

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DE COMPLEXOS POLINUCLEARES DE RUTÊNIO E CRÔMIO COM LIGANTES HETEROCÍCLICOS NITROGENADOS

Wagner Batista dos Santos¹
Luiz Alfredo Pavanin²
Daniel Tizo Costa³
Clélia Mara de Paula Marques⁴

Resumo:

Neste trabalho estamos comunicando a rota de síntese de complexos polinucleares do tipo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]}₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ onde L são ligantes piridínicos heterocíclicos nitrogenados, sua caracterização utilizando propriedades espectroscópica (UV-Vis e IV), propriedades eletroquímicas (voltametria cíclica), visando a utilização em sistemas de conversão de energia. Os sistemas polinucleares formados a partir dos monômeros de rutênio e crômio apresentaram as mesmas características espectrais dos monômeros que lhe deram origem, ou seja, bandas de transferência de carga metal-ligante (TCML), com características semelhantes aos monômeros de rutênio e crômio. Os espectros na região do infravermelho próximo mostram diferenças encontradas entre os monômeros de rutênio os sistemas polinucleares. Os monômeros com os ligantes isonicotinamida e 4-acetilpiridina apresentaram uma banda, na região de 1600 cm⁻¹, característico do grupo substituinte ν (C=O) os espectros obtidos a partir dos compostos polinucleares, mostraram uma diferenciação na região de 3300 cm⁻¹ devido a presença do grupo ν (COOH), pertencente ao monômero de crômio. Outras diferenças não puderam ser distinguidas devido à banda do grupo carbóxi ν (COOH), que geram, no espectro, bandas muito largas. Os potenciais formais de redução (E_f), variaram de acordo, com efeito, acceptor ou doador apresentado pelos ligantes piridínicos. Os resultados voltamétricos obtidos para os sistemas polinucleares, também apontam para um aumento do E_f com o aumento do efeito acceptor ou doador do ligante piridínico.

Palavras chave:

Complexos polinucleares. Propriedades eletroquímicas. Ligantes piridínicos. Rutênio. Crômio.

SÍNTESES, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS DE COMPLEJOS POLINUCLEARES DE RUTENIO Y CROMO CON LIGANTES HETEROCÍCLICOS NITROGENADOS

Resumen:

En este trabajo estamos comunicando la ruta de síntesis de complejos polinucleares del tipo *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]}₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ donde L son ligandos de piridina heterocíclicos nitrogenados, su caracterización utilizando propiedades espectroscópicas (UV-Vis y IV), propiedades electroquímicas (voltametría cíclica), destinadas a su uso en sistemas

¹ Doutor em Ciências, ICET/CUA – LEMAT – Laboratório de Estudos de Materiais, Barra do Garças. Email: wbsantos@ufmt.br

² Doutor em Química, IQ/UFU – Uberlândia. Email: pavanin@ufu.br

³ Mestre em Química Inorgânica, Faculdade de Ciências Biológicas/ UniRV, Rio Verde. Email: danieltdt19@yahoo.com.br

⁴ Doutora em Química, DQ-UFSCAr – São Carlos. Email: clelia@ufscar.br

de conversión de energía. Los complejos polinucleares formados a partir de monómeros de rutenio y cromo mostraron las mismas características espectrales que los monómeros que los originaron, es decir, bandas de transferencia de carga de ligando de metal (TCML), con características similares a los monómeros de rutenio y cromo. Los espectros en la región del infrarrojo cercano muestran diferencias encontradas entre los monómeros de rutenio y los complejos polinucleares. Los monómeros con los ligandos isonicotinamida y 4-acetilpiridina mostraron una banda, en la región de 1600 cm^{-1} , característica del grupo sustituyente $\nu(\text{C}=\text{O})$, los espectros obtenidos de los complejos polinucleares, mostraron una diferenciación en la región de 3300 cm^{-1} debido a la presencia del grupo $\nu(\text{COOH})$, que pertenece al monómero de cromo. No se pudieron distinguir otras diferencias debido a la banda del grupo carboxi $\nu(\text{COOH})$, que genera, en el espectro, bandas muy anchas. Los potenciales formales de la reducción (E_f) variaron de acuerdo, en efecto, al aceptor o donante presentado por los ligandos piridínicos. Los resultados voltamétricos obtenidos para los complejos polinucleares también apuntan a un aumento en E_f con el aumento en el efecto receptor o donador de la ligante piridina.

Palabras clave:

Complejos polinucleares. Propiedades electroquímicas. Ligantes piridínicos. Rutenio. Cromo.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF POLYNUCLEAR COMPLEXES OF RUTHENIUM AND CHROMIUM WITH NITROGENATED HETEROCYCLIC LIGANDS

Abstract:

In this work, we are communicating the synthesis route of polynuclear complexes of the type *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]}₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ where L are nitrogenous heterocyclic pyridine ligands, their characterization using spectroscopic properties (UV-Vis and IR), electrochemical properties (cyclic voltammetry), aimed at use in energy conversion systems. The polynuclear complexes formed from ruthenium and chromium monomers showed the same spectral characteristics as the monomers that gave rise to them, that is, metal-ligand charge-transfer bands (MLCT), with characteristics similar to ruthenium and chromium monomers. The spectra in the near-infrared region show differences found between the ruthenium monomers and the polynuclear complexes. The monomers with the isonicotinamide and 4-acetylpyridine ligands showed a band, in the region of 1600 cm^{-1} , characteristic of the substituent group $\nu(\text{C}=\text{O})$, the spectra obtained from the polynuclear complexes, showed differentiation in the region of 3300 cm^{-1} due to the presence of the group $\nu(\text{COOH})$, belonging to the chromium monomer. Other differences could not be distinguished due to the band of the carboxyl group $\nu(\text{COOH})$, which generates, in the spectrum, very wide bands. The formal potentials of reduction (E_f) varied according, in effect, to the acceptor or donor presented by the pyridinic ligands. The voltammetric results obtained for the polynuclear complexes also point to an increase in E_f with the increase in the acceptor or donor effect of the pyridine ligand.

Keywords:

Polynuclear complexes. Electrochemical properties. Pyridinic ligands. Ruthenium. Chromium.

Introdução

Estudos com compostos de rutênio (II) e rutênio (III) tem sido alvo de inúmeras pesquisas, principalmente quando coordenados a ligantes heterocíclicos nitrogenados (CAMPAGNA *et al.*, 2007; IHA, 2000; SUN *et al.*, 2015). Trabalhos têm sido desenvolvidos com aminas de rutênio (II) e (III), não só na química de coordenação (PAVANIN *et al.*, 1991; PORTO *et al.*, 2015), mas também em outras áreas da ciência, biológica (CHAGAS *et al.*, 2017), tratamento antitumoral (PEREIRA *et al.*, 2014; DE LIMA *et al.*, 2012; SILVEIRA-LACERDA *et al.*, 2010) e fotoquímico (CAMPAGNA *et al.*, 2007; DOS SANTOS *et al.*, 2019). O estudo com aminas de rutênio foi um ramo da química de coordenação relativamente novo, sendo que o seu primeiro composto estável só foi isolado em 1965, ocorrendo a partir de então uma intensificação dos estudos envolvendo este composto de coordenação (ALLEN & SENOFF, 1965; PEREIRA *et al.*, 2014; FORD, 1970; FORD *et al.*, 1968; TAUBE & GAUNDER, 1970).

Dentre todas estas aplicações, destacam-se uma classes de complexos de rutênio, que apresentam interações eletrônicas entre si nos chamados complexos polinucleares com metais de transição em diferentes estados de oxidação (LUDI, 1980). Esses sistemas, formados por duas ou mais unidades estáveis, constituem o que chamamos de sistemas supramoleculares (BALZANI, 2003). Cada unidade pode ser uma molécula individual ou um fragmento molecular, possuindo um conjunto distinto de propriedades físico-químicas (Figura 1).

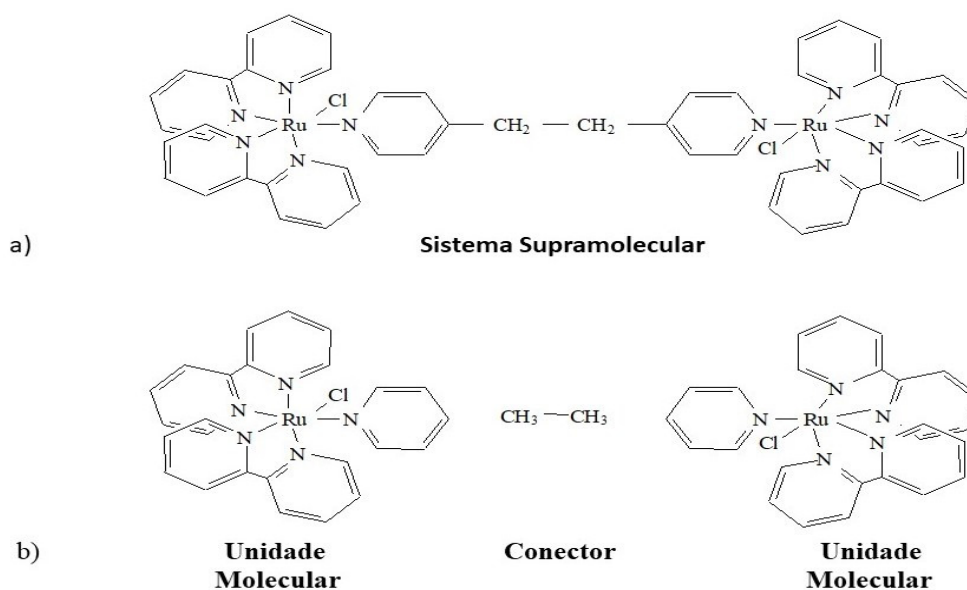


Figura 1 - a) Sistema supramolecular; b) Constituintes do sistema supramolecular.

Fonte: adaptada BALZANI, 2003 - ChemSketch™.

Com a formação da supramolécula, pode ocorrer a manutenção ou o desaparecimento de algumas características encontradas nas unidades isoladas, bem como o aparecimento de propriedades diferentes das unidades individuais que a formaram, tornando-a uma espécie interessante de ser estudada (AZZELLINI, 2000; BALZANI, 2003). Pensando em sistemas supramoleculares, o presente trabalho traz a rota sintética do composto *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl e dos complexos polinucleares *cis*-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(bpa)L]}₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ obtidos a partir dos compostos *trans*-[Ru(NH₃)₄(bpa)L](BF₄)₂, já estão descritos na literatura (DOS SANTOS *et al.*, 2016), visando a utilização em sistemas de fotoconversão de energia.

Procedimento Experimental

Síntese do *trans*-[Ru(NH₃)₄LL']²⁺: A síntese foi realizada conforme descrito na literatura (DOS SANTOS *et al.*, 2016)

180 mg de *trans*-[Ru(NH₃)₄SO₄L]Cl₂ (L = isn, 4-pic, 4-acpy e py) foram dissolvidos em 2,0 mL de água destilada e previamente desaerada. Argônio foi borbulhado durante 15 minutos nesta solução amarela, com posterior adição de amálgama de zinco. Essa solução continuou em atmosfera inerte por cerca de 20 minutos. Durante a reação, a solução passou para a cor vermelho alaranjada. Paralelamente dissolveu-se 440 mg do ligante 1,2-bis(4-piridil)etano (bpa) na menor porção de água destilada e desaerada possível, adicionando-se esta à solução inicial. A mistura resultante foi deixada sob borbulhamento constante de argônio durante 2 horas, protegida da luz. Após esse período, a solução resultante foi filtrada sobre uma solução saturada recém preparada e filtrada de NaBF₄ na proporção de 1:1 (1g NaBF₄/1mL de água) previamente desaerada, sendo em seguida, levada a geladeira para cristalizar. A mistura resultante foi filtrada e os cristais lavados com etanol, éter e secados a vácuo. A cor do sólido obtido variou de acordo com o ligante utilizado na síntese do *trans*-[Ru(NH₃)₄SO₂L']Cl₂. Rendimento médio: 50%.

Síntese do complexo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl: Foram dissolvidos em 20,0 mL de dimetilformamida (DMF) a quente 300,0 mg do ligante de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (dcbH₂). À esta solução foram adicionados 150,0 mg de cloreto de crômio (III) dissolvidos em 10,0 mL de DMF. Essa mistura foi colocada sob refluxo por 4 horas, havendo o aparecimento de um precipitado azul escuro. Após esse período, essa solução foi rota-

evaporada até redução de 1/3 do volume inicial. Essa solução foi levada a geladeira e deixada resfriar por 24 horas. O sólido foi recolhido por filtração e lavado com pequenas quantidades de etanol e éter e secados sob vácuo. O produto final apresentou uma coloração cinza azulado.

Purificação: A purificação foi feita com DMF a quente, com acompanhamento espectroscópico. Rendimento médio: 80 %.

Síntese dos complexos cis-{trans-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃, onde L = py, 4-pic, isn e 4-acpy: Foram dissolvidos 46,0 mg (0,077 mmol) do complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(L)(bpa)](BF₄)₂ (onde L = py, 4-pic, isn e 4-acpy) em 5,0 mL de uma mistura metanol/acetonitrila, 50/50 sob atmosfera de argônio. Em outros 5,0 mL da mesma mistura, aos quais foram adicionadas algumas gotas de NaOH (0,50 mol.L⁻¹), foram dissolvidos 25 miligramas (0,038 mmol) do complexo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl. As duas soluções foram misturadas e colocadas em um banho maria (60°C), em atmosfera de argônio durante 4,5 horas, havendo a precipitação de um sólido, cuja cor depende de L. A mistura resultante foi rotaevaporada até a redução de 1/3 do seu volume inicial, e colocada para resfriar. O sólido foi separado por filtração lavado com etanol, éter e secado à vácuo.

Rendimentos médios para os complexos Ru(II)-Cr(III)-L:

cis-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(py)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ **65%**;

cis-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ **60%**;

cis-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ **70%**;

cis-{*trans*-[Ru(NH₃)₄(4-acpy)(bpa)]₂[Cr(dcbH₂)₂](BF₄)₄Cl₃ **50%**.

Análise elementar: As medidas de análise elementar foram realizadas no Instituto de Química da USP-SP, com o objetivo de determinar a porcentagem de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio dos monômeros de rutênio e crômio e dos complexos polinucleares Ru(II)-Cr(III)-L (onde L = py, 4-pic, isn e 4-acpy).

Análise cromatográfica dos compostos: Foram feitas medidas de cromatografia em placa e em coluna de alumina, a fim de se verificar se os compostos obtidos eram apenas misturas dos dois compostos ou se tratava de um sistema supramolecular. Para a medida, utilizou-se uma coluna de vidro de 14 cm de comprimento por 0,5 cm de diâmetro, unida por um funil de separação colocado a aproximadamente 130 cm acima da coluna, com o intuito de manter a vazão de eluição em torno de 1,0 mL.min⁻¹. A verificação foi acompanhada

espectrofotometricamente, utilizando como referência o espectro de absorção do próprio eluente. Foram recolhidas frações de aproximadamente 15,0 mL de cada eluente. Após a passagem de cada um dos compostos analisados, a alumina foi retirada de dentro da coluna e substituída por outra e realizada novamente a medida. O eluente utilizado para essa medida é constituído de uma solução contendo metanol/acetonitrila/NaOH 1,0 mol.L⁻¹ na proporção de 30/69/1 (em volume) respectivamente.

Espectros de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis): Todas as medidas de espectros de absorção foram feitas utilizando-se cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1,0 cm nos espectrofotômetros: HP 8453 e 8452 de arranjo de diodos, interfaciado a um PC compatível HP Vectra XM. Os espectros, tanto para os monômeros de Ru(II), quanto para os complexos polinucleares, foram obtidos em temperatura ambiente, tomando-se o cuidado para que a solução não ficasse exposta a luz.

Espectros na região do Infravermelho (IV): As medidas para obtenção dos espectros na região do infravermelho médio foram realizadas em um Espectrofotômetro FT-IR Spectrum 1000-Perkin Elmer, de resolução 2,0 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr, na faixa que compreende 4400 a 400 cm⁻¹.

Voltametria Cíclica: Os voltamogramas cíclicos dos complexos foram obtidos empregando-se um Potenciostato/Galvanostato - Par - modelo 273, utilizando o programa M270 da Par e um Potenciostato/Galvanostato – Autolab PGSTAT20, Windows version. Os voltamogramas cíclicos dos monômeros de rutênio e das tríades foram obtidos a partir de um sistema eletroquímico utilizando-se um eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho), um eletrodo de Ag/AgCl em cloreto saturado (eletrodo de referência) e um fio de platina (eletrodo auxiliar). As soluções contendo os complexos foram preparadas a partir de um eletrólito suporte de KCl 0,1 mol.L⁻¹, e purgadas com gás argônio, na ausência de luz. Os processos eletroquímicos foram caracterizados pelos valores do E_f, calculado pela média aritmética dos potenciais de picos do processo anódico e catódico correspondente (Figura 2). O cálculo do potencial formal é dado pela média aritmética entre o pico anódico e catódico, conforme a expressão:

$$E_f = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

Para os voltamogramas cíclicos que não apresentam linha de base catódica bem definida, aplicou-se o método de Nicholson (NICHOLSON, 1966).

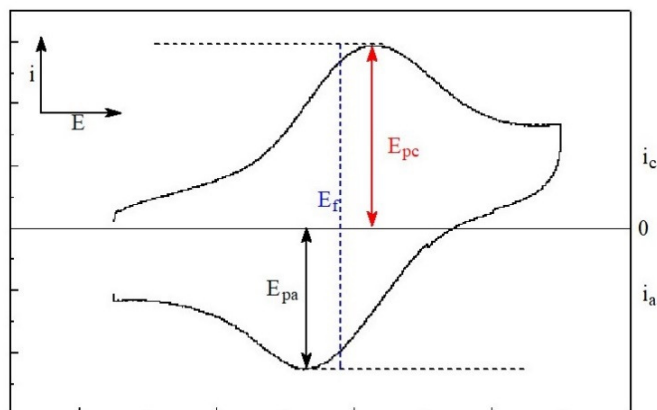


Figura 2 - Parâmetros obtidos em um voltamograma cíclico de um processo reversível para o cálculo da razão processo anódico e catódico.

Fonte: adaptado de NICHOLSON, 1966.

Resultados e discussão

Resultados análises elementares: A tabela 1 traz os dados de análise elementar obtidos para os complexos polinucleares.

Tabela 1 - Resultados das microanálises de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos complexos polinucleares sintetizados e do complexo de cromo.

Complexos polinucleares Ru(II)-Cr(III) - L		C %	N %	H %
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (py)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ }	Teórico	37,24	13,49	3,85
	Experimental	37,16	13,66	5,10
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-pic)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ }	Teórico	36,73	13,77	3,88
	Experimental	37,12	13,62	4,10
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (isn)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ . 4NaBF ₄ }	Teórico	26,73	10,30	3,79
	Experimental	26,3	9,85	4,50
<i>cis</i> -{ <i>trans</i> -[Ru(NH ₃) ₄ (4-acpy)(bpa)] ₂ [Cr(dcbH ₂) ₂](BF ₄) ₄ Cl ₃ . 2H ₂ O. 5NaBF ₄ }	Teórico	27,06	9,79	2,90
	Experimental	26,97	8,92	4,50
<i>cis</i> -[Cr(dcbH ₂) ₂ (Cl ₂)]Cl	Teórico	43,36	8,43	2,73

	Experimental	43,40	10,46	4,78
--	--------------	-------	-------	------

Fonte: Autores.

Espectro do Complexo de Crômio: O espectro eletrônico na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis) do complexo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl é mostrado na figura 3 e apresenta aspectos semelhantes ao complexo [Cr(bpy)₃]³⁺ sintetizado por Lima (LIMA, 1996) e aos complexos [Cr(bpy)₃X_n]³⁺ sintetizados por Ryu (RYU & ENDICOTT, 1988).

A análise do espectro UV-Vis do complexo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl (Figura 3), mostra bandas pouco definidas e centradas em de 430 nm, que podem ser atribuídas a uma co-excitação vibracional envolvendo um acoplamento entre a banda de transição do tipo d-d (centrada no metal) e as transições vibracionais internas do ligante (IL). Diferentemente do observado na literatura (RYU & ENDICOTT, 1988), a presença de apenas duas bandas no complexo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl pode ser atribuída ao grupos carbóxi (COOH) que interfere nas interações entre as bandas centradas no metal (tipo d-d) e internas do ligante (tipo IL). Essa interferência provoca uma sobreposição de bandas em torno de 300 nm.

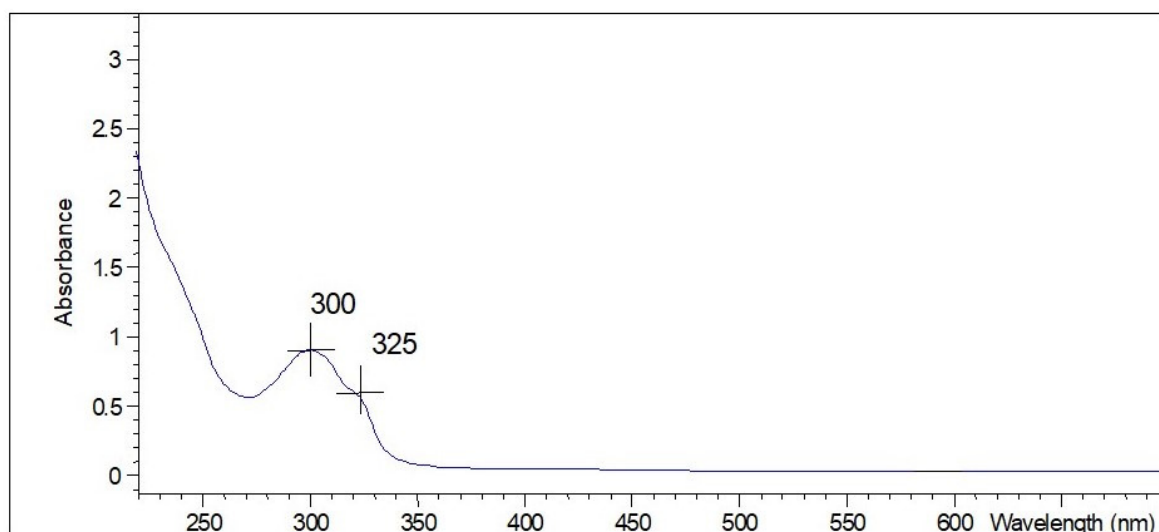


Figura 3 - Espectro eletrônico quantitativo do composto *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl em solução aquosa basificada com concentração igual a 3,41x10⁻⁵ mol.L⁻¹.

Fonte: Autores.

A tabela 2 mostra parâmetros espectrais de alguns complexos de crômio obtido em solução aquosa em comparação ao complexo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl.

Tabela 2 - Comparação entre dados espectrais da literatura e o complexo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl

Complexo	$\lambda_{\text{máx}} / \text{nm} (\log \epsilon)$			Ref.
[Cr(dcbH ₂) ₂ Cl ₂] ⁺	300 (4,42)	325 (4,17)	————	*
[Cr(bpy) ₂ Cl ₂] ⁺	445 (1,95)	418 (2,32)	394 (2,43)	a
[Cr(bpy) ₂ (dpp)] ³⁺	449 (2,18)	418 (2,71)	394 (2,90)	a
[Cr(bpy) ₂ (bpm)] ³⁺	442 (2,24)	414 (2,73)	390 (2,88)	a
[Cr(bpy) ₂ (en)] ³⁺	448 (2,02)	418 (2,09)	390 (2,21)	b

* deste trabalho; a (LIMA, 1996); b (RYU & ENDICOTT, 1988)

Fonte: Autores.

Espectros de Absorção dos Complexos polinucleares Ru(II)-Cr(III)-L: Os espectros dos complexos polinucleares sintetizados, mostraram duas regiões distintas: uma correspondendo a região dos monômeros de rutênio (DOS SANTOS *et al.*, 2016) e outra correspondendo ao monômero de crômio figura 4.

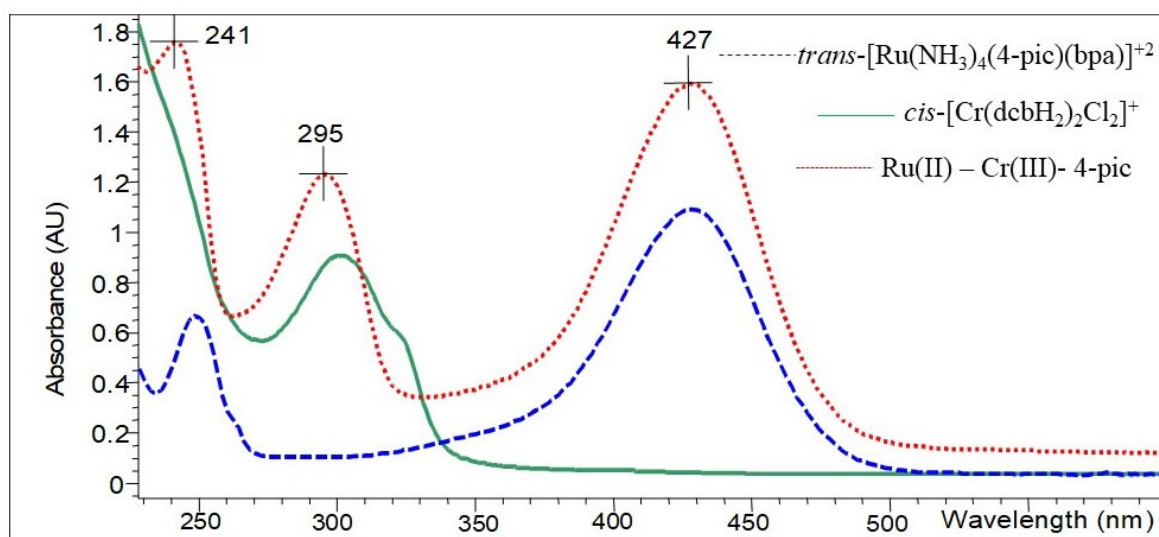


Figura 4 - Sobreposição dos espectros qualitativo: complexos polinucleares Ru(II)-Cr(III)-4pic, *trans*-[Ru(NH₃)₄(4-pic)(bpa)](BF₄)₂*cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl em solução aquosa.

Fonte: Autores.

O novo composto sintetizado revelou características pertencentes aos dois monômeros isolados, ou seja, os complexos Ru(II)-Cr(III)-L, apresentaram as bandas características do monômero de cromo e do monômero de rutênio. Segundo a literatura (LUDI, 1980), a classificação desses sistemas de complexos polinucleares com metais de transição em diferentes estados de oxidação, tem como característica principal a presença de interações eletrônicas entre os centros metálicos envolvidos. Esses sistemas, formados por duas ou mais unidades estáveis, sistemas supramoleculares, tem como característica manutenção ou o desaparecimento de algumas características encontradas nas unidades isoladas, bem como o aparecimento de propriedades diferentes das unidades individuais que a formaram (AZZELLINI, 2000; BALZANI, 2003). De fato, os dados observados na tabela 3 mostram que não houve alteração considerável na posição das bandas de absorção quando comparados aos monômeros isolados. Os monômeros de rutênio exibem intensas bandas ($\epsilon \sim 10^4 \text{ mol}^{-1}\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$) observadas na região do visível e tem sido atribuída às transições eletrônicas entre os orbitais moleculares centrados principalmente no metal (orbital essencialmente com características t_{2g}) e os orbitais moleculares centrados principalmente no ligante (com características essencialmente de π^* do ligante) (DOS SANTOS *et al.*, 2016). A banda observada 300 nm para os complexos polinucleares, pode ser atribuída a contribuição do monômero de cromo (LIMA, 1996), entretanto a segunda banda observada no monômero de cromo livre, foi encoberta em virtude da formação do complexo polinuclear.

Tabela 3 - Dados espectrais dos complexos polinucleares sintetizados.

Compostos	Sintetizado	log ϵ sintetizado
Cr(III)	300 (IL)	4,41
	325 (CM)	4.16
Ru(II) – Cr(III) – 4-pic	241 (IL)	4.39
	295(IL)	4.17
	427(TCML)	4.21
Ru(II) – Cr(III) – 4-acpy	250 (IL)	3.92
	315 (IL)	3.69
	366 (TCML-2)	3.61
	510 (TCML-1)	4.01
Ru(II) – Cr(III) – py	245 (IL)	4,17
	298 (IL)	4,00
	426 (TCML)	4,13
Ru(II) – Cr(III) – isn	250 (IL)	4,36
	300 (IL)	4,19
	366 (TCML-2)	4,09
	474 (TCML-1)	4,23

Fonte: Autores.

Análise cromatográfica dos complexos polinucleares: Com o intuito de verificar se houve a formação dos complexos polinucleares e não a sua simples mistura, foram realizados ensaios cromatográficos, com acompanhamento espectroscópico na região do Uv-Vis. O exemplo mostrado na figura 5 mostra os espectros das frações obtidas nas eluições realizadas em coluna cromatográfica de Al_2O_3 .

A análise cromatográfica dos complexos polinucleares por espectroscopia na região do UV-Vis, não mostrou a presença dos monômeros de cromo e rutênio nas frações analisadas. Um exemplo dos espectros obtidos para cada fração pode ser observado na figura 5, que mostra, para o composto polinuclear Ru(II)-Cr(III)-4-acpy o aparecimento simultâneo das bandas correspondentes aos monômeros de cromo e rutênio. Esse experimento, juntamente com a análise elementar, atestam a formação dos complexos polinucleares de Ru(II)-Cr(III) – L.

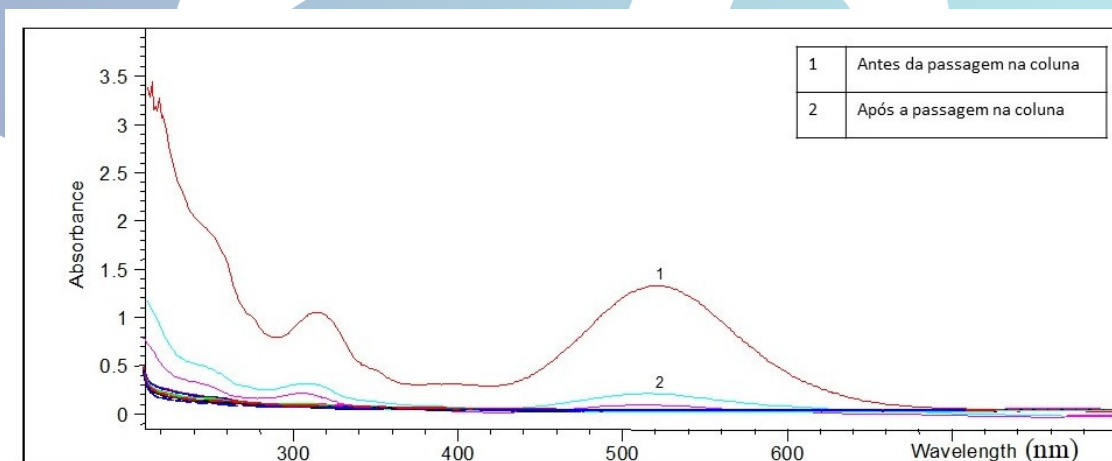


Figura 5 - Acompanhamento espectrofotométrico do compostos polinuclear Ru(II)-Cr(III)-4-acpy antes e após a passagem em coluna cromatográfica de Al_2O_3 .

Fonte: Autores.

Análise Espectroscópica na região do Infravermelho: A figuras 6, mostra o espectro de infravermelho do complexo de cromo sintetizado nesse trabalho. A análise do gráfico mostra uma intensa banda em 3500 cm^{-1} , atribuída ao grupo $-\text{COOH}$, do ligante 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (WAGNER & BARAN, 2004). Observamos também uma intensa banda por volta de 1647 cm^{-1} , atribuída a carbonila do ligante (CARMICHAEL & EDWARDS, 1972). A região de $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ ilustra a presença de $-\text{CH}_3$ e ou $-\text{CH}_2$. As harmônicas na região de $1500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ indicam o acoplamento de bandas de deformação axial do anel piridínico ($-\text{C}=\text{C}$; $-\text{C}=\text{N}$) (GOLDSWORTHY *et al.* 2014).

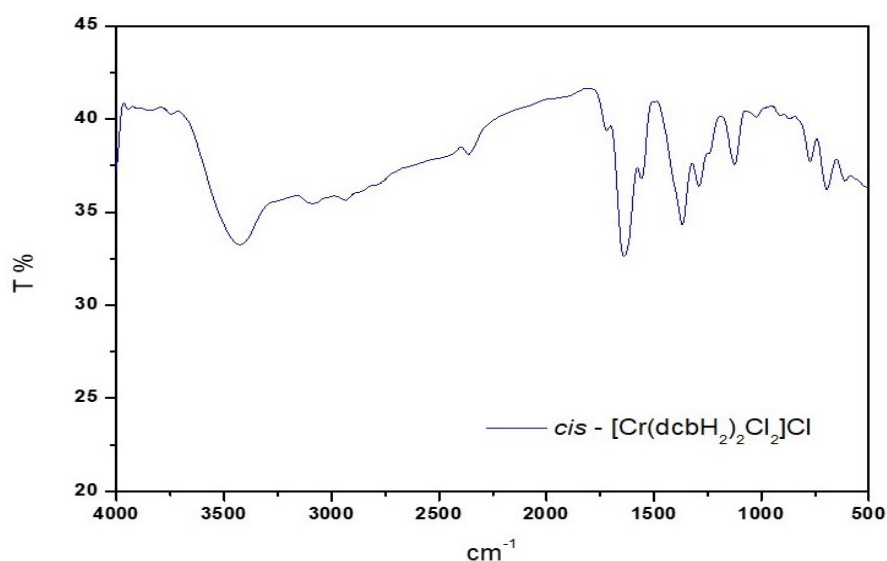


Figura 6 - Espectro de infravermelho qualitativo do composto *cis*-[Cr(dcbH₂)₂Cl₂]Cl em KBr.

Fonte: Autores.

Como exemplo dos espectros de infravermelho obtidos para os complexos polinucleares, a figura 7 traz o espectro do complexo polinuclear Ru(II)-Cr(III)-py, que foi utilizado como referência para a construção das tabelas 4 e 5, que traz apenas a posição dos grupos substituintes em cada sistema polinuclear.

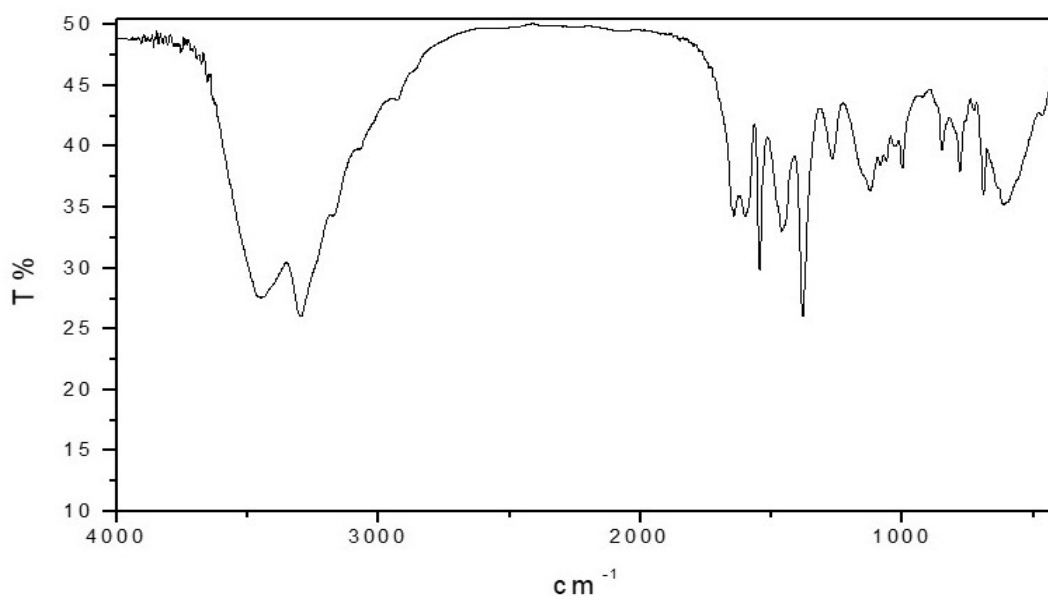


Figura 7 - Espectro de infravermelho médio para o complexo Ru(II)-Cr(III)-py em KBr.

Fonte: Autores.

Tabela 4 - Características gerais do espectro na região do IV dos complexos polinucleares Ru(II)-Cr(III)-py.

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo pertencente	Tipo de deformação
3600-3100	OH	Axial
~ 3100	C-H de anel aromático	Axial
3000-2800	C-H de CH ₃ ou CH ₂	Axial
~1700	C=O	
1300-1600	-C=C-	Axial
	-C=N-	Axial
	-C-H- de anel aromático	Angular
800-700	=N- aromático	Angular

Fonte: Autores.

Tabela 5 - Características específicas do espectro na região do IV dos complexos polinucleares Ru(II)-Cr(III)-L (L = isn e 4-acpy)

Composto polinuclear Ru(II)-Cr(III)-L	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo pertencente	Tipo de deformação
isn	~ 1670	C=O (amida)	axial
4-acpy	~1680	C=O (acetil)	axial

Fonte: Autores.

Destacamos que os complexos polinucleares do ligante isn e 4-acpy, apresentaram, na região de 3500 a 3000 cm⁻¹ uma “sobreposição” das bandas em virtude da presença do grupo –COOH, do complexo de crômio. A banda (C=O), nesses complexos polinucleares Ru(II)-Cr(III)-isn e Ru(II)-Cr(III)-4-acpy, apresentaram um deslocamento para uma região de menor energia, o que segundo Ataç e seus colaboradores (ATAÇ *et al.*, 2006), revelam que, a ligação entre o metal e os ligantes heterocíclicos nitrogenados com grupos carbonila acontece pelo oxigênio do grupo (C=O). Outros modos vibracionais, utilizados anteriormente para diferenciação dos complexos de rutênio (monômeros) não puderam ser distinguidos nos complexos polinucleares final, devido aos grupos constituintes do monômero de crômio (DOS SANTOS *et al.*, 2016).

Voltametria cíclica: A figura 8 mostra um exemplo dos voltamogramas cíclicos obtidos para a série de complexos polinucleares de Ru(II)-Cr(III)-L, no qual fica evidente o processo redox do sistema.

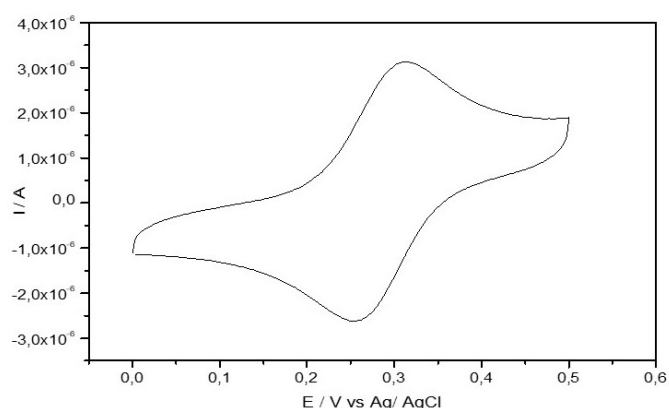


Figura 8 - Voltamograma cíclico da solução do complexo polinuclear Ru(II)-Cr(III)-py $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ em KCl 0,1 mol.L⁻¹.

Fonte: Autores.

De maneira geral, observamos que os compostos apresentam os seguintes potenciais formais que estão sumarizados na tabela 6.

Tabela 6 - Potencial formal dos complexos polinucleares Ru(II)-Cr(III)-L.

Composto polinuclear Ru(II)-Cr(III)-L	E _f (mV)	λ (nm)
py	450,0	245 (IL) 298 (IL) 426 (TCML)
isn	480,3	250 (IL) 300 (IL) 366 (TCML-2) 474 (TCML-1)
4-acpy	581	250 (IL) 315 (IL) 366 (TCML-2) 510 (TCML-1)
4-pic	449	241 (IL) 295(IL) 427(TCML)

Fonte: Autores.

A análise dos dados da tabela 6 mostram valores de E_f em mV, referentes ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH), pela adição de 0,222 V ao potencial obtido, e as bandas de TCML dos complexos polinucleares de Ru(II)-Cr(III) sintetizados neste trabalho. Estudos realizados com aminas de rutênio revelaram que a mudança de uma amônia no [Ru(NH₃)₆]^{+3,+2} ou da água no [Ru(NH₃)H₂O]^{+3,+2}, por um ligante insaturado L, como as piridinas, provocava um aumento no valor do potencial formal (E_f) (LIM *et al.*, 1972; MATSUBARA & FORD, 1976).

Esse aumento foi atribuído às interações σ e π do ligante L com o rutênio (II). Então ligantes insaturados devem estabilizar o estado de oxidação II do rutênio, assim, quanto maior a capacidade de recepção π e menor a capacidade σ do ligante L, maior o E_f , conforme ilustrado na figura 9.

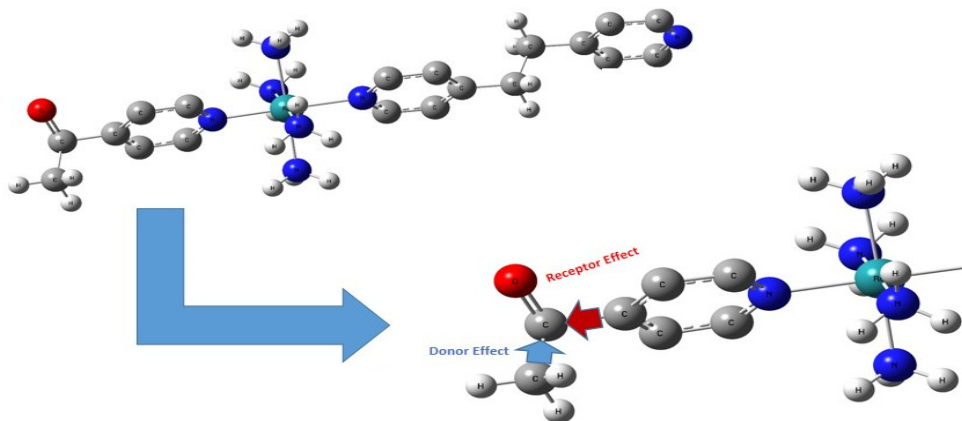


Figura 9 - Efeito receptor/doador do grupo carbonila.
Fonte: Autores.

Os grupos 4-acetilpiridina (4-acpy) e isonicotinamida (isn) são receptores de elétrons e, conforme podemos constatar pela tabela 6, os potenciais observados para os compostos obtidos com esses ligantes foram alto. Esse fato pode ser atribuído à carbonila destes substituintes, que ocasiona um efeito receptor sobre o anel aromático. O grupo amida, do ligante isn, é também receptor de elétrons, porém o efeito global no complexo, evidenciado pelo potencial, é menor do que o observado no complexo com o ligante 4-acpy que apresenta uma carboxila.

Conclusão

As sínteses realizadas para o complexo de cromo *cis*-[Cr(dcbH₂)₂(Cl₂)]Cl e os complexos polinucleares Ru(II)-Cr(III)-L onde (L= py, 4-pic, isn e 4-acpy) mostraram ser reprodutíveis e com rendimentos parecidos entre elas. As análises elementares de C, N, H nos permitiram chegar a uma fórmula molecular para os complexos polinucleares e de cromo. A análise cromatográfica revelou que houve apenas a formação dos compostos polinucleares, pois como os monômeros de rutênio e cromo possuem massas menores do que os complexos polinucleares e tempos de passagem pela coluna diferente, seria possível detectar a presença, separadamente, dos monômeros nas frações analisadas, o que não foi observado durante a análise.

A caracterização por espectroscopia na região do UV-vis, revelou as bandas observadas em cada um dos monômeros Ru(II) e Cr(III), no complexo polinuclear final permaneceu praticamente inalterada, apresentando bandas de TCML, na mesma região do espectro, com deslocamentos inferiores a 10 nm. Já os resultados eletroquímicos revelaram que os complexos Ru(II)-Cr(III)-L também possuem o par redox, semelhante ao observado nos monômeros de Rutênio. Esses resultados credenciam os complexos polinucleares aqui sintetizados, para serem utilizados em sistemas de fotoconversão de energia solar.

Agradecimentos

Os autores agradecem as agências brasileiras CAPES, FAPEMIG, pelo suporte material e financeiro.

Referências

ALLEN, A.; SENOFF, C. Nitrogenopentammineruthenium (II) complexes. **Chemical Communications**, v. 24, p. 621-622, 1965.

ATAÇ, A.; YURDAKUL, Ş.; IDE, S. Synthesis and vibrational spectroscopic studies of isonicotinamide metal (II) halide complexes. **Journal of Molecular Structure**, v. 783, n. 1-3, p. 79-87, 2006.

AZZELLINI, G. C. Supramolecular effects in dendritic systems containing photoactive groups. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 72, p. 33-38, 2000.

BALZANI, V. Photochemical molecular devices. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 2, p. 459-476, 2003.

CAMPAGNA, S.; PUNTORIERO, F.; NASTASI, F.; BERGAMINI, G.; BALZANI, V. Photochemistry and photophysics of coordination compounds: ruthenium. *In*: **Photochemistry and photophysics of coordination compounds I**. Springer, p. 117-214 2007.

CARMICHAEL, W.; EDWARDS, D. Complexes of molybdenum (IV) chloride with potentially bridging nitrogen donor ligands. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 34, p. 1181-1186, 1972.

CHAGAS, M. A. S.; GALVÃO, A. D.; DE MORAES, F. T.; RIBEIRO, A. T. B. N. SIQUEIRA, A. B.; SALAMA, C. C. A.; ARRAIS-SILVA, W.W.; SOUSA, K. M. D.; PEREIRA, C. C. S.; SANTOS, W. B. Synthesis, characterization and analysis of

leishmanicide ability of the compound $[\text{Ru}(\text{Cl})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{gly})]$. **Open Journal of Inorganic Chemistry**, v. 7, p. 89, 2017.

PEREIRA, F. C.; LIMA, A. P.; VILANOVA-COSTA, C. A. S. T.; PIRES, W. C.; RIBEIRO A. S. B. B.; PEREIRA, L. C. G.; PAVANIN, L. A.; SANTOS, W. B.; SILVEIRA-LACERDA, E. P. Cytotoxic effects of the compound cis-tetraammine (oxalato) ruthenium (III) dithionate on K-562 human chronic myelogenous leukemia cells. **SpringerPlus**, v. 3, p. 301, 2014.

LIMA, A. P.; PEREIRA, F. C.; VILANOVA-COSTA, C. A. S. T.; SOARES, J. R.; PEREIRA, L. C. G.; PORTO, H. K. P.; PAVANIN, L. A.; SANTOS, W. B.; SILVEIRA-LACERDA, E. P. Induction of cell cycle arrest and apoptosis by ruthenium complex cis-(dichloro) tetramineruthenium (III) chloride in human lung carcinoma cells A549. **Biological Trace Element Research**, v. 147, p. 8-15, 2012.

SILVEIRA-LACERDA, E. P.; VILANOVA-COSTA, C. A. S. T.; HAMAGUCHI, A.; PAVANIN, L. A.; GOULART, L. R.; HOMSI-BRANDENBURGO, M. I.; SANTOS, W. B.; SOARES, A. M. NOMIZO, A. The ruthenium complex cis-(dichloro) tetraammineruthenium (III) chloride presents selective cytotoxicity against murine B cell lymphoma (A-20), murine ascitic sarcoma 180 (S-180), human breast adenocarcinoma (SK-BR-3), and human T cell leukemia (Jurkat) tumor cell lines. **Biological Trace Element Research**, v. 135, p. 98-111, 2010.

DOS SANTOS, W. B.; CHAGAS, M. A. S.; DE SOUSA, K. M. D.; COSTA, D. T.; PAVANIN, L. A. Synthesis, characterization, spectral properties and electrochemical of compounds $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{L}(\text{bpa})]^{2+}$. **Open Journal of Inorganic Chemistry**, v. 6, p. 135, 2016.

DOS SANTOS, W. B.; AMORIM, K. A. E.; GALVÃO, A. D.; MORAES, F. T.; FORTALEZA, D. B.; PAVANIN, L. A. Photochemical properties of $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{bpa})(\text{L})]^{2+}$ ($\text{L}=\text{py}$, isn , 4-acpy or 4-pic). **Photochemistry and Photobiology**, v. 95, p. 1306-1310, 2019.

FORD, P. C. Properties and reactions of ruthenium (II) amine complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 5, p. 75-99, 1970.

FORD, P. C.; KUEMPEL, J. R.; TAUBE, H. Acid-catalyzed aquation of hexaammineruthenium (II) and pentaaminepyridineruthenium (II) complex ions. **Inorganic Chemistry**, v. 7, p. 1976-1983, 1968.

GOLDSWORTHY, J. S.; STAPLES, R. J.; LADUCA, R. L. Luminescent zinc terephthalate coordination polymers with pyridylnicotinamide ligands: effect of added base and nitrogen donor disposition on topology. **Journal of Molecular Structure**, v. 1062, p. 116-124, 2014.

IHA, N. Y. M. Supramolecular photochemistry and solar cells. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 72, p. 67-74, 2000.

LIM, H. S.; BARCLAY, D. J.; ANSON, F. C. Formal potentials and cyclic voltammetry of some ruthenium-ammine complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 11, p. 1460-1466, 1972.

LIMA, J. F. D. Reatividade fotoquímica dos cianocomplexos de ferro (II) e de sistemas multicomponentes. **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo, 1996.

LUDI, A. Descriptive chemistry of mixed-valence compounds. *In: Mixed-valence compounds*. Springer, p. 25-47, 1980.

MATSUBARA, T.; FORD, P. C. Some applications of cyclic voltammetry to the reactions and properties of ruthenium ammine complexes. Reduction potentials and rate studies. **Inorganic Chemistry**, v. 15, n. 5, p. 1107-1110, 1976.

NICHOLSON, R. S. Semiempirical procedure for measuring with stationary electrode polarography rates of chemical reactions involving the product of electron transfer. **Analytical Chemistry**, v. 38, p. 1406-1406, 1966.

PAVANIN, L. A.; NOVAIS DA ROCHA, Z.; GIESBRECHT, E.; TFOUNI, E. Photoaquation of cis-bis (azine) tetraammineruthenium (II) complexes, *cis*-[Ru(NH₃)₄(L)(L')]ⁿ⁺¹. **Inorganic Chemistry**, v. 30, p. 2185-2190, 1991.

PORTO, H. K. P.; VILANOVA-COSTA, C. A. S. T.; MELLO, F. M. S.; COSTA, W. L.; LIMA, A. P.; PEREIRA, F. C.; ALMEIDA, M. A. P.; GRAMINHA, A. E.; BATISTA, A. A.; SILVEIRA-LACERDA, E. P. Synthesis of a ruthenium (II) tryptophan-associated complex and biological evaluation against Ehrlich murine breast carcinoma. **Transition Metal Chemistry**, v. 40, p. 1-10, 2015.

RYU, C. K.; ENDICOTT, J. F. Synthesis, spectroscopy, and photophysical behavior of mixed-ligand mono- and bis (polypyridyl) chromium (III) complexes. Examples of efficient, thermally activated excited-state relaxation without back intersystem crossing. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 13, p. 2203-2214, 1988.

SUN, D.; ZHANG, W.; YANG, E.; LI, N.; LIU, H.; WANG, W. Investigation of antibacterial activity and related mechanism of a ruthenium (II) polypyridyl complex. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 56, p. 17-21, 2015.

TAUBE, H.; GAUNDER, R. Reduction of complexes of pentaammineruthenium (III) with pyridine derivatives. **Inorganic Chemistry**, v. 9, p. 2627-2639, 1970.

WAGNER, C. C.; BARAN, E. J. Spectroscopic and magnetic behaviour of the copper (II) complex of L-tryptophan. **Acta Farmaceutica Bonaerense**, v. 23, p. 339-342, 2004.