

## SOBRE UMA DEGENERESCÊNCIA ACIDENTAL NOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE RMN DE $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ EM COMPLEXOS DIFOSFÍNICOS DE RUTÊNIO

Eliana Maira Agostini Valle, Fabio Batista do Nascimento, Antonio Gilberto Ferreira e Alzir A. Batista\*

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Marcos Cláudio Rodrigues Monteiro e Sérgio de Paula Machado

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT, Ilha do Fundão, 21945-970 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Javier Ellena, Eduardo E. Castellano e Eduardo Ribeiro de Azevedo

Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 369, 13560-970 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 14/1/08, aceito em 19/3/08, publicado na web em 23/4/08

ON AN ACCIDENTAL DEGENERACY IN THE  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR CHEMICAL SHIFTS IN RUTHENIUM DIPHOSPHINE COMPLEXES. The  $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$  complex was prepared and fully characterized. The X-ray crystal structure of this complex was determined in order to make an unambiguous distinction between the two possible positions of the 4-methylpyridine ligand (4-pic) in the compound: *trans* to phosphorus atom or *trans* to nitrogen atom. The  $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$  complex exhibits an unusual temperature-dependent accidental degeneracy of the  $^{31}\text{P}$  chemical shifts in its solution NMR spectrum.

Keywords: ruthenium; diphosphine; NMR.

### INTRODUÇÃO

As fosfinas possuem um par de elétrons capaz de formar ligações  $\sigma$  estáveis e orbitais híbridos, do tipo  $3p\sigma^*d\pi$  vazios, capazes de receber elétrons.<sup>1-3</sup> Assim, são adequadas à retrodoação. Neste tipo de ligação química a densidade eletrônica é sinergisticamente compartilhada entre o ligante e o metal, originando ligações mais estáveis (Figura 1).

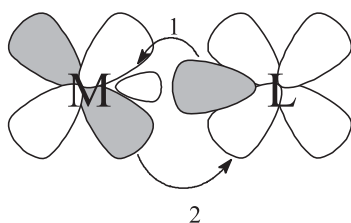


Figura 1. Representação das interações metal-ligante: 1 = ligação  $\sigma$ ; 2 = retrodoação  $\pi$

As fosfinas conseguem combinar as propriedades da ligação  $\sigma$  doadora forte como as aminas, com as ligações  $\pi$  receptoras, semelhantes ao monóxido de carbono, tornando-se ligantes muito versáteis, capazes de estabilizar as valências mais altas e as mais baixas de metais de transição, além de exercerem alterações fundamentais sobre a reatividade do centro metálico e apresentarem um acentuado efeito *trans* labilizante.<sup>4-7</sup>

A possibilidade de variar os grupos substituintes ligados ao átomo de fósforo com grupos doadores ou receptores de densidade eletrônica torna as fosfinas interessantes para o estudo dos efeitos dos ligantes (L) na labilidade da ligação de alguns complexos do tipo P - M - L, bem como na afinidade do centro metálico por tais ligantes. Outro aspecto interessante da versatilidade das fosfinas

refere-se ao impedimento estérico. Aumentando-se o tamanho do substituinte R em compostos do tipo  $\text{P}(\text{OR})_3$  ou  $\text{PR}_3$ , é possível aumentar os ângulos R - P - R (ângulo de cone de Tolman,<sup>8</sup> Figura 2); variar os ângulos entre L e outros ligantes associados ao metal; aumentar a distância M - P e M - L; reduzir o caráter doador dos pares de elétrons isolados do fósforo; favorecer baixos estados de oxidação do metal M; favorecer reações de adição oxidativa e intramolecular; favorecer a coordenação e a formação de isômeros, onde o impedimento estérico seja menor.

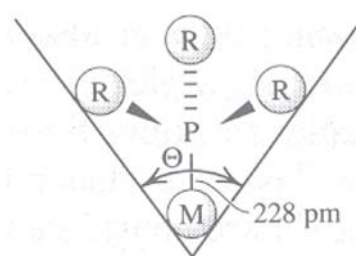


Figura 2. Ângulo de cone de Tolman para  $\text{PR}_3$ <sup>8</sup>

Por estas razões, complexos de rutênio contendo fosfinas em sua constituição são amplamente usados na catálise homogênea, seja pelo envolvimento de reações de transferência de elétrons ou aproveitando a força do ligante para estabilizar o complexo.<sup>9</sup>

A importância das fosfinas em compostos de coordenação não está restrita ao seu uso apenas em catálise, pois a descoberta do envolvimento de complexos metálicos contendo estes ligantes em atividades antitumorais ocorreu há mais de 25 anos.<sup>10-12</sup> Destaca-se que os ligantes bifosfínicos, quando livres, são também ativos, ainda que em menor extensão.<sup>10,11</sup> A variação do substituinte R para grupos alquila nos complexos indica que a atividade é sensivelmente diminuída.

\*e-mail: alzir@dq.ufscar.br

Complexos fosfínicos com outros metais, que não o ouro, foram sintetizados e avaliados contra diversas linhagens de células tumorais apresentando boa atividade. Por exemplo: complexos de Ru-areno-fosfina e organometálicos de Pd(II) contendo 1,3-bis(difenilfosfina)propano, 1,4-bis(difenilfosfina)butano e 1,1'-difenilfosfina(ferroceno) mostraram atividade *in vitro* e *in vivo*.<sup>13,14</sup>

Em vista das especiais características das fosfinas nosso grupo de pesquisas encontra-se, há cerca de duas décadas, envolvido na síntese, caracterização e aplicações de compostos de rutênio contendo uma grande variedade de ligantes contendo fósforo em suas estruturas.<sup>15-61</sup> Neste caso várias técnicas instrumentais têm sido utilizadas para a caracterização dos complexos obtidos pelo grupo, destacando-se como ferramenta prioritária a ressonância magnética nuclear, usando diferentes núcleos, que é uma das técnicas mais úteis e confiáveis para a determinação de estruturas de compostos diamagnéticos, em solução. Desde o trabalho pioneiro de monografia inteiramente dedicado à espectroscopia de RMN de <sup>31</sup>P esta técnica tem se difundido e tornado ferramenta indispensável para a determinação estrutural de compostos contendo fósforo.<sup>62</sup> A possibilidade da técnica de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} RMN distinguir as possíveis estruturas de complexos é bem conhecida, porém vale a pena lembrar que não há nenhuma técnica que seja totalmente livre de cometer “possíveis enganos”. Uma de tais “aparentes complicações” pode ser uma dependência de deslocamentos químicos de fósforo, por exemplo, que foi o objetivo deste trabalho.

## PARTE EXPERIMENTAL

Todo material utilizado neste trabalho está disponível comercialmente e foi usado tal como recebido. Os ligantes 1,4-bis(difenilfosfina)butano (dppb), 2,2'-bipiridina(bipy), 4-metilpiridina(4-pic) e hexafluorofosfato de amônio foram adquiridos da Aldrich. O *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] foi obtido como descrito na literatura.<sup>53</sup> Os espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} foram obtidos em diferentes temperaturas, em solventes previamente deoxigenados (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e CDCl<sub>3</sub>). Todos os experimentos foram realizados em atmosfera de argônio. Os espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, em solução, foram obtidos em função do solvente e temperatura num espectrômetro Bruker, modelo DRX 400 de 9,4 Tesla (161 MHz para a frequência do fósforo). Utilizou-se H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% como referência externa e a temperatura foi mantida constante, de acordo com o experimento, utilizando-se um controlador automático de temperatura. Os espectros de RMN em estado sólido foram adquiridos em um espectrômetro Varian Unity Inova 400 operando a 161 e 400 MHz para <sup>31</sup>P e <sup>1</sup>H, respectivamente. Os espectros foram adquiridos por meio de uma sonda Varian (modelo Jackobsen) equipada com controle de temperatura e sistema de rotação da amostra em torno do ângulo mágico (MAS). Os espectros foram adquiridos com excitação com um único pulso de duração de 3,5 ms, tempo de espera de 40 s e frequência de rotação em torno do ângulo mágico de 7,5 kHz.

A estrutura molecular do [RuCl(bipy)(dppb)(4-pic)]PF<sub>6</sub>.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> foi determinada por cristalografia de raios X com um difratômetro Enraf-Nonius Kappa-CCD. O composto se cristaliza no grupo espacial P2<sub>1</sub>/c, de forma monoclinica. Os dados foram coletados de 3,07 ° a 25,0 °, com uma redundância de 4. Os parâmetros finais da célula unitária foram baseados em todas as reflexões coletadas. A coleta dos dados foi realizada com o programa COLLECT;<sup>63</sup> a integração das reflexões foi realizada com o programa HKL Denzo-Scalepack;<sup>64</sup> as correções de absorção foram feitas usando-se um método de multi-varredura.<sup>65</sup> A estrutura foi resolvida pelo método direto com o programa SHELXS-97<sup>66</sup> e o modelo foi refinado pela matriz total de mínimos quadrados F<sup>2</sup> com o programa SHELXL-

97.<sup>67</sup> Todos os hidrogênios foram estereoquimicamente posicionados e refinados como modelos rígidos.<sup>67</sup> A estrutura do composto (Figura 5), foi gerada com o uso do programa ORTEP-3 para Windows.<sup>68</sup> Um total de 25838 reflexões independentes, com 7954 [R(int) = 0,1325, foram utilizadas. Os índices finais R [I > 2σ(i)] foram R1 = 0,0507, wR2 = 0,1254 e o índice R (todos os dados) foram R1 = 0,0695, wR2 = 0,1358. Dimensões da célula: a = 17,1900(4) Å; b = 14,5261(4) Å; c = 19,1655(4) Å; β = 109,205(2)°.

As tabelas contendo os dados cristalográficos foram depositadas (CCDC 681291) no *Cambridge Crystallographic Data Centre*.

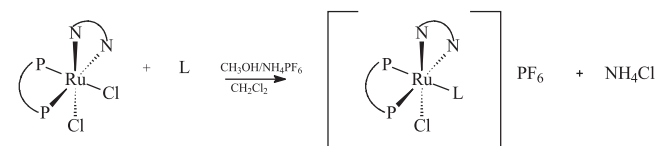
A otimização da geometria do complexo [RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)], utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o uso dos programas Titan e Spartan'06, com a base híbrida B3LYP/LANCV P para o átomo de Ru e a base híbrida B3LYP/6-31G\* para os demais átomos, foi efetuada em um PC Intel Pentium Dual Core 3,0 GHz, com 2,0 Gb de disco rígido e 160 Gb.

## Síntese do [RuCl(bipy)(dppb)(4-pic)]PF<sub>6</sub>

Dissolveram-se 0,050 g (0,066 mmol) de *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] em 3 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, após o que foram adicionados à solução 0,019 mL (0,537 mmol) do ligante 4-metilpiridina. A solução foi agitada, sob atmosfera inerte, por 3 h e em seguida foram adicionados 43,19 mg (0,132 mmol) do NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> dissolvido em 3 mL de metanol. Após 1 h sob agitação a solução foi concentrada a aproximadamente 1 mL e acrescentou-se hexano para a precipitação do complexo. Este foi filtrado, lavado com H<sub>2</sub>O destilada para retirar excesso do NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, com éter etílico e secado a vácuo. Rendimento: 71,1%. Análise elementar % encontrada(calculada) para [C<sub>44</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>P<sub>2</sub>ClRu]PF<sub>6</sub>.CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: % H 4,42 (4,53); % C 51,78 (51,86); % N 4,20(4,03).

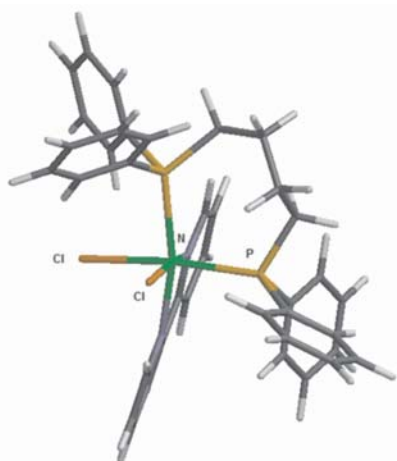
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação do *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] com a 4-metilpiridina permite a formação de dois possíveis isômeros, onde o ligante poderia encontrar-se *trans* ao átomo de fósforo da difosfina, ou *trans* ao nitrogênio da 2,2'-bipiridina. Por isto a técnica de difração de raios X foi de grande importância na elucidação da estrutura do novo composto obtido, onde foi feita a substituição no precursor *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bipy)(dppb)], de um cloro pela 4-metilpiridina. O Esquema 1 ilustra a reação que ocorre entre o precursor e ligantes N-Heterocíclicos, de forma geral, considerando a formação de apenas um dos possíveis isômeros.



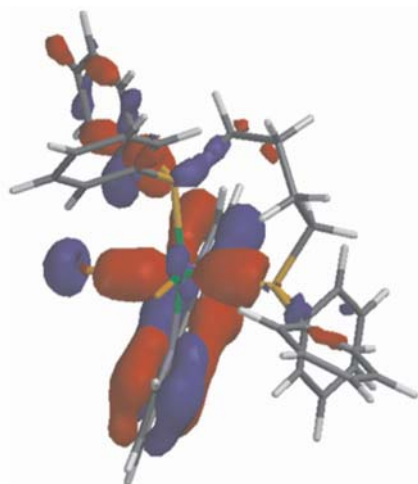
**Esquema 1.** Esquema geral para a obtenção de complexos com fórmula geral [RuCl(bipy)(dppb)(L)]PF<sub>6</sub> (L=ligante monodentado), a partir do precursor *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]

A geometria do precursor *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] otimizada por DFT apresentou um ambiente de coordenação de um octaedro distorcido com simetria C<sub>1</sub> (Figura 3). O comprimento da ligação Ru-Cl<sub>(trans à fosfina)</sub> apresentou um valor de 2,508 Å, enquanto a ligação Ru-Cl<sub>(trans à bipy)</sub> foi mais curta, um valor de 2,471 Å. Ao analisarmos as cargas de Mulliken foi possível observar que o Cl<sub>(trans à fosfina)</sub> apresentou um valor um pouco mais negativo, -0,351, que o Cl<sub>(trans à bipy)</sub> cujo valor obtido foi de -0,335. Estes dados podem ser consequências das diferentes características do átomo de fósforo e do nitrogênio, especialmente dos diferentes efeitos *trans* dos mesmos.



**Figura 3.** Estrutura do  $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ , precursor da reação do esquema 1, otimizada por DFT

Ao analisarmos os diagramas de contorno dos orbitais de fronteira do  $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  foi possível notar que no orbital HOMO, além da participação da fosfina, da bipyridina e do átomo de rutênio, somente um dos átomos de cloro, o *trans* à fosfina, contribui para a formação do orbital HOMO, não havendo participação do cloro *trans* à bipyridina (Figura 4).

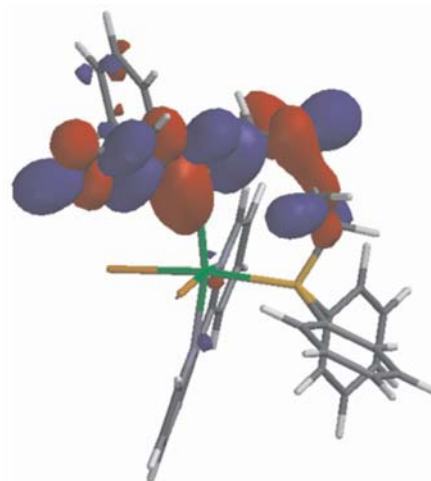


**Figura 4.** Diagrama de contorno do precursor  $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ , mostrando os coeficientes de participação dos orbitais atômicos na formação do orbital de fronteira HOMO

Quando analisamos o orbital de LUMO do complexo observamos que neste orbital de fronteira não há participação de nenhum átomo envolvido na labilidade da ligação Ru-Cl, sendo este orbital formado praticamente pelas fenilas das fosfinas (Figura 5).

Analisando os resultados obtidos pela modelagem molecular usando DFT, pode-se notar que estes sugerem que, de fato, os cloros apresentam reatividades diferenciadas, sendo o cloro *trans* ao átomo de fósforo o mais reativo, o que efetivamente é observado pela determinação da estrutura cristalina do produto da reação ilustrada no Esquema 1.

A estrutura cristalográfica do  $[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(4\text{-pic})]\text{PF}_6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , determinada por difração de raios X, apresenta-se como octaedro distorcido e é ilustrada na Figura 6. As principais distâncias de ligação e ângulos, para os átomos que se encontram na esfera de coordenação do complexo encontram-se na Tabela 1. Os desvios padrões calculados para cada valor estão dispostos entre parênteses.



**Figura 5.** Diagrama de contorno do precursor  $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ , mostrando os coeficientes de participação dos orbitais atômicos na formação do orbital de fronteira

**Tabela 1.** Principais ângulos distâncias (Å) e ângulos de ligações (°) para a estrutura cristalográfica do  $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{dppb})(\text{bipy})(4\text{-pic})]\text{PF}_6\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ru-N(1)	2,107(3)	N(3)-Ru-P(1)	173,92(9)
Ru-N(2)	2,079(3)	N(3)-Ru-P(1)	173,92(9)
Ru-N(3)	2,178(3)	N(2)-Ru-P(2)	103,25(9)
Ru-P(1)	2,3194(10)	N(1)-Ru-P(2)	173,07(9)
Ru-P(2)	2,3455(10)	N(3)-Ru-P(2)	91,65(9)
Ru-Cl	2,4300(10)	P(1)-Ru-P(2)	93,93(4)
		N(2)-Ru-Cl(1)	166,56(9)
N(2)-Ru-N(1)	78,66(12)	N(1)-Ru-Cl(1)	89,53(9)
N(1)-Ru-N(3)	81,89(12)	N(3)-Ru-Cl(1)	88,16(9)
N(2)-Ru-P(1)	97,20(9)	P(1)-Ru-Cl(1)	89,64(4)
N(1)-Ru-P(1)	92,42(9)	P(2)-Ru-Cl(1)	87,74(4)

As distâncias e ângulos de ligação mencionados acima estão de acordo com os descritos na literatura.<sup>44,53</sup>

O comprimento de ligação do Ru-N<sub>(4-pic)</sub>, [2,178(3) Å] é mais longo que os das ligações Ru-N<sub>(bipy)</sub>, [2,107(3) e 2,079(3) Å], como era de se esperar devido ao efeito quelante da bipyridina, o que torna a ligação mais forte e mais curta que com os ligantes monodentados. Observa-se também que a distância da ligação Ru-N(1) *trans* ao átomo de fósforo é mais longa que Ru-N(2) quando o nitrogênio se encontra *trans* ao átomo de cloro, o que se deve à manifestação do forte efeito *trans* do fósforo, quando comparado com o mesmo efeito do cloro. Devido ao maior efeito competitivo entre o átomo de nitrogênio da 2,2'-bipyridina e o átomo de fósforo da 1,4-bis(difenilfosfina)butano, a distância da ligação Ru-P *trans* ao nitrogênio da bipy é ligeiramente mais longa que a mesma distância, quando o nitrogênio *trans* ao átomo de fósforo é do ligante monodentado.

O  $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$  apresenta dois cloros na esfera de coordenação, onde seria de se esperar a substituição de qualquer um dos dois, ou até mesmo ambos, por ligantes piridínicos, por exemplo; entretanto, curiosamente, foi observado que em todos os casos estudados em nosso laboratório (piridina, 4-metilpiridina, 4-fenilpiridina, 4-vinilpiridina e 4-aminopiridina), ainda que os ligantes sejam usados em excesso em relação ao precursor, obtém-se a substituição apenas do cloro *trans* ao átomo de fósforo da dppb, conforme mostra a estrutura da Figura 6. O valor da carga de

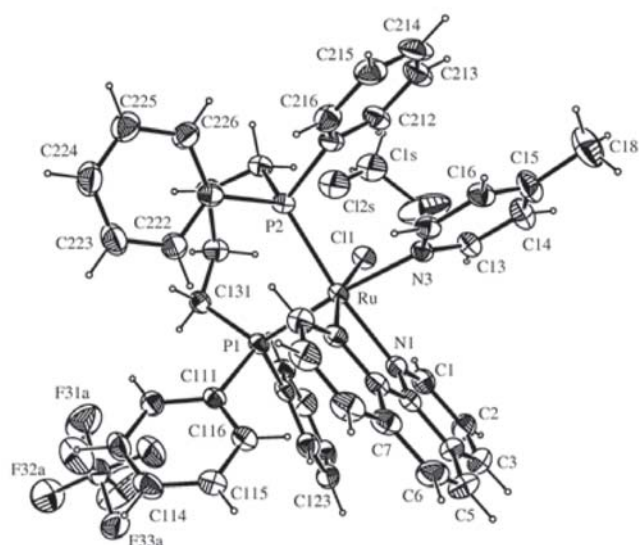


Figura 6. Estrutura de raios X (elipsóides com 50% de probabilidade) do complexo *cis*-[RuCl(dppb)(bipy)(4-pic)]PF<sub>6</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Mulliken mencionada anteriormente, sendo mais negativo para o cloro *trans* ao átomo de fósforo justifica esta observação experimental. Dados cinéticos de estudos que se encontram em desenvolvimento em nossos laboratórios sugerem que a única reação que ocorre nestes casos é aquela mostrada no Esquema 1, pelos menos num período de 12 h.

Em vista do conhecimento da estrutura do *cis*-[RuCl(bipy)(dppb)(4-pic)]PF<sub>6</sub>, no estado sólido, dever-se-ia esperar dois dubletos como sinais para seu espectro de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}, obtidos mesmo em solução. Entretanto, contradizendo o esperado, em algumas oportunidades os espectros de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} do *cis*-[RuCl(dppb)(bipy)(4-pic)]PF<sub>6</sub> apresentaram, coincidentemente, somente um singlete, dependendo do solvente e da temperatura dos experimentos. Desta forma, uma possível explicação para os inusitados resultados obtidos nos espectros de RMN de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} poderia ser consequência do fato de que os deslocamentos químicos do fósforo *trans* aos nitrogênio da 4-picolina ou da 2,2'-bipy serem ambos próximos de δ40<sup>53</sup> e que a temperatura e o solvente são capazes de modificar as múltiplas e sensíveis características físicas dos átomos de fósforo da dppb (ângulo de cone e solvatação, por exemplo), fazendo com que ocorra uma coalescência dos esperados dois dubletos, que deveriam estar presentes nos espectros do *cis*-[RuCl(dppb)(bipy)(4-pic)]PF<sub>6</sub>. Da mesma forma, complexos específicos contendo bifosfinas apresentam deslocamentos químicos de átomos de fósforo próximos aos deslocamentos químicos de átomos de nitrogênio mostrando a mesma degenerescência ou "anormalias". Nestes casos, um átomo de fósforo encontra-se *trans* a haletos (Br<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub>) e o outro, *trans* a nitrogênio piridínico.<sup>15</sup>

Nas Figuras 7 e 8 pode-se observar os espectros de RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} do complexo [RuCl(bipy)(dppb)(4-pic)]PF<sub>6</sub> em diclorometano e clorofórmio deuterados, onde se nota uma diferença na multiplicidade dos espectros a diferentes temperaturas, como a 20 °C, por exemplo.

O espectro do composto [RuCl(bipy)(dppb)(4-pic)]PF<sub>6</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Figura 7) mostra apenas um singlete em δ36,7 (referência externa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(aq), 85%) à 20 °C, sendo que acima e abaixo desta temperatura dois dubletos em um sistema AB (Δδ < 8 Hz) são observados. Quando o experimento é realizado com CDCl<sub>3</sub> este mesmo fenômeno ocorre a aproximadamente 10 °C, pois à medida que aproximamos desta temperatura os sinais mais intensos dos dubletos coalescem e os menos intensos acabam se perdendo no ruído. No

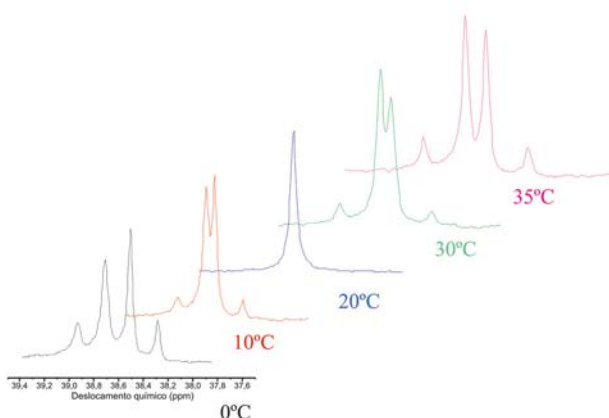


Figura 7. Experimentos com variação de temperatura do complexo [RuCl(bipy)(dppb)(4-pic)]PF<sub>6</sub> em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

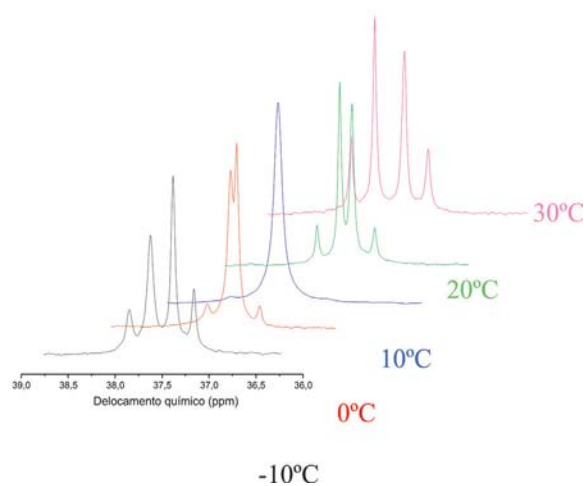
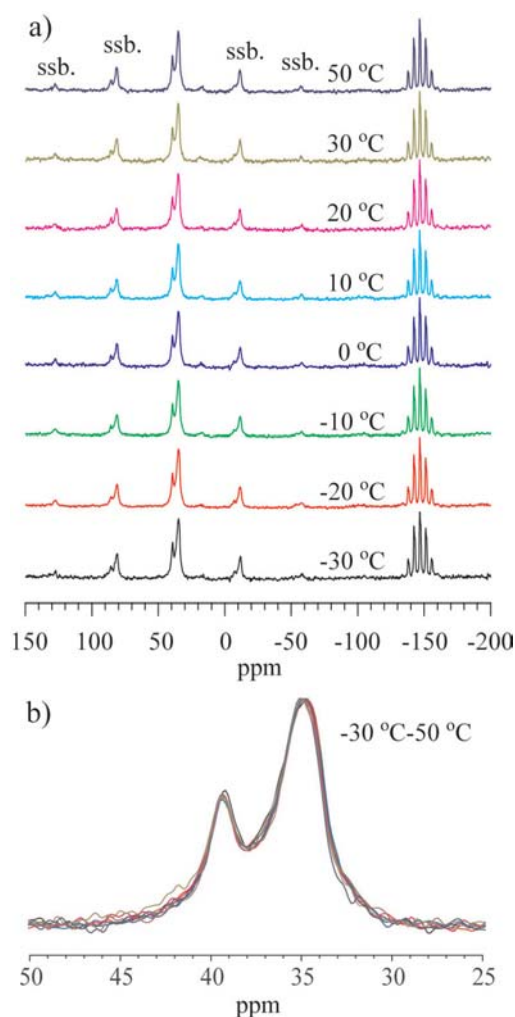


Figura 8. Experimentos com variação de temperatura do complexo [RuCl(bipy)(dppb)(4-pic)]PF<sub>6</sub> em CDCl<sub>3</sub>

entanto, a temperaturas diferentes dessa observamos os dois dubletos mais nitidamente e com uma constante de acoplamento <sup>2</sup>J<sub>AB</sub> ~ 36,0 Hz.

Os multipletos em aproximadamente – 150 ppm são do PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Para confirmar que, de fato, o observado em solução é efeito do solvente, experimentos foram realizados em estado sólido (Figura 9a). Como pode ser visto na ampliação mostrada na Figura 9b, as larguras das linhas observadas são da ordem de 2,5 ppm (~400 Hz). Este alargamento de linha (típico de estado sólido, principalmente devido à presença de interação dipolar direta que não aparece em solução) faz com que os multipletos presentes em solução não sejam observados nos espectros em estado sólido. No entanto, é conhecido que no estado sólido os deslocamentos químicos de <sup>31</sup>P não são sensíveis somente à vizinhança química, mas também muito fortemente à estrutura local do sítio do átomo de fósforo. Portanto, os espectros da Figura 9 podem ser interpretados como sendo provenientes dos dois sítios de átomos de fósforos magneticamente distintos (vizinhanças distintas, Figura 6). Além disso, a não observação de alteração dos espectros com temperatura (nem de posição, nem de largura dos picos) sugere que os efeitos de degenerescência observados em solução estão relacionados com efeitos do solvente.

Este tipo de degenerescência acidental foi detectado recentemente



**Figura 9.** a) Espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$ , em função da temperatura, do complexo  $[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$  em estado sólido (ssb = bandas laterais devido à rotação em torno do ângulo mágico). b) Ampliação e sobreposição dos espectros obtidos à -30 e -50 °C, na região de 25 a 50 ppm

para complexos de fórmula geral  $\text{cis-}[\text{RuX}_2(\text{BINAP})(\text{diiminas})]$  [X=haletos; BINAP= (R)- ou (S)-2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftil] sendo, portanto, nosso composto um dos raros exemplos, totalmente caracterizado, no qual foi detectada “anomalia” comportamental em relação a espectros de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ .

Outros complexos similares ao aqui apresentado, contendo piridina, 4-fenilpiridina e 4-vinilpiridina, mostraram comportamentos semelhantes ao descrito acima.

Deve-se ainda considerar que o tempo de relaxação de spin de compostos de fósforo varia amplamente e pode ser fortemente dependentes o solvente e da temperatura. A constante de acoplamento spin-spin de fosfinas pode também variar com a temperatura, usualmente devido a alterações no efeito rotacional sobre a ligação do fósforo.<sup>17</sup>

A dependência de deslocamentos químicos de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  em função da temperatura está bem estabelecida, sendo que  $\delta_p$  para a  $\text{PPh}_3$  e  $\text{O=PPh}_3$  variam linearmente com a temperatura ( $\sim 1,3 \text{ Hz } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).<sup>18</sup>

O fato do deslocamento químico do composto em estudo não variar com a temperatura, em experimentos em estado sólido (Figura 9), reforça a sugestão da influência da solvatação, incluindo variação no ângulo de cone da dppb, no deslocamento químico do complexo  $\text{cis-}[\text{RuCl}(\text{bipy})(\text{dppb})(4\text{-pic})]\text{PF}_6$ , em solução, o que varia com a temperatura do experimento.

## CONCLUSÃO

Ao se analisar qualquer informação experimental deve-se sempre estar alerta para considerar todas as possibilidades, incluindo as menos prováveis, como é o caso da coalescência dos sinais dos deslocamentos químicos dos fósforos para os compostos estudados, onde não se esperaria uma equivalência nem química e nem magnética entre eles, mas que, dependendo da temperatura, do solvente e do campo magnético utilizado, é possível de se observar.

Concluímos também que experimentos com diferentes solventes ou diferentes temperaturas podem ser bastante esclarecedores quando se tem em mente o uso de fosfinas como objeto de estudo.

Certamente o alerta que aqui registramos serve para quaisquer sistemas, como também para quaisquer técnicas, não apenas a RMN.

## REFERÊNCIAS

- Marynick, D. S.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4064.
- Orpen, A. G.; Connelly, N. G.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1310.
- Pachioni, G.; Bagus, P. S.; *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4391.
- Dekock, R. L.; Gray, H. B.; *Chemical structure and bonding*, Menlo Park: Benjamin, 1980.
- Mcauliffe, C. A.; Mackie, A. G. Em *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, King, R. B., ed.; Wiley Interscience: New York 1994, p. 2989–3010.
- Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Richard, L. K.; *Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity*, 4<sup>th</sup> ed., HarperCollinsCollegePublishers: New York, 1993, p. 543-545.
- Batista, A. A.; Queiroz, S. L. Em *Cis-trans Isomerization in Biochemistry*; Dugave, C., ed.; Wiley-VHC: Weinheim, 2006, p. 321-344.
- Tolman, C. A.; *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- Bosnich, B. Em ref. 5, p. 219–236.
- Simon, T. M.; Kunishima, D. H.; Vibert, G. J.; Lorber, A.; *Cancer* **1979**, *44*, 1965
- Queiroz, S. L.; Batista A. A.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 651.
- Berners-Price, S. J.; Norman, R. E.; Sadler, P. J.; *J. Inorg. Biochem.* **1987**, *31*, 197.
- Binoletto, C.; Tersariol, I. L. S.; Oliveira, C. R.; Dreher, S.; Fausto, D. M.; Soufen, M. A.; Nascimento, F. D.; Caires, A. C. F.; *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 3047.
- Caires, A. C. F.; Almeida, E. T.; Mauro, A. E.; Hemery, J. P.; Valentini, S. R.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 329.
- Poelhsitz, G. von; Bogado, A. L.; de Souza, G. D.; Rodrigues-Filho E.; Batista, A. A.; Araujo, M. P.; *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 133.
- Batista, A. A.; Poelhsitz, G. von; Bogado, A. L.; Araujo, M. P. de; Selistred-Araujo, H. S.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; *Polyhedron* **2007**, *26*, 4707.
- Batista, A. A.; Galatti, T. F.; Bogado, A.L.; Poelhsitz, G. von; Ellena, J.; Castellano, E. E.; Araujo, M. P. de; *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5447.
- Santiago, M. O.; Souza, J. R. de; Diogenes, I. C. N.; Lopes, L. G. F.; Batista, A. A.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; Moreira, I. de S.; *Polyhedron* **2006**, *25*, 1543.
- Pinheiro, S. O.; Souza, J. R. de; Santiago, M. O.; Carvalho, I. M. M.; Silva, A. L. R.; Batista, A. A.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; Moreira, I. de S.; Diogenes, I. C. N.; *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 391.
- Poelhsitz, G. von; Lima, R. C. de; Carlos, R. M.; Ferreira, A. G.; Batista, A. A.; Araujo, A. S.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2897.
- Poelhsitz, G. Von; Batista, A. A. ; Castellano, E. E.; Ellena; *J. Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 773.
- Barbosa Neto, N. M.; Misogutti, L.; Dinelli, L. R.; Romualdo, L. L.; Batista, A. A.; Zilio, S. C.; *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 103.
- Poelhsitz, G. von; Rodrigues, B. L.; Batista, A. A.; *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2006**, *62*, 424.
- Cavarzan D. A.; Caetano, F. R.; Romualdo, L. L.; Nascimento, F. B.; Batista, A. A.; Ellena, J.; Barison, A.; Araujo, M. P. de; *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1247.
- Soiza, E. J.; Fernandes, A. G. A.; Deflon, V. M.; Bessler, K. E.; Lemos, S. S.; Batista, A. A.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; Abram, U.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1578.
- Wohnrath, K.; Santos, P. M.; Garcia, J. R.; Batista, A. A.; Oliveira, O. N.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, *17*, 1634.
- Santiago, M. O.; Batista, A. A.; Araujo, M. P. de; Castellano, E. E.; Moreira, I. de S.; Donnici, C. L.; Ellena, J.; Queiroz, S. L.; Santos-Jr., S.; *Trans. Met. Chem.* **2005**, *30*, 170.

28. Wohnrath, K.; Batista, A. A.; Oliveira, O. N.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4959.
29. Poelhsitz, G. von; Batista, A. A.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; Lang, E. S.; *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 805.
30. Felicissimo, M. P.; Batista, A. A.; Ferreira, A. G.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; *Polyhedron* **2005**, *24*, 1063.
31. Araujo, M. P. de; Figueiredo, A. T.; Bogado, A. L.; Poelhsitz, G. von; Batista, A. A.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; *Organometallics* **2005**, *24*, 6159.
32. Silva, A. L. R.; Santiago, M. O.; Diogenes, I. C. N.; Pinheiro, S. O.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; Batista, A. A.; Nascimento, F. B.; Moreira, I. de S.; *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 1154.
33. Wohnrath, K.; Pessoa, C. A.; Santos, P. M.; Garcia, J. R.; Batista, A. A.; Oliveira, O. N.; *Progress in Solid State Chemistry* **2005**, *33*, 243.
34. Batista, A. A.; Dinelli, L. R.; Wohnrath, K.; Ferreira, M.; Oliveira, O. N.; *Thin Solid Films* **2004**, *446*, 301.
35. Queiroz, S. L.; Kikuti, E.; Ferreira, A. G.; Santiago, M. O.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; Batista, A. A.; *Supramol. Chem.* **2004**, *16*, 255.
36. Batista, A. A.; Souza, J. R. de; Lopes, L. G. F.; Moreira, I. de S.; *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *566*, 443.
37. Araújo, M. P. de; Valle, E. M. A.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; Santos, E. N. dos; Batista, A. A.; *Polyhedron* **2004**, *23*, 3163.
38. Batista, A. A.; Bogado, A. L.; Souza, R. F.; Schuchardt, U.; *J. Mol. Catal. A* **2003**, *203*, 129.
39. Batista, A. A.; James, B. R.; Araujo, M. P. de; Queiroz, S. L.; *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1263.
40. Wohnrath, K.; Garcia, J. R.; Nart, F. C.; Batista, A. A.; Oliveira, O. N.; *Thin Solid Films* **2002**, *402*, 272.
41. Batista, A. A.; Araujo, M. P. de; Queiroz, S. L.; Panepucci, E. H.; Oliva, G.; Castellano, E. E.; *Trans. Met. Chem.* **2002**, *27*, 110.
42. Batista, A. A.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; Poelhsitz, G. von; Ferreira, A. G.; Araujo, M. P. de; Queiroz, S. L.; *Polyhedron* **2002**, *21*, 2221.
43. Batista, A. A.; Castellano, E. E.; Poelhsitz, G. von; Ellena, J.; Zampieri, R. C. L.; *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *92*, 82.
44. Batista, A. A.; Santiago, M. O.; Donnici, C. L.; Moreira, I. de S.; Healy, P. C.; Berners-Price, S.; Queiroz, S. L.; *Polyhedron* **2001**, *17*, 2123.
45. Batista, A. A.; Queiroz, S. L.; Araujo, M. P. de; MacFarlane, K. S.; James, B. R.; *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 87.
46. Batista, A. A.; Queiroz, S. L.; Araujo, M. P. de; MacFarlane, K. S.; James, B. R.; *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 89.
47. Batista, A. A.; Araujo, M. P. de; Porcu, O. M.; Oliva, G.; Souza, D. F. H.; Bonfadini, M.; Nascimento, O. R.; *J. Coord. Chem.* **2001**, *54*, 81.
48. Batista, A. A.; Wohnrath, K.; Queiroz, S. L.; Porcu, O. M.; Castellano, E. E.; Barberato, C.; *Trans. Met. Chem.* **2001**, *26*, 365.
49. Batista, A. A.; Wohnrath, K.; Castellano, E. E.; Moreira, I. de S.; Ellena, J.; Dinelli, L. R.; Araujo, M. P. de; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, *19*, 3383.
50. Batista, A. A.; Wohnrath, K.; Pereira, C.; Gambardella, M. T. P.; *Polyhedron* **1999**, *18*, 2079.
51. Batista, A. A.; Dinelli, L. R.; Wohnrath, K.; Araujo, M. P. de; Queiroz, S. L.; Bonfadini, M. R.; Nascimento, O. R.; Oliva, G.; *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *38*, 5341.
52. Batista, A. A.; Queiroz, S. L.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 193.
53. Batista, A. A.; Queiroz, S. L.; Oliva, G.; Gambardella, M. T. P.; Santos, R. H. A.; James, B. R.; *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *267*, 209.
54. Batista, A. A.; Wohnrath, K.; Ferreira, A. G.; Zuckerman-Schpector, J.; Castellano, E. E. *Polyhedron* **1998**, *17*, 2013.
55. Batista, A. A.; Cordeiro, L. A.; Oliva, G.; Nascimento, O. R.; *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *258*, 131.
56. Batista, A. A.; Pereira, C.; Queiroz, S. L.; Gambardella, M. T. P.; Santos, R. H. A.; *Polyhedron* **1997**, *16*, 927.
57. Batista, A. A.; Nascimento, O. R.; Queiroz, S. L.; James, B. R.; *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 111.
58. Batista, A. A.; Zuckerman-Schpector, J.; Oliva, G.; Souza, D. H. F.; Araujo, M. P. de; *Polyhedron* **1994**, *13*, 689.
59. Batista, A. A.; Porcu, O. M.; Nascimento, O. R.; Oliva, G.; *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 344.
60. Batista, A. A.; Cordeiro, L. A.; Oliva, G.; *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *203*, 85.
61. Batista, A. A.; Oliva, G.; Bonfadini, M. R.; Zuckerman-Schpector, J.; Queiroz, S. L.; *Acta Cryst., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 2699.
62. Crutchfield, M. M.; Dungan, C. H.; Letcher, L. H.; Mark, V.; Van Wazer, J. R.; *Top. Phosphor. Chem.* **1967**, *5*, 1.
63. Enraf-Nonius (1997-2000). *COLLECT. Nonius B V*, Delft, The Netherlands.
64. Otwinowski, Z.; Minor, W.; Denzo, H. K. L.; Scalepack, ?? Em *Methods in Enzymology*, 276, Carter Jr., C. W.; Sweet, R. M., eds.; Academic Press: New York, 1997, p. 307-326.
65. Coppens, P.; Leiserowitz, L.; Rabinovich, D.; *Acta Cryst.* **1965**, 1035.
66. Sheldrick, G. M.; *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Resolution*, Univ. of Göttingen; Göttingen, Alemanha, 1997.
67. Sheldrick, G. M.; *SHELXL-97. Program for Crystal Structures Analysis*, Univ. of Göttingen; Göttingen, Alemanha, 1997.
68. Farrugia, L. J.; *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.