

## Obtenção e caracterização de um novo carboxilato trinuclear de rutênio com ligante carbonil.

Camila Fontes Neves da Silva (PG)<sup>\*1</sup>, Sofia Nikolaou (PQ)<sup>2</sup>

\*e-mail: camilafnsq@usp.br

<sup>1</sup> Departamento de Química – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Av. Bandeirantes, 3900, CEP 14040-901 – Monte Alegre – Ribeirão Preto – SP. <sup>2</sup> Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – USP – Av. do Café s/ nº - CEP: 14040-903 – Monte Alegre - Ribeirão Preto – SP.

Palavras Chave: cluster trinuclear de rutênio, voltametria cíclica.

### Introdução

Os clusters trinucleares de rutênio apresentam interessantes propriedades eletrônicas e eletroquímicas devido à organização estrutural de suas moléculas<sup>1</sup>. Nesses complexos ocorre uma forte interação eletrônica entre os três íons de rutênio (Ru), que permanecem dispostos em um arranjo trigonal, ligados em ponte pelo átomo central de oxigênio e pelos grupos acetatos, sendo esta unidade denominada  $[Ru_3O]^1$ . Neste arranjo, a esfera de coordenação de cada íon rutênio se completa com os ligantes terminais. Além disso, estes complexos exibem um comportamento eletroquímico interessante, uma vez que a unidade  $[Ru_3O]$  apresenta quatro ou cinco pares de ondas reversíveis em uma faixa de potencial entre  $-1,5$  V até  $+2,5$  V (vs EPH), devido aos processos monoelétrônicos do complexo<sup>2</sup>. Neste trabalho apresenta-se a síntese e o estudo da caracterização de um novo carboxilato trinuclear de rutênio,  $[Ru_3O(CH_3COO)_6(4-acpy)_2(CO)]$ , (4-acpy = 4-acetilpiridina). Este complexo foi caracterizado utilizando as técnicas de UV-visível, infravermelho, RMN e voltametria cíclica.

### Resultados e Discussão

O complexo  $[Ru_3O(CH_3COO)_6(4-acpy)_2(CO)]$  foi sintetizado por meio de rotas descritas na literatura, sendo esta constituída de 3 etapas. Na primeira etapa foi sintetizado o precursor 1,  $[Ru_3O(CH_3COO)_6(L)_3]^+$ . Na segunda, realizou-se o borbulhamento de CO no precursor 1 na presença de amálgama de zinco recém preparada e obteve-se o  $[Ru_3O(CH_3COO)_6(L)_2(CO)]$ , (complexo reduzido), denominado (precursor 2). Finalmente na etapa 3, reagiu-se o precursor 2 com excesso do ligante 4-acpy e obteve-se o  $[Ru_3O(CH_3COO)_6(4-acpy)_2(CO)]$  (complexo 1), com rendimento de 43%. O espectro eletrônico do complexo apresenta duas bandas características com máximo de absorção em 413 nm que se refere a banda de TCCL e 591 nm referente a transição IC. Os coeficientes de absorvidade molar obtidos foram 4987 e 8622 mol<sup>-1</sup>L<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. No espectro de infravermelho foi observado uma banda forte de estiramento em

1934 cm<sup>-1</sup>, característica da molécula de CO coordenada. No espectro de H<sup>1</sup>-RMN foi possível verificar as características diamagnéticas do complexo. Os sinais dos ligantes apresentaram-se em  $\delta=8,52$  ppm e  $\delta=9,21$  ppm, os quais são valores próximos aos dos ligantes livres. Além disso, observou-se desdobramento no sinal das metilas dos grupos acetatos, característico de clusters assimétricos, que reflete a diferença no ambiente químico dos grupos CH<sub>3</sub> ( $\delta=2,01$  e  $\delta=2,93$  ppm). Também verificou-se que o complexo obtido estava com grau de pureza elevada, uma vez que não apresentou deslocamento de ligantes livres. O comportamento eletroquímico do complexo 1 foi analisado por meio da técnica de voltametria cíclica, apresentando 4 processos redox que foram atribuídos a  $Ru^{III}Ru^{II}Ru^{II}/ Ru^{III}Ru^{III}Ru^{II}/ Ru^{III}Ru^{III}Ru^{III}/ Ru^{III}Ru^{III}Ru^{IV}$  característicos de complexos deste tipo. Os valores encontrados de  $i_a/i_c$  são diferentes de zero, logo o processo neste sistema é quase-reversível. Na Tabela 1 apresentam-se os valores de  $\Delta E_p$ ,  $E_{1/2}$  e  $i_a/i_c$  para cada processo redox, sendo estes denominados A, B, C e D respectivamente.

Tabela 1: Valores médios de  $\Delta E$ ,  $E_{1/2}$  e  $i_a/i_c$  para o complexo 1.

Complexo 1	A	B	C	D
$\Delta E_p$ (V) (vs EPH)	0,09	0,07	0,05	0,08
$E_{1/2}$ (V) (vs EPH)	-1,174	-0,079	0,679	1,319
$i_a/i_c$	0,07	0,5	1,7	1,2

### Conclusões

A análise dos resultados de caracterização forneceu subsídio comprobatório da obtenção do complexo 1, sendo que também foi possível verificar que tal complexo encontra-se puro. Essas características tornam o novo complexo atrativo para aplicação biológica, uma vez que apresenta o ligante CO coordenado. Nesta perspectiva, estudos de liberação de CO e citotoxicidade são promissores para este sistema.

### Agradecimentos

À FAPESP, CAPES E CNPq.

<sup>1</sup>H. E. Toma, K. Araki, A. D. P. Alexiou, S. Nikolaou, S. Dovidauskas, *Coordination Chemistry Reviews*, 219-221, **2001**, 187-234. <sup>2</sup>S. Ye, H. Akutagawa, K. Uosaki, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34(18), 4527.