

Síntese e caracterização do $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{iq})_3]^{1+}$: o início de uma nova série de complexos trinucleares de rutênio.

Bruna Possato(PG)^{1*}, Sofia Nikolaou (PQ)²

*brunapossato@usp.br

¹Departamento de Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo – Av. dos Bandeirantes, 3900, CEP 14040-901, Monte Alegre, Ribeirão Preto – SP.

²Departamento de Física e Química – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo – Av. do Café, s/nº, CEP 14040-903, Monte Alegre, Ribeirão Preto – SP.

Palavras Chave: Complexos trinucleares, Rutênio, Isoquinolina

Introdução

Os complexos trinucleares de rutênio com pontes μ -oxo e μ -acetato, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{L})_3]^n$, são estudados devido às suas importantes propriedades relacionadas à intensa deslocalização eletrônica em torno da unidade $[\text{Ru}_3\text{O}]^1$. A literatura reporta trabalhos destes complexos com ligantes como CO, NO, ligantes N-heterocíclicos, entre outros, sintetizados como complexos simétricos², assimétricos, dímeros e estruturas estendidas¹. O objetivo destes trabalhos permeia o estudo de suas propriedades químicas e eletroquímicas. Este trabalho propõe a síntese de um novo complexo simétrico, $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{iq})_3](\text{PF}_6)$, onde iq=isoquinolina, membro de uma nova série de compostos com ligantes quinolínicos, da qual, além da investigação de suas propriedades químicas, visa-se a aplicação como metalofármacos. Neste caso, os ligantes funcionarão como pontos hidrofóbicos para interação com biomoléculas.

Resultados e Discussão

O composto $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{iq})_3](\text{PF}_6)$ (fig. 1A) foi sintetizado a partir da reação entre o precursor $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{CH}_3\text{COO})$ e duas vezes de excesso do ligante isoquinolina ($\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$), em temperatura ambiente, durante três dias. O produto da síntese foi cromatografado com fase estacionária de alumina e fase móvel 100% de acetonitrila. O rendimento da síntese, após purificação foi de 30%. O espectro de absorção na região do UV-vis-NIR (fig. 1B) apresenta cinco bandas, e as três mais relevantes tiveram suas absorvidades molares calculadas: 220 nm ($164286 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, $\pi \rightarrow \pi^*$ (ligante)), 309 nm ($19837 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, TCCL), 697 nm ($6906 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, intracluster). O espectro vibracional (fig. 1C) na região do infravermelho ($4500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, KBr) mostra bandas atribuídas como: $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1633,1598, 1500 cm^{-1} ; $\nu(\text{COO})$ 1427 cm^{-1} ; $\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{H})$ 741, 683, 639 cm^{-1} . O espectro de ^1H -RMN (500 MHz, CD_3CN), devido às características paramagnéticas do complexo, apresenta deslocamentos químicos distorcidos quando comparados aos do ligante livre. Os sinais

encontrados foram: $\delta=7.57 \text{ ppm}$ (d, H), $\delta=7.39 \text{ ppm}$ (m, H4, H5), $\delta=7.25 \text{ ppm}$ (d, H3), $\delta=6.26 \text{ ppm}$ (s, H2), $\delta=4.81 \text{ ppm}$ (s, H8, H9, H10), $\delta=0.72 \text{ ppm}$ (s, H1, H7). Os sinais foram atribuídos com o auxílio do espectro de correlação (COSY, fig. 1D).

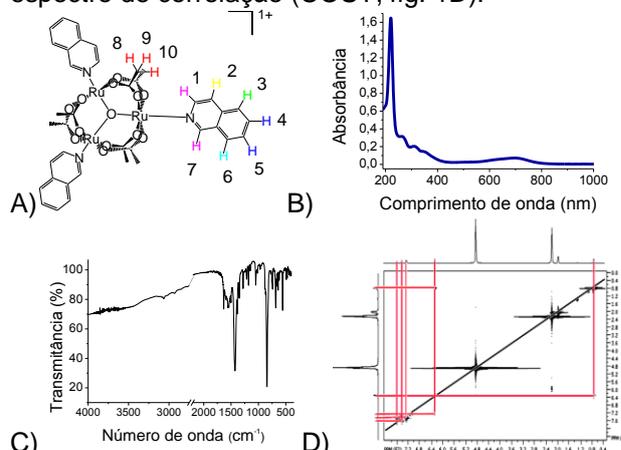


Figura 1. A) Estrutura do complexo; B) Espectro de Absorção; C) Espectro Vibracional; D) ^1H -RMN/COSY.

O comportamento eletroquímico do complexo foi analisado por voltametria cíclica, sendo que quatro processos foram observados: $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{IV}}$. A tabela 1 sumariza os resultados obtidos:

Tabela 1. Valores de ΔE , $E_{1/2}$ e i_a/i_c para o complexo

	A	B	C	D
ΔE_p (V) (vs EPH)	0,08	0,05	0,07	-0,15
$E_{1/2}$ (V) (vs EPH)	-1,000	0,228	1,245	2,247
i_a/i_c	0,5	1,0	1,1	0,97

Conclusões

A partir dos dados apresentados, é possível comprovar que a estrutura proposta para o complexo foi obtida experimentalmente.

Agradecimentos

Capes, CNPq e FAPESP

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

²Toma, H. E.; Cunha, C. J.; Cipriano, C. *Inorganica Chimica Acta* **1988**, 154, 63–66.