

# Síntese, Caracterização Espectroscópica e Eletroquímica de um Novo Cluster Trinuclear de Acetato de Rutênio: $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2(dicnpy)]PF_6$

Marcelo Nakamura (PQ)<sup>1\*</sup>, Sérgio H. Toma (PQ)<sup>1</sup>, Juliano A. Bonacin (PQ)<sup>1</sup>, Koiti Araki (PQ)<sup>1</sup>, Sofia Nikolaou (PQ)<sup>2</sup> e Henrique E. Toma (PQ)<sup>1</sup>.

\*email: [marnak@usp.br](mailto:marnak@usp.br)

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo - USP, C.P. 26077, CEP 05513-970, São Paulo, Brasil.

<sup>2</sup>Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP, Av. do Café s/ número, Monte Alegre, CEP 14040-903, Ribeirão Preto, SP, Brasil.

Palavras Chave: Cluster trinuclear de rutênio, espectroscopia, eletroquímica, nanotecnologia, química supramolecular.

## Introdução

Versatilidade eletroquímica, características estruturais favoráveis e o rico comportamento eletrônico e espectroscópico, são características que tornam os clusters trinucleares de acetato de rutênio excelentes candidatos a blocos de montagem no desenvolvimento de sistemas supramoleculares e nanodispositivos. Neste trabalho, apresentamos a síntese e caracterização de um novo cluster de rutênio contendo o ligante 3,4-dicianopiridil (dicnpy), cuja presença de grupos CN é relevante ao desenvolvimento de interfaces, eletrodos metálicos ou semicondutores inorgânicos (TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>) modificados.

## Resultados e Discussão

**Síntese:** O novo cluster trinuclear de rutênio foi preparado pela reação direta de 200 mg (0,20 mmol) do cluster de partida  $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2(MeOH)]PF_6$  com 28,16 mg (0,21 mmol) de 3,4-dicianopiridina em diclorometano, sob agitação durante 24 horas, e o novo complexo precipitado em éter etílico. O sólido formado foi filtrado, lavado com éter etílico, seco sob vácuo. Rendimento: 90%. Análise elementar para  $[Ru_3O(C_2H_3O_2)_6(C_5H_5N)_2(C_7H_3N_3)]PF_6$  calculado: C% 31,50, H% 2,83, N% 6,33. Experimental: C% 31,68, H% 2,88, N% 6,11. ESI-MS: m/z calculado para  $[Ru_3O_{13}C_{29}H_{31}N_5]^+$ : 960,79; experimental: 961,87. IR(KBr)  $\nu_{CN} = 2243\text{cm}^{-1}$ .

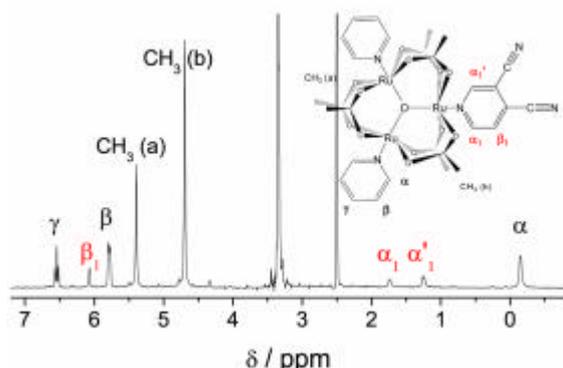


Figura 1. <sup>1</sup>H-RMN do cluster  $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2(dicnpy)]PF_6$  ( $1 \cdot 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  em acetonitrila  $d_6$ ).

**Caracterização:** A Figura 1 mostra o espectro de <sup>1</sup>H-RMN do novo cluster contendo o ligante 3,4-dicianopiridil. Neste espectro é possível observar intensos deslocamentos químicos nos prótons a dos ligantes piridínicos para região de campo alto. Tal efeito é ocasionado pela anisotropia paramagnética da unidade Ru<sub>3</sub>O sobre os núcleos de hidrogênio vicinais ao átomo de N coordenante.<sup>1</sup> Do ponto de vista eletroquímico, a nova espécie apresentou 5 processos monoeletrônicos quasi-reversíveis entre -1,5 e 2,5 V (EPH). Os voltamogramas cíclicos da nova espécie podem ser observados na Figura 2. A atribuição dos processos foi realizada através de medidas espectroeletroquímicas na região do visível e NIR.

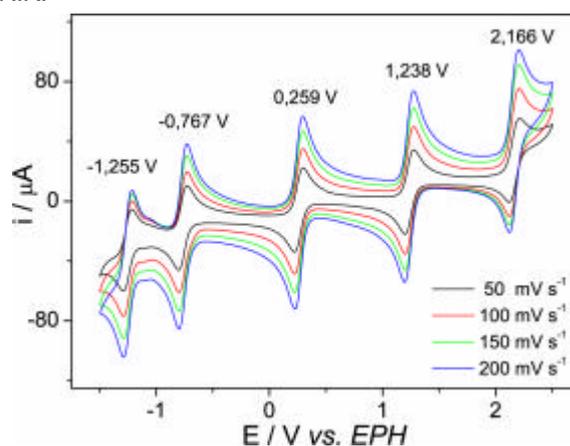


Figura 2. Voltamogramas cíclicos do cluster  $[Ru_3O(Ac)_6(py)_2(dicnpy)]PF_6$  em acetonitrila,  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  TEAClO<sub>4</sub>.

## Conclusões

A síntese e caracterização de um novo cluster trinuclear de rutênio são apresentadas e discutidas. Novos estudos buscando a interação deste complexo com eletrodos, interfaces e nanopartículas estão sendo realizados.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq, IM<sup>2</sup>C, RENAMI.

<sup>1</sup> Toma, H. E.; Araki, A.; Alexiou, A. D. P.; Nikolaou, S.; Dovidauska, S.; *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 187, 219-221.