- $d_8$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  para espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}$  ou  $^1\text{H}$ . O deslocamento químico nos espectros de  $^1\text{H}$  é reportado em relação ao tetrametilsilano (TMS)  $\delta$  0,0 ppm.

#### **2.4.3. Espectros de absorção na região do infravermelho (IV).**

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos no espectrofotômetro Bomem modelo MB – Séries. Os dados foram tratados no software Win – Bomem Easy versão 3.02. As amostras foram diluídas em CsI ou KBr e analisadas em forma de pastilhas.

#### **2.4.4. Espectros de absorção na região do ultravioleta / visível (UV/vis).**

Os espectros foram realizados em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 500 NIR em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico e seladas com tampas de teflon.

---

**2.4.5. Espectro fotoquímica.**

Os experimentos foram realizados no comprimento de onda de 350 nm em um reator fotoquímico Rayonet RMR-600 usando uma lâmpada RMR-3500. Irradiações a 450 nm e 520 nm foram realizadas em um sistema ótico usando uma lâmpada de mercúrio / Xe Oriel 200-W de alta pressão como um arco curto e um monocromador Oriel para a seleção do comprimento de onda. Os experimentos foram realizados a temperatura ambiente em cubetas de 10 cm de caminho ótico e seladas com septos de borracha. As soluções foram magneticamente agitadas ( $\sim 10^{-4}$ - $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> concentração inicial) e desaeradas em atmosfera de N<sub>2</sub>(g). Os espectros de emissão e excitação foram reportados em um espectrofluorímetro Aminco-Bowman modelo J4-8960A, com uma lâmpada de xenônio em alta pressão IP 28.

**2.4.6. Voltametria cíclica (VC).**

Utilizou-se uma workstation BAS modelo 100B acoplado a uma interface gráfica ou Princeton Applied Research Modelo 263A. As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica de vidro, com capacidade de 3 mL, consistindo basicamente de três eletrodos: um eletrodo de referência (Ag/AgCl) em solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) em solvente orgânico (acetonitrila ou CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) mantido no interior de um capilar de Luggin; eletrodos de trabalho e auxiliar de platina, mergulhados em solução de eletrólito (PTBA) 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

**2.4.6. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).**

Utilizou-se um cromatógrafo Shimadzu CLASS-VPTM equipado com uma bomba LC-10 AD, um detector de índice de refração Rheodyne modelo 7725 I, injetor em L com um loop de 20 μL, duas colunas PL gel 5 utilizando CHCl<sub>3</sub> como eluente em fluxo de 0,5 mL.min<sup>-1</sup>. As massas moleculares e polidispersividade foram obtidas utilizando padrões da Polymer Laboratories de poliestireno monodispersos ( $M^w = 10.000$  a 1.000.000).

---

**2.4.7. Reator Parr 4842.**

Utilizou-se um Reator Parr modelo 4842 conectado a um módulo de controle de temperatura, rotação e manômetro digital de pressão. O reator é conectado a uma linha de argônio e a uma linha de alta pressão com capacidade de 250 atm (três vezes superior à pressão de um cilindro de 7,5 m<sup>3</sup> de hidrogênio).

**2.4.8. Estruturas de raios X.**

Os dados foram coletados em um difratômetro Siemens usando Mo K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ . Os dados CCD foram integrados e escanados usando o programa SADABS<sup>99</sup> e as estruturas foram refinadas usando o programa SHELXTL-PLUS (5.10)<sup>100</sup>

**2.4.9. Espectrometria de Massas.**

As análises por espectrometria de massas foram realizadas no laboratório de Espectrometria de Massas do Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Heidelberg. Foi utilizada a ionização por eletrospray (ESI) para complexos catiônicos e por bombardeamento de átomos rápidos (FAB<sup>+</sup>) para complexos neutros, com inserção direta das amostras (faixa de concentração:  $1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ) solubilizadas em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

---

## 2.5. Síntese dos Complexos de Rutênio.

### Considerações gerais.

Todas as sínteses foram realizadas em atmosfera de argônio seguindo técnicas convencionais de Schlenk. Todos os solventes utilizados nas sínteses e precipitações foram previamente secos e desaerados em atmosfera de argônio. Em algumas sínteses utilizou-se o auxílio de um Glove Box MBraun MB 150B-G em atmosfera de argônio. Nos sistemas hexacoordenados contendo monofosfinas as geometrias *cis* e *trans* são denominadas segundo as posições dos ligantes aniônicos (Cl ou H), seguida da posição dos átomos de fósforo, como por exemplo: *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (**13**), ou seja, cloro *cis* a cloro e fósforo *trans* a fósforo. No caso de bifosfinas é mencionada apenas a isomeria em relação as ligantes aniônicos, uma vez que os átomos de fósforo de bifosfinas, quando quelantes, coordenam *cis* um em relação ao outro, por exemplo: *trans*-[Ru Cl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)](**22**), cloro *trans* a cloro, e os átomos de fósforo da dppb estão coordenados *cis* um em relação ao outro. Para o complexo precursor [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-dppb)(**8**), apresenta duas dppb coordenadas bidentadas e uma dppb em ponte, descrita pela anotação μ<sub>2</sub>-dppb. A coordenação dos ligantes doadores do grupo -N segue o caso para bifosfinas, uma vez que esses são também ligantes bidentados. Para os complexos catiônicos contendo apenas um ligante aniônico, a descrição da isomeria *cis* ou *trans* não é utilizada, passando diretamente para as posições dos átomos de fósforo quando esses forem monodentados, por exemplo: *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**27**), fósforo *trans* a fósforo. No caso de complexos catiônicos contendo uma bifosfina, não é utilizada nenhuma descrição das posições dos átomos, sendo esses descritos no texto referente a sua caracterização, por exemplo: o *trans* cloro vinilideno [RuCl(dppe)]<sub>2</sub>(=C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)(PF<sub>6</sub>) (**24**). Logo após a descrição da síntese de cada complexo seguem-se as caracterizações relevantes de cada um.

---

**2.5.1. Síntese dos Precursores contendo rutênio.****2.5.1.1.  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (1).**

O complexo (1) foi sintetizado segundo descrito por WILKINSON e STEPHESON<sup>38</sup>. Adicionou-se o  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (0,50 g; 1,75 mmol) em metanol (100 mL), que foi refluxado por 15 minutos. A solução foi resfriada e trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) (2,875 g; 10,85 mmol) adicionada. A solução foi novamente refluxada por 3 horas. O produto marrom escuro, o qual foi precipitado no resfriamento, foi então filtrado em funil de placa porosa e lavado com metanol e seco a vácuo. Rendimento 0,475 g (95%).

**2.5.1.2.  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$  (2).**

O complexo (2) foi sintetizado segundo descrito por CALTON *et al*<sup>43</sup>. Misturou-se complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (1) (1,10 g; 1,15 mmol) e um equivalente de dppb (0,49 g; 1,15 mmol) em diclorometano (20 mL) sob agitação magnética. Adicionou-se a bifosfina lentamente para não ocasionar a formação de precipitado durante a reação, que é indicio da formação do complexo binuclear  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_2(\mu\text{-dppb})]$ (8). Após a adição da bifosfina esperaram-se alguns minutos. Então, no final da reação, precipitou-se o complexo em solução com etanol e lavou-se com hexano. Rendimento 1,05 g (95%).

**2.5.1.3. *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  (3).**

O complexo (3) foi sintetizado segundo procedimento descrito por WILKINSON *et al.*<sup>93</sup>. Adicionou-se o  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (1,0 g; 3,5 mmol) em dimetilsulfóxido (5mL) que foi refluxado por 15 minutos. O volume foi reduzido pela metade e a temperatura ambiente adicionou-se acetona (20 mL) formando um precipitado amarelo. O precipitado foi filtrado e lavado com acetona e éter etílico (3 x 5 mL cada solvente) e seco a vácuo. Rendimento 0,6 g (60 %).

---

**2.5.1.4. *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (4).**

O complexo (4) foi sintetizado segundo procedimento descrito por BAUTISTA *et al.*<sup>94</sup>. Misturou-se o complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>4</sub>] (0,5 g; 1,03 mmol) e a bifosfina dppe (0,86 g; 2,16 mmol) em diclorometano (15 mL) sob agitação magnética. Após 5 horas de reação o volume foi reduzido para aproximadamente 3 mL e adicionou-se hexano (20 mL) formando um precipitado amarelo claro. O precipitado foi lavado com hexano (3 x 5mL) e cristalizado em uma mistura de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : hexano (1:6) após 12 horas a -5°C. Rendimento 0,35 g (70%).

**2.5.1.5. *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] (5).**

O complexo (5) foi sintetizado segundo procedimento descrito por SULLIVAN e MEYER<sup>95</sup>. Em um frasco Schlenk contendo álcool amílico (50 mL) adicionou-se RuCl<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O (0,316g, 1,52 mmol), dppm (1,22 g, 3,17 mmol) e PPh<sub>3</sub> (1,12g, 4,27 mmol). A mistura foi refluxada sobre atmosfera inerte durante 3 horas. O precipitado amarelo formado foi filtrado e lavado com álcool amílico (5 mL), MeOH/éter (3 x 5 mL) e éter (3 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento 0,253 g (80 %).

**2.5.1.6. [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>n</sub> (6).**

O complexo (6) foi preparado segundo metodologia descrita por GÊNÉT *et al.*<sup>82</sup>. Dissolveu-se RuCl<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O (1,0 g; 4,8 mmol) em etanol (25 mL). A solução resultante foi refluxada por 30 minutos sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Após resfriamento, adicionou-se 1,2-ciclooctadieno (2,0 mL; 16,3 mmol), e manteve-se sob refluxo por 76 horas. O precipitado marrom formado foi recolhido por filtração em funil de placa porosa e lavado com etanol, sendo posteriormente seco em dessecador sob pressão reduzida. Rendimento 1,0 g (75%), calculado a partir do monômero.



**2.5.1.7. [RuH(dtbpm)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (7).**

O complexo (7) foi sintetizado a partir do complexo [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>x</sub> (COD = 1,5-ciclooctadieno) como reportado por HOFMANN *et al.*<sup>91</sup>. O complexo de partida [RuCl<sub>2</sub>(COD)]<sub>x</sub> (450 mg, 1.61 mmol), foi suspenso em THF (15mL) em um reator de aço (capacidade 75 mL) na presença de di-terc-(butilfosfina)metano (dtbpm) (580 mg, 1.91 mmol) e trietilamina (NEt<sub>3</sub>) (230 mL). O reator foi pressurizado com H<sub>2</sub> (20 bar), aquecido até 80 °C e mantido sob agitação magnética por 65 horas. Após 24 horas de reação a pressão de H<sub>2</sub> do reator caiu para 17 bar e este foi pressurizado novamente até 20 bar de H<sub>2</sub>. Após resfriamento a temperatura ambiente e despressurização, um precipitado branco (NEt<sub>3</sub>H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) foi removido por filtração em funil de placa porosa. O filtrante de cor vermelha escura foi recolhido em um Schlenk e seco sob vácuo. O sólido vermelho resultante foi lavado com metanol gelado (3 x 5 mL) e finalmente seco sob vácuo por 5 horas. Rendimento: 656 mg (92 %). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** **101.2 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**δ = 58.5 ppm (s, P-CH<sub>2</sub>-P). **RMN-<sup>1</sup>H 250.1 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**δ - 26.3 ppm (t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 31.5 Hz, 2H, RuH), 1.10 ppm (“t”, 36H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.21 (“t”, 36H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.17 ppm (“quint”, sistema ABX<sub>2</sub> <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 8.7 Hz, 2H, P-CHH-P), 3.64 ppm (“quint”, sistema ABX<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>(H,H)}</sub> = 16.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>(H,P)}</sub> = 8.05, 2H, P-CHH-P). **VC:** E<sup>1/2</sup> (Ru<sup>III</sup> – Ru<sup>II</sup>) -86,7 e 82,0 mV.

**2.5.1.8 [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-dppb)(8).**

O complexo (8) foi preparado segundo procedimento descrito por BRESSAN e RIGO<sup>96</sup>. Adicionou-se o [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](1) (0,70 g; 1,07 mmol) e a 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb) (0,60 g; 1,4 mmol) em hexano (130 mL) previamente desaerado. A mistura foi então refluxada por 6 horas. Em seguida filtrou-se o precipitado verde formado e lavou-se o mesmo com hexano e este foi seco sob vácuo. Rendimento 95%.

---

**2.5.1.9. *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(dppb)(H<sub>2</sub>O)] (9).**

O aqua complexo de rutênio (III) foi sintetizado segundo procedimento descrito por BATISTA *et al.*<sup>85</sup> e sua síntese segue-se dissolvendo o binuclear [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-dppb)(8) (0,10 g; 0,15 mmol) em metanol (10 mL). Nessa solução borbulhou-se gás cloro (Cl<sub>2(g)</sub>) até a obtenção de um precipitado vermelho intenso que foi separado por filtração e lavado com éter etílico previamente desaerado. Rendimento 97,8 mg (100%).

**2.5.1.10. [RuCl(dppb)]<sub>2</sub>-(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (10).**

O complexo (10) foi preparado segundo síntese descrita por BATISTA *et al.*<sup>86</sup> a partir do *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(dppb)(H<sub>2</sub>O)](9). O complexo (9) (100 mg, 0,15 mmol) foi dissolvido em uma mistura de solventes contendo CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (16 mL) e metanol (4 mL) em um tubo Schlenk. À solução resultante foi adicionado 1 atm de H<sub>2</sub> com o auxílio de uma linha de vácuo / argônio. Após 48 horas de agitação magnética, o diclorometano foi evaporado com o auxílio de uma bomba de vácuo e o complexo bege formado precipitou-se no metanol. Para uma melhor precipitação, o tubo Schlenk foi novamente fechado e agitou-se a solução por mais 30 minutos na presença de hidrogênio (1atm). O precipitado resultante foi filtrado e armazenado sob atmosfera inerte. Rendimento: 180 mg (100 %).

**2.5.1.11. [RuCl(H)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (11).**

O complexo (11) foi preparado segundo metodologia descrita por WILKINSON e STEPHESON<sup>38</sup> Dissolveu-se o complexo (1) (2,0 g; 2,09 mmol) em benzeno seco (100 mL) e trietilamina (NEt<sub>3</sub>, 0,31 mL; 2,22 mmol) previamente destilada foi adicionada à solução para abstrair o HCl formado durante a reação. Evacuou-se o tubo Schlenk e adicionou-se argônio, este foi novamente evacuado e adicionou-se hidrogênio ultrapuro (99,9995 %). Este

procedimento foi repetido três vezes e deixou-se a mistura reagir por 20 horas sob agitação magnética a temperatura ambiente e atmosfera de hidrogênio. Após o tempo de reação, formou-se um precipitado violeta que foi filtrado sob atmosfera inerte e lavado com etanol (3 x 10 mL) e éter etílico (3 x 10 mL). Rendimento 2,05 g (98 %).

## 2.5.2. Síntese dos complexos contendo grupos -N.

### 2.5.2.1. *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] (12).

O complexo (12) foi preparado segundo metodologia descrita por BATISTA *et al.*<sup>97</sup>. O ligante 2,2'-bipiridina (0,04 g; 0,3 mmol) e o complexo de partida (2) (0,052 g; 0,06 mmol) foram dissolvidos em benzeno (10 mL) e a solução foi refluxada por 48 horas sob atmosfera de argônio e agitação magnética. Logo após o precipitado vermelho opaco formado foi filtrado, lavado com benzeno desaerado e seco a vácuo. Rendimento 0,044g (85 %). **RMN** <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>): δ 43,5 ppm (d) e 29,8 ppm (d) (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 32,9 Hz). **RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ (ppm) 8,60 (d, 2H, J = 4Hz, bipy), 7,95 (d, 2H, J = 8,8 Hz, bipy), 7,77 (m, 8H, *o*-Ph), 7,18 – 7,50 (m, 12H, *m*- e *p*-Ph), 7,13 (m, 2H, bipy), 6,67 (m, 2H, bipy), 2,77 (br m, 4H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,82 (br m, 4H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **IV:** ν<sub>RuCl</sub> = 233 e 272 cm<sup>-1</sup> (f). **VC:** E<sup>1/2</sup> (Ru<sup>III</sup> – Ru<sup>II</sup>) = 600 mV.

### 2.5.2.2. *cis, trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (13).

O complexo (13) foi preparado segundo procedimento descrito por BATISTA *et al.*<sup>98</sup>. Misturou-se o complexo de partida (1) (500 mg; 0,52 mmol) e o ligante N-heterocíclico bipy (114 mg; 0,73 mmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) sob agitação magnética. Após 30 minutos de reação o volume foi reduzido pela metade e adicionou-se hexano (20 mL) formando um precipitado marrom claro que foi lavado com éter etílico (3 x 5mL) e seco a vácuo. Rendimento 450 mg (90%). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ( MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ 21,53 ppm (s). **IV:** ν<sub>RuCl</sub> = 278 e 295 cm<sup>-1</sup> (f). **VC:** E<sup>1/2</sup> (Ru<sup>III</sup> – Ru<sup>II</sup>) = 420 mV.

### 2.5.2.3. *cis, trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Me-bipy)] (14).

O complexo (14) foi sintetizado segundo procedimento descrito por BATISTA *et al.*<sup>98</sup>. Misturou-se o complexo de partida (1) (500 mg; 0,52 mmol) e o ligante N-heterocíclico 4,4'-Me-2,2'-bipiridina (Mebipy) (135 mg; 0,73 mmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) sob agitação magnética. Após 1 hora de reação o volume foi reduzido pela metade e adicionou-se hexano (20 mL) formando um precipitado marrom claro que foi lavado com hexano (3 x 5mL) e seco a vácuo. Rendimento 450 mg (90%). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (CDCl<sub>3</sub>): δ 21,78 ppm (s). **IV**:  $\nu_{\text{RuCl}} = 263$  e  $294 \text{ cm}^{-1}$  (f). **VC**:  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{II}}) = 310 \text{ mV}$ .

### 2.5.2.4. *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (15).

Adicionou-se a bifosfina 1,2-bis (dicroexilfosfina)etano (dcype) (49,6 mg; 0,12 mmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) na presença do complexo (13) (100 mg; 0,12 mmol). Manteve-se a mistura resultante a temperatura ambiente e agitação magnética por 48 horas. Após este período a solução foi filtrada sob atmosfera de argônio na qual foi separado um precipitado preto não identificado. O solvente da solução filtrante foi evaporado até aproximadamente 3 ml e adicionou-se hexano (20 mL) formando um precipitado vinho que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 5 mL). Rendimento 95 mg (95%)<sup>59</sup>. **Análise Elementar CHN** para C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru: exp (calc) C, 57,61 (57,59); H, 7,50(7,52); N, 3,69 (3,73). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 64,8 ppm (d) e 57,2 ppm (d) (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 20,5 Hz). **RMN-<sup>1</sup>H** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 10,11 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,49 Hz, bipy); 8,62 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,86 Hz); 8,13 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8,10 Hz); 8,03 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,84 Hz); 7,73 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,72 Hz); 7,67 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7,94 Hz); 7,48 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,42 Hz); 7,05 (t, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,42 Hz) 2,90 – 0,00 (sinais sobrepostos, 44H, cicloexil e 4H, P-(CH<sub>2</sub>)-P). **UV/vis**: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10<sup>-3</sup>M) λ/nm (ε/M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) 298 (2,2 x 10<sup>4</sup>), 354 (4,1 x 10<sup>3</sup>), 492 (3,6 x 10<sup>3</sup>), 592 ombro (1,6 x 10<sup>3</sup>). **VC**:  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{II}}) = 410 \text{ mV}$ . **Raios X**: cristais obtidos em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexano.

### 2.5.2.5. *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(4,4'-Me-bipy)] (16).

Adicionou-se a bifosfina dcype (48,7 mg; 0,15 mmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) na presença do complexo (14) (102 mg; 0,15 mmol). Manteve-se a mistura resultante por 48 horas a temperatura ambiente e agitação magnética. Após este período a solução foi evaporada até aproximadamente 3 ml e adicionou-se hexano (20 mL) formando um precipitado vinho que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 5 mL). Rendimento 97 mg (95%)<sup>59</sup>. **Análise Elementar CHN** para C<sub>38</sub>H<sub>60</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru: exp.(calc.) C, 58,61 (58,60); H, 7,75 (7,76); N, 3,56 (3,60). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}**: δ (ppm) 64,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 20,0 Hz), 57,2 (d, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 20,0 Hz). **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ (ppm) 10,00 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,69 Hz, Mebipy); 8,42 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,69 Hz, Mebipy); 7,6 (s, 1H, Mebipy); 7,80 (s, 1H, Mebipy); 7,29 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,69 Hz, Mebipy); 6,82 (d, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5,69 Hz, Mebipy); 3,48 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2,47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>'); 2,80-0,00 (sinais sobrepostos, 44H cicloexil e 4H P-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-P). **UV/vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ/nm(ε/M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) 295 (2,0x10<sup>4</sup>), 349 (3,6x10<sup>3</sup>), 433 (2,9x10<sup>3</sup>), 478 (3,3x10<sup>3</sup>), 572 ombro (1,6x10<sup>3</sup>). **VC**: E<sub>1/2</sub> (Ru<sup>III</sup> – Ru<sup>II</sup>) = 350 mV. **Raios X**: cristais obtidos pela difusão de hexano em uma solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contendo o complexo (16).

### 2.5.2.6. [RuCl(CO)(dcype)(bipy)](PF<sub>6</sub>) (17)

Em um tubo Schlenk, o complexo (15) (50,0 mg; 0,066 mmol) foi dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) e evacuado sob vácuo e pressurizado com CO(g) (1 atm). A solução vermelha foi agitada até se obter uma solução amarela e logo após o solvente foi totalmente evaporado, e o resíduo amarelo foi dissolvido em metanol (10 mL), e NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (32,6 mg; 0,200 mmol) foi adicionado. A solução amarela resultante foi agitada sob atmosfera de argônio por 60 min. Um sólido amarelo foi obtido, filtrado em funil de placa porosa e lavado com metanol (2 x 5 mL) e hexano (2 x 5 mL) e seco sob vácuo. Rendimento 58,0 mg (98 %). **Análise Elementar CHN** para C<sub>37</sub>H<sub>56</sub>ClN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>ORuPF<sub>6</sub>: exp (calc) C, 49,99 (50,03); H, 6,29 (6,35); N, 3,10 (3,15). **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ(ppm) 9,95 (d, 1H, aromático, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> =

5,48 Hz), 8,49 (d, 1H, aromático,  $^3J_{\text{HH}} = 7,98$  Hz); 8,37 (d, 1H, aromático,  $^3J_{\text{HH}} = 8,10$ ); 8,18 (t, 1H, aromático,  $^3J_{\text{HH}} = 7,87$  Hz); 8,12 (t, 1H, aromático,  $^3J_{\text{HH}} = 7,75$  Hz); 7,80 (“t”, 1H, aromático,  $^3J_{\text{HH}} = 6,67$  Hz); 7,68 (t, 1H, aromático,  $^3J_{\text{HH}} = 7,75$  Hz); 3,02 – 0,11 (m, sinais sobrepostos, 44H cicloexil e 4H P-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P). **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$** :  $\delta$  (ppm) 64,9 (d) e 32,5 (d) ( $^2J_{\text{PP}} = 16,3$  Hz). **UV-vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10<sup>-3</sup> M):  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 247 (2.2x10<sup>4</sup>), 290 (2.2x10<sup>4</sup>), 314 ombro (1.1x10<sup>4</sup>), 355 (4.5x10<sup>3</sup>). **IR**:  $\nu_{\text{CO}} = 1984$  cm<sup>-1</sup>. **VC**: E<sup>1/2</sup> (Ru<sup>III</sup> – Ru<sup>II</sup>) = 1520 mV. **Raios X**: cristais obtidos em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Hexano.

#### 2.5.2.7. *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)](18).

Adicionou-se a trietilfosfina (PEt<sub>3</sub>) (44  $\mu\text{L}$ ; 0,297 mmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) na presença do complexo (13) (100 mg; 0,12 mmol). Manteve-se a mistura resultante por 48 horas a temperatura ambiente e agitação magnética. Após este período a solução foi filtrada sob atmosfera de argônio na qual foi separado um precipitado preto não identificado. O solvente da solução filtrante foi evaporado até aproximadamente 3 ml e adicionou-se hexano (20 mL) formando um precipitado vinho que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 5 mL). Rendimento 60,1 mg (91%)<sup>59</sup>. **Análise Elementar CHN** para C<sub>22</sub>H<sub>38</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru: exptl (calc) C, 46,78 (46,81); H, 6,82(6,79); N, 5,00 (4,96). **RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz, CDCl<sub>3</sub> – 10<sup>0</sup>C)**:  $\delta$  (ppm) 9,94 (ombro, 2H, bipy); 7,98 (ombro, 2H, bipy); 7,71(ombro, 2H, bipy); 7,34 (ombro, 2H, bipy); 1,51 (ombro, 12H, CH<sub>2</sub>-PEt<sub>3</sub>); 0,68 (ombro, 18H, CH<sub>3</sub>-PEt<sub>3</sub>). **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**:  $\delta$  7,0 ppm (s, 2P, PEt<sub>3</sub>). **UV/vis**: (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10<sup>-3</sup>M)  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 234 (5,5x10<sup>3</sup>), 298 (6,1x10<sup>3</sup>), 378 (1,6x10<sup>3</sup>), 536 ombro (8,7x10<sup>2</sup>). **VC**: E<sup>1/2</sup> (Ru<sup>III</sup> – Ru<sup>II</sup>) = 250 mV. **Raios X**: cristais obtidos em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / Hexano.

**2.5.2.8. *trans*-[RuClH(dtbpm)(bipy)] (19).**

O complexo de partida (**7**) (50 mg; 56  $\mu\text{mol}$ ) foi dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) na presença do ligante N-heterocíclico 2,2'-bipiridina (10,5 mg; 67  $\mu\text{mol}$ ) e agitado a temperatura ambiente por 1 h. Após esse período o solvente foi evaporado até aproximadamente 1 mL e pentano foi adicionado formando um precipitado violeta escuro que foi filtrado por cânula. O sólido formado foi lavado com pentano (3 x 10 mL) e seco sob vácuo por 5 horas. Rendimento: 30 mg, (90%). **Pf:** 233 °C **Análise Elementar CHNP para  $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{ClN}_2\text{P}_2\text{Ru}$ :** exp (calc) C, 53.35 (54.22); H, 7.83 (7.92); N, 4.66 (4.68); P 10.26(10.36). **RMN- $^1\text{H}$  (250.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  (ppm) 8.98 ppm (br, 1 H, bipy), 7.83 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.97$  Hz, 1H bipy), 7.61 ppm (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.97$  Hz, 1H bipy), 7.08 ppm (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.70$  Hz, 1H bipy). 3.41 ppm (m, 2H,  $\text{PHCHP}$ ), 3.24 ppm (m, 2 H,  $\text{PHCHP}$ ), 1.25 ppm (“d”,  $^2J_{\text{HP}} = 11.4$  Hz, 18H  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.50 (“d”,  $^2J_{\text{HP}} = 11.4$  Hz, 18H  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), - 16.7 ppm (“t”,  $^2J_{\text{HP}} = 25.8$  Hz,  $^1\text{H}$ ,  $\text{P}_2\text{RuH}$ ). **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  101.2 MHz ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  47.1 ppm (s,  $\text{PCH}_2\text{P}$ ). **(FAB $^+$ ) m/z** (%): 561,4(4) [ $\text{M} - \text{Cl}^-$ ], 307,2 (75) [dtbpm] e 154,1(100) [bipy]. **UV/vis:** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.05 mg/mL),  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon / \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 299 (33369), 398 (9510), 535 (6451), 517(6674). **VC:**  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{II}}) = -6.67$  mV. **Raios X:** cristais obtidos em Schlenk duplo pela condensação lenta de pentano em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  contendo o complexo (**19**).

**2.5.2.9. *trans*-[Ru ClH(dtbpm)(cydn)](20).**

O complexo de partida (**7**) (200 mg; 224  $\mu\text{mol}$ ) foi dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) na presença do ligante (1R,2R)-(-)-1,2-diamino cicloexano (28,1 mg; 246  $\mu\text{mol}$ ) e agitado magneticamente a temperatura ambiente por 6 h. Após esse período o solvente foi evaporado até aproximadamente 1 mL e pentano foi adicionado formando um precipitado cinza esverdeado que foi filtrado por cânula. O sólido formado foi lavado com pentano (3 x 10 mL) e seco sob vácuo por 5 horas. Rendimento 100 mg (80%). **Pf:** 144°C. **Análise**

**Elementar CHN para C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>ClN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru:** exp (calc) C, 48.25 (49.67); H, 9.29 (9.61); N, 5.11 (5.04). **RMN-<sup>1</sup>H** 250.1 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) 3.4 – 1.56 ppm (sinais sobrepostos cydn e P-CH<sub>2</sub>-P); 1.36 ppm (t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 11.6 Hz, dtbpm); 1.06 (t <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 9.5 Hz, dtbpm); - 17.5 ppm (t, <sup>2</sup>J<sub>(H,P)} = 24.6Hz, <sup>1</sup>H, P<sub>2</sub>RuH). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** 101.2 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 60.2 (d), 59.7 (d) ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 42.2 Hz). **(FAB<sup>+</sup>)** m/z (%): 521.5(60) [M - Cl<sup>-</sup>], 307,2 (15) [dtbpm]. **UV/vis:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.05 mg/mL), λ/nm (ε/ L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) 317 (3893), 345 (3782), 251 (7786). **VC:** E<sub>1/2</sub> (Ru<sup>III</sup> – Ru<sup>II</sup>) = -118 mV. **Raios X:** cristais obtidos em Schlenk duplo pela condensação lenta de hexano em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contendo o complexo **(20)**.</sub>

#### 2.5.2.10. [RuH(CO)(dtbpm)(bipy)](PF<sub>6</sub>)(21).

O complexo **(20)** (50 mg, 89.9 μmol) foi dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) e o tubo Schlenk foi conectado em uma linha de CO<sub>(g)</sub>. O tubo Schlenk foi resfriado a temperatura de nitrogênio líquido sob vácuo e preenchido com CO(g) (3 vezes). Logo após o tubo Schlenk foi fechado com CO<sub>(g)</sub> (1 atm) e a temperatura elevou-se até temperatura ambiente. A mistura resultante foi agitada magneticamente por 1 hora e então a atmosfera foi trocada por argônio, evaporando-se o solvente até a secura. Ao sólido resultante foi adicionado MeOH (10 ml) na presença de KPF<sub>6</sub> (19.9 mg, 108 μmol) e a mistura foi agitada por 20 horas a temperatura ambiente. Após esse período o solvente foi evaporado e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) foi adicionado novamente formando um precipitado branco fino. A solução foi filtrada por cânula e o filtrante recolhido em outro tubo Schlenk resultando em uma solução marrom – amarelada que foi precipitada com pentano (10 mL). O sólido marrom – amarelado foi lavado com pentano (3 x 10 mL), e seco sob vácuo. Rendimento: 37 mg (60%). **RMN-<sup>1</sup>H** 250.1 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ (ppm) 3.6 – 1.6 ppm (sinais sobrepostos cydn e P-CH<sub>2</sub>-P); 1.32 ppm (ombro, dtbpm); - 2,1 ppm (t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 24,4 Hz, P<sub>2</sub>RuH), **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** 101.2 MHz (CDCl<sub>3</sub>): δ 51.8 ppm (s). **(ESI)** m/z (%): 549.5.(100) [M] - PF<sub>6</sub>; 521.5 (25) [M] - PF<sub>6</sub>-CO; 583.4 (10)



[M + Cal<sup>-</sup>]. **IR:**  $\nu_{\text{NH}}$  3350, 3300  $\text{cm}^{-1}$ (m);  $\nu_{\text{CO}}$  1954  $\text{cm}^{-1}$  (F), 1882  $\text{cm}^{-1}$  (m);  $\nu_{\text{RuH}}$  1600  $\text{cm}^{-1}$  (m),  $\nu_{\text{PF}}$  830  $\text{cm}^{-1}$  (F).

### 2.5.2.11. *trans*-[Ru Cl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)](22).

O complexo (2)<sup>43</sup> (100 mg, 116  $\mu\text{mol}$ ) foi dissolvido em benzeno (5 mL) na presença do ligante (1R,2R)-(-)-1,2-diamino cicloexano (15.9 mg, 139  $\mu\text{mol}$ ) e a solução resultante foi agitada magneticamente por 1 h a temperatura ambiente. Logo após o solvente foi evaporado até aproximadamente 1 ml e éter etílico (Et<sub>2</sub>O) foi adicionado formando um precipitado verde claro que foi filtrado por cânula. O sólido resultante foi lavado com Et<sub>2</sub>O (3 x 10 mL) e filtrado por cânula e seco sob vácuo. Rendimento: 79 mg (96 %). **Pf:** 197 °C. **Análise Elementar CHNP para C<sub>27</sub>H<sub>47</sub>ClN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru .C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:** exp (calc) C, 60.05 (60.76); H, 6.23 (6.12); N, 4.00 (3.54), P, 7.97(7.83). **RMN-<sup>1</sup>H** 250.1 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  (ppm) 3.0 – 0.7 ppm (sinais sobrepostos cydn com P-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-P), 7.70 – 7.10 (ombro, sinais aromáticos dppb). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** 101.2 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  45.7 ppm (s). **(FAB<sup>+</sup>)** m/z (%): 711,93(20) [M]<sup>+</sup>; 676,98(13) [M]<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>. **UV/vis:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.05 mg/mL),  $\lambda/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) 321 (9933), 265(21467), 460 (1568). **VC:** E<sub>1/2</sub> (Ru<sup>III</sup> – Ru<sup>II</sup>) = 224.5 mV. **Raios X:** cristais obtidos em Schlenk duplo pela condensação lenta de Et<sub>2</sub>O em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contendo o complexo (22).

### 2.5.3. Síntese dos complexos contendo vinilidenos.

#### 2.5.3.1. [RuCl(dppe)<sub>2</sub>(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (23).

O vinilideno (23) foi preparado segundo procedimento experimental descrito por DIXNEUF *et al.*<sup>1</sup>. Em um frasco Schlenk contendo CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) adicionou-se o complexo (4) (100 mg; 0,1 mmol), KPF<sub>6</sub> (37,9 mg; 0,21 mmol) e fenilacetileno (22,6  $\mu\text{L}$ ; 0,21 mmol). Após 24 horas de agitação magnética a solução foi filtrada em celite sob atmosfera inerte para retirar o KCl formado. A solução resultante foi evaporada até

aproximadamente 3 mL e adicionou-se hexano, formando um precipitado marrom claro que foi lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento 85 mg (85%). **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ (ppm) 7,3-6,8 (50H, Ph), 3,0 (quint, 1H, =CH, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 3 Hz), 2,9, 2,6 (m, 8H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: 40.5 ppm (s, PPh<sub>2</sub>), -143.87 (sept, PF<sub>6</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 709 Hz). **IV**: ν<sub>(C=C)</sub> 1650 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(=C-H)</sub> 3053 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(C=C) arom.</sub> 1434–1485 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(PF<sub>6</sub>)</sub> 840 cm<sup>-1</sup>.

### 2.5.3.2. *cis*-[RuCl(dppe)<sub>2</sub>(=C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)](PF<sub>6</sub>) (**24**).

O vinilidenos complexo (**23**) foi preparado segundo metodologia descrita por DIXNEUF *et al.*<sup>1</sup>. Em um frasco Schlenk contendo CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) adicionou-se o complexo (**4**) (100 mg; 0,1 mmol), KPF<sub>6</sub> (37,9 mg; 0,21 mmol) e 1-hexino (23,7 μL; 0,21 mmol). Após 24 horas de agitação magnética a solução foi filtrada em celite sob atmosfera inerte para retirar o KCl formado. A solução resultante foi evaporada até aproximadamente 3 mL e adicionou-se hexano, formando um precipitado rosa que foi lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento: 87 mg (87%). **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: δ (ppm) 7,4-7,0 (40H, Ph), 2,94-2,60 (m, 8H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P), 2,2 (m, 1H, =CH), 1,44 (m, 2H, =CH-CH<sub>2</sub>-), 0,90 (m, 2H, =CHCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0,70 (m, 5H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**: δ 42.8 ppm (s, PPh<sub>2</sub>), -143.93 (sept, PF<sub>6</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 709 Hz). **IV**: ν<sub>(C=C)</sub> 1663 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(=C-H)</sub> 3057 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(C=C) arom.</sub> 1434–1485 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(PF<sub>6</sub>)</sub> 838 cm<sup>-1</sup>.

### 2.5.3.3. [RuCl(dppe)<sub>2</sub>(=C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH)](PF<sub>6</sub>) (**25**).

Em um frasco Schlenk contendo CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) adicionou-se o complexo (**4**) (100 mg; 0,1 mmol), KPF<sub>6</sub> (37,9 mg; 0,21 mmol) e 3-butino-1-ol (15,6 μL; 0,21 mmol). Após 48 horas de agitação magnética e refluxo a solução foi filtrada à temperatura ambiente em celite sob atmosfera inerte para retirar o KCl formado. A solução resultante foi evaporada até aproximadamente 3 mL e adicionou-se hexano formando um óleo no fundo do Schlenk. O

sobrenadante foi descartado e o óleo seco sobre vácuo durante 30 minutos. O óleo foi dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e precipitado com hexano, formando um precipitado marrom claro que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento: 75 mg (75%). **RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  (ppm) 7,4-7,0 (40H, Ph); 2,99 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 2,94 – 2,75 ppm (m, 8H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ); 2,38 (m, 1H, CH). **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):** 42.7 ppm (s,  $\text{PPh}_2$ ), -143.87 (sept,  $\text{PF}_6$ ,  $^1J_{\text{PF}} = 709$  Hz). **IV:**  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$  1653  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{C}-\text{H})}$  3057  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$  arom. 1434 – 1485  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$  3493  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{PF}_6)}$  839  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.5.3.4. **$[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH})](\text{PF}_6)$ (26).**

O vinilidenos complexo (26) foi preparado segundo metodologia descrita por DIXNEUF *et al.*<sup>99</sup>. Em um frasco Schlenk contendo  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) adicionou-se o complexo (4) (100 mg; 0,1 mmol),  $\text{KPF}_6$  (37,9 mg; 0,21 mmol) e álcool propargílico (12  $\mu\text{L}$ ; 0,21 mmol). Após 48 horas de agitação magnética e refluxo a solução foi filtrada à temperatura ambiente em celite, sob atmosfera inerte, para retirar o KCl formado. A solução resultante foi evaporada até aproximadamente 3 mL e adicionou-se hexano formando um óleo no fundo do Schlenk. O sobrenadante foi descartado e o óleo seco sobre vácuo durante 30 minutos. O óleo foi dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e precipitado com hexano, formando um precipitado azul que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento 73 mg (73%). **RMN- $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  (ppm) 7,33-5,67 (45H, Ph), 2,08 (m, 1H,  $=\text{CH}$ , sinais sobrepostos com  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ), 3,10-2,60 (m, 8H,  $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}$ ). **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):** 42.1 ppm (s,  $\text{PPh}_2$ ), -143.87 (sept,  $\text{PF}_6$ ,  $^1J_{\text{PF}} = 709$  Hz). **IV:**  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$  1647  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{C}-\text{H})}$  3056  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$  arom. 1434 – 1485  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$  3443  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{(\text{PF}_6)}$  840  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.5.3.5. *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (27).

Em um frasco Schlenk contendo CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH(20 mL, 50%/50%) adicionou-se o complexo (13)<sup>98</sup> (100 mg; 0,12 mmol), KPF<sub>6</sub> (43,1 mg; 0,23 mmol) e fenilacetileno (25,7 μL; 0,23 mmol). Após 48 horas de agitação magnética e refluxo a solução foi filtrada à temperatura ambiente em celite sob atmosfera inerte para retirar o KCl formado. A solução resultante foi evaporada até aproximadamente 3 mL e precipitada com hexano, formando um precipitado marrom que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento 70 mg (70%). (ESI) *m/z*: 919,42 Da [M]<sup>+</sup>, 581,03 [M]<sup>+</sup> - Ph - PPh<sub>3</sub> RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 4,8 ppm (triplete, 1H, =C=CHR, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 3,4Hz). RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 20,9 ppm (s, PPh<sub>2</sub>), -143.87 (sept, PF<sub>6</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 709 Hz). IV: ν<sub>(C=C)</sub> 1620 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(C-H)</sub> 3057 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(C=C) arom.</sub> 1434 –1482 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(PF<sub>6</sub>)</sub> 838 cm<sup>-1</sup>. Raios X: cristais obtidos em Schlenk duplo pela condensação lenta de Et<sub>2</sub>O em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contendo o complexo (27).

### 2.5.3.6. *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (28).

Em um frasco Schlenk contendo CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) adicionou-se o complexo (14) (100 mg; 0,11 mmol), KPF<sub>6</sub> (42 mg; 0,22 mmol) e fenilacetileno (25 μL; 0,22 mmol). Após 48 horas de agitação magnética e refluxo a solução foi filtrada à temperatura ambiente em celite sob atmosfera inerte para retirar o KCl formado. A solução resultante foi evaporada até aproximadamente 3 mL e hexano foi adicionado, formando um precipitado marrom que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento 80 mg (80%). RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 4,7 ppm (triplete, 1H, =C=CHR, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 3,3 Hz). RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 21,8 ppm (s, PPh<sub>2</sub>), -143.87 (sept, PF<sub>6</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 709 Hz). IV: ν<sub>(C=C)</sub> 1619 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(C-H)</sub> 3056 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(C=C) arom.</sub> 1434 –1482 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(PF<sub>6</sub>)</sub> 841 cm<sup>-1</sup>.

### 2.5.3.7. [RuCl(dcybe)(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (29).

Em um frasco Schlenk contendo CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) adicionou-se o complexo (15)<sup>98</sup> (20 mg; 26,6 μmol), KPF<sub>6</sub> (9,8 mg; 53,3 μmol) e fenilacetileno (5,1 μL; 53,3 μmol). Após 48 horas de agitação magnética e refluxo a solução foi filtrada à temperatura ambiente em celite sob atmosfera inerte para retirar o KCl formado. A solução resultante foi evaporada até aproximadamente 3 mL e hexano foi adicionado, formando um precipitado marrom escuro que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento 16 mg (80%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ 4,9 ppm (t,1H, =C=CHR, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 3,5 Hz). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 61,8 ppm (d) 58,4 ppm (d) (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 14,2Hz), -143.87 (sept, PF<sub>6</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 709 Hz). **IV:** ν<sub>(C=C)</sub> 1619 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(C-H)</sub> 2853 - 2931 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(C=C) arom.</sub> 1445 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(PF<sub>6</sub>)</sub> 841 cm<sup>-1</sup>.

### 2.5.3.8. [RuCl(dcybe)(4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (30).

Em um frasco Schlenk contendo CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) adicionou-se o complexo (16)<sup>59</sup> (20 mg; 25,7 μmol), KPF<sub>6</sub> (9,5 mg; 51,4 μmol) e fenilacetileno (5,6 μL; 51,4 μmol). Após 48 horas de agitação magnética e refluxo a solução foi filtrada à temperatura ambiente em celite sob atmosfera inerte para retirar o KCl formado. A solução resultante foi evaporada até aproximadamente 3 mL e hexano foi adicionado, formando um precipitado marrom escuro que foi filtrado e lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento 18 mg (90%).

**RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ 4,9 ppm (t,1H, =C=CHR, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 3,5 Hz). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 56,8 ppm (d) 53,1 pm (d) (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 14,5Hz), -143.87 (sept, PF<sub>6</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 709 Hz). **IV:** ν<sub>(C=C)</sub> 1619 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(C-H)</sub> 2853 - 2931 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(C=C) arom.</sub> 1445 cm<sup>-1</sup>, ν<sub>(PF<sub>6</sub>)</sub> 840 cm<sup>-1</sup>.

### 2.5.3.9. [RuCl(dppb)]-(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>3</sub>-[RuCl(dppb)(=C=CHPh)] (31).

Dissolveu-se o complexo de partida (2)<sup>43</sup> (40 mg; 46,5 μmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) e adicionou-se fenilacetileno (10,2 μL; 94 μmol). Após 15 horas de reação a temperatura

ambiente formou-se uma solução amarela que foi evaporada até aproximadamente 3 mL e hexano foi adicionado, formando um precipitado marrom escuro. O complexo binuclear formado foi lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento 24 mg (60%).

#### 2.5.4. Síntese dos complexos contendo oxicarbenos.

##### 2.5.4.1. $[\text{RuCl}(\text{dppm})_2(=\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{O})(\text{PF}_6)]$ (32).

Em um frasco Schlenk contendo  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) adicionou-se o complexo (5)<sup>95</sup> (50 mg, 53,1  $\mu\text{mol}$ ), 3-butino-1-ol (8,0  $\mu\text{L}$ , 0,11 mmol) e  $\text{KPF}_6$  (19,5 mg, 0,11 mmol). Após 24 horas de reação a temperatura ambiente, a solução foi filtrada em celite para retirar o KCl formado. O volume da solução filtrada foi reduzido até aproximadamente 1 mL e hexano foi adicionado. O precipitado amarelo claro foi filtrado e lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento 45 mg (90%). **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  (ppm) 7,54 – 7,50 (m, 40H, Ph); 5,26 – 5,32 ppm (m, 4H, PCHP); 3,33 ppm (t,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ , 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4$  Hz); 1,65 ppm (t,  $-\text{CH}_2\text{-C=}$ , 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4$  Hz); 0,92 ppm (q,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ , 2,  $^3J_{\text{HH}} = 7,4\text{Hz}$ ) **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta = -10.1$  ppm (s), -144 (sept,  $\text{PF}_6$ ,  $^1J_{\text{PF}} = 710$  Hz). **VC:**  $E_{1/2}(\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{II}}) = 1527$  mV.

##### 2.5.4.2. $[\text{RuCl}(\text{dppm})_2(=\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{O})(\text{PF}_6)]$ (33)

Em um frasco Schlenk contendo  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (30 mL) adicionou-se o complexo (5)<sup>95</sup> (50 mg, 53,1  $\mu\text{mol}$ ), 4-pentino-1-ol (9,9  $\mu\text{L}$ , 0,11 mmol) e  $\text{KPF}_6$  (19,5 mg, 0,11 mmol). Após 48 horas de reação a temperatura ambiente, a solução foi filtrada em celite para retirar o KCl formado. O volume da solução filtrada foi reduzido até aproximadamente 1 mL e hexano foi adicionado. O precipitado amarelo claro foi filtrado e lavado com hexano (3 x 5 mL) e seco a vácuo. Rendimento 45 mg (90%). **RMN-<sup>1</sup>H (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**  $\delta$  (ppm) 7,54 – 7,50 (m, 40H, Ph); 5,26 – 5,32 ppm (m, 4H, PCHP); 3,33 ppm (t,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ , 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 6,0$  Hz); 1,8 ppm (t,  $-\text{CH}_2\text{-C=}$ , 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7,0$  Hz); 0,70 ppm (q,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$ , 2,  $^3J_{\text{HH}} = 6,0$  Hz),

0,39 ppm (q, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 2, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6,0 Hz). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}** (MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = -9,5 ppm (s), -144 (sept, PF<sub>6</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PF</sub> = 710 Hz). **VC**: E<sup>1/2</sup> (Ru<sup>III</sup> – Ru<sup>II</sup>) = 1453 mV.

#### 2.5.4.3. *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dtbpm)(=C(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](**34**).

Dissolveu-se o complexo de partida (**7**)<sup>91</sup> (100 mg, 112 μmol) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) e adicionou-se 2,3-dihidrofurano (18,7 μL, 246 μmol). A mistura resultante foi agitada magneticamente por 24 h e logo após o solvente foi reduzido a aproximadamente 1 mL. A adição de pentano (10 mL) resultou em um precipitado verde claro que foi filtrado do sobrenadante marrom por cânula. O sólido resultante foi lavado com hexano até o filtrante sair incolor e finalmente seco sob vácuo. O complexo oxicarbeno foi obtido como uma mistura de dois complexos: *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dtbpm-κ<sup>2</sup>P)(=C(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](**34**) e [Ru(H<sub>2</sub>)(dtbpm)]-(μ<sub>3</sub>-Cl)<sub>3</sub>-[Ru(dtbpm)(CO)](**35**) na proporção de 25% : 75 % respectivamente. Caracterização dos complexos como mistura: **A) (34): RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ (ppm) 4.58 ppm (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz); 4.06 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz); 2.04 (q <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz); 4.0 – 2.9 (m, P-CH<sub>2</sub>-P), 1.5 – 1.3 (m, P(*t*-But)). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR 101.2 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 48,3 ppm (s). **(FAB<sup>+</sup>) m/z (%):** 546,5 (20) [M]<sup>+</sup>, 511,3 (20) [M]-Cl. **Raios X:** cristais obtidos em Schlenk duplo pela condensação lenta de pentano em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contendo o complexo (**34**). **B)(35): RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ (ppm) 4.0 – 2.9 (m, P-CH<sub>2</sub>-P), 1.5 – 1.3 (m, P(*t*-But)); - 7.8 ppm (ombro, Ru-H<sub>2</sub>). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} 101.2 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ 29,9 ppm (s). **(FAB<sup>+</sup>) m/z (%):** 947.2(30) [M]<sup>+</sup>. **Raios X:** cristais obtidos em Schlenk duplo pela condensação lenta de pentano em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contendo o complexo (**35**).

### 2.5.5. Síntese dos complexos contendo carbenos.

#### 2.5.5.1. *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dtbpm)=CH-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (36).

O carbeno complexo (35) foi preparado segundo metodologia descrita por HOFMANN *et al.*<sup>6</sup>. O complexo (7) (170 mg; 0,19 mmol) foi dissolvido em tolueno (7 mL) e resfriado até -65 °C. Uma solução de 3-cloro-3-metil-1-butino (39,5 mg; 44 µL; 0,39 mmol) a -65 °C em tolueno foi adicionada por cânula a solução contendo o complexo de partida e a mistura foi agitada magneticamente por 45 minutos. Após uma hora de reação permitiu-se que a temperatura atingisse -10 °C e um precipitado verde foi obtido e filtrado da solução marrom. O sólido verde foi lavado com tolueno (3 x 5 mL) a -10 °C e posteriormente com hexano (3 x 10 mL) a temperatura ambiente e seco sob vácuo por 5 horas. **RMN-<sup>1</sup>H 250.1 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 1.21 ppm (“d”, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.46 ppm (s, 3H, CCH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)), 1.51 ppm (s, 3H, CCH<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)), 1.50 (d, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.94 (q, ABX<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>(HH)</sub> = 16.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>(H,P)</sub> = 8.5 Hz, <sup>1</sup>H, PCHHP), 4.01 ppm (q, ABX<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>(HH)</sub> = 16.6 Hz, <sup>2</sup>J<sub>(H,P)</sub> = 8.9 Hz, <sup>1</sup>H, PCHHP), 8.56 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 10.7 Hz, <sup>1</sup>H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C=CH), 16.3 ppm (q, duplo tripleto aparece como um pseudo-quadruplo, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 10.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>(H,P)</sub> = 10.8 Hz, 1H, Ru=CH). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} 101.2 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 25.7 ppm (s).

#### 2.5.5.2. [Ru Cl<sub>2</sub>(dtbpm)=CH-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>(37).

O carbeno complexo (37) foi preparado segundo metodologia descrita por HOFMANN *et al.*<sup>6</sup>. Me<sub>3</sub>SiOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (63 mg, 52 µL, 283 µmol) foi adicionado em uma solução contendo o complexo (36) (50 mg; 91,8) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) a temperatura ambiente e agitada magneticamente por 1 h. Logo após o solvente foi evaporado até aproximadamente 1 mL e hexano foi adicionado (10 mL) formando um precipitado verde que foi filtrado por cânula. O sólido foi dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1mL) e precipitado novamente com hexano (5 mL). Este procedimento foi repetido três vezes e finalmente o sólido foi seco sob vácuo por 5 horas. Rendimento: 50 mg (82 %). **RMN-<sup>1</sup>H 250.1 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 1.20 ppm (m, 72 H, *t*Bu-H),



1.39 ppm (br, 36 H, *t*Bu-H), 1.46 ppm (br, 36 H, *t*Bu-H), 1.54, 1.60, 1.66, 1.69 (br, 6H, CHCH=C(CH)<sub>2</sub>), 4.13 (m, 8H, PCH<sub>2</sub>P), 9.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 11.0 Hz, 2H, CH=CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 9.13 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 11.3Hz, 2H, CH=CH=C(CH)<sub>2</sub>), 17.4 ppm (m, 4H, Ru=CH). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} 101.2 MHz (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):** δ = 27.7 (s, PCH<sub>2</sub>P) and 27.0 (s, PCH<sub>2</sub>P).

### 2.5.5.3. *trans,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)(=CH-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)](**38**).

**Método A:** O carbeno complexo (**38**) foi preparado segundo metodologia descrita por HOFMANN *et al.*<sup>6</sup>. Conectou-se um tubo Schlenk contendo diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 mL) a uma linha de argônio e este foi resfriado até -42 °C. Uma vez estabilizada a temperatura, adicionou-se o complexo (**11**) (0,4080 g; 407·mol) e o ligante 3-cloro-3-metil-1-butino (55 L; 488 ·mol) deixando a mistura reagir por 15 minutos. Logo após, permitiu-se a temperatura da mistura elevar-se até a temperatura ambiente (aproximadamente 1 hora). Formou-se uma solução marrom avermelhada que foi evaporada até aproximadamente 3 mL e precipitada com hexano (10 mL). O precipitado marrom foi filtrado sob atmosfera inerte e lavado com hexano (3 x 10 mL) e seco sob vácuo. Rendimento 0,4845 g (83 %)].

**Método B:** O carbeno complexo (**38**) foi preparado segundo adaptação da metodologia descrita por GRUBBS *et al.*<sup>24</sup>. Em um tubo Schlenk contendo isopropanol (*i*PrOH, 10 mL) foi adicionado o complexo precursor (**6**) (0,100 g, 357 μmol), trifenilfosfina (0,1872 g, 714 μmol), trietilamina (50 μL, 357 μmol) e H<sub>2</sub> (1 atm). A mistura reacional foi mantida por 20 horas a 82° C e agitação magnética. Após o tempo descrito, houve a formação de um precipitado vermelho instável ao ar. A solução foi resfriada até a temperatura ambiente e o Schlenk foi conectado a uma linha de argônio e resfriado até -42 °C. Depois de estabilizada a temperatura adicionou-se CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) para favorecer a dissolução do precipitado vermelho e o ligante 3-cloro-3-metil-1-butino (88 μL, 786 μmol) foi adicionado. Deixou-se a mistura reagir por 15 minutos e logo após permitiu-se a temperatura da mistura elevar-se até a temperatura ambiente. A solução marrom formada foi totalmente evaporada até a secura e

---

dissolvida com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) e precipitada com hexano (10 mL). O precipitado marrom formado foi filtrado sob atmosfera inerte e lavado com hexano (5 x 10 mL) e seco a vácuo. Rendimento 0,2456 g (90 %).

#### 2.5.5.4.. *trans,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CH-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)](39).

O carbeno complexo (39) foi preparado segundo metodologia descrita por GRUBBS *et al.*<sup>24</sup>. Em um tubo Schlenk contendo isopropanol (*i*PrOH, 10 mL) foi adicionado o complexo precursor (6) (0,0500 g, 178 μmol), tricicloexilfosfina (0,1490 g, 534 μmol), trietilamina (25 μL, 178 μmol) e H<sub>2</sub> (1 atm). A mistura reacional foi mantida por 20 horas a 82° C e agitação magnética. Após o tempo descrito, houve a formação de uma solução amarela que ao ser resfriada a temperatura ambiente começa a formar um precipitado amarelo claro, instável ao ar, misturado com um precipitado marrom. A solução foi resfriada até a temperatura ambiente e o Schlenk foi conectado a uma linha de argônio e resfriado até -42 °C, como descrito anteriormente. Depois de estabilizada a temperatura adicionou-se  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) para favorecer a dissolução do precipitado amarelo e o ligante 3-cloro-3-metil-1-butino (88 μL, 786 μmol) foi adicionado. Deixou-se a mistura reagir por 15 minutos e logo após a solução de resfriamento foi retirada permitindo a temperatura elevar-se até a temperatura ambiente. A solução vermelha formada foi evaporada até 2 mL e hexano (10 mL) foi adicionado formando um precipitado marrom (que foi identificado como sendo a parte que não reagiu do complexo precursor). A solução foi filtrada sob atmosfera inerte e o filtrante foi recolhido em outro Schlenk. O filtrante foi evaporado até a secura e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) foi adicionado formando uma solução vermelha intensa que foi precipitada com metanol. O precipitado vermelho formado foi filtrado sob atmosfera inerte e lavado com metanol (5 x 10 mL) e seco sob vácuo. Rendimento 0,1318 g (90 %).

## 2.5.6. Síntese dos complexos contendo carbeno imidazólico.

### 2.5.6.1. $[\text{RuCl}(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$ (40).

O complexo de partida  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-cimen})]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$  (100 mg, 163  $\mu\text{mol}$ ) (Aldrich) foi dissolvido em benzeno (5mL) e o ligante CNCP previamente desprotonado (96,8 mg; 343  $\mu\text{mol}$ ) foi adicionado lentamente com a rápida mudança de coloração da solução de laranja para verde. O tubo Schlenk foi fechado e aquecido a 80 °C. Após 20 h de agitação magnética o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente formando um precipitado verde. A adição de pentano (10 ml) proporciona uma melhor precipitação do complexo e este foi isolado do sobrenadante marrom escuro por filtração em cânula. O sólido verde resultante da primeira filtração foi lavado com pentano (3 x 10 mL) e filtrado por cânula e seco a vácuo ( $10^{-5}$  bar). Rendimento 120 mg (82 %). **Fp:**192 °C. **Análise Elementar CHN calculado para  $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{P}_2\text{Ru}_2$ : exp (calc):** C, 42.70 (42.29); H 6.90 (6.88); N, 6,12 (6.17). **RMN- $^1\text{H}$**  250.1 MHz ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  7.28 ppm (s, 1H, Imz); 7.14 ppm (d,  $^3J_{\text{HH}} = 11.8$  Hz, 1 H, Imz), 4.22 ppm (br, 1H, N-HCH-P), 3.68 ppm (d,  $^2J_{\text{HH}} = 11.9$  Hz, 1H, N-HCH-P), 1.76 ppm (s, 12H, 2( $\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 1.45 ppm (s, 6H, 2( $\text{CH}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}$ ), 1.42 – 1.00 ppm (m, 36H, 2(P-*t*(But))). **RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$**  101.2 MHz ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  133.5 ppm (s) and 131.7 ppm (s) (2 (NCH $^2$ P)). **(FAB $^+$ )** m/z (%): 909,0 (20)  $\text{M}^+$ ; 873,0 (10)  $\text{M}^+ - \text{Cl}^-$ ; 454,1 (70)  $\text{M}^+/2$ ; 383,2 (60)  $\text{M}^+/2 - 2\text{Cl}^-$ . **VC:**  $E_{\text{ox}}(\text{Ru}^{\text{II}} - \text{Ru}^{\text{III}}) = 320, 504, 786$  mV;  $E_{\text{red}}(\text{Ru}^{\text{III}} - \text{Ru}^{\text{II}}) = 102, - 95,9, - 320$  mV. **Raios X:** cristais obtidos em Schlenk duplo pela condensação lenta de pentano em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  contendo o complexo (40).

### 2.5.6.2. *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))(\text{bipy})]$ (41).

O complexo (40) (30,0 mg; 33  $\mu\text{mol}$ ) foi dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 mL) e o ligante N- heterocíclico 2,2'-bipiridina (10,8 mg; 69,3  $\mu\text{mol}$ ) foi adicionado. O Schlenk foi fechado e a mistura magneticamente agitada por 20 h a 40 °C com a mudança de coloração de

verde para vinho. O solvente foi evaporado até aproximadamente 1 mL e pentano foi adicionado (10 mL) formando um precipitado vermelho escuro que foi filtrado por cânula. O sólido obtido foi lavado com pentano (3 x 10 mL) e filtrado por cânula e posteriormente seco a vácuo ( $10^{-5}$  bar). Rendimento 35.0 mg (87 %). **Pf:**124 °C. **Análise Elementar CHN para  $C_{27}H_{43}Cl_2N_4PRu$ :** exp (calc): C, 50.90 (51.75), 6,51 (6.92), N, 9.01(8.94). **RMN- $^1H$  250.1 MHz ( $CDCl_3$ ):**  $\delta$  9.65 ppm (d,  $^3J_{HH} = 5.1$  Hz, 1H, bipy), 8.79 ppm (d,  $^2J_{HH} = 8.4$  Hz, 1H, bipy), 8.69 ppm (d,  $^3J_{HH} = 8.4$  Hz, 1H, bipy), 8.20 ppm (t,  $^3J_{HH} = 8.4$  Hz, 1H, bipy), 7.88 ppm (t,  $^3J_{HH} = 8.4$  Hz, 1H, bipy), 7.76 ppm (d,  $^3J_{HH} = 1.8$  Hz, 1H, Imz), 7.68 ppm (t,  $^3J_{HH} = 6.5$  Hz, 1 H, bipy), 7.45 ppm (d,  $^3J_{HH} = 6.0$  Hz, 1H, bipy), 7.35 ppm (t,  $^3J_{HH} = 6.5$  Hz, 1H, bipy), 7.28 ppm (d,  $^3J_{HH} = 1.8$  Hz, 1H, Imz), 4.48 ppm (d,  $^2J_{HP} = 14.0$  Hz, 1H, N-HCH-P), 4,28 ppm (dd,  $^2J_{HP} = 10.5$  Hz, 1H, N-HCH-P), 1.25 ppm (s, 9H, N-*t*Bu), 0.54 ppm (d,  $^3J_{HP} = 13.8$  Hz, 18H, P-(*t*Bu)<sub>2</sub>). **RMN- $^{31}P\{^1H\}$  101.2 MHz ( $CDCl_3$ ):**  $\delta$  119.4 ppm (s). **(FAB<sup>+</sup>) m/z (%)**: 575,2 (95)  $M^+ - Cl^-$ . **VC:**  $E_{1/2} (Ru^{III} - Ru^{II}) = 656$  mV. **Raios X:** cristais obtidos em Schlenk duplo pela condensação lenta de pentano em  $CH_2Cl_2$  contendo o complexo (41).

### 2.5.6.3. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CNCP- $\kappa^2(C^2,P))$ ](CO)<sub>2</sub>] (42).

O complexo (40) (43,0 mg; 47,3  $\mu$ mol) foi dissolvido em  $CH_2Cl_2$  (10 mL) em um tubo Schlenk e este foi conectado em uma linha de CO(g). O tubo foi resfriado a temperatura de nitrogênio líquido sob vácuo e preenchido com CO(g) (1 atm). O sistema foi evacuado e preenchido com CO(g) por três vezes e finalmente permitiu-se o aquecimento do sistema até a temperatura ambiente. Após descongelamento do sistema, este foi agitado magneticamente por 30 minutos ocorrendo uma mudança da coloração de verde para amarela. Logo após o gás (CO) foi expandido e o solvente evaporado até aproximadamente 1 mL e pentano foi adicionado (10 mL), fornecendo um precipitado amarelo que foi filtrado por cânula. O sólido obtido foi lavado com pentano (3 x 10 mL), filtrado por cânula e seco sob vácuo ( $10^{-5}$  bar). Rendimento 35.2 mg (73 %). **Pf:**163 °C. **Análise Elementar CHNP para**

**C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>PRu: exp (calc):** C, 42,07 (42,27); H, 6,15 (6,13); N, 5,47 (5,48); P, 6,06 (6,06). **RMN-<sup>1</sup>H 250.1 MHz (CDCl<sub>3</sub>):** δ 7.19 ppm (s, 1H, Imz), 7.07 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 2H, Imz), 4.40 ppm (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 5.36 Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>-P), 1.84 ppm (s, 9H, N-*t*But), 1.35 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.1 Hz). **RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} 101.2 MHz (CDCl<sub>3</sub>):** δ 65.8 ppm (s). **(FAB<sup>+</sup>) m/z (%):** 447,2 (75) M<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>-CO; 412,2 (5) M<sup>+</sup>-2Cl<sup>-</sup>-CO; 383,2 (10) M<sup>+</sup>-2Cl<sup>-</sup>-2CO. **IV:** Foram observados dois pares de bandas referente ao  $\nu_{\text{RuCO}} = 2048.37, 1989.33 \text{ cm}^{-1}$  e  $2034.16, 1974.46 \text{ cm}^{-1}$ . **VC:** E<sub>ox</sub> (Ru<sup>II</sup> – Ru<sup>III</sup>) = 1176 mV; E<sub>red</sub> (Ru<sup>III</sup> – Ru<sup>II</sup>) = 605 mV. **Raios X:** cristais obtidos em Schlenk duplo pela condensação lenta de pentano em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contendo o complexo **(42)**.

#### 2.5.6.4. *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(CNCP-κ<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>,P))](43).

O complexo **(40)** (43,0 mg; 47,3 μmol) foi suspenso em etanol (10 mL) e o tubo Schlenk foi conectado em uma linha de gás cloro Cl<sub>2(g)</sub>. O sistema foi resfriado a temperatura de nitrogênio líquido sob vácuo e preenchido com Cl<sub>2(g)</sub>. O sistema foi evacuado e preenchido com Cl<sub>2(g)</sub> por três vezes e finalmente permitiu-se o aquecimento até a temperatura ambiente. Após descongelamento do sistema, esse foi agitado magneticamente por 30 minutos, provocando a mudança de coloração da solução de verde para vermelho. Logo após a atmosfera do sistema foi trocada de Cl<sub>2(g)</sub> para argônio e o solvente foi evaporado até aproximadamente 1 mL e pentano foi adicionado formando um precipitado vermelho. O sólido vermelho foi filtrado por cânula e lavado com pentano (3 x 10 ml) e seco sob vácuo (10<sup>-5</sup> bar). Rendimento: 40.0 mg (83 %). Rendimento: 40.0 mg (83 %). **Pf:** 144 °C. **Análise Elementar CHN para C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>PRu: exp (calc):** C, 39.52 (39.15); H, 6.62 (6.57); N, 5.11 (5.71). **UV/vis:** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.05 mg/mL), λ/nm (ε / L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) 317 (8017), 427 (9330). **VC:** E<sub>ox</sub> (Ru<sup>II</sup> – Ru<sup>III</sup>) = 176, 542, 794 mV; E<sub>red</sub> (Ru<sup>III</sup> – Ru<sup>II</sup>) = 72, 324, 698 mV. **Raios X:** cristais obtidos em Schlenk duplo pela condensação lenta de pentano em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contendo o complexo **(43)**.

---

**2.6. Síntese do cloreto de 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio (bdmim)Cl.**

O [bdmim]Cl foi sintetizado segundo procedimento descrito por DIXNEUF et al.<sup>14</sup>. 1,2-Dimetilimidazol (28,3 g, 295 mmol) e 1-clorobutano (27.6 g, 298 mmol) foram agitados magneticamente a 75 °C por 48 h sob atmosfera de argônio. Logo após o frasco foi resfriado a temperatura ambiente e o excesso de 1-clorobutano foi removido sob vácuo. O produto amarelo claro solidificou-se no frasco e foi utilizado sem purificação adicional. Rendimento: 50.0 g (265 mmol, 90 %).

**2.7. Síntese do hexafluorofosfato de 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio, (bdmim)[PF<sub>6</sub>].**

O [bdmim][PF<sub>6</sub>] foi sintetizado segundo procedimento descrito por DIXNEUF et al.<sup>14</sup>. O cloreto de 1-Butil-2,3-dimetilimidazólio (50,0 g, 265 mmol) e KPF<sub>6</sub> (51.4g, 268 mmol) foram agitados em acetona (75 mL) a temperatura ambiente por 4 dias. Logo após, a mistura foi filtrada em alumina e a acetona foi evaporada sob vácuo ate secar e o produto foi dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). A solução resultante foi extraída com água destilada (8 vezes) previamente desaerada sob argônio. A fase orgânica foi seca com MgSO<sub>4</sub> e o solvente removido sob vácuo e o líquido iônico foi seco por 5 h a 70 °C sob vácuo. Rendimento 51.5 g (173 mmol, 65 %) como um líquido amarelo claro que solidifica quando estocado. **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>)**. 7.39 (d, 1H, J = 1.83 Hz, CH<sub>3</sub>-N-CHCH-N), 7.36 (d, 1H, J = 1.83 Hz, CH<sub>3</sub>-N-CHCH-N), 4.14(t, 2H, J = 7.32 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-N), 2.62 [s, 3H, N-C(CH<sub>3</sub>)-N], 1.79 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.37 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.92 (t, 3H, J = 7.32 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

---

## 2.8. Hidrogenação do cicloocteno.

### 2.8.1. Complexo (7) como pré-catalisador

Em uma autoclave de 75 ml de capacidade foi adicionado o complexo (7) (0.2 “por diluição” - 20 mg, 0.2 – 23  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) e cicloocteno (600  $\mu\text{l}$ , 4.6 mmol). A autoclave foi fechada e conectada em uma linha de argônio / vácuo e está foi evacuada e preenchida com argônio (3 vezes) e então pressurizada com hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) (1 – 50 bar). O sistema foi fechado e mantido em agitação magnética a temperatura ambiente por 20 ou 24 horas. Após esse período o sistema foi despressurizado e a mistura reacional filtrada em uma coluna contendo sílica para separar do produto hidrogenado. Evaporou-se o solvente da fase recolhida e esta foi analisada por RMN de  $^1\text{H}$  para identificação e quantificação do produto. Utilizou-se  $\text{CDCl}_3$  como solvente e os deslocamentos químicos são reportados em relação ao TMS.

### 2.8.2. Complexo (36) como pré-catalisador.

Em um tubo Schlenk dissolveu-se o complexo (36) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) e este foi conectado em uma linha de argônio / vácuo. O sistema foi evacuado a temperatura de nitrogênio líquido e preenchido com argônio (3 vezes) e por último foi preenchido com  $\text{H}_2$  (1 atm). Quando metanol (20 %) e ou  $\text{NEt}_3$  (10 eq) foram utilizados, estes foram aplicados antes de pressurizar o tubo Schlenk com hidrogênio. Após o período de 2 horas a atmosfera de hidrogênio foi evacuada e trocada por argônio e então cicloocteno (600  $\mu\text{l}$ , 461  $\mu\text{mol}$ ) foi adicionado. A mistura foi transferida para uma autoclave de 75 ml de capacidade e o sistema conectado em uma linha de argônio / vácuo, evacuado e preenchido com atmosfera inerte e finalmente pressurizado com  $\text{H}_2$  (10 bar). O sistema foi agitado magneticamente por 20 - 64 horas a temperatura ambiente e logo após o mesmo foi despressurizado, filtrado em sílica e os voláteis evaporados. O produto foi analisado e quantificado por RMN de  $^1\text{H}$  utilizando  $\text{CDCl}_3$  como solvente, os deslocamentos químicos são reportados em relação ao TMS. **RMN- $^1\text{H}$  Cicloocteno** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 5,61 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 10,5$  Hz, acoplamento vicinal *trans*,

$^3J_{\text{HH}} = 1,95$  Hz, 2H,  $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}=\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ ), 2,14 (ombro, 4H,  $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}=\text{)$ , 1,49 (s, 8H,  $(\text{CH}_2)_4$ ).

## 2.9. Hidrogenação da acetofenona.

Um procedimento padrão é descrito como se segue: Em um tubo Schlenk adicionou-se o complexo de rutênio (10  $\mu\text{mol}$ ) na presença de isopropanol (*i*PrOH, 3 mL); KOH/*i*PrOH (1 mL 0.2 M) e acetofenona (10 mmol). O sistema foi fechado e evacuado em temperatura de nitrogênio líquido e preenchido com  $\text{H}_2$  (1atm) e então a mistura foi agitada magneticamente e aquecida a 80 °C por 3 h. A conversão foi determinada por RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  como solvente. **RMN- $^1\text{H}$  Acetofenona** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.88 (d, 2 H, aromático,  $J_{\text{HH}} = 7,68$  Hz); 7,49 (t, 1 H, aromático,  $J_{\text{HH}} = 6,87$  Hz); 7,38 (t, 2 H, aromático,  $J_{\text{HH}} = 7,39$ ); 2,52 (s,  $\text{CH}_3$ ). **RMN- $^1\text{H}$  Feniletanol** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7,43 – 7,30 (m, 5H, aromático); 4,90 (q, 1H,  $\underline{\text{CH}}(\text{OH})\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{HH}} = 6,30$  Hz); 1,42 (d, 3H,  $\text{CH}(\text{OH})\underline{\text{CH}_2}$ ,  $J_{\text{HH}} = 6,38$  Hz). **RMN- $^1\text{H}$  Isopropanol** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 3,93 (septeto, 1H,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ ),  $J_{\text{HH}} = 5,98$  (Hz); 1.12 (d, 6H,  $\underline{\text{CH}_3}\text{CH}(\text{OH})\underline{\text{CH}_3}$ ),  $J_{\text{HH}} = 6,11$  (Hz).

## 2.10. Hidrogenação do 5-vinil-2-norborneno.

### 2.10.1. Hidrogenação da ligação C=C:

O complexo (7) (3.30 mg, 7.38  $\mu\text{mol}$ ) foi dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3.7 mL) e 5-vinil-2-norborneno (0.10 mL, 738  $\mu\text{mol}$ ) foi adicionado. O tubo Schlenk foi resfriado a temperatura de nitrogênio líquido, evacuado e preenchido com argônio (3 vezes) e finalmente pressurizado com  $\text{H}_2$  (1 atm) e aquecido até a temperatura ambiente. O sistema foi agitado magneticamente por 24 horas e logo depois foi filtrado em sílica e os voláteis evaporados sob vácuo. O produto foi analisado e quantificado por RMN de  $^1\text{H}$  em solução de  $\text{CDCl}_3$ ; o deslocamento químico é reportado referente ao sinal do TMS.



**RMN-<sup>1</sup>H 1-biciclo[2.2.1]hepta-5-en-2-etanona (2-acetil-5-norborneno)** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (mistura exo/ endo = 85 / 15 ):  $\delta$  (ppm) *isômero endo* 6,09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,8 Hz, 2H, -CH=CH-), 3,17 (ombro, 1H, =CH-CH(CH<sub>2</sub>)CH-), 2,94 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,94 Hz, 1H, =CH-CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>), 2,31 (“dd”, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4,9 Hz, CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH), 2,15 (s, CH<sub>3</sub>), 1,74 – 1,61 (multiplete, 1H, =CH-CH(CH<sub>2</sub>)CH), 1,48 – 1,33 (multiplete, 2H, *anti* e *syn*). *isômero exo* 5,79 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,8 Hz, 2H, -CH=CH-), 2,83 (ombro, 1H, =CH-CH(CH<sub>2</sub>)CH-), 2,94 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2,94 Hz, 1H =CH-CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>), 1,82 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>, 2H, CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH), 2,06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,74 – 1,61 (multiplete, 1H, =CH-CH(CH<sub>2</sub>)CH), 1,31 – 1,21 (multiplete, 2H, *anti* e *syn*). **1-biciclo[2.2.1]hepta-2-etanona, (2 – acetil(norbornano))** (mistura exo / endo = 85 / 15),  $\delta$  (ppm) *isômero endo* 2,77 (multiplete, 1H, -CH<sub>2</sub>-CH(R)-), 2,55 (ombro, 1H, CH-CH(CH<sub>2</sub>)CH-), 2,05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,73 – 1,61 (multiplete, 2H, -CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH-), 1,50 – 1,22 (multiplete, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>). 1,15 (t, J<sub>HH</sub> = 11 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>). *Isômero exo* 2,77 (multiplete, 1H, -CH<sub>2</sub>-CH(R)-), 2,17 (ombro, 1H, CH-CH(CH<sub>2</sub>)CH-), 2,07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1,73 – 1,61 (multiplete, 2H, -CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>CH-), 1,50 – 1,22 (multiplete, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>), 1,04 (t, J<sub>HH</sub> = 9,2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>).

### 2.10.2. Hidrogenação da ligação C=O:

O complexo **(7)** (3.30 mg, 7.38  $\mu$ mol) foi dissolvido em isopropanol (3.0 mL) na presença de 1 mL KOH (0.2 M) em isopropanol (0.7 mL) e o 5-vinil-2-norborneno (0.10 mL, 738  $\mu$ mol) foi adicionado. Etilenodiamina foi utilizado (5 eq/Ru), e aplicada como ligante auxiliar antes de adicionar o substrato e a solução alcalina. Então o tubo Schlenk foi evacuado a temperatura de nitrogênio líquido e pressurizado com H<sub>2</sub> (1atm) e mantido em agitação magnética por 3 h a 80 °C. Ao final desse período, a mistura foi filtrada e os voláteis evaporados sob vácuo e então o produto foi analisado e quantificado por RMN de <sup>1</sup>H em solução de CDCl<sub>3</sub>. **RMN-<sup>1</sup>H 1-biciclo[2.2.1]hepta-5-en-2-etanol** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm), *isômero endo* 6,06 ppm (ombro, -CH=CH-, 2H), 1,66 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>, 3H, CH<sub>3</sub>). *Isômero exo*

5,76 (ombro,  $-\underline{\text{C}}\text{H}=\underline{\text{C}}\text{H}-$ , 2H), 1,51 (d,  $^3J_{\text{HH}}$ , 3H,  $\text{CH}_3$ ). Os outros sinais referentes ao produto são todos sobrepostos, mas o valor da integral confere com o número de hidrogênios esperado  $\delta(\text{ppm})$  3,43 – 2,48 (multipletos, 4H), 1,47 – 0,66 (multipletos, 6H). Nenhum sinal de  $\text{CH}_3$  vizinho a um grupo cetona foi observado.

### 2.10.3. Hidrogenação da ligação C=C e C=O em uma etapa.

O complexo (7) (3.30 mg, 7.38  $\mu\text{mol}$ ) foi dissolvido em isopropanol (3.0 mL) na presença de 1 mL KOH (0.2 M) em isopropanol (0.7 mL) e o 5-vinil-2-norborneno (0.10 mL, 738  $\mu\text{mol}$ ) foi adicionado. Então o tubo Schlenk foi evacuado a temperatura de nitrogênio líquido e pressurizado com  $\text{H}_2$  (1atm) e mantido em agitação magnética por 3 h a 80 °C. Ao final desse período, a mistura foi filtrada e os voláteis evaporados sob vácuo e então o produto foi analisado e quantificado por RMN de  $^1\text{H}$  em solução de  $\text{CDCl}_3$ . **RMN- $^1\text{H}$  1-biciclo[2.2.1]hepta-2-etanol** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) *isômero endo* 3,46 (quint,  $^3J_{\text{HH}} = 6,1$  Hz, 1H,  $-\text{CHCH}(\underline{\text{O}}\text{H})\text{CH}_3$ ), 3,33 (quint,  $^3J_{\text{HH}} = 7,44$  Hz, 1H,  $-\text{CHCH}(\text{CH-R})\text{CH}_2$ ), 2,11 (ombro, 1H,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2$ ), 2,24 (ombro, 1H,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}-$ ), 1,11 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ). *Isômero exo* 3,23 (quint,  $^3J_{\text{HH}} = 6,1$  Hz, 1H,  $-\text{CHCH}(\underline{\text{O}}\text{H})\text{CH}_3$ ), 3,22 (quint,  $^3J_{\text{HH}} = 6,1$  Hz, 1H,  $-\text{CHCH}(\text{CH-R})\text{CH}_2$ ), 2,16 (ombro, 1H,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}_2$ ), 1,93 (ombro, 1H,  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{CH}-$ ), 0,94 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6,1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ) Os outros hidrogênios estão sobrepostos.

### 2.11. Determinação de ee% de álcoois por RMN de $^{31}\text{P}$ .

A aplicação da metodologia descrita por FERINGA<sup>102</sup> ao fenil etanol fornece os valores de K- que foram aplicados na equação de HOREAU<sup>103</sup> para obter a relação meso / treo dos fosfonatos derivativos do fenil etanol e os respectivos valores de excesso enantiomérico (ee %). O procedimento foi aplicado ao fenil etanol obtido das reações catalíticas de hidrogenação da acetofenona quando ligantes quirais (bifosfinas ou diaminas) estiveram

presentes nos complexos utilizados como catalisadores da reação. A reação do fenil etanol (0.10 mL, 820  $\mu\text{mol}$ ) com  $\text{PCl}_3$  (23.8  $\mu\text{L}$ , 273  $\mu\text{mol}$ ) foi feita em solução de  $\text{CDCl}_3$  (0.6 ml) na presença de piridina (0.663 mL, 8.2 mol) para prevenir a formação de co-produtos, decomposição e ou racemização. Os diastereoisômeros foram detectados por RMN de  $^{31}\text{P}$  e  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ . **RMN- $^{31}\text{P}$  fosfonatos** (H acoplado,  $\text{CDCl}_3$ , 101,25 MHz):  $\delta$  (ppm): *treo* 6,68 (t,  $^3J_{\text{PH}} = 8,58$  Hz), 0,00 (t,  $^3J_{\text{PH}} = 8,58$  Hz). *meso 1 + meso 2* 7,34 (t,  $^3J_{\text{PH}} = 8,90$  Hz), 6,61 (t,  $^3J_{\text{PH}} = 8,90$  Hz), 0,49 (t,  $^3J_{\text{PH}} = 8,90$  Hz), -0,30 (t,  $^3J_{\text{PH}} = 8,90$  Hz).

### 2.12. Tandem catálise ROMP – Hidrogenação do cicloocteno.

Uma solução do complexo **(36)** (2,0 mg, 1.56  $\mu\text{mol}$ ) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8mL) foi agitada magneticamente por 2 h na presença de cicloocteno (60 – 600  $\mu\text{L}$ , 4.61 – 46.10 mmol, M / C = 303.3 - 3033). Logo após a solução foi diluída com MeOH ou  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  para 10 mL, e  $\text{NEt}_3$  foi adicionada (12 eq/ Ru quando aplicado). A mistura foi transferida para uma autoclave (25 mL) e purgada com  $\text{H}_2$  (1 – 30 bar) e a mistura agitada magneticamente por 20 – 24 horas a temperatura ambiente. Após esse período, o polímero resultante foi precipitado com metanol (20 mL) filtrado em papel de filtro e seco sob vácuo. O produto foi analisado e quantificado por RMN de  $^1\text{H}$  em solução de  $\text{CDCl}_3$ . **RMN- $^1\text{H}$  poli(cicloocteno)** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 5,38 (ombro, 2H), 2,01 (ombro, 4H), 1,32 (ombro, 8H). **poli(cicloocteno)-hidrogenado**: 1,27 (singleto largo).

### 2.13. Polimerização do 2-norborneno em **(bdmim)[PF<sub>6</sub>]**.

O complexo **(36)** (8.0 mg, 6.1  $\mu\text{mol}$ , 0.3 mol %) foi completamente dissolvido em poucos minutos em **(bdmim)[PF<sub>6</sub>]** (2.0 mL) a 40 °C fornecendo uma solução verde escura e então tolueno (20 mL) foi adicionado produzindo um sistema bifásico homogêneo. Logo após uma solução de norborneno (4 mmol; 376 mg) em tolueno (2mL) foi adicionada e a

mistura resultante foi agitada vigorosamente por 15 min (a 40 °C) promovendo a homogeneidade de ambas as fases (inorgânica e orgânica). A subsequente separação das fases é obtida quando o agitação magnético é cessado. O polímero dissolvido em tolueno (fase superior) foi retirado com o auxílio de uma seringa e a fase inorgânica lavada com tolueno (2 x 5 mL) para remoção completa do polímero. O líquido iônico [bdmim](PF<sub>6</sub>) contendo o complexo **(36)** foi reutilizado para um novo ciclo de polimerização. **RMN-<sup>1</sup>H bicilo[2.2.1] hepta-2-eno (2-norborneno)** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 5,92 (singleto largo, 2H), 2,77 (singleto largo, 2H), 1,53 (d, J<sub>HH</sub> = 7,25 Hz, 2H), 1,24 (dt, J<sub>HH</sub> = 7,95, 1H), 1,00 (d, J<sub>HH</sub> = 8,2 Hz, 2H), 0,88 (dt, J<sub>HH</sub> = 2,21 Hz, 1H). **poli(norborneno)**: 5,32 (d, J<sub>HH</sub> = 2,37 Hz, 1H, isômero Z), 5,18 (d, J<sub>HH</sub> = 6,33 Hz, 1H, isômero E), 2,41 (ombro, 2H), 1,82 (ombro, 2H), 1,33 (ombro, 2H), 1,04 (multiplete, 1 H).

#### 2.14. Polimerização do 2-acetil-5-norborneno utilizando carbeno complexos.

As reações foram realizadas em tubos de RMN, sob atmosfera de argônio. Os complexos **(37)**, **(38)** e **(39)** (1.52 μmol – 9.12 μmol) foram dissolvidos em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.6 mL) e 2-acetil-5-norborneno (21 μL, 0.152 mmol) foi adicionado. Os tubos foram lacrados com uma tampa de teflon e parafilm e as amostras analisadas por RMN de <sup>1</sup>H. As conversões foram determinadas pela integração direta dos grupos vinilas do substrato e do polímero. **RMN-<sup>1</sup>H poli(acetilnorborneno)** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 5,92 (ombro, 1H, isômero Z), 5,63 (dd, J<sub>HH</sub> = 5,52, 1H, isômero E), 1,88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). Os outros sinais são sobrepostos.

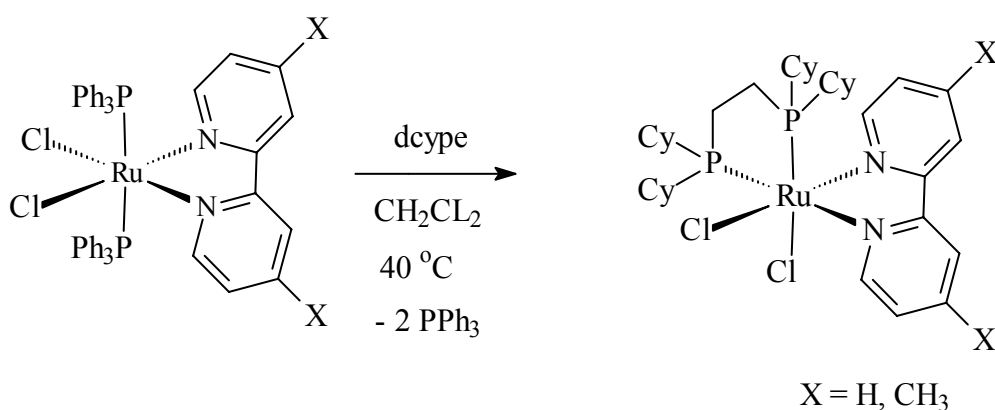
***CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO***

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Síntese dos complexos contendo grupos -N.

#### 3.1.1. *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)](15), *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(4,4'-Me-bipy)] (16).

Os complexos (15)<sup>59</sup> e (16)<sup>59</sup> foram obtidos a partir dos complexos (13)<sup>98</sup> e (14)<sup>98</sup> pela substituição da trifenilfosfina por 1,2-bis(dicicloexilfosfina)etano como descrito no ESQUEMA 18.



ESQUEMA 18: Síntese dos complexos (15) e (16).

O espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} para o complexo (15) em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco apresenta dois dubletos definidos em um sistema AX em δ 64,8 e 57,2 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 20,5 Hz), mostrando a inequivalência dos átomos de fósforo. Para o complexo (16) são também observados dois dubletos em δ 64,6 e 57,2 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 20 Hz). Outra confirmação para o isômero *cis*, (Cl-*cis*-Cl) é a observação de duas frequências de ressonância para os hidrogênios em posições -*o*-, -*m* ou -*p* do anel biperidínico no espectro de RMN de <sup>1</sup>H. Para o complexo (16) é possível observar ainda dois singletos em δ 3,48 e 2,47 ppm para os grupos metílicos nas posições 4,4' do anel biperidínico, evidenciando o isômero *cis*.

O complexo (15) dissocia facilmente um cloreto na presença de espécies doadoras, como H<sub>2</sub>O e CH<sub>3</sub>CN. Uma solução de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contendo traços de água causa o alargamento do sinal dos dois dubletos, indicando um processo dinâmico. Quando CH<sub>3</sub>CN é

---

adicionado, quatro novos dubletos são observados e são atribuídos a formação de dois isômeros do solvento complexo  $[\text{RuCl}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dcype})(\text{bipy})](\text{Cl})$ ,  $\delta$  67,08 e 60,86 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 17,01$  Hz) ( $\text{CH}_3\text{CN}$  *trans* ao nitrogênio) e  $\delta$  62,04 e 60,63 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 19,86$  Hz) ( $\text{CH}_3\text{CN}$  *trans* ao fósforo). Essa atribuição é baseada na similaridade dos átomos doadores *trans* ao fósforo, pois quando o  $\text{CH}_3\text{CN}$  está *trans* ao fósforo, ambos átomos de fósforo estão *trans* a ligantes doadores –N, um nitrogênio da bipyridina e outro do  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

Essa característica é também observada para o complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]^{97}$ , mas o cloreto dissocia muito mais facilmente no análogo contendo a *dcype*, que por ser uma bifosfina mais básica facilita a dissociação do cloreto *trans* ao fósforo.

Cristais foram obtidos pela difusão lenta de hexano em uma solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  contendo os complexos **(15)** e **(16)** e as estruturas determinadas por difração de raios X. Para ambos os casos, observaram-se duas estruturas quimicamente idênticas na mesma unidade assimétrica, entretanto com pequenas diferenças nos ângulos e distâncias de ligações (Tabela 1). Para as estruturas dos complexos **(15)** e **(16)** observa-se os cloretos em posição *cis* um em relação ao outro em um sistema octaédrico distorcido (Figura 1, Figura 2).

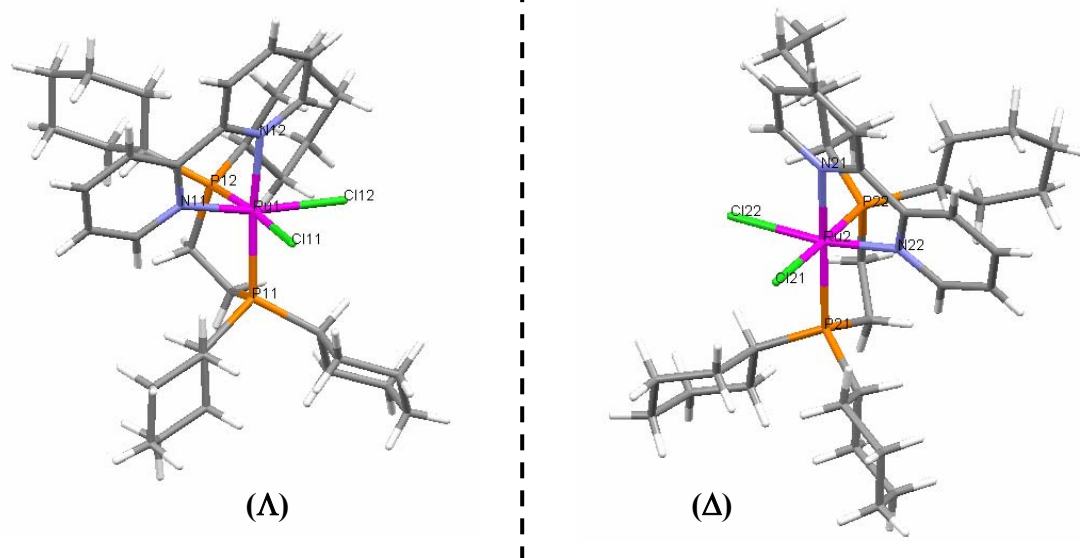


FIGURA 1: Estrutura de raios X e numeração atômica do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcape)(bipy)](15).

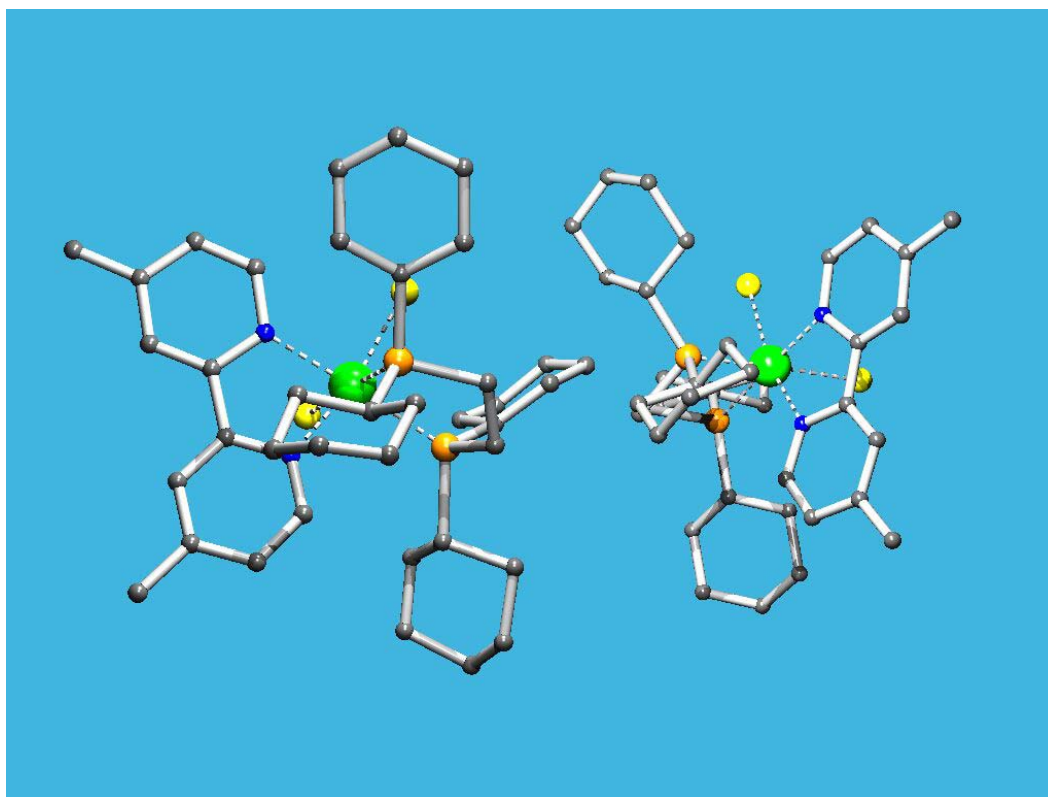


FIGURA 2: Estrutura de Raios X do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcape)(4,4'-Me-bipy)] (16).



TABELA 1: Principais ângulos e distâncias de ligações para o complexo (15).

Estrutura 1		Estrutura 2	
Ru(1)-N(11)	2.08(8)	Ru(2)-N(22)	2.05(8)
Ru(1)-N(12)	2.12(8)	Ru(2)-N(21)	2.14(8)
Ru(1)-P(12)	2.28(3)	Ru(2)-P(22)	2.29(3)
Ru(1)-P(11)	2.34(2)	Ru(2)-P(21)	2.33(3)
Ru(1)-Cl(12)	2.45(2)	Ru(2)-Cl(22)	2.44(3)
Ru(1)-Cl(11)	2.49(2)	Ru(2)-Cl(21)	2.33(3)
N(11)-Ru(1)-N(12)	77(3)	N(22)-Ru(2)-N(21)	79(3)
N(11)-Ru(1)-P(12)	91(2)	N(22)-Ru(2)-P(22)	96(2)
N(12)-Ru(1)-P(12)	100(2)	N(21)-Ru(2)-P(22)	101(2)
N(11)-Ru(1)-P(11)	104(2)	N(22)-Ru(2)-P(21)	99(2)
N(12)-Ru(1)-P(11)	173(2)	N(21)-Ru(2)-P(21)	173(2)
P(12)-Ru(1)-P(11)	85.9(9)	P(22)-Ru(2)-P(21)	85.0(9)
N(11)-Ru(1)-Cl(12)	168(2)	N(22)-Ru(2)-Cl(22)	169(2)
N(12)-Ru(1)-Cl(12)	91(2)	N(21)-Ru(2)-Cl(22)	90(2)
P(12)-Ru(1)-Cl(12)	93.7(9)	P(22)-Ru(2)-Cl(22)	87.8(9)
P(11)-Ru(1)-Cl(12)	87.1(9)	P(21)-Ru(2)-Cl(22)	92.4(9)
N(11)-Ru(1)-Cl(11)	85(2)	N(22)-Ru(2)-Cl(21)	87(2)
N(12)-Ru(1)-Cl(11)	82(2)	N(21)-Ru(2)-Cl(21)	80(2)
P(12)-Ru(1)-Cl(11)	175.1(10)	P(22)-Ru(2)-Cl(21)	177.2(10)
P(11)-Ru(1)-Cl(11)	92.1(9)	P(21)-Ru(2)-Cl(21)	93.7(8)
Cl(12)-Ru(1)-Cl(11)	90.7(9)	Cl(22)-Ru(2)-Cl(21)	89.7(8)

TABELA 2: Principais ângulos e distâncias de ligações para o complexo **(16)**.

Estrutura 1		Estrutura 2	
Ru(1)-N(11)	2.072(9)	Ru(2)-N(21)	2.051(12)
Ru(1)-N(12)	2.083(11)	Ru(2)-N(22)	2.121(11)
Ru(1)-P(1)	2.269(5)	Ru(2)-P(3)	2.278(4)
Ru(1)-P(2)	2.330(4)	Ru(2)-P(4)	2.364(6)
Ru(1)-Cl(11)	2.441(3)	Ru(2)-Cl(21)	2.435(4)
Ru(1)-Cl(12)	2.493(4)	Ru(2)-Cl(22)	2.498(4)
N(11)-Ru(1)-N(12)	77.7(4)	N(21)-Ru(2)-N(22)	78.2(4)
N(11)-Ru(1)-P(1)	90.9(3)	N(21)-Ru(2)-P(3)	94.9(3)
N(12)-Ru(1)-P(1)	98.1(3)	N(22)-Ru(2)-P(3)	98.3(3)
N(11)-Ru(1)-P(2)	103.7(3)	N(21)-Ru(2)-P(4)	101.0(4)
N(12)-Ru(1)-P(2)	176.3(3)	N(22)-Ru(2)-P(4)	101.0(4)
P(1)-Ru(1)-P(2)	85.40(17)	P(3)-Ru(2)-P(4)	86.28(15)
N(11)-Ru(1)-Cl(11)	167.3(3)	N(21)-Ru(2)-Cl(21)	168.3(4)
N(12)-Ru(1)-Cl(11)	89.8(3)	N(22)-Ru(2)-Cl(21)	90.3(3)
P(1)-Ru(1)-Cl(11)	93.18(17)	P(3)-Ru(2)-Cl(21)	88.67(14)
P(2)-Ru(1)-Cl(11)	88.64(13)	P(4)-Ru(2)-Cl(21)	90.4(2)
N(11)-Ru(1)-Cl(12)	85.7(3)	N(21)-Ru(2)-Cl(22)	84.4(3)
N(12)-Ru(1)-Cl(12)	81.6(3)	N(22)-Ru(2)-Cl(22)	83.6(3)
P(1)-Ru(1)-Cl(12)	176.62(17)	P(3)-Ru(2)-Cl(22)	177.86(17)
P(2)-Ru(1)-Cl(12)	95.06(14)	P(4)-Ru(2)-Cl(22)	91.88(17)
Cl(11)-Ru(1)-Cl(12)	90.19(12)	Cl(21)-Ru(2)-Cl(22)	92.42(16)

As estruturas dos complexos **(15)** e **(16)** foram determinadas por difração de raios X, entretanto os cristais selecionados não permitiram um completo refinamento das estruturas,  $R_w$  0,2403 para **(15)** e 0,2974 para **(16)**. Os ângulos e distâncias de ligações não proporcionam uma discussão acurada a respeito das estruturas, entretanto informações a respeito dos isômeros podem ser obtidas, principalmente por estarem em concordância com outras técnicas de caracterização. O complexo **(15)** e **(16)** são quirais no rutênio e foram cristalizados como um racemato, onde a unidade assimétrica mostra duas moléculas independentes, os dois enantiômeros ( $\Lambda$  e  $\Delta$ ). Na cela unitária foram encontradas quatro moléculas do complexo, sendo dois pares enantioméricos. O mesmo comportamento foi

observado para o complexo **(16)**, mas com apenas duas moléculas na cela unitária, sendo um par de enantiômeros. Para as duas estruturas, observam-se os cloretos em posição *cis* um em relação ao outro em um sistema octaédrico distorcido evidenciado pelos ângulos de ligações  $P(12)-Ru(1)-Cl(11) = 175,1(10)^\circ$  e  $P(11)-Ru(1)-Cl(11) = 92,1(9)^\circ$  para o complexo **(15)** e  $P(1)-Ru(1)-Cl(12) = 176,62(17)^\circ$ ,  $P(2)-Ru(1)-Cl(12) = 95,06(14)^\circ$  para o complexo **(16)**.

### 3.1.2. $[RuCl(CO)(dcype)(bipy)](PF_6)$ (**17**)

A labilidade do ligante cloro *trans* ao átomo de fósforo pode ser explorada pela reatividade com moléculas  $\sigma$  doadoras como  $CO_{(g)}$ . O complexo **(15)** na presença de CO (1atm) leva a formação de um complexo amarelo que na presença de  $KPF_6$  formando um precipitado para o complexo **(17)**. O estiramento para a ligação CO na região do infravermelho para os complexos com fórmula geral  $[RuCl(CO)(dcype)(N-N)](PF_6)$  é observado entre  $1984 - 1977\text{ cm}^{-1}$  como uma banda intensa<sup>59</sup>. O espectro de RMN- $^{31}P^1H$  para o complexo **(17)** apresenta dois dubletos  $\delta$  64,9 e 32,5 ppm ( $^2J_{PP} = 16,3\text{ Hz}$ ) mostrando a não equivalência dos átomos de fósforo, indicando a formação de uma estrutura assimétrica em que o ligante bipy não está no mesmo plano da dcype. O sinal em 32,5 ppm é atribuído ao fósforo *trans* ao CO devido ao efeito *trans* competitivo da carbonila, enquanto que o sinal *trans* ao átomo de nitrogênio da bipy não apresenta nenhuma perturbação no deslocamento químico quando comparado com a espécie com dois ligantes cloros **(16)**. Cristais amarelos para o complexo **(17)** foram obtidos pela difusão lenta de éter etílico em uma solução de  $CH_2Cl_2$  (Figura 3). Os átomos em torno do metal central se apresentam em um sistema octaédrico distorcido, como determinada pela estrutura de difração de raios X, estando de acordo com outras técnicas de caracterização. Observa-se na tabela 3 que a distância de ligação Ru-P(1) é sensivelmente maior que Ru-P(2),  $2,4443(8)\text{Å}$  e  $2,3628(7)\text{Å}$  respectivamente, devido a presença da carbonila *trans* a P(1) (Tabela 3).

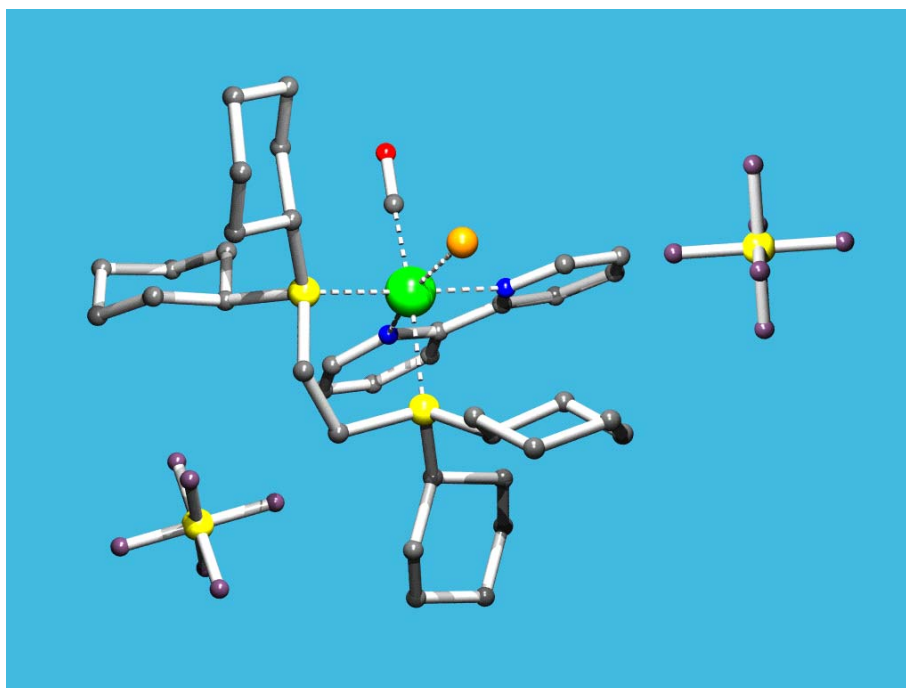


FIGURA 3: Estrutura de raios X do complexo  $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{dcype})(\text{bipy})](\text{PF}_6)$  (**17**).

TABELA 3: Principais ângulos e distâncias de ligações para o complexo (**17**).

Ru(2)-C	1.884(3)	N(11)-Ru(2)-Cl	91.12(6)
Ru(2)-N(21)	2.107(2)	P(2)-Ru(2)-Cl	86.01(3)
Ru(2)-N(11)	2.139(2)	C-Ru(2)-P(1)	175.97(9)
Ru(2)-P(2)	2.3628(7)	N(21)-Ru(2)-P(1)	87.51(7)
Ru(2)-Cl	2.4057(7)	N(11)-Ru(2)-P(1)	96.20(7)
Ru(2)-P(1)	2.4443(8)	P(2)-Ru(2)-P(1)	84.71(3)
C-Ru(2)-N(21)	91.07(11)	Cl-Ru(2)-P(1)	91.50(3)
C-Ru(2)-N(11)	87.15(11)	O-C-Ru(2)	176.3(3)
N(21)-Ru(2)-N(11)	77.23(9)	C-Ru(2)-P(2)	92.05(9)
C-Ru(2)-Cl	90.66(9)	N(21)-Ru(2)-P(2)	105.67(6)
N(21)-Ru(2)-Cl	168.12(7)	N(11)-Ru(2)-P(2)	177.01(6)



O espectro de RMN-<sup>1</sup>H apresenta os sinais característicos da bipyridina coordenada com apenas um sinal referente aos hidrogênios na posição *orto* ( $\delta$  9,94 ppm), confirmando o isômero em que as fosfinas estão em posição *trans* e os cloretos em *cis*. Os sinais da fosfina são observados como dois sinais largos em  $\delta$  1,51 ppm (12 H, CH<sub>2</sub>, PEt<sub>3</sub>) e  $\delta$  0,68 ppm (18H, CH<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>) sugerindo apenas uma estrutura simétrica.

Os estiramentos  $\nu_{\text{Ru-Cl}}$  podem ser observados como duas bandas em 252 e 232 cm<sup>-1</sup> pela espectroscopia na região do infravermelho, que são características para os estiramentos simétrico e assimétrico de cloro *cis* cloro coordenado ao rutênio.

A confirmação da estrutura sugerida para o complexo *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] foi obtida a partir do experimento de difração de raios X em que os ligantes cloros estão em posição *cis* e as fosfinas em posição *trans*, figura 4.

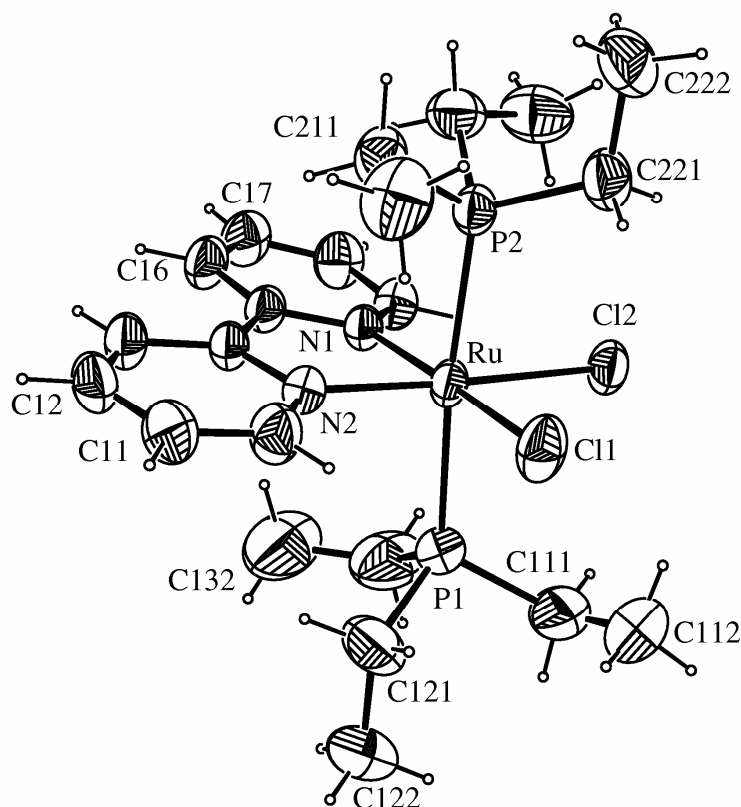


FIGURA 4:ORTEP view e numeração atômica do complexo *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)](**18**), 50% elipsoide.

A geometria em torno do metal central é a de um octaedro distorcido como evidenciado pelos ângulos de ligações P1-Ru-P2 e N1-Ru-Cl2 (174,64(2)<sup>o</sup> e 95,85(6)<sup>o</sup> respectivamente)(Tabela 4). A distância de ligação Ru-P para o complexo **(18)** é ligeiramente maior que para o similar com PPh<sub>3</sub><sup>98</sup> [2,3699(2)Å para Ru-PEt<sub>3</sub> e 2,3317 Å para Ru-PPh<sub>3</sub>], assim como as distâncias de ligações Ru-Cl [2,4525Å para Ru-PEt<sub>3</sub> e 2,4082Å para Ru-PPh<sub>3</sub>]. Esse caráter se deve a presença da fosfina doadora PEt<sub>3</sub> que aumenta a densidade eletrônica no rutênio. Conseqüentemente as distâncias de ligações Ru-N para o complexo **(18)** (2,040(2)Å e 2,042(2)Å) são ligeiramente menores que para o complexo similar contendo PPh<sub>3</sub> **(13)** *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (2,089(4)Å e 2,090(2)Å).

TABELA 4: Principais distâncias e ângulos de ligações para o complexo **(18)**.

Ru-N(1)	2.040(2)	P(2)-Ru-P(1)	174.64(2)
Ru-N(2)	2.042(2)	N(1)-Ru-Cl(2)	95.85(6)
Ru-P(2)	2.3699(7)	N(2)-Ru-Cl(2)	174.88(6)
Ru-P(1)	2.3699(7)	P(2)-Ru-Cl(2)	87.39(2)
Ru-Cl(2)	2.4419(6)	P(1)-Ru-Cl(2)	87.47(2)
Ru-Cl(1)	2.4630(7)	N(1)-Ru-Cl(1)	172.31(6)
N(1)-Ru-N(2)	79.07(8)	N(2)-Ru-Cl(1)	93.82(6)
N(1)-Ru-P(2)	88.40(6)	P(2)-Ru-Cl(1)	88.92(3)
N(2)-Ru-P(2)	91.80(6)	P(1)-Ru-Cl(1)	89.65(3)
N(1)-Ru-P(1)	93.66(6)	Cl(2)-Ru-Cl(1)	91.23(2)
N(2)-Ru-P(1)	93.45(6)		

TABELA 1: Parâmetros de rede para os complexos (15) – (18).

Empirical formula	C <sub>38</sub> H <sub>60</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru (15)	2[C <sub>38</sub> H <sub>56</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ru]. 1.5(CH <sub>3</sub> OH).1.95(H <sub>2</sub> O) (16)	C <sub>37</sub> H <sub>54</sub> ClN <sub>2</sub> OP <sub>2</sub> Ru(PF <sub>6</sub> )(17)	C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ru(18)
Formula weight	920.59	1632.72	886.25	564.45
Temperature	293(2) K	120(2) K	120(2) K	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	P-1	P-1	P-1	P1
Z	4	4	2	2
Unit cell dimensions	a = 12.2740(6) Å α = 87.848(3)°	a = 12.019(1) Å α = 91.694(5)°	a = 10.6084(3) Å, α = 93.125(2)°	a = 9.2517(3) Å, α = 489(2)°
	b = 18.2400(9) Å β = 81.962(3)°	b = 18.642(1) Å β = 95.079(4)°	b = 13.1357(4) Å, β = 105.887(2)°	b = 10.7705(3) Å, β = 73.682(2)°
	c = 19.6940(11) Å γ = 82.598(4)°	c = 19.361(2) Å λ = 107.680(5)°	c = 15.0116(5) Å, λ = 100.942(2)°	c = 15.3802(4) Å, λ = 64.955(1)°
Volume	4328.5(4) Å <sup>3</sup>	4109.6(6) Å <sup>3</sup>	1962.8(1) Å <sup>3</sup>	1308.25(7) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.413 Mg/m <sup>3</sup>	1.319 Mg/m <sup>3</sup>	1.500 Mg/m <sup>3</sup>	1.433 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.836 mm <sup>-1</sup>	0.622 mm <sup>-1</sup>	0.651 mm <sup>-1</sup>	0.937 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape				
Crystal size	0.2 x 0.2 x 0.1 mm <sup>3</sup>	0.12 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>	0.16 x 0.08 x 0.02 mm <sup>3</sup>	0.24 _ 0.17 _ 0.02 mm <sup>3</sup>
Crystal colour				
Theta range for data collection	1.52 to 20.82°	2.59 to 25.00°	2.81 to 25.00°	3.82 to 27.56°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, - 18 ≤ k ≤ 18, -19 ≤ l ≤ 19	-14 ≤ h ≤ 14, -22 ≤ k ≤ 22, - 23 ≤ l ≤ 23	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	13951	27207	24287	11356
Independent reflections	8784 [R(int) = 0.0588]	14324 [R(int) = 0.0354]	6904 [R(int) = 0.0592]	5972 [R(int) = 0.0202]
Observed reflections				
Absorption correction	None	Multiscan	multiscan	semiempirical from eq
Max. and min. transmission		0.9519 and 0.9290	0.9871 and 0.9030	0.9815 and 0.8063
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	8784 / 4 / 884	14324 / 0 / 845	6904/0/463	5972/0/268
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.113	1.072	1.040	1.048
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1574	R1 = 0.1370, wR2 = 0.2779	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0785	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0826
Largest diff. peak and hole	0.979 and -0.819 e.Å <sup>-3</sup>	2.232 and -2.146 e.Å <sup>-3</sup>	0.628 and -0.911 e.Å <sup>-3</sup>	0.476 and -0.630 e.Å <sup>-3</sup>



---

**3.1.4. Estudo eletroquímico dos complexos (15) – (18).**

O potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para o par redox (RuIII/II) dos complexos *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)](**15**) e *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(4,4'-Me-bipy)] (**16**) são menos anódicos que para o similar contendo bisfosfinas aromáticas<sup>59</sup>. Esse comportamento mostra claramente o efeito de fosfinas ricas em elétrons sobre o metal central. O potencial  $E_{1/2}$  para complexo (**15**) é comparável com os potenciais para os isômeros *trans* da série [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(N-N)], em cuja competição pelos elétrons  $\sigma$  dos ligantes pela rutênio resulta em um centro metálico mais rico em elétrons e a redução do potencial diminui quando comparado com os isômeros *cis*. Por exemplo: o potencial  $E_{1/2}$  para o complexo (**15**) é 410 mV que é 190 e 40 mV menor que o *cis* ( $E_{1/2} = 600$  mV) e *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] ( $E_{1/2} = 450$  mV). Para os complexos (**15**) e (**16**), o caráter eletroquímico segue a basicidade do ligante N- heterocíclico, conseqüentemente o complexo (**16**) ( $E_{1/2} = 310$  mV) apresenta um potencial menor que o complexo (**15**) contendo a bipyridina não substituída ( $E_{1/2} = 410$  mV). O voltamograma cíclico do complexo *cis*-[RuCl(CO)(dcype)(bipy)](PF<sub>6</sub>)(**17**) é cerca de 600 mV maior que o precursor contendo dois ligantes cloros ( $E_{1/2} = 1152$  mV) o que está de acordo para espécies catiônicas contendo carbonil ligante coordenado ao centro metálico<sup>97</sup>. O potencial  $E_{1/2}$  do complexo *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)](**18**) ( $E_{1/2} = 0,25$  V) é muito menor quando comparamos com o similar com PPh<sub>3</sub> (**13**) ( $E_{1/2} = 0,42$  V). Essa diferença de potencial se deve a capacidade doadora da PEt<sub>3</sub>, que por ser mais básica que a PPh<sub>3</sub>, diminui o potencial  $E_{1/2}$  em 0,17 V. Em outras palavras, pode-se dizer que mais fácil oxidar o complexo (**18**) que o complexo (**13**)<sup>98</sup>.

**3.1.5. *trans*-[RuClH(dtbpn)(bipy)] (19).**

O dihidreto complexo  $[\text{RuH}(\text{dtbpn})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**7**) foi preparado como reportado na literatura<sup>91</sup> e foi utilizado como precursor para a síntese do complexo (**19**). Na presença de 2,2'-bipiridina (bipy) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ou benzeno como solvente, o complexo (**7**) fornece um complexo violeta que foi obtido pela simples coordenação do grupo N-heterocíclico na esfera de coordenação do rutênio. O complexo (**19**) apresenta um singlete em  $\delta$  47,1 ppm no RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , mostrando a equivalência magnética dos átomos de fósforo, como descrito na Figura 1 com o ligante cloro em posição *trans* ao hidreto. Os outros isômeros possíveis para o complexo (**19**) são descritos no Esquema 1, entretanto não foram observados.

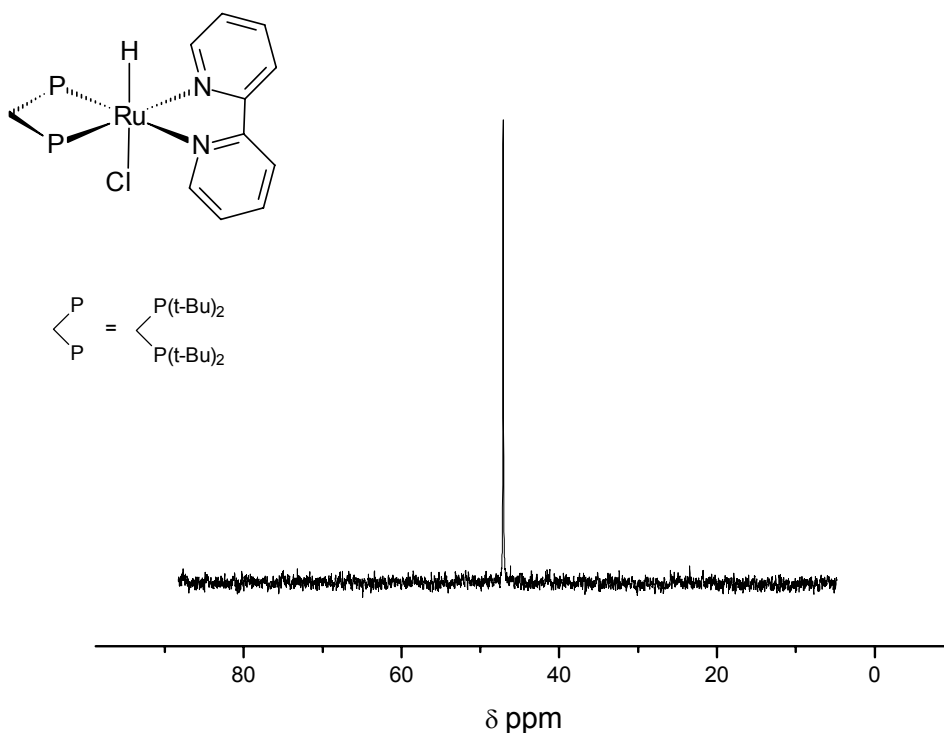
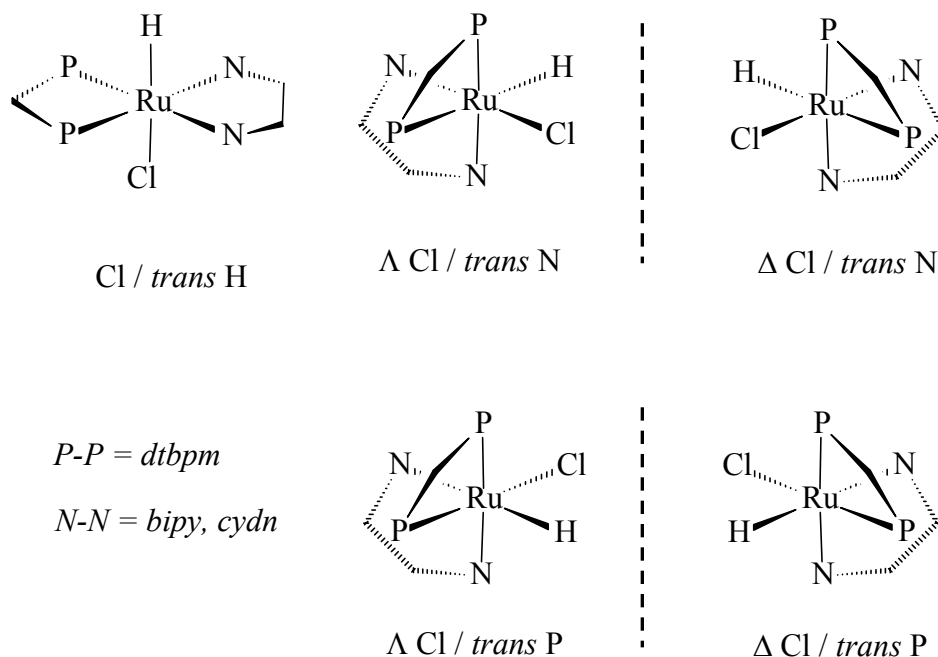


FIGURA 1: RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo (**19**) em  $\text{CDCl}_3$ .



ESQUEMA 1: Isômeros possíveis para o complexos **(19)** e **(20)**.

O RMN- $^1\text{H}$  apresenta apenas um sinal para os hidrogênio nas posições *orto*, *meta* e *para* do anel da bipy, confirmando que o ligante N- heterocíclico está coordenado em posição *trans* a dtbpm { $\delta$  (ppm) 8.98 (sl, 1 H, bipy), 7.83 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.97$  Hz, 1H bipy), 7.61 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.97$  Hz, 1H bipy)}. O acoplamento heteronuclear entre o grupo *t*-But e o átomo de fósforo é observado como dois dupletos em  $\delta$  1.25 ppm (“d”,  $^2J_{\text{HP}} = 11.4$  Hz, 18H C(CH $_3$ ) $_3$ ) e  $\delta$  1.50 (“d”,  $^2J_{\text{HP}} = 11.4$  Hz, 18H C(CH $_3$ ) $_3$ ). O hidreto ligante pode ser observado com um pseudo tripleto pelo acoplamento heteronuclear com os átomos de fósforo da dtbpm (“t”,  $^2J_{\text{HP}} = 25.8$  Hz, 1 H, P $_2$ RuH) como apresentado na Figura 2

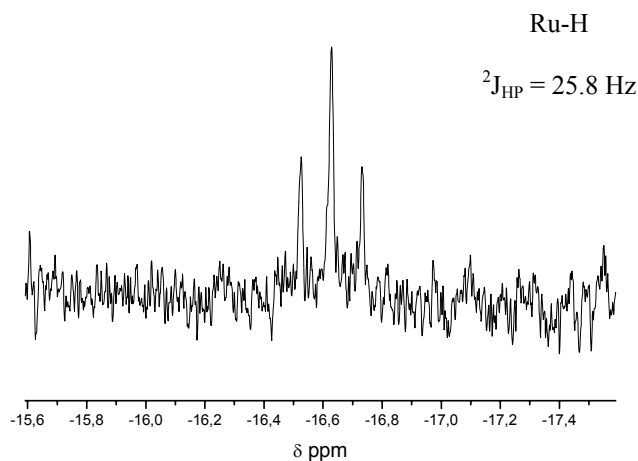


FIGURA 2: RMN- ${}^1\text{H}$  para o acoplamento heteronuclear H-Ru- $\text{P}_2$  para o complexo **(19)**.

O espectro de massas ( $\text{FAB}^+$ ) para o complexo **(19)** fornece como principal fragmento os sinais com  $m/z(\%)$ : 561.4(4)  $[\text{M-Cl}]^+$ , 307.2(75) [dtbpm] e 154.1(100)  $[\text{bipy}]^{2+}$ .

A estrutura de raios-X é apresentada na Figura 3. As distâncias e ângulos de ligações selecionados são apresentados na Tabela 2. A estrutura é aquela de um octaedro distorcido como observado para os ângulos  $\text{N2-Ru1-P1}$  e  $\text{P1-Ru1-Cl}$  ( $105.14(13)^\circ$  e  $102.51(4)^\circ$ , respectivamente) com o hidreto *trans* ao ligante cloro, cuja ligação é maior quando comparado com complexos similares contendo cloro *trans* a cloro ( $\text{Ru1-Cl1} = 2.5989(11) \text{ \AA}$ ).

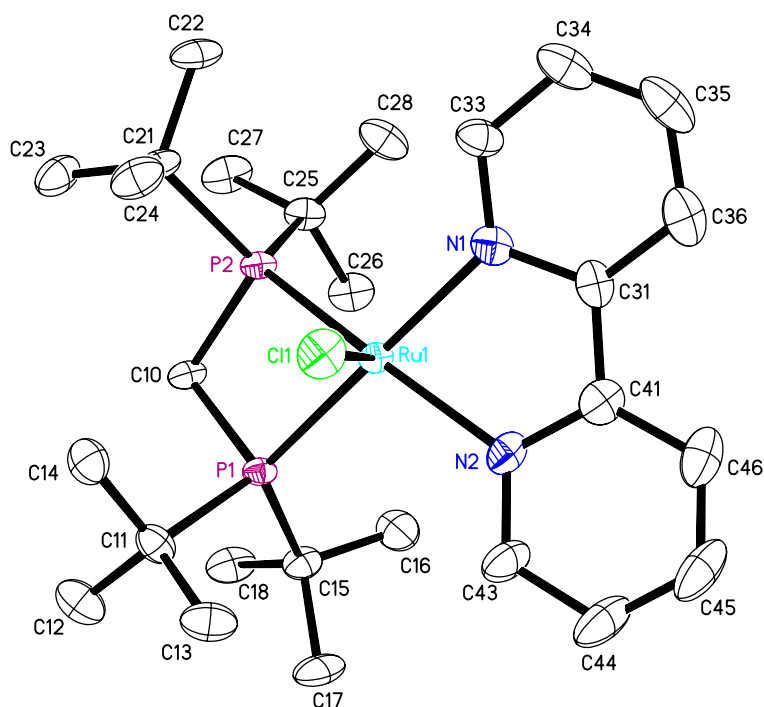


FIGURA 3: ORTEP view e numeração atômica do complexo *trans*-[RuClH(dtbpm)(bipy)] (**19**), 50 % elipsoide.

TABELA 2: Distância e ângulos de ligação selecionados para o complexo (**19**).

Ru1-P1	2.3124(12)	N1-Ru1-P2	103.92(13)
Ru1-P2	2.3249(12)	N2-Ru1-P2	166.63(13)
Ru1-N1	2.099(5)	P1-Ru1-P2	72.85(4)
Ru1-N2	2.132(5)	N1-Ru1-Cl1	85.27(13)
Ru1-Cl1	2.5989(11)	N2-Ru1-Cl1	84.21(13)
N1-Ru1-N2	76.29(17)	P1-Ru1-Cl1	102.51(4)
N1-Ru1-P1	172.17(13)	P2-Ru1-Cl1	109.16(4)
N2-Ru1-P1	105.14(13)		

### 3.1.6. *trans*-[RuClH(dtbpm)(cydn)](**20**).

Na presença do ligante (1R,2R)-(-)-1,2-diamina cicloexano (cydn) o complexo (**7**) fornece um hidreto complexo similar ao (**19**) mas com uma diamina quirál coordenada ao rutênio (II). O complexo (**20**) é obtido como um sólido cinza sensível ao oxigênio atmosférico e o espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  apresenta dois dubletos em um sistema AB em  $\delta$  60 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 42.2$  Hz) mostrando a não equivalência magnética dos átomos de fósforo, como apresentado na Figura 4.

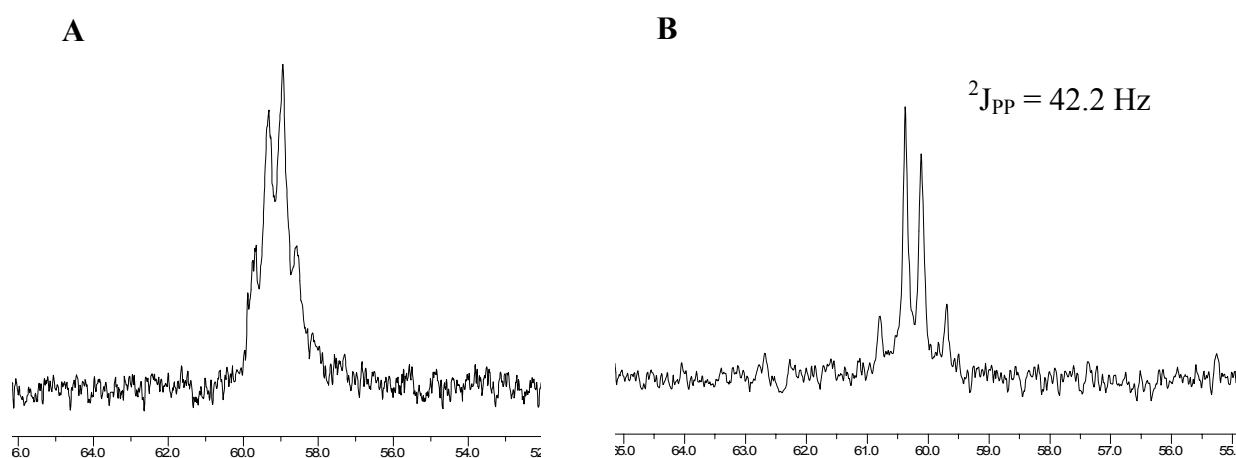


FIGURA 4: RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo (**20**) em A)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , B)  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

O hidreto ligante pode ser observado como um pseudotripleto através do acoplamento heteronuclear do hidreto com os átomos de fósforo da dtbpm no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  NMR usando  $\text{C}_6\text{D}_6$  como solvente,  $\{\delta - 17.5$  ppm (‘‘t’’,  $^2J_{\text{HP}} = 24.6$  Hz, 1 H, Ru-H)}.

O espectro de massas (FAB $^+$ ) fornece como principais fragmentos para o complexo (**20**) a relação de massa /carga  $m/z(\%)$ : 521.5(60)  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  e 307.2(15) [dtbpm], que estão de acordo com a estrutura proposta.

### 3.1.7. [RuH(CO)(dtbpm)(cydn)](PF<sub>6</sub>)(**21**).

Experimentos adicionais com o complexo (**20**) na presença de CO<sub>(g)</sub> sugerem que a difosfina está coordena *trans* ao amino grupo. Um sólido amarelo claro é obtido como um sal de PF<sub>6</sub><sup>-</sup> e caracterizado como um complexo hidreto carbonil com fórmula [RuH(CO)(dtbpm)(cydn)](PF<sub>6</sub>)(**21**). O estiramento ν<sub>CO</sub> ocorre na região de 1954 cm<sup>-1</sup>(F) no espectro de IV, em acordo com a forte interação π (retro doação Ru→CO) e o estiramento ν<sub>RuH</sub> pode ser observado com uma banda fina na região de 1600 cm<sup>-1</sup>(m). O sinal do fósforo foi deslocado apenas 10 ppm em relação ao complexo (**20**) no espectro de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} em δ 51.8 ppm em solução de CDCl<sub>3</sub> como apresentado na Figura 5 .

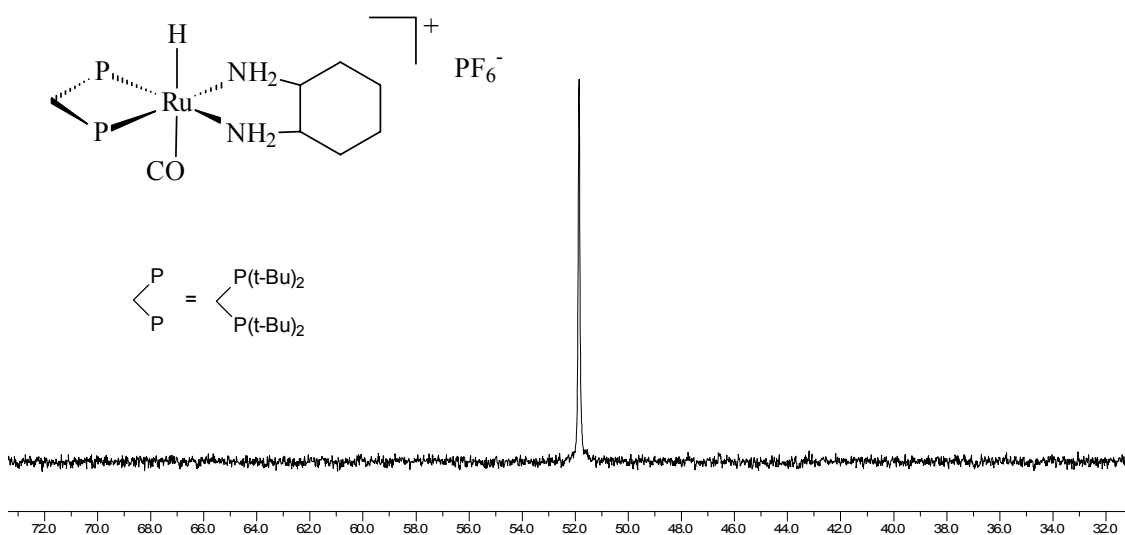


FIGURA 5: RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} para o complexo (**21**) em CDCl<sub>3</sub>.

Este resultado suporta a estrutura com o CO *trans* ao hidreto e os fósforos equivalentes um em relação ao outro, *trans* a diamina cydn. Entretanto, o sinal do hidreto é intensamente afetado pela presença da carbonila em posição *trans*, como observado no RMN-<sup>1</sup>H. O deslocamento químico foi desblindado de δ -17.5 ppm (<sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 24.6 Hz) em (**20**) para δ -2 ppm (<sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 22.8 Hz) em (**21**) em concordância com a forte interação π (retrodoação Ru→CO).

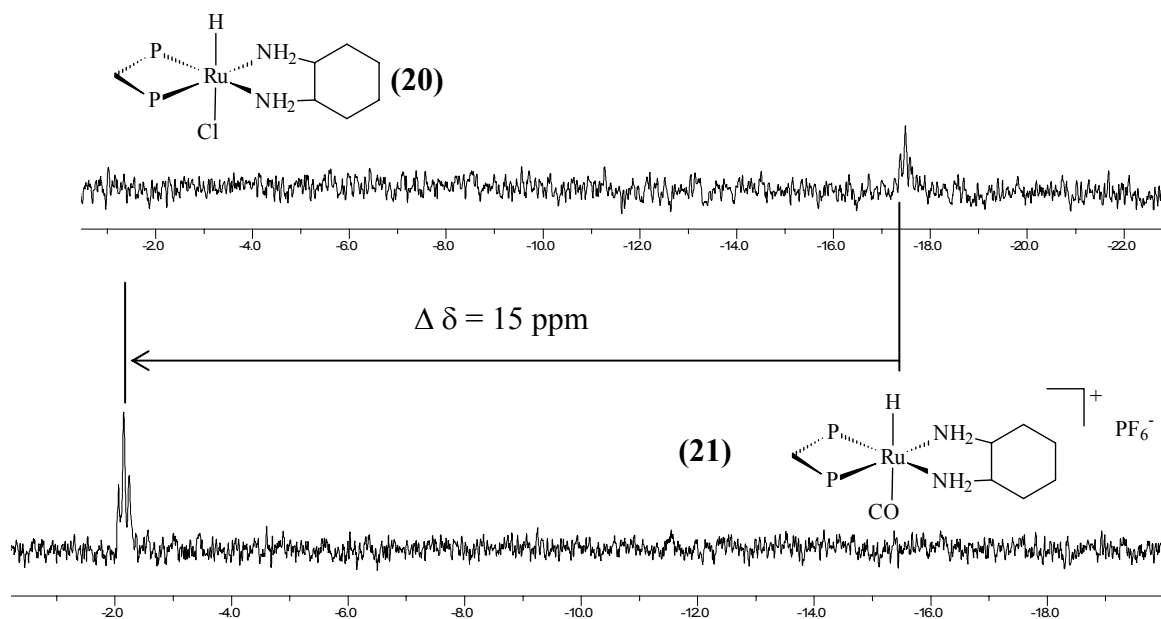


FIGURA 6: Deslocamento químico da ligação Ru-H por RMN- $^1\text{H}$  para (20) e (21) em  $\text{CDCl}_3$ .

O espectro de massas (ESI) para o complexo (21) apresenta como principais fragmentos os sinais em  $m/z(\%)$ : 549.5(100)  $[\text{M}-\text{PF}_6]$  e 521.5(30)  $[\text{M}-\text{PF}_6-\text{CO}]$ .

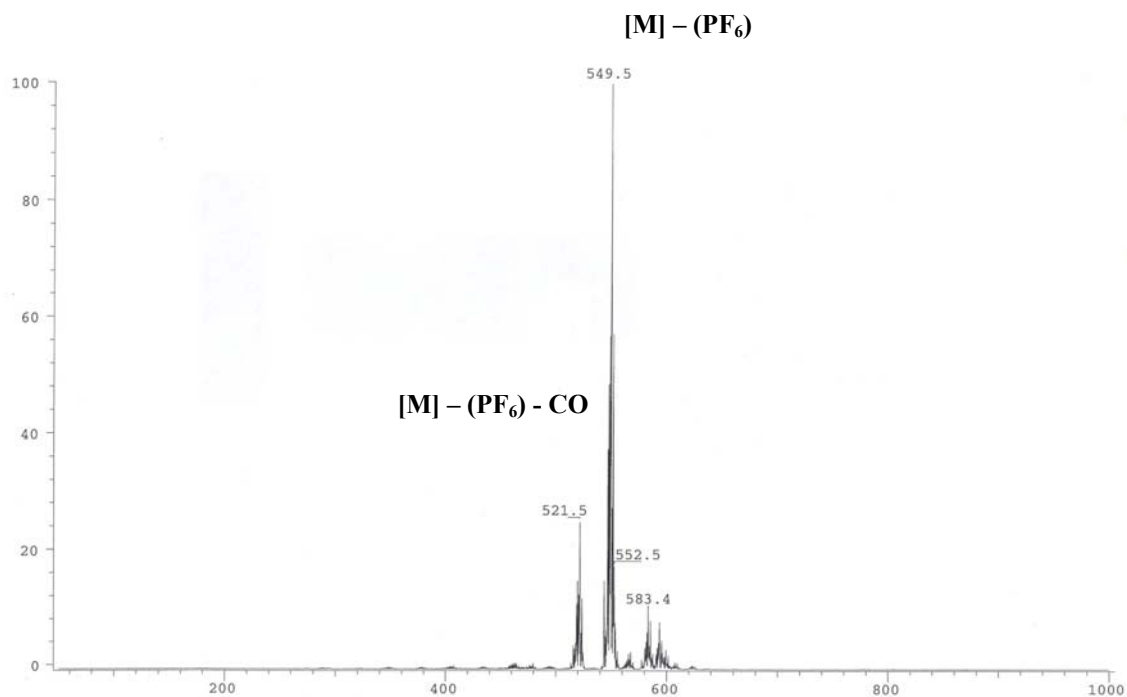


FIGURA 7: Espectro ESI do complexo (21) Tune 1 obtido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



### 3.1.8. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)](22).

O complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)](22) foi obtido como um sólido verde claro a partir do conhecido complexo de rutênio (II) (2)<sup>82</sup> pela dissociação da trifenilfosfina e a direta coordenação da diamina quiral cydn. O espectro de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} para o complexo (22) apresenta apenas um singlete em  $\delta$  45,7 ppm, mostrando a equivalência magnética dos átomos de fósforo, indicando a formação de uma estrutura simétrica em que o ligante cydn está no mesmo plano da dppb (Figura 8). O espectro de massas (FAB<sup>+</sup>) apresenta como principais fragmentos para o complexo (21) os sinais com m/z(%): 711.93(20)[M]<sup>+</sup>, 676.98(13)[M-Cl]<sup>+</sup>.

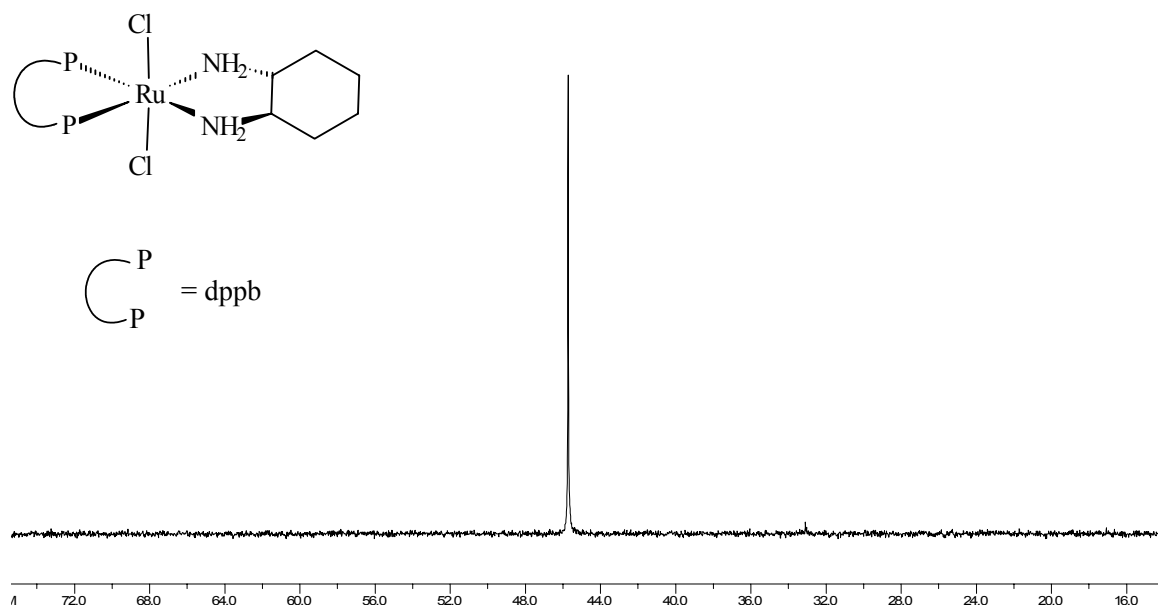


FIGURA 8: RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} para o complexo (22) em CDCl<sub>3</sub>.

A confirmação da estrutura sugerida para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)](22) foi obtida por difração de raios X Figura 9, em que os cloros estão em posição *trans* um em relação ao outro. As distâncias e ângulos de ligações selecionados estão sumarizados na Tabela 3. A geometria em torno do átomo de rutênio é levemente distorcida para um sistema octaédrico como evidenciado nos ângulos N2-Ru1-P2 e N1-Ru1-Cl2 (169.45(13)<sup>o</sup> e 83.06(14)<sup>o</sup> respectivamente).

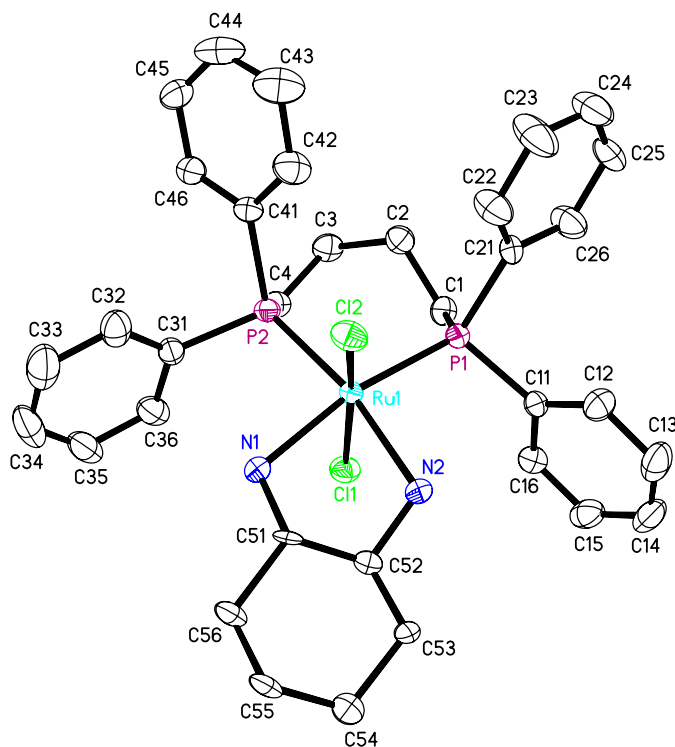


FIGURA 9: ORTEP view e numeração atômica para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)] (**22**), 50 % elipsoide.

TABELA 3: Distâncias e ângulos de ligações selecionados para o complexo (**22**).

Ru1-N1	2.183(5)	P2-Ru1-P1	95.79(6)
Ru1-N2	2.178(4)	N2-Ru1-Cl1	84.89(14)
Ru1-P1	2.2867(15)	N1-Ru1-Cl1	85.26(14)
Ru1-P2	2.2848(16)	P2-Ru1-Cl1	89.32(6)
Ru1-Cl1	2.4395(16)	P1-Ru1-Cl1	88.86(6)
Ru1-Cl2	2.4486(17)	N2-Ru1-Cl2	85.71(14)
N2-Ru1-N1	77.70(17)	N1-Ru1-Cl2	83.06(14)
N2-Ru1-P2	169.45(13)	P2-Ru1-Cl2	98.36(6)
N1-Ru1-P2	93.07(13)	P1-Ru1-Cl2	101.50(6)
N2-Ru1-P1	92.91(13)	Cl1-Ru1-Cl2	166.34(5)
N1-Ru1-P1	169.31(12)		

### 3.1.9. Estudo eletroquímico para os complexos (7), (19) – (22).

O potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para o par redox  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$  dos complexos com dtbpm é extremamente mais anódico que para o similar contendo dppb, mostrando claramente o efeito da bifosfina rica em elétrons sobre o metal central (Tabela 4). Comparando os complexos (19) e (20) observa-se que a bipy estabiliza a oxidação do metal melhor que a cydn ( $E_{1/2} = -6.7$  e  $-118$  mV respectivamente). Entretanto, ambos potenciais são extremamente baixos devido a presença da bifosfina dtbpm. Potenciais mais altos para a oxidação do par redox  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$  são obtidos para complexos catiônicos na presença de um carbonil ligante, coordenado ao centro metálico, como por exemplo para o complexo (21) em que o  $E_{\text{ox}}$  foi aumentado em 1000 mV quando comparado com o precursor contendo dois cloretos (20). Para o complexo (16) observa-se uma onda catódica irreversível típica de complexos carbonilos de rutênio ( $E_{\text{ox}} = 1078$  mV) devido a forte interação  $d\pi - \pi^*$  ( $\text{Ru} \rightarrow \text{CO}$ ).

TABELA 4: Dados de Voltametria Cíclica para os complexos (7), (19) – (22).

Complexo	$E_{\text{ox}}$ (mV)	$E_{\text{red}}$ (mV)	$I_a$ ( $\mu\text{A}$ )	$I_c$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{1/2}$ (mV)
(7) <sup>a</sup>	-47.6	-137.2	40.9	-19.8	-86.7
	390.8	-226.8	-6.6	-23.8	82.0
	585.6	---	143.6	---	---
(7) <sup>b</sup>	850	775	132.2	-8.23	812.5
	1150.3	1067.3	172.0	1.37	1108.8
(19) <sup>a</sup>	40.03	-53.3	20.75	-18.5	-6.7
(20) <sup>a</sup>	-74.9	-161.1	27.72	-21.7	-118
(21) <sup>a</sup>	1078	---	108.30	---	---
(22) <sup>a</sup>	331.8	125.9	117.30	-84.9	224.5

Condições Gerais: velocidade de varredura = 50 mV/s, eletrodos de trabalho e auxiliar de Pt, eletrodo de referência de Ag/AgCl, 0.10 M  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$  (PTBA) (Fluka Purum), a) em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , b) em meio de  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Ferroceno é oxidado em 430 mV. Complexos:  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$ (7), *trans*- $[\text{RuHCl}(\text{dtbpm})(\text{bipy})]$ (19),  $[\text{RuHCl}(\text{dtbpm})(\text{cydn})]$ (20),  $[\text{RuH}(\text{CO})(\text{dtbpm})(\text{bipy})](\text{PF}_6)$ (21), *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{cydn})]$ (22).

No comportamento eletroquímico do complexo (7), é possível observar duas ondas anódicas (processo I e II) e as respectivas respostas catódicas (I' e II') como apresentado na Figura 10. O complexo (7) é um dihidreto binuclear de rutênio (II) com dois cloros em ponte e os dois processos encontrados estão de acordo para dois centros de rutênio para dois pares redox Ru<sup>III/II</sup>. Para uma espécie mononuclear observa-se tipicamente um par redox Ru<sup>III/II</sup> quando este não sofre reações eletroquímicas secundárias, proporcionadas pelos ligantes na esfera de coordenação do metal. Para o complexo (22) por exemplo observam-se os processos III/III' com um  $E_{1/2} = 224$  mV (Figura 11). Estes resultados sugerem que o complexo (7) é um binuclear na presença de solventes não coordenantes como o CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Experimentos adicionais em meio de acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN), proporcionam um comportamento eletroquímico diferente que sugere a formação de um solvento complexo contendo CH<sub>3</sub>CN. Nessas condições observam-se três processos anódicos com duas respostas catódicas, sugerindo a formação de um complexo mono nuclear com  $E_{ox} = 585,6$  mV (processo IV), que se supõe ser o [RuCl(H)(dtbpm)(S)<sub>2</sub>] {S = acetonitrila}. As outras duas ondas anódicas reversíveis (processos V/V' e VI/VI') estão de acordo com o complexo binuclear (7) quando observado em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, entretanto com os potenciais deslocados anodicamente, supondo-se a formação de um solvento complexos binuclear do tipo [RuH(dtbpm)(CH<sub>3</sub>CN)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub>. O RMN-<sup>1</sup>H do complexo (7) em CD<sub>3</sub>CN apresenta um tripleto em δ -14,2 ppm (<sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 14,3 Hz) referente ao acoplamento heteronuclear hidrogênio fósforo, que em solução de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> é observado em δ - 26.3 ppm (t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 31.5 Hz, 2H, RuH). Efeito similar é observado para a presença de grupos aceptores como CO *trans* a hidreto (Figura 6). Em contrapartida o sinal do fósforo é protegido em apenas 8 ppm quando comparado com espectro do complexo (7) em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, δ = 50,2 ppm (s, P-CH<sub>2</sub>-P, CD<sub>3</sub>CN) e δ = 58,5 ppm (s, P-CH<sub>2</sub>-P, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

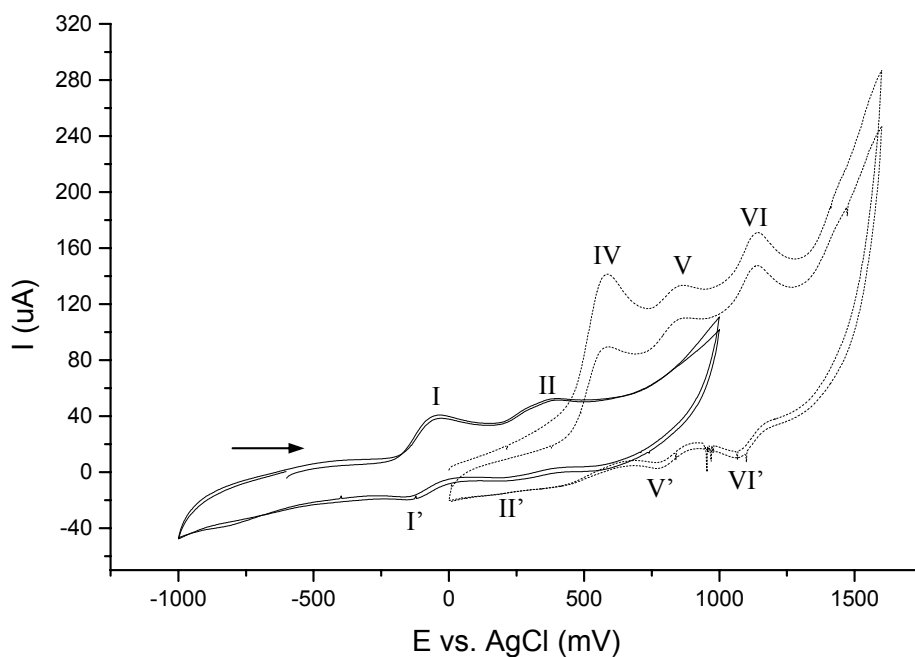


FIGURA 10: Voltamograma cíclico do complexo  $[(dtbpm-\kappa^2P)RuH]_2(\mu_2-Cl)_2$  (**7**) em  $CH_2Cl_2$  (linha sólida), em  $CH_3CN$  (linha pontilhada). Velocidade de varredura 50 mV/s.

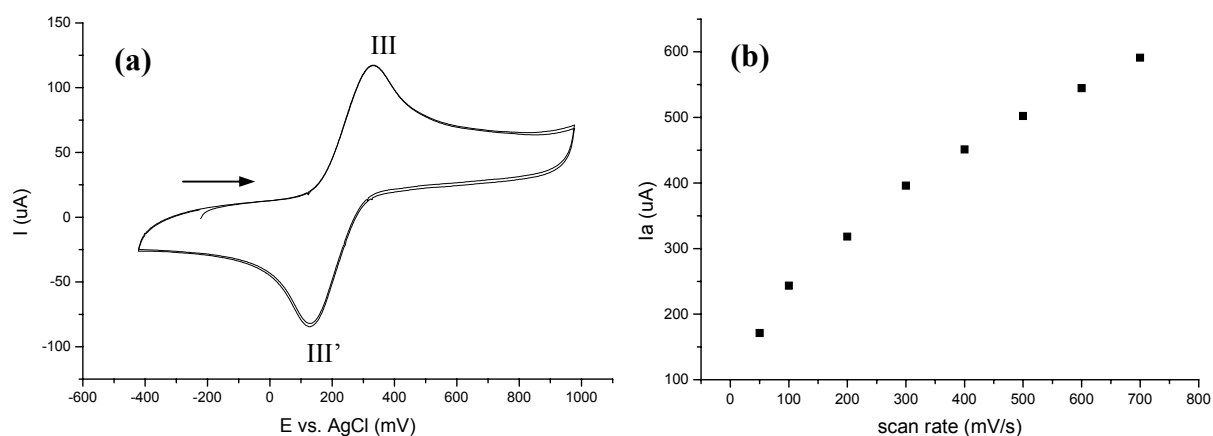


FIGURA 11: (a) Voltamograma cíclico do complexo (**22**) em  $CH_2Cl_2$ , velocidade de varredura 50 mV/s. (b) Máxima corrente anódica ( $I_a$ ) vs velocidade de varredura.

TABELA 5: Parâmetros de rede para os complexos (19) e (22).

	<b>Complexo (19)</b>	<b>Complexo (22)</b>
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>47</sub> ClN <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru	C <sub>35</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Ru
Formula weight	598.13	797.53
Temperature	200(2) K	233(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /n
Z	4	4
Unit cell dimensions	a = 19.7542(2) Å, α = 90 deg b = 8.6381(1) Å, β = 90.194(1) deg c = 16.5265(2) Å, γ = 90 deg	a = 10.944(4) Å, α = 90 deg b = 21.914(7) Å, β = 92.072(8) deg c = 15.104(5) Å, γ = 90 deg
Volume	2820.05(6) Å <sup>3</sup>	3620(2) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.41 g/cm <sup>3</sup>	1.46 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.78 mm <sup>-1</sup>	0.84 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	Polyhedron	irregular
Crystal size	0.36 x 0.20 x 0.20 mm <sup>3</sup>	0.20 x 0.10 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	Black	yellow
Theta range for data collection	1.2 to 27.5 deg	1.6 to 27.5 deg
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21	-14 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 28, -19 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	28725	16561
Independent reflections	6425 (R(int) = 0.0636)	8201 (R(int) = 0.0532)
Observed reflections	5730 (I > 2σ(I))	5620 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.86 and 0.77	0.92 and 0.85
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	6425 / 0 / 311	8201 / 101 / 452
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.06	1.08
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.143	R1 = 0.066, wR2 = 0.154
Largest diff. peak and hole	1.60 and -1.18 eÅ <sup>-3</sup>	1.55 and -1.07 eÅ <sup>-3</sup>

### 3.2. Síntese dos complexos contendo vinilidenos.

#### 3.2.1. $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CHR})](\text{PF}_6)$ . $\{\text{R} = \text{Ph}(\mathbf{23}); (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3(\mathbf{24}); (\text{CH}_2)_2\text{OH}(\mathbf{25}) \text{ e } \text{CH}_2\text{OH}(\mathbf{26})\}$ .

O primeiro complexo escolhido como precursor de síntese para reagir com acetilenos foi o composto bifosfínico *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$  (**4**), que pode ser facilmente obtido a partir do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  (**3**)<sup>93</sup> como descrito por BAUTISTA<sup>94</sup>. O complexo (**4**) é facilmente caracterizado por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  apresentando dois tripletos em um sistema AA'BB' em  $\delta$  51,1 e 38,1 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 19$  Hz). Este complexo apresenta  $E_{1/2} = 800$  mV e na presença de hexafluorofosfato de potássio ( $\text{KPF}_6$ ) em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gera o complexo catiônico *cis*- $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)$  (**4b**), com  $E_{1/2} = 900$  mV<sup>104</sup>. O caráter eletrofílico deste complexo provoca a ativação de acetilenos terminais, para formar um  $\sigma$ -alquil complexo que sofre um rearranjo concertado para gerar um vinilideno complexo de rutênio. O complexo (**4**) na presença de  $\text{KPF}_6$  em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e os acetilenos; fenilacetileno, 1-hexino, 3-butino-1-ol e o 2-propino leva a formação dos respectivos cloro *trans* vinilideno  $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CHPh})](\text{PF}_6)$  (**23**),  $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)](\text{PF}_6)$  (**24**),  $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH})](\text{PF}_6)$  (**25**) e  $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH})](\text{PF}_6)$  (**26**). Os complexos (**23**) e (**24**) foram previamente reportados por DIXNEUF *et al.*<sup>1</sup>. O espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  apresenta apenas um singlete para os complexos (**23**) – (**26**) sugerindo a coplanaridade dos átomos de fósforo com o vinilideno coordenado *trans* ao cloreto. O deslocamento químico do fósforo é praticamente independente do substituinte R no ligante vinilideno como sumarizado na Tabela 6.

Tabela 6: RMN-  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para os complexos **(23)** – **(26)**.

Complexo	$\delta$ ppm (multiplicidade)
<b>(23)</b> $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CHPh})](\text{PF}_6)$	40,5 (s)
<b>(24)</b> $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)](\text{PF}_6)$	42,8 (s)
<b>(25)</b> $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH})](\text{PF}_6)$	42,7 (s)
<b>(26)</b> $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH})](\text{PF}_6)$	42,1 (s)

(s) = singleto

Os espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  apresentam ainda um septeto referente ao contra íon  $\text{PF}_6^-$  para os complexos descritos na Tabela 6 em  $\delta = -144$  ppm ( $J_{\text{PF}} = 709$  Hz). A presença do contra íon ainda pode ser facilmente observada pela espectroscopia na região do infravermelho através do estiramento  $\nu_{\text{PF}_6}$  na região de  $840\text{ cm}^{-1}$  como uma banda intensa. Os principais estiramentos para esses complexos estão sumarizados na Tabela 7.

Os diferentes grupos R no ligante vinilideno não interferem significativamente no estiramento da ligação C=C como se observa na Tabela 7. Pode ser encontrado na literatura<sup>107</sup> um valor entre  $1620 - 1670\text{ cm}^{-1}$  para o estiramento da ligação C=C dependendo do substituinte na posição R., que estão de acordo com os complexos apresentados. A presença dos grupos aromáticos (dppe) e do fenil (grupo R para **23**) são facilmente observados na região entre  $1434 - 1485\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  aromático) como um conjunto de estiramento referente a insaturação do anel aromático (4 insaturações). O estiramento axial referente à ligação C-H para o carbono  $\text{sp}^2$  na região entre  $3000 - 3100\text{ cm}^{-1}$  também é característico aos anéis aromáticos e ao grupo vinilideno ( $\text{M}=\text{C}=\underline{\text{CHR}}$ ).



TABELA 7: Atribuição dos principais estiramentos observados na região do infravermelho para os complexos **(22)** – **(25)**.

Complexo	Estiramento $\text{cm}^{-1}$	[Ref]
<b>(23)</b>	$\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ 1650 $\text{cm}^{-1}$	[1]
	$\nu_{(\text{C}=\text{H})}$ 3053 $\text{cm}^{-1}$	[105,106]
	$\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ arom. 1434 –1485 $\text{cm}^{-1}$	[105,106]
	$\nu_{(\text{PF}_6)}$ 840 $\text{cm}^{-1}$	[1]
<b>(24)</b>	$\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ 1663 $\text{cm}^{-1}$	[1]
	$\nu_{(\text{C}=\text{H})}$ 3057 $\text{cm}^{-1}$	[105,106]
	$\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ arom. 1434 –1485 $\text{cm}^{-1}$	[105,106]
	$\nu_{(\text{PF}_6)}$ 838 $\text{cm}^{-1}$	[1]
<b>(25)</b>	$\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ 1653 $\text{cm}^{-1}$	[1]
	$\nu_{(\text{C}=\text{H})}$ 3057 $\text{cm}^{-1}$	[105,106]
	$\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ arom. 1434 –1485 $\text{cm}^{-1}$	[105,106]
	$\nu_{(\text{O}-\text{H})}$ 3493 $\text{cm}^{-1}$ $\nu_{(\text{PF}_6)}$ 839 $\text{cm}^{-1}$	[105,106]
<b>(26)</b>	$\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ 1647 $\text{cm}^{-1}$	[1]
	$\nu_{(\text{C}=\text{H})}$ 3056 $\text{cm}^{-1}$	[105,106]
	$\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ arom. 1434 –1485 $\text{cm}^{-1}$	[105,106]
	$\nu_{(\text{O}-\text{H})}$ 3443 $\text{cm}^{-1}$	[105,106]
	$\nu_{(\text{PF}_6)}$ 840 $\text{cm}^{-1}$	[1]

[Ref] = referências utilizadas para atribuição.  $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CHPh})](\text{PF}_6)$  **(23)**,  $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)](\text{PF}_6)$  **(24)**,  $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH})](\text{PF}_6)$  **(25)** e  $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH})](\text{PF}_6)$  **(26)**

Os espectros de RMN- $^1\text{H}$  acoplados no canal do fósforo ( $^3\text{P}$ ) revelam multiplicidades diretamente dependentes do grupo R no ligante vinilideno para o hidrogênio vinilideno ( $=\text{C}=\text{CHR}$ ). A Tabela 8 sumariza as atribuições para o espectro de RMN- $^1\text{H}$  dos complexos **(23)** – **(26)**. A ponte alquila entre os dois átomos de fósforo da dppe aparece na região entre 3,0 – 2,6 ppm como dois multipletos (8H,  $-\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}-$ ). Para o complexo **(23)** observa-se um quintupeto em  $\delta$  3,05 ppm para o hidrogênio vinilidênico acoplado escalarmente com os quatro átomos de fósforo da dppe ( $^4J_{\text{HP}} = 3\text{Hz}$ ) (Figura 12).

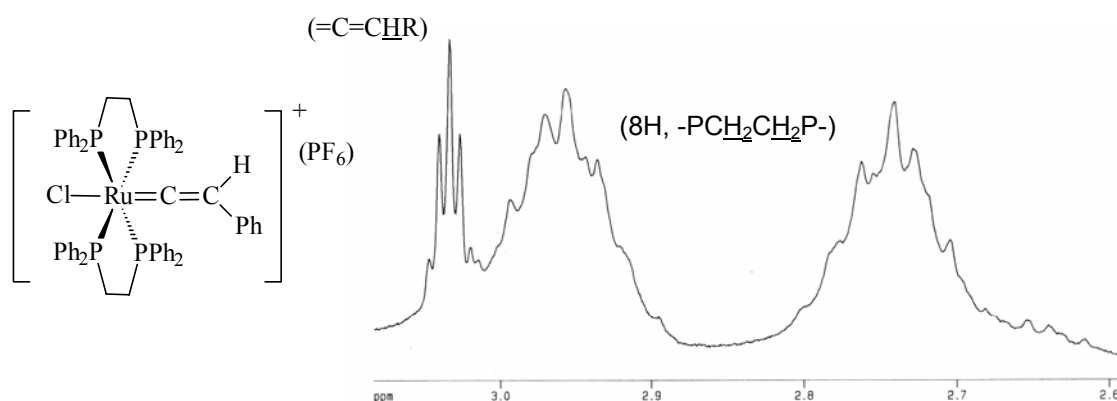


FIGURA 12 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) para o complexo (**23**) em  $\text{CDCl}_3$ .

Para os complexos (**24**) e (**25**) observam-se respectivamente dois multipletos em  $\delta$  2,20 – 2,38 ppm, uma vez que os hidrogênios vinilidênicos acoplam com os átomos de fósforo e com a cadeia alquila vizinha ao carbono  $\beta$ -vinilidênico (Figura 13 e Figura 14).

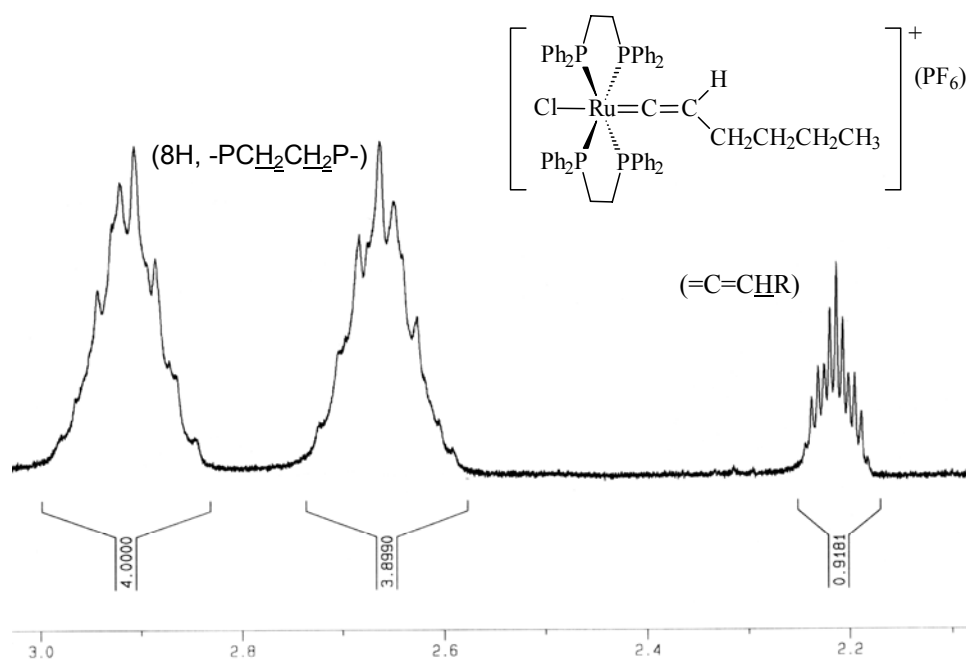


FIGURA 13: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  para o complexo (**24**) em  $\text{CDCl}_3$ .

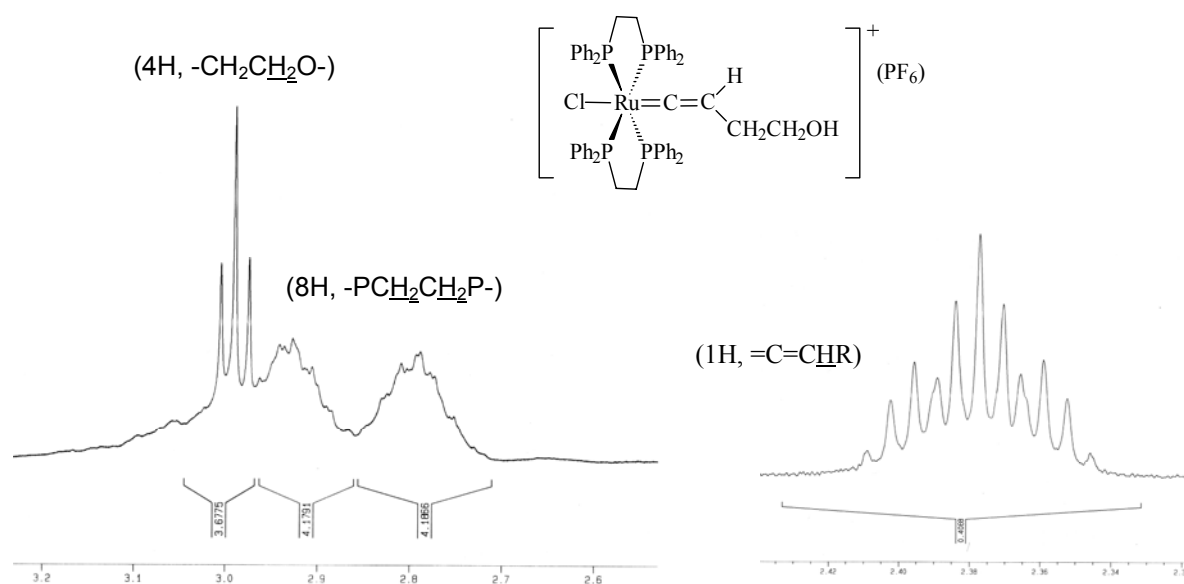


FIGURA 14: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H para o complexo **(25)** em CDCl<sub>3</sub>.

TABELA 8: Atribuições dos espectros de RMN <sup>1</sup>H para os complexos **(23)** – **(25)**.

Complexo	$\delta$ (ppm), multiplicidade e J
<b>(23)</b>	$\delta$ 7,3 – 6,8 (m, 50H, Ph)
	$\delta$ 2,9 – 2,6 (2 m, 8H, PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P),
	$\delta$ 3,0 (quint, 1H, =CH, <sup>4</sup> J <sub>PH</sub> = 3 Hz)
<b>(24)</b>	$\delta$ 7,4 – 7,0 (40H, Ph)
	$\delta$ 2,94 – 2,60 (2 m, 8H, PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P)
	$\delta$ 2,2 (m, 1H, =CH)
	$\delta$ 0,7 ppm (m, 5H, -CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
	$\delta$ 0,9 ppm (m, 2H, -CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
	$\delta$ 1,44 ppm (m, 2H, -CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
	$\delta$ 1,44 ppm (m, 2H, -CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b>(25)</b>	$\delta$ 7,4 – 7,0 (m, 40H, Ph),
	$\delta$ 2,94 – 2,75 (2 m, 8H, PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P)
	$\delta$ 2,99 (4H, -CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-),
	$\delta$ 2,38 (m, 1H, =CH)

Complexos: [RuCl(dppe)<sub>2</sub>(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>)**(23)**, [RuCl(dppe)<sub>2</sub>(=C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)](PF<sub>6</sub>)**(24)**, [RuCl(dppe)<sub>2</sub>(=C=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH)](PF<sub>6</sub>)**(25)**

Através de experimentos de HMBC- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}$ , é possível observar os acoplamentos heteronucleares hidrogênio fósforo, com particular atenção ao acoplamento escalar do hidrogênio vinilideno e os átomos de fósforo da dppe. Na Figura 15, observa-se o acoplamento heteronuclear do hidrogênio vinilidênico ( $\delta$  3,0 ppm / no espectro de  $^1\text{H}$ ) com o sinal da dppe (singleto,  $\delta$  40 ppm / no espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) para o complexo **(23)**. Ainda é possível observar o acoplamento dos hidrogênios da ponte alquila com os átomos de fósforo como quatro curvas de níveis sob os sinais alargados no espectro de  $^1\text{H}$  (dois multipletos entre  $\delta$  2,95 – 2,5 ppm).

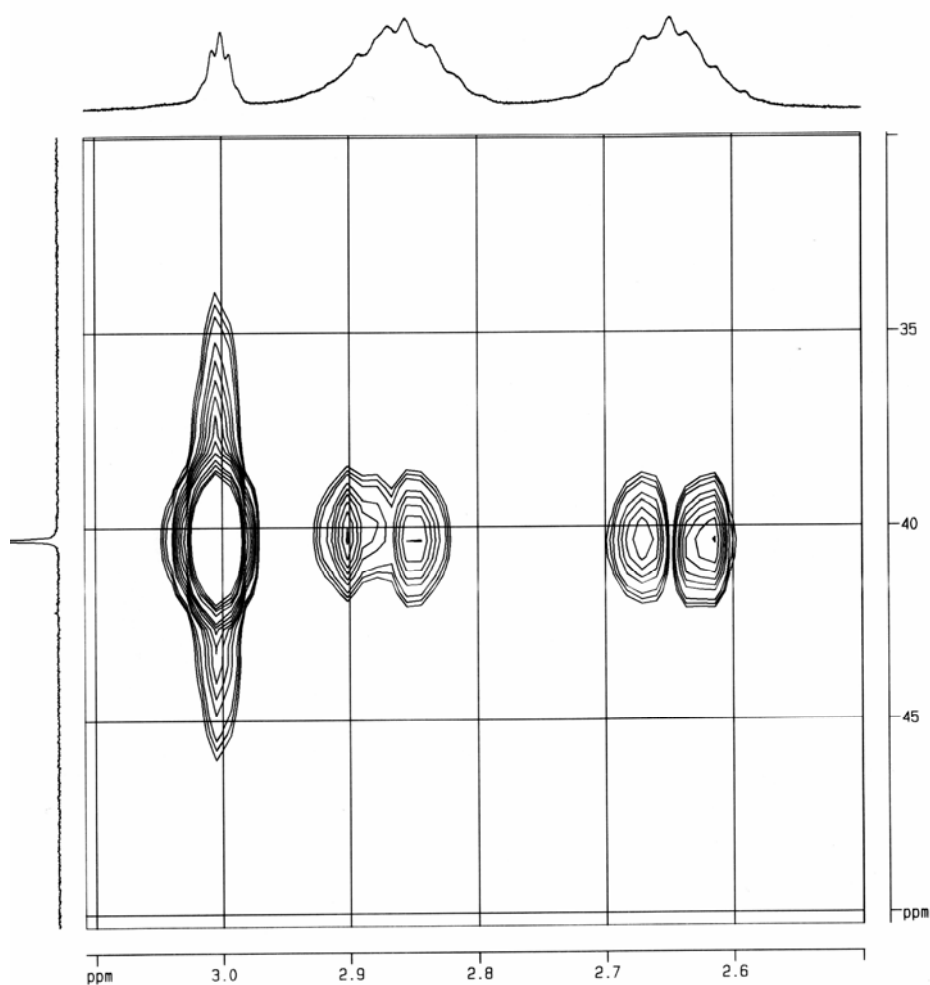


FIGURA 15: Espectro de HMBC- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}$  para o complexo **(23)** em  $\text{CDCl}_3$ .

O acoplamento escalar hidrogênio – fósforo acontece via elétrons  $\pi$  e o substituinte R interfere no deslocamento químico e na multiplicidade do sinal referente ao hidrogênio vinilidênico, mas o grupo R não acopla escalarmente com os átomos de fósforo. O espectro de HMBC- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}$  para o complexo **(24)** apresenta um comportamento similar do complexo **(23)**.

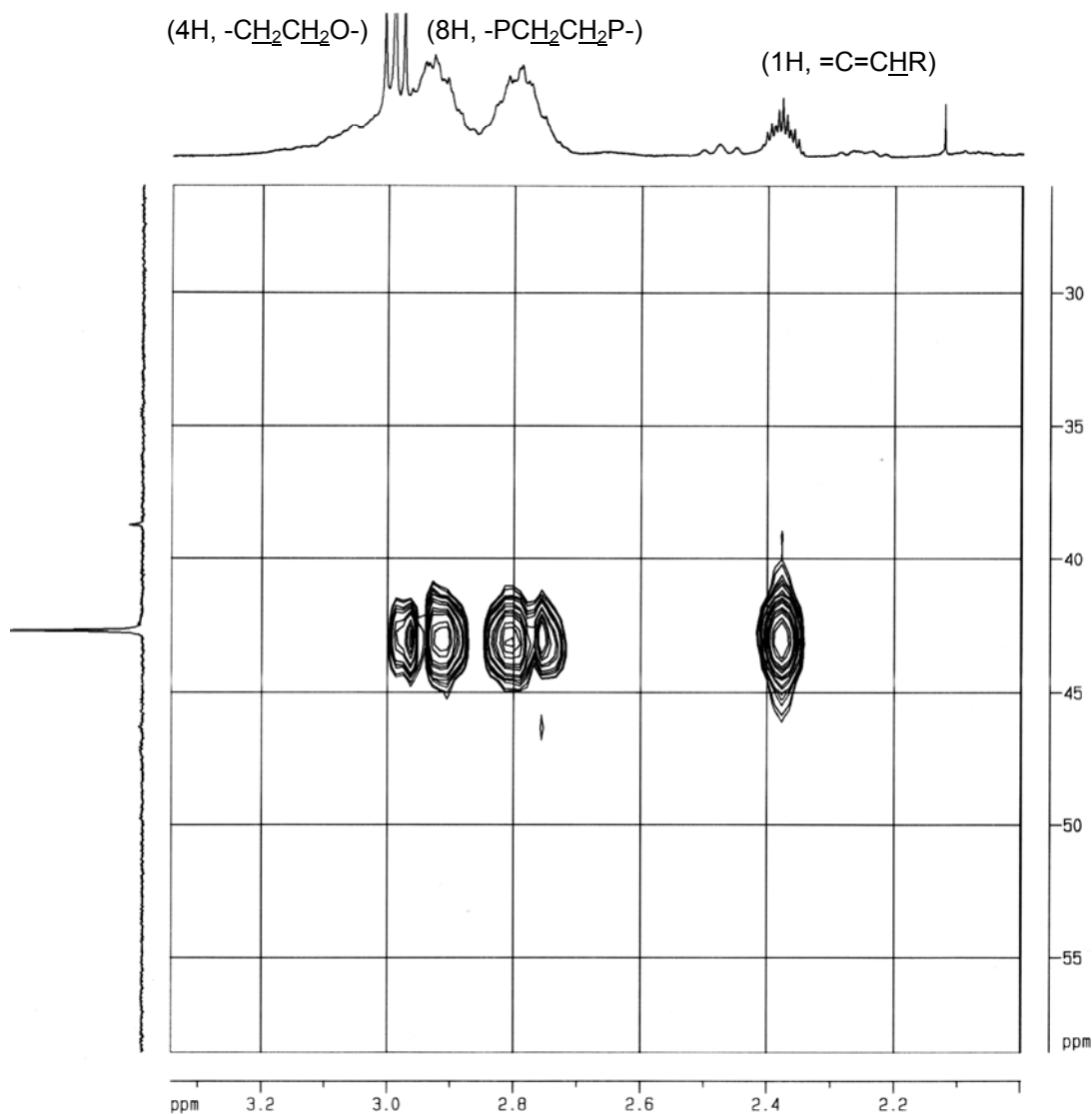


FIGURA 16: Espectro de HMBC- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}$  para o complexo **(24)** em  $\text{CDCl}_3$ .

A ativação de alcinos derivados do álcool propargílico (2-propino-1-ol) frente à complexos de rutênio volumosos e ricos em elétrons, como:  $[\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5]$ ,  $[\text{RuCl}_2\{\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ ,  $[\text{RuCl}(\text{PR}_3)_2(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)]$  e  $[\text{Ru}_2(\mu_2\text{-$



complexos **(23)** – **(25)** ( $\delta$  3,0 – 2,6 ppm, 8H -PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P-). Já o hidrogênio vinilidênico coalece com os sinais da ponte da bifosfina dificultando a observação da multiplicidade deste sinal (1H, =C=CHR). A Figura 17 apresenta o espectro de RMN-<sup>1</sup>H para o complexo **(26)**.

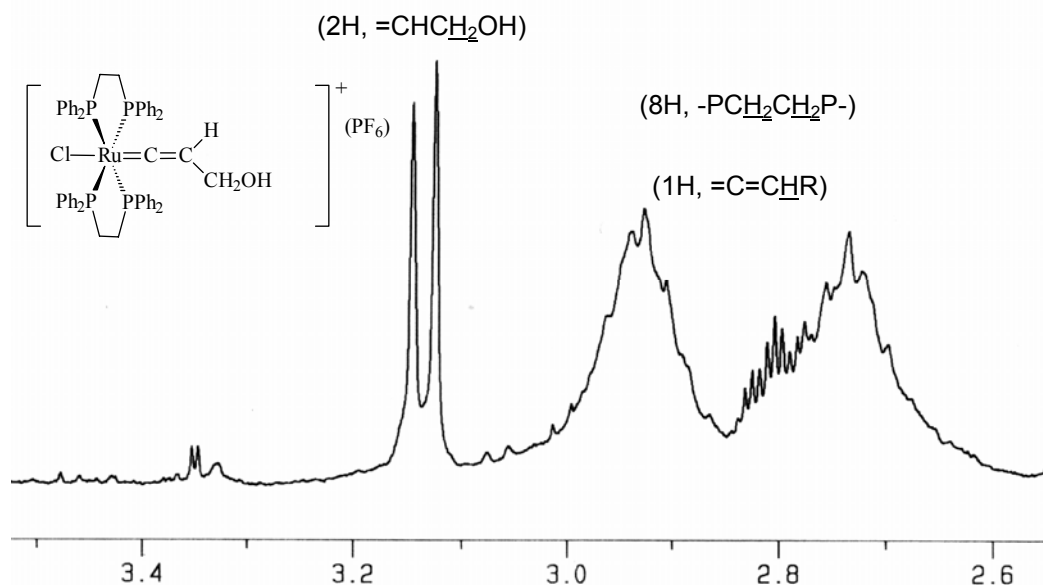


FIGURA 17: Espectro de RMN-<sup>1</sup>H para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppe})_2(=\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OH})](\text{PF}_6)$  **(26)** em CDCl<sub>3</sub>.

É interessante ressaltar que o complexo **(4)** nas mesmas condições anteriores mas, na presença de um álcool propargílico secundário (1-fenil-2-propino-1-ol) e terciário (1,1-difenil-2-propino-1-ol) leva à formação do complexo vinilidênico que sofre a desidratação espontânea, para gerar o respectivo complexo alenilidênico<sup>108</sup>. Este fenômeno está associado à formação do carbocátion mais estável, favorecendo a desidratação espontânea do vinilideno complexo, pois carbocátions secundários e terciários são formados na presença desses álcoois propargílicos.





diferentemente do conjunto de sinais observados para fosfinas aromáticas, como PPh<sub>3</sub>, referente às 4 insaturações de anel aromático de 6 membros. A Tabela 9 sumariza a atribuição dos principais estiramentos na região do infravermelho para **(27)** – **(30)**.

TABELA 9: Atribuição dos principais estiramentos observados na região do infravermelho para os complexos **(27)** – **(29)**.

Complexo	Estiramento cm <sup>-1</sup>	[Ref]
<b>(27)</b>	$\nu_{(C=C)}$ 1620 cm <sup>-1</sup>	[1]
	$\nu_{(C-H)}$ 3057 cm <sup>-1</sup>	[105,106]
	$\nu_{(C=C)}$ arom. 1434 – 1482 cm <sup>-1</sup>	[105,106]
	$\nu_{(PF_6)}$ 838 cm <sup>-1</sup>	[1]
<b>(28)</b>	$\nu_{(C=C)}$ 1619 cm <sup>-1</sup>	[1]
	$\nu_{(C-H)}$ 3056 cm <sup>-1</sup>	[105,106]
	$\nu_{(C=C)}$ arom. 1434 – 1482 cm <sup>-1</sup>	[105,106]
	$\nu_{(PF_6)}$ 841 cm <sup>-1</sup>	[1]
<b>(28)</b>	$\nu_{(C=C)}$ 1619 cm <sup>-1</sup>	[1]
	$\nu_{(C-H)}$ 2853 - 2931 cm <sup>-1</sup>	[105,106]
	$\nu_{(C=C)}$ arom. 1445 cm <sup>-1</sup>	[105,106]
	$\nu_{(PF_6)}$ 841 cm <sup>-1</sup>	[1]
<b>(29)</b>	$\nu_{(C=C)}$ 1619 cm <sup>-1</sup>	[1]
	$\nu_{(C-H)}$ 2853 – 2931 cm <sup>-1</sup>	[105,106]
	$\nu_{(C=C)}$ arom. 1445 cm <sup>-1</sup>	[105,106]
	$\nu_{(PF_6)}$ 840 cm <sup>-1</sup>	[1]

Complexos: *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) **(27)**, *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) **(28)**, [RuCl(dcybe)(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) **(29)**, [RuCl(dcybe)(4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) **(30)**.

Os espectros de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} apresentam apenas um singlete para os complexos vinilidenos com PPh<sub>3</sub>, sugerindo que os átomos de fósforo estão em posição *trans* um em relação ao outro. Para os complexos vinilidênicos contendo dcybe são observados dois dubletos como descritos na Tabela 10.

TABELA 10: RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para os complexos vinilídenos contendo -P e -N ligantes e precursores.

Complexo	RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ $\delta$ (ppm), (m), $^2J_{\text{PP}}$ Hz
<i>cis,trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)] ( <b>13</b> )	24,5 (s)
<i>cis,trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (4,4'-Me-bipy)] ( <b>14</b> )	24,5 (s)
<i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dcype)(bipy)] ( <b>15</b> )	64,7(d) 57,3(d), 20,5
<i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dcype)(4,4'-Me-bipy)] ( <b>16</b> )	65,2(d) 57,8(d), 20,0
<i>trans</i> -[RuCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)(=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) ( <b>27</b> )	20,9 (s)
<i>trans</i> -[RuCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) ( <b>28</b> )	21,8 (s)
[RuCl(dcype)(bipy- $\kappa^2\text{N}$ )(=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) ( <b>29</b> )	61,8(d) 58,4(d), 14,2
[RuCl(dcype)(4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) ( <b>30</b> )	56,8(d) 53,1(d), 14,5

$\delta$  = deslocamento químico em ppm, (m) = multiplicidade (s) = singlete (d) = dubleto,  $J_{\text{PP}}$  = constante de acoplamento fósforo – fósforo.

É interessante observar que os complexos vinilídênicos contendo PPh<sub>3</sub> não apresentam uma variação muito grande no valor de deslocamento químico quando comparados com os precursores, apenas 4 ppm de diferença em média. Essa pequena perturbação se deve ao fato de que o vinilideno se coordena *trans* ao átomo de nitrogênio da bipyridina, mantendo os átomos de fósforos coplanares. O mesmo é observado para os complexos contendo dcype, uma pequena variação do fósforo entre o precursor e o vinilideno, sugerindo a coordenação *trans* ao átomo de nitrogênio. É interessante ressaltar, como apresentado anteriormente, que o complexo (**15**) na presença de uma atmosfera de CO e NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, leva a formação do complexo CO *trans* fósforo [RuCl(CO)(dcype)(bipy)](PF<sub>6</sub>) (**17**) com o CO coordenado *trans* ao átomo de fósforo. Neste caso houve uma mudança significativa no valor de deslocamento químico do sinal do fósforo que está *trans* ao CO, de  $\delta$  57,3 ppm para  $\delta$  32,5 ppm. Isto se deve pela substituição de um ligante  $\sigma$ -doador (-Cl) por um grupo  $\sigma$ - e  $\pi$ -receptor (CO) que favorece a retrodoação metal – CO utilizando elétrons do orbital  $d_{2g}$  do metal com orbital  $\pi^*$  do ligante, provocando a blindagem dos átomos de fósforo.

Vinilidenos também são conhecidos como ligantes  $\sigma$ -doadores e  $\pi$ -receptores e esperar-se-ia assim, comparativamente a ligantes desta espécie, uma blindagem mais efetiva em um dos sinais dos fósforos para os vinilidenos complexos contendo dcype, entretanto pela técnica de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  não há evidências da coordenação do grupo vinilideno *trans* ao fósforo. Observam-se ainda nos espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para os complexos catiônicos um septeto referente ao contra-íon  $\text{PF}_6$  ( $\delta = -144$  ppm,  $J_{\text{PF}} = 715\text{Hz}$ ).

O acoplamento heteronuclear hidrogênio – fósforo aparece como um pseudotripleto para os vinilidenos complexos mistos contendo  $\text{PPh}_3$  ou dcype – bipy. O deslocamento químico é indiferente da presença dos ligantes auxiliares, ocorrendo na região de  $\delta$  4,8 ppm como apresentado na Tabela 11. O acoplamento heteronuclear H (vinilideno) – P (fosfinas) é escalar e acontece via orbital  $d\pi$  metal e  $p\pi$  ligante. Assim efeitos de caráter  $\sigma$  como eletronegatividade e basicidade das fosfinas, não apresentam grande influência sobre o deslocamento do sinal observado.

TABELA 11: RMN- $^1\text{H}$ : deslocamento químico ( $\delta$ ) e multiplicidade para os hidrogênios vinilidênicos dos complexos (27) – (30).

Complexo	RMN de $^1\text{H}$ $\delta$ ppm, m, $J_{\text{PH}}$
(27)	4,8 (1H, =C=CHR), tripleto, $^4J_{\text{PH}} = 3,4\text{Hz}$
(28)	4,7 (1H, =C=CHR), tripleto, $^4J_{\text{PH}} = 3,3\text{Hz}$
(29)	4,9 (1H, =C=CHR), tripleto, $^4J_{\text{PH}} = 3,5\text{ Hz}$
(30)	4,8 (1H, =C=CHR), tripleto, $^4J_{\text{PH}} = 3,7\text{ Hz}$

$\delta$  = deslocamento químico em ppm, (*m*) = multiplicidade,  $J_{\text{PH}}$  = constante de acoplamento fósforo – hidrogênio. Complexos: *trans*- $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})(=\text{C}=\text{CHPh})](\text{PF}_6)$  (27), *trans*- $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(4,4'\text{-Me-bipy})(=\text{C}=\text{CHPh})](\text{PF}_6)$  (28),  $[\text{RuCl}(\text{dcype})(\text{bipy})(=\text{C}=\text{CHPh})](\text{PF}_6)$  (29),  $[\text{RuCl}(\text{dcype})(4,4'\text{-Me-bipy})(=\text{C}=\text{CHPh})](\text{PF}_6)$  (30)

O espectro de HMBC  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\} - ^1\text{H}$  evidencia a presença do grupo vinilideno coordenado ao átomo de rutênio com a presença da correlação para o acoplamento do hidrogênio vinilidênico com o singlete da  $\text{PPh}_3$  como evidenciado na Figura 18.

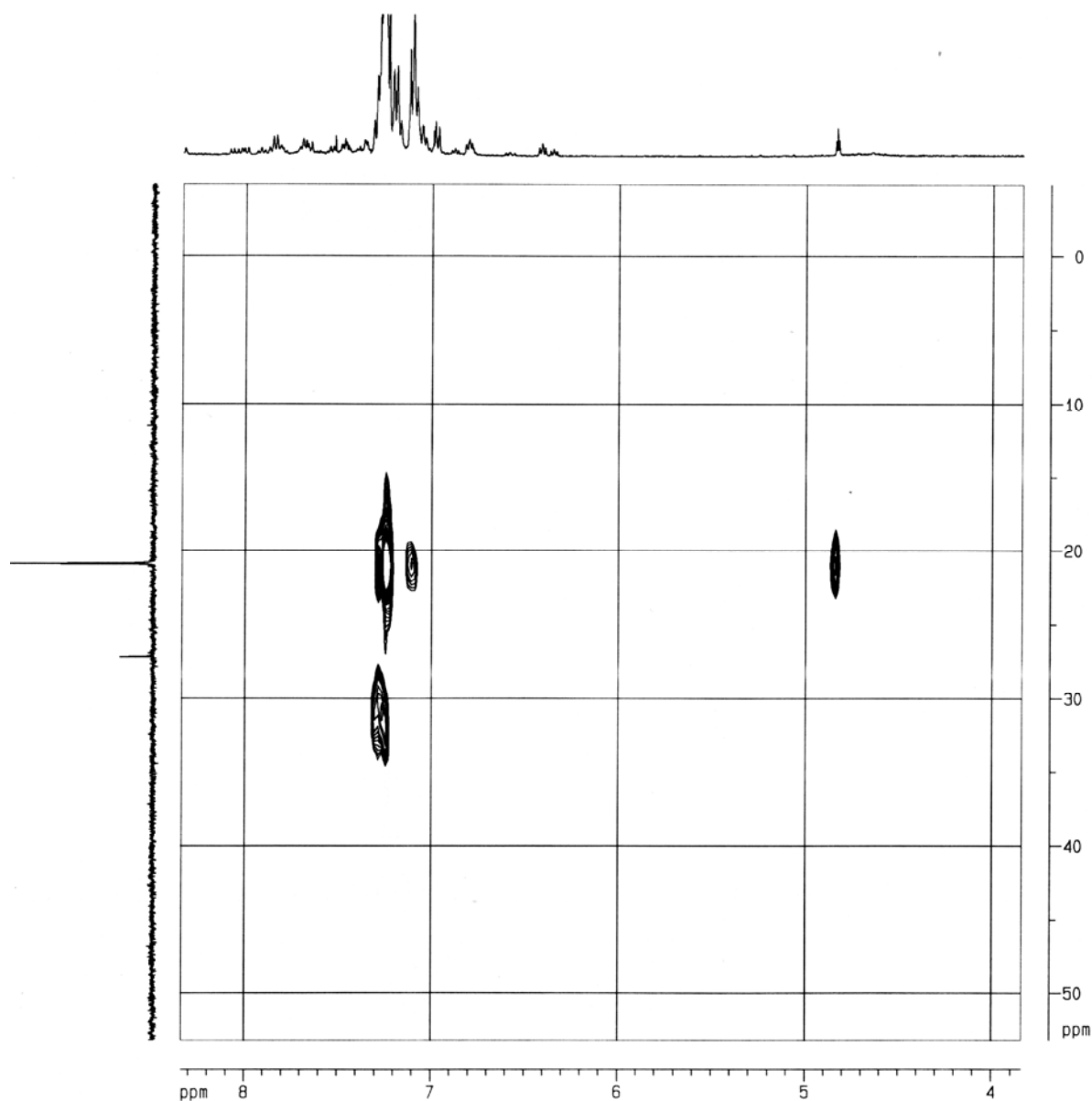
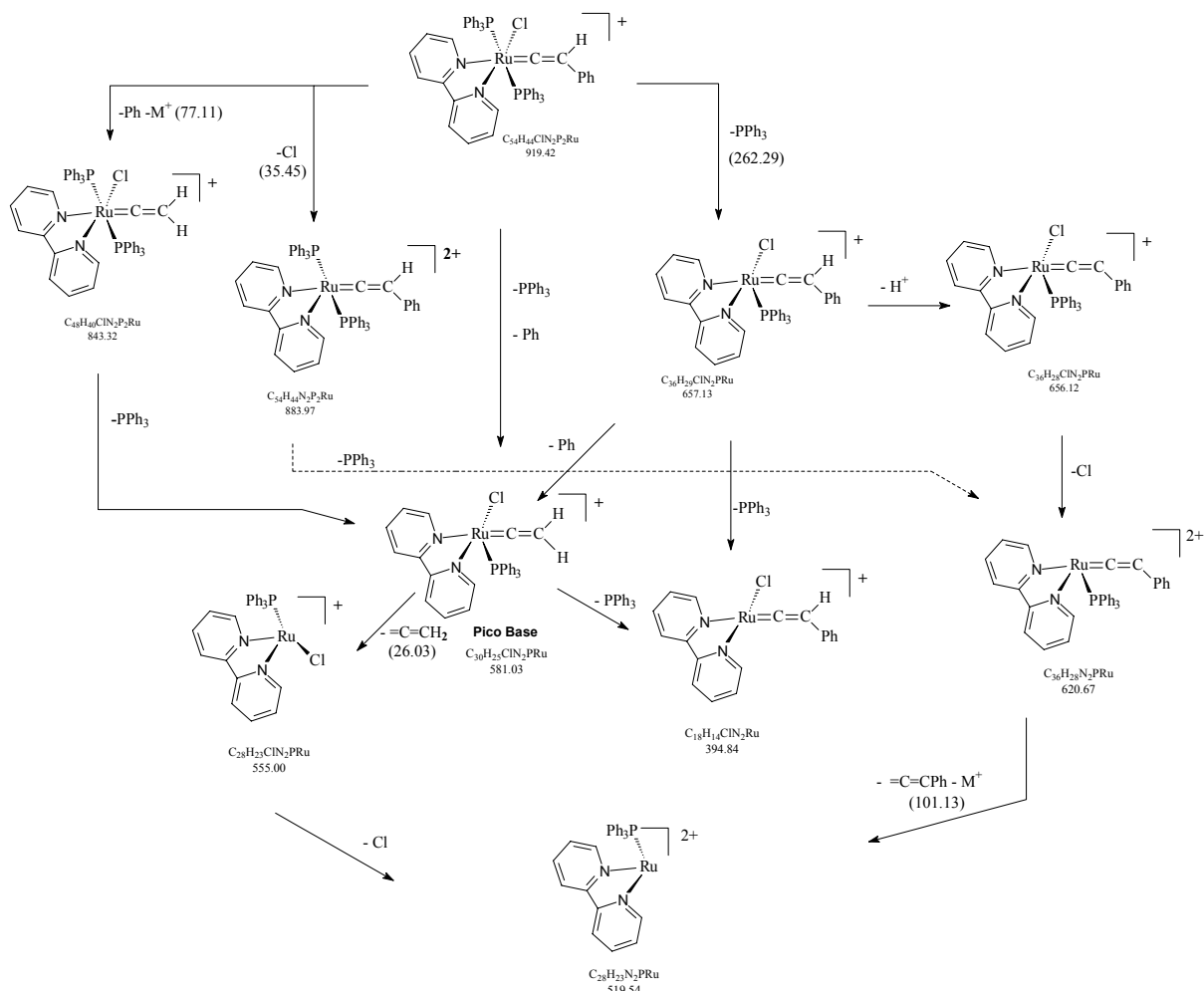


FIGURA 18: Espectro de RMN HMBC- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}$  para o complexo **(27)** em  $\text{CDCl}_3$ .

Observa-se também o acoplamento heteronuclear entre os hidrogênios fenílicos (região aromática do espectro de  $^1\text{H}$ ) com os átomos de fósforo do ligante fosfínico coordenado. Ainda na região aromática do espectro de  $^1\text{H}$ , é observado um acoplamento heteronuclear entre os hidrogênios fenílicos e o átomo de fósforo do ligante fosfínico oxidado ( $\delta$  29 ppm no espectro de fósforo) e não coordenado ao centro metálico.

O espectro de massas (ESI) para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})(=\text{C}=\text{CHPh})](\text{PF}_6)$ , apresentou o pico do íon molecular para a massa  $[\text{M}]^+ = 919,42 \text{ m/z}$  e o pico base para a massa  $[\text{M}]^+ - \text{Ph} - \text{PPh}_3 = 581,03 \text{ m/z}$  entre outras fragmentações importantes como detalhado no Esquema 4.



ESQUEMA 4: Fragmentações observadas para o complexo (27) por ESI.

Cristais apropriados do complexo (27) foram obtidos por condensação lenta de pentano sobre uma solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  em um Schlenk duplo e a estrutura foi determinada por difração de raios X, Figura 19.

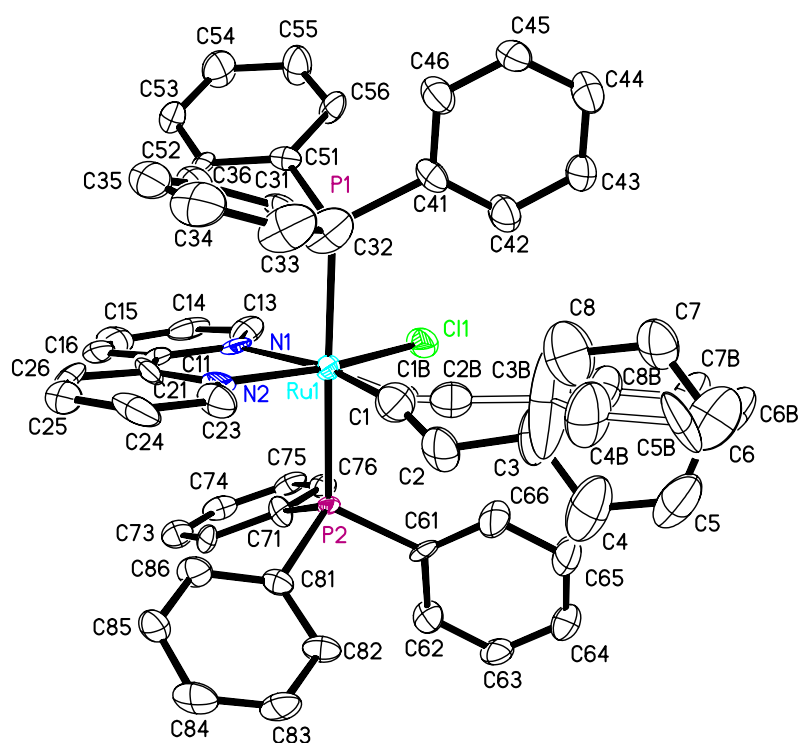


FIGURA 19: ORTEP view e numeração atômica para o complexo *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**27**).

A estrutura obtida está de acordo com a caracterização por outras técnicas com a trifenilfosfina coordenada *trans* uma em relação à outra e o ligante vinilideno *trans* a um grupo N doador da 2,2'-bipiridina. Os ligantes se apresentam em um sistema hexacoordenado em um octaédro distorcido, em que o ligante vinilideno ocupa duas posições espaciais de coordenação, equatorial e axial ao plano da 2-2'-bipiridina. O ângulo de ligação para o sistema Ru=C(1)=C(2) não se apresenta linear como esperado para um sistema sp<sup>2</sup> { Ru=C(1)=C(2) 161,4° e Ru=C(1B)=C(2B) 164,3 °}(Tabela 12), entretanto as distâncias de ligação estão de acordo para um sistema insaturado {Ru-C(1) = 1,905(15) Å, Ru-C(1B) = 1,924(14) Å, C(1)-C(2) = 1,26(3) Å e C(1B)-C(2B) = 1,27(2) Å}.

TABELA 12: Principais ângulos e distâncias de ligação para o complexo (27).

P1-Ru1	2.407(3)	N2-Ru1-P1	88.1(3)
P2-Ru1	2.426(3)	N1-Ru1-P1	93.3(2)
Cl1-Ru1	2.378(3)	Cl1-Ru1-P1	91.28(10)
N1-C13	1.342(14)	N2-Ru1-P2	93.8(3)
N1-C11	1.397(14)	N1-Ru1-P2	87.5(2)
N1-Ru1	2.154(9)	Cl1-Ru1-P2	86.96(10)
N2-Ru1	2.113(9)	P1-Ru1-P2	178.04(11)
Ru1-C1	1.905(15)	C2-C1-Ru1	161(4)
Ru1-C1B	1.924(14)	C1-C2-C3	127(3)
C1-C2	1.26(3)	C4-C3-C2	117.4(15)
C2-C3	1.52(2)	C8-C3-C2	122.5(15)
C1B-C2B	1.27(2)	C2B-C1B-Ru1	164(3)
C2B-C3B	1.53(2)	C1B-C2B-C3B	134(3)
N2-Ru1-N1	77.1(3)	C4B-C3B-C8B	120.0
N2-Ru1-Cl1	166.5(3)	C4B-C3B-C2B	119.5(14)
N1-Ru1-Cl1	89.4(3)	C8B-C3B-C2B	120.2(14)

Experimentos de RMN HMBC- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - $^1\text{H}$  para os complexos vinilidênicos com os fósforos em posição *cis* também revelam um acoplamento heteronuclear, evidenciando a presença do grupo ( $=\text{C}=\text{CHPh}$ ) como é apresentado pela figura 13. O acoplamento pode ser observado como duas curvas de níveis no espectro de HMBC, que surge da não equivalência magnética dos átomos de fósforo.

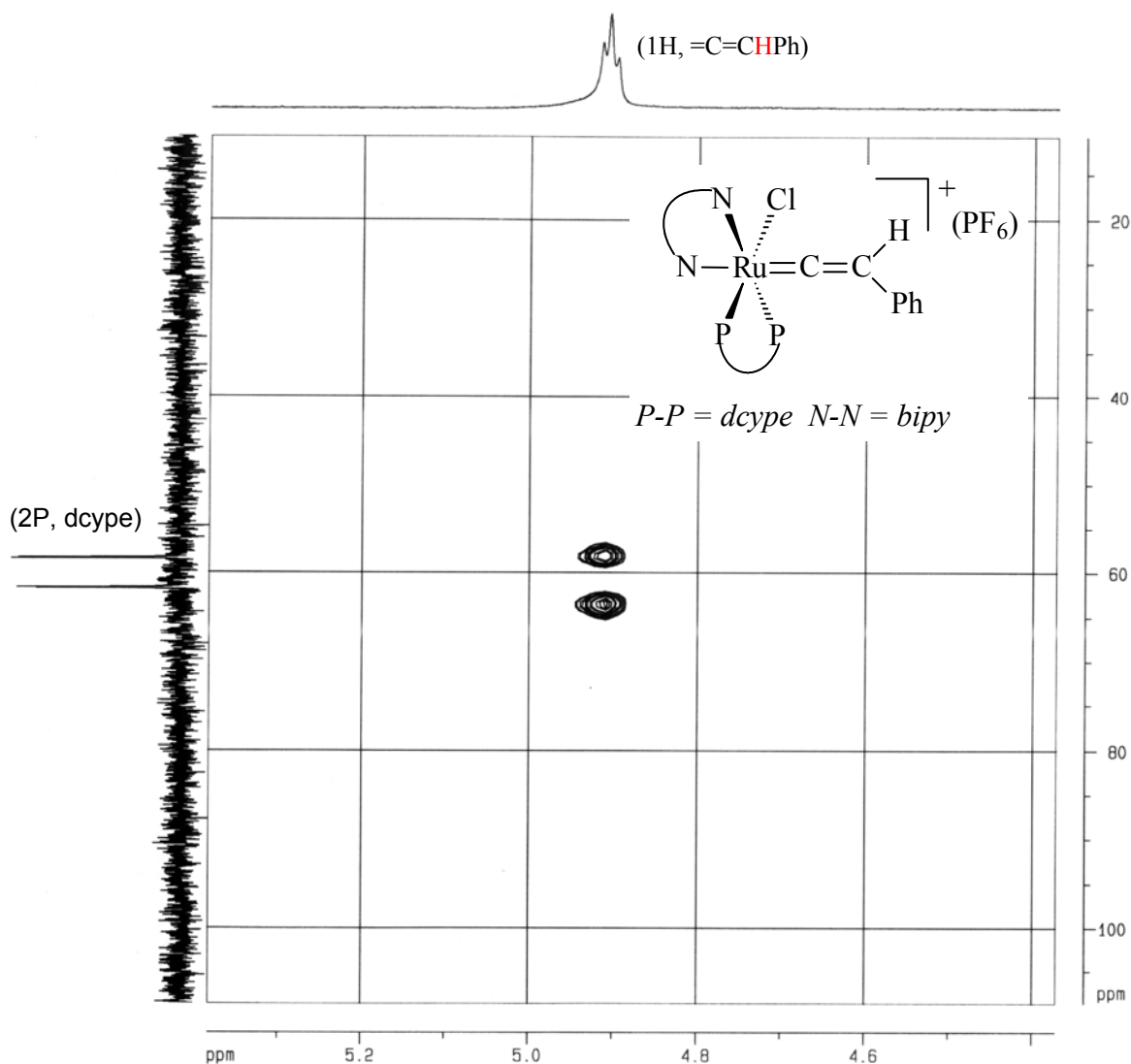


FIGURA 20 Espectro de RMN HMBC- $^1\text{H} - ^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo **(29)** em  $\text{CDCl}_3$ .

No espectro de COSY  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  para os complexos **(29)** e **(30)** é possível correlacionar os hidrogênios da 2,2'-bipiridina e da 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, proporcionando uma atribuição acurada. Observam-se dois dubletos para os hidrogênios em posição orto do anel da bipy ( $\delta$  9,91 e 8,85 ppm, Figura 21) e da 4-Mebipy (9,69 e 8,64 ppm, Figura 23), revelando que os anéis não são magneticamente equivalentes, uma vez que a bifosfina dcype está coordenada em posição *cis* em relação ao plano do grupo N-heterocíclico.



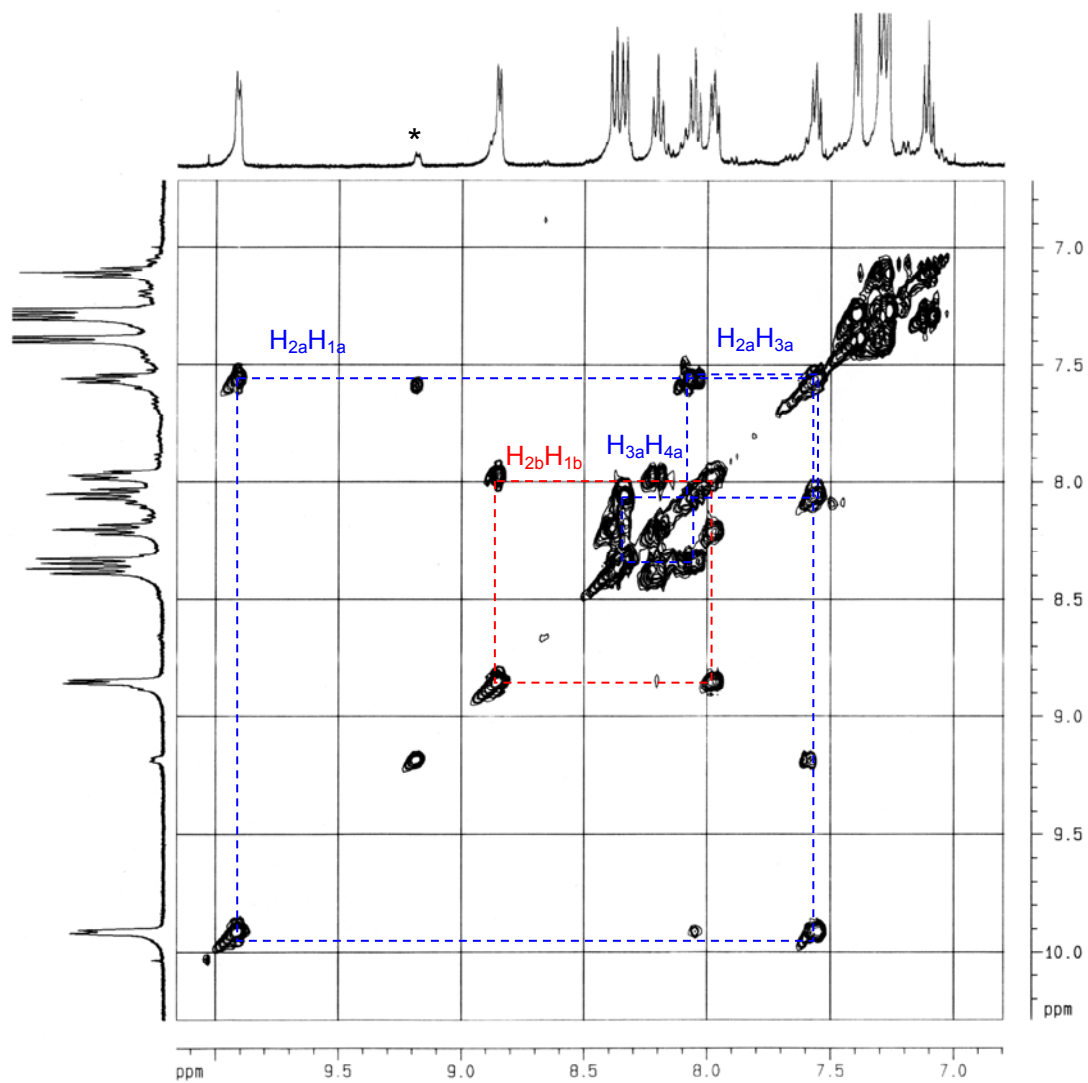


FIGURA 21:  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  COSYgs para o complexo (**29**), (\* impureza) em  $\text{CDCl}_3$ .

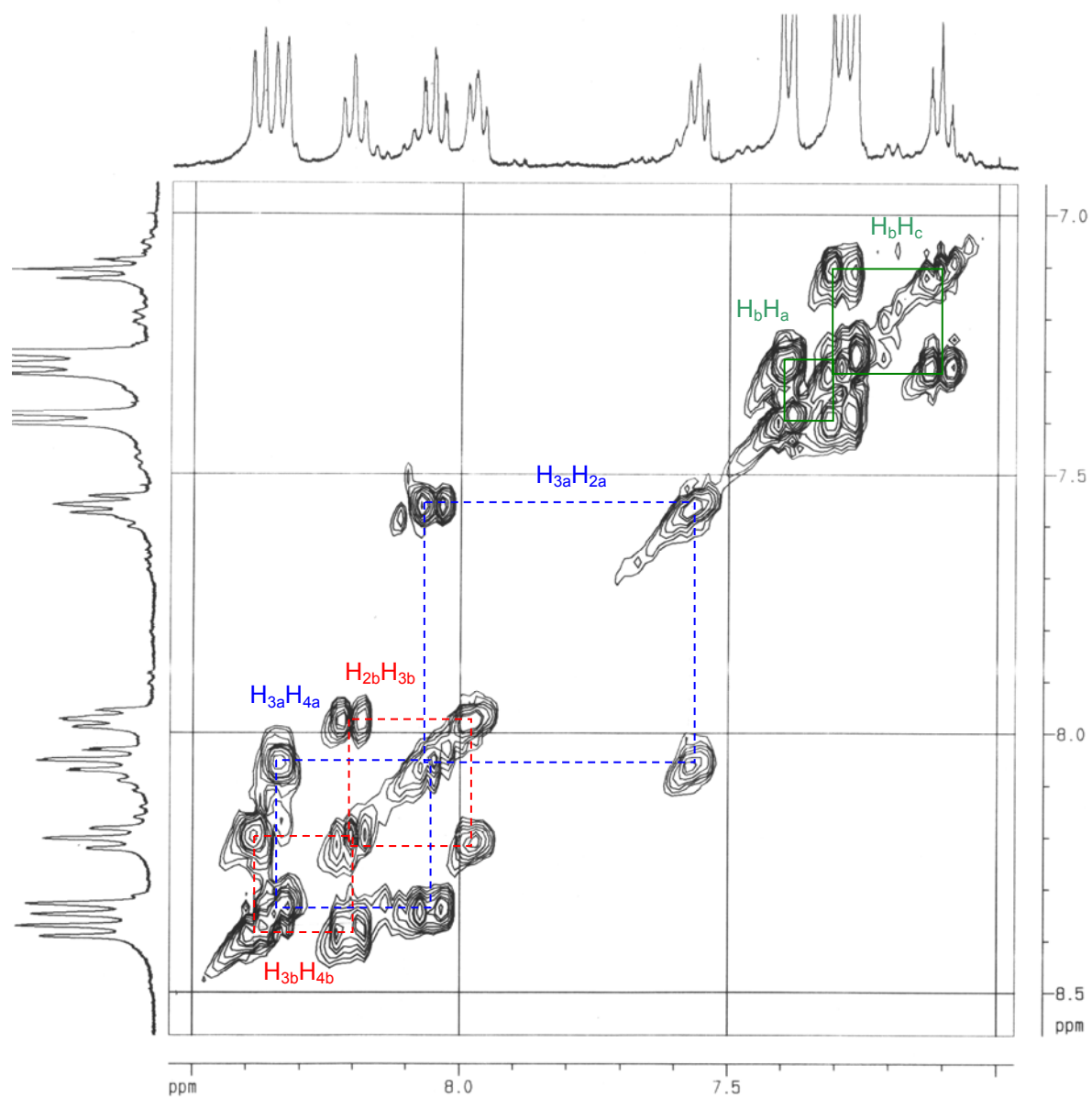


FIGURA 22:  $^1\text{H}$  -  $^1\text{H}$  COSYs para o complexo (29) em  $\text{CDCl}_3$ , região entre 8,5 – 7,0 ppm ampliada.

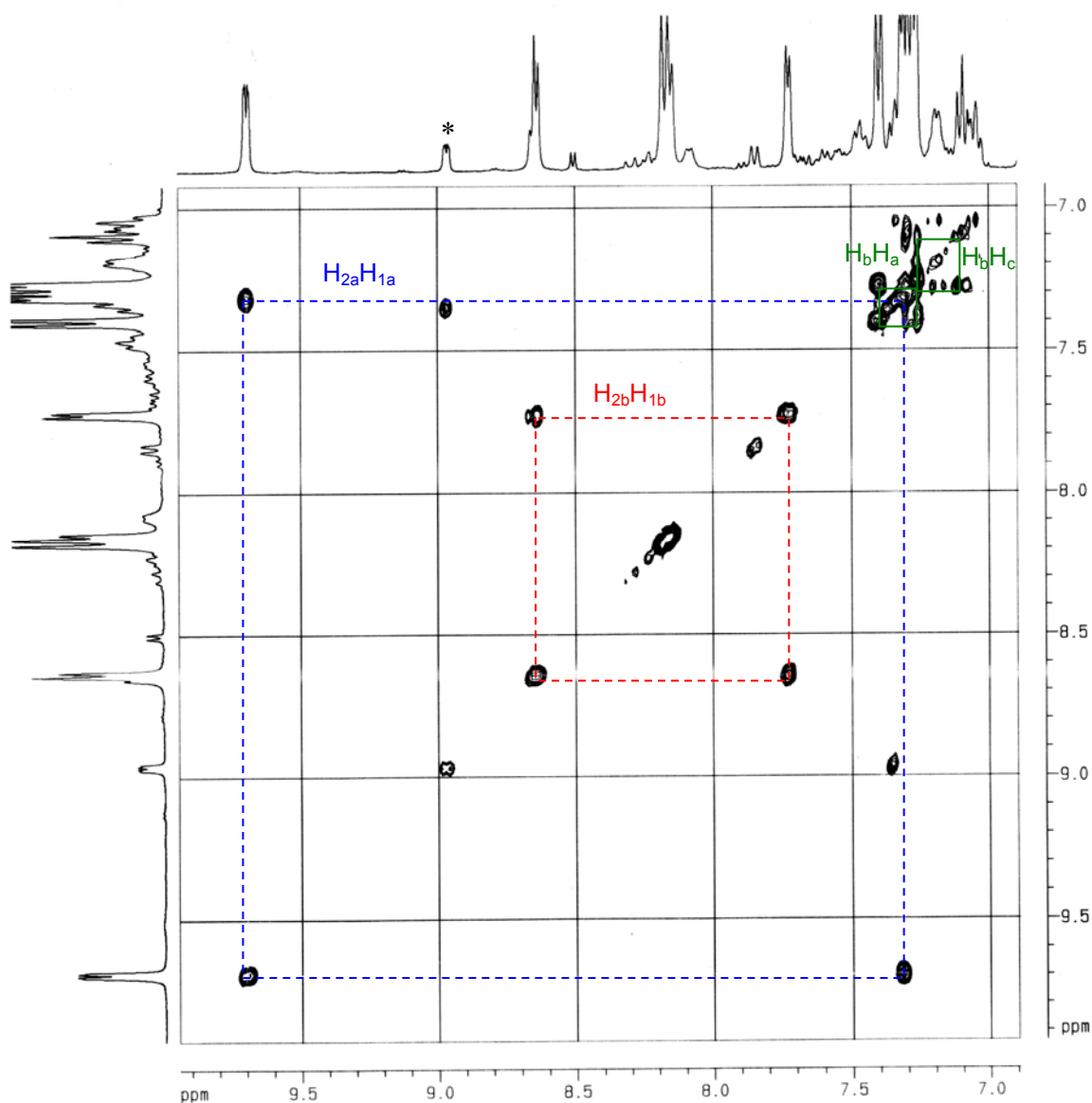


FIGURA 23:  $^1\text{H} - ^1\text{H}$  COSYs para o complexo (30) em  $\text{CDCl}_3$ .

Na Figura 23 observa-se uma série de *cross-peaks* que indicam que dois spins estão mutuamente experimentando uma relaxação cruzada escalar e por isso estão próximos um do outro, de tal maneira que pode-se atribuir com clareza os sinais dos hidrogênios como descritos na Tabela 13. Observa-se no espectro de COSY para o complexo (30), na Figura 23, um descongestionamento ainda maior na região aromática devido a posição 4,4' da bipyridina ser ocupada por dois grupos metilas.

TABELA 13: Atribuição para o espectro de COSY para os complexo (29) e (30).

Hidrogênio	RMN de COSY ( $^1\text{H} - ^1\text{H}$ )	
	$\delta$ ppm, ( <i>m</i> ), $J_{\text{HH}}$ Hz	
	<b>Complexo (29)</b>	<b>Complexo (30)</b>
H <sub>a</sub>	7,39 ppm (d) $J_{\text{HaHb}} = 8,72$	7,39 ppm (d) $J_{\text{HaHb}} = 8,3$
H <sub>b</sub>	7,28 ppm (t) $J_{\text{HbHaHc}} = 7,58$	7,27 ppm (t) $J_{\text{HbHaHc}} = 7,54$
H <sub>c</sub>	7,10 ppm (t) $J_{\text{HcHb}} = 7,42$	7,09 ppm (t) $J_{\text{HcHb}} = 7,54$
H <sub>d</sub> *	4,90 ppm (t) $J_{\text{HdP}} = 3,5$	4,8 ppm (t) $J_{\text{PHd}} = 3,7$
H <sub>1a</sub>	9,91 ppm (d) $J_{\text{H1aH2a}} = 5,46$	9,69 ppm (d) $J_{\text{H1aH2a}} = 5,68$
H <sub>2a</sub>	7,55 ppm (t) $J_{\text{H2aH1aH3a}} = 5,46$	7,31 ppm (d) $J_{\text{H2aH1a}} = 5,34$
H <sub>3a</sub>	8,05 ppm (t) $J_{\text{H3aH2aH4a}} = 7,99$	----
H <sub>4a</sub>	8,34 ppm (d) $J_{\text{H4aH3a}} = 7,99$	8,16 ppm (s)
H <sub>1b</sub>	8,85 ppm (d) $J_{\text{H1bH2b}} = 5,38$	8,64 ppm (d) $J_{\text{H1bH2b}} = 5,68$
H <sub>2b</sub>	7,97 ppm (t) $J_{\text{H2bH1bH3b}} = 5,38$	7,73 ppm (d) $J_{\text{H2bH1b}} = 5,51$
H <sub>3b</sub>	8,20 ppm (t) $J_{\text{H3bH2bH4b}} = 7,99$	----
H <sub>4b</sub>	8,38 ppm (d) $J_{\text{H4bH3b}} = 7,99$	8,18 ppm (s)
CH <sub>3</sub> <sup>a</sup>		2,53 ppm (s)
CH <sub>3</sub> <sup>b</sup>		2,59 ppm (s)

$\delta$  = deslocamento químico, (*m*) = multiplicidade, (s) = singleto, (d), dubleto, (t) tripleto, *J* = constante de acoplamento, \* valor obtido do experimento de RMN de  $^1\text{H}$ .

Observa-se na Tabela 13 que os anéis biperidínicos não são equivalentes, pois esses apresentam sinais com deslocamentos químicos diferentes para hidrogênios na mesma posição do anel biperidínico, da mesma maneira que se observa dois sinais para as metilas nas posições 4,4' do anel dipiridínico do complexo (30). O espectro de RMN- $^1\text{H}$  na região aromática para o complexo (29) é apresentado em detalhes na Figura 24.

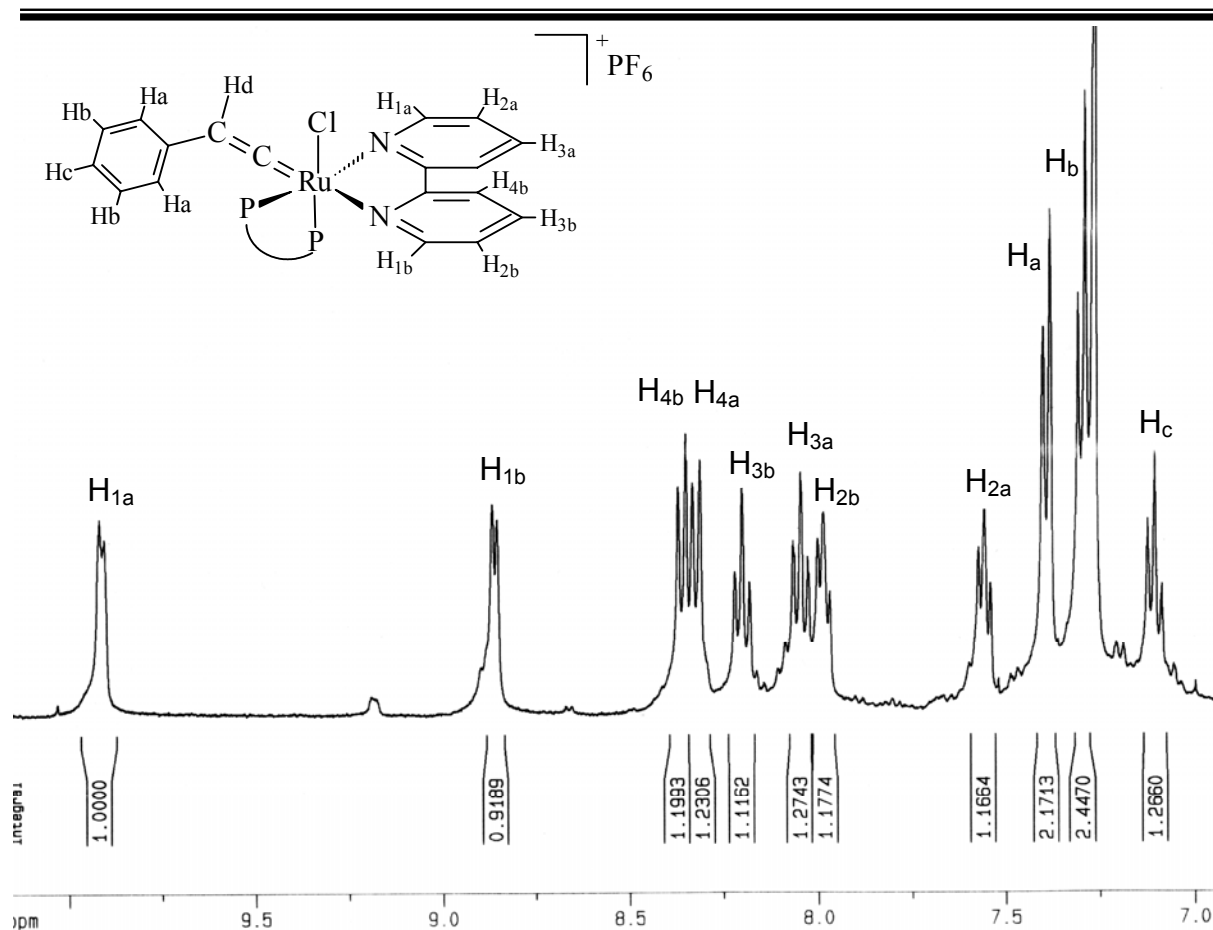


FIGURA 24: Espectro de RMN- $^1\text{H}$  atribuído para a região aromática para o complexo **(29)** em  $\text{CDCl}_3$ .

Experimentos de magnetização dipolar NOE (Efeito Nuclear Overhauser) para os complexos **(29)** e **(30)** revelam que o vinilideno está coordenado *trans* ao nitrogênio da bipy como observado para o complexo **(27)** e **(28)** contendo  $\text{PPh}_3$ . As irradiações foram realizadas a temperatura ambiente utilizando  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  como solvente. Os acoplamentos espaciais observados estão sumarizados na Tabela 14.

TABELA 14: Experimento de DPGSE – NOE para o complexo (28) e (29).

$\delta$ ppm (hidrogênio irradiado) complexo (29)	DPFGSE-NOE $\delta$ ppm (Hidrogênios afetados)
9,91 (H <sub>1a</sub> )	4,91 (H <sub>d</sub> ) 7,55 (H <sub>2a</sub> ) 7,40 (H <sub>a</sub> )
7,55 (H <sub>2a</sub> )	9,91 (H <sub>1a</sub> ) 8,05 (H <sub>3a</sub> )
8,85 (H <sub>1b</sub> )	7,97 (H <sub>2b</sub> )
8,05 (H <sub>3a</sub> )	8,34 (H <sub>4a</sub> ) 7,55 (H <sub>2a</sub> )
7,97 (H <sub>2b</sub> )	8,20 (H <sub>3b</sub> ) 8,85 (H <sub>1b</sub> )
7,39 (H <sub>a</sub> )	9,91 (H <sub>1a</sub> ) 4,91 (H <sub>d</sub> ) 7,28 (H <sub>b</sub> ) 7,10 (H <sub>c</sub> )
7,10 (H <sub>c</sub> )	7,28 (H <sub>b</sub> ) 7,39 (H <sub>a</sub> )
8,20 (H <sub>3b</sub> )	7,97 (H <sub>2b</sub> )
8,38 (H <sub>4b</sub> )	8,34 (H <sub>4a</sub> ) 8,20 (H <sub>3b</sub> ) 7,97 (H <sub>2b</sub> )
$\delta$ ppm (hidrogênio irradiado) complexo (30)	DPFGSE-NOE $\delta$ ppm (Hidrogênios afetados)
9,69 (H <sub>1a</sub> )	7,31(H <sub>2a</sub> ) 7,39 (H <sub>a</sub> ) 4,88(H <sub>d</sub> )
8,64 (H <sub>1b</sub> )	7,73 (H <sub>2b</sub> )
8,18 (H <sub>4b</sub> )	2,59 (Me <sub>b</sub> )
8,16 (H <sub>4a</sub> )	2,53 (Me <sub>a</sub> )
7,73 (H <sub>2b</sub> )	8,64 (H <sub>1b</sub> ) 2,59 (Me <sub>b</sub> )
7,39 (H <sub>a</sub> )	9,69 (H <sub>1a</sub> ) 7,09 (H <sub>c</sub> ) 4,88 (H <sub>d</sub> )
7,09 (H <sub>c</sub> )	7,39 (H <sub>a</sub> ) 7,27 (H <sub>b</sub> )
4,88 (H <sub>d</sub> )	9,69 (H <sub>1a</sub> ) 7,39 (H <sub>a</sub> )
2,53 (Me <sub>b</sub> )	8,64 (H <sub>1b</sub> ) 8,16 (H <sub>4a</sub> ) 7,31(H <sub>2a</sub> )

$\delta$  = deslocamento químico

Para o complexo (29), ao irradiar o hidrogênio H<sub>1a</sub>, observa-se uma transferência de magnetização para os hidrogênios H<sub>d</sub>, H<sub>2a</sub> e H<sub>a</sub> (Figura 25). Quando se irradia o hidrogênio H<sub>a</sub>, observa-se transferência de magnetização para os hidrogênios vizinho no anel, H<sub>d</sub> e H<sub>1a</sub>. Quando se irradia os hidrogênios H<sub>d</sub> observa-se uma transferência de magnetização para H<sub>1a</sub> e H<sub>a</sub>, e nenhum outro hidrogênio é afetado. Se o ligante vinilideno estivesse *trans* ao átomo de fósforo, a distância de H<sub>d</sub> para H<sub>1a</sub> e H<sub>1b</sub> seria a mesma e dever-se-ia observar uma transferência de magnetização para H<sub>1b</sub>, entretanto isso não foi observado. Esse resultado indica que o ligante vinilidênico está *trans* a um anel do ligante N-heterocíclico, e por sua vez o átomo de cloro está *trans* a um átomo de fósforo.

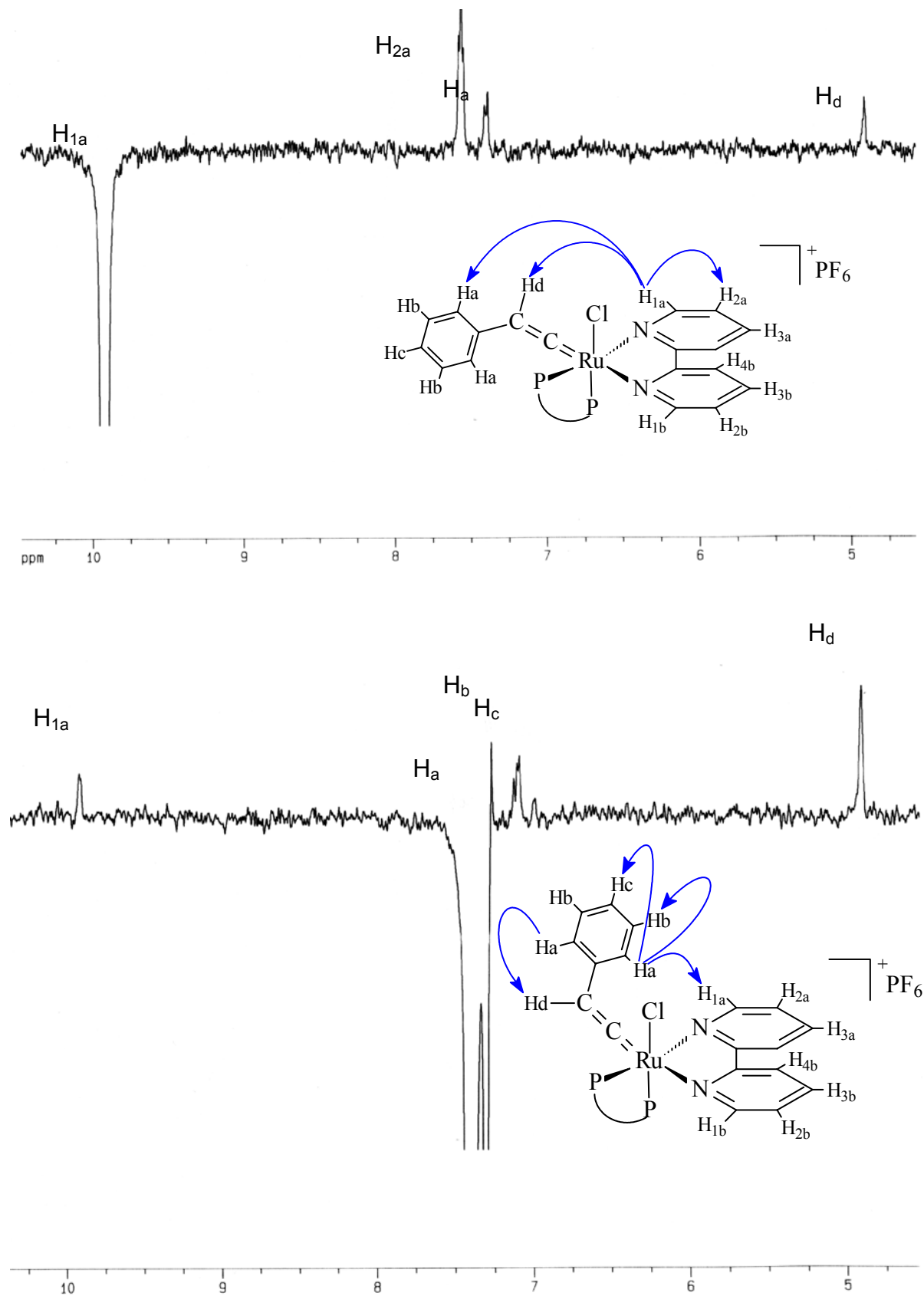


FIGURA 25: Espectro de DPGSE-NOE do complexo (29) evidenciando as irradiações nos hidrogênios H<sub>1a</sub> e H<sub>a</sub> em CDCl<sub>3</sub>.

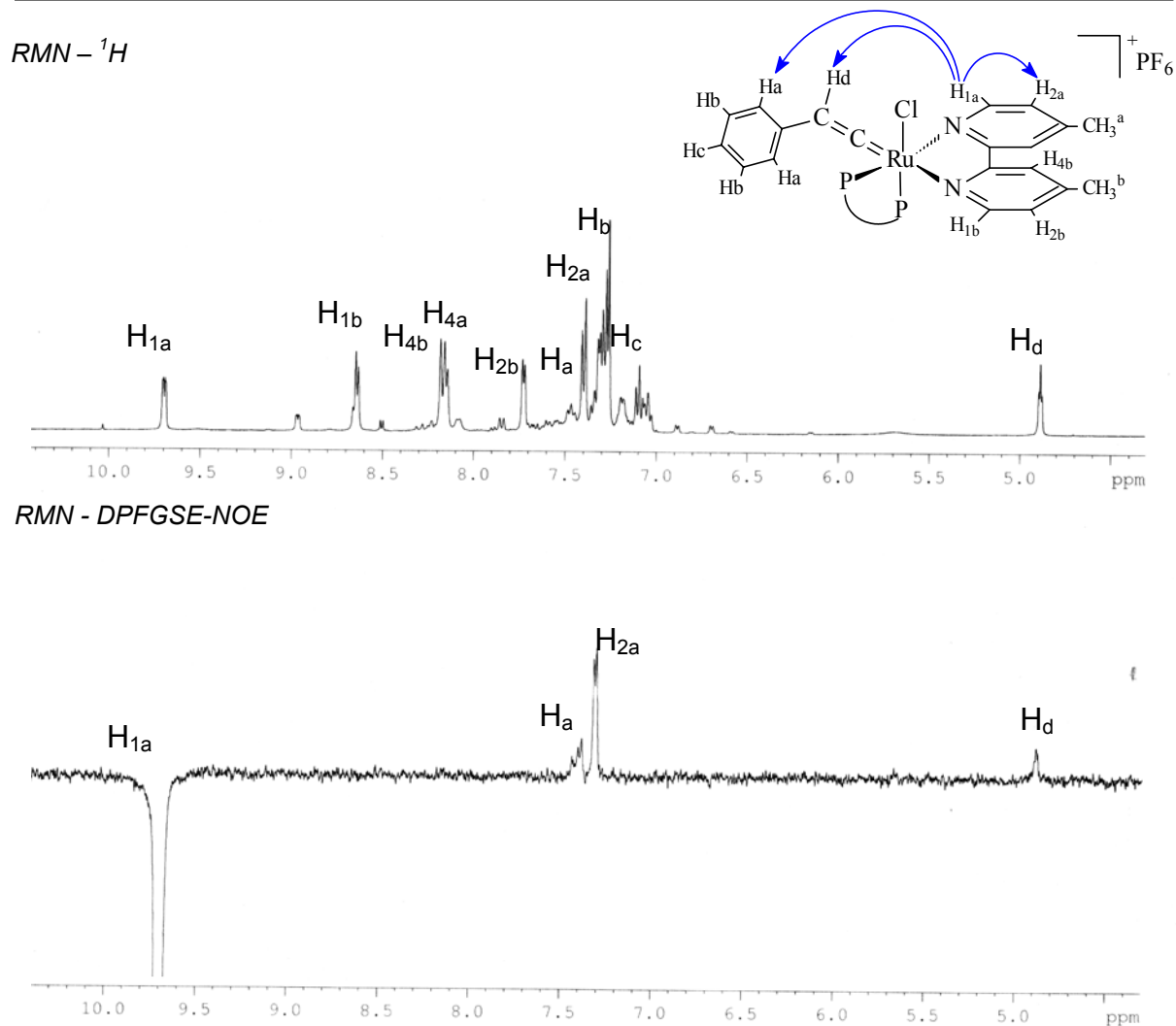


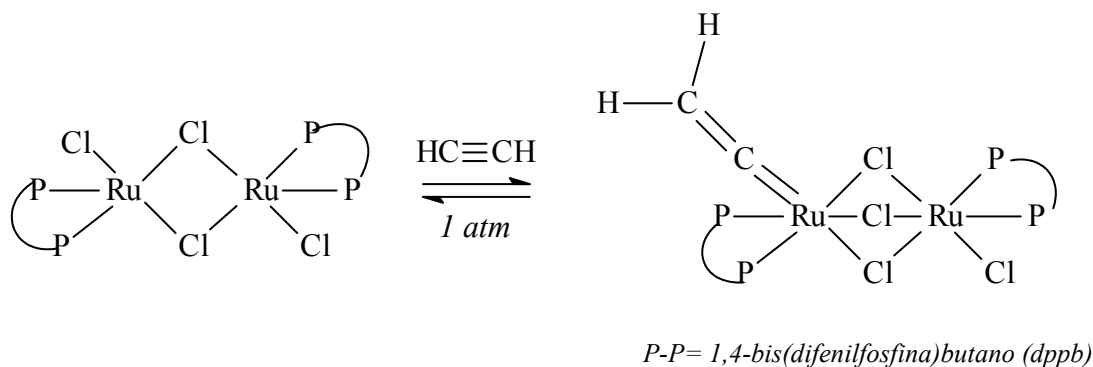
FIGURA 26: Espectro de DPGSE-NOE do complexo **(30)** evidenciando a irradiação no hidrogênio  $\text{H}_{1a}$  e espectro de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$ .

Observa-se na Figura 26 que as estruturas propostas permitem apenas transferências de magnetização do ligante vinilidênico para o anel biperidínico em posição *cis* em relação a ele e vice e versa. O comportamento das irradiações no espectro de NOE para o complexo **(29)** segue o mesmo padrão para o complexo **(30)**, em que se observa apenas o ligante vinilideno coordenado em posição *trans* ao átomo de nitrogênio



### 3.2.3. $[\text{RuCl}(\text{dppb}-\kappa^2\text{P})]-(\mu_3\text{-Cl})_3-[\text{RuCl}(\text{dppb}-\kappa^2\text{P})(=\text{C}=\text{CHPh})]$ (31)

A reação do complexo  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$  (**2**) com fenilacetileno em diclorometano fornece um vinilideno binuclear com três átomos de cloro em ponte. Em uma reação semelhante, MACFARLANE<sup>109</sup> apresenta que o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**10**) quando dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  na presença de uma atmosfera de acetileno (1 atm) leva a formação de um complexo binuclear como descrito no esquema 14. O interessante é que após retirar a atmosfera de acetileno o complexo binuclear formado volta para o complexo de partida com dois cloros em ponte.



ESQUEMA 5: Formação de um complexo vinilideno binuclear a partir do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**10**).

Entretanto, o complexo (**2**) na presença de fenilacetileno fornece um complexo binuclear estável, similar ao descrito por MACFARLANE<sup>109</sup>, com um grupo fenil ligado ao carbono- $\beta$  vinilidênico ao invés de um hidrogênio. O espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo (**31**) apresenta dois pares de dubletos como mostra a Figura 27.

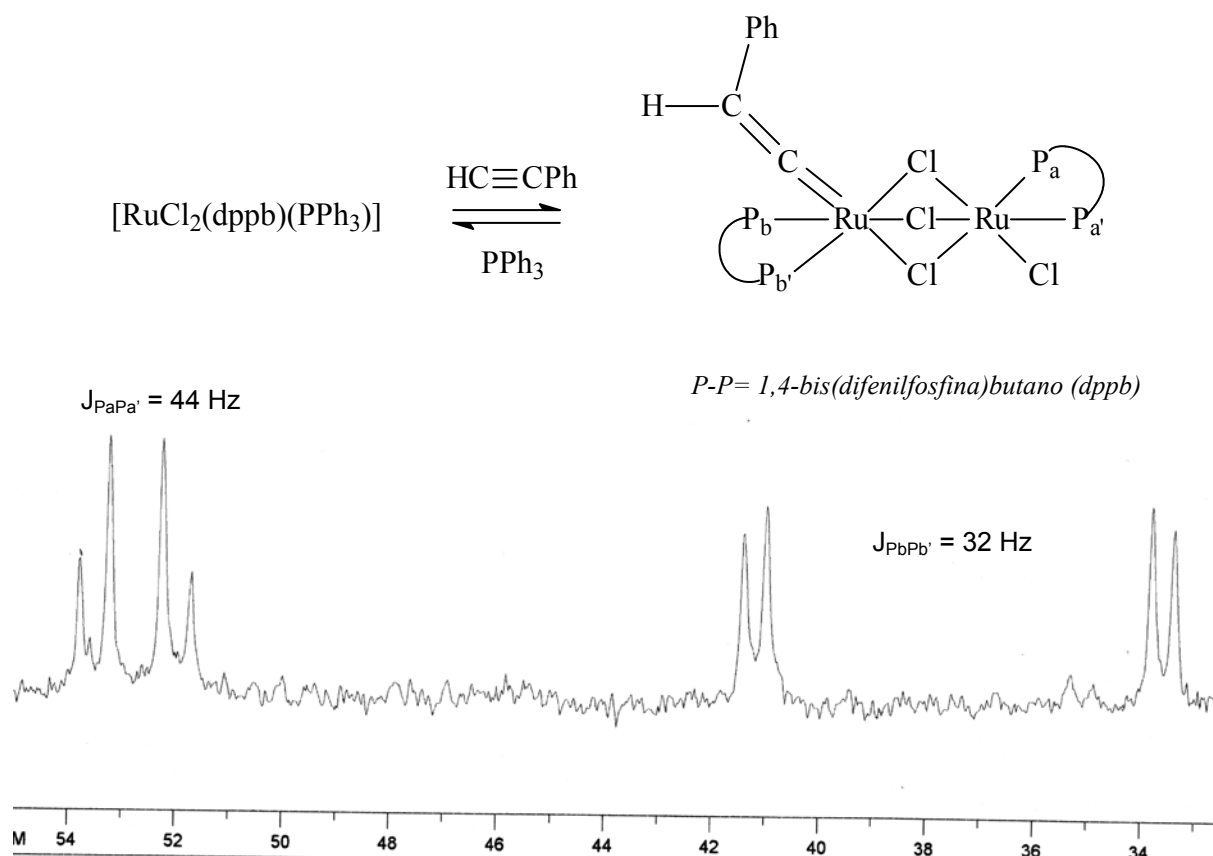


FIGURA 27: Espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo **(31)**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{D}_2\text{O}$ .

Os dois pares de dubletos observados no espectro de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo **(31)** revelam que o par mais blindado ( $J_{\text{PbPb}'} = 32 \text{ Hz}$ ) deve ser referente aos átomos de fósforos coordenados do lado do ligante vinilidênico, que sofrem um efeito de proteção anisotrópica devido ao sistema  $\pi$  do ligante vinilidênico. FOGG<sup>110</sup> e colaboradores mostraram que complexos binucleares similares (a partir do  $[\text{RuCl}(\text{dcypb})(\mu\text{-Cl})_3\text{Ru}(\text{dcypb})(\text{N}_2)]$  (onde  $\text{dcypb} = 1,4\text{-bis}(\text{dicroexilfosfina})\text{butano}$ )) desativam reações de metátese mesmo quando o ligante vinilidênico é substituído por um ligante carbênico.

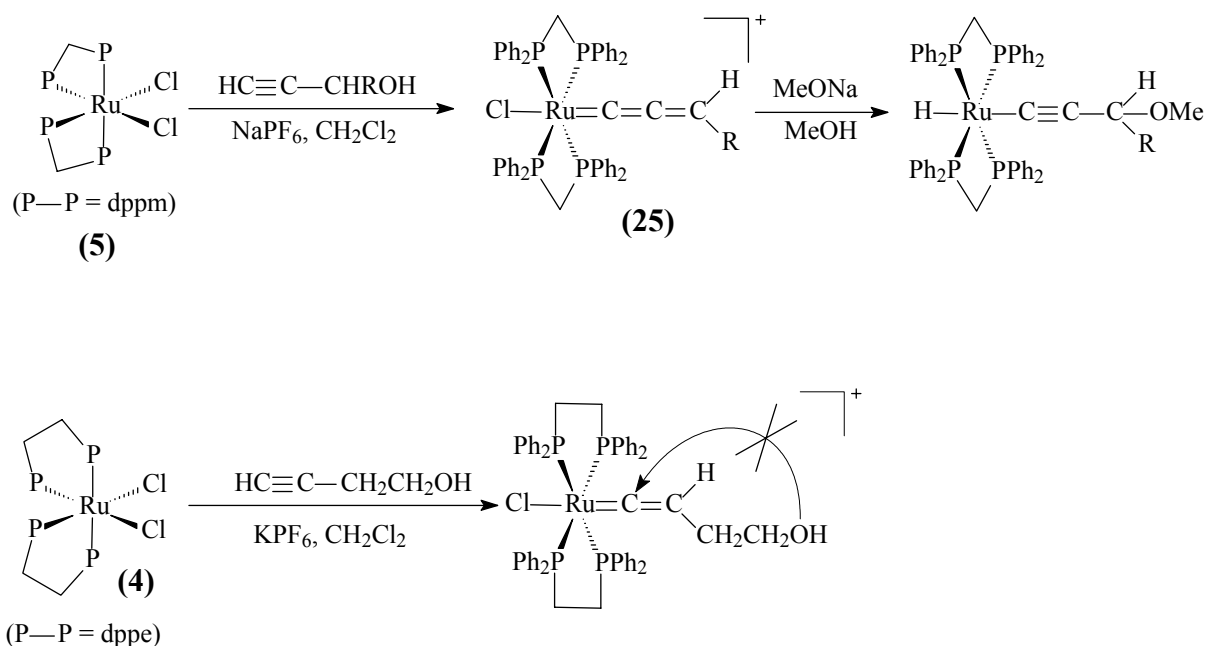
---

### 3.3. Síntese dos complexos contendo oxicarbenos

#### 3.3.1. $[\text{RuCl}(\text{dppm})_2(=\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{O})(\text{PF}_6)]$ {n = 3 (32), n = 4 (33)}.

Os complexos *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$  (4) e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2]$  (5) são bons precursores para a ativação de alcinos visando à coordenação dos mesmos na esfera do rutênio. O RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo (4) apresenta dois tripletos em  $\delta$  49,9 e 36,9 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 19,7$  Hz), enquanto para o complexo (5) os sinais são efetivamente mais blindados em  $\delta$  0,0 e -25 ppm ( $^2J_{\text{PP}} = 15$  Hz). Comparando os potenciais de oxidação, temos que o  $E_{\text{ox}}$  do complexo (4) é ligeiramente mais anódico que para o complexo (5) ( $E_{\text{ox}} = 380$  mV,  $E_{1/2} = 350$  mV para o complexo (5) e  $E_{\text{ox}} = 410$  mV,  $E_{1/2} = 380$  mV para o complexo (4), vs Ag/AgCl)<sup>104</sup>.

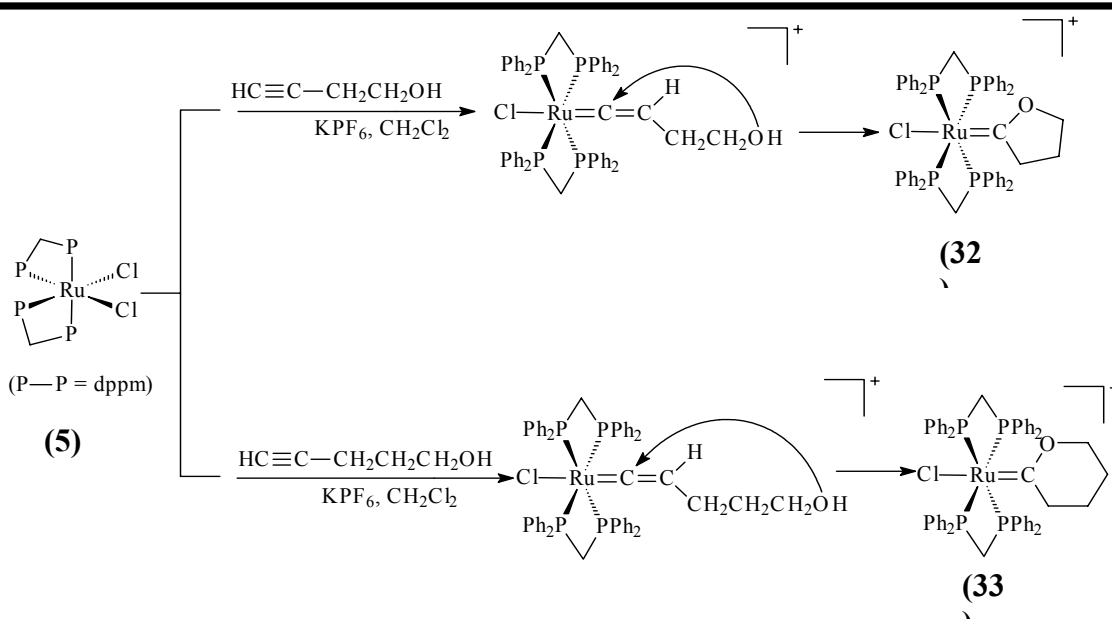
A ativação de alcinos funcionalizados por parte desses dois complexos proporciona estudar o efeito estérico causado pelas fosfinas. O complexo (5) em uma solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  na presença de 3-butino-1-ol ou 4-pentino-1-ol e  $\text{KPF}_6$  (2eq) leva a formação de um complexo vinilidênico que sofre um ataque nucleofílico intramolecular para gerar os respectivos complexos *trans*-clorooxicarbeno rutênio (32) e (31). Entretanto o complexo (4) nas mesmas condições na presença de 4-butino-1-ol leva a formação de um complexo vinilideno (25) como descrito anteriormente. Este vinilideno contendo dppe coordenada não sofre um ataque nucleofílico intramolecular devido a um efeito de proteção dos anéis aromáticos sobre o carbono  $\alpha$  vinilidênico. Efeito semelhante foi observado por DIXNEUF<sup>99</sup>, onde é reportado que o complexo (5) contendo dppm coordenada na presença de um álcool propargílico secundário e  $\text{NaPF}_6$  leva a formação do respectivo complexo vinilidênico que pela desidratação espontânea favorece a formação do *trans*-cloroalenilideno. Este último, sofre um ataque nucleofílico no carbono  $-\gamma$  e não carbono  $-\alpha$  ou  $-\beta$ , devido ao efeito de proteção dos grupos aromáticos da dppm sobre o carbono  $-\alpha$  (ESQUEMA 6).



ESQUEMA 6: Efeito estérico provocado pelos grupos arilas das bifosfinas dppm e dppe.

Entretanto, ao se utilizar o 3-butino-1-ol e o 4-pentino-1-ol na presença do complexo (5) em uma solução de diclorometano contendo KPF<sub>6</sub> (2 eq), é formado um complexo vinilidênico que sofre um ataque nucleofílico intramolecular para gerar os complexos *trans*-clorooxycarbene rutênio (II) catiônico (32) e (33), com anéis de cinco e seis membros respectivamente.

Embora DIXNEUF<sup>99</sup> descreva que o ataque nucleofílico ocorre no carbono - $\gamma$  e não no carbono - $\alpha$  o que provocaria a inserção de uma metoxila no carbono- $\alpha$  e a formação de um metoxicarbene, a formação do complexo (33) mostra que o espaço entre os anéis aromáticos das bifosfinas é suficiente para a obtenção desse oxycarbene (Esquema 7). A reação do complexo (5) frente à ativação do 5-hexino-1-ol nas mesmas condições para obter oxycarbene cíclico com um anel de 7 membros não foi observado possivelmente por este ser suficientemente grande para o espaço entre os anéis aromáticos da dppm.



ESQUEMA 7: Síntese dos complexos *trans*-cloroalqueno rutênio II, (32) e (33).

Os espectros de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} para os complexos (32) e (33) apresentam um singlete em  $\delta$  - 10 ppm e - 9,5 ppm respectivamente, mostrando a coplanaridade dos átomos de fósforo, o tamanho do anel formado não influencia significativamente no deslocamento químico dos átomos de fósforo. Observa-se ainda para os complexos um septeto referente ao acoplamento heteronuclear fósforo – flúor para o contra íon PF<sub>6</sub> ( $\delta$  -144 ppm,  $J_{PF} = 711$  Hz).

Os experimentos de RMN-<sup>1</sup>H revelam as multiplicidades esperadas para os anéis heterocíclicos de cinco e seis membros formados a partir dos ataques intranucleofílicos. Para o complexo (32) observam-se respectivamente os seguintes sinais em solução de CDCl<sub>3</sub>:  $\delta$  (ppm) 7,54 – 7,50 (m, 40H, Ph); 5,26 – 5,32 ppm (m, 4H, PCHP); 3,33 ppm (triplete, -CH<sub>2</sub>-O-, 2H,  $^3J_{HH} = 7,4$  Hz); 1,65 ppm (triplete, -CH<sub>2</sub>-C=, 2H,  $^3J_{HH} = 7,4$  Hz); 0,92 ppm (quintupeto, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 2H,  $^3J_{HH} = 7,4$ Hz). Para o complexo (33) descreve-se o RMN-<sup>1</sup>H como:  $\delta$  (ppm) 7,54 – 7,50 (m, 40H, Ph); 5,26 – 5,32 ppm (m, 4H, PCHP); 3,33 ppm (triplete, -CH<sub>2</sub>-O-, 2H,  $^3J_{HH} = 6,0$  Hz); 1,8 ppm (triplete, -CH<sub>2</sub>-C=, 2H,  $^3J_{HH} = 7,0$  Hz); 0,70 ppm (quintupeto, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 2,  $^3J_{HH} = 6,0$  Hz), 0,39 ppm (quintupeto, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, 2,  $^3J_{HH} = 6,0$  Hz).

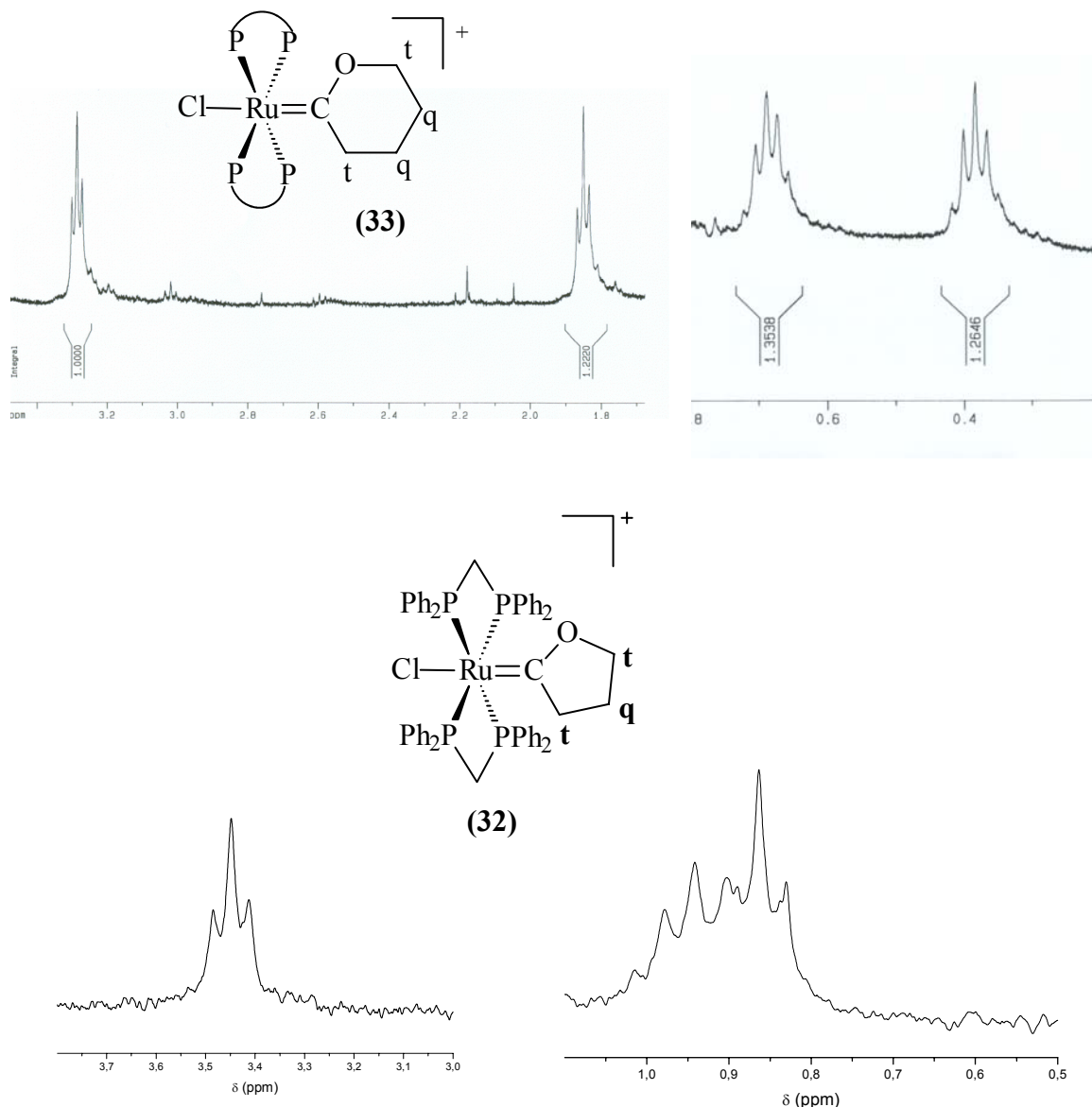


FIGURA 28: RMN de  $^1\text{H}$  para os complexos (33) e (32) em  $\text{CDCl}_3$ .

Para o complexo (33) esperar-se-ia um par de tripletos e um par de quintupletos para os metilenos que compõem o anel de seis membros do ligante carbeno. Como se pode observar na Figura 28, o tripleto mais desblindado refere-se ao metileno vizinho ao átomo de oxigênio enquanto o tripleto vizinho ao carbono- $\alpha$  metal se encontra mais blindado. O mesmo efeito é observado para os pares de quintupletos. Se o ataque nucleofílico não tivesse ocorrido, esperar-se-ia para o vinilideno complexo um multiplete referente ao acoplamento heteronuclear entre o hidrogênio vinilidênico e os quatro átomos de fósforo.

Experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica e pulso diferencial também confirmam a presença dos complexos oxicarbenos catiônicos descritos acima. Para os complexos oxicarbenos **(32)** e **(33)** observa-se uma onda anódica na região de 1500 mV e uma onda catódica na mesma região em experimentos de pulso diferencial. Estes valores estão de acordo com espécies catiônicas de rutênio (II)  $d^6$  (Figura 29).

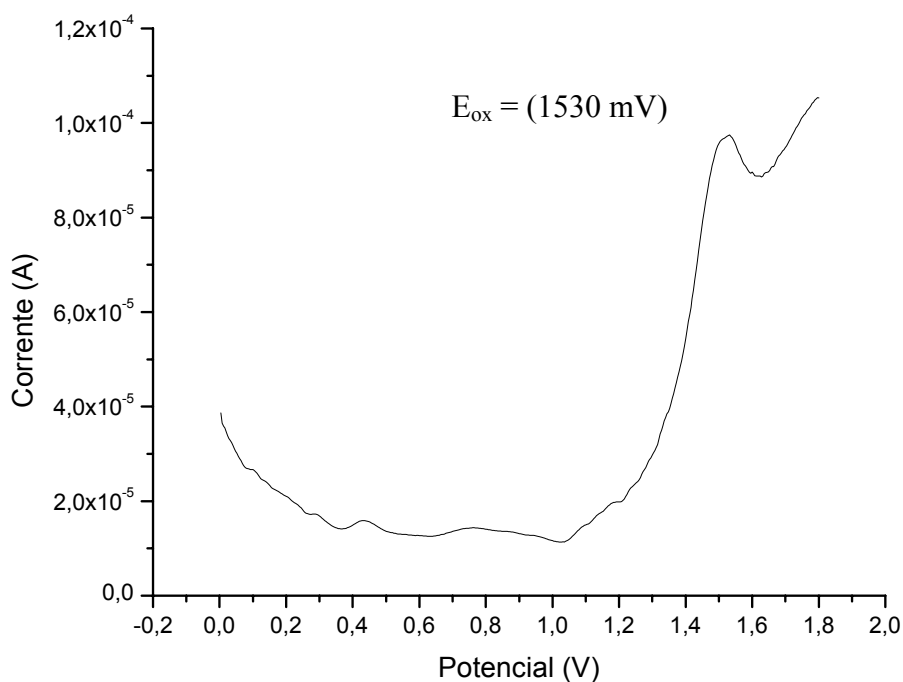


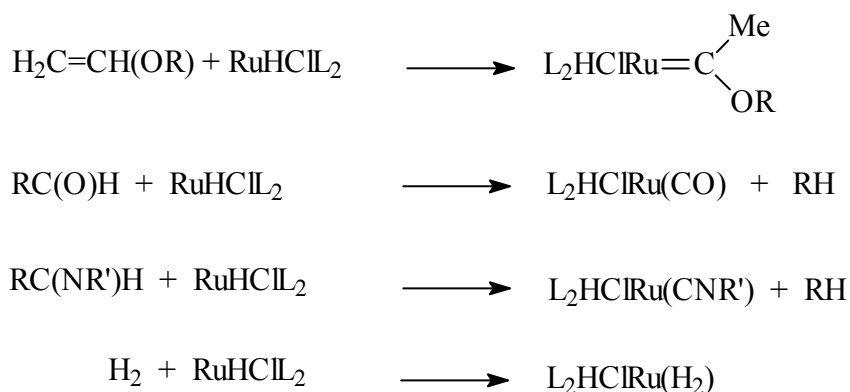
FIGURA 29: Pulso diferencial da região anódica para o complexo **(33)**.

TABELA 15: Valores de  $E_{ox}$ ,  $E_{red}$ , e  $E_{1/2}$  para os complexos **(31)** e **(32)**.

Complexo	$E_{ox}$ (mV)	$E_{red}$ (mV)
$[RuCl(dppm)_2(=C(CH_2)_3O)(PF_6)]$ <b>(32)</b>	1530	1524
$[RuCl(dppm)_2(=C(CH_2)_4O)(PF_6)]$ <b>(33)</b>	1475	1431

### 3.3.2. Reação entre o $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$ (7) e 2,3-dihidrofurano (DHF).

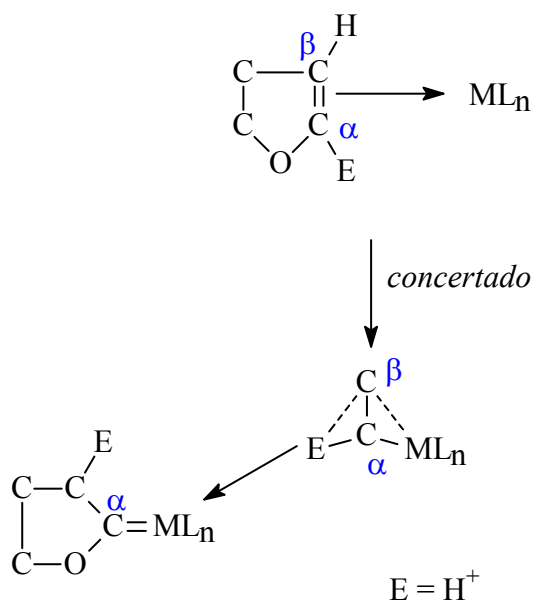
CAULTON *et al.* <sup>44</sup> reportaram a reação de um complexo insaturado de 14 elétrons com algumas moléculas orgânicas. O fragmento  $[\text{RuHClL}_2]$  ( $\text{L} = \text{P}i\text{Pr}_3$ ) disponível a partir do dímero  $[\text{RuH}(\mu\text{-Cl})\text{L}_2]_2$  tem sido utilizado como precursor frente moléculas  $\pi$ -ácidas, tendo como resultado a coordenação das mesmas no metal central (Esquema 8). Por exemplo, vinil éteres são isomerizados para se coordenarem como carbenos ligantes, aldeídos são decarbonilados produzindo CO, e aminas ( $\text{RHC}=\text{NR}'$ ) são quebradas fornecendo isonitrilas ( $\text{CNR}'$ ). Em certos casos  $\text{H}_2$  é produzido podendo ocorrer uma reação paralela com a espécie  $[\text{Ru}]$  para fornecer complexos intermediários do tipo  $[\text{RuHCl}(\text{H}_2)\text{L}_2]$ .



ESQUEMA 8: Reações gerais com complexos insaturados estabilizados por ligantes ricos em elétrons frente alguns compostos orgânicos.

Tendo como exemplo  $\text{L} = \text{PCy}_3$ , a reação entre a espécie  $[\text{RuHClL}_2]$  com 2,3-dihidrofurano é iniciada pela dehidrogenação do complexo  $[\text{RuH}(\text{H}_2)\text{Cl}(\text{PCy}_3)_3]$  para formar a espécie “ $\text{RuHCl}(\text{PCy}_3)_2$ ” e THF, seguida pela isomerização e coordenação do 2,3-dihidrofurano promovida por esse hidreto complexo<sup>45</sup>. A coordenação do vinil éter pode seguir um caminho concertado como descrito no Esquema 9.





ESQUEMA 9: Coordenação do vinil éter em um complexo insaturado de 14 elétrons Ru (II)  $d^6$ , contendo uma fosfina rica em elétrons.

A coordenação do grupo vinila envolve a formação de um  $\alpha$ -alquenil complexo e a isomerização do H- $\alpha$  em direção do carbono- $\beta$  que pode ser explicada por duas razões: 1) Quanto mais rico em elétrons for o metal central, mais o carbono- $\beta$  será ativado por retrodoação para aceitar um eletrófilo, no caso um  $\text{H}^+$ . 2) Vinil éteres são ácidos- $\pi$  e esses podem se tornam estáveis na presença de centros metálicos básicos. O aumento da densidade eletrônica sobre o metal proporcionado por fosfinas básicas pode melhorar a ativação de moléculas como a 2,3-dihidrofurano.

Em uma primeira abordagem entre o complexo dihidreto (7) e 2,3-dihidrofurano (DHF) foi obtido um sólido verde estável ao ar atmosférico. O complexo (7) (100 mg, 112  $\mu\text{mol}$ ) foi dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e DHF (85  $\mu\text{l}$ , 1.22 mmol) foi adicionado, a mistura foi agitada por 24 horas a 50  $^\circ\text{C}$ . Após o período, os voláteis foram evaporados sob vácuo e hexano (10 mL) foi adicionado produzindo um óleo escuro e um sobrenadante verde. Este foi filtrado por cânula e recolhido em outro tubo Schlenk e seco sob vácuo até secar. Então,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) foi adicionado e a solução verde resultante foi precipitada com MeOH

(10 mL) fornecendo um sólido verde que foi filtrado por cânula e lavado com MeOH (3 x 5 mL). O espectro de RMN de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  revelou um dublo dubleto em  $\delta$  66.6 ppm ( $J_{\text{PP}} = 21$  Hz), Figura 30.

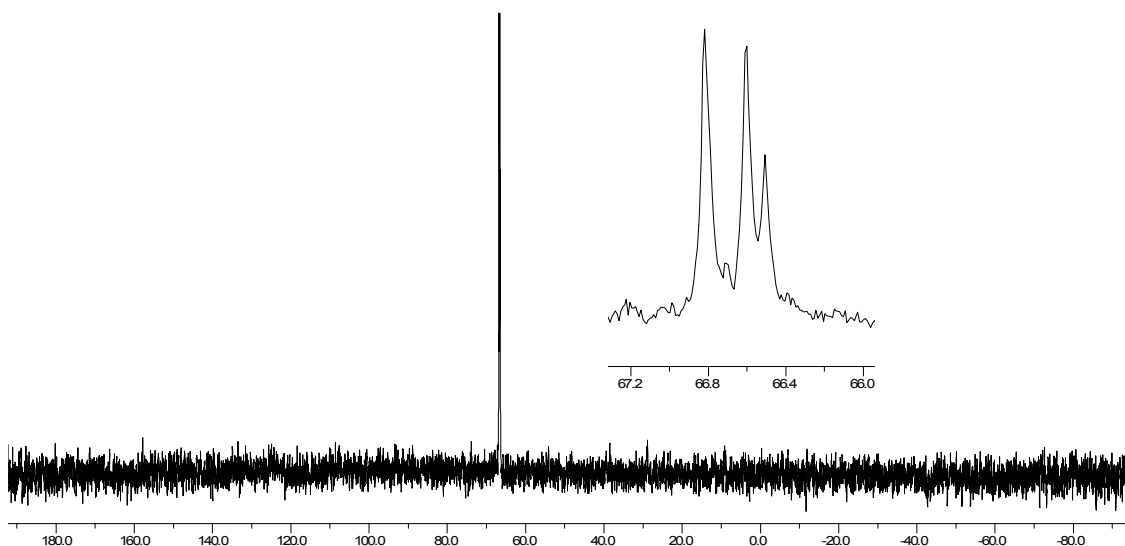


FIGURA 30: RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  do complexo (7) na presença de DHF.

O espectro de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  não é condizente com a estrutura inicialmente esperada para um oxycarbeno misto contendo hidreto com fórmula  $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{dtbpm})(=\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_3)]$ , assim como o espectro de  $^1\text{H}$  sugere uma outra estrutura com a dtbpm coordenada apresentando um dubleto em  $\delta$  1.58 ppm ( $J_{\text{HP}} = 31.5$  ppm) e um multiplete em  $\delta$  - 25.2 ppm com respeito à ligação Ru-H. Outros sinais na região alifática são observados em referência a coordenação do DHF, entretanto não foi possível sugerir uma estrutura condizente com a reação realizada com essas informações. A confirmação da estrutura foi obtida por difração de raios X de cristais apropriados obtidos por difusão lenta de MeOH em uma solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  contendo o complexo obtido.

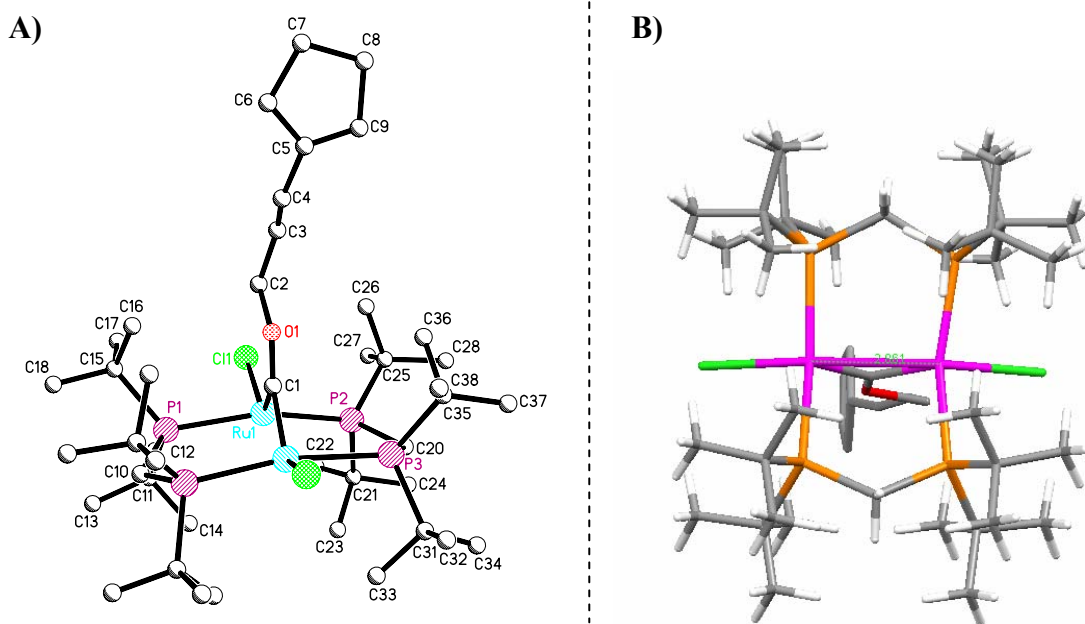


FIGURA 31: A) Estrutura e numeração atômica do complexo contendo DHF. B) Visualização da interação Ru-Ru.

A estrutura obtida é aquela de um complexo de rutênio (II) com quatro átomos de fósforo formando um anel heteronuclear de oito membros  $[(P-Ru-P-C)_2]$ . A interação atômica Ru-Ru (2.861 Å) provoca uma distorção no ângulo P-Ru-P como observado nos respectivos ângulos  $P2-Ru1-P1 = 156.61(11)^\circ$  e  $P1-Ru1-P3\#1 = 169.20(12)$ , Figura 31 B

TABELA 16: Distâncias e ângulos de ligações para o complexo apresentado na FIGURA 31.

Ru1...Ru1#1	2.8609(10)	P2-Ru1-P1	156.61(11)
Ru1-P1	2.372(2)	C1-Ru1-C11	124.5(2)
Ru1-P2	2.347(4)	P2-Ru1-C11	85.46(11)
Ru1-C1	1.889(6)	P1-Ru1-C11	87.51(9)
Ru1-C11	2.401(2)	C1-Ru1-P3#1	92.2(3)
Ru1-P3#1	2.453(4)	P1-Ru1-P3#1	90.83(12)
C1-O1	1.320(11)	O1-C1-Ru1#1	130.8(2)
C1-Ru1-P2	104.8(3)	O1-C1-Ru1	130.8(2)
C1-Ru1-P1	97.6(3)	Ru1#1-C1-Ru1	98.5(4)

Em uma segunda abordagem, a reação entre o complexo (7) e DHF foi realizada em  $CH_2Cl_2$  usando uma quantidade menor de DHF (2,0 eq) (18.7  $\mu$ L, 24.6 mmol) a

temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período, os voláteis foram evaporados e pentano (10 mL) foi adicionado, formando um precipitado verde claro. O sólido foi filtrado por cânula e dissolvido novamente em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mL) e precipitado novamente com pentano, esse procedimento foi repetido até o filtrante sair incolor. O espectro de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  revelou apenas dois singletos em  $\delta$  48.3 e 29.9 ppm em solução de  $\text{CDCl}_3$ , Figura 32.

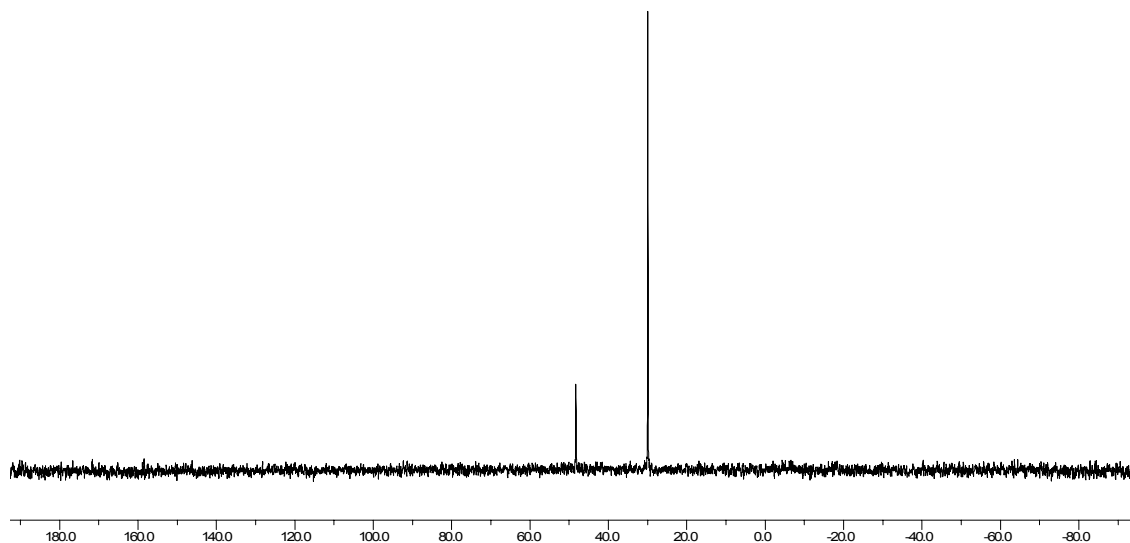


FIGURA 32:  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  para a segunda reação entre (7) e DHF.

O espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  (Figura 33) suporta a estrutura de um oxycarbeno coordenado e de uma segunda espécie até então desconhecida. Os sinais para o oxycarbeno podem ser observados em 4,58 ppm (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,3$  Hz), 4,06 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7,7$  Hz) e 2,04 (quintuplo,  $^3J_{\text{HH}} = 7,7$  Hz). O sinal para o grupo  $\text{P-CH}_2\text{-P}$  é observado como um multipletto entre 4,0 – 2,9 ppm e o acoplamento heteronuclear fósforo – hidrogênio é também observado entre 1,5 – 1,3 como um multipletto com basicamente duas constantes de acoplamentos diferentes ( $J_{\text{HP}} = 12,8$  e 13,6 Hz). Um sinal largo é observado em  $\delta$  - 7,8 ppm correspondente à ligação Ru-H.

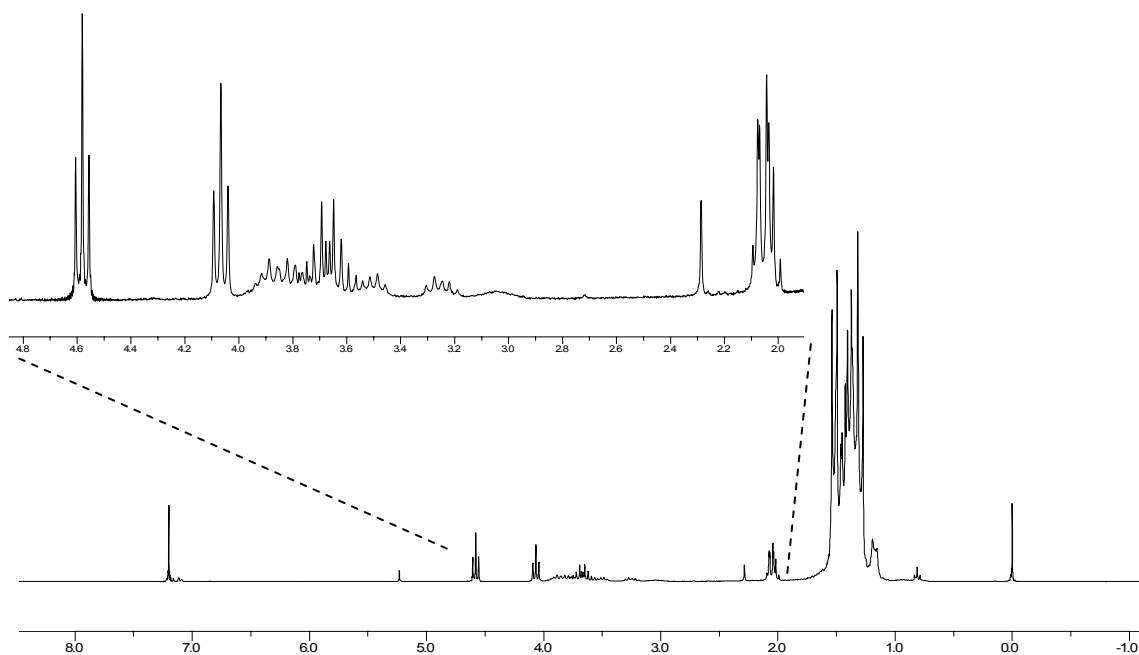


FIGURA 33: RMN-<sup>1</sup>H NMR da segunda reação do complexo (**7**) e DHF

O espectro de massas (FAB<sup>+</sup>)(Figura 36) referente ao complexo da Figura 33, revela um fragmento de massas para um oxycarbeno contendo dois cloros sugerindo a estrutura  $[\text{RuCl}_2(\text{dtbpm})(=\text{C}(\text{O})\text{C}_3\text{H}_6)]$   $m/z(\%) = 546.5(20)$ , e um segundo complexo com pico do íon molecular em  $m/z(\%) = 947.2(15)$ . Para explicar a origem de ambas estruturas é necessário considerar uma reação paralela com o solvente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), que fornece a fonte de cloretos para a obtenção dos mesmos, uma vez que há uma desproporcionalidade de átomos entre o complexo de partida e os produtos obtidos. Dois cristais diferentes foram obtidos na tentativa de cristalização da mistura de complexos obtidos. A primeira estrutura está de acordo com o fragmento de massas  $m/z(\%) = 947.2(15)$  referente ao complexo binuclear  $[\text{Ru}(\text{H}_2)(\text{dtbpm})]-(\mu\text{-Cl})_3-[\text{Ru}(\text{dtbpm})(\text{CO})]$ (**34B**), a estrutura e a numeração atômica é apresentada na Figura 34.

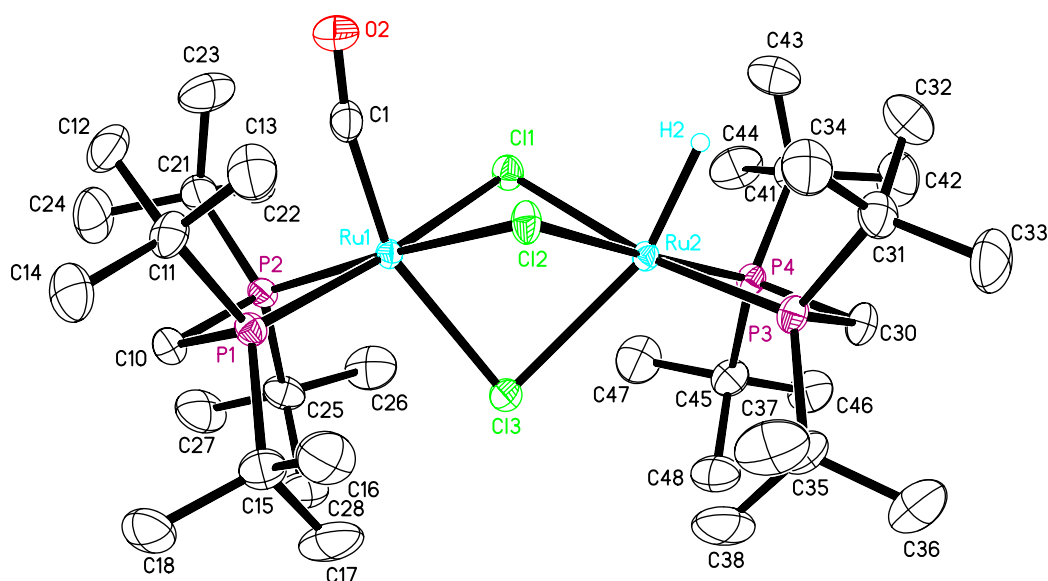


FIGURA 34: Estrutura de raios X e numeração atômica para o complexo binuclear  $[\text{Ru}(\text{H}_2)(\text{dtbpm})]-(\mu\text{-Cl})_3\text{-}[\text{Ru}(\text{dtbpm})(\text{CO})]$  (**34B**).

TABELA 17: Distâncias e ângulos de ligações selecionados para o complexo (**34B**).

Ru1-P2	2.3450(10)	C1-Ru1-Cl1	84.76(12)
Ru1-P1	2.3454(10)	P2-Ru1-Cl1	100.49(3)
Ru1-Cl2	2.4640(9)	P1-Ru1-Cl1	173.31(3)
Ru1-Cl3	2.4701(10)	Cl2-Ru1-Cl1	85.62(3)
Ru1-Cl1	2.4854(9)	Cl2-Ru1-Cl1	85.62(3)
Ru2-P3	2.2276(10)	Cl3-Ru1-Cl1	79.09(3)
Ru2-P4	2.2281(10)	P3-Ru2-P4	74.82(4)
Ru2-Cl2	2.5188(9)	P3-Ru2-Cl2	100.93(3)
Ru2-Cl1	2.5280(9)	P4-Ru2-Cl2	175.02(4)
Ru2-Cl3	2.6143(10)	P3-Ru2-Cl1	170.75(3)
C1-O2	1.142(4)	P4-Ru2-Cl1	100.25(4)
C1-Ru1-P2	97.23(12)	Cl2-Ru2-Cl1	83.59(3)
C1-Ru1-P1	92.15(12)	P3-Ru2-Cl3	113.12(3)
P2-Ru1-P1	73.96(3)	P4-Ru2-Cl3	107.21(4)
C1-Ru1-Cl2	173.71(3)	Cl2-Ru2-Cl3	76.74(3)
P1-Ru1-Cl2	100.03(3)	Cl1-Ru2-Cl3	75.68(3)
C1-Ru1-Cl3	C1-Ru1-Cl3	Ru1-Cl1-Ru2	83.94(3)
P2-Ru1-Cl3	99.10(3)	Ru1-Cl2-Ru2	84.57(3)
P1-Ru1-Cl3	105.25(3)	Ru1-Cl3-Ru2	82.46(3)
Cl2-Ru1-Cl3	80.47(3)	O2-C1-Ru1	168.9(3)

A estrutura para o complexo (**34B**) é aquela de um binuclear rutênio (II) com três átomos de cloro na ponte entre os dois centros metálicos. A estrutura está de acordo com o fragmento de massas  $m/z(\%) = 947.2 (15)$  encontrada por FAB<sup>+</sup>, assim como o sinal em  $\delta - 7.8$  ppm observado por RMN-<sup>1</sup>H em referência ao modo de coordenação Ru-H<sub>2</sub>. A distância de ligação Ru<sub>2</sub>-Cl<sub>3</sub> (2.6143(10)Å) é relativamente maior que para as outras ligações semelhantes no mesmo complexo, especificamente a ligação Ru<sub>2</sub>-Cl<sub>3</sub> está *trans* a ligação Ru-H<sub>2</sub>. Como observado por RMN-<sup>1</sup>H o sinal em  $\delta - 7.8$  ppm (sinal largo) é típico para ligações rutênio – hidrogênio molecular, entretanto não é esperado que esse tipo de coordenação possa produzir um efeito eletrônico sobre a ligação Ru-Cl no sentido de alongar o comprimento da mesma. Assim, é coerente pensar que se tem na verdade uma espécie do tipo Ru-H (hidreto) para o complexo (**34B**). Com base nesses dados, é proposto que o complexo (**34B**) seja a espécie observada como um sinal majoritário em  $\delta 29.9$  ppm no espectro de RMN-<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}. O sinal minoritário observado em  $\delta 48.3$  ppm supõe-se ser o oxicarbeno com fórmula, *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dtbpm)(=C(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)](**34A**). A estrutura desse último também foi resolvida por difração de raios X (Figura 35) e é o segundo cristal obtido a partir da cristalização em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/pentano. O deslocamento químico do fósforo para o complexo (**34A**) está em concordância com aquele observado para o complexo [(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>RuCl(H)(=C(O)C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)] ( $\delta 47.5$  ppm) previamente apresentado por CAULTON<sup>45</sup>. A estrutura de raios-X e a numeração atômica é apresentada na Figura 35.

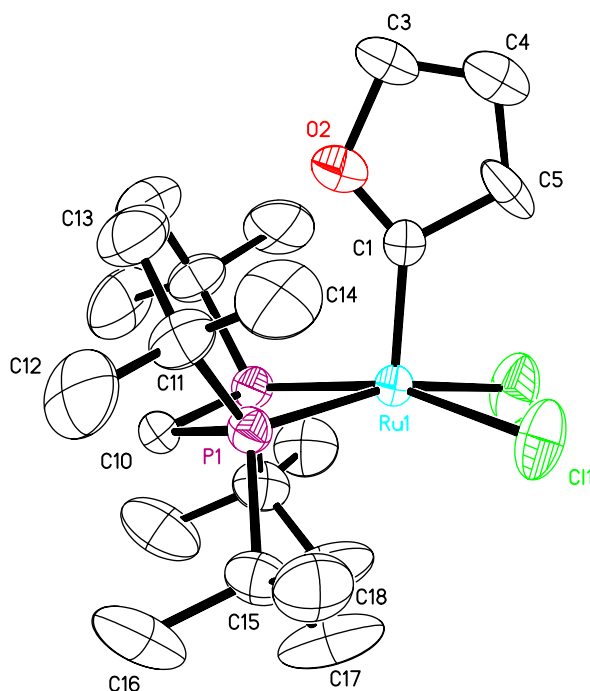


FIGURA 35: Estrutura e numeração atômica para o *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dtbpn)(=C(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)](**34A**).

TABELA 18: Distâncias e ângulos de ligações selecionados para o complexo (**34A**)

Ru1-C1	1.843(6)	P1-Ru1-Cl1	97.15(5)
Ru1-P1	2.3247(12)	Cl1#1-Ru1-Cl	87.25(7)
Ru1-Cl1	2.4202(13)	O2-C1-C5	103.4(7)
C1-O2	1.256(8)	O2-C1-Ru1	134.9(5)
C1-C5	1.470(11)	C5-C1-Ru1	121.7(6)
O2-C3	1.480(10)	C1-O2-C3	115.1(6)
C3-C4	1.388(13)	C4-C3-O2	104.7(8)
C4-C5	1.406(13)	C3-C4-C5	105.6(9)
C1-Ru1-P1	74.11(6)	C4-C5-C1	111.2(9)
P1-Ru1-Cl1#1	162.93(5)	P1-C10-P1#1	97.7(3)
C1-Ru1-Cl1	95.73(15)	P1#1-Ru1-P1	74.11(6)

A estrutura para o complexo (**34A**) está de acordo com o fragmento de massas em  $m/z(\%) = 546.5(20)$ , assim como os sinais observados para a coordenação do DHF como



---

um oxicarbeno por RMN-<sup>1</sup>H. O fragmento de massas em  $m/z = 511.3$  [M-Cl] é também observado no espectro de massa FAB<sup>+</sup>.

A estrutura para o complexo (**34A**) é aquela de uma pirâmide de base quadrada com um oxicarbeno na posição apical. Os átomos de cloro estão em posição *cis* um em relação ao outro, apresentando um ângulo maior que para P-Ru-P (Cl1#1-Ru1-Cl = 87.25(7)<sup>o</sup> e P1#1-Ru1-P1 = 74.11(6)<sup>o</sup> respectivamente). O comprimento de ligação Ru-carbeno (Ru1-C1 = 1.843(6)Å) está de acordo com complexos similares descritos na literatura. [RuCl<sub>2</sub>(dtbpm)(=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (Ru=C = 1.826(2)Å)<sup>6</sup>, [RuCl<sub>2</sub>(dtbpm)(=CH-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (Ru=C = 1.858(2)Å)<sup>13</sup> e [RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=C-C=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (Ru=C = 1.844(4) Å)<sup>25</sup>.

Geralmente o ligante com maior efeito *trans* ocupa a posição apical em um sistema piramidal de base quadrada, *trans* a um sítio vago de coordenação. Por exemplo, como descrito por CAULTON<sup>45</sup> para o complexo [(dtbpm-κ<sup>2</sup>P)RuH(=C(O)C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)], o hidreto ocupa a posição apical. A razão para essa disposição geométrica é estabilidade molecular de um forte doador-σ (hidreto) *trans* a um sítio vago. Entretanto, o efeito *trans* pode ser modulado por fatores geométricos como descrito por ESTERUELAS *et al.*<sup>112</sup>, que descrevem um complexo de ósmio contendo um alquilideno, que ocupa preferencialmente a posição apical, em contra partida da presença de um carbonil ligante coordenado no mesmo complexo.

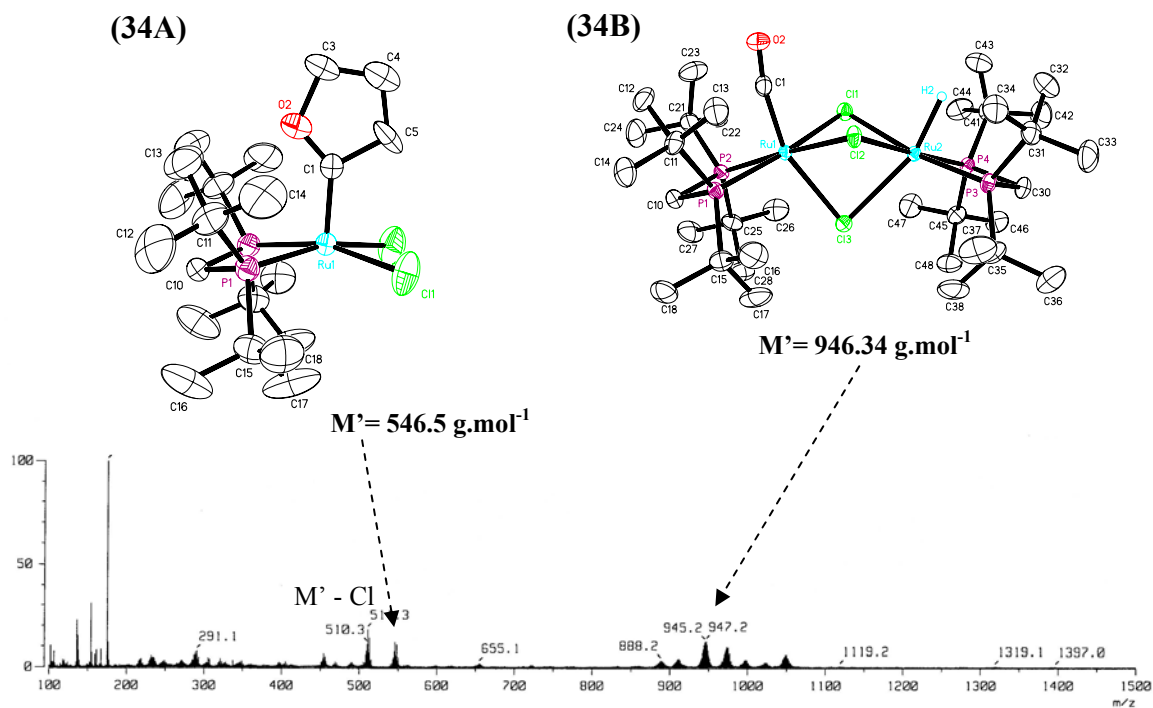


FIGURA 36: Espectros de massas ( $\text{FAB}^+$ ) para os complexos (34A) e (34B) como uma mistura de complexos para a reação do complexo (7) com DHF.

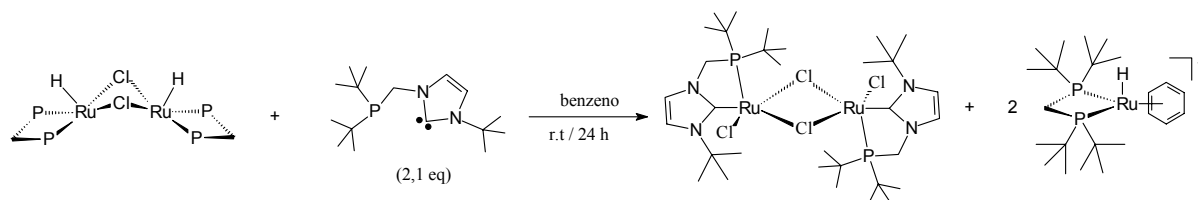
TABELA 19: Parâmetros de rede para os complexos (34A), (34B) e (34C).

Complex	(34A)	(34B)	(34C)
Empirical formula	C <sub>42</sub> H <sub>87</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> P <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub>	C <sub>35</sub> H <sub>77</sub> Cl <sub>3</sub> OP <sub>4</sub> Ru <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>4</sub> OP <sub>2</sub> Ru
Formula weight	1021.04	946.34	631.40
Temperature	200(2) K	200(2) K	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	orthorhombic	Monoclinic	orthorhombic
Space group	Pnma	P2 <sub>1</sub> /c	Cmc2 <sub>1</sub>
Z	4	4	4
Unit cell dimensions	a = 24.2206(2) Å $\alpha$ = 90 deg. b = 18.2699(2) Å $\beta$ = 90 deg. c = 11.5377(1) Å $\gamma$ = 90 deg.	a = 16.809(2) Å $\alpha$ = 90 deg b = 13.2807(17) Å $\beta$ = 112.431(3) deg c = 21.314(3) Å $\gamma$ = 90 deg	a = 15.8262(13) Å $\alpha$ = 90 deg b = 12.4132(8) Å $\beta$ = 90 deg c = 15.3819(12) Å $\gamma$ = 90 deg
Volume	5105.52(8) Å <sup>3</sup>	4398.0(10) Å <sup>3</sup>	3021.8(4) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.33 g/cm <sup>3</sup>	1.43 g/cm <sup>3</sup>	1.39 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.85 mm <sup>-1</sup>	1.04 mm <sup>-1</sup>	0.99 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	polyhedron	Polyhedron	polyhedron
Crystal size	0.49 x 0.32 x 0.14 mm <sup>3</sup>	0.17 x 0.12 x 0.07 mm <sup>3</sup>	0.26 x 0.18 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	Dark red brown	Red	brown
Theta range for data collection	1.7 to 27.5 deg.	1.9 to 28.4 deg	2.5 to 27.5 deg
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -23 ≤ k ≤ 23, -14 ≤ l ≤ 14	-22 ≤ h ≤ 22, -17 ≤ k ≤ 17, -28 ≤ l ≤ 28	-20 ≤ h ≤ 6, -11 ≤ k ≤ 12, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	49020	45472	5102
Independent reflections	5993 (R(int) = 0.0686)	11009 (R(int) = 0.0865)	2973 (R(int) = 0.0355)
Observed reflections	5176 (I > 2σ(I))	7801 (I > 2σ(I))	2533 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.89 and 0.68	0.93 and 0.84	0.95 and 0.78
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	5993 / 694 / 377	11009 / 29 / 471	2973 / 2 / 160
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.23	1.00	1.05
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.093, wR2 = 0.222	R1 = 0.047, wR2 = 0.085	R1 = 0.039, wR2 = 0.074
Largest diff. peak and hole	1.71 and -2.75 eÅ <sup>-3</sup>	0.72 and -0.67 eÅ <sup>-3</sup>	0.30 and -0.61 eÅ <sup>-3</sup>

### 3.4. Síntese dos complexos contendo carbeno imidazólico

#### 3.4.1. $[\text{RuCl}(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$ (**40**)

A primeira reação com sucesso na coordenação do ligante CNCP e um complexo contendo rutênio foi obtida entre o complexo  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**7**) e o ligante CNCP desprotonado (2,1 eq) em benzeno a temperatura ambiente e 20 horas de reação. A reação foi realizada com o intuito de se obter um complexo misto contendo CNCP e dtbpm coordenados, por exemplo  $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{dtbpm})(\text{CNCP})]$ . Entretanto a caracterização do produto obtido sugere outra estrutura, o espectro de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  e  $^1\text{H}$  suportam uma mistura de complexos como as estruturas apresentadas no Esquema 10.



ESQUEMA 10: Preparação dos complexos  $[\text{RuCl}(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**40**) e  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{dtbpm})(\eta^6\text{-benzeno})]^+$  como uma mistura a partir do complexo (**7**).

O espectro de  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figura 37) revela três singletos em  $\delta$  133.2, 131.4 ppm (binuclear) e 102.4 ppm (hidreto) e o ligante CNCP protonado livre em  $\delta$  31 ppm, enquanto o  $\text{RMN-}^1\text{H}$ , Figura 38, revela a presença de um pseudo tripleto em  $\delta$  - 31.5 ppm ( $^2J_{\text{HP}} = 31.2$  Hz), referente ao acoplamento heteronuclear hidreto – fósforo.

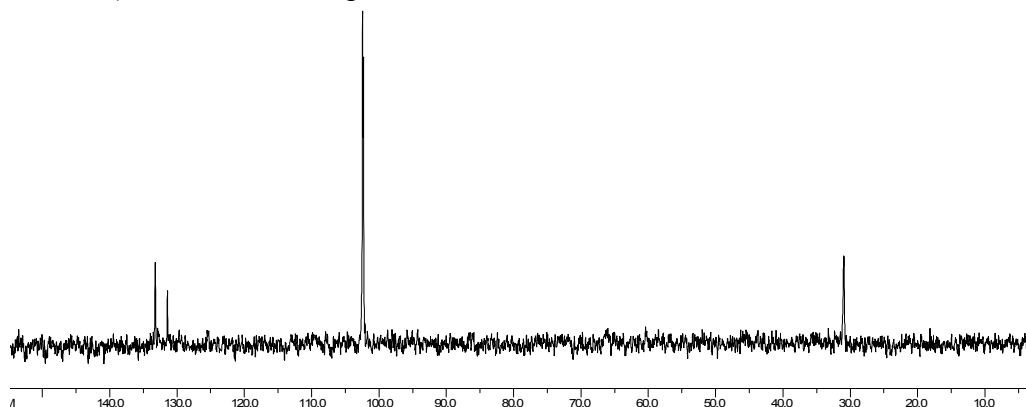


FIGURA 37:  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para a reação descrita no Esquema 10 ( $\text{CDCl}_3$  / 101.3 MHz).

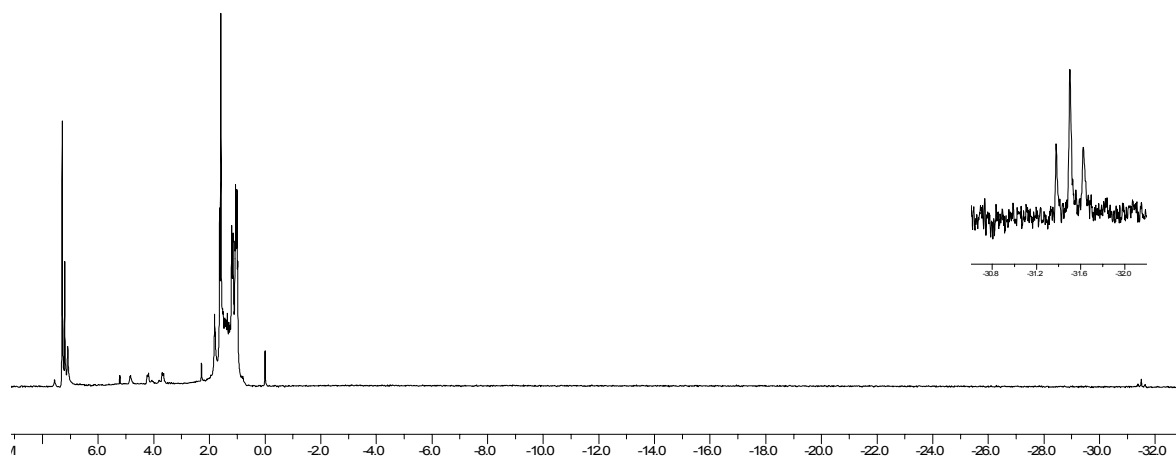
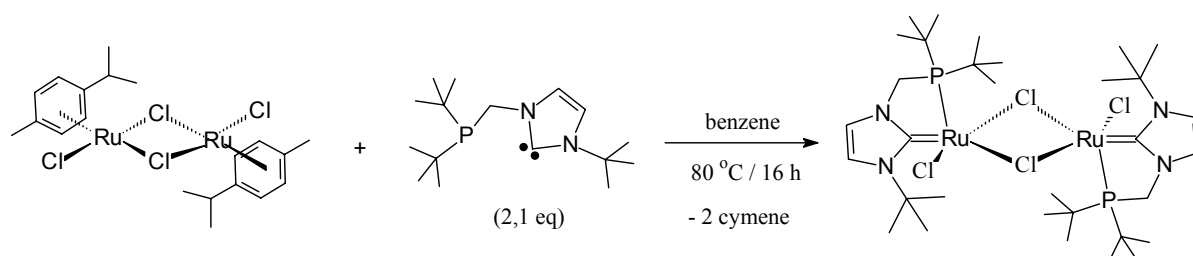


FIGURA 38:  $^1\text{H}$ -RMN para a reação descrita no Esquema 10 ( $\text{CDCl}_3$  / 250 MHz).

Cristais apropriados foram obtidos a partir da reação descrita no Esquema 10 pela condensação lenta de pentano em uma solução de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  contendo o produto, e a estrutura sugerida para o complexo (**40**) foi determinada por difração de raios X. A estrutura será discutida em detalhes mais a frente.

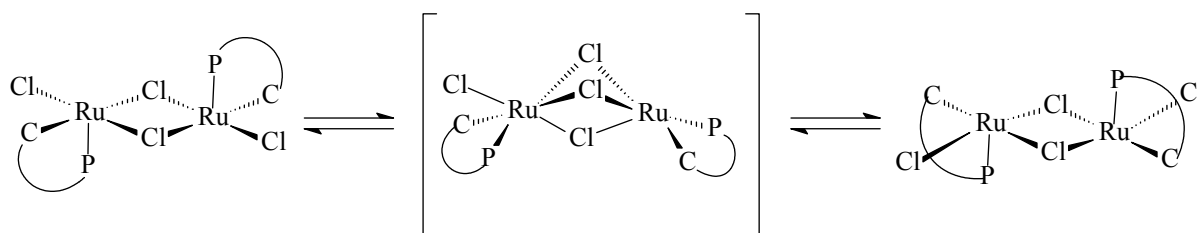
A reação do ligante CNCP desprotonado com  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  (**1**) foi realizada, comparativamente a síntese do binuclear contendo uma bifosfina coordenada  $[\text{RuCl}(\text{P-P})]_2-(\mu\text{-Cl})_2$ <sup>84</sup>, entretanto não se observou a coordenação do ligante e muitas das vezes observou-se a protonação do mesmo, ainda quando a reação foi realizada em solventes não próticos. Reações realizadas com outros precursores contendo rutênio como:  $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_4]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{bipy})]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})]$  e  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_x$  foram realizadas, mas a coordenação do ligante CNCP não foi observada. Na tentativa de se aprimorar a síntese do complexo (**40**) utilizou-se um complexo livre de fosfinas e obtido comercialmente  $[\text{RuCl}_2(\eta^3\text{-cimenon})]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$ . Este foi dissolvido em benzeno e em seguida adicionou-se o ligante CNCP desprotonado e a mistura resultante foi agitada a 80 °C por 20 horas, fornecendo o complexo (**40**) como um precipitado verde. O produto é insolúvel em benzeno e pode ser obtido pela filtração do sólido verde por cânula e lavado com pentano e seco sob vácuo. O

complexo **(40)** é um complexo binuclear insaturado (16 elétrons) de rutênio (II) com dois cloros em ponte, estabilizado por um ligante quelante volumoso rico em elétrons como apresentado no Esquema 11.

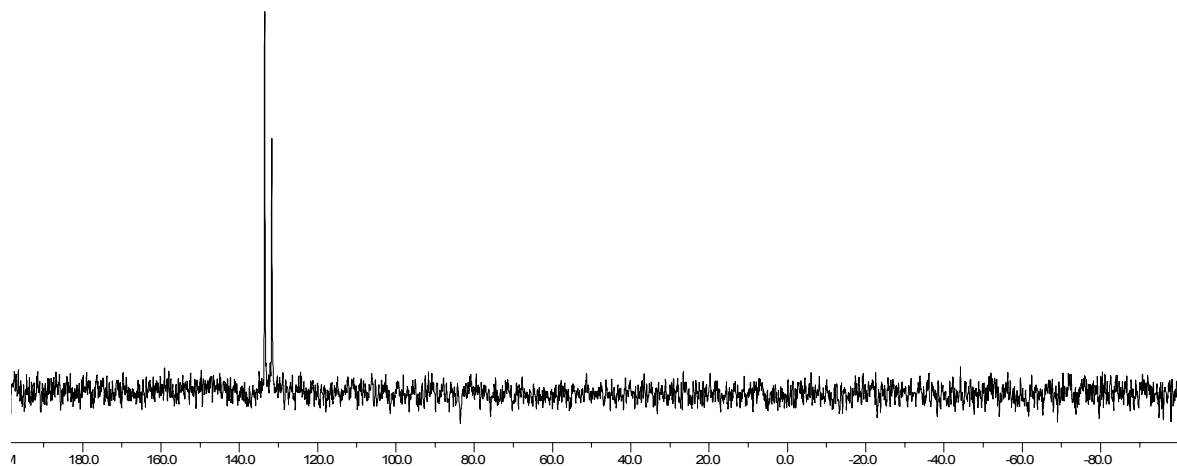
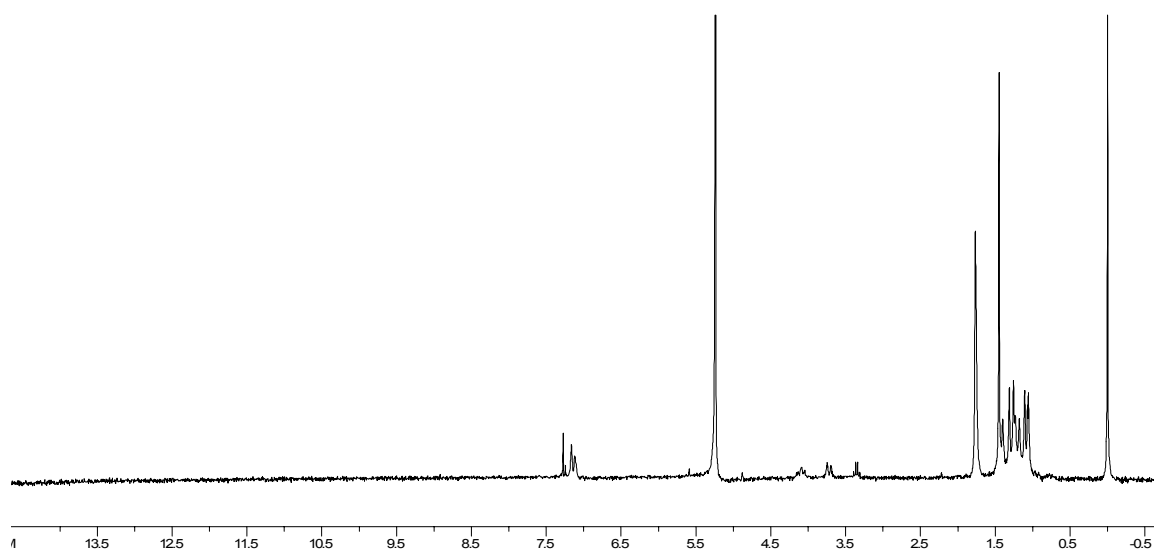


ESQUEMA 11: Síntese do complexo **(40)**.

O espectro de massas (FAB<sup>+</sup>) fornece como principais fragmentos para o complexo **(40)** as massas:  $m/z(\%)$ : 909.0 (20) M<sup>+</sup>; 873,0 (10) M<sup>+</sup> - Cl<sup>-</sup>; 454.1 (70) M<sup>+</sup>/2; 383.2 (60) M<sup>+</sup>/2 - 2Cl<sup>-</sup>. Dois singletos são observados para o espectro de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} em  $\delta$  133.5 ppm (s) e 131,7 ppm (s), que sugerem um processo dinâmico de inter conversão entre dois diastereoisômeros, envolvendo um intermediário com três cloros em ponte como descrito no Esquema 12. Este comportamento pode ser observado por RMN-<sup>1</sup>H em referência ao acoplamento heteronuclear hidrogênio – fósforo da parte contendo o grupo P-t(But)<sub>2</sub>, que revela um multipletto entre  $\delta$  1,42 – 1,00 ppm em solução de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

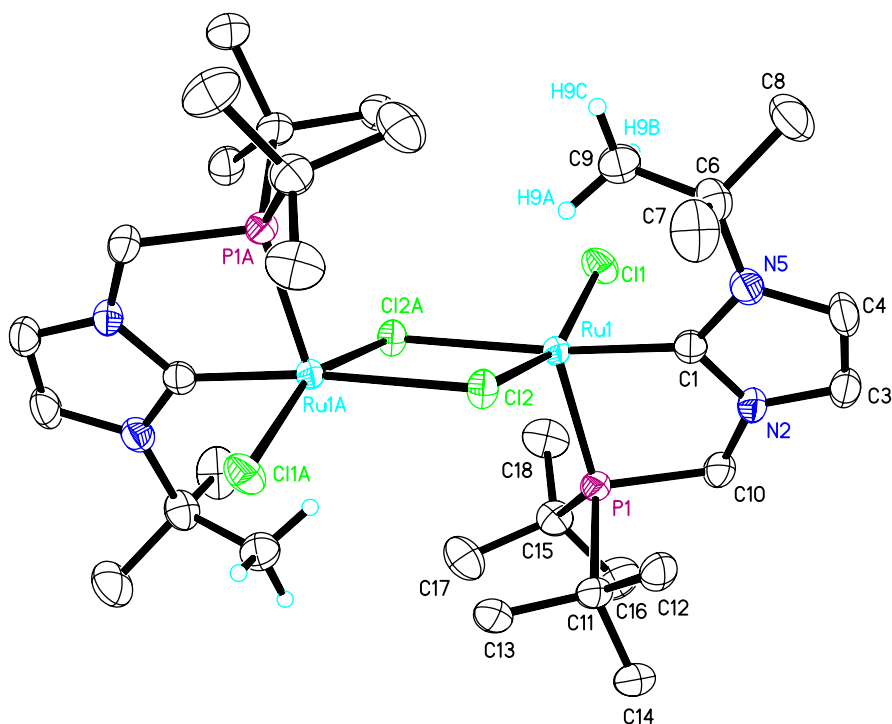


ESQUEMA 12: Interconversão entre os diastereoisômeros para o complexo **(40)**.

FIGURA 39: RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo (40) em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .FIGURA 40: RMN- $^1\text{H}$  NMR do complexo (40) em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 

A confirmação da estrutura sugerida para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{CNCP}-\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))]_2-(\mu\text{-Cl})_2$  (40) foi obtida por difração de raios X para as duas reações partindo do hidreto complexo  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2(\mu\text{-Cl})_2$  (7) e do binuclear  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-cimen})]_2-(\mu\text{-Cl})_2$  (Figura 41) contendo um ligante CNCP por centro metálico. Distâncias e ângulos de ligações selecionados estão sumarizados na Tabela 20.

A)



B)

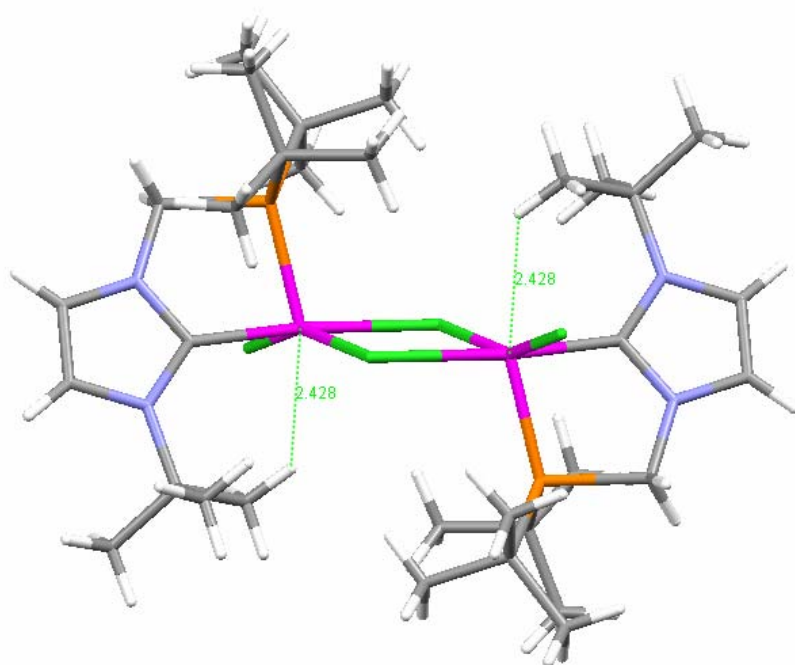


FIGURA 41: A) ORTEP view e numeração atômica para o  $[\text{RuCl}(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))]_2-(\mu\text{-Cl})_2$  (**40**), 50% elipsoide B) Interação agóstica entre o H e o centro metálico.



TABELA 20: Distâncias e ângulos de ligações para o complexo (40).

Ru1-C1	1.981(3)	C1-Ru1-Cl2	99.95(8)
Ru1-P1	2.2178(7)	P1-Ru1-Cl2	102.43(3)
Ru1-Cl1	2.3795(7)	Cl1-Ru1-Cl2	158.69(3)
Ru1-Cl2	2.4372(7)	C1-Ru1-Cl2#1	173.90(8)
Ru1-Cl2#1	2.5213(7)	P1-Ru1-Cl2#1	103.68(3)
C1-Ru1-P1	81.88(8)	Cl1-Ru1-Cl2#1	91.41(3)
C1-Ru1-Cl1	85.20(8)	Cl2-Ru1-Cl2#1	81.45(2)
P1-Ru1-Cl1	98.76(3)	Ru1-Cl2-Ru1#1	98.55(2)

A estrutura não é apenas consistente com uma estrutura contendo duas pirâmides de base quadrada ligadas por uma ponte de ligantes cloro, mas, também como dois octaedros distorcidos se considerarmos a interação agóstica ocupando a sexta posição ( $H9 - Ru1 = 2.428 \text{ \AA}$ ). Esta interação pode ser observada por RMN- $^1H$  como dois singletos referentes ao grupo N-tBut em  $\delta$  1.76 ppm e 1.45 ppm, sugerindo que um dos grupos metilas apresenta-se estático devido à interação com o centro metálico e os outros dois apresentam-se com livre rotação no eixo C-C, proporcionando uma não equivalência para as metilas no grupo *tert*-But ligado ao nitrogênio do anel imidazólico. O ligante CNCP coordena-se em uma posição axial ao plano dos ligantes cloro com um deles *trans* ao carbeno imidazólico. À distância de ligação para a ligação Ru-Cl apresenta-se maior neste caso ( $Ru1-Cl2\#1 = 2.5213(7) \text{ \AA}$  e  $Ru1-Cl1 = 2.3795(7) \text{ \AA}$ ) devido ao efeito  $\sigma$  doador do carbeno em direção ao metal central.

### 3.4.2. *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(CNCP-κ<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>,P))(bipy)] (41)

A interação agóstica no complexo (40) pode ser rompida frente à coordenação de ligantes N-heterocíclicos como a bipyridina, fornecendo o complexo (41). A reação direta do ligante CNCP desprotonado com o complexo *cis*, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (13) não fornece o respectivo complexo (41), comparativamente a síntese do *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (15) pela substituição da PPh<sub>3</sub> por dcype<sup>59</sup>. O complexo (41) foi obtido como um sólido vermelho após ser precipitado com pentano em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Apenas um singlete é observado no espectro de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Figura 42) em δ 119.4 ppm em solução de CDCl<sub>3</sub>. O espectro de massas (FAB<sup>+</sup>) apresenta como pico do íon molecular o fragmento de massas *m/z*(%): 575.2 (95) M<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>, que está em concordância com a estrutura sugerida. O espectro de RMN-<sup>1</sup>H (Figura 43), sugere que a bipy está coordenada em posição *cis* aos cloretos em referência a duplicidade de sinais encontrados para os hidrogênio *orto*, *meta* e *para*, sugerindo a não equivalência de ambos os anéis. O acoplamento heteronuclear entre o grupo *tert*-But e o átomo de fósforo é observado como um dubleto em δ 0.54 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.8 Hz, 18H, P-(*t*Bu)<sub>2</sub>).

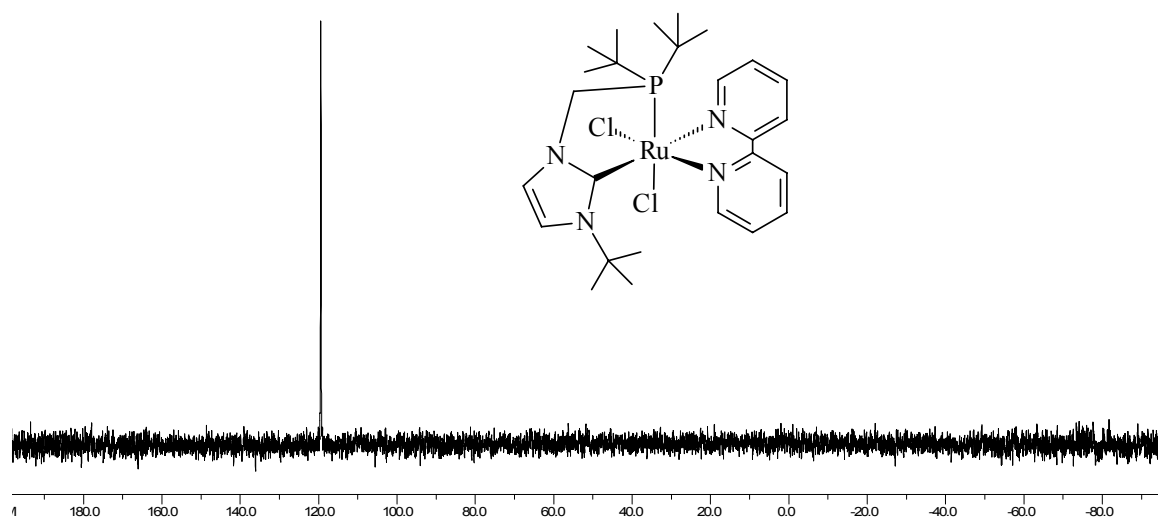
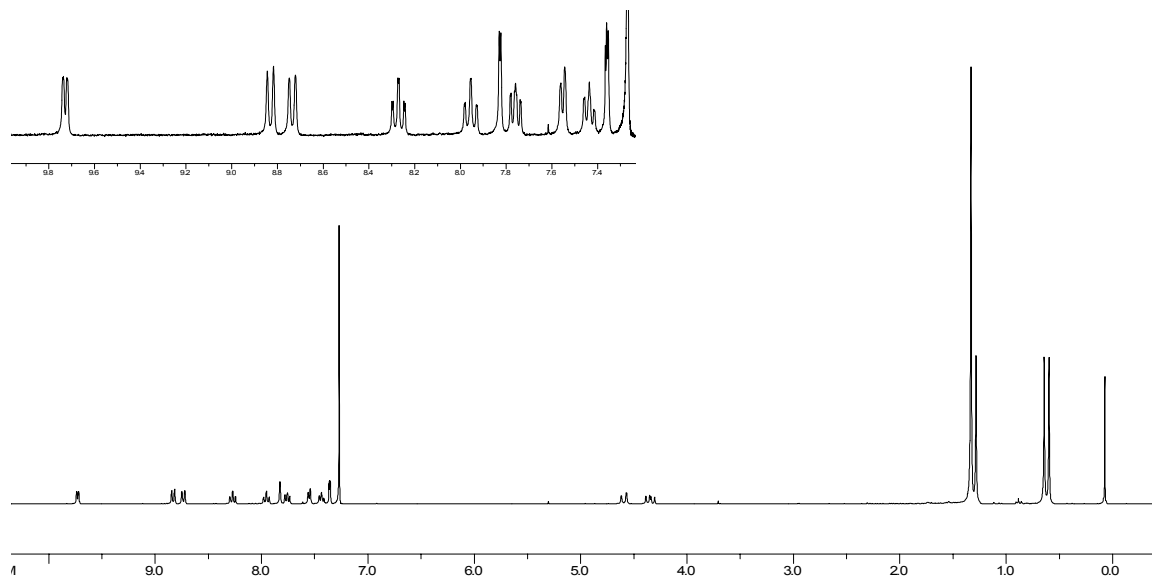


FIGURA 42:RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} para o complexo (41) em CDCl<sub>3</sub>.

FIGURA 43:RMN-<sup>1</sup>H NMR do complexo **(41)** em CDCl<sub>3</sub>.

Cristais apropriados do complexo **(41)** foram obtidos e a estrutura sugerida foi confirmada por difração de raios X. Os ângulos e distâncias selecionados estão sumarizados na Tabela 21. A estrutura é aquela de um octaedro distorcido como evidenciados pelos seguintes ângulos de ligação C1-Ru1-P1 e N21-Ru1-C1 ( $81.40(6)^\circ$  e  $170.34(8)^\circ$  respectivamente). O ligante CNCP está coordenado em uma posição perpendicular ao plano da bipy, com o carbeno *trans* ao nitrogênio da bipy e o fósforo *trans* a um cloro, sendo essas ligação mais longas em referência as ligações Ru-Cl e Ru-N, como sumarizado na Tabela 21. O isômero *trans* relativo aos átomos de cloro não foi observado por essas técnicas de caracterização e o isômero *cis* deve ser o isômero termodinâmico.

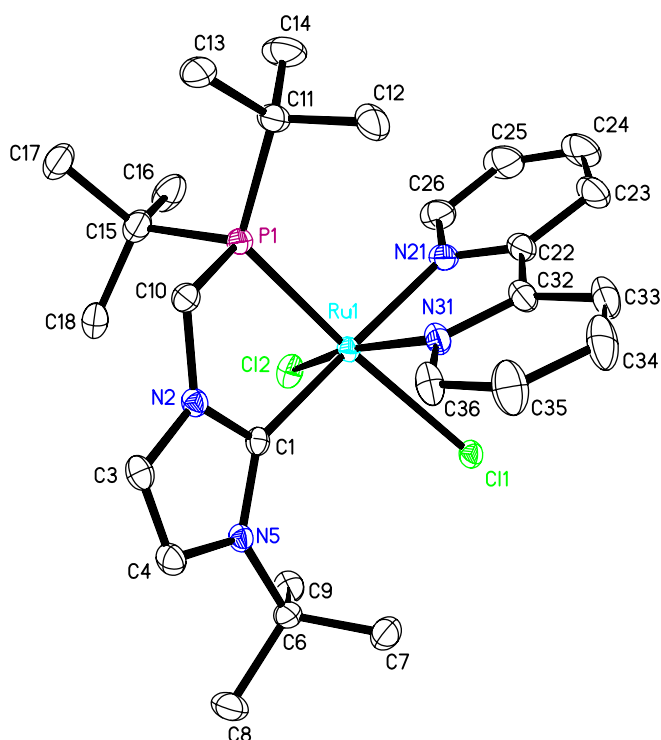


FIGURA 44: ORTEP view e numeração atômica para o *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(CNCP-κ<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>,P))(bipy)] (**41**) 50% elipsóide.

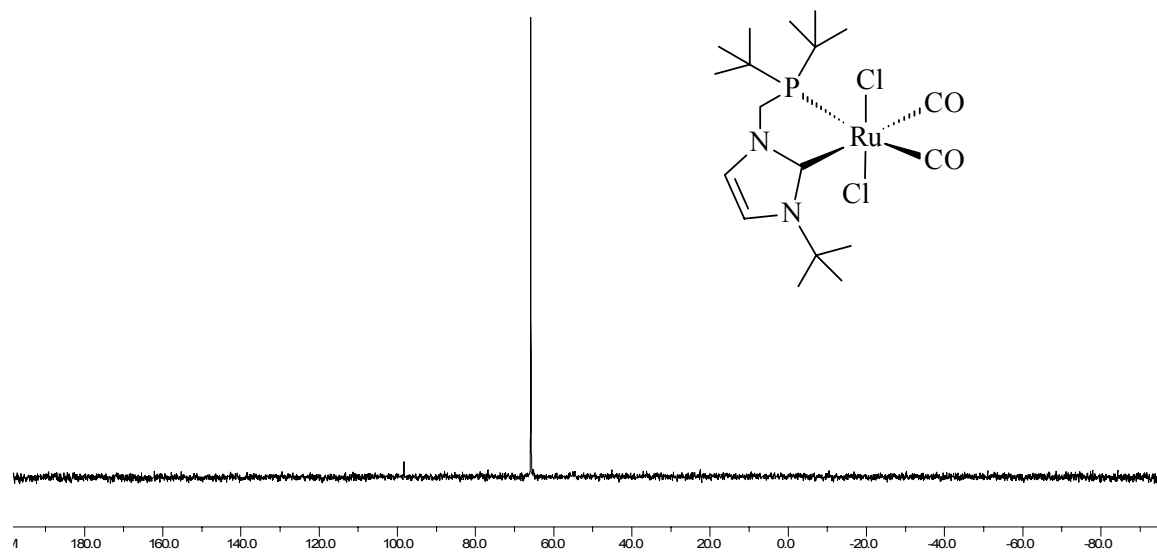
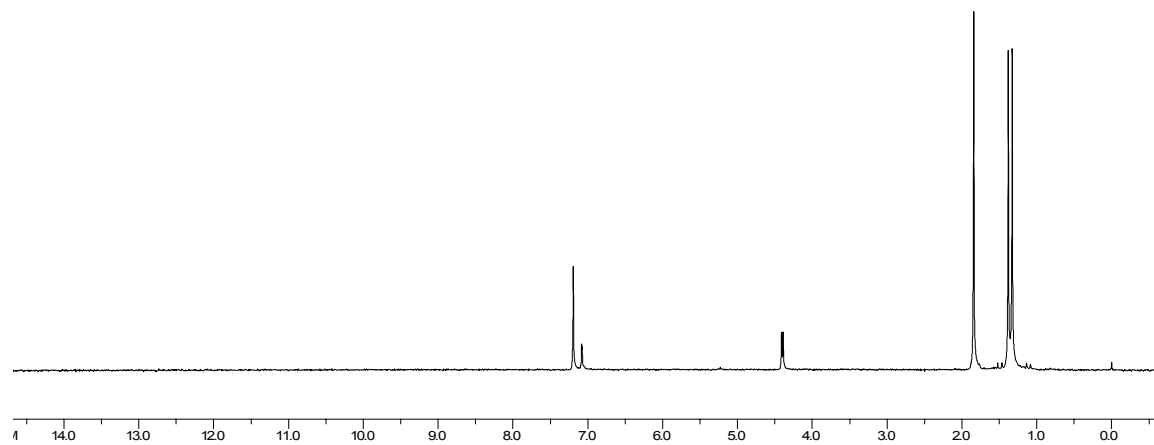
TABELA 21: Ângulos e distâncias de ligações selecionados para o complexo (**41**).

Ru1-P1	2.2962(6)	N31-Ru1-Cl2	164.54(5)
Ru1-C1	2.094(2)	N21-Ru1-Cl2	92.15(6)
Ru1-Cl1	2.5217(5)	C1-Ru1-Cl2	97.50(6)
Ru1-Cl2	2.4292(6)	C1-Ru1-P1	81.40(6)
Ru1-N21	2.0924(18)	P1-Ru1-Cl2	96.85(2)
Ru1-N31	2.0372(19)	N31-Ru1-Cl1	81.27(5)
N31-Ru1-N21	79.10(8)	N21-Ru1-Cl1	79.25(5)
N31-Ru1-C1	91.59(7)	C1-Ru1-Cl1	102.06(6)
N21-Ru1-C1	170.34(8)	P1-Ru1-Cl1	176.072(19)
N31-Ru1-P1	96.85(5)	Cl2-Ru1-Cl1	84.604(18)
N21-Ru1-P1	97.03(5)		

---

**3.4.3. *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CNCP-κ<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>,P))(CO)<sub>2</sub>] (42).**

Na presença de um gás coordenante como CO(g), o complexo (40) gera o complexo (42) como um sólido amarelo após 30 minutos de agitação magnética em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e precipitação com pentano. O complexo (42) é estável mesmo quando dissolvido em solventes orgânicos como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou acetona. O espectro de massas FAB<sup>+</sup> apresenta como principais fragmentos, às massas m/z(%): 447.2 (75) M<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>-CO; 412.2 (5) M<sup>+</sup>-2Cl<sup>-</sup>-CO; 383.2 (10) M<sup>+</sup>-2Cl<sup>-</sup>-2CO, em concordância com a presença de dois grupos CO coordenados ao metal central. O espectro de RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} (Figura 45) revela um singlete em δ 65.8 ppm, deslocado em quase 70 ppm quando comparado com os sinais do precursor (δ 133.5 ppm (s) e 131.7 ppm (s)). Este comportamento sugere a coordenação do grupo CO *trans* ao átomo de fósforo, em referência ao efeito *trans-weakening* do grupo CO. O espectro de <sup>1</sup>H (Figura 46) suporta a coordenação simétrica do grupo CO em relação ao ligante CNCP, em respeito a multiplicidade dos sinais, observando o acoplamento heteronuclear hidrogênio – fósforo em δ 1.35 ppm (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 13.1 Hz).

FIGURA 45: RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  para o complexo (42) em  $\text{CDCl}_3$ FIGURA 46: RMN- $^1\text{H}$  NMR para o complexo (42) em  $\text{CDCl}_3$ .

Cristais apropriados foram obtidos para o complexo (**42**) e a estrutura sugerida foi determinada por difração de raios-X (Figura 47A), confirmando o isômero cloro trans cloro e o ligante CNCP coplanar a dois grupos CO. Distâncias e ângulos de ligações selecionados são apresentados na Tabela 22. A geometria em torno do átomo de rutênio é de um octaedro distorcido como observado para os ângulos Cl1-Ru1-Cl2 e C1-Ru1-P1 ( $169.44(2)^\circ$  e  $80.42(5)^\circ$  respectivamente). O experimento de raios X sugere duas moléculas que foram cristalizadas com a mesma unidade assimétrica em um sistema monoclinico como apresentado na Figura 47B. Este resultado está de acordo com os dois pares de bandas referente ao estiramento  $\nu_{\text{CO}}$  observados por espectroscopia na região do infra vermelho em pastilhas de KBr ( $\nu_{\text{CO}} = 2048.37, 1989.33 \text{ cm}^{-1}$  e  $2034.16, 1974.46 \text{ cm}^{-1}$ ). À distância de ligação Ru-CO é independente do grupo que está *trans* a ela, em concordância com a forte interação  $\pi$  entre o grupo CO e um centro metálico  $d^6$ . (retro doação Ru $\rightarrow$ CO / Ru1-C21 e Ru1-C22 =  $1.924(2)\text{\AA}$ ).

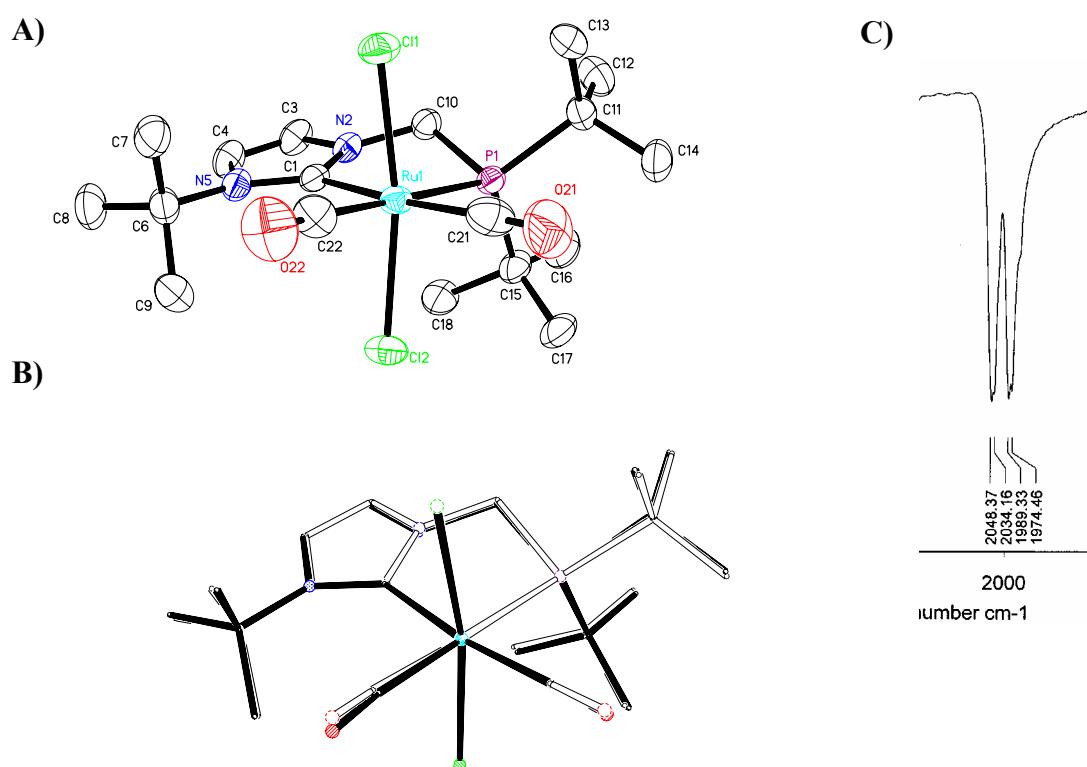


FIGURA 47 A) ORTEP view e numeração atômica para o *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CNCP-κ<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>,P))(CO)<sub>2</sub>] (**42**), 50% elipsóide B) Estruturas sobrepostas. C) IV  $\nu_{\text{RuCO}}$ .

TABELA 22: Distâncias e ângulos de ligações para o complexo **(42)**.

Ru1-Cl1	2.4137(6)	C22-Ru1-Cl1	86.21(7)
Ru1-Cl2	2.4166(6)	C21-Ru1-Cl2	89.15(7)
Ru1-P1	2.4521(6)	C22-Ru1-Cl2	84.85(7)
Ru1-C1	2.1649(18)	C1-Ru1-Cl2	93.23(5)
Ru1-C21	1.924(2)	Cl1-Ru1-Cl2	169.44(2)
Ru1-C22	1.924(2)	C21-Ru1-P1	91.50(8)
C21-O21	1.087(3)	C22-Ru1-P1	178.10(7)
C22-O22	1.127(3)	C1-Ru1-P1	80.42(5)
C21-Ru1-C22	86.88(10)	Cl1-Ru1-P1	92.98(2)
C21-Ru1-C1	171.77(9)	Cl2-Ru1-P1	96.12(2)
C22-Ru1-C1	101.17(8)	O21-C21-Ru1	178.1(2)
C21-Ru1-Cl1	95.96(7)	O22-C22-Ru1	173.1(2)

#### 3.4.4. *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(CNCP- $\kappa^2$ (C<sup>2</sup>,P))](43).

Na presença de um gás oxidante como Cl<sub>2(g)</sub>, o complexo **(40)** fornece um complexo paramagnético de rutênio (III), d<sup>5</sup>, com três átomos de cloro coordenados em um sistema pentacoordenado com fórmula *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(CNCP- $\kappa^2$ (C<sup>2</sup>,P))]**(43)**, apresentando uma interação agóstica na sexta posição de coordenação. O espectro de UV/*vis* revela uma banda típica para complexos de rutênio contendo três cloros em  $\lambda$ /nm ( $\epsilon$  / L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) 427 (9330) em uma solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como apresentado na Figura 48.



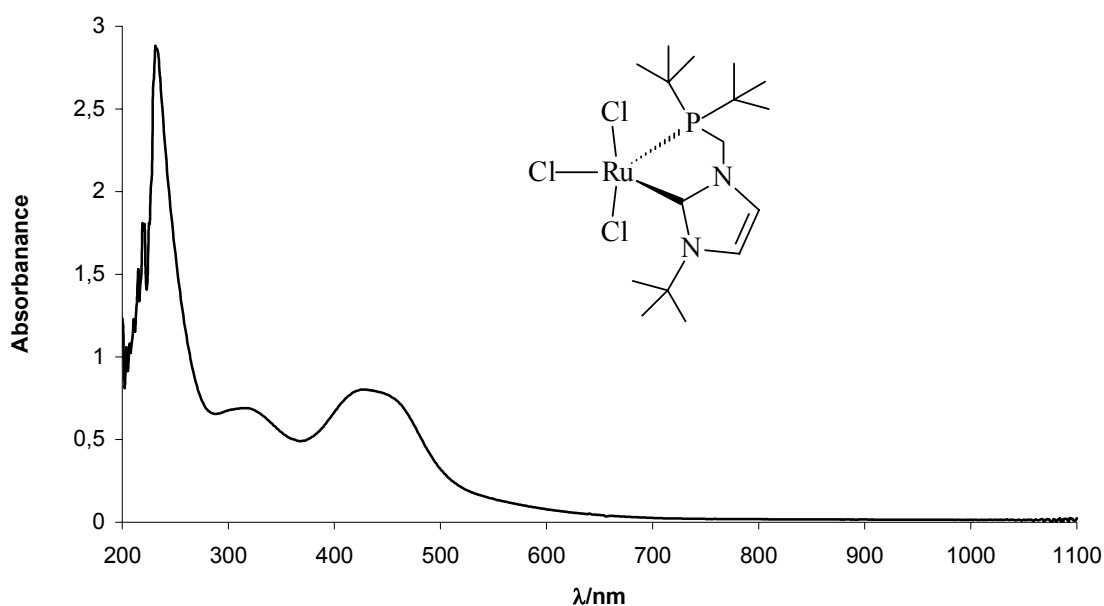
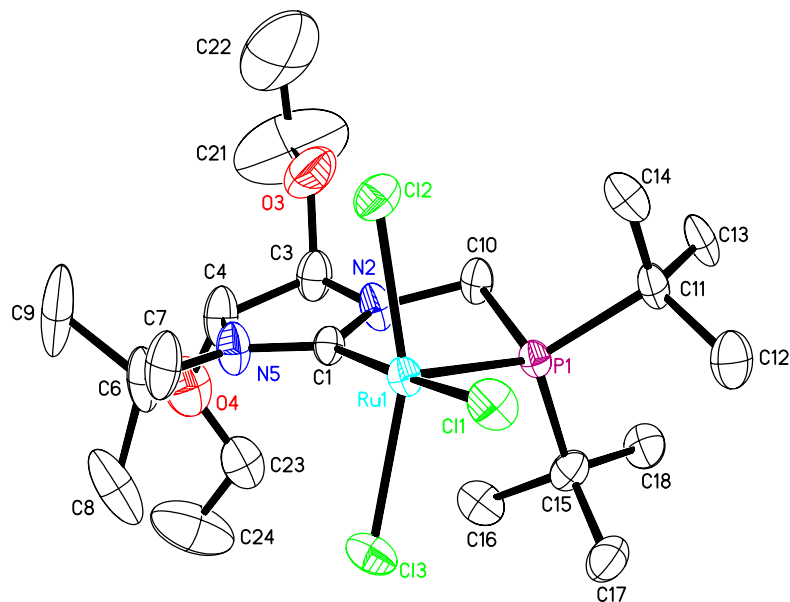


FIGURA 48: Espectro de UV/*vis* do complexo **(43)** em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

A estrutura de raios X resolvida é de um complexo de rutênio (III), mas com dois grupos etoxilas ligados ao anel do carbeno imidazólico com fórmula *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(CNC<sub>2</sub>PX<sub>2</sub>X')-κ<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>,P)] {X,X' = OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>} (**43B**). A estrutura e numeração atômica é apresentada na Figura 49, os ângulos e distâncias de ligações são sumarizados na Tabela 23. A geometria em torno do rutênio é de uma pirâmide de base quadrada, mas pode-se considerar ainda uma interação agóstica entre a metila do grupo N-*t*-But e o centro metálico na sexta posição (como observado para o precursor), podendo-se assumir os átomos de cloro em posição meridional em um octaedro distorcido. O átomo de fósforo está coordenado *trans* ao sítio livre que acentua a interação metal – hidrogênio devido ao efeito doador σ do átomo de fósforo (distância H – Ru1 = 2.410 Å), acentuado pelos grupos *tert*-Butilas. Para o outro lado do ligante CNCP, tem-se que a distância Ru-Cl *trans* ao carbeno (Ru1-Cl1=2.367(4) Å) é maior que para a ligação Ru-Cl cloro *trans* a cloro (Ru1-Cl2 and Ru1-Cl3 = 2.304(4)). O experimento de difração de raios X apresentou quatro estruturas com o mesmo grupo espacial

$P2_1/c$  em um sistema monoclinico como apresentado na Figura 50. A Tabela 24 sumariza os parâmetros de rede para as estruturas dos complexo (40) – (43) contendo o ligante CNCP.

A)



B)

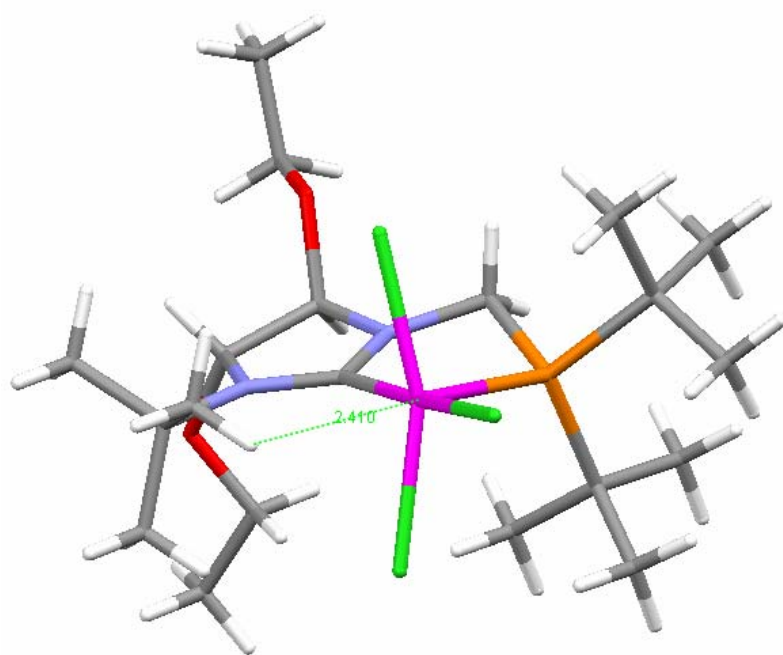
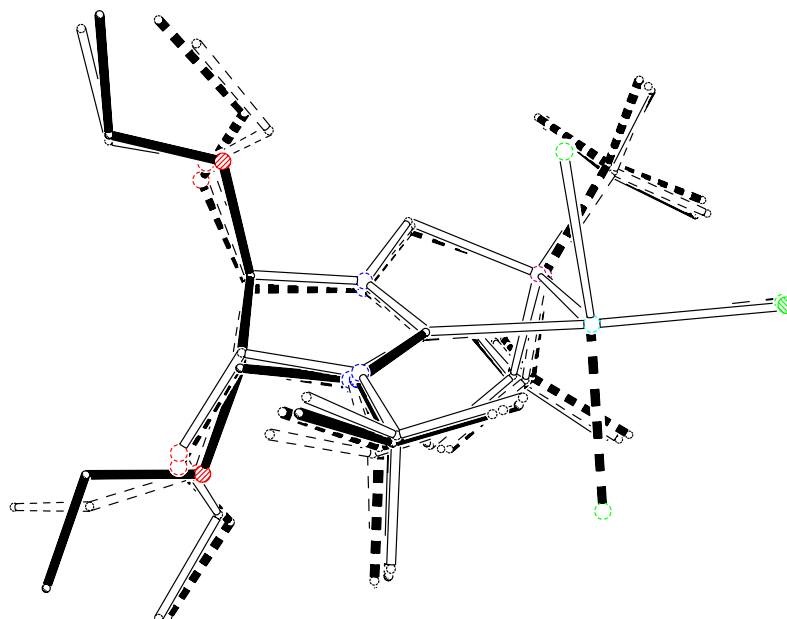


FIGURA 49: A) ORTEP view e numeração atômica para o *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(CNCP X,X'-κ<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>,P))] {X,X' = OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>} (43B), 50 % elipsóide. B) Interação agóstica Ru - Hidrogênio.

TABELA 23: Distâncias e ângulos de ligações para o complexo **(43B)**.

Ru1-C1	2.031(9)	P1-Ru1-Cl3	100.87(14)
Ru1-P1	2.251(3)	C1-Ru1-Cl2	80.8(4)
Ru1-Cl3	2.304(4)	P1-Ru1-Cl2	95.95(14)
Ru1-Cl2	2.304(4)	Cl3-Ru1-Cl2	160.95(15)
Ru1-Cl1	2.367(4)	C1-Ru1-Cl1	172.5(3)
C1-Ru1-P1	81.5(3)	P1-Ru1-Cl1	104.08(15)
C1-Ru1-Cl3	92.8(3)	Cl3-Ru1-Cl1	91.09(15)
C1-Ru1-Cl3	92.8(3)	Cl2-Ru1-Cl1	93.47(15)

FIGURA 50: Estruturas de raios X sobrepostas para o  $mer$ -[RuCl<sub>3</sub>(CNCP X,X'-κ<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>,P))] {X,X' = OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>} (**43B**).

O complexo de rutênio (III) obtido a partir do complexo **(40)** na presença de Cl<sub>2(g)</sub>, é similar aquele descrito por BATISTA *et al.*<sup>85</sup> para a reação dos complexos [RuCl<sub>2</sub>(dppb)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-dppb) (**8**) ou [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(PPh<sub>3</sub>)] (**2**) na presença de Cl<sub>2(g)</sub> em meio de metanol ou etanol para promover o aqua complexo  $mer$ -[RuCl<sub>3</sub>(dppb)(H<sub>2</sub>O)] (**9**). A estrutura

---

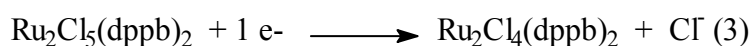
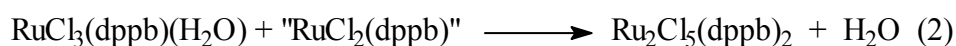
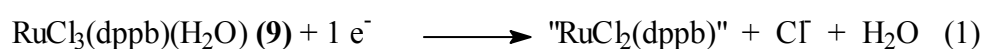
de raios X do complexo **(9)** é de um octaedro distorcido com os átomos de cloro dispostos em uma configuração meridional, tendo o aqua ligante *trans* ao átomo de fósforo. A fonte do ligante aqua é suposta ser do solvente ou suprimida do Cl<sub>2</sub> que é derivado da desidratação do ácido clorídrico. Nesse sentido, aplicou-se o mesmo procedimento de síntese do aqua complexo sobre o complexo **(40)**, entretanto não houve evidência da coordenação de um ligante aqua ao centro metálico. Em contra partida é possível observar uma interação agóstica na sexta posição de coordenação entre o centro metálico e o hidrogênio do grupo *terc*-Butila ligado ao nitrogênio imidazólico. O espectro de UV/*vis* para o aqua complexo *mer*-RuCl<sub>3</sub>(dppb)(H<sub>2</sub>O) apresenta três bandas na região entre 350-540 nm implicando na configuração meridional. Para o complexo **(43)** obtiveram-se três bandas sobrepostas na região entre 370 e 600 nm deslocadas para a região de menor energia devido ao enfraquecimento da ligação Ru-Cl pelo ligante doador CNCP.

TABELA 24: Parâmetros de rede para os complexos (40) – (43).

Empirical formula	<b>C<sub>34</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub> (40)</b>	<b>C<sub>27</sub>H<sub>41</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>4</sub>PRu (41)</b>	<b>C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PRu (42)</b>	<b>C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PRu (43)</b>
Formula weight	1078.59	695.48	510.39	579.94
Temperature	200(2) K	100(2) K	200(2) K	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	P2 <sub>1</sub> /c
Z	2	4	8	16
Unit cell dimensions	a = 11.8305(2) Å $\alpha = 90^\circ$	a = 12.6218(14) Å $\alpha = 90^\circ$	a = 17.733(3) Å $\alpha = 90^\circ$	a = 28.861(3) Å $\alpha = 90^\circ$
	b = 18.1810(3) Å $\beta$ = 116.481(1) $^\circ$	b = 16.0062(17) Å $\beta$ = 99.837(2) $^\circ$	b = 18.438(3) Å $\beta = 90.649(3)^\circ$	b = 15.572(2) Å $\beta =$ 93.064(4) $^\circ$
	c = 12.2000(2) Å $\gamma = 90^\circ$	c = 16.0036(17) Å $\gamma = 90^\circ$	c = 14.015(2) Å $\gamma = 90^\circ$	c = 23.345(3) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2348.79(7) Å <sup>3</sup>	3185.6(6) Å <sup>3</sup>	4582.3(12) Å <sup>3</sup>	10476(2) Å <sup>3</sup>
Density (calculated)	1.52 g/cm <sup>3</sup>	1.45 g/cm <sup>3</sup>	1.48 g/cm <sup>3</sup>	1.47 g/cm <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.20 mm <sup>-1</sup>	0.90 mm <sup>-1</sup>	1.00 mm <sup>-1</sup>	0.98 mm <sup>-1</sup>
Crystal shape	polyhedron	polyhedron	polyhedron	polyhedron
Crystal size	0.20 x 0.16 x 0.14 mm <sup>3</sup>	0.28 x 0.23 x 0.17 mm <sup>3</sup>	0.27 x 0.23 x 0.18 mm <sup>3</sup>	0.23 x 0.08 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Crystal colour	brown	black	yellow	black
Theta range for data collection	2.0 to 27.4 deg.	1.8 to 28.3 deg.	1.6 to 28.4 deg.	1.4 to 23.4 deg.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -23 ≤ k ≤ 23, - 15 ≤ l ≤ 15	-16 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 21, - 21 ≤ l ≤ 21	-23 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 24, - 18 ≤ l ≤ 18	-31 ≤ h ≤ 32, -17 ≤ k ≤ 17, - 25 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	23967	33225	48201	71514
Independent reflections	5359 (R(int) = 0.0777)	7905 (R(int) = 0.0261)	11436 (R(int) = 0.0323)	15162 (R(int) = 0.1229)
Observed reflections	4139 (I > 2σ(I))	7151 (I > 2σ(I))	10329 (I > 2σ(I))	11519 (I > 2σ(I))
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.85 and 0.80	0.86 and 0.79	0.84 and 0.77	0.93 and 0.81
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	5359 / 0 / 246	7905 / 88 / 400	11436 / 0 / 487	15162 / 840 / 1045
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.01	1.08	1.05	1.27
Final R indices (I > 2σ(I))	R1 = 0.034, wR2 = 0.076	R1 = 0.033, wR2 = 0.076	R1 = 0.026, wR2 = 0.066	R1 = 0.120, wR2 = 0.206
Largest diff. peak and hole	0.81 and -0.62 eÅ <sup>-3</sup>	1.71 and -0.71 eÅ <sup>-3</sup>	0.75 and -0.59 eÅ <sup>-3</sup>	1.75 and -0.88 eÅ <sup>-3</sup>

### 3.4.5. Estudo eletroquímico dos complexos contendo o ligante CNCP.

A voltametria cíclica do complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(dppb)(H<sub>2</sub>O)] (**9**)<sup>85</sup> gera eletroquimicamente o Ru<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(dppb)<sub>2</sub> que sofre redução para gerar o dímero [RuCl(dppb)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub><sup>73,77</sup>. Os dados de voltametria são racionalizados nas equações 1 – 3 e a partir dessas é possível compreender o comportamento eletroquímico do complexo *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(CNCP-κ<sup>2</sup>(C<sup>2</sup>,P))](**43**).



A voltametria cíclica do complexo (**9**) (Figura 51) revela um processo irreversível Ru(III)/Ru(II) (ponto **a**), que é atribuído a equação (1). Este processo é seguido pela formação da espécie Ru<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(dppb)<sub>2</sub> de acordo com a equação (2). O processo observado no ponto **b** é em respeito a redução do centro de Ru(III) da espécie de valência mista Ru<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(dppb)<sub>2</sub> como comprovado pela eletroquímica do composto isolado<sup>85</sup>. Os dois picos nos pontos **c** e **d** são atribuídos aos pares redox Ru(III)/Ru(II) Ru(III)/Ru(III), sendo uma implicação que espécie Ru<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(dppb)<sub>2</sub> pode co existir em dois isômeros diferentes.

O complexo(**43**) apresenta o mesmo comportamento eletroquímico que o aqua complexo (**9**), como observado na Figura 51 sugerindo a formação de uma espécie binuclear de valência mista derivada eletroquimicamente a partir de (**43**). A Tabela 25 sumariza os dados eletroquímicos para os complexos contendo o ligante CNCP.

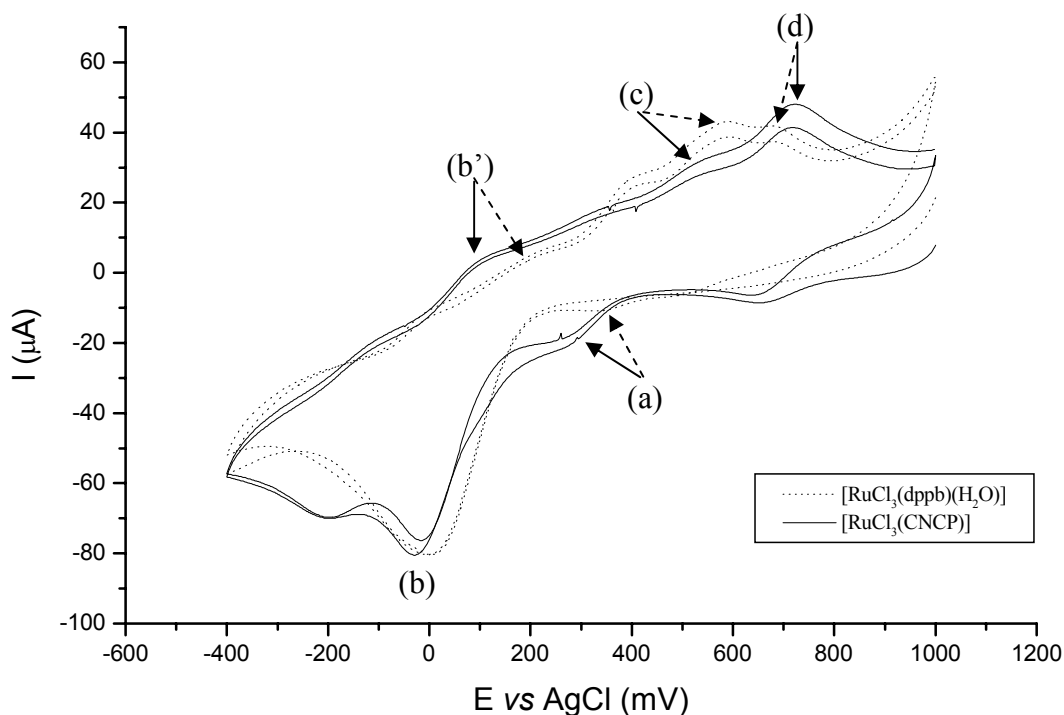


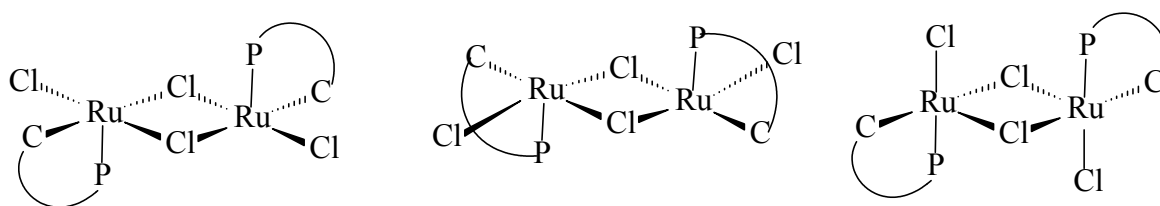
FIGURA 51: Voltamograma cíclico do complexo (43) (linha sólida) e (9) (linha pontilhada). Velocidade de varredura 50 mV/s

TABELA 25: Parâmetros eletroquímicos para os complexos (40)-(43).

Complexo	$E_{ox}$ (mV)	$E_{red}$ (mV)	$I_a$ ( $\mu$ A)	$I_c$ ( $\mu$ A)	$E_{1/2}$ (mV)
(40)	320	102	250	- 91.3	
	504	- 95.9	203	- 117.2	
	786	- 320	251	- 205	
(41)	700	450	111.7	-121.1	575
	862	---	122.8	---	---
(42)	1176	605	254	- 104.8	890
	718	662	41,4	- 8,47	
(43)	---	280	---	- 20,3	
	114	30,0	3,57	- 80,5	
	- 92,0	- 92,0	- 20,0	- 70,0	

Condições gerais: velocidade de varredura = 50 mV/s, eletrodos de trabalho e auxiliar de foram tarugos de Pt (estacionário), eletrodo de referência de Ag/AgCl, 0.10 M  $Bu_4N^+ClO_4^-$  (PTBA) (Fluka Purum) em  $CH_2Cl_2$  como solvente. Ferroceno é oxidado em 430 mV. Complexos:  $[RuCl(CNCP-\kappa^2(C^2,P))]_2-(\mu_2-Cl)_2$  (40), *cis*- $[RuCl_2(CNCP-\kappa^2(C^2,P))(bipy)]$  (41), *trans*- $[RuCl_2(CNCP-\kappa^2(C^2,P))(CO)_2]$  (42), *mer*- $[RuCl_3(CNCP-\kappa^2(C^2,P))]$  (43).

O voltamograma cíclico do precursor  $[\text{RuCl}(\text{CNCP}-\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**40**) apresenta três pares redox (I/I', II/II' e III/III') como observado na Figura 52. O voltamograma muda após alguns minutos do complexo ser adicionado na cela eletroquímica, entretanto os processo inicialmente observados (linha sólida) são mantidos após 5 minutos de dissolução (linha pontilhada). Como observado por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  o complexo (**40**) apresenta um equilíbrio entre dois diastereoisômeros, podendo ainda ser considerado um terceiro isômero geométrico com Cl trans a P como descrito no Esquema 13.



ESQUEMA 13: Possíveis isômeros do complexo (**40**) mudando a posição do átomo de cloro.

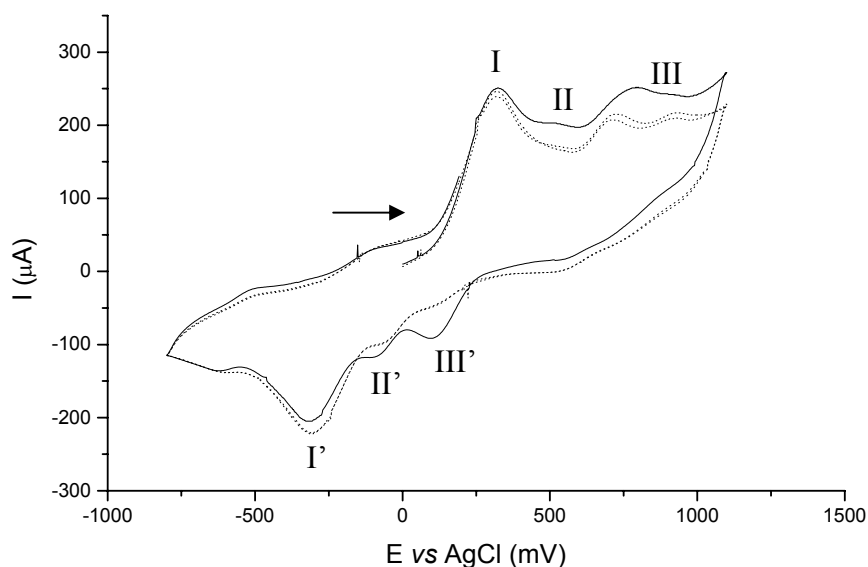


FIGURA 52: Voltamograma cíclico do complexo (**40**) em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (linha sólida), após 5 min (linha pontilhada.). Velocidade de varredura 50 mV/s.



Em muitos casos é possível observar a presença de um isômero por voltametria cíclica que não foi observado por outras técnicas como RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ou  $^1\text{H}$ , em respeito ao tempo de relaxação ou número de pulsos adquiridos durante o experimento de RMN. Neste ponto de vista, o voltamograma cíclico do complexo **(40)** está de acordo com a possibilidade de isômeros disponíveis mudando apenas o átomo de cloro, os outros isômeros que envolvem diferentes modos de coordenação do ligante CNCP não foram considerados em virtude da fácil mobilidade do átomo de cloro neste tipo de estrutura. Neste sentido é difícil atribuir os processos eletroquímicos aos isômeros disponíveis devido à inter conversão entre eles em solução. A eletroquímica do complexo *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{CNCP}-\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))(\text{bipy})]$  **(41)** (Figura 53) é um exemplo em que se observa a presença de dois isômeros por voltametria cíclica e apenas um por experimentos de RMN. Para o complexo **(41)** observa-se apenas um singlete em  $\delta$  119.4 ppm em solução de  $\text{CDCl}_3$  e a confirmação do isômero *cis* foi obtida por RMN- $^1\text{H}$  e difração de raios X. Entretanto é possível observar uma pequena quantidade do isômero *trans* por voltametria cíclica.

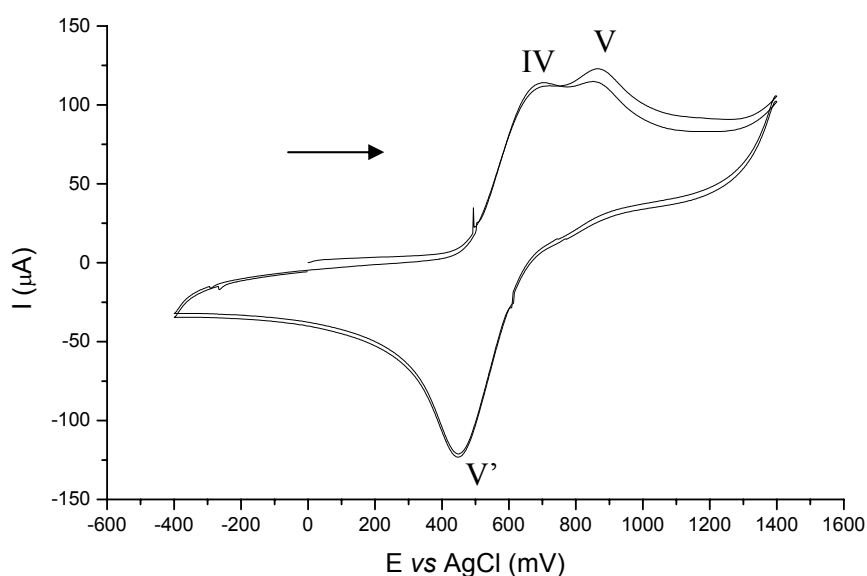


FIGURA 53: Voltamograma cíclico do complexo **(41)** em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Velocidade de varredura = 50 mV/s.

---

Sabe-se que o comportamento eletroquímico para sistemas do tipo “RuCl<sub>2</sub>(P-P)(N-N)”, que o isômero *cis* possui sempre um potencial anódico maior quando comparado com o isômero *trans*, pelo fato que o isômero *trans* resulta em um centro metálico mais rico em elétrons, conseqüentemente o isômero *trans* oxida mais facilmente que o *cis*. Como resultado tem-se para o complexo **(41)** dois processos de oxidação em E<sub>ox</sub> (IV e V) e apenas um processo de redução E<sub>red</sub> (V’) com I<sub>aV</sub>(122.8 A) / I<sub>cV’</sub>(-121.1 A) aproximadamente = 1. O processo E<sub>oxIV</sub> (700 mV) é atribuído a uma pequena porção do isômero *trans*.

---

### 3.5. Estudo de emissão para os complexos vinilidenos.

#### 3.5.1. Espectroscopia na região do UV-vis

O espectro de absorção para o complexo *cis, trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (**13**), *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (**15**), *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**27**) e *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**28**), são mostrados na Figura 54 e os dados de absorção são sumarizados na Tabela 26. As bandas de absorção acima de 350 nm são assinaladas para transições eletrônicas intraligantes (IL). Os altos valores de coeficiente de extinção cujas as absorções ocorrem em 320 nm também são típicos para absorções intraligantes quando comparado com transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  para ligantes vinilidenos. Enquanto esta ainda não é definida, transições análogas do tipo IL para vinilidenos é observada no complexo *trans*-[RuCl(16-TMC)(vinilideno)]PF<sub>6</sub>, onde TMC é um ligante  $\sigma$ -doador, 1,5,9,13-tetrametil-1,5,9,13-tetraazacyclohexadecano. Observa-se claramente que a troca do ligante cloro pelo ligante vinilideno influencia a posição e a intensidade da absorção da banda MLCT para o complexo (**13**). A troca do cloreto pelo vinilideno provoca uma divisão no máximo de absorção em 490 nm em duas bandas menos intensas em 400 e 480 nm. Esse deslocamento para o azul deve-se ao aumento da densidade eletrônica no orbital d do metal central pelo ligante vinilideno.

Estudos teóricos e experimentais de espécies *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(vinil)L] tem como foco principal a espectroscopia de absorção eletrônica<sup>113,114,115</sup>. Os cálculos das transições envolvem transições MC (d-d), intraligante ( $\pi$ - $\pi^*$ , IL), metal ligante (MLCT) e ligante metal (LMCT). As transições apresentadas aqui descrevem processos fotofísicos entre 300 e 400 nm, de acordo com cálculos descritos na literatura que descrevem absorções entre 300 – 400 nm para transições do tipo IL, vinilideno e Ru $\rightarrow$ bipy.

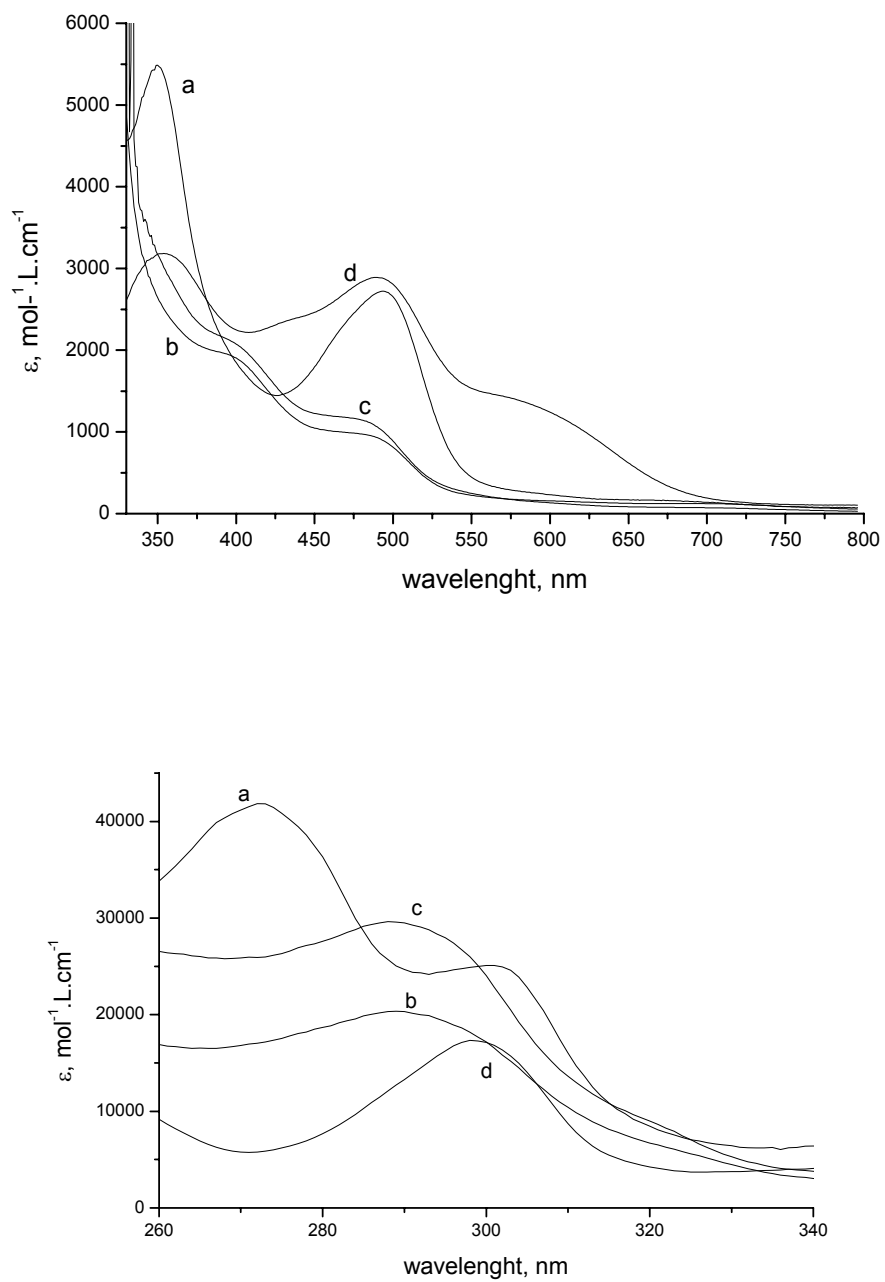


FIGURA 54: Espectro eletrônico para os complexos *cis*, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (**13**) (a), *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**27**) (b), *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**28**) (c), *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (**15**) (d).

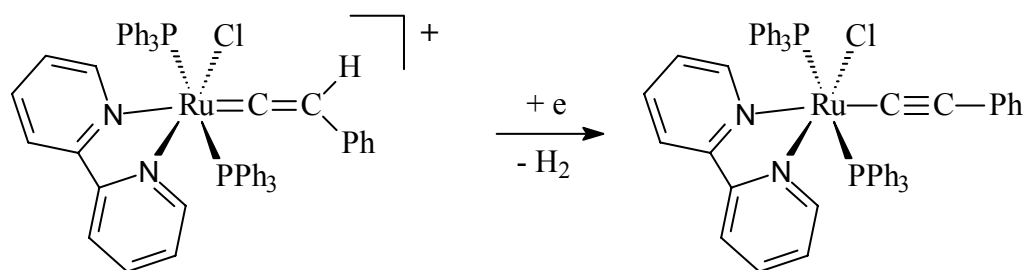
TABELA 26: Espectro de absorção para complexos de Ru(II) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a 25°C.

Complexo	$\lambda$ , nm ( $\epsilon$ , mol <sup>-1</sup> .L.cm <sup>-1</sup> )
(13)	274(33,000); 300(18,500); 349(5,460); 493(2,680)
(27)	290(20,173); 322*(6,100); 400(2,000); 480(970)
(28)	290(23,426); 320*(7,039); 400(2,070); 480(1,145)
(15)	300(17,416); 354(3,179); 490(3,000)
<i>trans</i> -[Ru(Cl)(TMC)(vinil)]	273(19,700); 311(7,360); 351(590); 468(68); 585(38); 644(37)

\* = ombro. Complexos: *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (13), *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (27), *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (28), *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (15).

### 3.5.2. Estudo eletroquímico

A Figura 55 mostra um voltamograma cíclico (velocidade de varredura 200 mVs<sup>-1</sup>) para uma amostra do complexo (27) (5  $\mu$ mol) em uma solução de CH<sub>3</sub>CN (0.1 mol.L<sup>-1</sup> PTBA). Na primeira varredura observa-se um processo de redução irreversível em - 640 mV, processo I. Na varredura seguinte é detectado um processo oxidativo, processo II em 170 mV. Continuando o ciclo nas mesmas condições é observado um processo redutivo adicional em 97 mV correspondente ao processo II'. Nos ciclos subsequentes, os processos II/II' tornam-se dependente do processo I, indicando que os processos de eletrodo II/II' é derivado de um produto formado na primeira etapa de redução. Estudos prévios dos grupos 6 e 7 têm mostrado que complexos de rutênio contendo vinilideno com 18 elétrons resultam em espécies de 19 elétrons para gerar acetilidos pela eliminação de hidrogênio molecular H<sub>2</sub><sup>115</sup>. Isto sugere um processo semelhante no presente caso de maneira que pode-se sumarizar os processos de eletrodo I e II/II' como descritos no Esquema 14.



ESQUEMA 14: Acetilido gerado via eletroquímica a partir do complexo (27).

Em acordo com os resultados os complexos *cis*, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (13) e *cis*, *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Me-bipy)] (14) apresentam dois picos anódicos em 370 mV e 470 mV atribuídos ao par redox Ru<sup>III</sup> → Ru<sup>II</sup> <sup>116</sup>. Os picos catódicos associados aparecem em 290 mV.

Para os complexos (27) e (28) observa-se uma similaridade em ambos voltamogramas cíclicos. O voltamograma para o complexo (27), Figura 55b, mostra na primeira varredura dois processos, um pequeno em 1200 mV e um maior em 1350 atribuídos ao processo III. No lado reverso, a resposta redutiva aparece em 1026 mV, processo III'. Em comparação com precursor, a oxidação do metal central é significativamente mais anódica. Esse resultado pode ser entendido considerando a natureza dos ligantes coordenados ao metal. A troca de um ligante σ-doador (cloreto), por um ligante π-retirador como vinilideno, estabiliza o baixo estado de oxidação do Ru(II). Comportamento similar é observado na presença de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como solvente, (I = -950 mV; II/II' = 230/160 mV, III = 1110/1110 mV e IV/IV' = 1290/1320 mV). Como esperado para o complexo (28), um aumento no potencial de redução Ru<sup>III/II</sup> é observado segundo a presença do substituinte doador -CH<sub>3</sub> na posição 4,4' da bipyridina (I = -1410 mV, II/II' = 160/110 mV, III/III' = 1280/1280 mV).

É interessante notar em potenciais mais positivos um terceiro processo oxidativo em 1740 mV, processo IV, com a correspondente onda catódica em 1640 mV,

processo IV', Figura 55b, que se atribui segundo o correspondente complexo (28) descrito na literatura<sup>117</sup> a um processo de decomposição do complexo na presença do ar atmosférico.

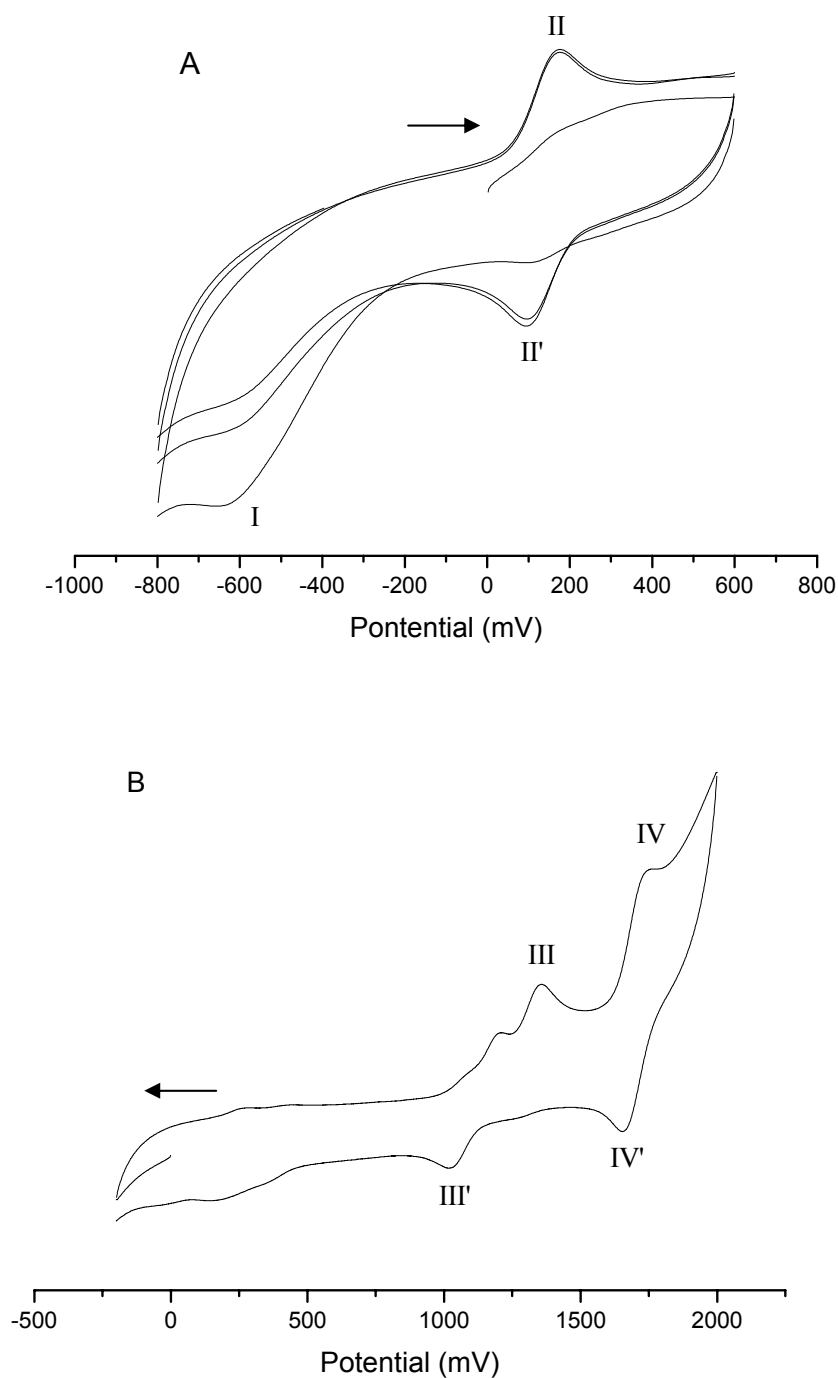


FIGURA 55: a) Voltamograma cíclico (velocidade de varredura  $0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) para a redução do grupo vinilideno do complexo *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (27) em [0.1 M PTBA/CH<sub>3</sub>CN] b) Processos envolvendo o metal central.

O diagrama dos orbitais HOMO para o complexo vinilidênico (**27**) e a espécie reduzida gerada eletronicamente são apresentados na Figura 56.

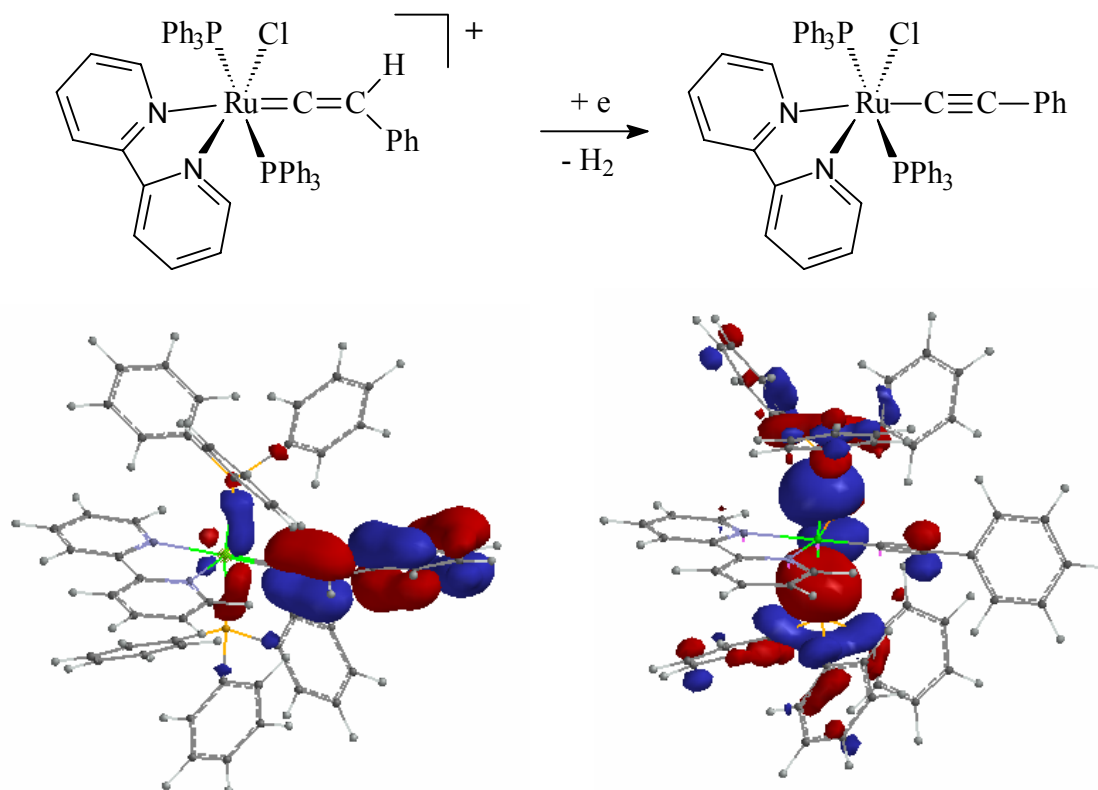


FIGURA 56: Diagrama dos orbitais HOMO por cálculo semi-empírico PM3 para o complexo vinilidênico (**27**) e o complexo acetilido gerado por VC.

Observa-se pela Figura 56 que o orbital HOMO do complexo vinilideno apresenta-se com uma densidade de carga acentuada sobre o vetor Ru=C=CHPh, demonstrando uma retrodoação efetiva dos orbitais  $t_{2g}$  do metal para o orbital pz, eletrofílico, do carbono. A redução eletroquímica do ligante vinilideno coordenado ao centro de rutênio gera o respectivo complexo acetilido, que apresenta a densidade dos orbitais HOMO no vetor P-Ru-P. Em contrapartida os orbitais LUMO para as duas espécies são praticamente idênticos com os orbitais eletrofílicos disponíveis sobre o ligante bipyridínico, Figura 57.



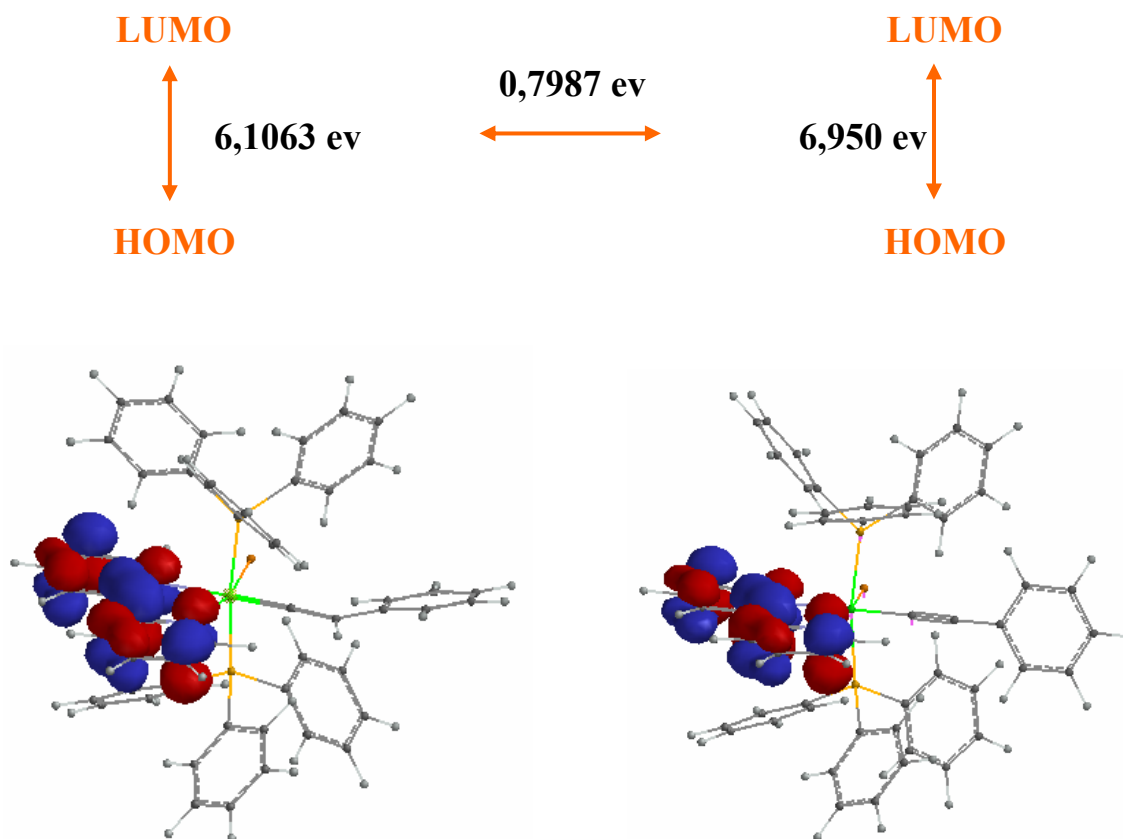


FIGURA 57: Diagrama dos orbitais LUMO por cálculo semi-empírico PM3 para o complexo vinilidênico (**27**) e o complexo acetilido gerado por VC. Diagrama de energia entre as espécies HOMO e LUMO para os dois complexos.

Observa-se que a diferença de energia entre os orbitais LUMO – HOMO do complexo acetilido é 0,7987 eV maior que para o complexo vinilidênico, sendo o complexo acetilido uma espécie mais dura que o respectivo vinilidênico.

### 3.5.3. Propriedades de emissão.

O complexo *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**27**) quando excitado em 300 – 400 nm a temperatura ambiente em solução (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou CH<sub>3</sub>CN) produz uma intensa emissão centrada em 460 nm (Figura 58). O espectro de excitação é a imagem do espectro de absorção, especialmente na região acima de 25000 cm<sup>-1</sup>.

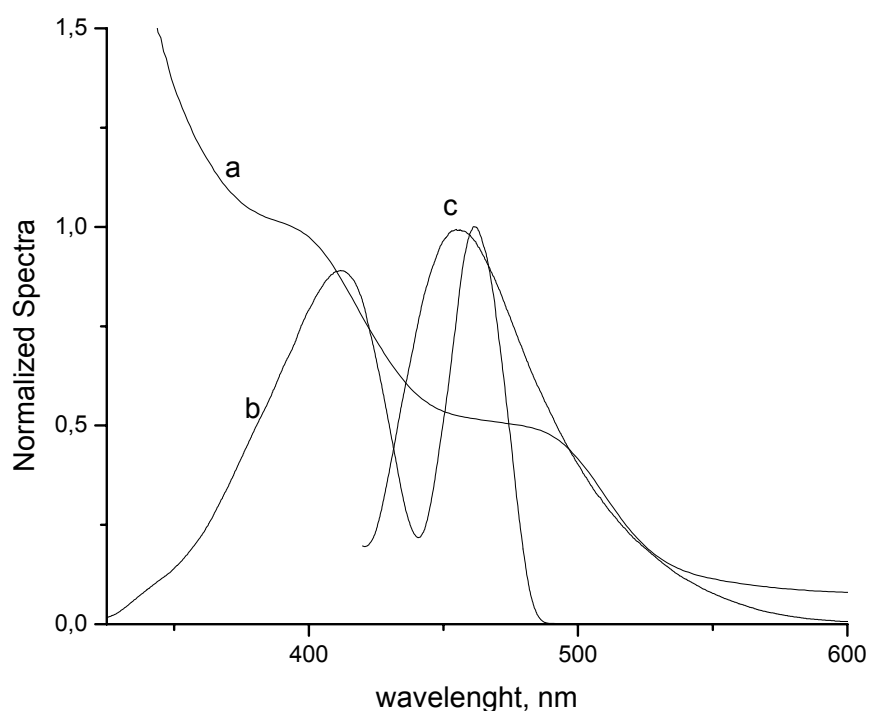


FIGURA 58: Espectro normalizado do complexo (**27**), Conc. ca 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup> em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a) espectro de absorção b) Espectro de excitação  $\lambda_{em} = 520$  nm, c) Espectro de emissão  $\lambda_{ex} = 400$  nm.

A intensidade de emissão em 400 nm é mais fraca em CH<sub>3</sub>CN quando comparada em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (Figura 59), sugerindo um caráter de transferência de carga (CT) dos estados envolvidos. Este comportamento é admissível pois maiores interações ocorrem entre o estado CT\* em um solvente mais polar (CH<sub>3</sub>CN) diminuindo a velocidade do decaimento não radioativo. Adicionalmente tem-se que quando o comprimento de onda da excitação varia entre 260 e 400 nm, uma mudança substancial na intensidade de emissão é observada, tornando-se mais intensa em comprimentos de onda maiores. Nas mesmas condições, o

complexo precursor *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (**13**) não apresenta nenhuma luminescência. Esta observação suporta a tese de que a emissão na região de 460 nm, típica para ILCT, é promovida pelo ligante vinilideno.

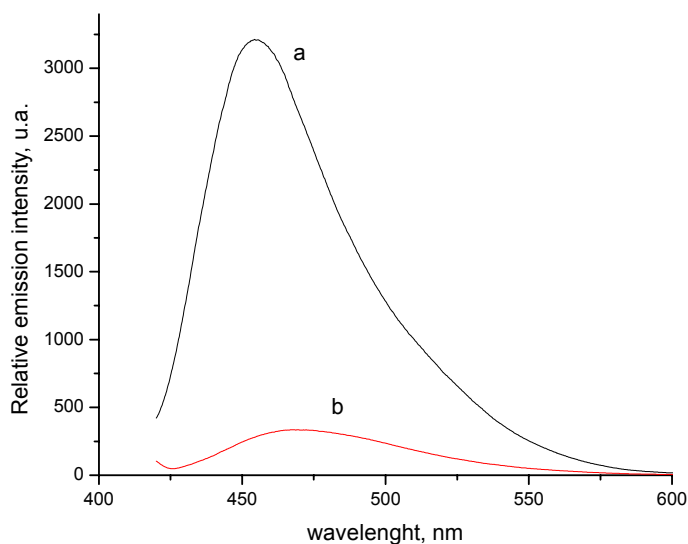


FIGURA 59. Espectro de emissão do complexo (**27**) a temperatura ambiente em 400 nm. (a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (b) CH<sub>3</sub>CN.

Substituintes têm uma influência significativa na intensidade de emissão para o complexo (**27**). Na excitação em 400 nm, o complexo *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Me-bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**28**)<sup>117</sup> apresenta uma emissão em 460 nm com uma intensidade muito menor que o complexo (**27**). Como apresentado anteriormente, o complexo com o ligante biperidínico substituído com o grupo CH<sub>3</sub> na posição 4,4'- apresenta um potencial de oxidação menor, provocando uma mudança na ordem de energia do orbital, que apresenta uma resposta desfavorável ao comportamento fotoquímico observado.

O complexo *cis*-[RuCl(dcype)(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**29**) apresenta uma energia de emissão similar. Entretanto a intensidade é muito menor quando comparada com o complexo (**27**) (Figura 60).

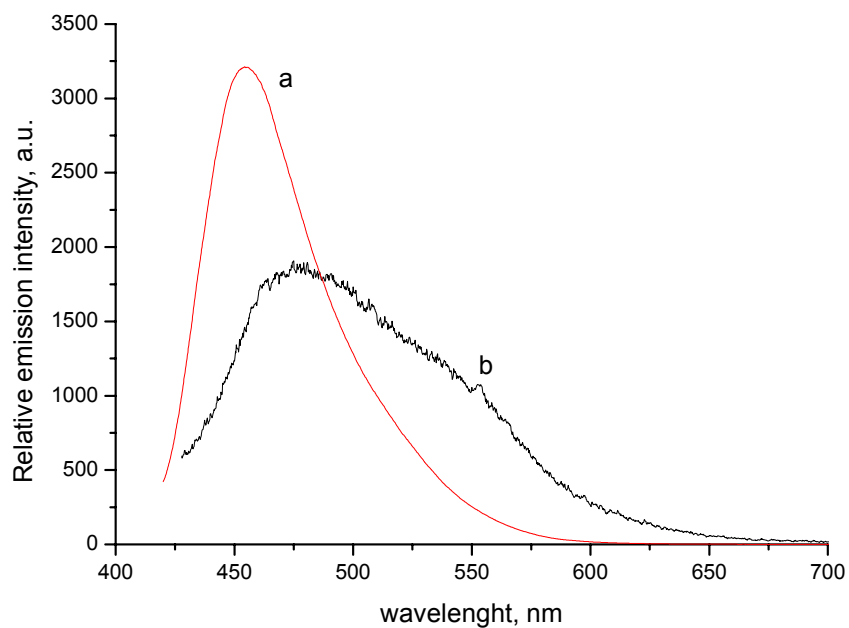


FIGURA 60: Espectro de emissão do complexo *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**27**) (a) e *cis*-[RuCl(dcype)(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**29**) (b) em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, λ<sub>ex</sub> = 400 nm.

O efeito da temperatura para o complexo (**27**) é mostrado na Figura 61. A estrutura vibracional da emissão é confirmada para a transição ILCT dos estados envolvidos.

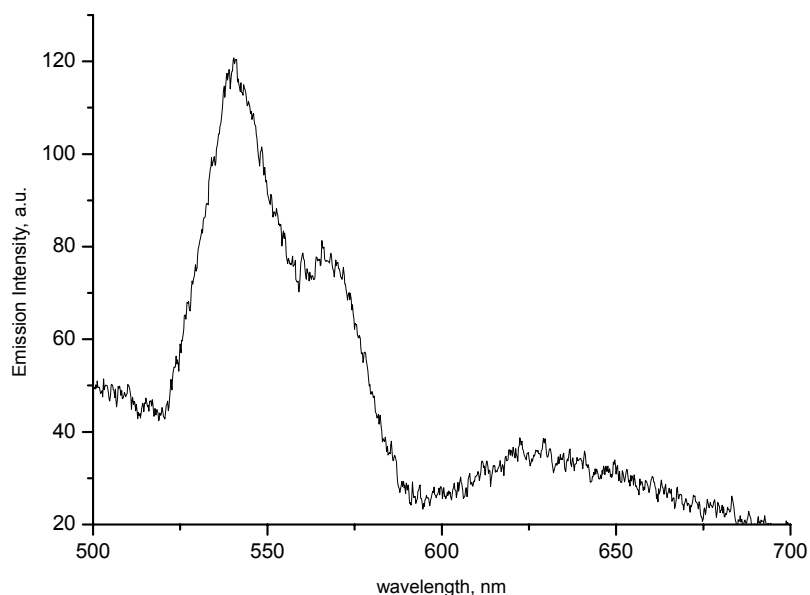
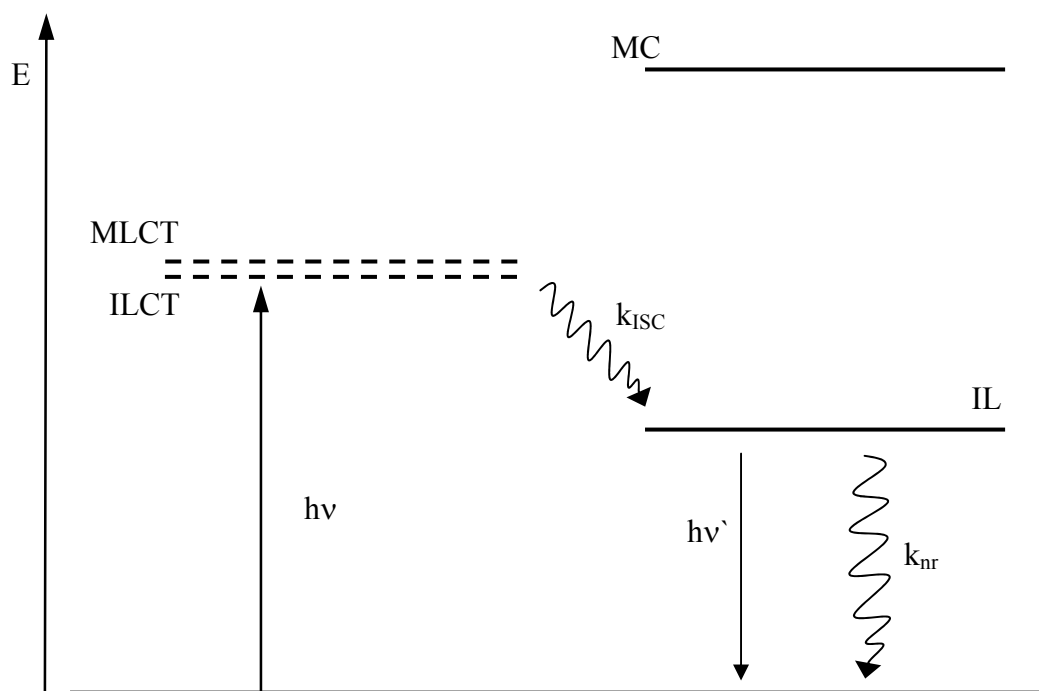


FIGURA 61: Espectro de emissão a 80 K para o complexo (**27**) em 4:1 ETOH/MEOH vidro.

Previamente o decaimento termicamente ativado do estado excitado para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3](\text{Cl})_2$  e os complexos análogos tem sido descrito para a população térmica de um estado reativo  $^3\text{MC}$ . É esperada uma energia maior para o orbital d vazio do complexo vinilideno rutênio (II) que para espécies do tipo  $[\text{Ru}(\text{bipy})]_3(\text{Cl})_2$ . Os estados d-d são esperados em um nível energético maior, termicamente inacessível a partir de estados de menor energia como MLCT. Isto explica a fotoestabilidade desse vinilideno complexo, e a luminescência do ligante pode ser explicada pelo decaimento de um estado mais alto MLCT. É importante ressaltar que nenhuma emissão é observada quando a excitação inicial é direcionada para estados de uma transição MLCT, indicando que os estados correspondentes dos complexos são ortogonais aqueles do ligante. O Esquema 15 é apropriado para explicar o comportamento fotofísico do complexo vinilideno em solução. Um sistema cruzado ocorre a partir do estado excitado singlete MLCT para o ligante, associado ao ligante vinilideno, e então a emissão ocorre no estado fundamental.



ESQUEMA 15: Diagrama qualitativo para os níveis de energia para o complexo vinilideno.

### 3.6. Estudos catalíticos utilizando compostos de rutênio.

#### 3.6.1. Hidrogenação de duplas apolares (cicloocteno).

O complexo  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**7**) foi aplicado na hidrogenação do cicloocteno, demonstrando ser um bom pré-catalisador para esse tipo de reação, assim como um bom precursor para síntese de novos complexos de rutênio. Após uma hora de reação a temperatura ambiente na presença de  $\text{H}_2$  (1atm), o cicloocteno foi quase completamente convertido a ciclooctano (Tabela 27). A conversão total pode ser obtida após três horas de reação nas mesmas condições, assim como em outras metodologias aplicadas utilizando-se o complexo (**7**). Os resultados obtidos são sumarizados na Tabela 27.

TABELA 27: Hidrogenação do cicloocteno com  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$  como catalisador.

Entrada	Complexo / Cicloocteno	% Ru	Tempo (h)	Pressão $\text{H}_2$ (atm)	Conversão (%)
1	1 / 200.4	1 mol %	24 <sup>a</sup>	25	100
2	1 / 200.4	1 mol %	24 <sup>a</sup>	10	100
3	1 / 200.4	1 mol %	24 <sup>a</sup>	1	100
4	1 / 2004	0.1 mol %	20 <sup>a</sup>	10	100
5	1 / 20040	0.01 mol %	20 <sup>a</sup>	10	43
6	1 / 200.4	1 mol %	1 <sup>b</sup>	1	95
7	1 / 200.4	1 mol %	3 <sup>b</sup>	1	100

Condições: Reações foram feitas a temperatura ambiente em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) como solvente (a) Utilizando autoclave de aço de 75 mL. (b) Usando tudo Schlenk. Conversões foram determinadas por RMN-<sup>1</sup>H-NMR em solução de  $\text{CDCl}_3$ .

Mantendo-se a concentração do complexo (**7**) constante (5.7  $\mu\text{mol}$ ) e variando-se a concentração do substrato (5 – 25 mmol) para se obter relações substrato / complexo na ordem de 808/1 até 4042/1, é possível obter valores de TOF na ordem de 260  $\text{h}^{-1}$  após 3 horas de reação a temperatura ambiente e 1 atm de  $\text{H}_2$  (Figura 62). As reações foram realizadas sem a adição de solventes.

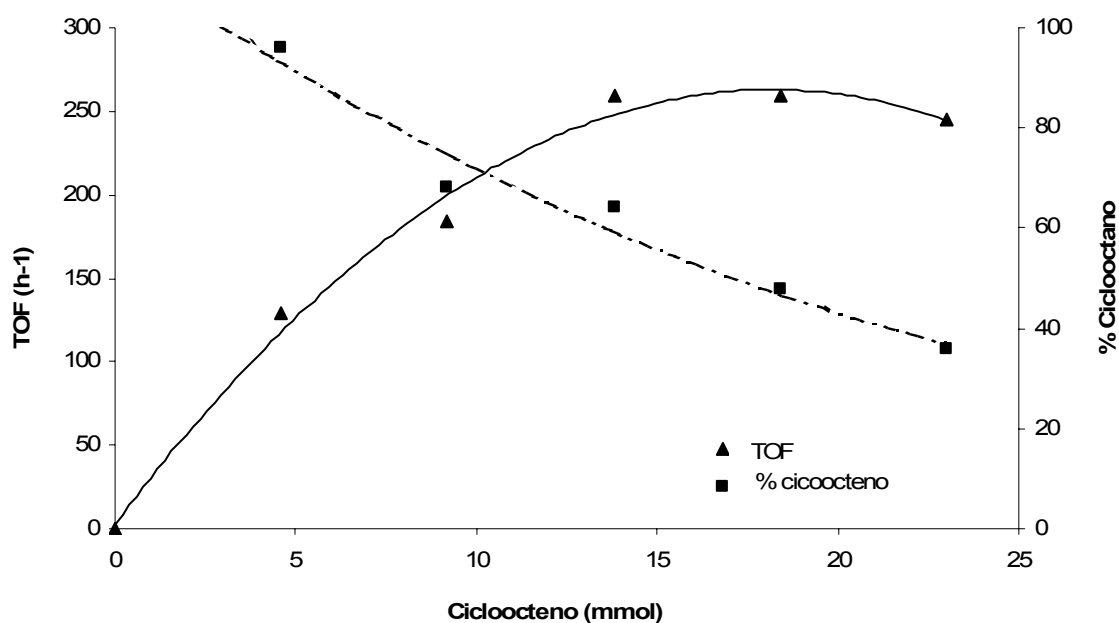


FIGURA 62: Atividade do complexo (**7**) na hidrogenação do cicloocteno com variação da concentração do substrato sem adição de solvente a 1atm de H<sub>2</sub>. TOF h<sup>-1</sup> = *Turnover frequency* = mol de cicloocteno / mol de Ru / h.

O complexo [RuH(dtbpn)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (**7**) foi dissolvido em THF-d<sub>8</sub> em um tubo de RMN especial e pressurizado com H<sub>2</sub> (13 bar), o sistema foi fechado com uma tampa de Teflon e a reação foi acompanhada por RMN-<sup>1</sup>H e <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. O espectro de <sup>1</sup>H apresentou três diferentes sinais na região negativa com respeito a coordenação do hidrogênio ao metal central em δ - 8.5 ppm (ombro)(Ru-H<sub>2</sub>); tripleto em δ -13.9 ppm (Ru-H, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 14.0 Hz); e um quadrupeto em δ - 17.1 ppm (Ru-H, 29.8 Hz), os quais foram atribuídos as espécies (**7C**) e (**7B**) como apresentado na Figura 63.

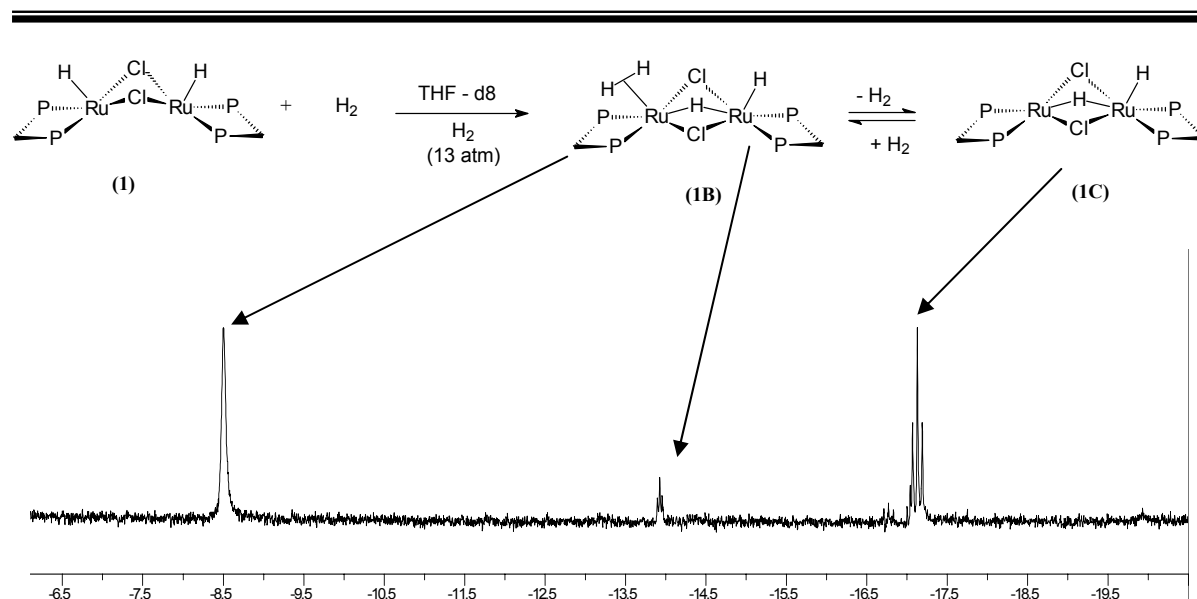
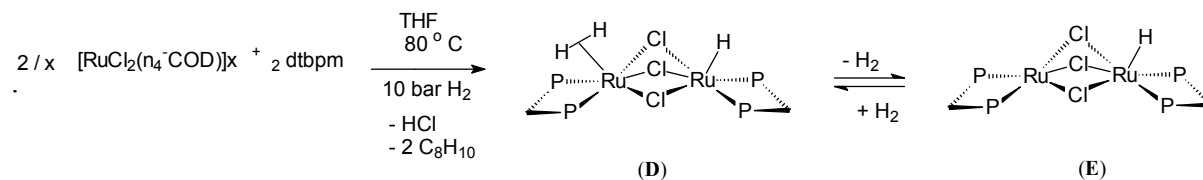


FIGURA 63: RMN- $^1\text{H}$  da reação *in situ* entre  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**7**) e  $\text{H}_2$  (13 bar) em THF- $\text{d}_8$  a temperatura ambiente.

Os sinais observados são muito próximos aqueles descritos por HANSEN<sup>117</sup> para a síntese do  $[\text{RuH}(\text{H}_2)(\text{dtbpm})]_2(\mu\text{-Cl})_3$  como descrito no Esquema 16.

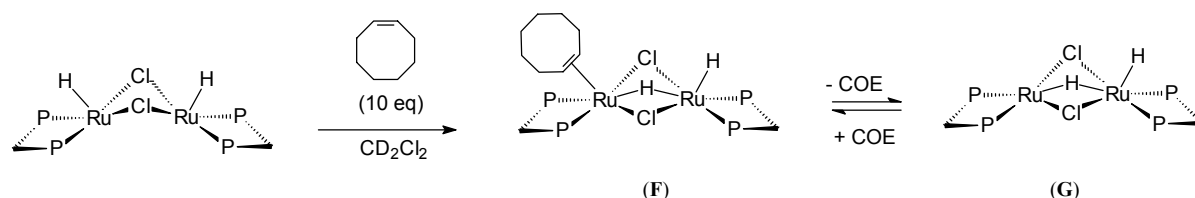


ESQUEMA 16: Síntese do complexo  $[\text{RuH}(\text{H}_2)(\text{dtbpm})]_2(\mu\text{-Cl})_3$ .

O espectro de RMN- $^1\text{H}$  para a síntese do complexo  $[\text{RuH}(\text{H}_2)(\text{dtbpm})]_2(\mu\text{-Cl})_3$  apresenta os seguintes sinais:  $\delta$  - 8.5 ppm (br)(**D**), - 17.0 ppm (“t”)(**D**) e -17.7 ppm (“t”)(**E**), similares aqueles apresentados na Figura 63. Os sinais observados por RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  também são próximos para ambas as reações, para a reação entre o complexo (**7**) e  $\text{H}_2$ , observam-se três singletos atribuídos como se segue  $\delta$  57.7 ppm, 44.5 ppm (**1B**) e 57.7, 22.3 ppm (**1C**), que são similares aqueles observados na síntese do complexo  $[\text{RuH}(\text{H}_2)(\text{dtbpm})]_2(\mu\text{-Cl})_3$ :  $\delta$  57.3 ppm, 43.8 ppm (**D**) e 57.3, 25.0 ppm (**E**) respectivamente.



Na presença de cicloocteno (10 eq) o complexo **(7)** mostrou um comportamento similar aquele na presença de H<sub>2</sub>. O RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} apresentou três singletos atribuídos às espécies δ 57,7 ppm, 30,7 ppm (**F**) e 57,7, 26,2 ppm (**G**) como apresentado no Esquema 17. A reação foi realizada em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e analisada a temperatura ambiente. Observaram-se dois sinais na região negativa do espectro em referência a ligação Ru-H na presença da coordenação do cicloocteno. em δ -17,3 ppm (pseudotripleto <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 29,4 Hz) e δ -17,08 ppm (pseudotripleto <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 29,4 Hz), que são atribuídos às espécies (**F**) e (**G**) respectivamente.



ESQUEMA 17: Reação in situ entre [RuH(dtbpm-κ<sup>2</sup>P)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (**7**) e cicloocteno.

Comportamento similar foi primeiramente observado por JAMES<sup>72</sup> na reação entre [RuCl(dppb)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (**10**) e hidrogênio molecular, promovendo um binuclear com três átomos de cloro em ponte similar as espécies (**1B**), (**D**) e (**F**). O complexo (**10**) pode ser obtido pela redução com H<sub>2</sub> do binuclear de valência mista (Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup>) [RuCl(dppb)]<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>3</sub><sup>73,77</sup>, pela dissociação parcial da PPh<sub>3</sub> a partir do complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(PPh<sub>3</sub>)] (**2**)<sup>77</sup>, ou mais apropriadamente a partir do aqua complexo Ru<sup>III</sup> *mer*-[RuCl<sub>3</sub>(dppb)(H<sub>2</sub>O)] (**9**)<sup>119</sup>. O complexo (**10**) é descrito também como um catalisador efetivo na hidrogenação de alcenos<sup>70</sup>, iminas<sup>72</sup> e redução da acetofenona por transferência de hidrogênio<sup>70</sup>. Na presença de 1,5 mmol de Ru<sub>2</sub>, e 1 atm de H<sub>2</sub>, a conversão de 0,42 M de estireno é obtida em 1 hora de reação quando o complexo (**10**) é aplicado como catalisador (TOF = 280 h<sup>-1</sup>). Comparativamente, a conversão quantitativa de ciclooctano é obtida (a partir de 5 mmol de cicloocteno) em 3 horas

de reação (TOF = 520 h<sup>-1</sup>) utilizando-se o complexo (7) (~15 μmol Ru<sub>2</sub>) na presença de 1 atm de H<sub>2</sub>.

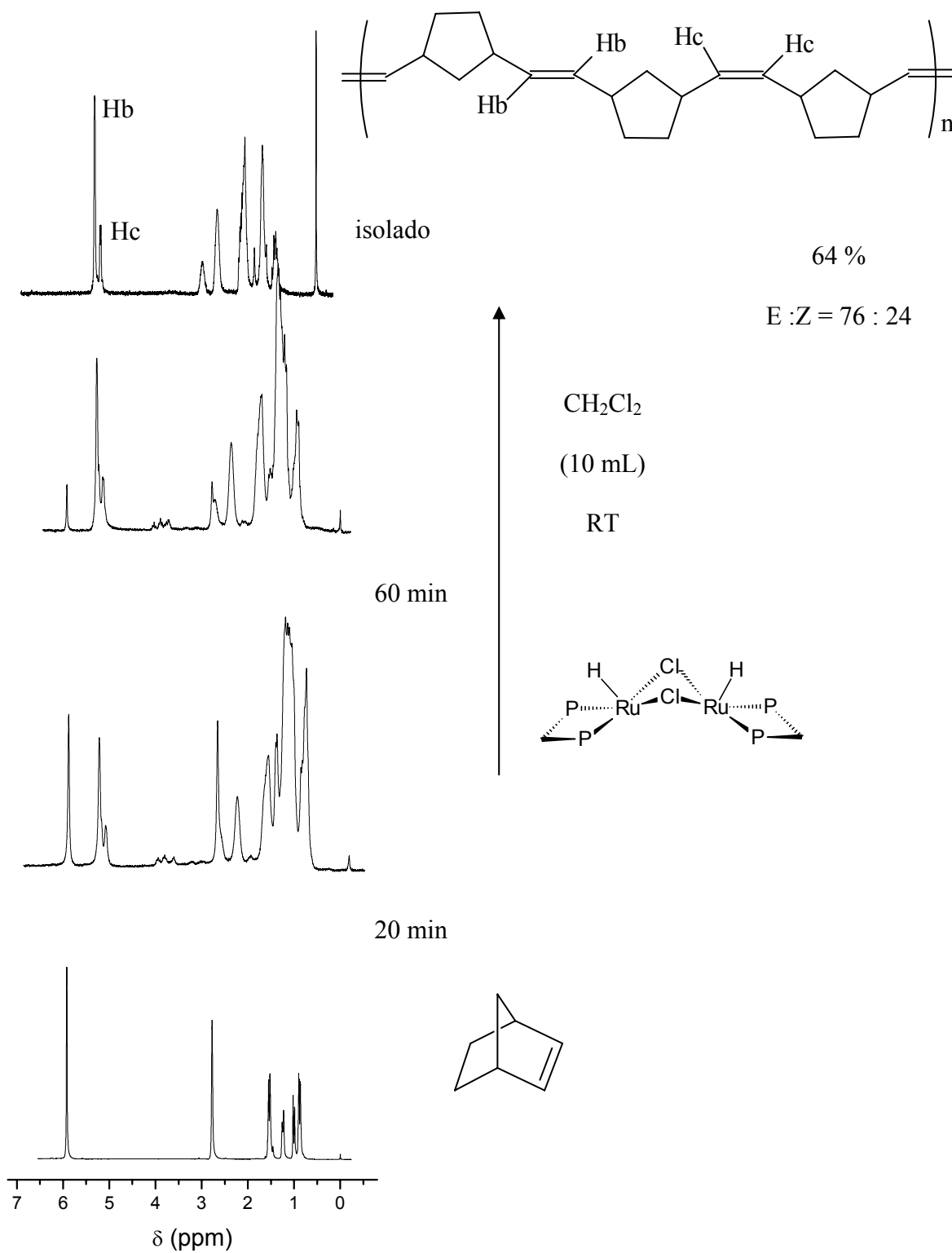
### 3.6.2. Hidrogenação vs polimerização de um anel tensionado.

O complexo (7) foi utilizado para a hidrogenação do 2-norborneno como pré-catalisador, na mesma metodologia descrita para a hidrogenação do cicloocteno em tubo Schlenk na presença de 1 atm de H<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como solvente. Inesperadamente, após uma hora de reação obteve-se um polímero como produto da reação, que foi identificado como polinorborneno (NBE). O complexo (7) promove a ROMP do 2-norborneno sem a adição de um iniciador de carbeno, mesmo na presença de atmosfera de hidrogênio. O hidrogênio molecular participa como uma molécula “espectadora”, uma vez que reações paralelas foram realizadas, com H<sub>2</sub> e sem H<sub>2</sub>, obtendo-se a conversão de 68 e 64 % de polinorborneno respectivamente (Tabela 28). Neste sentido, algumas reações foram acompanhadas por RMN-<sup>1</sup>H, mostrando a evolução da polimerização frente a reação de hidrogenação (Esquema 18). Reações realizadas a 40 °C não melhoraram o mecanismo da polimerização, mas evoluíram no sentido da hidrogenação do 2-norborneno, entretanto com baixo rendimento, menos que 10% do produto hidrogenado.

TABELA 28: ROMP vs. Hidrogenação do 2-norborneno com [RuH(dtbpm)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (7).

Entrada	Complexo / Norborneno	Tempo (h)	Temp (°C)	Conversão (%)	E / Z
1	1 / 200	1 h	r.t	64 <sup>a</sup>	76 / 24
2	1 / 200	1h	r.t	68 <sup>b</sup>	75 / 25
3	1 / 200	2 h	r.t	66 <sup>a</sup>	80 / 20
4	1 / 200	2 h	40	43 <sup>a</sup>	80 / 20
5	1 / 200	2 h / 42h H <sub>2</sub>	r.t	71 <sup>c</sup>	---

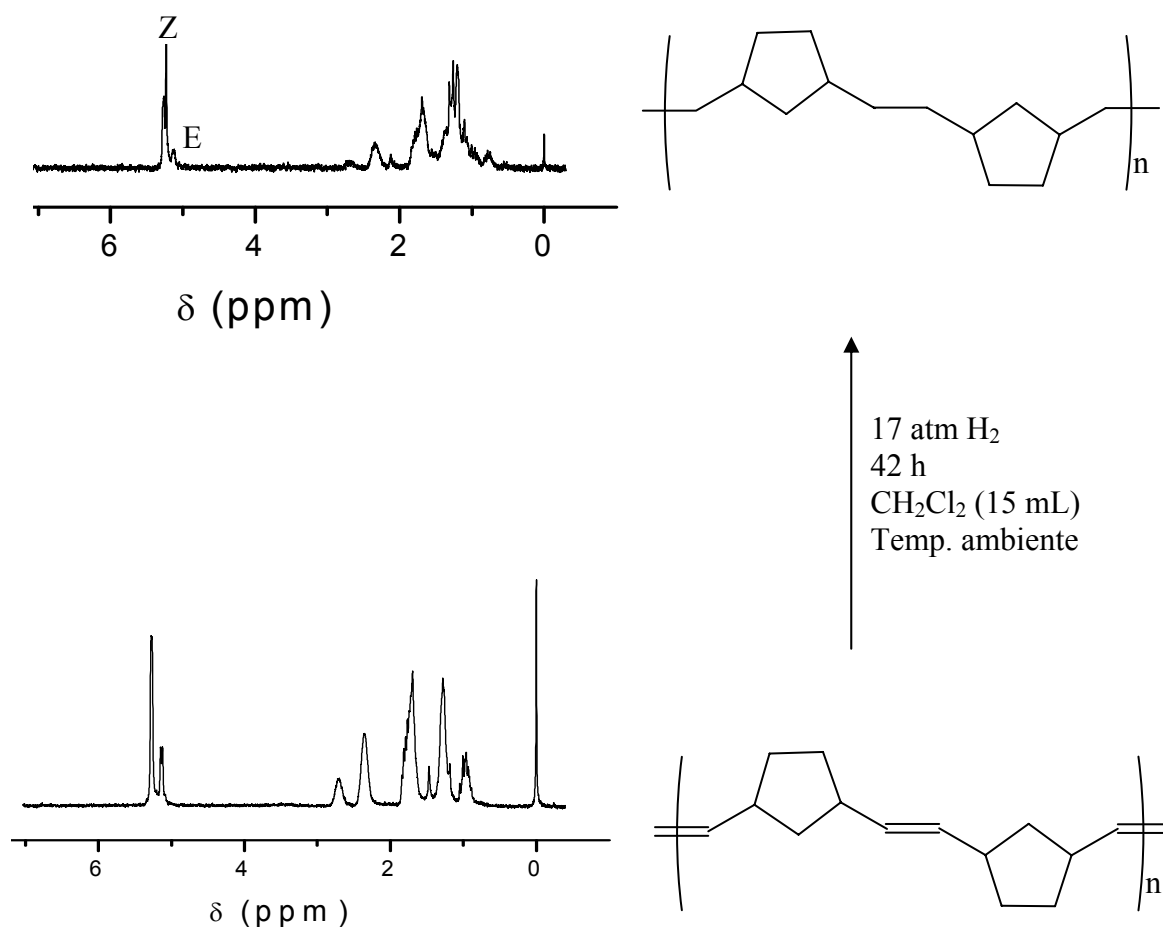
As reações foram realizadas utilizando-se 1 mol % de Ru em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) como solvente. a) Reações feitas sem H<sub>2(g)</sub>. b) Reações feitas na presença de H<sub>2(g)</sub> (1 atm) desde o início. c) ROMP feita em tubo Schlenk por 2 horas e transferido para uma autoclave de 25 mL e pressurizada com 17 atm de H<sub>2(g)</sub> e mantida em agitação magnética por 42 h a temperatura ambiente.



ESQUEMA 18: ROMP do 2- norborneno com o complexo [RuH(dtbpn)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (**7**).

---

A polimerização do 2-norborneno pelo complexo (7), não apresenta uma grande relevância para este tipo de sistema, pois é conhecido da literatura sistemas muito mais eficientes<sup>12</sup>. Entretanto é interessante observar a competição entre dois tipos de mecanismos diferentes sobre o centro de rutênio. Sabendo-se da atividade do complexo (7) em ambos mecanismos, um experimento de tandem catálise foi realizado sobre o 2-norborneno, ROMP – hidrogenação como descrito na entrada 5 da Tabela 28. Como resultado desse experimento, obteve-se um polímero misto com 71 % de conversão (por controle de massa) após 42 horas de hidrogenação a temperatura ambiente (17 atm H<sub>2</sub>). Observa-se no Esquema 19, que o polinorborneno inicialmente formado não foi totalmente hidrogenado. O complexo (7) é capaz de hidrogenar ligações do tipo C=C, como descrito anteriormente, entretanto a hidrogenação do polinorborneno demonstrou ser mais difícil quando comparada com o polinorborneno hidrogenado em sistema de tandem catálise que será apresentado em discussão posterior. Poli(cicloocteno) diferentemente do polinorborneno apresenta uma cadeia polimérica menos impedida estericamente, tornando-se o acesso à dupla ligação mais fácil. A parte do polímero referente ao isômero Z diminuiu em relação ao isômero E após a hidrogenação, indicando que o acesso a ligação menos impedida estericamente é hidrogenada preferencialmente Esquema 19.

ESQUEMA 19: ROMP – hidrogenação do 2-norbornenocom o  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (**7**).

---

**3.6.3. Hidrogenação de duplas polares (acetofenona).**

O complexo  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (**7**) foi aplicado na redução da acetofenona, assim como os complexos contendo N grupos; *trans*- $[\text{RuClH}(\text{dtbpm})(\text{bipy})]$  (**19**), *trans*- $[\text{RuClH}(\text{dtbpm})(\text{cydn})]$  (**20**), *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{cydn})]$  (**22**). Foram aplicadas diferentes metodologias para a redução da acetofenona para uma melhor comparação dos resultados obtidos quando esses complexos foram utilizados com pré-catalisadores como descrito na Figura 64.

Quando o procedimento padrão foi aplicado, primeira seção de experimentos na Figura 64, todos os complexos proporcionaram um bom rendimento catalítico e praticamente não se observa um efeito que seja relevante entre eles. Entretanto, resultados interessantes surgem com a alteração das variáveis da reação, tais como, temperatura, presença de base e tempo de reação. Feniletanol não foi produzido na ausência de KOH, após 3 horas de reação quando o complexo (**7**) foi utilizado como pré-catalisador. Entretanto na presença de base o complexo (**7**) funciona bem, e 90 % de feniletanol pode ser obtido no mesmo tempo. O dihidreto complexo funciona perfeitamente na ausência de hidrogênio molecular e a mesma quantidade de feniletanol foi obtida após 3 horas de reação (90 %). Este resultado sugere que a fonte de hidrogênio é substancialmente o *i*PrOH, por transferência de hidrogênio, quando (**7**) é aplicado como pré-catalisador. Entretanto observa-se, que a temperatura ambiente, a presença de hidrogênio influencia no resultado obtido, praticamente 20 % no total da conversão quando comparados os tempos de 3 horas e 24 horas. É interessante mencionar que no procedimento padrão (2 mol % de KOH relativo a acetofenona) na ausência de rutênio, apenas 2 % e 24 % de feniletanol foram observados após 3h e 24 h de reação respectivamente.

Na presença de (1R,2R)-(-)-1,2-diamino cicloexano (cydn) o complexo (**7**) fornece o complexo (**20**). Aminas primárias funcionam como ligantes auxiliares na redução da acetofenona em mecanismo bifuncional descrito por NOYORI<sup>66,67</sup>. Esse tipo de ligante

---

melhora a hidrogenação de cetonas segundo a orientação do substrato em direção ao metal (*outer sphere coordination*) para transferência mútua de um hidreto e um hidrogênio amínico.

Em contraste ao complexo (7) o complexo (20) necessita da presença da atmosfera de hidrogênio para reduzir a acetofenona, como se observa na segunda seção de experimentos na Figura 64. Na ausência de  $H_{2(g)}$  a quantidade de feniletanol convertida é praticamente desprezível quando (20) é utilizado como pré-catalisador a temperatura ambiente. Interessante foram os resultados obtidos na quarta seção de experimentos, onde base não foi aplicada. Nessa condição o complexo (20) produziu apenas 13 % de feniletanol após 20 horas de reação, e o correlato com uma bifosfina aromática, (22) não produziu nenhum traço do produto desejado. O complexo (22) é um dicloro rutênio (II) e na ausência de base não há uma condição favorável para abstrair um cloreto e formar um hidreto complexo capaz de iniciar a reação de hidrogenação, conseqüentemente a conversão de feniletanol decai abruptamente. Entretanto na presença de base (22) produz aproximadamente 70 % de feniletanol a temperatura ambiente em 20 h de reação e 1atm de  $H_{2(g)}$ . Comparativamente o complexo (19) é um hidreto complexo caracterizado segundo a estrutura apresentada na Figura 3, que como pré-catalisador na ausência de base apresenta um resultado melhor que para os complexos (20), (22) e (7), com 72%, 13%, 0% e 0% respectivamente.

É esperado que precursores contendo dois cloretos possam ser convertidos em hidretos complexos sobre condições redutoras com hidrogênio molecular, um álcool secundário, e uma base forte como observados nos resultados obtidos quando o complexo (22) foi utilizado como precursor catalítico.

MORRIS *et al.*<sup>62,63</sup> sugerem que mono hidretos contendo rutênio como  $RuHCl(PPh_3)_2$ (diamina) e  $RuHCl$ (difosfina)(diamina) são espécies inativas para a redução de cetonas ou iminas, mas podem ser convertidos espécies contendo dihidretos na presença de uma base forte e hidrogênio molecular<sup>68,69,120,121</sup>. Como resultado é proposto que a espécie ativa é o dihidreto e o hidreto amido-amino complexo derivativo. Em contraste tem-se que o

---

complexo **(19)** é uma espécie ativa na redução da acetofenona sem a presença de base como descrito na quarta seção de experimentos da Figura 64.



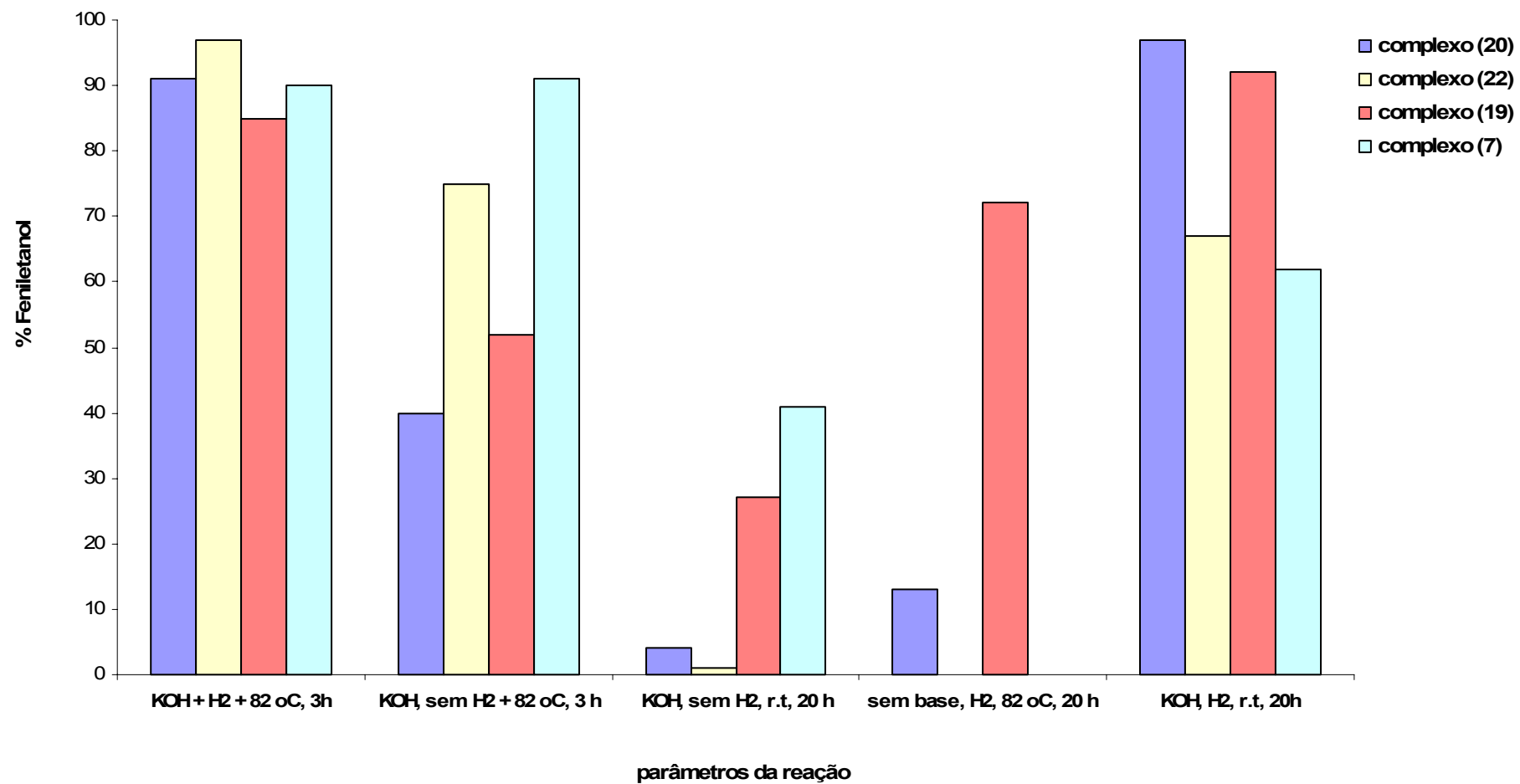


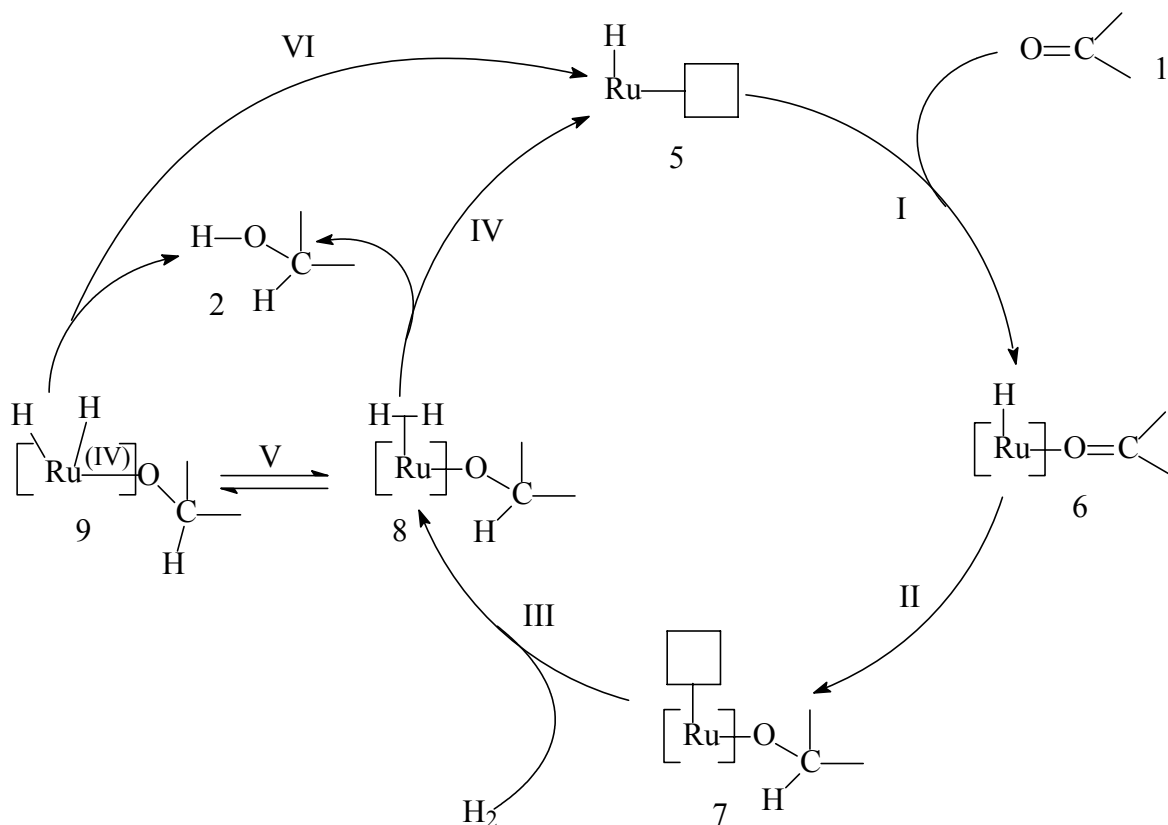
FIGURA 64: Hidrogenação da acetofenona por complexos de rutênio (II).

---

MORRIS<sup>63</sup> descreve que o hidreto complexo  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)(\text{N-N})]$  {N-N = bipy ou phen, *trans* H/*cis* P} não são espécies ativas na hidrogenação da acetofenona, mesmo quando este apresenta as fosfinas em posição *cis*.

A principal diferença entre os hidretos complexos descritos por MORRIS<sup>63,68,69,121</sup> e o complexo **(19)**, é o fato de que a dtbpm é uma bifosfina muito mais volumosa e rica em elétrons que aquelas aplicadas por Morris.

Como apresentado nos estudos eletroquímicos, os complexos contendo dtbpm apresentam um baixo potencial de oxidação ( $E_{\text{ox}}$ ), devido ao caráter doador da dtbpm  $E_{1/2} = -6.7$  e  $-118$  mV para o complexo **(19)** e **(20)** respectivamente. No complexo **(20)** esse comportamento é mais acentuado que em **(19)** devido à presença de um amino grupo (cydn) em substituição a bipyridina (bipy). Como esperado, para o complexo **(20)** deve predominar o mecanismo bifuncional em que o hidreto e o próton amínico são mutuamente transferidos para a cetona. Na presença de um metal rico em elétrons pode ocorrer um efeito protônico com o amino grupo, dificultando a transferência do próton amínico para o substrato, em experimentos na ausência de base. É óbvio que o mecanismo proposto por NOYORI<sup>66,67</sup> não possui aplicação prática tendo-se como pré-catalisador o complexo **(19)**, onde o mecanismo dever ser aquele que envolvem a coordenação da cetona ao metal central, através da dissociação do cloreto e isomerização do complexo, seguido pela transferência do hidreto do metal para a cetona coordenada, como apresentado no Esquema 20.

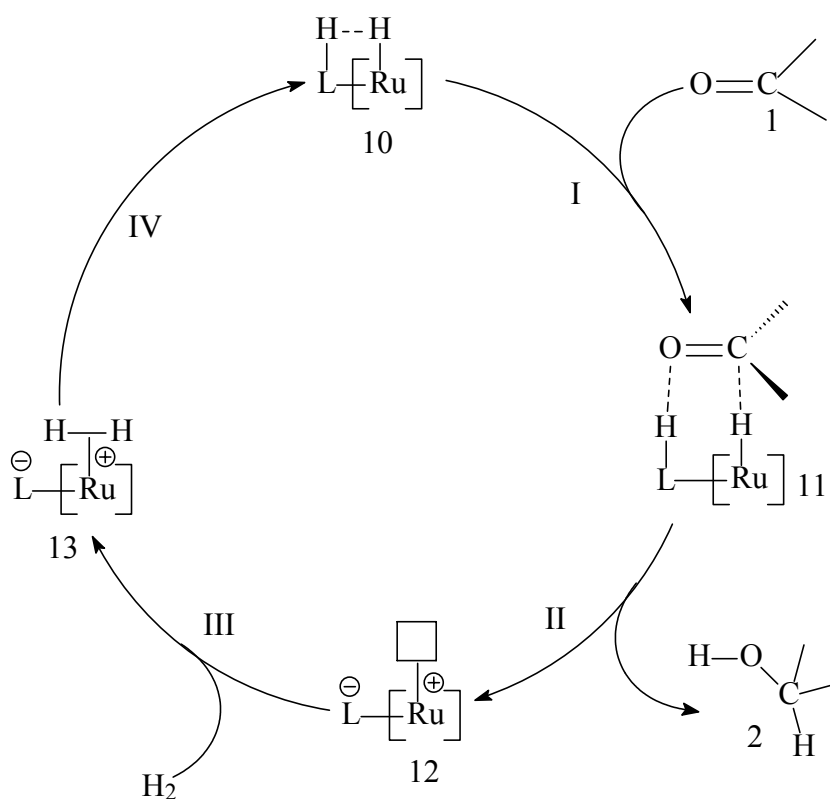


ESQUEMA 20: Ciclo catalítico generalizado para a hidrogenação de duplas polares (*inner sphere coordination*).

O ciclo começa com a adição de um substrato (1) que se coordena na espécie 5, fornecendo o complexo intermediário 6 (etapa I). A espécie hidreto 5 é usualmente formada a partir do precursor catalítico no começo da reação e muitas vezes não é possível isolar o mesmo. A migração do hidreto (etapa II) fornece uma nova espécie insaturada de rutênio 7, que pode aceitar uma molécula de hidrogênio (etapa III) para gerar 8. A inserção do substrato (etapa I) e a migração do hidreto (etapa II) são usualmente muito rápidas e apenas o produto 7 pode ser observado em alguns casos. A partir da espécie 8, podem-se seguir dois caminhos: Por um lado, a coordenação do substrato fornece o produto 2 permitindo a regeneração da espécie catalítica 5 (etapa IV). Por outro lado, o dihidrogênio coordenado pode-se adicionar oxidativamente no centro de Ru(II) promovendo uma espécie dihidreto rutênio (IV) (etapa V), seguido pela eliminação do produto 2 e regeneração da espécie catalítica 5. É importante

observar que é praticamente impossível experimentalmente distinguir entre o caminho IV e o caminho V – VI.

Em um mecanismo assistido pelo ligante, a espécie catalítica deve ter um ligante auxiliar coordenado *cis* em relação ao hidreto, assistindo a transferência do hidreto para o substrato. Esse ligante auxiliar deve conter grupos NH ou OH, ou um eletrófilo associado ao sistema, como íons  $K^+$ . Um mecanismo não clássico para a hidrogenação de duplas polares (*outer sphere mechanism*) é apresentado no Esquema 21.



ESQUEMA 21: Hidrogenação de ligações polares catalisadas por complexos de rutênio onde o hidreto é transferido em um mecanismo assistido por ligantes auxiliares fora da esfera de coordenação do metal<sup>56</sup>.

Este mecanismo envolve um hidreto coordenado na espécie catalítica de rutênio e um próton em um dos ligantes auxiliares para formar uma interação próton – hidreto (estrutura 10). O substrato 1 é “coordenado” através de uma interação entre a ligação polar do substrato e o próton e hidreto no complexo 11 (etapa I). Esta interação permite a transferência simultânea do hidreto e do próton (etapa II) produzindo o substrato hidrogenado 2 e o

---

complexo de rutênio com um sítio de coordenação livre, espécie 12. Esta espécie insaturada de 16-elétrons é usualmente estabilizada pela doação  $\pi$  do metal em direção ao orbital  $\pi$  vazio do ligante. Hidrogênio molecular pode se coordenar neste sítio (etapa III) produzindo um complexo intermediário contendo dihidrogênio, ou o estado de transição 13. A clivagem heterolítica regenera a espécie catalítica 10 (etapa IV).

É interessante comparar o comportamento dos complexos *trans*-[RuClH(dtbpn)(bipy)] (**19**), *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)] (**22**), frente à redução da acetofenona. O complexo (**19**) possui um hidreto *trans* a um cloro, cuja distância de ligação Ru-Cl é usualmente maior do que a encontrada para o complexo (**22**) (Ru-Cl = 2.5989(1) para (**19**) e Ru-Cl = 2.4395(16) para (**22**)). Adicionalmente o complexo (**19**) possui um potencial de oxidação (E<sub>ox</sub>) menor que para o complexo (**22**), E<sub>ox</sub> = 40.03 mV e 331.8 mV respectivamente, devido ao fato da dtbpn ser uma bifosfina muito mais  $\sigma$  doadora que a dppb. Como resultado tem-se que a dtbpn pode estabilizar baixos potenciais de oxidação proporcionando a dissociação de um átomo de cloro. Comportamento semelhante é observado para o complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (**15**) e *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(4,4'-Me-bipy)] (**16**), que também possui uma bifosfina básica (dcype), proporcionando a dissociação do átomo de cloro *trans* a P. O complexo (**19**) não necessita de uma base forte para promover a redução da acetofenona, mesmo a temperatura ambiente. A presença de hidrogênio molecular (1 atm) é o suficiente para regenerar a espécie catalítica como descrita no Esquema 20, em contraste ao complexo (**22**) que funciona apenas em condições inflexíveis na presença de base. Até onde se conhece, o complexo (**19**) é o primeiro complexo contendo um hidreto difosfínico capaz de reduzir a acetofenona sem a presença de uma base.

Em comparação ao complexo (**19**), o complexo (**20**), poderia trabalhar em principio nas mesmas condições sem base, pois este apresenta também um baixo potencial de oxidação, acentuado pela presença do ligante diamínico cydn, proporcionando a dissociação do átomo de cloro para gerar, por exemplo, o complexo *cis*-

---

[RuH(CO)(dtbpm)(bipy)](PF<sub>6</sub>)(**21**). Entretanto a presença do ligante cydn coordenado ao metal, orienta a reação em direção de um mecanismo bifuncional como apresentado no Esquema 21. O rendimento (13 %) observado na ausência de base quando (**20**) foi utilizado como pré-catalisador deve ter sido segundo mecanismo descrito no Esquema 20, pois na presença de base o rendimento (97 %) foi substancialmente melhorado e o mecanismo deve ser condicionalmente aquele descrito por NOYORI<sup>66,67</sup> (Esquema 21).

Os complexos *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (**13**), *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Me-bipy)] (**14**), *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (**15**), *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(4,4'-Me-bipy)] (**16**) e *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] (**12**), também foram aplicados como precursores catalíticos em reações de hidrogenação da acetofenona utilizando *i*PrOH, KOH [0,2] e H<sub>2(g)</sub>. Estes complexos foram descritos anteriormente como precursores para a síntese de novos complexos vinilidênicos (item 3.2 deste capítulo).

O procedimento aplicado é aquele que foi utilizado para os complexos contendo dtbpm, onde uma suspensão foi preparada dos precursores catalíticos (10 mmol) em KOH (1 mL de uma solução 0.2 M em isopropanol), acetofenona (10 mmol) dissolvidos em isopropanol (*i*PrOH, 50 mL). A mistura resultante foi transferida para um reator Parr 4842 conectado em uma linha de argônio e hidrogênio, então a atmosfera do reator foi evacuada e preenchida com argônio (três vezes), posteriormente o argônio foi removido e adicionou-se hidrogênio (1 atm). O reator foi aquecido até 82 °C e agitação (300 rpm) durante 180 minutos. A conversão de acetofenona para feniletanol foi monitorada obtendo-se alíquotas a cada 30 minutos e analisadas por cromatografia gasosa, utilizando n-hexadecano como padrão interno. Os resultados obtidos estão resumidos no gráfico apresentado na Figura 65.

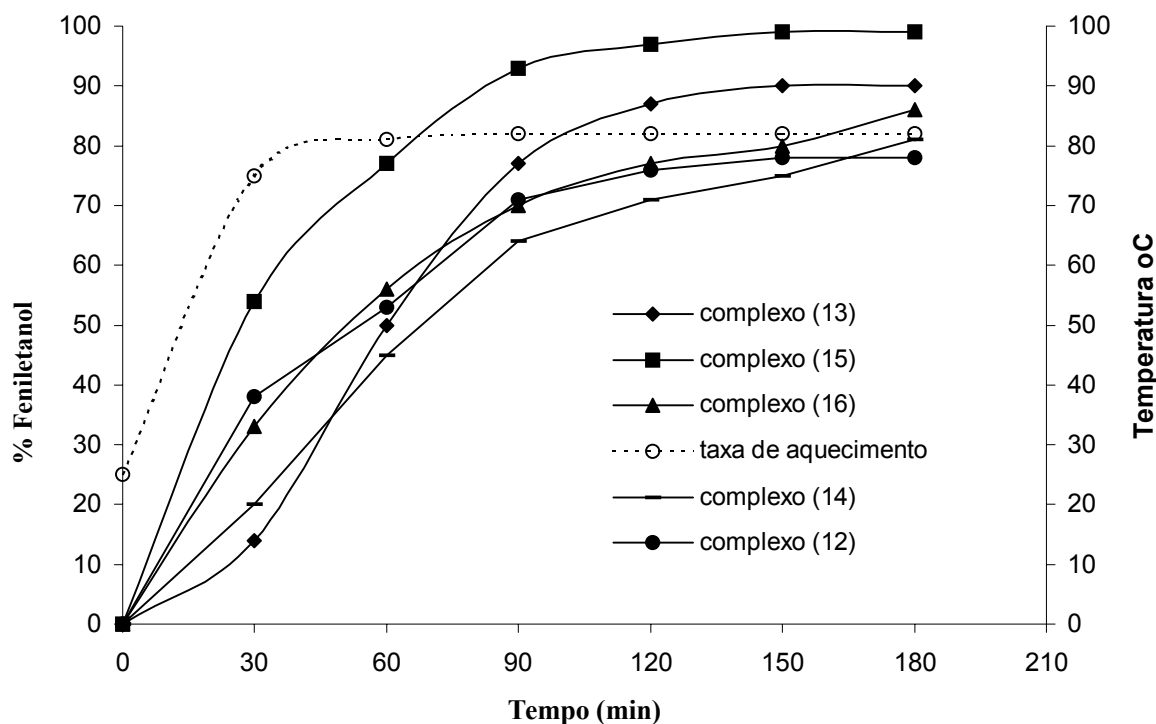


FIGURA 65: Variação do rendimento de 1-feniletanol em função do tempo. *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] (12), *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (13), *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Me-bipy)] (14), *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (15), *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(4,4'-Me-bipy)] (16).

Pode ser visto que os complexos utilizados como pré-catalisadores apresentaram distintas velocidades de reação. O complexo (15) apresentou, nas condições estudadas, a maior velocidade de formação de 1-feniletanol e a melhor conversão após 180 min. Uma análise do comportamento dos diversos complexos mostrou que os ligantes N-heterocíclicos são as peças-chaves para a atividade destes complexos. O complexo (13) apresenta um inconveniente quanto à dissolução do mesmo no meio reacional, que só é completa após 60 min de reação, isto pode ser visto na Figura 65, como um ponto de inflexão nos primeiros 30 minutos de reação. Outro ponto importante do comportamento destes complexos é que o uso de ligantes piridínicos monodentados, como a piridina e 4-picolina, reduz a atividade destes complexos<sup>59</sup>.

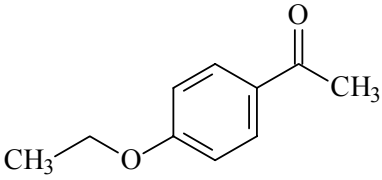
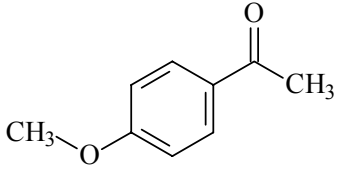
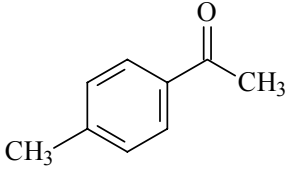
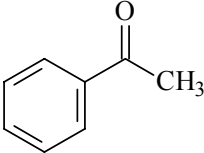
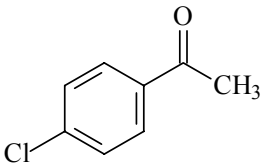
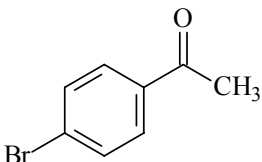
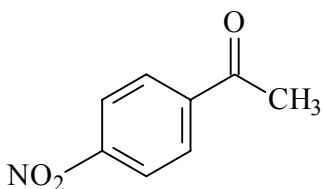
O complexo contendo uma monofosfina básica o *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (18) apresentou apenas 50 % de conversão de feniletanol após 12 horas de reação, que comparativamente ao análogo contendo uma monofosfina aromática o *cis,trans*-

---

[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (**13**), apresentou atividade inesperadamente inferior (conversão de feniletanol contendo (**13**) = 90 % em 2,5 horas, Figura 65). Outra interessante comparação é aquela entre os complexos contendo apenas difosfinas. O complexo [RuCl(dppb)]<sub>2</sub>-(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (**10**)<sup>119,59</sup> apresenta uma conversão inferior a 20 % de feniletanol após 3 horas de reação na presença de H<sub>2(g)</sub>, base e *i*PrOH como solvente, enquanto o análogo dihidreto [RuH(dtbpm)]<sub>2</sub>-(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (**7**) apresenta 90 % de conversão indiferentemente na presença ou ausência de H<sub>2(g)</sub>, após 3 horas de reação. Este resultado mostra claramente a influência positiva de uma bifosfina doadora na redução da acetofenona. Em alguns casos a presença de hidrogênio é fundamental para uma boa atividade dos complexos, como para o caso onde o complexo (**13**) foi utilizado como precursor catalítico na presença e ausência de H<sub>2(g)</sub> (1 atm), produzindo respectivamente 50 % (em 24 horas, ausência de H<sub>2</sub>) e 78 % (em 3 horas, presença de H<sub>2</sub>) de feniletanol. Este resultado evidencia claramente que o mecanismo envolvido é predominantemente por hidrogenação (Esquema 20) e não por transferência de hidrogênio (Esquema 21). A confirmação desta observação é obtida com o complexo (**19**) que apresenta 72 % de conversão na ausência de base, sendo obviamente o mecanismo por um caminho de hidrogenação como descrito no Esquema 20. A redução de acetofenonas substituídas foram realizadas utilizando-se o complexo (**15**), como precursor catalítico e os resultados são sumarizados na Tabela 29. Para substituintes eletrodoadores como *p*-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O- e *p*-CH<sub>3</sub>O-, que aumentam a possibilidade de coordenação ao metal central, observou-se uma diminuição dos valores de conversão quando comparados com a acetofenona, 83%, 90% e 100% respectivamente. Retiradores e doadores fracos como *p*-Cl- e *p*-CH<sub>3</sub>- não apresentam influência nos valores de conversão e obteve-se conversão quantitativa de feniletanol. A presença de um retirador forte como *p*-Br- e *p*-NO<sub>2</sub>- provoca um decaimento na conversão para o respectivo álcool (65 e 12 % respectivamente), que está de acordo com o efeito mesomérico causado pela presença do Br e a tendência coordenativa do grupo NO<sub>2</sub>.



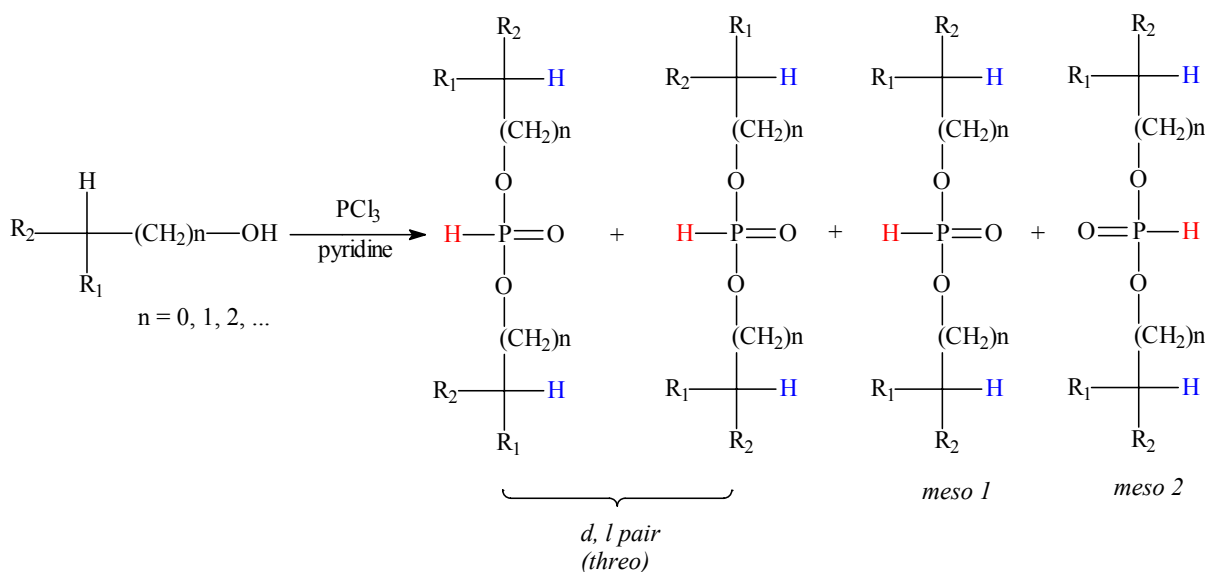
TABELA 29: Hidrogenação de cetonas *p*-substituídas catalisadas pelo *cis,cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (**15**).

	Entrada	Cetona	Conversão (%)
↑ eletrodoador	1		83
	2		90
	3		100
	4		> 99
↓ eletroretirador	5		100
	6		65
	7		12

Condições: cetona (10 mmol) em *i*PrOH (3 mL), 1 mL de KOH (0,2 M em *i*PrOH), Ru (10 μmol), H<sub>2(g)</sub> (1 atm), temperatura = 82 °C, tempo = 3 horas, S/Ru/KOH = 1000: 1: 20.

### 3.6.4. Derivatização do feniletanol - determinação do ee% de álcoois por RMN-<sup>31</sup>P.

Em consideração aos complexos *trans*-[RuClH(dtbbp)(cydn)] (**20**), *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)](**22**), que contém o ligante quiral diamino cydn, a indução da quiralidade foi investigada como reportado por FERINGA *et al.*<sup>102</sup> para a determinação do excesso enantiomérico de álcoois. De acordo com a metodologia, álcoois racêmicos são convertidos a fosfonatos com tricloreto de fósforo (PCl<sub>3</sub>) em uma reação rápida, que fornece uma mistura de estereoisômeros: um par de enantiômeros (R,R e S,S) e dois meso compostos (R,S e S,R), em uma relação 2:1:1 (Esquema 22). Esses diastereoisômeros foram detectados por RMN de <sup>31</sup>P acoplado e desacoplado no canal do hidrogênio e aplicado na equação de Horeau ( $ee = (K - 1) / (K + 1)^{1/2}$ ) onde  $K = (\text{área do pico para o isômero } threo / \text{áreas dos picos } meso 1 + meso 2)$ ; ee = excesso enantiomérico) permitindo a pureza ótica da mistura enantiomérica.



ESQUEMA 22: Diastereoisômeros obtidos pela derivatização de uma mistura enantiomérica de álcoois com PCl<sub>3</sub>.

A reação do fenil etanol com PCl<sub>3</sub> foi feita em CDCl<sub>3</sub> e piridina foi adicionada para prevenir a formação de subprodutos, decomposição e / ou racemização. A metodologia foi aplicada nos produtos das reações quando os seguintes complexos foram utilizados como pré-catalisadores: [RuH(dtbbp)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (**7**), *trans*-[RuClH(dtbbp)(cydn)] (**20**), *trans*-[Ru

$\text{Cl}_2(\text{dppb})(\text{cydn})](\mathbf{22})$ . A Tabela 30 sumariza os resultados obtidos ao se aplicar a metodologia de FERINGA<sup>102</sup> sobre a mistura enantiomérica de fenil etanol. O fenil etanol produzido da reação utilizando-se o complexo (**7**) foi utilizado como controle.

TABELA 30: Hidrogenação da acetofenona por complexos de rutênio, relação *meso* / *threo*, e.e (%) para o fenil etanol obtido das reações catalíticas.

Entrada	Complexo / Método	Conversão (%)	<i>meso</i> (1+2): <i>threo</i>	e.e (%)
1	( <b>7</b> ) /KOH/H <sub>2</sub> /3h/82°C	90	48:52	---
2	( <b>7</b> ) /KOH/H <sub>2</sub> /3h/82°C/etilenodiamina	99	48:52	---
3	( <b>20</b> ) /KOH/H <sub>2</sub> /3h /82°C	91	49:51	---
4	( <b>20</b> ) /KOH/H <sub>2</sub> /20h /r.t.	97	42.8:57.2	28
5	( <b>22</b> ) /KOH/H <sub>2</sub> /3h/82°C	97	44.4:55.6	24
6	( <b>22</b> ) /KOH/sem H <sub>2</sub> /3h/82°C	75	41.4:58.5	31
7	( <b>22</b> ) /KOH/H <sub>2</sub> /20h/r.t.	67	35.9:64.1	40

Complexos:  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$  (**7**), *trans*- $[\text{RuClH}(\text{dtbpm})(\text{cydn})]$  (**20**), *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{cydn})]$  (**22**).

A aplicação da metodologia descrita por FERINGA<sup>102</sup>, fornece muitos sinais no espectro de RMN-<sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H} (Figura 66) em relação à formação de fosfonatos monoalquilas e dialquilas, podendo interferir na identificação dos compostos *meso* e *threo*. O uso do espectro de RMN-<sup>31</sup>P (Figura 67) garante a multiplicidade esperada para os diastereoisômeros derivatizados da reação do fenil etanol com PCl<sub>3</sub> e a identificação dos sinais anisocrômicos de <sup>31</sup>P, que foram integrados para fornecer os respectivos valores de K.

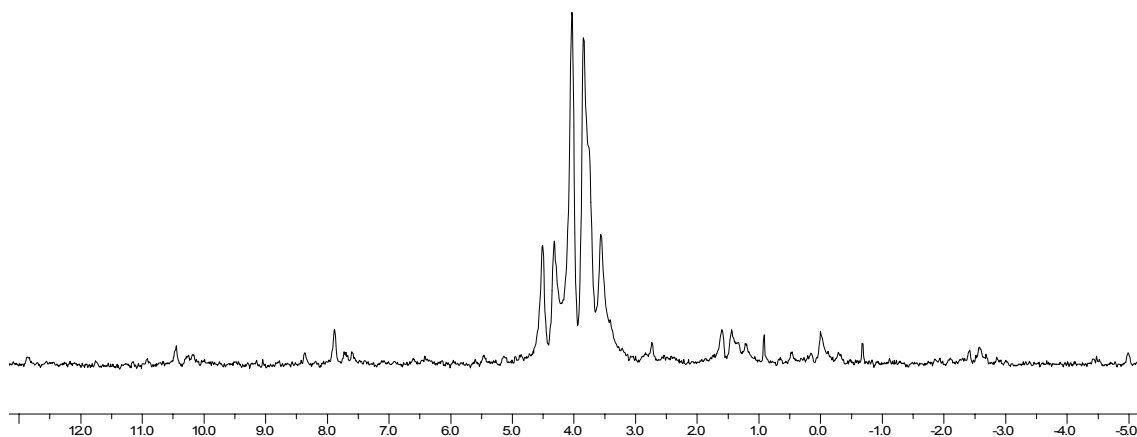


FIGURA 66 :RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  dos fosfonatos derivatizados do fenil etanol e  $\text{PCl}_3$ . Reação utilizando o complexo (22) como pré-catalisador.

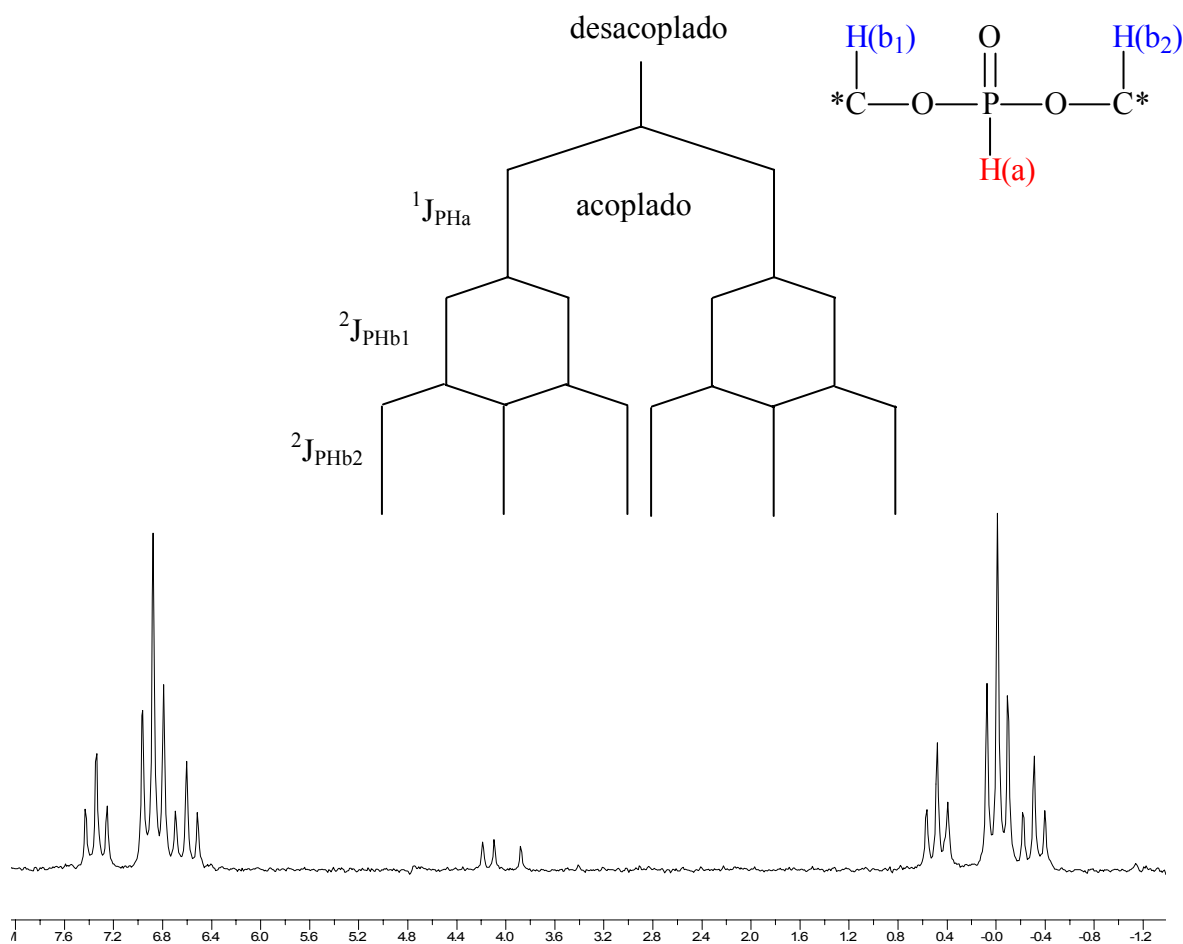
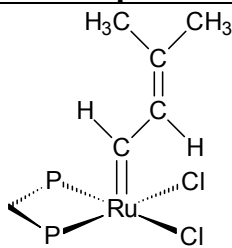
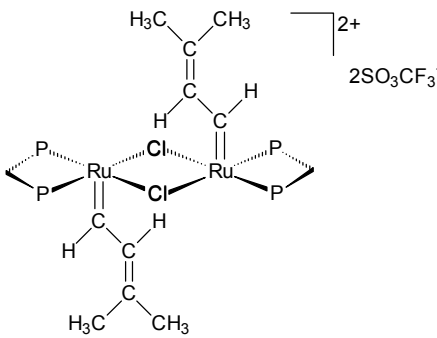
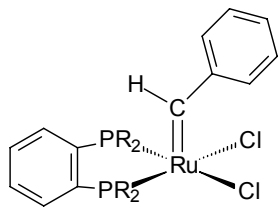
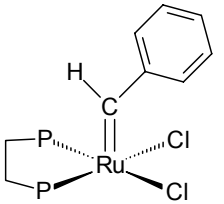


FIGURA 67: RMN- $^{31}\text{P}$  dos fosfonatos derivatizados do fenil etanol e  $\text{PCl}_3$ . Reação utilizando o complexo (22) como pré-catalisador.

A metodologia descrita por FERINGA<sup>102</sup> é recomendada quando sistemas cromatográficos não são adequados, o álcool é disponível em quantidades entre 20 – 30 mg e quando o grupo hidroxila se encontra próximo do centro estereogênico<sup>122</sup>.

Alguns complexos de rutênio contendo carbenos foram aplicados na redução da acetofenona e os resultados obtidos são sumarizados na Tabela 31.

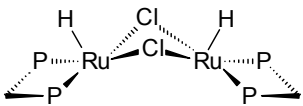
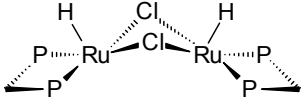
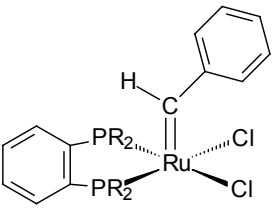
TABELA 31: Hidrogenação da acetofenona por complexos de rutênio II contendo carbeno.

Entrada	Complexo	Conversão %
1	 <p>P-P = dtbpm (36)</p>	67
2	 <p>P-P = dtbpm (37)</p>	80
3	 <p>P-P = duphos (45)</p>	> 98
4	 <p>P-P = dtbpe (44)<sup>1</sup></p>	95

<sup>1</sup> Os complexos (44) e (45) foram sintetizados e caracterizados pelo aluno Tobias Rosendahl. Rosendahl, T. “Synthese und ROMP-Aktivität von chiralen Ruthenium – Carben – komplexen mit einem cis-chelatisierenden Bisphosphan – Liganden“ Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 2003.

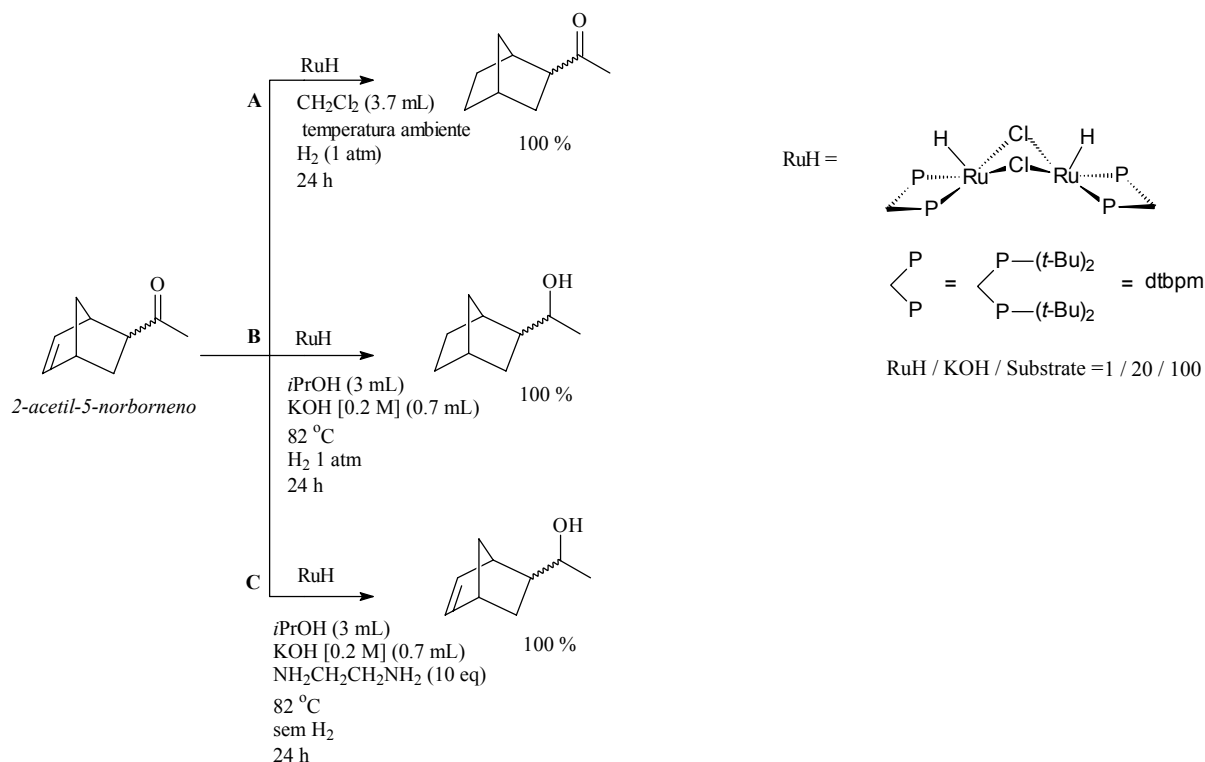
Observa-se na Tabela 31 que os carbenos contendo uma difosfina com dois átomos de carbono na ponte entre os fósforos são mais efetivos na redução da ligação C=O. Para esta série, o complexo que apresentou o melhor resultado foi aquele contendo uma difosfina quiral (DUPHOS), que após 3 horas de reação apresentando uma conversão de 95 % de fenil etanol. A metodologia descrita por Feringa<sup>102</sup> aplicada ao produto dessas reações apresentou uma discreta indução quiral quando o complexo contendo DUPHOS foi utilizado (Tabela 32).

TABELA 32: : Hidrogenação da acetofenona por complexos de rutênio contendo carbeno, relação meso / threo, e.e (%) para o fenil etanol obtido das reações catalíticas

Entrada	Complexo	% Fenil etanol	meso (1+2):threo	ee %
1	 <p>(7)</p>	90	48 : 52	---
2	 <p>(7) + NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub></p>	> 99	48 : 52	---
3	 <p>P-P = DUPHOS (45)</p>	> 98	60 : 40	30

### 3.6.5. Hidrogenação do 2-acetil-5-norborneno com $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$ (7).

Aqui é demonstrada a alta seletividade na hidrogenação de um substrato contendo duplas polares e apolares utilizando o complexo (7) como precursor catalítico. Quando  $\text{H}_2$  (1 atm), *i*PrOH e KOH são aplicados simultaneamente, o complexo (7) hidrogena ambas ligações como descrito no Esquema 23B, e o produto, totalmente hidrogenado, foi obtido quantitativamente a partir do 2-acetil-5-norborneno. É interessante mencionar que houve a formação de um polímero em nenhuma das reações, como foi observado para o substrato contendo apenas ligação do tipo C=C, para o caso de um anel tenso como o 2-norborneno. A hidrogenação seletiva da dupla C=C foi obtida em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como solvente e atmosfera de hidrogênio molecular (1 atm), fornecendo a conversão quantitativa para 2-acetil-norbornano (Esquema 23A). A hidrogenação seletiva da dupla C=O foi obtida na presença de etilenodiamina (10 eq) como ligante auxiliar, em meio de *i*PrOH, KOH [0,2M] (Esquema 23C). O complexo (7) mostrou ser um bom precursor para a hidrogenação seletiva do 2-acetil-5-norborneno em condições variáveis de reação.



ESQUEMA 23: Hidrogenação seletiva do 2-acetil-5-norborneno com  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$  (7) como precursor catalítico.

### 3.6.6. Hidrogenação do cicloocteno com o complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dtbpm)=CH-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (36).

Antes de aplicar o complexo (36) na hidrogenação do cicloocteno, este foi tratado com H<sub>2(g)</sub> (1 atm) por 2 horas em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente para prevenir reações do tipo ROMP. Nenhum produto de polimerização foi observado após aplicação deste procedimento, entretanto um modesto rendimento de ciclooctano foi obtido quando essa solução foi utilizada para hidrogenar o cicloocteno, após 40 horas de reação à temperatura ambiente e 10 bar de H<sub>2</sub>. A conversão foi melhorada na presença de NEt<sub>3</sub> e metanol como sumarizado na Tabela 33.

TABELA 33: Hidrogenação do cicloocteno com o complexo (36) como precursor catalítico.

Entrada	Solvente	Aditivo	Tempo (h)	Conversão (%)
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-----	40	32.5
2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	NEt <sub>3</sub> (10 eq)	63	100
3	4:1 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -MeOH	NEt <sub>3</sub> (10 eq)	20	100

Condições: Reações foram feitas em um reator de aço de 25 mL a temperatura ambiente usando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) como solvente e pressurizado com 10 bar de H<sub>2</sub>. Relação molar Ru / Substrato = 1 / 1253 (0,08 mol % of Ru). Conversão foi determinada por RMN-<sup>1</sup>H em CDCl<sub>3</sub>.

A resposta positiva na presença de metanol e NEt<sub>3</sub> foi primeiramente observado por FOGG *et al.*<sup>123</sup> quando o catalisador de Grubbs de primeira geração foi aplicado na ROMP-hidrogenação do cicloocteno. É sugerido que o catalisador de Grubbs nessas condições gera um hidreto-carbonil complexo [RuHCl(CO)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], que demonstra ser um poderoso catalisador para a hidrogenação de ligações C=C. A velocidade da reação aumenta na proporção da concentração de metanol no sistema, considerando a solubilidade limite sem a precipitação do polímero de 20 % de metanol no sistema, acima dessa concentração, incompleta redução do polímero foi observada<sup>124</sup>. Nesse sentido, sabe-se que o complexo (7), que é precursor do complexo (36) na presença de metanol a 0°C em solução de THF fornece o dicarbonil complexo *trans*-[RuHCl(dtbpm)(CO)<sub>2</sub>],Cl *trans* H, como descrito por HANSEN<sup>118</sup>.



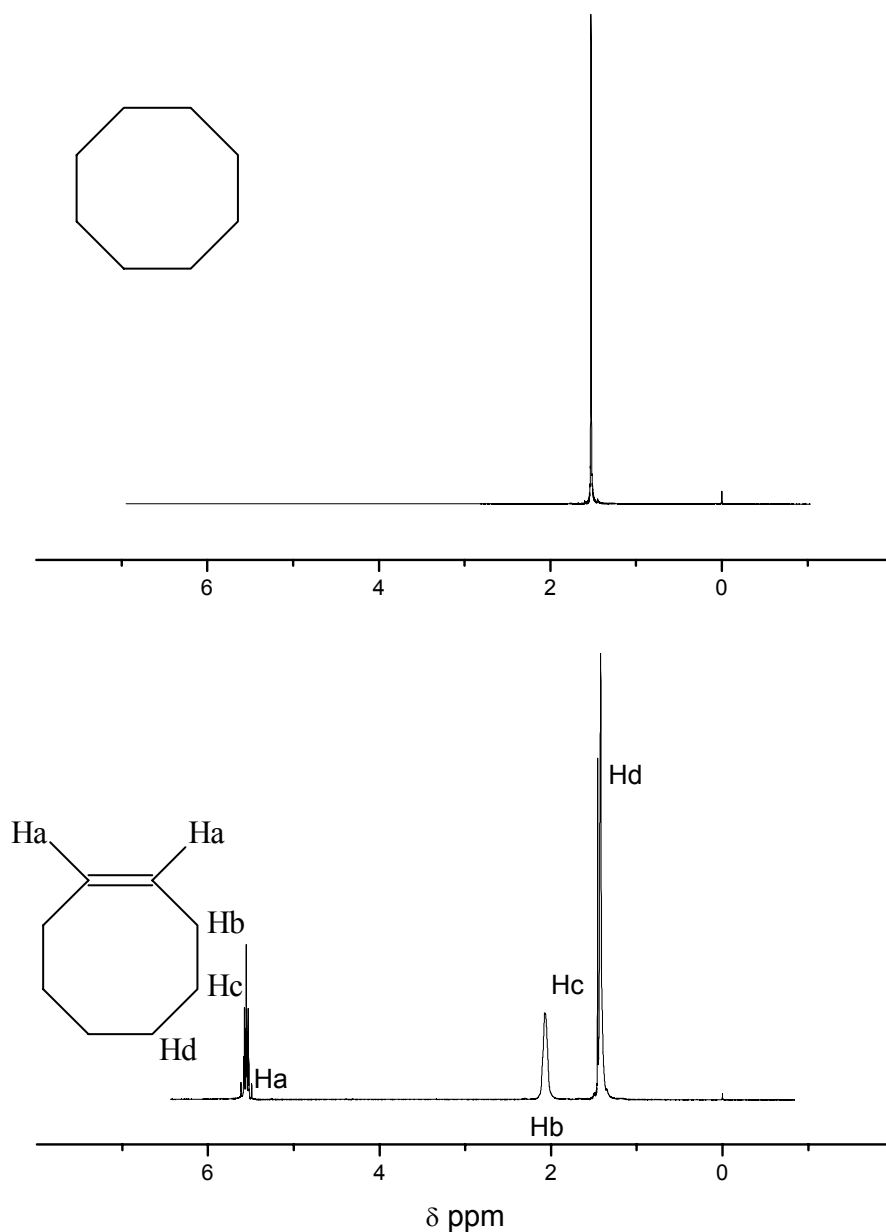
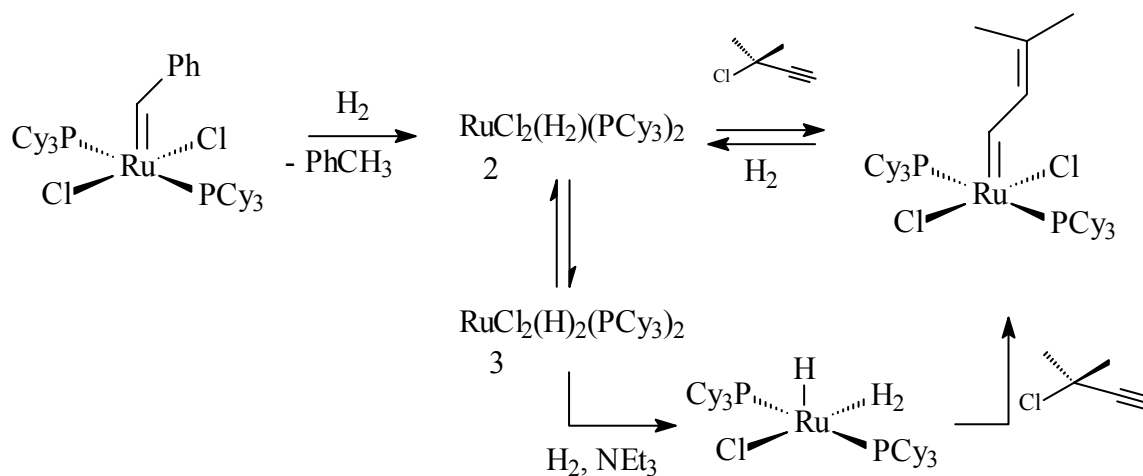


FIGURA 68: RMN-<sup>1</sup>H para a hidrogenação do cicloocteno utilizando **(36)** como precursor catalítico.

A habilidade de mudar um alquilideno para uma outra espécie quimicamente ativa em outro sistema catalítico, é a grande vantagem desse método descrito por FOGG<sup>124</sup>. A H<sub>2</sub>-hidrogenólise do complexo RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CHPh) produz dois tautômeros RuCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **2** e RuH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **3**, como descrito no Esquema 24. Na presença de base,

2 e 3 são transformados em uma espécie contendo dihidrogênio, que permite a mudança para um catalisador ativo em hidrogenação ou metátese, dependendo da condição utilizada.



ESQUEMA 24: Interconverção entre catalisadores ativos em hidrogenação-metátese através de condições variáveis de reação.

### 3.6.7. Tandem catálise, ROMP-hidrogenação, do cicloocteno utilizando o complexo carbeno dicatiônico $[\text{Ru Cl}_2(\text{dtbpm})=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]_2(\mu_2-\text{Cl})_2(\text{OTf})_2$ (**37**).

É conhecido que o complexo (**37**) é um dos melhores catalisadores para a ROMP de cicloolefinas<sup>12</sup> e associado com os bons resultados obtidos com os complexos (**7**) e (**36**) em sistemas de hidrogenação, aplicou-se o complexo (**37**) na ROMP-hidrogenação do cicloocteno (Tabela 34).

TABELA 34: Tandem catálise, ROMP-Hidrogenação do cicloocteno utilizando o complexo (**36**) como pré-catalisador.

Entrada	Solvente	% Ru	Aditivo	Tempo (h) ROMP / H <sub>2</sub>	T(°C)	Conversão Poli (H <sub>2</sub> -Poli) <sup>c</sup>
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (2 mL)	0.016 <sup>a</sup>	----	1 / --	r.t	85 (--)
2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.016 <sup>a</sup>	----	2 / --	r.t	83 (--)
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.016 <sup>a</sup>	---	1/20 (30 barH <sub>2</sub> )	r.t	100
4	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.16 <sup>b</sup>	----	1 / 20	r.t	100
5	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.016 <sup>a</sup>	----	1 / 20	r.t	(>99)
6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.16 <sup>b</sup>	NEt <sub>3</sub> (12 eq)	1 / 20	r.t	100
7	4:1 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> - MeOH	0.16 <sup>b</sup>	----	2 / 20	r.t	36(64)
8	4:1 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> - MeOH	0.016 <sup>a</sup>	----	2 / 20	40	36(64)
9	4:1 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> - MeOH	0.016 <sup>a</sup>	----	2 / 48	r.t	22(78)

Condições: ROMP foi feita em atmosfera de argônio à temperatura ambiente em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8 mL); a: Relação molar Ru / Substrato = 1 / 1516. b: Relação Molar Ru / Substrato = 1 / 151.6. Hidrogenação foi feita seguindo a diluição com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou metanol para um volume total de 10 mL e 10 bar de H<sub>2</sub>; c: Poli = Poli(octeno), H<sub>2</sub>-Poli = Poli(octeno)hidrogenado. Conversões foram determinadas por RMN-<sup>1</sup>H em solução de CDCl<sub>3</sub>.

A primeira ROMP-Hidrogenação total do cicloocteno obtida com o complexo (**36**) ([COE]: [Ru] = 1516: 1) foi realizada sem a adição de aditivos (NEt<sub>3</sub> ou MeOH) após a reação ROMP em solução de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub> (30 bar) por 20 horas.

É importante mencionar que o catalisador de Grubbs (RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CHPh)) funciona somente em condições inflexíveis na presença de um aditivo ou de um co-solvente (NEt<sub>3</sub>, MeOH ou THF) na etapa de hidrogenação. A hidrogenação do poli(octeno) após a etapa de polimerização em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ([COE] : [Ru] = 204 : 1) pelo complexo

---

$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CHPh})$  produz apenas 32 % do polímero reduzido na presença de alta pressão de  $\text{H}_2$  ( 1000 psi  $\sim$  67 atm)<sup>123</sup>. MC LAIN *et al.*<sup>125</sup>, reportam o sequencial processo da ROMP e hidrogenação do cicloocteno utilizando o complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2(=\text{CH=CPh}_2)$  como pré-catalisador. A adição de  $\text{H}_2$ , após a reação de metátese converte a espécie catalítica em um catalisador ativo na hidrogenação do cicloocteno, fornecendo a quase conversão total do produto hidrogenado em condições bruscas de reação (135°C, 400 psi  $\text{H}_2$ ). Reações adicionais com o complexo **(37)** revelam que este ainda reduz quantitativamente o poli(octeno) na presença de 10 bar de  $\text{H}_2$  sem a adição de aditivo ou co-solvente como observado na Tabela 34, entrada 5 ([COE]: [Ru] = 1516: 1). O complexo **(37)** tem mostrado bons resultados para a tandem ROMP-hidrogenação do cicloocteno, entretanto o maior problema é o controle da precipitação do polímero durante a etapa de hidrogenação quando grandes quantidades de substrato foram aplicadas. Na presença de metanol, observou-se a precipitação do polímero mesmo no limite de 20 % de álcool no volume total, e encontrou-se a faixa entre 10 – 15 % como uma relação adequada para a presença deste no sistema utilizando o complexo **(37)** como precursor catalítico.

Em solução carbenos catiônicos são muito mais ativos em reações do tipo ROMP que os catalisadores de Grubbs de primeira e segunda geração. Comumente a relação cicloocteno / rutênio na relação entre 250:1 – 1250:1 são empregadas quando catalisadores de Grubbs são utilizados para a polimerização de cicloolefinas. Em comparação, devido a alta atividade de carbenos catiônicos em solução, quantidades pequenas de catalisador são empregadas ([COE] : [Ru] = 12.500:1 = 0.008 mol % Ru)<sup>12</sup>. Nesse contexto, FOGG<sup>123,124</sup> utilizou em seu trabalho a melhor condição de polimerização do cicloocteno para o catalisador de Grubbs de primeira geração ([COE]: [Ru] = 204: 1).

Hidrogenação de olefinas internas é um desafio, e no caso de substratos poliméricos esse problema pode ser potencializado, pela presença de substituintes volumosos no polímero, dificultando o acesso às ligações insaturadas, ou devido à perturbação do

solvente sobre o polímero. Entretanto, é descrito aqui para o complexo **(37)**, em condições brandas, um processo limpo para a produção de um polímero reduzido sem a adição de aditivos ou co-solventes ou qualquer outro reagente especial à temperatura ambiente e H<sub>2</sub> (10 bar).

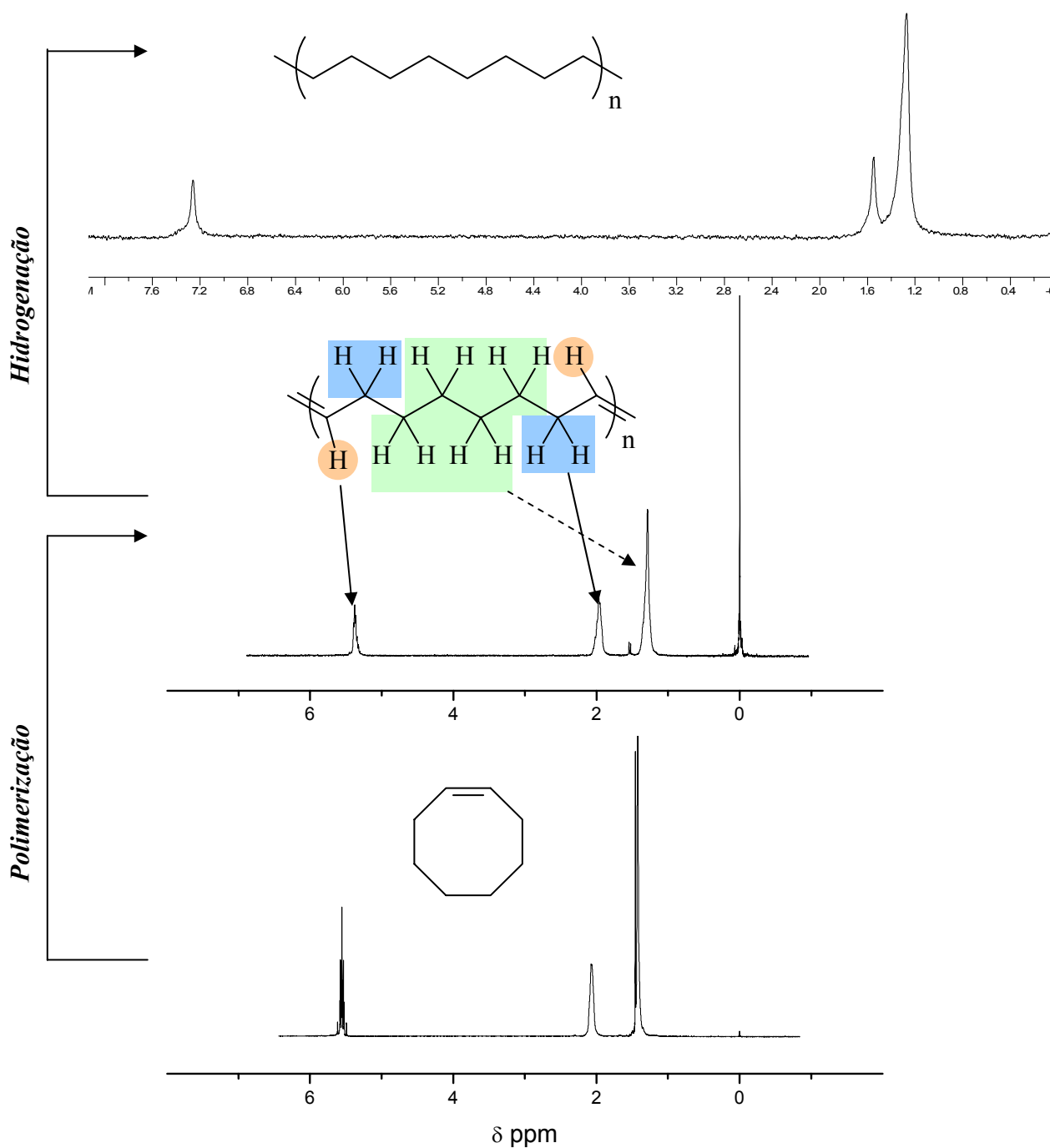
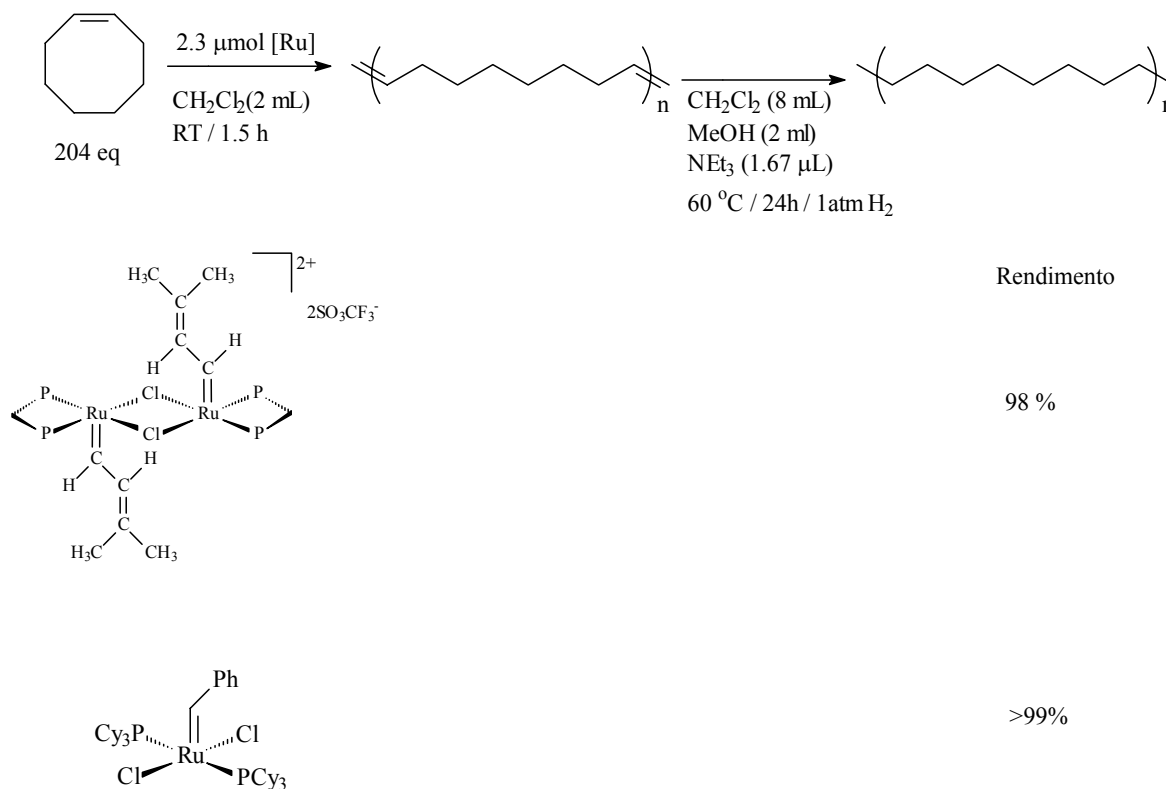


FIGURA 69: RMN<sup>1</sup>-H para a ROMP-Hidrogenação do cicloocteno usando **(37)** como catalisador.

O cicloocteno (RMN-<sup>1</sup> δ 5,61 ppm (2H), 2,14 ppm (4H), 1,49 ppm (8H)), foi polimerizado com o complexo **(37)** e logo após a mistura foi transferida para uma autoclave de aço e pressurizada com H<sub>2</sub> (10 – 30 bar). É possível observar na Figura 69, que o sinal dos hidrogênios insaturados (at δ 5,4 e 2,1 ppm) desaparecem após a etapa de hidrogenação, sugerindo a hidrogenação do polímero. O produto reduzido foi obtido como um polímero branco que foi precipitado com metanol, apresentando um sinal largo em δ 1,27 ppm (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> no espectro de RMN-<sup>1</sup>H em solução de CDCl<sub>3</sub>.

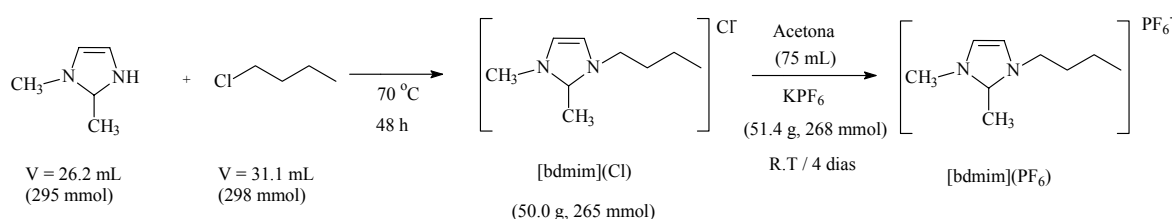
Foram aplicados em um experimento lado a lado contendo o catalisador de Grubbs *trans,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHPh)](**46**) (Strem) em um tubo Schlenk e o carbeno dicatiônico **(37)** em outro, a metodologia descrita por FOGG<sup>123</sup> para a ROMP-Hidrogenação do cicloocteno na presença de metanol e 1 atm de H<sub>2</sub> (Esquema 25) O mesmo resultado foi obtido em ambos os sistemas, com a quase redução total do polímero.



ESQUEMA 25: Tandem ROMP – Hidrogenação do cicloocteno, reação lado a lado com **(37)** e o catalisador de Grubbs *trans,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CHPh)](**46**).

### 3.6.8. Polimerização do 2-norborneno em [bdmim](PF<sub>6</sub>).

O complexo **(37)**, segundo o seu caráter iônico, é um candidato para aplicação em polimerização em líquido iônico, entretanto um dos sistemas mais utilizados, 1-butil-3-metilimidazol (bmim), pode produzir carbenos devido à abstração do próton na posição 2, e potencialmente se coordenar ao centro metálico. Neste sentido, DIXNEUF *et al.*<sup>14</sup> descrevem a síntese do 1-butil-2,3-dimetilimidazol [bdmin], no qual o próton na posição-2 é substituído por uma metila.



ESQUEMA 26: Síntese do hexafluorfosfato de 1-butil-2,3-dimetilimidazol [bdmim](PF<sub>6</sub>).

A dissolução do complexo **(37)** em [bdmim](PF<sub>6</sub>) foi completa em poucos minutos fornecendo uma solução verde escura a 40 °C, então uma solução de norborneno em tolueno foi adicionada produzindo um sistema bifásico em que **(37)** dissolvido em [bdmim](PF<sub>6</sub>) permanecem na camada inferior e o substrato dissolvido em tolueno na camada superior. O sistema foi vigorosamente agitado magneticamente por 15 minutos proporcionando a homogeneidade de ambas as fases (iônica e orgânica), e o subsequente sistema bifásico é obtido quando a agitação é interrompida (Figura 70). A camada superior contendo poli(norborneno) foi retirada com auxílio de uma seringa e a camada inferior lavada com tolueno (2 x 10 mL) para completa extração do polímero. O produto foi precipitado com metanol e o líquido iônico contendo **(37)** foi reutilizado para um novo ciclo. As Tabela 35 e Tabela 36 resumizam o número de ciclos e a quantidade de polímero obtida.

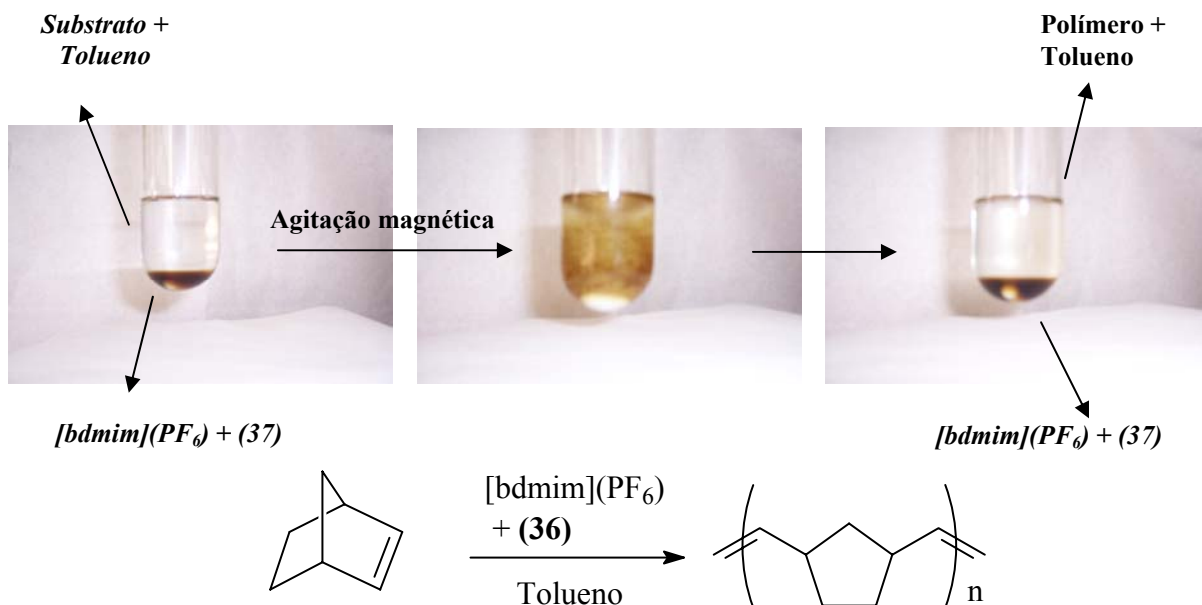


FIGURA 70: ROMP do norborneno em  $[\text{bdmim}](\text{PF}_6)$  / Tolueno contendo (37).

TABELA 35: Polimerização do norborneno em um sistema bifásico  $[\text{bdmim}](\text{PF}_6)$  – tolueno (reciclo do catalisador)

Reciclo	Tempo	Conversão (%)	E/Z
0	15 min	100	93/7
1	“	100	93/7
2	“	100	91/9
3	“	100	92/8
4	“	43	94/6
5	“	12	91/9
6	2 h	90	93/7

TABELA 36: : Polimerização do norborneno em um sistema bifásico  $[\text{bdmim}](\text{PF}_6)$  – tolueno (reuso do líquido iônico e segunda adição do catalisador).

Reciclo	Tempo	Conversão (%)	E/Z
0	15 min	100	93/7
1	“	100	92/8
2	“	100	91/9
3	“	100	91/9
4	“	100	94/6
5	“	100	93/7
6	“	100	93/7

No quinto reciclo a conversão caiu de 100 % para 43 % de polímero. Este comportamento foi observado por DIXNEUF<sup>14</sup> após o terceiro reciclo quando o alenilideno



complexo  $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(\text{cimen})=(\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})_2)]^+(\mathbf{B})$  foi utilizado como pré catalisador na polimerização do norborneno utilizando o mesmo líquido iônico. Este comportamento foi atribuído ao aumento da massa molecular com o número de ciclos, denotando a perda da atividade catalítica da espécie capaz de iniciar a cadeia polimérica. No sexto reciclo a reação foi agitada por 2 horas para comparação com o sistema descrito por DIXNEUF<sup>14</sup> com o alenilideno complexo, e então uma nova porção do catalisador (**37**) foi adicionada ao líquido iônico utilizado nos sete primeiros experimentos. Deste ponto em diante até o reciclo de número 14, obteve-se conversão total em todos os reciclos com o complexo (**37**). Comparativamente com (**37**), a atividade do complexo  $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(\eta^6\text{-cimen})=(\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})_2)]^+(\mathbf{B})$ , cai dramaticamente quando o catalisador é reaplicado no sistema. Os catalisadores de Grubbs de primeira e segunda geração (C e D) não funcionam nesse sistema contendo  $[\text{bdmim}](\text{PF}_6)$  como se observa na Figura 71.

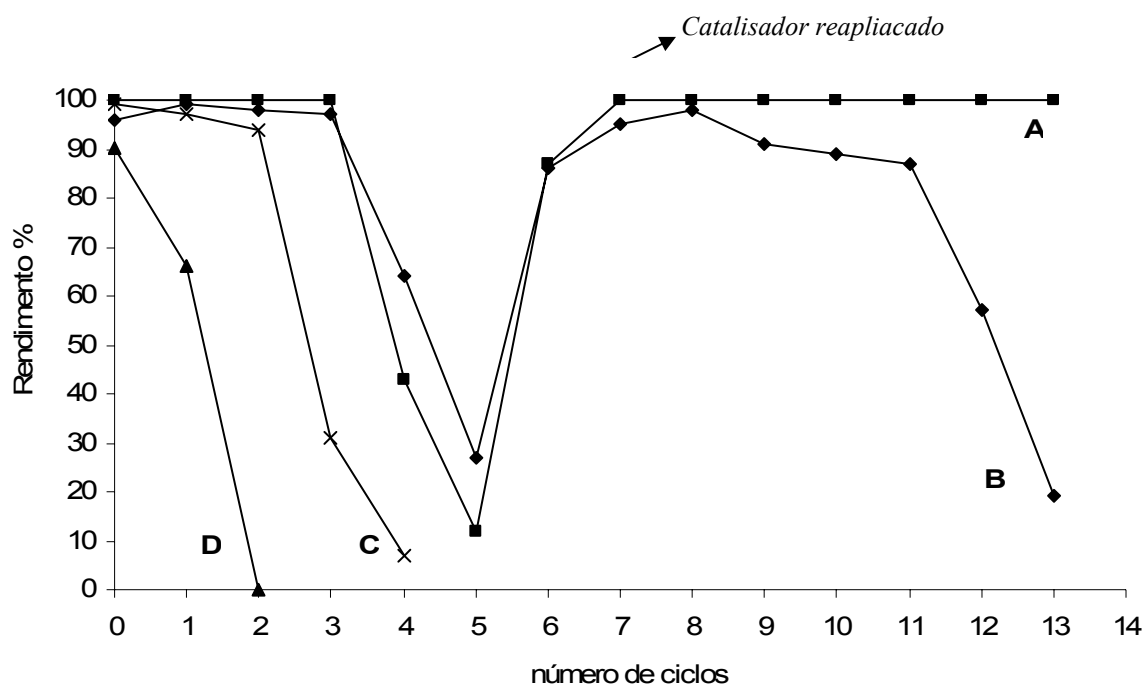


FIGURA 71: Reciclos comparando A = (**37**), B =  $[\text{RuCl}(\text{PCy}_3)(\eta^6\text{-cimen})=(\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Ph})_2)]^+$ , C = *trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{Imes})=(\text{CHPh})]$ , D = *trans,trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=(\text{CHPh})]$ .

---

Experimentos adicionais realizados para verificar a migração do catalisador da fase inorgânica para a fase orgânica, revelaram resultados interessantes. Em um tubo Schlenk dissolveu-se o complexo **(37)** (8.0 mg, 6.1  $\mu\text{mol}$ , 0.3 mol %) em [bdmim](PF<sub>6</sub>) (2 mL) e adicionou-se tolueno (20 mL) sem o substrato. O sistema foi vigorosamente agitado magneticamente por 15 minutos e então a fase orgânica foi transferida para outro tubo Schlenk contendo norborneno previamente dissolvido em tolueno (2 mL). No primeiro ciclo com essa nova metodologia obteve-se 48 % de polímero após 15 minutos de agitação magnética e precipitação com metanol. Nos outros dois experimentos subsequentes obtiveram-se 30 % e 12 % respectivamente de poli(norborneno). No quarto ciclo utilizando a mesma metodologia, mas adicionando hexano (20 mL) ao invés de tolueno não se observou nenhuma formação de poli(norborneno) após adição de metanol. No quinto ciclo hexano contendo norborneno foi adicionado no tubo Schlenk contendo **(37)** dissolvido em [bdmim](PF<sub>6</sub>), e observou-se a formação do polímero sobre a fase inorgânica tornando-se impossível a separação do produto e do líquido iônico. À mistura resultante adicionou-se metanol (20 ml) ocorrendo a precipitação do polímero e a dissolução do líquido iônico, que foram separados por filtração fornecendo conversão quantitativa de poli(norborneno). Como resultado desses experimentos, sugere-se que o decaimento da atividade nos primeiros ciclos deve estar associado à perda de catalisador para a fase orgânica, que pode promover inclusive o aumento da cadeia do polímero através de uma reação em fase homogênea paralela ao sistema bifásico.



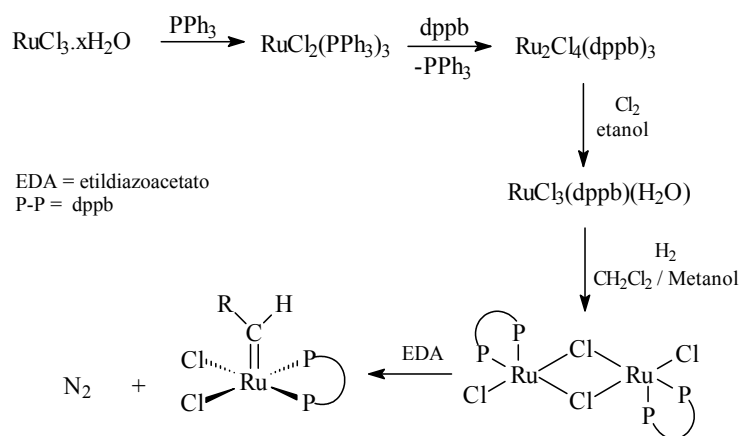
TABELA 37: Polimerização do 2-acetil-5-norborneno com carbeno complexos de rutênio.

Entrada	Complexo	Ru %	Conversão		
			24 h	48 h	1 Semana
1	(47)	1 mol %	72	---	---
2	(47)	6 mol %	98	---	---
3	(39)	1 mol %	70	87	---
4	(39)	6 mol %	95	---	---
5	(37)	1 mol %	8	8	---
6	(37)	6 mol %	22	45	70

Condições: Reações foram realizadas em tubo de RMN, os complexos (1.52  $\mu\text{mol}$  – 9.12  $\mu\text{mol}$ ) foram dissolvidos em  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (0.6 mL) e 2-acetil-5-norborneno (21  $\mu\text{L}$ , 0.152 mmol) foram adicionados. Conversão determinada por RMN- $^1\text{H}$  e medida pela direta integração dos grupos vinilas no substrato e no polímero.

### 3.6.10. Polimerização do norborneno via ROMP com o $[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$ (**10**) e etil diazo acetato (EDA).

O complexo (**10**) foi preparado como descrito por Batista *et al.*<sup>86</sup> a partir da redução do aqua complexo rutênio III *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$  (**9**) na presença de hidrogênio molecular e  $\text{NEt}_3$  em meio de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  /  $\text{MeOH}$  (Esquema 28). O complexo (**10**) é um binuclear insaturado de 16 elétrons com dois átomos de cloro em ponte e instável a atmosfera ambiente. Na presença de ligante mono ou bidentados como bipyridinas, diaminas ou  $\text{CO}_{(\text{g})}$ , gera uma espécie saturada com fórmula geral  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X-X})]$  ou  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{X})_2]$ . Na presença de etil diazo acetato (EDA), o complexo (**10**) gera um carbeno complexo *in situ* capaz de polimerizar o 2-norborneno via ROMP. A reação de preparação do carbeno acompanhada por  $\text{RMN-}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  revela um sinal em  $\delta$  30 ppm referente aos dois átomos de fósforos coplanares aos átomos de cloro. O espectro de  $\text{RMN-}^1\text{H}$  (Figura 72) revela dois sinais referentes ao hidrogênio metilênico em  $\delta$  22,8 ppm (tripelto,  $^3J_{\text{HP}} = 7$  Hz,  $\text{Ru}=\text{CH}$ ) e  $\delta$  18,8 ppm (singleto), que foram atribuídos a uma espécie que apresenta um acoplamento heteronuclear H – P e a uma espécie que não acopla respectivamente. Este comportamento está associado com a máxima e mínima sobreposição dos orbitais do vetor  $\underline{\text{H}}-\text{C}=\text{Ru}-(\underline{\text{P}})_2$  segundo a relação de Karplus<sup>106</sup>.



ESQUEMA 28: Preparação do complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**10**), com implicação a formar um carbeno complexo.

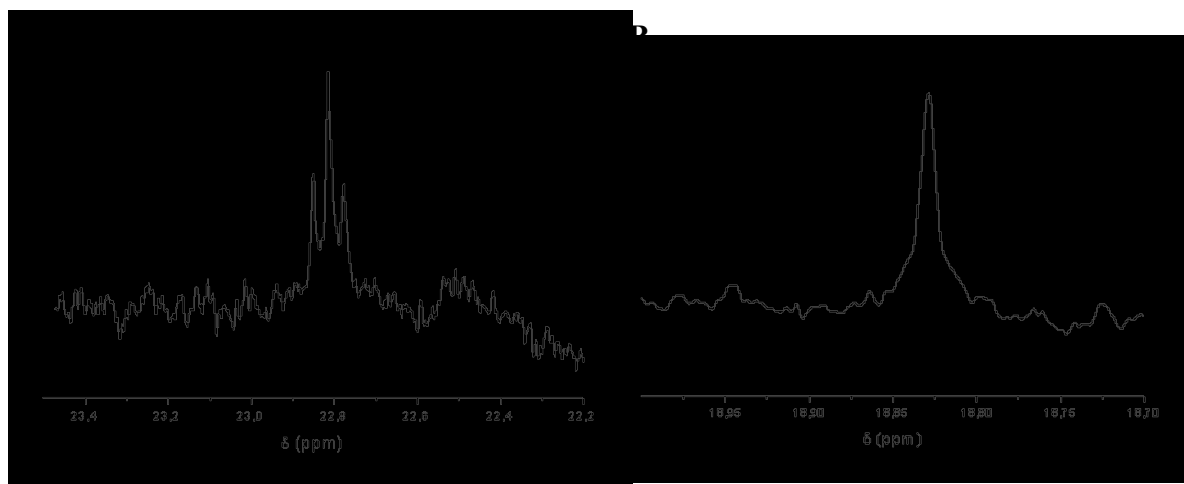


FIGURA 72: RMN-<sup>1</sup>H para a reação do [RuCl(dppb)]<sub>2</sub>-(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (**10**) e EDA. A) Acoplamento heteronuclear H – P. B) Sinal não acoplado.

O complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(PPh<sub>3</sub>)] (**2**) quando dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gera o complexo [RuCl(dppb)]<sub>2</sub>-(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (**10**), pela dissociação parcial do ligante PPh<sub>3</sub><sup>77</sup>. entretanto, sabe-se que a presença de nucleófilos pode inibir a reação de metátese<sup>15,16</sup>, sendo mais apropriada a utilização do complexo (**10**) como precursor catalítico que gera apenas N<sub>2(g)</sub> como subproduto da reação com EDA.

Primeiramente utilizou-se clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>) como solvente e observou-se que o sistema embora seja homogêneo não respondeu adequadamente. A produtividade do catalisador formado *in situ* caiu acentuadamente com o aumento do tempo de reação (Tabela 38, entradas 1-4). Esse é um caso típico que a espécie catalítica se torna muito reativa e começa a consumir o produto formado (*living polymerization*), observado pela queda de 50% na quantidade de polímero formado e na diminuição de quase 10 vezes na ordem de grandeza da produtividade do sistema.

Na presença de dicloroetano ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ocorreu uma queda abrupta na atividade, que foi atribuída a não homogeneidade do sistema, que pode ser corrigida utilizando-se diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) como solvente. O complexo (**10**) (2 mg, 170 μmol) produz 51 % de poli(norborneno) com bons valores de polidispersividade e ralação isomérica

---

(PDI = 1,39, Z/E = 40 / 60) (Tabela 38, entrada 8). O mesmo valor de conversão foi obtido com um tempo menor, mas a vantagem adquirida em se fazer a reação em 180 minutos foi o ganho no valor de PDI. Cinco parâmetros intrínsecos à resposta do catalisador são associados entre si: conversão, produtividade, *turnover frequency* (TOF), PDI e relação Z/E, de tal maneira que um influencia diretamente no valor do outro e são modelados pelas variáveis do sistema como: temperatura, tempo, concentração do pré-catalisador e concentração do substrato. Quando o sistema apresenta valores altos de TOF (20059 h<sup>-1</sup>) e produtividade (1889) ocorre uma formação irregular das cadeias poliméricas, que se pode ler nos valores elevados de PDI (5,36). Reações controladas cineticamente, para a formação de polímeros com cadeias regulares utilizando o sistema **(10)** / EDA foram obtidos mas em quantidades modestas de produto (Tabela 38, entrada 8).

Relação molar complexo / EDA elevadas (**(10)**, 1,0 mg; 0,85 μmol / EDA, 5,0 μL; 47,5 μmol, Ru / EDA = 1 / 55), apresentaram uma resposta negativa direta na relação isomérica do polímero Z/E.(~ 40 / 60), o que foi atribuído à decomposição da espécie ativa com a formação de um adulto dppb/EDA observado por RMN-<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} em δ 23,8 ppm (sinal largo), enquanto o carbeno complexo resultante foi observado em δ 30,2 ppm (singleto).

TABELA 38: Atividade do sistema  $[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**10**) / EDA na polimerização do 2-norborneno via ROMP.

Entrada	Tempo (min)	[norborneno] (mol.L <sup>-1</sup> )	Solvente	Temperatura (°C)	Rendimento (%)	Produtividade (Kg <sub>pol</sub> .molRu <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	TOF (h-1)	PDI <sup>a</sup>	Z/E <sup>b</sup>
1	3,5	1,06	CHCl <sub>3</sub>	40	57	593	6294	---	---
2	3,5	1,09	CHCl <sub>3</sub>	60	64	673	7152	---	---
3	7,0	1,08	CHCl <sub>3</sub>	60	44	228	2420	---	---
4	15	1,06	CHCl <sub>3</sub>	60	30	72,6	770	---	---
5	3,5	1,06	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	7	7,02	746	---	---
6	30	1,06	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	38	90,7	964	4,60	42 / 58
7	60	1,09	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	51	62,9	669	4,70	43 / 57
8	180	1,06	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	51	20,2	214	1,39	40 / 60
9	3,5	1,08	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	30	43	447	4748	3,39	10 / 90
10	3,5	0,55	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	36	189	2006	3,41	8 / 92
11	3,5	1,06	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	78	797	8471	3,21	13 / 87
12	3,5	2,15	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	78	1619	17192	4,02	15 / 85
13	3,5	3,31	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	60	1889	20059	5,36	15 / 85
14	7,0	1,07	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	86	394	4181	3,35	12 / 88
15	15	1,06	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	93	223	2368	3,09	11 / 89
16	30	1,08	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	95	116	1230	3,44	12 / 88

1 – 4 = 2 mg de  $[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**10**), 1,0 µL de EDA

6 – 8 = 1 mg de  $[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**10**), 5,0 µL de EDA

5, 9 – 16 = 2 mg de  $[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**10**), 1,0 µL de EDA

a ) PDI = índice de polidispersividade, obtido por cromatografia de permeação em gel (GPC).

b) Valores obtidos por RMN de <sup>1</sup>H do polímero em CDCl<sub>3</sub>.



Diminuindo as relações molares entre o complexo precursor e EDA (1 / 5,5), a espécie formada se mostrou altamente reativa proporcionando altos valores de TOF (20059 h<sup>-1</sup>), mas como discutido, com cadeias poliméricas irregulares. A atividade do sistema tende a aumentar com a variação da concentração do substrato até atingir um valor máximo, decaindo em concentrações elevadas de 2-norborneno (Figura 73).

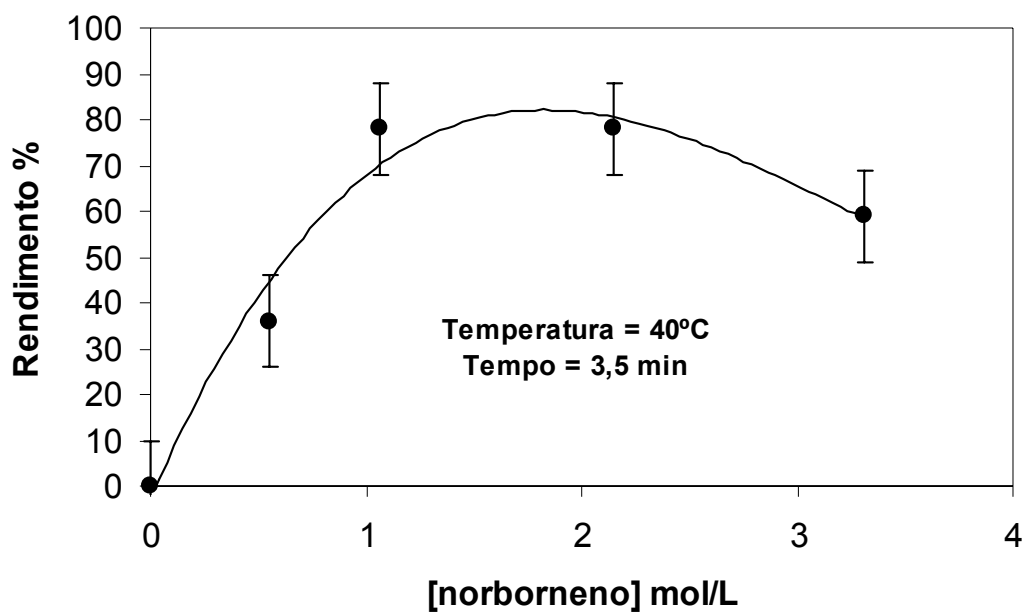
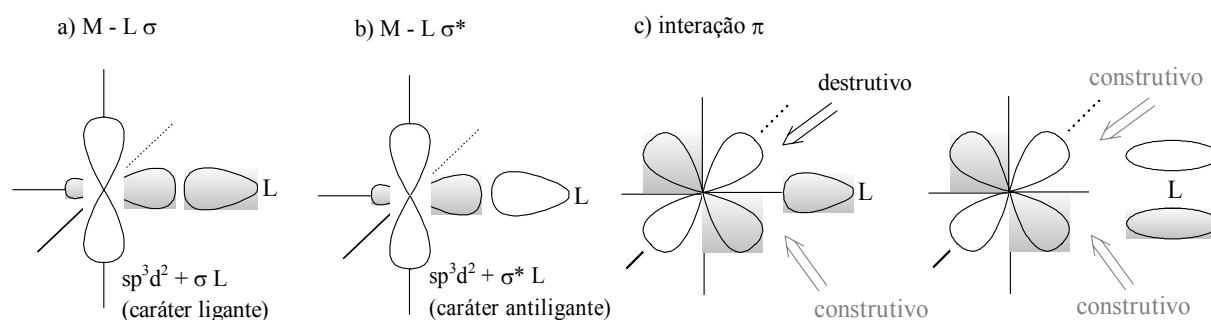


FIGURA 73: Dependência da concentração de norborneno durante a reação de ROMP.

### 3.7. Aspectos da química de coordenação dos complexos sintetizados neste trabalho.

A natureza da ligação metal – ligante pode ser simplificada pela teoria de ligação de valência tendo como um ilustrativo modelo um sistema octaedral hibridizado  $d^2sp^3$ . Esta perspectiva proporciona seis orbitais vazios  $d^2sp^3$  em que cada um está direcionado ao longo de um vetor metal – ligante. Desta maneira o metal central pode interagir com o par de elétrons do ligante ( $\sigma_L$ ) em uma interação ligante ou antiligante. Os três orbitais remanescentes ( $t_{2g} = d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ) projetam-se entre os vetores metal – ligante e podem interagir apenas com orbitais que apresentem simetria- $\pi$  com respeito a esses vetores (Esquema 29).



ESQUEMA 29: Interação dos orbitais moleculares Metal – Ligante<sup>21</sup>.

Na ausência de orbitais com simetria- $\pi$  no ligante, esses orbitais permanecem com natureza não ligante. Para um sistema octaédrico, a configuração mais estável requer um metal com configuração  $d^6$  (6 elétrons na camada de valência – EV), em adição aos 6 pares de elétrons provenientes dos ligantes (12 EV), totalizando a soma de 18 EV.

Para um ligante- $\sigma$  alquil (carbono com hibridização  $sp^3$ ), não há orbitais apropriados com simetria- $\pi$  com respeito ao vetor metal – ligante, então os orbitais  $t_{2g}$  no metal permanecem com caráter não ligante. Entretanto, alguns compostos orgânicos insaturados apresentam orbitais com simetria- $\pi$  apropriada para uma combinação linear com os orbitais  $t_{2g}$  do metal.

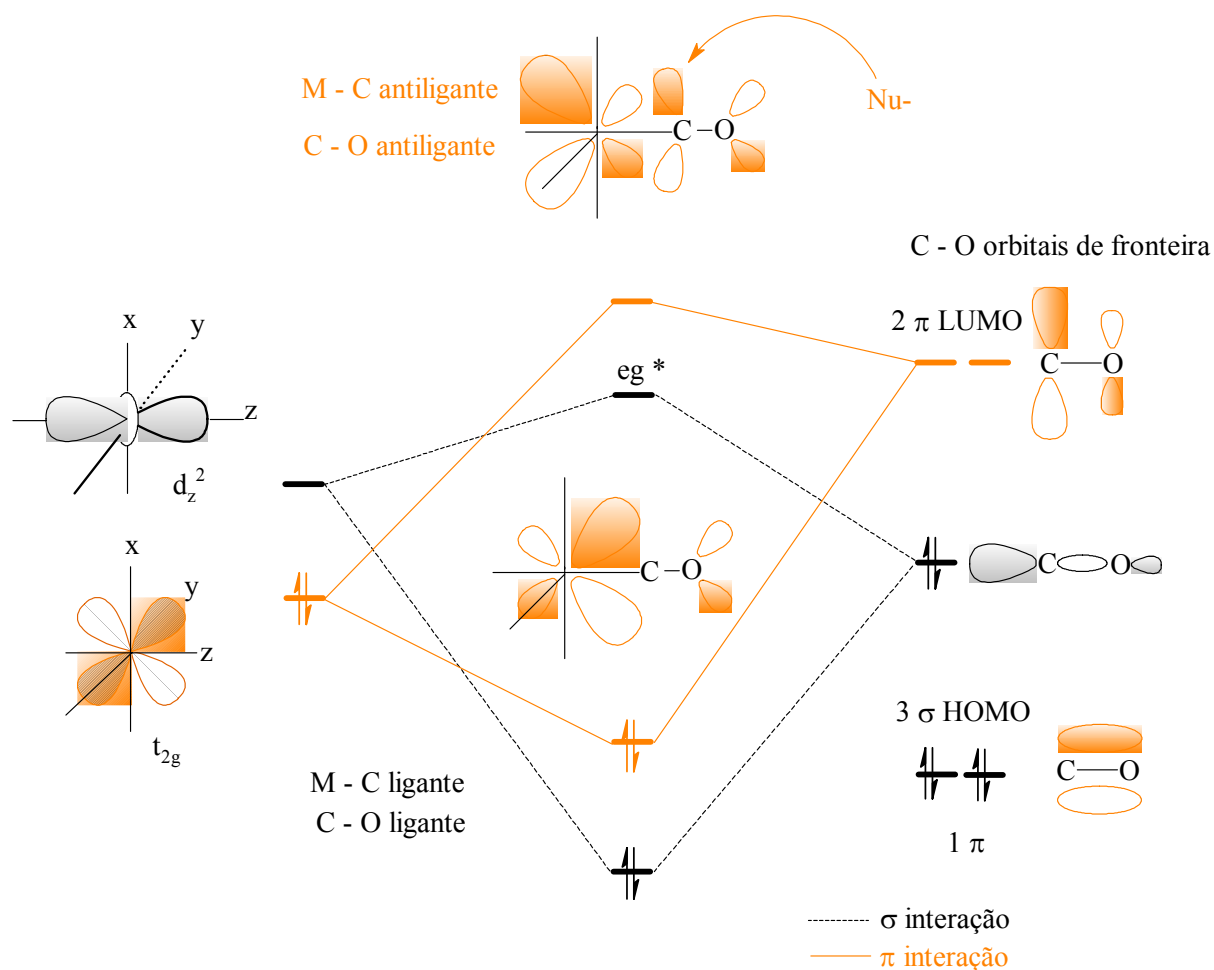
---

*Monóxido de carbono (CO)* apresenta uma pequena basicidade ou nucleofilicidade dentro da química do bloco-p, entretanto alguns adutos com ácido de Lewis são conhecidos, como por exemplo  $\text{H}_3\text{B-CO}$ . Em contraste, existe uma centena de complexos conhecidos contendo CO coordenado. A simples interação dativa do par de elétrons livres do CO com metais de transição não é suficiente forte para manter o CO coordenado ao centro metálico. Nesse sentido poucos complexos  $d^0$  ou  $d^{10}$  contendo CO são conhecidos. A estabilidade para os muitos complexos contendo CO surge da interação dos orbitais com simetria- $\pi$  no vetor metal – carbono. Por parte do ligante (CO) deve-se considerar o orbital HOMO ( $3\sigma$ ) e os orbitais antiligantes  $\pi^*$  ( $2\pi$  LUMO) que tem a contribuição dos orbitais p do carbono. O componente mais importante para a estabilidade da ligação metal – CO envolve a combinação do orbital ocupado no metal  $t_{2g}$  com os orbitais  $\pi^*$  ( $2\pi$ ) do CO. As interações dos orbitais  $3\sigma$  e  $2\pi$  do CO com um metal de transição são apresentadas no Esquema 30. Esse sistema de coordenação pode ser racionalizado como:

- Uma convencional interação dativa de dois elétrons metal – ligante, ligação- $\sigma$  ( $3\sigma + sp^3d^2$  híbrido, ou  $d_z^2$ )

- Duas ligações ortogonais com simetria- $\pi$  ( $d_{xz} + 2\pi_x$ ,  $d_{yx} + 2\pi$ , apenas uma é mostrada).

Os elétrons dessas ligações ortogonais são originados de um metal com simetria  $t_{2g}$ , mas que após interação com o CO ocupam orbitais com caráter ligante, assim o fluxo de densidade eletrônica ocorre do metal em direção aos orbitais  $\pi^*$  do CO. Esse fenômeno é conhecido como *retrodoação* e os ligantes capazes desse tipo de interação são *ácidos- $\pi$*  (segundo teoria de Lewis) ou *aceptores- $\pi$* .



ESQUEMA 30: Diagrama de orbital molecular para a ligação M-CO<sup>21</sup>.

A efetiva retrodoação é muitas vezes coerente com a diminuição do valor do estiramento  $\nu_{CO}$  observado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (I.V.). CO livre absorve em  $2143 \text{ cm}^{-1}$ , mas em complexos de metais de transição a frequência de estiramento  $\nu_{CO}$  é tipicamente na região ente  $1840 - 2120 \text{ cm}^{-1}$ . A Tabela 39 ilustra o efeito da basicidade- $\pi$  do metal central no estiramento  $\nu_{CO}$  para vários carbonil metais. O aumento da carga negativa no metal central aumenta a energia do orbital  $t_{2g}$ , tornando a interação com os orbitais  $2\pi$  do CO mais efetiva, o que resulta na diminuição na frequência de estiramento da ligação CO. Em outras palavras, a energia para vibrar a ligação C-O é menor quando está coordenada em um metal de transição.

TABELA 39: Dados de IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) para complexos com fórmula geral  $[\text{M}(\text{CO})_x]^{n21}$ .

$\text{O}_h - [\text{M}(\text{CO})_6]^n$	N	$\nu_{\text{CO}}$	$\text{T}_d - [\text{M}(\text{CO})_4]^n$	n	$\nu_{\text{CO}}$
V	1-	1859	Cr	4-	1460
V	0	1973	Mn	3-	1670
Cr	0	200	Fé	2-	1761
Mo	0	2004	Os	2-	1787
W	0	1998	Co	1-	1883
Mn	1+	2096	Ni	0	2058
Fé	2+	2203			
Ir	3+	2254			

Comparativamente, metais que proporcionam pequena basicidade- $\pi$  (baixa energia no orbital  $t_{2g}$ , que possuem carga positiva, ou outro ligante  $\pi$ -ácido que compete com a densidade eletrônica), apresentaram ligantes CO lábeis. O valor do estiramento  $\nu_{\text{CO}}$  pode ser um indicador da labilidade do CO coordenado e susceptíveis ataques nucleofílicos. Quanto mais alto for o valor da frequência de estiramento da ligação CO, mais lábil será o ligante carbonil.

É interessante observar o comportamento da coordenação do CO para os complexos *cis*- $[\text{RuCl}(\text{CO})(\text{dcype})(\text{bipy})](\text{PF}_6)$  (**17**) e o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))(\text{CO})_2]$  (**42**), onde observou-se as respectivas frequências de estiramento  $\nu_{\text{CO}} = 1984 \text{ cm}^{-1}$  para (**17**) e o par de bandas em 2048 e 1989  $\text{cm}^{-1}$  para o dicarbonil complexo (**42**), com um grupo CO coordenado *trans* a um carbeno e o outro *trans* a um átomo de fósforo (Figura 74).

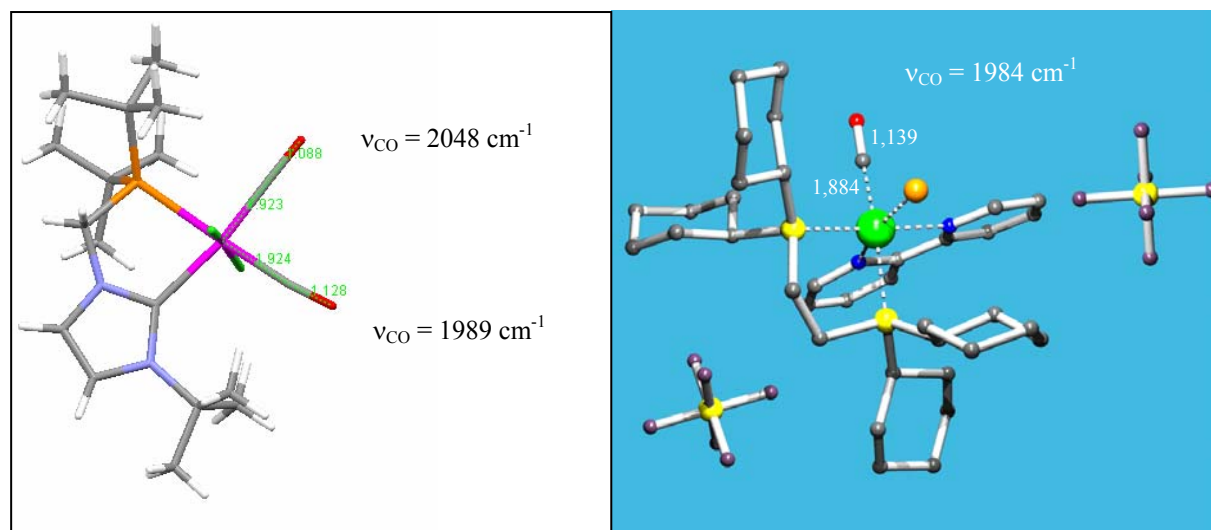


FIGURA 74: Estrutura dos complexos **(42)** (esquerda) e **(17)** (direita). Distâncias de ligação Ru – C (carbonil) e C – O. Frequência de estiramento  $\nu_{\text{CO}}$ .

Pelos valores do estiramento da ligação  $\nu_{\text{CO}}$ , observa-se que o grupo CO *trans* ao carbeno ligante está mais fracamente coordenado ao metal, apresentando um valor maior para a frequência de estiramento  $\nu_{\text{CO}}$ , do que quando este se encontra *trans* ao átomo de fósforo, indicando que o CO *trans* ao carbeno apresenta um caráter lábil mais acentuado. À distância de ligação Ru – C (carbonil) não é afetada diretamente pela presença de outros grupos aceptores- $\pi$  coordenados no metal, observando-se um valor na ordem de 1,9 Å. Interessante é observar a distância de ligação C – O do grupo CO coordenado nesses complexos, onde se podem observar as informações sobre os processos retrodoativos. Para o complexo **(42)** os orbitais  $\pi^*$  do átomo de fósforo substituído com ligantes alquilas apresentam uma interação muito fraca com os orbitais  $t_{2g}$  do metal ( $d\pi$ ), como veremos mais adiante. Entretanto o ligante carbeno apresenta uma interação com esses orbitais, competindo com a os elétrons  $\pi$  que estariam disponíveis para interagir com o orbital  $2\pi$  LUMO do grupo CO ao longo do vetor carbeno – Ru – CO. Como resultado temos um processo de retrodoação em direção ao CO mais efetivo no vetor fósforo – Ru – CO, do que no vetor carbeno – Ru – CO. Esta observação é presenciada pelo enfraquecimento da ligação C – O (1,128 Å) para o

---

CO *trans* ao fósforo, necessitando uma energia menor para o estiramento ao longo do eixo C – O ( $\nu_{\text{CO}} = 1989 \text{ cm}^{-1}$ ). Os valores de distância de ligação para o CO coordenado no complexo (17), assim como o valor de  $\nu_{\text{CO}}$ , é coerente com aquele encontrado para o complexo (42), uma vez que ambos apresentam fosfinas com substituintes alquilas que interagem muito pouco com os orbitais  $t_{2g}$  do rutênio (retrodoação  $d\pi \rightarrow \pi^*$ ).

Complexos contendo uma ligação dupla formal metal – carbono são conhecidos como *carbenos ou alquilidenos*. Para simplificação do diagrama de orbital molecular é considerado o orbital singlete do metileno, que consiste com um orbital  $sp^2$  cheio (elétrons desemparelhados) e um altamente eletrofílico orbital vazio  $p_z$  (Esquema 31). As combinações lineares dos orbitais de valência disponíveis no metal e do ligante dão origem à ligação metal – carbeno. É possível formar uma ligação- $\sigma$  entre o orbital  $sp^2$  do carbono com um orbital híbrido  $d^2sp^3$  do metal (ou  $d_z^2$ , ambos com simetria- $\sigma$ , sendo está uma clássica ligação dativa (2 EV). O orbital eletrofílico do carbono  $p_z$  tem simetria apropriada para interagir com um dos orbitais  $t_{2g}$  do metal (em contraste com CO, que interage com dois orbitais). Está ligação tem o efeito de formar a ligação- $\pi$  M – C, resultando na retrodoação para o ligante carbeno. Em geral carbenos são ácidos- $\pi$  mais fracos que CO, uma vez que apresentam apenas um orbital aceptor, resultando em um orbital de menor energia quando comparado com o  $2\pi$  do CO. Muitos carbenos complexos envolvem carbenos ligantes com substituintes heteroátomicos que são capazes de uma doação- $\pi$  para o mesmo orbital  $p_z$ , o que provoca um *alargamento da ligação- $\pi$  M – C* (Figura 75).

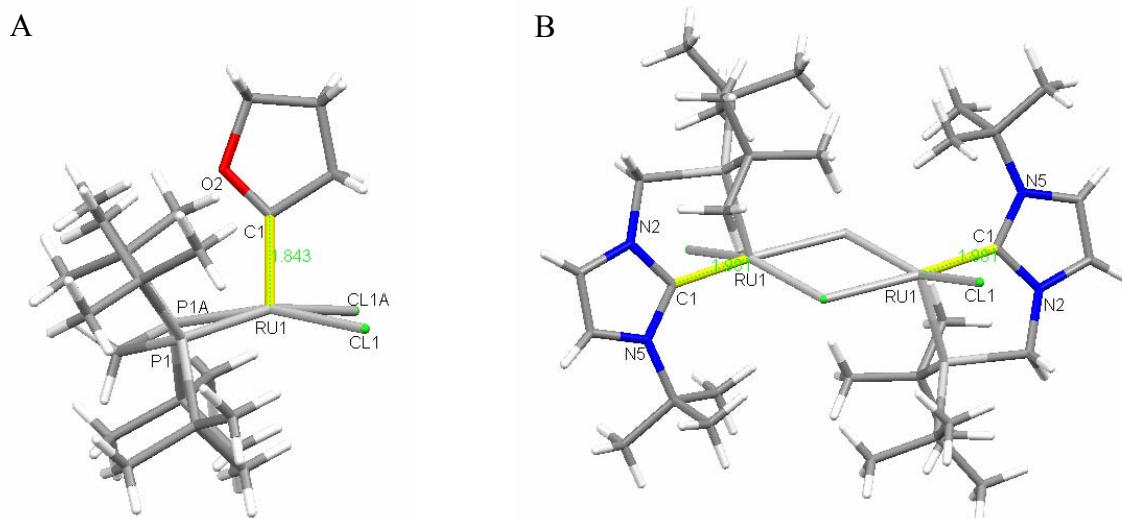


FIGURA 75: Efeito do substituinte no carbeno ligante. A) Substituinte retirador de densidade eletrônica (Oxigênio). B) Substituinte doador de densidade eletrônica (alquil grupo).

Grupos doadores como alquil enriquecem o orbital  $p_z$  do carbono C1 no carbeno ligante, diminuindo a retrodoação do orbital  $t_{2g}$  do metal em direção ao mesmo orbital. Este fenômeno provoca o aumento da distância de ligação Ru1 – C1, como é observado na Figura 75 B. O efeito contrário é observado para o caso de um substituinte retirador vizinho ao carbono C1 do carbeno, aumentando a acidez- $\pi$  do orbital  $p_z$  do carbono C1, favorecendo a sobreposição dos orbitais  $t_{2g}$  ( $d\pi$ -metal) e  $p_z$  (LUMO – ligante) e a conseqüente diminuição da ligação M-C.

Essa descrição geral pode ser aplicada para outros ligantes  $C_1$  capazes de formar múltiplas ligações com centros metálicos, por exemplo: carbinos (alquilidinos)  $L_nM\equiv CR$ , e vinilidenos,  $L_nM=C=CR_2$ . Adicionalmente, um número considerável de ligantes que apresentam apenas uma interação- $\sigma$ , como: acil, vinil (alquenil) e mesmo aril ligantes, possuem orbitais livres disponíveis para processos retrodoativos. A presença de uma ligação- $\pi$  metal – carbono induz uma barreira de rotação no eixo da ligação M – C para espécies hibridizadas  $sp^2$ , entretanto quando essa barreira é vencida, o caráter-da ligação é perdido durante a rotação (Figura 76).



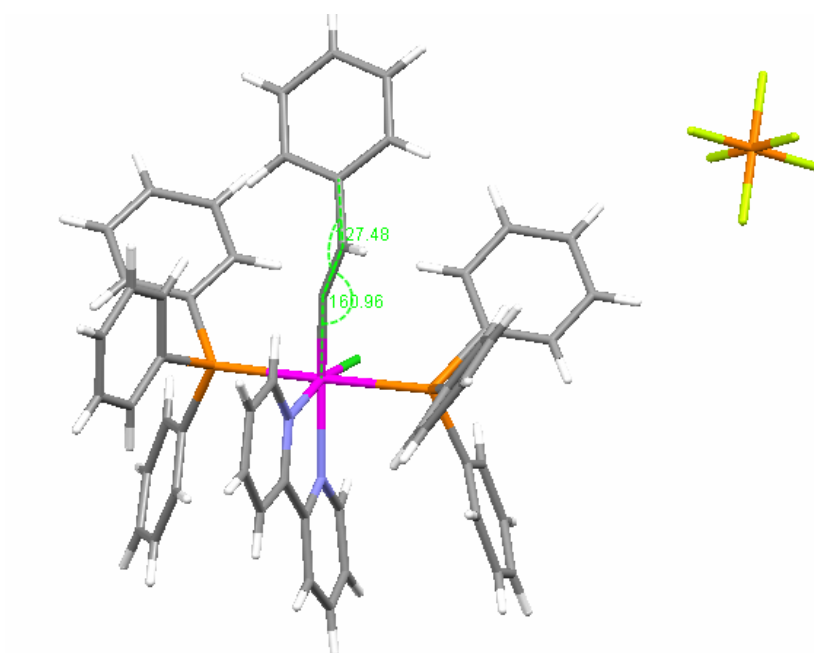
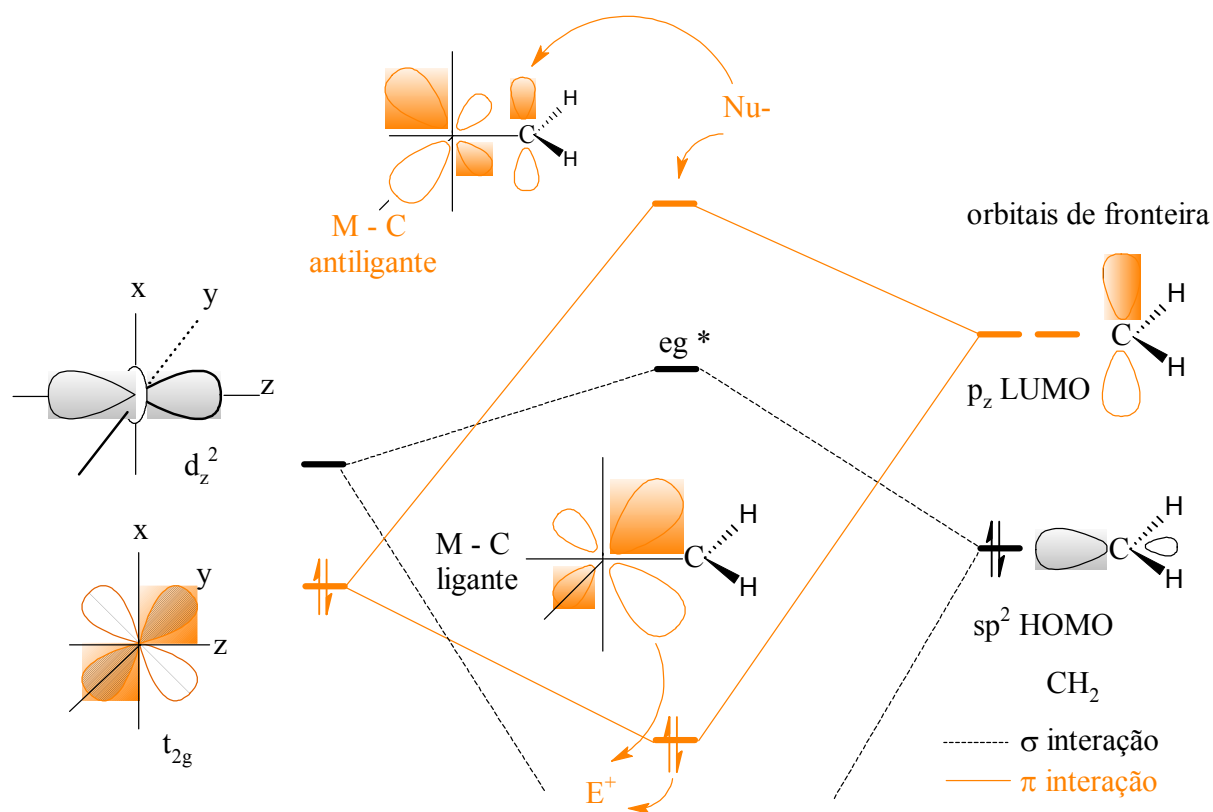


FIGURA 76 Perda do caráter- $\pi$  para a ligação  $M = C=C$ .

A coordenação do fenilacetileno no *cis, trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (**13**) com a abstração de um cloreto gera o vinilideno complexo *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (**27**), que apresenta um modo de coordenação não linear ao longo do vetor  $M=C=C$ , com um ângulo ligeiramente distorcido, (160,96°), evidenciando que o caráter da ligação- $\pi$  pode ser remodelado para acomodação do ligante vinilideno entre as fosfinas. Entretanto, as distâncias de ligação Ru=C1 e C1=C2 estão de acordo para um sistema- $\pi$  (1,26(3) e 1,52(2) Å, respectivamente). Particularmente o valor encontrado para a distância de ligação Ru=C1 sugere uma retrodoação efetiva do orbital HOMO do metal ( $t_{2g}$ ) com o orbital LUMO do ligante ( $p_z$ ), pois não há neste caso um grupo substituinte no carbono C1 que influencia a energia dos orbitais envolvidos, e a sobreposição dos orbitais é mais efetiva que para oxicarbenos, ou carbenos imidazólicos.

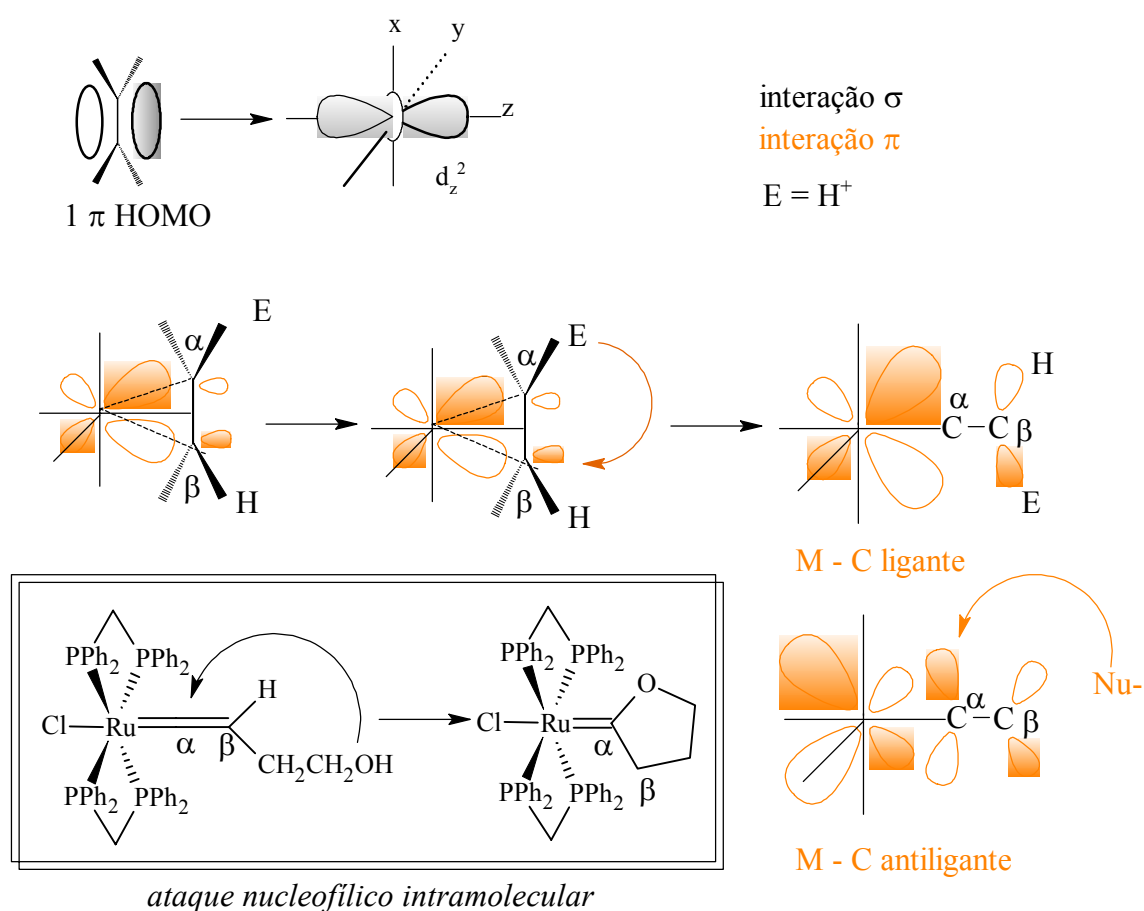


ESQUEMA 31: Diagrama de orbital molecular para a ligação Metal –Metileno<sup>21</sup>.

O diagrama de orbital molecular para complexos contendo ligantes  $\text{C}_1$  com interações múltiplas com o metal, nos permite prever alguns aspectos da reatividade desse tipo de ligantes na presença de eletrófilos e nucleófilos. O orbital LUMO do complexo resultante corresponde à interação antiligante dos orbitais  $p_z$  (carbeno) e  $t_{2g}$  (centro metálico) é primariamente localizado no carbono do carbeno ligante, e como resultado este centro é geralmente acessível a ataques nucleofílicos. Similarmente em complexos contendo CO coordenado, o átomo de carbono está susceptível a ataques nucleofílicos, caráter que pode ser acentuado por centros metálicos que apresentem pequena basicidade- $\pi$  (baixa energia no orbital  $t_{2g}$ ). Um ataque eletrofílico nessas espécies é geralmente promovido pelo metal, uma vez que o orbital HOMO (na espécie resultante), tem uma grande contribuição do orbital  $t_{2g}$ . Entretanto, no caso de complexos contendo carbonil ligante coordenado e na presença de eletrófilos duros (segundo o conceito de Pearson) e congestionados estericamente, o ataque



A implicação de um ataque nucleofílico ou eletrofílico no adulto metal – alceno formado é uma das maneiras de se modelar ligantes na química de organometálicos. A coordenação do grupo vinila envolve a formação de um  $\alpha$ -alquenil complexo entre os orbitais  $1\pi$  (HOMO) e  $d_z^2$  (ou  $d^2sp^3$  híbrido), seguido pela isomerização do H- $\alpha$  em direção do carbono- $\beta$ . Quanto mais rico em elétrons for o metal central, mais o carbono- $\beta$  será ativado por retrodoação para aceitar um eletrófilo, no caso um  $H^+$  (Esquema 33). Vinil éteres são ácidos- $\pi$  e esses podem se tornam estáveis na presença de centros metálicos básicos.

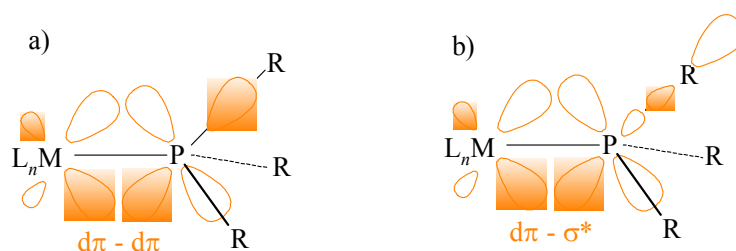


ESQUEMA 33: Coordenação de um vinil grupo com implicações de retrodoação, ataque nucleofílico e eletrofílico<sup>21</sup>.

Todas as etapas de isomerização que envolve H- $\alpha$  isomerização, ataques eletrofílicos e nucleofílicos estão atribuídos a fatores eletrônicos, assim como estéricos dos ligantes que completam a esfera de coordenação. Entretanto, é possível entender com esse

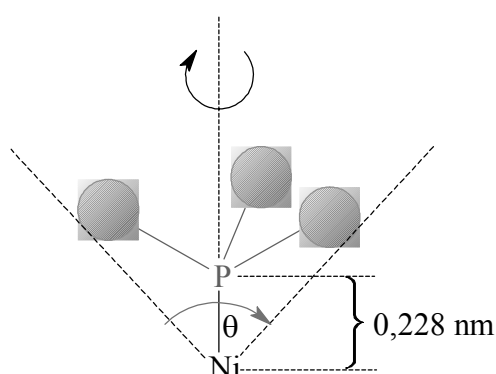
modelo a coordenação do 3-butino-1-ol e o 4-pentino-1-ol na presença dos complexos *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (**4**) e *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] (**5**), assim como a coordenação do 2,3-dihidrofurano no complexo [RuH(dtbpm)]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub> (**7**), para a formação do *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dtbpm)(=C(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>)](**34**) e todos os outros complexos vinilidenos descritos anteriormente.

Aminas alifáticas (N sp<sup>3</sup>) possuem uma rica química de coordenação e os estudos realizados por Werner com essa classe de ligantes, proporcionou o grande interesse por compostos de coordenação. Estes ligantes são fortes doadores-σ, mas não apresentam orbitais moleculares com simetria-π de energia acessível para uma combinação retrodoativa com orbitais ocupados t<sub>2g</sub> do metal, entretanto iminas aromáticas como a 2,2'-bipiridina podem apresentar este caráter. Fosfinas (PR<sub>3</sub>), seus análogos mais pesados, assim como arsinas e estilbinas, apresentam uma situação diferente frente a compostos de metais de transição. Essas moléculas possuem um orbital vazio com simetria-π com respeito ao vetor metal – ligante. Em princípio o orbital d do fósforo tem simetria disponível para uma sobreposição construtiva com os orbitais t<sub>2g</sub> do metal. Alternativamente, a ligação-σ entre o fósforo e seus substituintes, possui um orbital σ\* (antiligante), que também tem uma simetria-π local com respeito ao vetor M – P (Esquema 34). Como a eletronegatividade dos substituintes no fósforo seguem a ordem: alquil < aril < alcóxido < haletos, a energia do orbital d do fósforo e do orbital σ\* irão diminuir proporcionalmente a facilidade de qualquer interação de retrodoação (π-acceptor) com o metal.



ESQUEMA 34: Retrodoação metal – fosfinas. a) Interação dπ - dπ. b) Interação dπ - σ\*<sup>21</sup>.

Um segundo fator importante na química de fosfinas coordenadas a centro metálicos é o efeito estérico, que pode ser dado por uma medida aproximada do *anglo de cone* ou ângulo de Tollman. Este ângulo é derivado do cone formado entre as superfícies de van der Walls geradas pelos substituintes da fosfina e o metal central (Esquema: 35). A Tabela 40 sumariza alguns valores do ângulo de Tollman para monofosfinas substituídas coordenadas em um centro de Ni (0), tendo como base a distância de ligação Ni – P = 0,228 nm).



ESQUEMA: 35: Anglo de Tollman de fosfinas<sup>21</sup>.

TABELA 40: Propriedade de fosfinas coordenadas, efeito estérico ( $\theta$ ) e eletrônico ( $\nu$ ).

$\text{PR}_3$	$\theta / ^\circ$	$\nu / \text{cm}^{-1}$	$\text{PR}_3$	$\theta / ^\circ$	$\nu / \text{cm}^{-1}$
$\text{PBu}_3^t$	182	2056	$\text{P(OMe)Ph}_2$	132	2072
$\text{PCy}_3$	170	2056	$\text{PPh}_2$	128	2073
$\text{P(C}_6\text{H}_4\text{OMe)}_3$	194	2058	$\text{P(OPr}^i)_3$	130	2076
$\text{PPr}^i_3$	160	2059	$\text{P(OEt)}_3$	109	2076
$\text{PBu}_3$	132	2060	$\text{PH}_2\text{Ph}$	101	2077
$\text{PEt}_3$	132	2062	$\text{P(OMe)}_3$	107	2080
$\text{P(NMe}_2)_3$	157	2062	$\text{PH}_3$	87	2083
$\text{PMe}_3$	118	2064	$\text{P(OPh)}_3$	128	2085
$\text{PMe}_2\text{Ph}$	22	2065	$\text{P(C}_6\text{F}_5)_3$	184	2090
$\text{P(CH}_2\text{PH)}_3$	165	2066	$\text{PCl}_3$	124	2097
$\text{PMePh}_2$	136	2067	$\text{PF}_3$	104	2111
$\text{PPh}_3$	145	2069			

---

A Tabela 40 revela um impreciso controle sobre o efeito estérico e eletrônico, onde os efeitos são fatores intrínsecos para cada caso e estão sujeitos a alterações dependendo dos outros ligantes na esfera de coordenação do metal.

Além do efeito de retrodoação que pode alterar distâncias de ligações, outro efeito conhecido é a *influência trans*, que é habilidade de um ligante enfraquecer a ligação do ligante coordenado diretamente *trans* a ele. Ligantes doadores- $\sigma$  fortes em posição *trans* em relação ao outro tendem a produzir essa influência *trans*, tendo como resultado o enfraquecimento das ligações. Este efeito pode ser observado na Figura 77, relativo a distância de ligação M – carbeno para a série apresentada, entretanto dois efeitos distintos estão atuando para a alteração da distância de ligação M – C, (retrodoação M  $\rightarrow$  C e efeito *trans*). Para **A**, existe um efeito *trans* do CO em relação ao carbeno e do carbeno em relação ao CO, ocorrendo uma repulsão dos ligantes em sentidos opostos no vetor Carbeno – Ru – CO ( $sp^2$  HOMO –  $d_z^2$  -  $3\alpha$  HOMO). Outro efeito que acentua a distância de ligação M – C é a retrodoação, pois ambos ligantes competem com a densidade  $\pi$  do orbital cheio do metal ( $t_{2g}$ ). Em **B**, tem-se o carbeno *trans* a um nitrogênio proveniente de uma imina aromática que é um bom doador- $\alpha$ , mas apresenta uma interação com os orbitais- $\pi$  do metal ( $t_{2g}$ ), embora menos efetiva que o ligante CO. Como resultado a interação dos orbitais- $\pi$  ao longo do vetor M – C ( $t_{2g}$  –  $p_z$  LUMO) é mais efetiva, provocando a diminuição da ligação. Para **C** e **D**, tem-se o carbeno *trans* a um átomo de Cl, que apresenta um efeito doador- $\alpha$  no eixo do vetor Carbeno – M ( $sp^2$  HOMO –  $d_z^2$ ) e não apresenta uma interação- $\pi$  com os orbitais do metal ( $t_{2g}$ ), ou seja, não há uma retrodoação do metal para o átomo de Cl, sendo essa mais efetiva para o orbital antiligante do carbeno ( $p_z$ ).

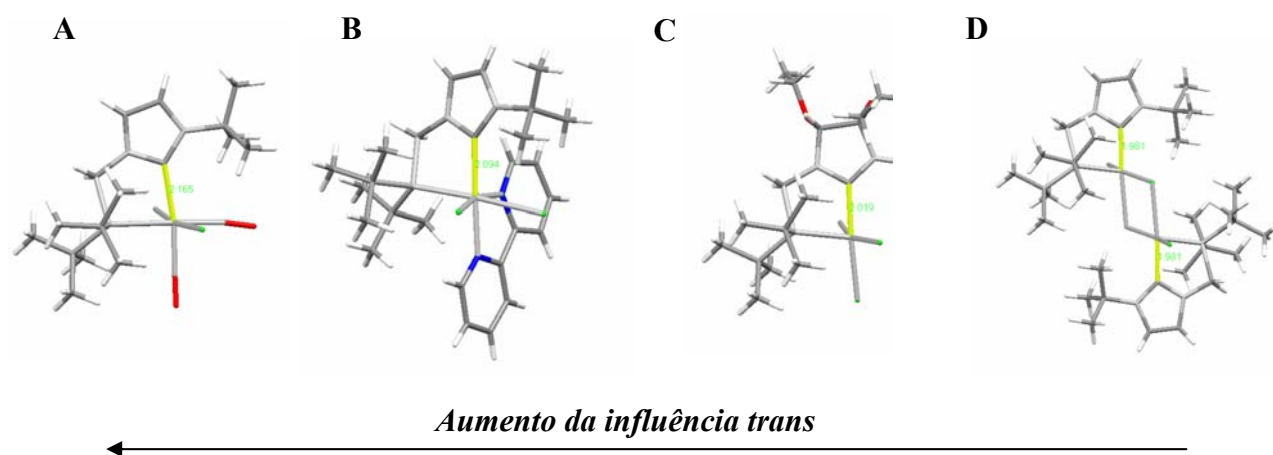


FIGURA 77: Influência *trans* sobre o carbeno ligante **A)** Carbeno – *trans* – CO. **B)** Carbeno – *trans* – N (imina aromática). **C)** Carbeno – *trans* – Cl. **D)** Carbeno – *trans* – Cl (em ponte).

A influência *trans* “pura”, sem a influencia dos orbitais  $\pi$  sobre a distância de ligação M – L pode ser observada para a ligação Ru - Cl no hidreto complexo *trans*-[RuClH(dtbpm)(bipy)] (**19**) quando comparada com o correlato dicloro *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)] (**22**) (Figura 78).

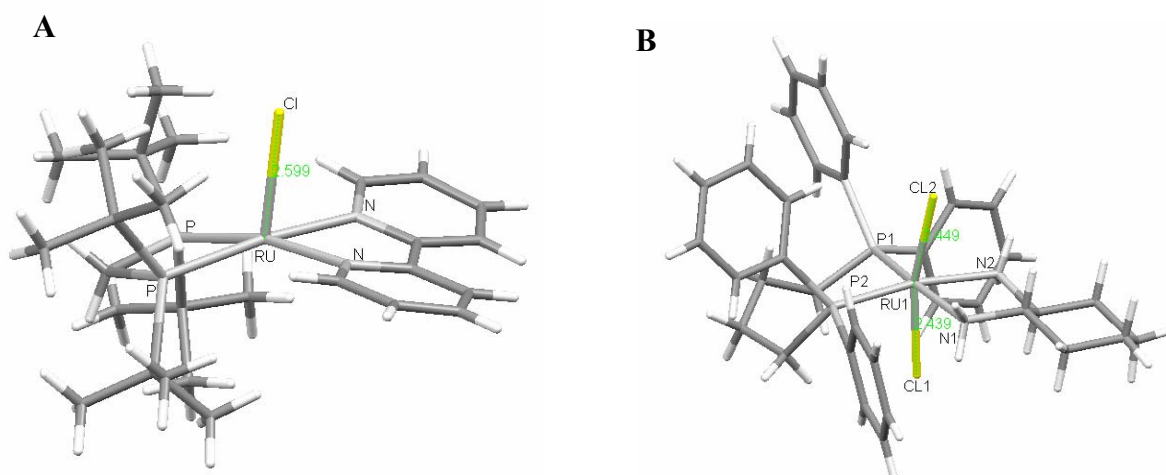


FIGURA 78: Influência *trans* sobre a ligação Ru – Cl. **A)** hidreto *trans* a Cl. **B)** Cl *trans* a Cl.

Para o hidreto complexo *trans*-[RuClH(dtbpm)(bipy)] (**19**) em A na Figura 78, observa-se uma distância de ligação relativamente maior quando comparada com um sistema



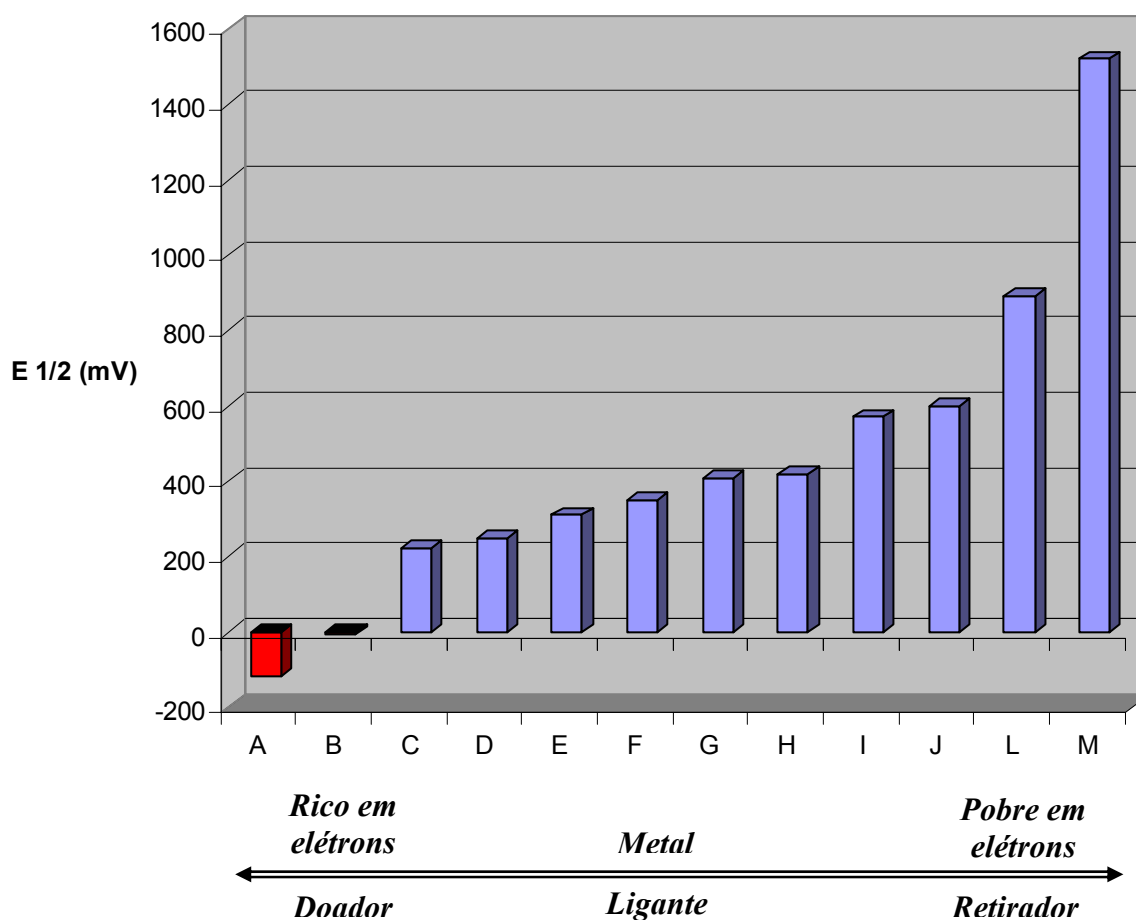
cloro *trans* cloro (na ordem de 2,6 Å e 2,4 Å respectivamente), ou qualquer outro ligante doador -P, -N ou -C em posição diretamente *trans* ao átomo de cloro. À distância de ligação Ru – Cl *trans* a outros átomos que apresentam interações- $\sigma$  e  $\pi$  é sumarizada na Tabela 41 onde se observa claramente a influência *trans* ao Cl.

TABELA 41: Influência *trans* sobre a ligação Ru – Cl para complexos de rutênio

Complexo	Átomo <i>trans</i> ao Cl	$r_{\text{Ru}-\text{Cl}}$ (Å) <sup>a</sup>
<i>trans</i> -[RuClH(dtbpm)(bipy)] ( <b>19</b> )	H	2,5989 (11)
<i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(cydn)] ( <b>22</b> )	Cl	2,4395 (16)
	Cl	2,4486 (17)
<i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dcype)(bipy)] ( <b>15</b> )	N	2,45 (2)
	P	2,49 (2)
<i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dcype)(4,4'-Me-bipy)] ( <b>16</b> )	N	2,441 (3)
	P	2,493 (4)
<i>cis</i> -[RuCl(CO)(dcype)(bipy)](PF <sub>6</sub> ) ( <b>17</b> )	P	2,4057 (7)
<i>cis,trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (PET <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)]( <b>18</b> )	N	2,4419 (6)
	N	2,4630 (7)
<i>trans</i> -[RuCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (bipy)(=C=CHPh)](PF <sub>6</sub> ) ( <b>27</b> )	N	2,378 (3)
<i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (dtbpm)(=C(O)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> )]( <b>34</b> )	P	2,4202 (13)
[RuCl(CNCP- $\kappa^2$ (C <sup>2</sup> ,P))] <sub>2</sub> -( $\mu_2$ -Cl) <sub>2</sub> ( <b>40</b> )	Cl (em ponte)	2,3795 (7)
<i>cis</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CNCP- $\kappa^2$ (C <sup>2</sup> ,P))(bipy)] ( <b>41</b> )	P	2,5217 (5)
	N	2,4292 (16)
<i>trans</i> -[RuCl <sub>2</sub> (CNCP- $\kappa^2$ (C <sup>2</sup> ,P))(CO) <sub>2</sub> ] ( <b>42</b> )	Cl	2,4137 (6)
	Cl	2,4166 (6)
<i>mer</i> -[RuCl <sub>3</sub> (CNCP X,X'- $\kappa^2$ (C <sup>2</sup> ,P))] {X,X' = OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> } ( <b>43B</b> )	Cl	2,304 (4)
	C (carbeno)	2,367 (4)

a = valores de  $r_{\text{Ru}-\text{Cl}}$  (Å) obtidos por difração de raios-X.

Para complexos de rutênio  $d^6$ , assim como para outros centros metálicos, o valor de  $E_{1/2}$  para o par redox  $Ru^{III/II}$  é um indicador de todas as interações Metal – Ligante, podendo este ser determinado experimentalmente por voltametria cíclica ou de pulso diferencial. O diagrama apresentado na Figura 79 resume as interações para alguns complexos de rutênio II.



**A** = *trans, cis*-[RuClH(dtbpn)(cydn)](**20**), **B** = *trans*-[RuClH(dtbpn)(bipy)] (**19**), **C** = *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)](**22**), **D** = *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)](**18**), **E** = *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(4,4'-Me-bipy)] (**14**)<sup>98</sup>, **F** = *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(4,4'-Me-bipy)] (**16**), **G** = *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (**15**), **H** = *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] (**13**), **I** = *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(CNCP- $\kappa^2$ (C<sup>2</sup>,P))(bipy)] (**41**), **J** = *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]<sup>97</sup>, **L** = *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CNCP- $\kappa^2$ (C<sup>2</sup>,P))(CO)<sub>2</sub>] (**42**), **M** = *cis*-[RuCl(CO)(dcype)(bipy)](PF<sub>6</sub>) (**17**).

FIGURA 79: Diagrama de densidade eletrônica sobre o centro metálico, ( $E_{1/2}$ ) obtidos por voltametria cíclica.

---

Para o complexo *cis*-[RuClH(dtbpm)(cydn)](**20**) em **A**, observa-se um valor negativo com  $E_{1/2} = -118$  mV, indicando a alta densidade eletrônica sobre o metal central, uma vez que todos os ligantes são doadores- $\sigma$  e não apresentam retrodoação com o metal. Contrariamente a este, o complexo *cis*-[RuCl(CO)(dcype)(bipy)](PF<sub>6</sub>) (**17**), em **M**, apresenta ligantes com orbitais apropriados para receber a densidade eletrônica do rutênio, sendo este ainda um sal catiônico de PF<sub>6</sub> que dispersa a densidade eletrônica dos orbitais  $d\pi$  ( $t_{2g}$ ) do centro de rutênio. Os complexos contendo a imina aromática bipy apresentam valores de  $E_{1/2}$  mais anódicos que os respectivos com a amina cydn, devido a bipy possuir uma interação como os orbitais  $\pi$  do metal (retrodoação Ru  $\rightarrow$  bipy) (**20**) em **A** ( $E_{1/2} = -118$  mV) e *trans*-[RuClH(dtbpm)(bipy)] (**19**) em **B** ( $E_{1/2} = -6,67$  mV), ou ainda *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)](**22**) em **C** ( $E_{1/2} = 224,5$  mV) e *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] em **J** ( $E_{1/2} = 600$  mV), (para o isômero *trans* desse último  $E_{1/2} = 420$  mV)<sup>97</sup>. Substituintes nos ligantes coordenados ao centro metálico também provocam uma alteração no valor do potencial como é observado para um grupo doador na posição *para* do anel da bipy. Como resultado, o complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(4,4'-Me-bipy)] (**16**) em **F** apresenta um valor menos anódico para o potencial de meia onda quando comparado com o similar onde a imina aromática não é substituída *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (**15**) em **G** ( $E_{1/2} = 350$  e  $410$  mV respectivamente). Na presença de ligantes aceptores- $\pi$  fortes coordenados ao rutênio, proporcionam uma retrodoação efetiva que por sua vez proporciona um valor mais anódico para o  $E_{1/2}$ , como se observa para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(CNCP- $\kappa^2$ (C<sup>2</sup>,P))(CO)<sub>2</sub>] (**42**) em **L** ( $E_{1/2} = 890$  mV).



*CAPÍTULO IV – CONSIDERAÇÕES FINAIS*

---

---

## CONCLUSÃO

### A) CONCLUSÃO GERAL

O nosso trabalho de tese é uma importante ilustração de síntese e caracterização de novos complexos fosfínicos de rutênio contendo hidretos, vinilidenos, carbenos, fosfino carbenos e grupos N (imina aromática e diamina primária) com aplicação direta em reações de hidrogenação e de sistemas continuados como a tandem catálise assistida, ROMP-hidrogenação do cicloocteno.

### B) CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

Do exposto em nosso trabalho as principais conclusões específicas que gostaríamos de ressaltar seguem abaixo:

I) Os complexos hexacoordenados *cis,trans*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(X-bipy)] (4,4'-X=H e Me) (**13**) e (**14**) apresentaram-se como ótimos precursores de sínteses de novos complexos de rutênio. A utilização desses complexos como precursores pode em princípio seguir dois caminhos:

- 1) Abstração de dois ligantes neutros como a trifenilfosfina, para a coordenação de um outro grupo doador de átomos -P;
- 2) A abstração de um ligante aniônico (Cl<sup>-</sup>) para coordenação de ligantes neutros ou também aniônicos, formando complexos catiônicos ou neutros. Entretanto, sabe-se, a partir destes, que a abstração de dois ligantes aniônicos leva a formação de uma terceira classe de complexos contendo fosfinas e bipyridinas, que estão em outras linhas de pesquisa em andamento em nosso laboratório.

A simples dissociação da trifenilfosfina no complexo (**13**) para a coordenação de uma bifosfina quelante contendo grupos doadores como a cicloexil foi a primeira troca de fosfinas para a funcionalização de dicloro complexos contendo iminas aromáticas, descrita na

---

literatura<sup>59</sup> como apresentado para síntese do complexo e *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(4,4'-Me-bipy)] (16).

Os complexos contendo a dcype dissociam facilmente um cloreto na presença de espécies doadoras, como H<sub>2</sub>O e CH<sub>3</sub>CN. Uma solução de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> contendo traços de água causa o alargamento do sinal dos dois dubletos, indicando um processo dinâmico facilitando a coordenação de ligantes  $\pi$ -aceptores. Esse comportamento pode ser observado em complexos contendo bifosfinas aromáticas, como o análogo contendo dppb, entretanto é acentuado quando a dcype está coordenada, devido ao efeito *trans* de enfraquecimento da ligação em posição oposta ligação Ru-P.

O complexo dicloreto *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dcype)(bipy)] (15) apresenta uma boa atividade catalítica na redução da acetofenona ativada pela presença de base e hidrogênio molecular (1 atm), com quantitativa conversão a feniletanol após 180 minutos de reação. Acetofenonas *-para* substituídas foram utilizadas como substratos para verificar o efeito eletrônico destes sobre a atividade do complexo (15) na redução de cetonas, obtendo-se conversão total ao respectivo álcool quando substituintes doadores (-CH<sub>3</sub>) e retiradores (-Cl) moderados de densidade eletrônica estiveram presentes.

**II)** A abstração de um dos cloretos com a isomerização e coordenação de acetilenos funcionalizados geram vinilidenos que apresentam atividades fotoquímicas com especial atenção para o complexo *trans*-[RuCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)(=C=CHPh)](PF<sub>6</sub>) (27), que quando excitado em 300 – 400 nm a temperatura ambiente em solução (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou CH<sub>3</sub>CN) produz uma intensa emissão centrada em 460 nm. Este último apresenta uma alta densidade do orbital HOMO centrada no vetor Ru=C=CHR mostrando o caráter  $\pi$ -ceptor do orbital eletrofilico (pz) do carbono. A redução eletroquímica do ligante vinilidenico no complexo (27) leva a formação de um acetilido que apresenta a densidade de carga do orbital HOMO sobre o vetor P-Ru-P, mudando a ordem de energia dos orbitais moleculares, sugerindo um sistema chave-fechadura para as propriedades fotoquímicas do vinilideno complexo.

---

III) O complexo dihidreto  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**7**) demonstrou ser um bom catalisador para a hidrogenação de duplas polares e apolares em condições brandas, assim como um catalisador versátil para a hidrogenação de substratos contendo duplas mistas.

Após uma hora de reação a temperatura ambiente, na presença de  $\text{H}_2$  (1 atm), o cicloocteno foi quase completamente convertido a ciclooctano quando o complexo (**7**) foi aplicado como catalisador. A conversão total pode ser obtida após três horas de reação nas mesmas condições. Na presença de 1,5 mmol de  $\text{Ru}_2$ , e 1 atm de  $\text{H}_2$ , a conversão de 0,42 M de estireno é obtida em 1 hora de reação quando o complexo  $[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**10**) é aplicado como catalisador (TOF =  $280 \text{ h}^{-1}$ ). Comparativamente, a conversão quantitativa de ciclooctano é obtida (a partir de 5 mmol de cicloocteno) em 3 horas de reação (TOF =  $520 \text{ h}^{-1}$ ) utilizando-se o complexo (**7**) ( $5,7 \mu\text{mol Ru}_2$ ) na presença de 1 atm de  $\text{H}_2$ .

Feniletanol não foi produzido na ausência de KOH, após 3 horas de reação quando o complexo (**7**) foi utilizado como pré-catalisador. Entretanto na presença de base o complexo (**7**) funciona bem, e 90 % de feniletanol pode ser obtido no mesmo tempo. O dihidreto complexo funciona perfeitamente na ausência de hidrogênio molecular e a mesma quantidade de feniletanol foi obtida após 3 horas de reação (90 %). Este resultado sugere que a fonte de hidrogênio é substancialmente o *i*PrOH, por transferência de hidrogênio, quando (**7**) é aplicado como pré-catalisador.

O complexo (**7**) apresentou uma notável seletividade na hidrogenação do 2-acetil-5-norborneno, podendo-se controlar a regiosseletividade através de simples modificações nas variáveis do sistema, como solvente, ligantes auxiliares e co-catalisadores.

O complexo (**7**) é ainda um ótimo precursor de síntese para a formação de novos hidretos contendo grupos N, como bipyridina e diamina, assim como carbenos. Até onde se conhece, o complexo *trans*- $[\text{RuClH}(\text{dtbpm})(\text{bipy})]$  (**19**) é o primeiro mono hidreto contendo uma difosfina, isolado e caracterizado, que é ativo na redução da acetofenona, sem a presença de base. A atividade é atribuída a estrutura do complexo (**19**), onde a labilização do



---

cloreto *trans* ao ligante hidreto, é estabilizada por uma bisfosfina volumosa quelante (dtbpm). A labilização do cloro *trans* ao hidreto é suportada pela estrutura de raios X deste complexo que revela uma distância de ligação Ru-Cl na ordem de 2,6 Å e a alta densidade de carga sobre o metal central pode ser correlacionada pelo baixo potencial de meia onda encontrado,  $E^{1/2} = -6,67$  mV. A labilização do ligante cloro *trans* ao hidreto pode ser observada no complexo análogo contendo uma diamina primária (cydn), onde o complexo [RuClH(dtbpm)(cydn)] (**20**) na presença de CO<sub>(g)</sub> fornece um complexo hidreto carbonil com fórmula [RuH(CO)(dtbpm)(cydn)](PF<sub>6</sub>)(**21**), tendo o CO *trans* ao hidreto.

IV) A atividade catalítica de dicloro complexos de rutênio contendo fosfinas e bipyridinas na redução da acetofenona só é efetiva na presença de uma base forte e hidrogênio molecular, como se observa para o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(cydn)](**22**), sugerindo a formação *in situ* de um hidreto complexo.

V) O carbeno complexo [RuCl<sub>2</sub>(dtbpm)=CH-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-Cl)<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>(**37**), obtido a partir de (**7**), apresentou bons resultados para a tandem catálise assistida ROMP-hidrogenação do cicloocteno. A hidrogenação de olefinas internas é um grande desafio, e este problema é exacerbado ao se tratar da hidrogenação de polímeros devido ao volume dos substituintes, perturbações do solvente e parâmetros intrínsecos dos polímeros; como isômeros de cadeia. Entretanto, é descrito um processo limpo para a redução de duplas insaturadas de polímeros lineares (a partir do monômero insaturado), em condições simples de hidrogenação, sem a adição de aditivos ou qualquer outro reagente que dispense custos ao processo.

VI) Experimentos adicionais em [bdmim](PF<sub>6</sub>) revelou que (**37**) funciona com um catalisador ativo em líquidos iônicos para a polimerização de cicloolefinas em um sistema bifásico homogêneo ([bdmim](PF<sub>6</sub>) / tolueno). Entretanto, observou-se a difusão do catalisador da fase inorgânica para a fase orgânica, que não puderam ser controlados simplesmente pela escolha de uma outra fase orgânica.

---

**VII)** No presente trabalho é descrita a primeira coordenação de um ligante fosfino carbeno ao átomo de rutênio. O complexo  $[\text{RuCl}(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$  (**40**) é um dinuclear de rutênio(II) com 16 elétrons na camada de valência em ponte com dois ligantes cloro, estabilizado por um ligante volumoso quelante rico em elétrons, que é obtido pela desprotonação do 1-*tert*-butil-3-(di-*tert*-butilfosfinometil)imidazol-2-ilideno (CNCP) na presença do binuclear diareno complexo  $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-cimen})]_2-(\mu_2\text{-Cl})_2$ .

**VIII)** O complexo (**40**) é um poderoso precursor para síntese de novos complexos de rutênio contendo o ligante CNCP, com atenção para presença de grupos doadores-N (bipiridinas) para a formação do *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))(\text{bipy})]$  (**41**), mono coordenante como CO para gerar o *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))(\text{CO})_2]$  (**42**), e Cl para fornecer o *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{CNCP-}\kappa^2(\text{C}^2, \text{P}))]$ (**43**), em sistemas hexacoordenados ou pentacoordenados de rutênio II ou III. A estrutura do complexo (**40**) não é apenas consistente com uma estrutura contendo duas pirâmides de base quadrada ligadas por uma ponte de ligantes cloro mas, também como dois octaedros distorcidos se considerarmos a interação agóstica ocupando a sexta posição ( $\text{H9} - \text{Ru1} = 2.428 \text{ \AA}$ ). Esta interação pode ser observada por RMN- $^1\text{H}$  como dois singletos referentes ao grupo N-*tert*-But em  $\delta$  1.76 ppm e 1.45 ppm, sugerindo que um dos grupos metilas apresenta-se estático devido à interação com o centro metálico e os outros dois apresentam-se com livre rotação no eixo C-C, proporcionando uma não equivalência para as metilas no grupo *tert*-But ligado ao nitrogênio do anel imidazólico. O ligante CNCP coordena-se em uma posição axial ao plano dos ligantes cloro com um deles *trans* ao carbeno imidazólico. À distância de ligação para a ligação Ru-Cl apresenta-se maior neste caso ( $\text{Ru1-Cl2\#1} = 2.5213(7) \text{ \AA}$  e  $\text{Ru1-Cl1} = 2.3795(7) \text{ \AA}$ ) devido ao efeito  $\sigma$  doador do carbeno em direção ao metal central.

***CAPÍTULO V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS***

## REFERÊNCIAS

1. TOUCHARD, D.; HAQUETTE, P.; GUESMI, S.; PICHON, L.; DARIDOR, A.; TOUPET, L. & DIXNEUF, P.H. "Vinylidene-, alkynyl-, and trans-bis(alkynyl)ruthenium complexes. Crystal structure of *trans*-[Ru(NH<sub>3</sub>)(CC-Ph)(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>", *Organometallics*, **16**: 3640, 1997.
2. BIANCHINI, C.; PURCHES, G.; ZANONINI, F. & PERUZZINI, M. "Concomitant coordination of vinylidene and carbene ligands made possible at ruthenium(II)", *Inorg. Chim. Acta*, **272**: 1, 1998.
3. TOUCHARD, D.; PIRIO, N. & DIXNEUF, P.H. "Synthesis of di- and monosubstituted allenylidene-ruthenium[(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>ClRu=C=C=C(Y)R] PF<sub>6</sub> and acetylide complexes by activation of prop-2-yn-1-ols", *Organometallics*, **14**: 4920, 1995.
4. SCHWAB, P.; GRUBBS, R.H. & ZILLER, J.W. "Synthesis and applications of RuCl<sub>2</sub>(=CHR')(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: The influence of the alkylidene moiety on metathesis activity. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**: 100, 1996.
5. FÜRSTNER, A. "Olefin Metathesis and Beyond", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **39**: 3012, 2000.
6. HANSEN, S.M.; VOLLAND, M.A.O.; ROMINGER, F.; EISENTRÄGER, F.; HOFMANN, P. "Neuartige Ruthenium-Carbenkomplexe: Synthese und Struktur hochaktiver Katalysatoren für die Olefinmetathese", *Angew. Chem.* **11**, 9, 1999.
7. KELLER, A.; JASIONKA, B.; GLOWIAK, T.; ERSHOV, A. & MATUSIAK, R. "Cyclic oxycarbene and vinylidene complexes of ruthenium with (P-P) and (N-N) type ligands", *Inorg. Chim. Acta*, **344**: 49, 2003.
8. HERRERO, PG.; WEBERNDÖRFER, B.; ILG, K.; WOLF, J. & WERNER, H. "The first example of an equilibrium between a carbene and an isomeric carbyne transition metal complex", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **39**: 3266, 2000.
9. STÜER, W.; WOLF, J.; WERNER, H.; SHWAB, P. & SCHULZ, M. "Carbynehydridoruthenium complexes as catalysts for the selective, ring-opening metathesis of cyclopentene with methyl acrylate", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **37**: 3421, 1998.
10. JAYAPRAKASH, K.N.; HAZRA, D.; HAGEN, K.S.; SAMANTA, U.; BHADBHADE, M.M.; PURANIK, V.G. & SARKAR, A. "Solution and solid state conformation of Fischer carbene complexes vis-a-vis conformation of aryl carboxamides: complexation of the aromatic ring by tricarbonylchromium makes a difference", *J. Organomet. Chem.*, **709**: 617, 2001.
11. AUMANN, R. & FICHER, E.O. "Addition von isonitrilen an Imethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)", *Chem. Ber.* **101**: 954, 1968.

12. FICHER, E.O.; GAMMEL, F.J. & NEUGEBAUER, D. "(tricarboxylchrom)- $\eta^6$ -phenyl als substituent in carben- und carbinkomplexen der VI. Nebengruppe", *Chem. Ber.* **113**: 1010, 1980.
13. VOLLAND, M.A.O.; HANSEN, S.M.; ROINGER, F.; HOFMANN, P. "Synthesis, structure, and reactivity of cationic ruthenium (II) carbene complexes with bulky chelating bisphosphines: design of high active ring opening metathesis polymerization (ROMP) catalysts" *Organometallics*, **23**: 800, 2004.
14. CSIHONY, S.; FISCHMEISTER, C.; BRUNEAU, C.; HORVÁTH, I.T.; DIXNEUF, P.H. "First ring-opening metathesis polymerization in an ionic liquid. Efficient recycling of a catalyst generate from a cationic ruthenium allenylidene complex." *New, J. Chem.* **26**: 1667, 2002.
15. DIAS, E. L.; NGUYEN, S.T. & GRUBBS, R.H. "Well-defined ruthenium olefin metathesis catalysts: mechanism and activity", *J. Am. Chem. Soc.* **119**: 3887, 1997.
16. SANFORD, M. S. LOVE, J. A. & GRUBBS, R.H. "Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts", *J. Am. Chem. Soc.* **123**: 6543, 2001.
17. MELIS, K.; DE VOS, D.; JACOBS, P. & VERPOORT, F. "Acid controlled alkyne dimerisation initiated by a Ru-carbene precursor", *J. Organomet. Chem*, 659:159, 2002.
18. TROST, B.M.; SORUM, M.T.; CHAN, C.; HARMS, A.E. & RÜHTER, G. "Palladium-catalyzed additions of terminal alkynes to acceptor alkynes", *J. Am. Chem. Soc.*, **119**: 698, 1997.
19. RÍO, I. & KOTEN, G. "Ring-opening metathesis polymerization of norbornene catalyzed by a Ru(II)-vinylidene complex", *Tetrahedron Letters*, **40**: 1401, 1999.
20. SMITH, M.B. "Organic Synthesis", edição internacional, Ed. Mc Graw Hill, 1994.
21. HILL, A.F. "Organotransition metal chemistry. Tutorial chemistry texts" 1ªed., Ed. Royal Society of chemistry, UK, 2002.
22. EMIG, N.; TEJEDA, J.; RÉAU, R. & BERTRAND, G. "The surprising instability of (phosphino)(stannyl)carbenes", *Tetrahedron Letters*, **36**(24): 4231, 1995.
23. ARDUENGO, A.J.; KRAFCZYK, R. & SCHMUTZLER, R. "Imidazolylidenes, Imidazolynylidenes and Imidazolidines", *Tetrahedron*, **55**: 14523, 1999.
24. WILHHEIM, T.E.; BLDERRAIN, T.R.; BROWN, S.N.; GRUBBS, R.H. "Reactivity of Ru(H)(H<sub>2</sub>)Cl(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> with propargyl and vinyl chlorides: new methodology to give metathesis – active ruthenium carbenes." *Organometallics*, **16**, 3867, 1997.
25. VOLLAND, M.A.O.; ROMINGER, F.; EISENTRÄGER, F.; HOFMANN, P. "An old hydride in a new synthesis: a convenient approach to Grubbs-type carbene complexes (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ru=CH-CH=CR<sub>2</sub> and their hexacoordinate acetonitrile adducts." *J. Organomet. Chem.* **641**: 220, 2002.

26. CONRAD, J.C.; YAP, G.P.A. & FOOG, D.E. "Concise route to highly reactive ruthenium metathesis catalysts containing a labile donor and an N-heterocyclic carbene (NHC) ligand", *Organometallics*, **22**: 1986, 2003.
27. RUIZ, N.; PÉRON, D.; SINBANDITH, S.; DIXNEUF, P.H.; BALDOLI, C. & MAIORANA, S. "Bimetallic Cr, Ru alkenyl carbene derivatives: synthesis from organometallic prop-2-yn-1-ols and stereochemical aspects", *J. Organomet. Chem.*, **533**: 213, 1997.
28. STEPNIKA, P. & GYEPES, R. "Ferrocene-containing ( $\eta^6$ -hexamethylbenzene)ruthenium(II) methoxycarbenes: syntheses, structure, and electrochemistry", *Organometallics*, **16**: 5089, 1997.
29. HANSEN, H.D. & NELSON, J.N.; "Novel ruthenium(II) carbene complexes: products of the reactions of 1-alkynes with ( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru(PR<sub>3</sub>)", *Organometallics*, **19**: 4740, 2000.
30. BIANCHINI, C.; MELI, A.; PERUZZINI, M.; ZANOBINI, F. & ZANELLO, P. "Synthesis, redox properties, and reactivity of a novel family of electron-rich vinylidene and vinylphosphonium complexes of rhodium(I)", *Organometallics*, **9**: 241, 1990.
31. TING, P.C.; LIN, Y.C.; LEE, G.H.; CHENG, M.C. & WANG, Y. "Cyclopropanation and related reactions of ruthenium vinylidene complexes", *J. Am. Chem. Soc.*, **118**: 6433, 1996.
32. SENN, D.R.; WONG, A.; PATTON, A.T.; MARSI, M.; STROUSE, C.E. & GLADYSZ, J.A. "Synthesis, structure, and reactions of chiral rhenium vinylidene and acetylide complexes of the formula [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Re(NO)(PPh<sub>3</sub>)(X)]<sup>n+</sup>: vinylidene complexes that are formed by stereospecific C<sub>β</sub> electrophilic attack, exists as two Re=C=C geometric isomers, and undergo stereospecific C<sub>α</sub> nucleophilic attack", *J. Am. Chem. Soc.*, **110**: 6096, 1988.
33. SCHROCK, R.R.; MURDZEK, J.S.; BAZAN, G.C.; ROBBINS, J.; DIMARE, M. & O'REGAN, M. "Synthesis of molybdenum imido alkylidene complexes and some reactions involving acyclic olefins", *J. Am. Chem. Soc.* **112**: 3875, 1990.
34. OSKAM, J.H.; FOX, H.H.; YAP, K.B.; MCCONVILLE, D.H.; O'DELL, R.; LICHTENSTEIN, J.B.; & SCHROCK, R.R. "Ligand variation in alkylidene complexes of the type MO(CHR)(NR')(OR")<sub>2</sub>", *J. Organomet. Chem.* **459**:185, 1993.
35. FELDMAN, J.; MURDZEK, J.S.; DAVIS, R.R. & SCHROCK, R.R. "Reaction of neopentylidene complexes of the type M(CH-t-Bu)(N-2,6-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-i-Pr)(OR), (M= W, Mo) with methyl acrylate and N,N-dimethylacrylamide to give metallacyclobutane complexes", *Organometallics*, **8**: 2260, 1989.
36. NGUYEN, S.T.; JOHNSON, L.K.; GRUBBS, R.H. & ZILLER, J.W. "Ring-Opening metathesis polymerization (ROMP) of norbornene by a group VIII carbene complex in protic media" *J. Am. Chem. Soc.*, **114**: 3974, 1992.

37. NGUYEN, S.T.; GRUBBS, R.H. & ZILLER, W.J., "Syntheses and activities of new single-component, ruthenium-based olefin metathesis catalysts" *J. Am. Chem. Soc.* **115**: 9858, 1993.
38. STEPHESON, T.A & WILKINSON, G. "New complexes of ruthenium(II) and ruthenium(III) with diphenylphosphine, triphenylarizine, trichlorostannate, pyridine and other ligands", *J.Inorg.Nucl.Chem.*, **28**: 945, 1966.
39. YATES, P. & SHAPIRO, B.L. "Preparation of phenyldiazomethane", *J.Org. Chem.*, **23**(05): 759, 1958.
40. NENITZESCU, C.N. & SOLOMONICA, E. "Phenylbenzoyldiazomethane", *Org. Syn. Coll. Vol. II*, 497, 1943.
41. MILLER, J.B. "Preparation of crystalline diphenyldiazomethane" *J. Org. Chem.*, **24**(04): 560, 1959.
42. MURRAY, R.W. & TROZZOLO, A.M. "Dicarbenes. Some isolable bisdiazalkanes", *J. Org. Chem.*, **29**(05): 1268, 1964.
43. WOLF, J.; WOLFRAM, S.; GRÜNWARD, WERNER, H.; SCWAB, P. & SCHULZ, M. "Ruthenium trichloride, tricyclohexylphosphane, 1-alkynes, magnesium, hydrogen, and water – ingredients of an efficient one-pot synthesis of ruthenium catalysts for olefin metathesis", *Angew, Chem. Int. Ed.*, **37**: 1124, 1998.
44. COALTER, J. N.; FERRANDO, G.; CAULTON, K. G. "Geminal dehydrogenation of a C(sp<sup>3</sup>) CH<sub>2</sub> group by unsaturated Ru(II) or Os (II)". *New J. Chem.*, **24**., 835, 2000.
45. COALTER, J. N.; CAULTON K.G. "Romp using heterocyclic carbene bearing a hydride ligand. An improved synthesis of RuCl<sub>2</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CHMe)". *New J. Chem.*, **25**: 679, 2001.
46. ORO, L.A. & SOLA, E. "Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogénea" 1ª ed, Publicação financiada pelo programa CYTED, Espanha, 2000.
47. GRUBBS R.H. & TUMAS W. "Polymer synthesis and organotransition metal chemistry". *Science*, **243**: 907, 1989.
48. DINO A. & FOGG, D.E. "Ring-opening metathesis polymerization via ruthenium complexes of chelating diphosphines". *Macromolecules*, **33**: 2815, 2000.
49. SEIDERS, J.; WARD, D.W. & GRUBBS, R.H. "Enantioselective Ruthenium-Catalyzed Ring-Closing Metathesis". *Organic Letters*, **3**(20): 3225, 2001.
50. LOUIE, J.; BIELAWSKI, C.W. & GRUBBS, R.H. "Tandem catalysis: the sequential mediation of olefin metathesis, hydrogenation, and hydrogen transfer with single-component Ru complexes". *J. Am. Chem. Soc.* **123**: 11312, 2001.
51. LEHMAN, S.E. & WAGENER, K.B. "Comparison of the Kinetics of Acyclic Diene Metathesis Promoted by Grubbs Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts". *Macromolecules*, **35**: 48, 2002.

- 
52. WELTEN, M.K.; PIETRASZUK, C. & MARCINIEC, B. "Cross-Metathesis of Vinylsilanes with Allyl Alkyl Ethers Catalyzed by Ruthenium-Carbene Complexes". *Organometallics* **21**: 840, 2002.
  53. BLACKWELL, H.E.; O'LEARY, D.J.; CHATTERJEE, A.K.; WASHENFELDER, R.A.; BUSSMANN, D.A. & GRUBBS R.H. "New Approaches to Olefin Cross-Metathesis". *J. Am. Chem. Soc.*, **122**: 58, 2000.
  54. HÉRISSON, J.L. & CHAUVIN, Y. "Transformation catalysis of olefins by tungsten complexes. 2. Telomerization of cyclic olefins in presence of acyclic olefins". *Makromolekul Chem*, **141**: 161, 1971.
  55. BOCHMANN, M. "Organometallics 1: complexes with transition metal-carbon  $\sigma$ -bonds", Series sponsor: ZENECA, Oxford University Press, New York, **1994**.
  56. CLAPHAM, S.E.; HADZOVIC, A.; MORRIS, R.H. "Mechanisms of the H<sub>2</sub>-hydrogenation and transfer hydrogenation of polar bonds catalyzed by ruthenium hydride complexes" *Coord.Chem. Rev.* **248**: 2201, 2004.
  57. JÄKEL, C.; PACIELLO, R. "High-throughput and parallel screening methods in asymmetric hydrogenation" *Chem. Rev.*, **106**: 2912, 2006.
  58. SABO-ETIENE, S.; CHAUDRET, B. "Chemistry of bis (dihydrogen) ruthenium complexes and of their derivatives". *Coord. Chem. Rev.*, **178-180**: 381, 1998.
  59. DE ARAUJO M.P.; DE FIGUEIREDO, A.T.; BOGADO, A.L.; VON POELHSITZ, G.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; DONNICI, C.L.; COMASSETO, J.V.; BATISTA, A.A., "Ruthenium Phosphine/Diimine Complexes: Syntheses, Characterization, Reactivity with Carbon Monoxide, and Catalytic Hydrogenation of Ketones", *Organometallics*, **24**, 6159, **2005**.
  60. BARATTA, W.; HERDTWECK, E.; SIEGA, K.; TONIUTTI, M.; RIGO, P. "2-(aminomethyl)pyridine – phosphine ruthenium (II) complexes: novel highly active transfer hydrogenation catalysts". *Organometallics*, **24**: 1660, 1998.
  61. BARATTA, W.; CHELUCCI, G.; GLADIALI, S.; SIEGA, K.; TONIUTTI, M.; ZANETTE, M.; YANGRANDO, E.; RIGO, P. "Ruthenium (II) terdentate CNN complexes: superlative catalysts for the hydrogen – transfer reduction of ketones by reversible insertion of a carbonyl group into the Ru-H bond". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**: 6214, 2005.
  62. ABBEL, R.; ABUR-RASHID, K.; FAATZ, M.; HADZOVIC, A.; LOUGH, A. J.; MORRIS, R.H. "A succession of isomers of ruthenium dihydride complexes. Which one is the ketone hydrogenation catalyst?". *J. Am. Chem. Soc.*, **127**: 1870, 2005.
  63. ABUR-RASHID, K.; ABBEL, R.; HADZOVIC, A.; LOUGH, A.; MORRIS, R.H. "Chemistry of ruthenium (II) monohydride and dihydride complexes containing pyridyl donor ligands including catalytic ketone H<sub>2</sub>-hydrogenation." *Inorg. Chem.*, **44**, 2483, 2005.



- 
64. AMOROSO, D.; JABRI, A.; YAP, G.P.A., GUSEV, D.G.; DOS SANTOS, E.N.; FOGG, D.E. "The first Ru ( $\eta^3$ -PCP) complexes of the electron-rich pincer ligand 1,3-bis(dicyclohexylphosphino)methylbenzene: structure and mechanism in the transfer hydrogenation catalysis". *Organometallics*, **23**: 4047, 2004.
65. DROUIN, S.D.; AMOROSO, D.; YAP, G.P.A.; FOGG, D.E. "Multifunctional ruthenium catalysts: a novel borohydride-stabilized polyhydride complex containing the basic, chelating diphosphine 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)butane and its application to hydrogenation and mukaiyama catalysis". *Organometallics*, **2002**, *21*, 1042-1049.
66. NOYORI R.; HASHIGUCHI, S. "Asymmetric transfer hydrogenation catalyzed by chiral ruthenium complexes". *Acc. Chem. Res.*, **30**: 97, 1997.
67. NOYORI R.; OHKUMA, T. "Asymmetric catalysis by architectural and functional molecular engineering: practical chemo and stereoselective hydrogenation of ketones". *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**: 40, 2001.
68. ABUR-RASHID, K.; LOUGH, A.; MORRIS, R.H. "RuHCl(diphosphine)(diamine): catalyst precursors for the stereoselective hydrogenation of ketones and imines". *Organometallics*, **20**: 1047, 2001.
69. ABUR-RASHID, K.; CLAPHAN, S.E.; HADZOVIC, A.; HARVEY, J.N.; LOUGH, A.; MORRIS, R.H. "Mechanism of the hydrogenation of ketones catalyzed by trans-dihydrido(diamine)ruthenium(II) complexes". *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 15104, 2002.
70. JOSHI, A.M.; JAMES, B.R. "Characterisation and properties of the dinuclear ruthenium molecular hydrogen complex  $[(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppb})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{RuCl}(\text{dppb})]$ ; dppb =  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ ". *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **22**: 1785, 1989.
71. JOSHI, A.M.; MACFARLANE, K.S.; JAMES, B.R. "Kinetics and mechanism of H<sub>2</sub>-hydrogenation of styrene catalyzed by  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\mu\text{-Cl})_2]$  (dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane). Evidence for hydrogen transfer from a dinuclear molecular hydrogen species". *J. Organomet. Chem.*, **488**: 161, 1995.
72. FOGG, D. E.; JAMES, B.R., "A comparison of catalytic activity of imine hydrogenation using Ru ditertiary phosphine complexes, including chiral systems". *Inorg. Chim. Acta*, **222**: 85, 1994.
73. MACFARLANE, K.S.; THORBURN, I.S.; CYR, P.W.; CHAU, D.E.K.-Y., RETTIG, S.J., JAMES, B.R. "Triply-bridged ruthenium(II) 1,4-bis(diphenylphosphino)butane (dppb) and (R)-2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (binap) complexes, including structural characterisation of  $[(\text{dppb})\text{ClRu}(\mu\text{-D}_2\text{O})(\mu\text{-Cl})_2\text{RuCl}(\text{dppb})]$ ,  $(\eta^2\text{-H}_2)(\text{dppb})\text{Ru}(\mu\text{-Cl})_3\text{RuCl}(\text{dppb})$  and the  $[(\text{dppb})\text{ClRu}(\mu\text{-Cl})_3\text{RuCl}(\text{dppb})]^-$  anion". *Inorg. Chim. Acta*, **270**: 130, 1998.
74. NOYORI, R., IKEDA, T.; OHKUMA, T.; WIDHALM, M.; KITAMURA, M.; TAKAYA, H.; AKUTAGAWA, S.; SAYO, N.; SAITO, T.; TAKETOMI, T.; KUMOBAYASHI, H. "Stereoselective hydrogenation via dynamic kinetic resolution". *J. Am. Chem. Soc.* **111**: 9134, 1989.

- 
75. ASHBY, M.T. HALPERN, “Kinetics and mechanism of catalysis of the asymmetric hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids by bis(carboxylato){2,2’-bis(diphenylphosphino)-1,1’-binaphthyl}-ruthenium (II), [RuII(BINAP)(O<sub>2</sub>CR)<sub>2</sub>]”. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 589, 1991.
76. MASHIMA, K.; KUSAMO, K-H.; OHTA, T.; NOYORI, R.; TAKAYA, H.; “Synthesis of new cationic BINAP–ruthenium(II) complexes and their use in asymmetric hydrogenation [BINAP = 2,2’-bis(diphenylphosphino)-1,1’-binaphthyl] ” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.***17**: 1208, 1989.
77. JOSHI, A.M.; THORBURN, I.S.; RETTIG, S.J.; JAMES, B.R. “Synthesis, characterization and reactivity of some mono- and dinuclear chlororuthenium complexes containing chelating ditertiary phosphines (P-P) with P-P:Ru = 1” *Inorg. Chim. Acta*, **198-200**: 283, 1992.
78. WILES, J.A., LEE, C.E.; MACDONALD, R.; BERGENS, S.H. “ [Ru((R)-2,2’-bis(diphenylphosphino)-1,1’-binaphthyl)(H)-(MeCN)(THF)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>), a catalyst system for hydrosilylation of ketones and for isomerization, intramolecular hydrosilylation, and hydrogenation of olefins”. *Organometallics*, **15**:3782, 1996.
79. WILES, J.A.; BERGENS, S.H. “Mechanistic investigations of an enantioselective hydrogenation catalyzed by a ruthenium-BINAP complex 1. Stoichiometric and catalytic labelling studies”, *Organometallics*, **17**: 2228, 1998.
80. GENET, J.P.; MALLART, S.; PINEL, C.; JUGE, S.; LAFFITTE, J.A. “ General synthesis of novel chiral ruthenium catalysts and their use in asymmetric hydrogenation”. *Tetrahedron Asymmetry*, **2**: 43, 1991.
81. FOGG, D.E.; JAMES, B.R. “Chiral phosphine complexes of ruthenium (II) arenes”*J. Organomet. Chem.*, **462**: C21, 1993.
82. GÊNET, J.P.; PINEL, C.; RATOVELOMANANA-VIDAL, V.; MALLART, S.; PFISTER, X.; de ANDRADE, M.C.C. & LAFFITTE, J.A. “Novel, general synthesis of the chiral catalysts diphosphine-ruthenium(II) diallyl complexes and a new practical in situ preparation of chiral ruthenium(II) catalysts” *Tetrahedron: Asymmetry*, **5**: 665, **1994**.
83. THORBURN, I.S.; RETTIG, S.J.; JAMES, B.R. “Trichloro-bridged diruthenium (II,III) complexes: preparation, properties, and X-ray structure of Ru<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub>(chiraphos)<sub>2</sub> (chiraphos = 2(S),3(S)-bis(diphenylphosphino)butane)”. *Inorg. Chem.*, **25**:, 234, 1986.
84. FOGG, D.E.; JAMES, B.R. “Chiral and achiral diphosphine complexes of ruthenium (II) incorporating labile nitrile ligands: synthesis and solution chemistry of mono- and dinuclear derivatives of Ru<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(PP)<sub>2</sub> (PP = chelating diphosphine)”. *Inorg. Chem.*, **36**, 1961, 1997.
85. DINELLI, L.R., BATISTA, A.A., WOHNATH, K., ARAUJO, M.P. DE, 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<sub>3</sub>(P-P)H<sub>2</sub>O] complexes, P-P = achiral or chiral, chelating ditertiary phosphine ligands”, *Inorg. Chem.*, **38**: 5341, 1999.

- 
86. DE ARAÚJO, M.P.; VALLE, E.M.A.; ELLENA, J.; CATELLANO, E.E.; DOS SANTOS, E.N.; BATISTA, A.A. “*mer*-[RuCl<sub>3</sub>(P-P)H<sub>2</sub>O] (P-P = dppb or diop) as a starting material for the synthesis of binuclear complexes. Crystallographic structures of [(dppb)ClRu-μ(Cl)<sub>3</sub>-RuCl(dppb)] and [(η<sup>6</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru-μ(Cl)<sub>3</sub>-RuCl(dppb)]. Imine hydrogenation using mono- and binuclear ruthenium complexes”, *Polyhedron* **23**: 3163, 2004.
87. FOGG, D.E.; DO SANTOS, E.N. “Tandem catalysis: a taxonomy and illustrative review”. *Coord. Chem. Rev.* **248**: 2365, 2004.
88. PERRIN, D.D. & ARMARENGO, W.L. “Purification of laboratory chemicals”, 3<sup>a</sup> ed. - Academic Press, Inc., 1990.
89. EISENTRÄGER, F.; GÖTHLICH, A.; GRUBER, I.; HEISS, H.; KIENER, C.A.; KRÜGER, C.; NOTHEI, J. U.; ROMINGER, F.; SCHERHAG, G.; SCHULTZ, M.; STRAUB, B.F.; VOLLAND, M.A.O.; HOFMANN, P. “Sterically crowded diphosphinomethane ligands: molecular structures, UV-phptelectron spectroscopy and a convenient general synthesis of tBu<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PtBu<sub>2</sub> and related species”, *New J. Chem.* **27**: 540, 2003.
90. HOFMANN, P.; HEISS, H. Ger. Pat. DE 41 34 772, 1991 (BASF AG).
91. VOLLAND, M.O.; HOFMANN, P. “Unsaturated ruthenium hydrides as reactive intermediates: an experimental investigation and theoretical model study of (dtbpm-κ<sup>2</sup>P)Ru(H)Cl, (dtbpe-κ<sup>2</sup>P)Ru(H)Cl and their dinuclear dynamic precursor complexes *Helv. Chim. Acta*, **84**: 3456, 2001.
92. JUNG, C.H.; GARROU, P.E.; HOFFMAN, P.R. & CALTON, K.G. “Reexamination of the reaction of Ph<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Ph<sub>2</sub>, (n = 1-4) with RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>”. *Inorg. Chem.*, **23**: 726, 1984.
93. EVANS, I.P.; SPENCER, A. & WILKINSON, G. “Dicholotetrakis(dimethyl sulphoxide) ruthenium(II) and its use as a source material for some new ruthenium(II) complexes”. *J.C. Soc. Dalton*, **2**: 204, 1973.
94. BAUTISTA, M.T.; CAPPELLANI, E.P.; DROUIN, S.D.; MORREIS, R.H.; SCHWEITZER, C.T.; SELLA, A. & ZUBKOWSKI, J. “Preparation and spectroscopic properties of η<sup>2</sup>-dihydrogen complexes [MH(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>)(PR<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (M = Fe, Ru; R = Ph, Et) and trends in properties down the iron group triad”, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**: 4876, 1991.
95. SULLIVAN, B.P. & MEYER, T. “Comparisons of the physical and chemical properties of isomeric pairs. 2. Photochemical, thermal, and electrochemical cis-trans isomerizations of M(Ph<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = Ru<sup>II</sup>, Os<sup>II</sup>)”. *Inorg. Chem.* **21**: 1037, 1982.
96. BRESSAN, M. & RIGO, P. “Five-coordinate complexes of ruthenium(II) with ditertiary phosphine” *Inorg. Chem.*, **14**: 2286, 1975.
97. QUEIROZ, S.L.; BATISTA, A.A.; OLIVA, G.; GAMBARDELLA, 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)butano] complexes with the N-donor ligands: amonia, pyridine, 4-substitued pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(o-

- pyridil)amine, 1,10-phenantroline, 4,7-diphenylphenantroline and ethylenediamine". *Inorg. Chimica Acta*, **267**: 209, 1998.
98. BATISTA, A.A.; SANTIAGO, M.O.; DONNICI, C.L.; MOREIRA, I.S.; HEALY, P.C; BERNERS-PRICE, S.J. & QUEIROZ, S.L. "Electrochemical and spectroscopic studies on  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N})_2$  and  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{N-N})$  complexes (N= pyridine derivatives and N-N= phenantroline or bipyridine derivatives). X-ray structure of  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{phen})$ ". *Polyhedron*, **20**: 2123, 2001.
99. TOUCHARD, D.; PIRIO, N. & DIXNEUF, P.H. "Synthesis of di- and monosubstituted allenylidene-ruthenium  $[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{ClRu}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{Y})\text{R}] \text{PF}_6$  and acetylide complexes by activation of prop-2-yn-1-ols", *Organometallics*, **14**: 4920, 1995.
100. G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray-Division, Madison, Wisconsin 2001
101. G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray-Division, Madison, Wisconsin 1997
102. FERINGA, BEM. L.; SMAARDIJK, AB; WYNBERG, H.; "Simple  $^{31}\text{P}$  NMR method for the determination of enantiomeric purity of alcohols not requiring chiral auxiliary compounds". *J. Am. Chem. Soc.* **107**: 4798, 1985.
103. VIGNERON, J.P.; DHAENENS, M.; HOREAU, "A. Nouvelle methode pour porter au maximum la purete optique d'un produit partiellement dedouble sans l'aide d'aucune substance chirale". *Tetrahedron*, **29**: 1055, 1973.
104. CORDEIRO, L.A.C. Estudo Eletroquímico de Complexos Fosfínicos Mono e Binucleares de Rutênio. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1994. Tese de Doutorado, 82 p.
105. SILVERSTEIN, R.M.; BASSELER, G.C. & MORRIL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 3ªed., Ed. Guanabara, John Willey & Sons, Rio de Janeiro – RJ, 1987.
106. PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M. & KRIZ, G.S. "Introduction to spectroscopy. A guide for students of organic chemistry", 2ª ed., Saunders College Publishing, Florida – USA, 1996.
107. HAQUETTE, P.; TOUCHARD, D.; TOUPET, L. & DIXNEUF, P. "Buta-1,2,3-trienylidene, acylvinylidene and acylalkynyl ruthenium complexes via activation of alkynes with  $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ . X-ray structure of  $\text{trans}[\text{Ru}(\text{C}=\text{CHCOCH}_2\text{Ph})(\text{Cl})(\text{dppe})_2] \text{O}_3\text{SCF}_3$ ". *J. Organomet. Chem.* **565**: 63, 1998.
108. TOUCHARD, D.T.; HAQUETTE, P.; DARIDOR, A.; ROMERO, A. & DIXNEUF, P.H. "Novel ruthenium allenylidene and mixed alkynyl allenylidene complexes: crystal structure of  $\text{trans}[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Ru}(\text{CCPh})(\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)]\text{PF}_6$ ". *Organometallics*, **17**: 3844, 1998.
109. MACFARLANE, K.S. *Synthesis, characterization, and reactivity of ruthenium(II) – diphosphine complexes for catalytic homogeneous hydrogenation* PhD thesis, The University of British Columbia, **1995**.

- 
110. AMOROSO, D.; YAP, G.P.A. & FOGG, D.E. "Deactivation of ruthenium metathesis catalysts via facile formation of face-bridged dimers", *Organometallics*, **21**: 3335, 2002.
111. HANSEN, S.M.; ROMINGER, F.; METZ, M.; HOFMANN, P. "The first Grubbs-type metathesis catalyst with cis stereochemistry: synthesis of  $[(\eta^2\text{-dtbpm})\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CMe}_2]$  from a novel coordinatively unsaturated dinuclear ruthenium dihydride". *Chem. Eur. J.* **5**, 2: 557, 1999.
112. ESTERUELAS, M.A.; LAHOZ, F.J.; ONATE, E.; ORO, L.A.; ZEIER, B. "Reactions of  $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}i\text{PR}_3)_2$  with alkyn-1-ols: synthesis of ruthenium (II) hydroxyvinyl and vinylcarbene complexes". *Organometallics*; **13**: 4258, 1994.
113. BALZANI V., DECOLA L. In *Supramolecular Chemistry*; Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holland, 1992.
114. BALZANI V., GOMEZ-LOPEZ M., STODART J.F. "Molecular machines". *Acc. Chem. Res.* **31**, 405, 1998.
115. WONG C.Y., CHE C.M., CHAN M.C.W., LEUNG K.H., PHILLIPS D.L., ZHU N. "Probing the ruthenium – cumulene bonding interaction: synthesis and spectroscopic studies of vinylidene – and allenylidene – ruthenium complexes supported by tetradentate macrocyclic tertiary amine and comparisons with diphosphine analogues of ruthenium and osmium". *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 2501, 2004.
116. BATISTA A.A, POLATO E.A.A, QUEIROZ S.L., NASCIMENTO O.R., JAMES B.R., RETTIG S.J. "Ruthenium complexes containing tertiary phosphines and imidazole or 2,2'-bipyridine ligands." *Inorg. Chim. Acta*, **230**: 111, 1995.
117. ADAMS, C.J.; POPE, S.J.A. "Diimine – acetylide compounds of ruthenium: the structural and spectroscopic effects of oxidation", *Inorg. Chem.*, **43**: 3492, 2004.
118. HANSEN, M. "Zur komplexchemie und metallorganik rutheniums: der weg zu neuen katalysatoren für die olefinmetathese", Heidelberg, Inaugural – Dissertation, Naturwissenschaftlich – Mathematischen Gesamtfakultät der Ruprecht –Karls – Universität Heidelberg.
119. DE ARAUJO, M.P.; VALLE, M.A.E.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E.E.; DOS SANTOS, E.N.; BATISTA, A.A.; "mer- $[\text{RuCl}_3(\text{P}-\text{P})\text{H}_2\text{O}]$  (P–P = dppb or diop) as a starting material for the synthesis of binuclear complexes. Crystallographic structures of  $[(\text{dppb})\text{ClRu}-\mu(\text{Cl})_3-\text{RuCl}(\text{dppb})]$  and  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}-\mu(\text{Cl})_3-\text{RuCl}(\text{dppb})]$ . Imine hydrogenation using mono- and binuclear ruthenium complexes" **23**: 18, 3163, 2004.
120. ABUR-RASHID, K.; LOUGH, A.; MORRIS, R.H. " $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_2((\text{R},\text{R})\text{-cyclohexyldiamine})$  and ruthenium monohydride  $\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_2((\text{R},\text{R})\text{-cyclohexyldiamine})$ : active catalyst and catalyst precursor for the hydrogenation of ketones and imines". *Organometallics*, **19**: 2655, 2000.
121. ABUR-RASHID, K.; LOUGH, A.; MORRIS, R.H. "Catalytic cycle for the asymmetric hydrogenation of prochiral ketones to chiral alcohols: direct hydride and

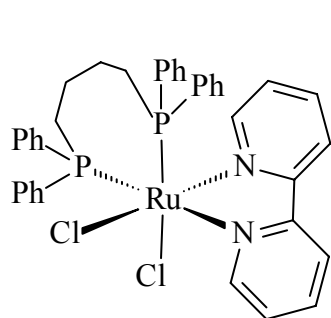
- 
- roton transfer from chiral catalysts trans-Ru(H)<sub>2</sub>(diphosphine)(diamine) to ketones and direct addition of dihydrogen to the resulting hydridoamido complexes". *J. Am. Chem. Soc.*, **123**: 7473, 2001.
122. Laverde, A.; de Miranda, D.S.; da Conceição, G.J.A.; Schirmer, H.; Pilli, R.A.; de Meijere, A.; Marsaioli, A.J. "Limitations in determining enantiomeric excess of alcohols by <sup>31</sup>P-NMR of the phosphonate derivatives", *J. Braz. Chem. Soc.*, **10** (4), 293, 1999.
123. DROUIN, S.D.; ZAMANIAN, F.; FOGG, D.E. "Multiple tandem catalysis: facile cycling between hydrogenation and metathesis chemistry" *Organometallics*, **20**(26): 5495, 2001.
124. FOGG, D.E.; AMOROSO, D.; DROUIN, S.D.; CONRAD, J.; ZAMANIAN, F. "Ligand manipulation and design for ruthenium metathesis and tandem metathesis-hydrogenation catalysis". *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **190**: 177, 2002.
125. McLain, S.J.; McCord, E.F.; Arthur, S.D.; Hauptman, E.; Fedman, J.; Nugent, W.A.; Johnson, L.K.; Mecking, S.; Brookhart, M. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1997**, 76, 246.

LISTA DE COMPLEXOS

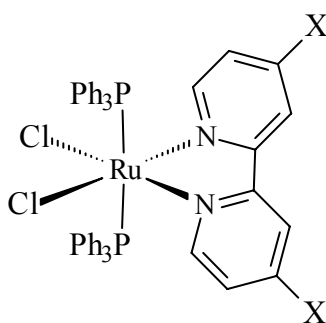
**Complexos precursores contendo rutênio**

- (1)  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$
- (2)  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{PPh}_3)]$
- (3) *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$
- (4) *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2]$
- (5) *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2]$
- (6)  $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$
- (7)  $[\text{RuH}(\text{dtbpm})]_2\text{-}\mu\text{-(Cl)}_2$
- (8)  $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})]_2\text{-}\mu\text{-(dppb)}$
- (9) *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$
- (10)  $[\text{RuCl}(\text{dppb})]_2\text{-}\mu\text{-(Cl)}_2$
- (11)  $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{PPh}_3)_3]\cdot\text{C}_6\text{H}_6$

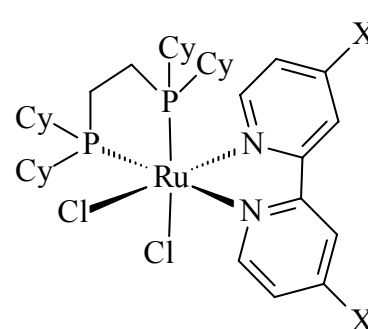
**Complexos contendo grupos N**



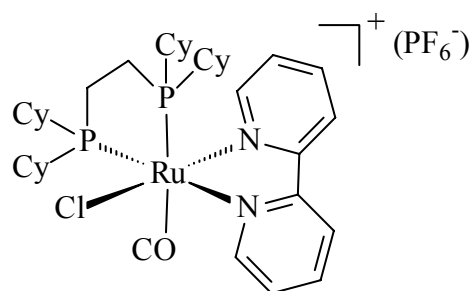
(12)



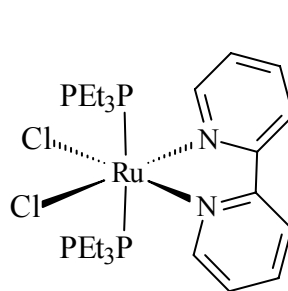
X = H (13), CH<sub>3</sub> (14)



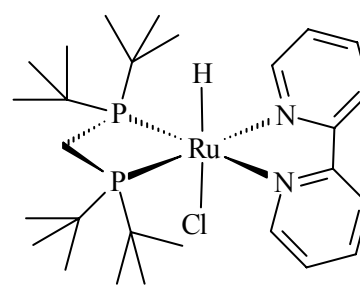
X = H (15), CH<sub>3</sub> (16)



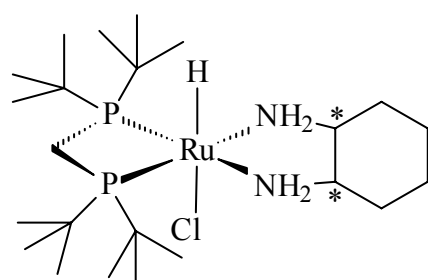
(17)



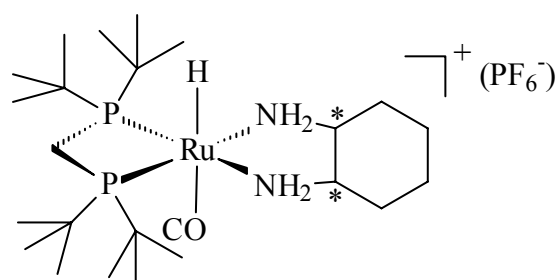
(18)



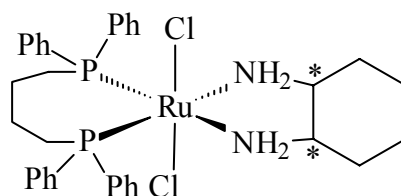
(19)



(20)

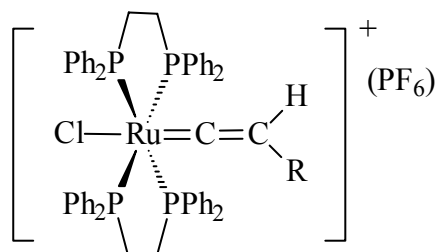


(21)



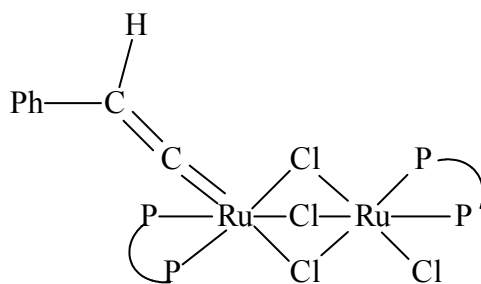
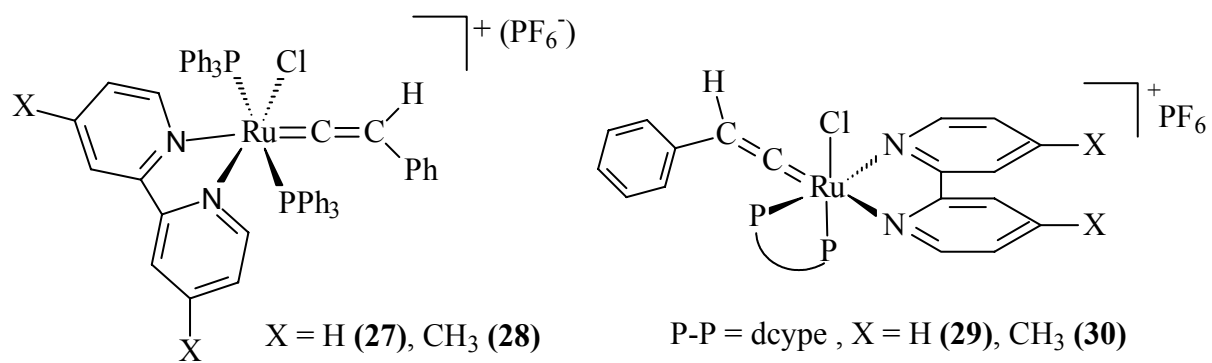
(22)

### Complexos contendo vinilideno



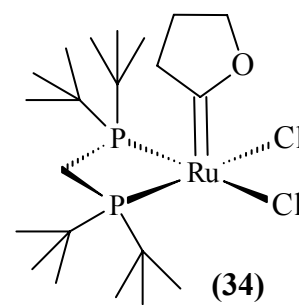
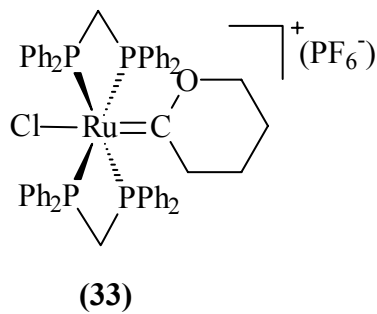
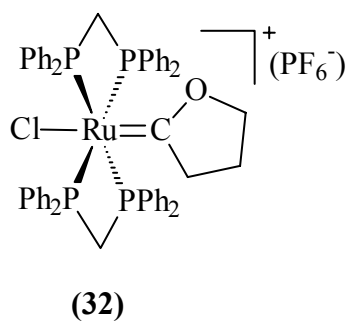
R = Ph (23), (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> (24), (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH (25), (CH<sub>2</sub>)OH (26)



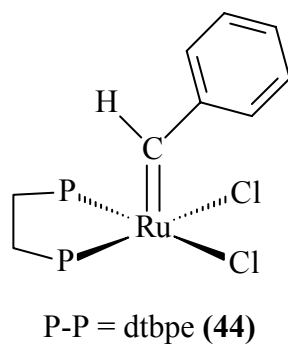
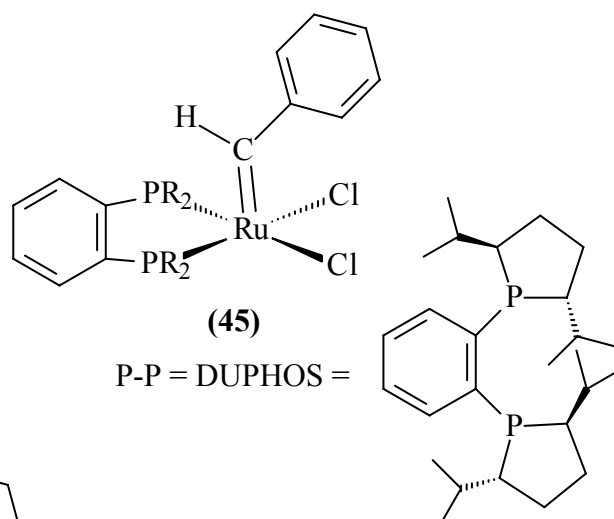
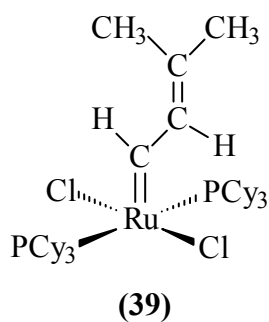
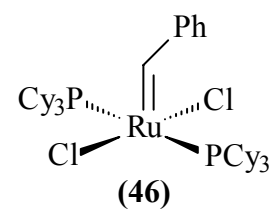
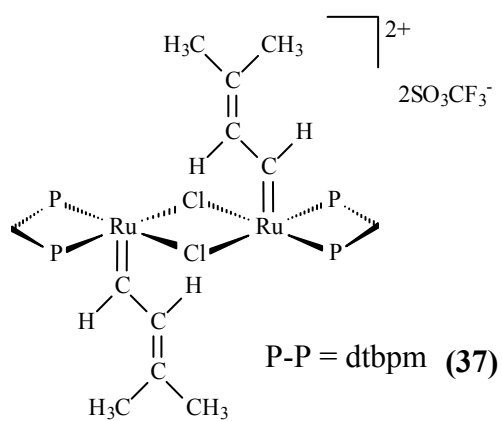
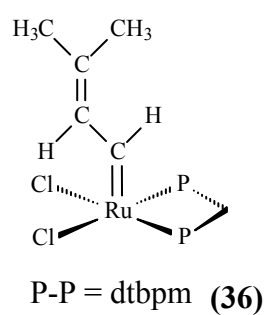


$\text{P-P} = \text{dppb}$  (**31**)

**Complexos contendo oxicarbenos**



**Complexos contendo carbenos**



**Complexos contendo carbeno imidazólico CNCP**

