

Complexos de rutênio (II) e (III) contendo ligantes -P e -N doadores agregados em nanopartículas de ouro

Katia M. de Oliveira^{1*} (IC), Thaís C. C. dos Santos¹ (IC), Luís R. Dinelli¹ (PQ), André L. Bogado^{1**} (PQ)

*mara.katia.oliv@hotmail.com

1 – Universidade Federal de Uberlândia – Faculdade de Ciências Integradas do Pontal – Ituiutaba - MG

Palavras Chave: Nanocatalisadores, complexos de rutênio, nanopartículas de ouro

Introdução

O grande desafio do uso de catalisadores homogêneos se deve a recuperação destes, visto que na maioria das vezes, se trata da espécie mais cara de um processo. Um fato atraente para a recuperação de catalisadores têm sido o emprego de materiais nanoparticulados como matrizes solúveis. Isso se deve a elevada área superficial que materiais em escala nanométrica apresentam, podendo assim comportar muito mais espécies catalíticas¹. Com isso, o objetivo deste trabalho se trata do desenvolvimento de nanocatalisadores através de interações eletrostáticas entre complexos de rutênio (II) e (III) com nanopartículas de ouro.

Resultados e Discussão

Os complexos $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{bipy})(\text{dppb})(\text{py})]\text{PF}_6$ e $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_2(\text{bipy})(\text{dppb})]\text{PF}_6$, foram sintetizados de acordo com métodos descritos na literatura^{2,3}.

As nanopartículas de ouro (AuNP⁻) foram obtidas por meio da redução de uma solução de HAuCl_4 com citrato de sódio em meio aquoso sob refluxo. A mudança de coloração, passando de amarela para vermelha indicou o término da reação⁴.

Os complexos catiônicos de rutênio (II) e (III) com carga positiva (Ru^+) foram solubilizados em acetona e acrescentados à suspensão coloidal das nanopartículas de ouro (AuNP⁻), formando um precipitado de espécies RuAuNPs através de interações eletrostáticas, as quais foram separadas e lavadas por centrifugação.

As espécies RuAuNPs foram caracterizadas por espectroscopia na região do ultravioleta/visível (UV/vis), RMN de fósforo $\{^1\text{H}\}^31\text{P}$ e voltametria cíclica.

O voltamograma cíclico para o complexo de rutênio (II) em dimetilformamida (DMF), apresentou um potencial de meia onda ($E_{1/2}$) de 1236 mV para o par redox ($\text{Ru}^{\text{III/II}}$) do complexo $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{bipy})(\text{dppb})(\text{py})]^+$. A mesma análise foi realizada utilizando acetonitrila (CH_3CN) como solvente e observou-se a substituição de um ligante cloro pela acetonitrila, formando uma nova espécie com um potencial de oxidação (E_{pa}) de 1314 mV. Nos dois casos, a

presença das espécies AuNP⁻ como contra íon, não alterou as propriedades eletrônicas e estruturais dos complexos o que também foi comprovado pelo espectro de $\{^1\text{H}\}^31\text{P}$.

Análises a partir do espectro de UV/vis foi possível verificar o processo de agregação das espécies AuNP⁻ e Ru^+ , conforme verifica-se na Figura 1.

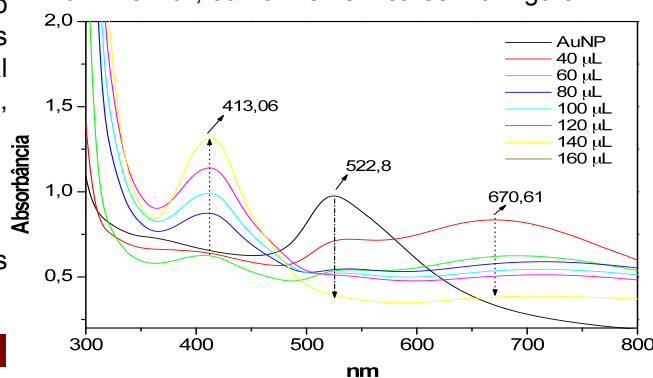


Figura 1. Espectro eletrônico da suspensão de nanopartículas de ouro seguido da adição do complexo $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{bipy})(\text{dppb})(\text{py})]\text{PF}_6$.

Adições sucessivas de Ru^+ (160 μL , $4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) levou ao deslocamento da banda plasmon (522,8 nm) e o surgimento de uma banda em 413,06 nm, referente a formação das espécies RuAuNPs.

Conclusões

As análises de $\{^1\text{H}\}^31\text{P}$ e voltametria cíclica deixaram evidente que as nanopartículas não alteram a geometria e nem as propriedades eletrônicas dos complexos de rutênio quando agregados. O processo de agregação entre as nanopartículas e os complexos de rutênio (II) e (III) foi evidenciado pelo deslocamento da banda plasmon para a região de maior energia no espectro de UV/vis.

Agradecimentos

UFU, CAPES, CNPq e FAPEMIG

¹Templeton, A. C. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4845.

²Frazão, B. M. I. *et al.* *Polyhedron*. **2010**, 29, 2297-2303.

³Wornath, K.; “Aplicação do $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})\text{H}_2\text{O}]$ na Obtenção de Complexos Mono e Binucleares” Tese de Doutorado, UNESP – Araraquara- (SP) - **1999**.

⁴Sun, X. *et al.* *Anal. Chem.* **2005**, 77, 8166-8169