

Estudo espectroscópico e eletroquímico dos complexos de rutênio com os ligantes fenantrolina e ácido kójico

Wendy Marina T. Q. de Medeiros¹ (PG), Verônica da S. Oliveira¹ (PG), Ana Cristina F. de Brito¹ (PQ), Daniel de L. Pontes¹ (PQ), Francisco O. N. da Silva¹ (PQ)*.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal-RN.

Palavras Chave: Complexos, fenantrolina, ácido kójico, rutênio.

Introdução

O ácido kójico é um importante ligante na química de coordenação por proporcionar uma elevada estabilidade química aos seus complexos, apresentar aplicações biológicas relevantes e ainda possibilitar modificações em sua estrutura¹.

Complexos heteroléticos de rutênio com bipyridinas ou fenantrolinas tem se destacado por suas aplicações em áreas estratégicas, como na geração de energia solar (ex: $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$), ou ainda como potenciais metalodrogas para o tratamento do câncer (ex: $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{dppz})]^{2+}$). Entretanto, complexos do tipo $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{O},\text{O})\text{X}_2]$, com uma fenantrolina e um ligante bidentado com átomos de oxigênio doadores ainda não foram intensamente explorados.



Figura 1. Estrutura da phen (a) e do ácido kójico (b)

Assim, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar e avaliar as características espectroscópicas e eletroquímicas do novo sistema de Ru(II) com os ligantes fenantrolina (phen) e íon kójico (kj), obtendo compostos $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{kj})(\text{X})_2]$, onde X = Cl⁻ e CN⁻.

Resultados e Discussão

O complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{kj})(\text{Cl})_2]$ (1) foi obtido a partir da reação entre $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, phen e HKj, na proporção molar 1:1:1. Já o *trans*- $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{kj})(\text{CN})_2]$ (2) foi sintetizado a partir da reação de (1) com KCN em metanol sob atmosfera de argônio.

Os espectros de infravermelho dos complexos (1) e (2) apresentaram perfis semelhantes com pequenas alterações atribuídas à natureza do ligante axial e a simetria do composto. Foram observadas bandas características do íon kójico coordenado como o $\nu\text{O-H}_{\text{alcoól}}$ em 3426 cm^{-1} e $\nu\text{C=O}$ em 1621 cm^{-1} , assim como bandas típicas da fenantrolina em 1428 cm^{-1} , $\nu\text{C-N}$, e $\delta\text{C-H}$ em 848 e 717 cm^{-1} . Destaca-se ainda no espectro do complexo (2) a presença de uma banda intensa em 2063 cm^{-1} referente ao $\nu\text{C}\equiv\text{N}$, evidenciando a coordenação dos íons cianos em *trans*.

Os espectros Uv-vis dos complexos apresentaram quatro bandas na região de 202 a 289 nm, referentes às transições intraligantes (IL), do tipo $\pi\text{-}\pi^*$, da phen. O complexo (1) apresentou transições MLCT ($d\pi\text{Ru}^{2+} \rightarrow \pi^*\text{phen}$) em 405 e 456

nm. A presença de duas bandas MLCT é observado em compostos similares do sistema $[\text{Ru}(\text{phen})_2\text{L}_2]$, onde L = Cl⁻ ou 4-apy². O complexo 2 exibiu uma banda larga em 472 nm, atribuída à transição MLCT envolvendo o ligante ciano ($d\pi\text{Ru}^{2+} \rightarrow \pi^*\text{CN}$). Seria esperado o deslocamento das bandas MLCT da phen para maiores energias em virtude do maior caráter π receptor do ligante ciano. Entretanto, tais bandas não puderam ser claramente observadas provavelmente por estarem sobrepostas às bandas IL da phen.

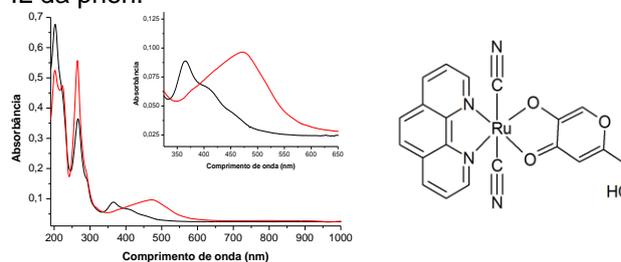


Figura 2. Sobreposição dos espectros de (1) (preto) e (2) (vermelho). Em destaque a estrutura proposta para (2).

Os voltamogramas cíclicos dos complexos em metanol (TBA 0,1Mol/L) exibiram processos reversíveis, com $E_{1/2}=154\text{ mV}$ (Ag/AgCl) para (1), enquanto que o complexo (2) apresentou $E_{1/2}=409\text{ mV}$, observando-se, portanto, um elevado deslocamento do potencial redox $\text{Ru}^{3+/2+}$ com a substituição dos Cl⁻, forte π doador, por íons CN⁻, forte π receptor.

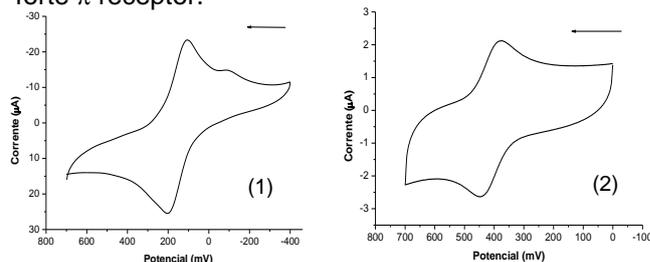


Figura 3. Voltamogramas cíclicos dos complexos (1) e (2)

Conclusões

Os resultados espectroscópicos e eletroquímicos obtidos indicaram de forma satisfatória a obtenção dos complexos do sistema $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{kj})(\text{L})_2]$, onde L = Cl⁻ e CN⁻.

Agradecimentos

UFRN, CAPES, PPGQ, LQCPol

¹ Brtko, J.; Rondahl, L.; Ficková, M.; Hudecová, D.; Eybl, V. e Uher, M. *Cent Eur J Publ Health*. 2004, 12, 16.

² Cardoso, C. R. *Dissertação – Universidade Federal de São Carlos*. 2010, 47-48.