

# O uso da espectrometria de massas na caracterização de complexos trinucleares de rutênio com ligantes azanaftalenos

**Bruna Possato<sup>1</sup> (PG) e Sofia Nikolou<sup>1\*</sup> (PQ)**

<sup>1</sup>Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo

Avenida dos Bandeirantes, 3900, Monte Alegre - Ribeirão Preto, São Paulo, Brasil

Palavras Chave: Complexos Trinucleares de Rutênio, Azanaftalenos, Espectrometria de Massas.

## Introdução

Os complexos trinucleares de rutênio tem sido estudados devido às suas ricas propriedades químicas e eletroquímicas<sup>1</sup>. Este trabalho tem como foco o estudo das propriedades estruturais, através da Espectrometria de Massas<sup>2</sup>, de complexos de fórmula geral  $[Ru_3O(CH_3COO)_6(L)_3]^{1+}$ , onde L= ligantes azanaftalenos. Neste trabalho, utilizou-se ESI-MS/MS (*Electron Spray Ionization*) e MALDI-MS/MS (*Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization*) como técnicas de ionização, ambas em modo de alta resolução, a fim de estudar sua influência no padrão de fragmentação dos complexos.

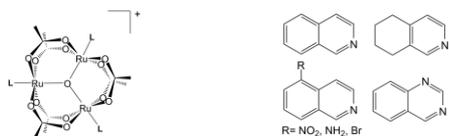


Figura 1. Estrutura proposta para os complexos.

## Resultados e Discussão

As análises ESI-MS/MS foram realizadas, sob as mesmas condições para todos os complexos, no equipamento microTOF QII da Bruker, utilizando uma alíquota de 50 µL de uma solução dos complexos em acetato de etila, que foi, então, diluída em uma mistura 80%:20% MeOH:H<sub>2</sub>O. O modo de detecção foi positivo para todos os compostos.

Nas análises MALDI-MS/MS, a cocristalização foi feita utilizando ácido alfa-ciano-4-hidroxi-cinâmico como matriz, e os experimentos foram realizados no equipamento MALDI-TOF UltrafleXtreme da Bruker. A discussão a seguir baseia-se na análise do complexo com isoquinolina, mas os resultados são similares para todos os compostos da série (fig. 1). No espectro obtido na fragmentação do pico do íon molecular no ESI-MS/MS, observa-se a presença do próprio íon molecular (m/z 1061), de um pico compatível com a formação de um complexo assimétrico solvatado,  $[Ru_3O(CH_3COO)_6(H_2O)(L)_2]^{1+}$  (m/z 950) e de um pico que corresponde à perda de um ligante,  $[Ru_3O(CH_3COO)_6(L)_2]^{1+}$  (m/z 932).

Contudo, a presença da espécie solvatada em fase gasosa na segunda fragmentação, não era esperada, pois ocorre a seleção do fragmento (m/z

1061), e não deveria haver o arraste de solvente. Então, optou-se por fazer MALDI-MS/MS, onde a ionização é realizada em fase sólida, para que o padrão de fragmentação do complexo fosse confirmado. Neste caso, não se verifica o pico correspondente ao complexo solvatado, somente o pico do íon molecular e aquele referente à perda de um ligante (fig. 2).

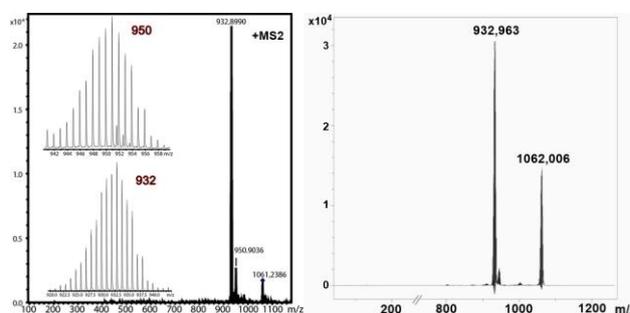


Figura 2. Espectros de massa correspondentes à fragmentação do pico do íon molecular do complexo com ligante isoquinolina (Esquerda, ESI-MS/MS; Direita, MALDI-MS/MS).

Tendo isto em vista, observa-se também que, na ESI-MS/MS, a proporção entre as intensidades relativas dos picos, correspondentes à perda do ligante e do complexo solvatado, varia de acordo com a natureza do azanaftaleno coordenado, sugerindo que a força relativa das ligações varia.

## Conclusões

Para todos os complexos da série, a m/z do pico do íon molecular corresponde à massa calculada, e os padrões isotópicos são compatíveis com os descritos na literatura<sup>2</sup> para complexos análogos, mostrando que as estruturas dos complexos condizem com as estruturas propostas. Além disso, a presença do pico referente à espécie solvatada na ESI, e não no MALDI, sugere que ocorre o arraste de solvente, mesmo após a seleção do fragmento, o que pode ser uma característica de alguns complexos, que ainda deve ser mais explorada.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPESP, Prof. Dr. Norberto Lopes

<sup>1</sup> Toma, H. E.; Araki, K.; Alexiou, A. D. P.; Nikolou, S.; Dovidauskas, S. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, 219–221, 187–234.

<sup>2</sup> Eberlin, M. N.; Tomazela D. M.; Araki, k.; Alexiou, A. D. P.; Formiga A. L. B.; Toma, H. E.; Nikolou, S.; *Organometallics*, **2006**, 25, 3245.