SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE UM NOVO AQUACOMPLEXO DIARSÍNICO DE RUTÊNIO (II)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW RUTHENIUM (II) DIARSINIC AQUACOMPLEX

BATALINI, Claudemir^{1*}; DE GIOVANI, Wagner Ferraresi²;

¹ Universidade Federal de Mato Grosso - ICET/CUA, LAPQUÍM - Unidade II - Pontal do Araguaia - MT - Brasil

² Universidade de São Paulo, FFCLRP - Ribeirão Preto - SP - Brasil

* Autor correspondente
e-mail: pirapotimao@msn.com

Received 10 February 2019; received in revised form 20 February 2019; accepted 17 April 2019

RESUMO

Complexos de rutênio são empregados como catalisadores, conversores de energia, alguns apresentam atividade biológica, entre outras aplicações. A química do rutênio reserva uma estabilidade notável quando complexado a ligantes orgânicos, principalmente bipyridínicos e tripiridínicos. Aquacomplexos polipiridínicos de rutênio comportaram-se como excelentes eletrocatalisadores na conversão de substâncias orgânicas, pois oferecem interessantes padrões de ligação junto ao rutênio. A preparação de aquacomplexos de rutênio combinando ligantes tripiridínicos e ligantes bidentados de arsina não aparece descrita oficialmente. Verificaram-se boas vantagens ao se utilizar ligantes que contém sítios mono, di ou tripiridínicos mistos com ligantes bidentados em sua esfera de coordenação, como a estabilidade verificada desses complexos, sem perda de ligantes durante o processo e a possibilidade de um melhor controle estereoquímico durante a síntese desses complexos. Desta feita, este trabalho ressalta a síntese, em três etapas, de um novo aquacomplexo tripiridínico de rutênio contendo uma arsina bidentada: $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$ ($L=Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2$); ($totpy=4'-(4-toluid)-2,2':6',2''-tripiridina$). Cada etapa da rota sintética apresentou um rendimento reacional significativo e os resultados de sua caracterização voltamétrica, espectroscópica e microanalítica apontam positivamente para a estrutura química proposta do complexo.

Palavras-chave: complexo metálico, tripiridina, ligante bidentado.

ABSTRACT

Ruthenium complexes are used as catalysts, energy converters, some have biological activity, among other applications. The ruthenium chemistry reserves remarkable stability when complexed with organic ligands, mainly bipyridine and tripyridine. Ruthenium polypyridine aquacomplexes have acted as excellent electrocatalysts in the conversion of organic substances, since they offer interesting patterns of binding with ruthenium. The preparation of ruthenium aquacomplexes combining tripyridine and bidentate arsine ligands is not officially described. Good advantages have been found when using ligands containing mixed mono, di or tripyridines with bidentate ligands in their coordination sphere, such as the verified stability of these complexes, without loss of ligands during the process and the possibility of better stereochemical control during the synthesis of these complexes. This work stands out the synthesis, in three stages, of a new ruthenium tripyridine complex containing a bidentate arsine: $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$ ($L=Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2$); ($totpy=4'-(4-tolyl)-2,2':6',2''-terpyridine$). Each step of the synthetic route showed a significant reaction yield and the voltammetric, spectroscopic and microanalytical characterization results point positively to the proposed chemical structure of the complex.

Keywords: metal complex, terpyridine, bidentate ligand.

1. INTRODUÇÃO:

Polipiridinas bidentadas e tridentadas como 2,2'-bipiridina, 2,2':6',2''-tripiridina e seus derivados substituídos são frequentemente usadas na composição de uma química modificada do rutênio, com maior extensão para o ligante bidentado, ambos proporcionando uma alta estabilidade ao complexo metálico com relação à perda destes ligantes (Meyer, 1984; Tse *et al.*, 2005; Ezhilarasu *et al.*, 2017). O menor número de trabalhos relatados na literatura envolvendo complexos de rutênio com ligantes tripiridínicos e seus derivados se deve muito à complexidade na síntese deste tipo de ligante (Kanabusa *et al.*, 1994; Ezhilarasu *et al.*, 2017). Por outro lado, ligantes tridentados revelam-se promissores pelo seu diferente padrão de coordenação com o centro metálico, comparado com o ligante bipiridínico, evitando em muitos casos a formação de isômeros, já observado para vários complexos quelados com o ligante 2,2'-bipiridina (Collin *et al.*, 1991). Esse aspecto pode gerar complexos que venham a atuar com interessantes efeitos catalíticos.

As primeiras sínteses e estudos de complexos polipiridínicos de rutênio mistos com fosfinas e arsinas mono e bidentadas e ainda estilbinas monodentadas foram realizadas há cerca de 40 anos (Sullivan *et al.*, 1978; Jung & Garrou, 1982; Chakravarty *et al.*, 1984). Encontra-se hoje um número bem maior de trabalhos sobre o assunto (Dovletoglou *et al.*, 1996; Manikandan *et al.*, 2015), inclusive trabalhos onde são preparados complexos de rutênio com ligantes bidentados mistos de arsina e fosfina (Na *et al.*, 1996; Chilvers *et al.*, 2003). As primeiras pesquisas relatam que, embora fosfinas e arsinas sejam bastante susceptíveis à oxidação, são extremamente estáveis na esfera de coordenação do rutênio, apresentando uma larga variedade de conhecidas propriedades estéricas e eletrônicas (Marmion & Takeuchi, 1988); essa versatilidade possibilita estabilizar complexos onde os centros metálicos assumem diferentes estados de oxidação.

Ligantes bidentados diarsínicos e difosfínicos oferecem algumas vantagens sobre seus análogos monodentados por fornecer melhor controle sobre o número de coordenação e estereoquímica do complexo resultante e por diminuir processos de troca intra- e intermoleculares (Chaudret *et al.*, 1988; Gao *et al.*, 1996). Embora a utilização de ligantes bidentados do tipo difosfinas e diarsinas na preparação de complexos de rutênio seja

conhecida há quatro décadas, um número bem menos significativo de trabalhos aparecem na literatura contendo complexos polipiridínicos de rutênio mistos com esses ligantes (Jung & Garrou, 1982; Dovletoglou *et al.*, 1996; Sussuchi *et al.*, 2006; Almeida *et al.*, 2014; Mello-Andrade *et al.*, 2018).

Alguns estudos eletrocatalíticos sistemáticos realizados pelo nosso grupo de pesquisa frente à substratos orgânicos, têm mostrado que sistemas aqua/oxocomplexos polipiridínicos de rutênio mistos com fosfinas ou arsinas, foram mais seletivos do que aqueles contendo apenas polipiridinas como ligantes (Lima *et al.*, 1998; Sussuchi *et al.*, 2006). Propôs-se, dessa maneira, sintetizar um novo aquacomplexo tripiridínico de rutênio contendo ligante bidentado diarsínico (figura 1): $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$ ($L=Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2$; ($totpy=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina$) e caracterizá-lo por microanálise, técnicas voltamétricas e espectroscopia no visível.

Figura 1. Estrutura química do aquacomplexo diarsínico $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$.

2. PARTE EXPERIMENTAL:

2.1. Materiais e Reagentes:

Água bidestilada foi preparada a partir do tratamento de água destilada com solução alcalina de permanganato de potássio ($KMnO_4$) e posterior destilação (Morita & Assumpção, 2007). Água destilada foi obtida em aparelho destilador. Éter etílico foi destilado previamente em meio de ácido sulfúrico, visando a retirada de impurezas (Morita & Assumpção, 2007). Para os experimentos de voltametria cíclica, secou-se diclorometano em coluna de trióxido de alumínio (Al_2O_3). Todos os demais reagentes e solventes foram usados na sua forma comercial p.a., sem nenhuma purificação adicional, dos fornecedores:

Merck, Aldrich, Mallinckrodt e Sigma. Para a preparação da solução com pH 8,1 utilizou-se a mistura de sais $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com força iônica $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ (*tampões fosfato*), em uma solução de 70:30 mL de água bidestilada:t-butanol. Os valores dos pHs mencionados para as soluções tampão:t-butanol, foram obtidos diretamente da leitura do pHmetro e são, portanto, pHs aparentes. O pH 1,0 foi obtido com solução aquosa $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido trifluorometanossulfônico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$). Perclorato de tetrabutilamônio (Bu_4NClO_4) foi preparado a partir de brometo de tetrabutilamônio, seguindo procedimento da literatura (Sawyer & Roberts, 1974). Na preparação do amálgama de zinco, a 15,00 g de zinco granulado foram adicionados 20 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl) e lavados imediatamente com água destilada por várias vezes. Em seguida, adicionou-se 15 mL de uma solução 20% de cloreto de mercúrio (II). Após 15 minutos, a solução foi separada e o amálgama foi lavado várias vezes com água destilada. Adicionou-se pequenas porções de ácido nítrico concentrado (HNO_3), seguindo-se de várias lavagens com água destilada. O amálgama de zinco foi seco ao ar.

2.2. Aparelhagens:

As análises eletroquímicas foram realizadas à temperatura e pressão atmosféricas, em aparelho potenciostato/galvanostato FAC-200 A, acoplado a um registrador de corrente Intralab. Para voltametria cíclica foi empregada uma célula eletroquímica contendo eletrodo de calomelano saturado como referência, fio de platina como eletrodo auxiliar e eletrodo de trabalho de carbono vítreo de $0,086 \text{ cm}^2$ e diâmetro 0,40 cm. Espectros de RMN¹H foram obtidos em aparelho Bruker AC-80 (80MHz), utilizando clorofórmio deuterado (CDCl_3) como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno (0 ppm na escala δ). Espectros no visível foram obtidos em aparelho Hewlett Packard modelo 8452, em células de quartzo de 1,00 cm de caminho ótico. Microanálises dos complexos foram realizadas no Instituto de Química da USP/São Paulo. Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram obtidas em espectrofotômetro Bruker ESR 300 - E, a -196°C .

Para os experimentos de eletrooxidação foi usada uma célula eletroquímica de dois compartimentos, contendo calomelano saturado como eletrodo de referência, placa de platina

(área $1,00 \text{ cm}^2$, espessura $0,20 \text{ cm}$) como eletrodo auxiliar, dentro de um tubo de vidro sinterizado. Como eletrodo de trabalho usou-se uma rede de platina de $164,00 \text{ cm}^2$ de área e diâmetro do fio $0,16 \text{ mm}$.

2.3. Síntese do ligante tripiridínico *totpy* [4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina]:

A preparação do ligante *totpy* foi realizada em três etapas, seguindo-se procedimentos da literatura (Basset *et al.*, 1981; Spahni *et al.*, 1984; Constable & Ward, 1988), com algumas adaptações (figura 2). A caracterização foi feita por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN¹H) (figura 4).

Figura 2. Rota sintética da preparação do ligante tripiridínico *totpy* [4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina].

1ª ETAPA- Reação de formação dos isômeros **A** e **B** (da figura 2):

Uma mistura de 7,45 g (61,50 mmol) de acetilpiridina, 3,57g (29,70 mmol) de p-tolualdeído, 36,00 g (0,47 mol) de acetato de amônio (NH_4OAc) e 52,50 g (0,90 mol) de acetamida foi submetida a refluxo entre $175-180^\circ\text{C}$ por 3 horas. A seguir, a solução foi resfriada a 120°C e foram adicionados 30 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) $11,00 \text{ mol.L}^{-1}$, recentemente preparada. Refluxou-se a mistura entre $130-135^\circ\text{C}$ por mais

2 horas. A solução foi resfriada à temperatura ambiente e a fase orgânica foi extraída com 4 porções de 50 mL de clorofórmio (CHCl_3) e secos com sulfato de magnésio (MgSO_4). O solvente foi evaporado até a secar e o produto bruto foi recristalizado dissolvendo em 70:70 mL de éter de petróleo:benzeno a quente e a seguir resfriando a solução à temperatura ambiente. Após filtração e secagem sob vácuo em dessecador, calculou-se o rendimento desta etapa.

2ª ETAPA - Separação dos isômeros **A** e **B** (da figura 2):

Uma solução contendo 3,45 g (1,00 mmol) de perclorato de ferro hexaidratado $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ em 30 mL de água foi reduzida em amálgama de zinco preparado anteriormente, sob agitação e atmosfera de N_2 , por 1 hora. Certificou-se de que todo o ferro foi reduzido ao íon ferroso, por testes com soluções de 1,10-fenantrolina e tiocianato de potássio (Basset *et al.*, 1981). A seguir, retirou-se o amálgama e a atmosfera de N_2 e adicionou-se uma solução constituída de 5,76 g dos isômeros **A** e **B**, dissolvidos em 100 mL de uma mistura de diclorometano:etanol (20:80). Manteve-se a mistura sob agitação à temperatura ambiente por 30 minutos. Após evaporação do diclorometano, adicionou-se 40 mL de uma solução de hexafluorofosfato de amônio (NH_4PF_6) 2,00 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, havendo imediata precipitação de um sólido. Após filtração, o produto foi seco sob vácuo em dessecador e o rendimento desta etapa foi calculado.

3ª ETAPA - Liberação do ligante *totpy*:

A uma solução de 13,50 g (13,60 mmol) do complexo $[\text{Fe}(\text{totpy})_2](\text{PF}_6)_2$ obtido anteriormente, em 120 mL de uma mistura de acetonitrila:água (80:40), mantida sob agitação a 0°C , foram adicionados 3,20 g (80,0 mmol) de NaOH . Após 1 hora, foram adicionados a esta mistura cerca de 150 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30%, gota a gota, durante 2 horas. Após filtração, desprezou-se o sobrenadante, e o precipitado, contendo hidróxido férrico e o ligante *totpy*, foi lavado várias vezes com CHCl_3 para retirada do ligante. Após evaporação do solvente, o produto bruto foi recristalizado em etanol e os cristais secos sob vácuo em dessecador. Após secagem, o rendimento da terceira etapa foi calculado.

2.4. Síntese do aquacomplexo diarsínico

$[\text{Ru}(\text{L})(\text{totpy})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L}=\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$) (*totpy*=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina):

A síntese total do complexo diarsínico $[\text{Ru}(\text{L})(\text{totpy})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$ envolveu três etapas, conforme a figura 3. As etapas são descritas na sequência:

Figura 3. Estratégia sintética das três etapas para a preparação do aquacomplexo diarsínico $[\text{Ru}(\text{L})(\text{totpy})(\text{OH}_2)](\text{ClO}_4)_2$.

1ª ETAPA- Preparação do complexo $[\text{Ru}(\text{totpy})\text{Cl}_3]$ (*totpy*=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina) (Sullivan *et al.*, 1980):

A uma solução de 0,46 g (1,76 mmol) de $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_3\text{Cl}_3]$ (obtida comercialmente) em 250 mL de etanol, mantida sob agitação, temperatura ambiente e atmosfera de N_2 , foram adicionados 0,57 g (1,76 mmol) do ligante *totpy* preparado anteriormente. A mistura foi então submetida a refluxo por 6 horas sob N_2 e posteriormente o solvente foi concentrado até um volume final em torno de 70 mL e a solução restante foi resfriada à 0°C . Após filtração, lavou-se o produto com éter etílico e secou-se os cristais sob vácuo em dessecador. Caracterizou-se o complexo por voltametria cíclica, ultravioleta no visível e microanálise.

2ª ETAPA- Preparação do complexo $[\text{Ru}(\text{L})(\text{totpy})\text{Cl}]\text{Cl}^-$ ($\text{L}=\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2$; (*totpy*=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina):

A uma solução de 0,40 g (0,75 mmol) de $[\text{Ru}(\text{totpy})\text{Cl}_3]$ (obtido da etapa 1) em 200 mL de

1,2-dicloroetano, mantida sob agitação, temperatura ambiente e atmosfera de N_2 , foram adicionados 0,40 g (0,82 mmol) de 1,2-bis(difenilarsino)etano (L), 0,10 g de LiCl e 0,5 mL de trietilamina. A mistura foi submetida a refluxo por 18 horas sob N_2 e a seguir o solvente foi evaporado até a secura. O produto bruto foi duas vezes recristalizado, dissolvendo em 2 mL de $CHCl_3$ e precipitando em 200 mL de éter etílico. Após filtração e secagem sob vácuo em dessecador, o rendimento foi calculado e o complexo foi caracterizado por voltametria cíclica e ultravioleta no visível.

3ª ETAPA: Preparação do aquacomplexo diarsínico
 $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$
 ($L=Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2$) ($totpy=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''$ -tripiridina):

À solução de 0,40 g de $[Ru(L)(totpy)Cl]^+Cl^-$ em 60:20 mL de etanol:água, mantida sob agitação, temperatura ambiente e atmosfera de N_2 , foram adicionados 0,60 g (2,00 mmol) de p-toluenossulfonato de prata. Refluxou-se a mistura por 1 hora sob N_2 e, após evaporação do etanol, resfriou-se a solução até a temperatura ambiente e filtrou-se para a retirada de AgCl que se forma durante a reação. Adicionou-se 5 mL de solução saturada de $NaClO_4$ à solução aquosa restante, havendo imediata precipitação dos cristais. O produto foi recristalizado dissolvendo-o em 2 mL de diclorometano e precipitando sobre 200 mL de éter etílico. Após filtração, o aquacomplexo diarsínico foi seco sob vácuo em dessecador e caracterizado por voltametria cíclica, ultravioleta no visível e microanálise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

3.1. Síntese do ligante tripiridínico totpy [$4'-(4-toluil)-2,2':6',2''$ -tripiridina]:

Com relação aos resultados das três etapas para a preparação do ligante totpy tem-se:

1ª ETAPA- Reação de formação dos isômeros A e B (da figura 2):

Obteve-se um produto sólido amarelo. O rendimento desta etapa foi de 60% (5,76 g), relativo à mistura dos isômeros A e B.

2ª ETAPA - Separação dos isômeros A e B (da figura 2):

Foram isolados cristais de cor violeta, cujo rendimento foi de 76% (13,50 g). Esse rendimento foi calculado levando em consideração a massa total dos isômeros A e B, usados nessa reação de complexação.

Em razão das diferentes geometrias, as propriedades complexantes dos isômeros A e B (figura 2) frente à Fe^{2+} são bem diferentes; o isômero B se comporta como um ligante 2,2-bipiridina “encoberto” e não complexaria com Fe^{2+} à temperatura ambiente. Por outro lado, o isômero A em presença de Fe^{2+} conduz imediatamente ao complexo $[Fe(totpy)_2]^{2+}$, de coloração violeta. Esta diferença de propriedades complexantes torna essa técnica muito útil e eficaz na separação dos isômeros (Constable & Ward, 1988). Nessa etapa, o complexo $[Fe(totpy)_2]^{2+}$ é obtido seletivamente, após isolamento, sob a forma de hexafluorofosfato.

3ª ETAPA - Liberação do ligante totpy:

Formaram-se cristais de cor rosa. O rendimento da terceira etapa foi de 33% (1,45 g). Nessa última etapa, o ligante totpy é liberado por oxidação do complexo de ferro com H_2O_2 em meio básico (figura 2). O Fe^{2+} é oxidado a Fe^{3+} , que precipita na forma de hidróxido férrico e o ligante é liberado em solução. Entretanto, observa-se ocasiões em que o ligante totpy precipita junto com o hidróxido férrico, como ocorreu nesta preparação, o que definiu o baixo rendimento desta etapa. De fato, dificuldades de precipitação nessa última etapa são relatados na literatura seguida (Spahni *et al.*, 1984; Constable & Ward, 1988).

O ligante totpy [$4'-(4-toluil)-2,2':6',2''$ -tripiridina] foi caracterizado por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (espectro – figura 4):

Figura 4. Espectro de RMN^1H do ligante tripiridínico sintetizado totpy [$4'-(4-toluil)-2,2':6',2''$ -tripiridina].

Os dados de RMN^1H (δ , $CDCl_3$, figura 4):

8,50-8,80 (m, 6H); 7,70-8,00 (m, 4H); 7,15-7,40 (m, 4H); 2,40 (s, 3H) estão em concordância com a estrutura química do ligante tripiridínico, uma vez que aparecem apenas os hidrogênios metílicos em campo mais blindado e o restante sinais de hidrogênios aromáticos em campo menos blindado.

3.2. Síntese do aquacomplexo diarsínico [Ru(L)(totpy)(OH₂)](ClO₄)₂ (L=Ph₂AsCH₂CH₂AsPh₂) (totpy=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina):

Com relação às três etapas estratégicas para a síntese do aquacomplexo diarsínico de rutênio (II), observou-se os seguintes resultados:

1ª ETAPA- Preparação do complexo [Ru(totpy)Cl₃] (totpy=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina) (Sullivan *et al.*, 1980):

Foram obtidos cristais de cor marrom. O rendimento da reação foi 0,72 g (78%), que pode ser considerado bom. As caracterizações por voltametria cíclica e ultravioleta no visível foram realizadas em acetonitrila (CH₃CN):

♦ **Voltametria cíclica:** E_{1/2} = +0,01 V, referente ao sistema Ru^{IV/III}; literatura (Lima *et al.*, 1998): E_{1/2} = +0,01 V (em acetonitrila); E_{1/2} = potencial de meia onda.

♦ **Espectroscopia no visível:** λ_{máx.} = 412 nm (ε = 8100 mol⁻¹.L.cm⁻¹); literatura (Lima *et al.*, 1998): λ_{máx.} = 410 nm (ε = 7800 mol⁻¹.L.cm⁻¹), em acetonitrila.

♦ **Microanálise** (valores teóricos (%)) / valores obtidos (%) / erros (%):
C (49,82 / 49,34 / 1,00); **H** (3,23 / 3,32 / 2,80);
N (7,92 / 7,51 / 5,00)

Os resultados da caracterização do complexo [Ru(totpy)Cl₃] obtido na primeira etapa revelaram bastante concordantes com os da literatura.

2ª ETAPA- Preparação do complexo [Ru(L)(totpy)Cl]⁺Cl⁻ (L=Ph₂AsCH₂CH₂AsPh₂); (totpy=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina):

Foram obtidos cristais vermelhos. O rendimento da reação foi 0,72 g (98%), que pode ser considerado excelente. O complexo foi caracterizado em diclorometano e acetonitrila.

♦ **Voltametria cíclica:**

CH₂Cl₂: E_{1/2} = +0,64 V (referente ao sistema Ru^{III/II} de um possível produto concomitante) e E_{1/2} = +1,38 V (referente ao sistema Ru^{III/II} do clorocomplexo).

CH₃CN: E_{1/2} = +0,58 V (referente ao sistema Ru^{III/II} de um possível produto concomitante) e E_{1/2} = +1,24 V (referente ao sistema Ru^{III/II} do clorocomplexo).

♦ Espectroscopia no visível:

CH₂Cl₂: λ_{máx.} = 476 nm (ε = 4200 mol⁻¹.L.cm⁻¹).

CH₃CN: λ_{máx.} = 464 nm (ε = 5200 mol⁻¹.L.cm⁻¹).

Nesta segunda etapa, apesar dos espectros de ultravioleta no visível em dois solventes diferentes indicarem apenas a presença de uma banda de absorção, os dados de voltametria cíclica, com dois pares de onda levaram-nos a suspeitar da presença de possível produto concomitante. Tentativas de purificação do complexo monoclorado usando coluna de Al₂O₃ neutra, eluindo com clorofórmio e quantidades crescentes de metanol não levaram a uma possível separação. Mesmo apresentando-se como não completamente puro, o complexo monocloro [Ru(L)(totpy)Cl]⁺Cl⁻ (L=Ph₂AsCH₂CH₂AsPh₂) foi considerado material de partida de pureza satisfatória para a síntese do aquacomplexo da etapa 3.

3ª ETAPA: Preparação do aquacomplexo diarsínico [Ru(L)(totpy)(OH₂)](ClO₄)₂ (L=Ph₂AsCH₂CH₂AsPh₂) (totpy=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina):

Foram obtidos cristais vermelhos. O rendimento da reação foi 0,36 g (79%), que pode ser considerado bom. Resultados de microanálise do complexo (tabela 1) revelam valores de carbono, hidrogênio e nitrogênio concordantes com a fórmula proposta, com um erro percentual um pouco maior para o nitrogênio, porém, ainda dentro do permitido experimentalmente. Na tabela 2 são encontrados os dados de ultravioleta no visível e de voltametria cíclica para caracterização do aquacomplexo [Ru(L)(totpy)(OH₂)](ClO₄)₂. Nas figuras 5 a 8 tem-se os espectros de ultravioleta no visível e voltametrias cíclicas do aquacomplexo.

Figura 5. Espectro visível do aquacomplexo $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$ (0,10 mmol.L⁻¹) em CH_2Cl_2 .

Figura 6. Espectro visível do aquacomplexo $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$ (0,10 mmol.L⁻¹) em solução aquosa, pH 8,1.

Figura 7. Voltametria cíclica do complexo $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$ (1,00 mmol.L⁻¹), em CH_2Cl_2 , a 0,10 V.s⁻¹, eletrodo de carbono vítreo.

Figura 8. Voltametria cíclica do complexo $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$ (1,00 mmol.L⁻¹), em solução aquosa, pH 8,1, a 0,10 V.s⁻¹, eletrodo de carbono vítreo.

Os espectros de ultravioleta no visível em CH_2Cl_2 e em solução aquosa, pH 8,1 (figuras 5 e 6, respectivamente), apresentam uma única banda de absorção bem definida. De acordo com a literatura (Takeuchi *et al.*, 1984; Dobson *et al.*, 1986; Seok & Meyer, 1988), voltamogramas cíclicos de aquacomplexos de rutênio (II) como o estudado neste trabalho, apresentariam dois pares de ondas redox envolvendo transferências concomitantes de prótons e elétrons: $[Ru^{II}(L)(totpy)OH_2]^{2+}/[Ru^{III}(L)(totpy)OH]^{2+}/[Ru^{IV}(L)(totpy)O]^{2+}$ (referentes aos sistemas $Ru^{IV/III}$ e $Ru^{III/II}$). De fato, a voltametria cíclica em meio aquoso, pH 8,1 (figura 8, tabela 2) indicou apenas a presença de dois pares de ondas redox (0,34 e 0,77 V), enquanto o voltamograma em meio orgânico (CH_2Cl_2) revela a presença de três pares de ondas redox (0,90, 1,27 e 1,44 V), sendo os dois últimos pares de ondas mais evidentes (figura 7, tabela 2). Análise do espectro de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) do aquacomplexo também mostra a presença de pequena porcentagem de $Ru(III)$, o que poderia explicar os três pares redox obtidos na voltametria cíclica em CH_2Cl_2 . Acompanhamento por voltametria de pulso diferencial (VPD) do aquacomplexo em CH_2Cl_2 revelou, entretanto, após algumas horas em solução, desaparecimento do par redox em 0,90 V, podendo indicar um possível processo de interconversão isomérica, onde a pequena parte de aquacomplexo diarsínico no estado de oxidação (III) é reduzido para o estado (II), quando em solução.

4. CONCLUSÕES:

Buscou-se com esse trabalho a preparação de um aquacomplexo de rutênio com a combinação inédita de um ligante tripiridínico substituído e um ligante bidentado de arsina. A estratégia sintética proposta em três etapas para obtenção do aquacomplexo diarsínico $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$ ($L=Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2$) ($totpy=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina$) foi realizada com sucesso. O rendimento de cada uma das três etapas, acima de 50%, pode ser considerado muito bom (1ª etapa 78%, 2ª etapa 98%, 3ª etapa 79%). As análises realizadas de microanálise, voltametria cíclica e ultravioleta no visível para o aquacomplexo estão em concordância com a estrutura química do mesmo.

5. AGRADECIMENTOS:

À Universidade Federal de Mato Grosso pelo suporte científico e à CAPES, pela bolsa de doutorado concedida.

6. REFERÊNCIAS:

1. Almeida, M. A. P.; Nascimento, F. B.; Graminha, A. E.; Ferreira, A. G.; Ellena, J.; Mello, F. M. S.; Lima, A. P.; Silveira-Lacerda, E. P.; Batista, A. A. *Polyhedron*, **2014**, 81, 735.
2. Basset, J. et al. *Vogel - Análise Inorgânica Quantitativa*, 4 ed., Rio de Janeiro: Editora Guanabara, 1981, 551.
3. Chakravarty, A. R.; Cotton, F. A.; Schwotzer, W. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 84, 179.
4. Chaudret, B.; Delavaux, B.; Poilblanc, R. *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 86, 191.
5. Chilvers, M. J.; Jazzar, R. F. R.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2003**, 345 (9+10), 1111.
6. Collin, J.-P.; Guillerez, S.; Sauvage, J.-P.; Barigellati, F.; Cola, L. D.; Flamigni, L.; Balzani, V. *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4230.
7. Constable, E. C.; Ward, M. D. *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, 141, 201.
8. Dobson, J. C.; Seok, W. K.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1513.
9. Dovletoglou, A.; Adeyemi, S. A.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4120.
10. Ezhilarasu, T.; Sathiyaseelan, A.; Kalaichelvan, P. T.; Balasubramanian, S. *Journal of Molecular Structure*, **2017**, 1134, 265.
11. Gao, J. X.; Wan, H. L.; Wong, W. K.; Tse, M. C.; Wong, W. T. *Polyhedron*, **1996**, 15 (8), 1241.
12. Jung, C. W.; Garrou, P. E. *Organometallics*, **1982**, 1, 658.
13. Kanabusa, K.; Nakamura, A.; Koyama, T.; Shirai, H. *Polymer International*, **1994**, 35 (3), 231.
14. Lima, E. C.; Fenga, P. G.; Romero, J. R.; De Giovani, W. F. *Polyhedron*, **1998**, 17, 313.
15. Manikandan, R.; Anitha, P.; Prakash, G.; Vijayan, P.; Viswanathamurthi, P.; Butcher, R. J.; Malecki, J. G. *J. Molec. Catalysis A : Chemical*, **2015**, 398, 312.
16. Marmion, M. E.; Takeuchi, K. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1988**, 2385.
17. Mello-Andrade, F.; Cardoso, C. G.; Silva, C. R.; Chen-Chen, L.; Melo-Reis, P. R.; Lima, A. P.; Oliveira, R.; Ferraz, I. B. M.; Grisolia, C. K.; Almeida, M. A. P. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, **2018**, 107, 1082.
18. Meyer, T. J. *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, 221-C.
19. Morita, T.; Assumpção, R. M. V. *Manual de soluções, reagentes e solventes*, 2 ed., São Paulo: Ed. Blucher, 2007.
20. Na, K. I.; Huh, S.; Sung, K. M.; Jun, M. J. *Polyhedron*, **1996**, 15 (11), 1841.
21. Sawyer, D. T.; Roberts, J. L. *Experimental Electrochemistry for Chemists*, New York: John Wiley & Sons, 1974, 212.
22. Seok, W. K.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 7358.
23. Spahni, W.; Calzaferri, G. *Helv. Chim. Acta*, **1984**, 67, 451.
24. Sullivan, B. P.; Calvert, J. M.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1404.
25. Sullivan, B. P.; Salmon, D. J.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3334.
26. Sussuchi, E. M.; Lima, A. A.; Giovani, W. F. *Journal of Chemical Catalysis A, Chemical*, **2006**, 259, 302.
27. Takeuchi, K. J.; Thompson, M. S.; Pipes, D. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 1845.
28. Tse, M. K.; Klawonn, M.; Bhor, S.; Doeblner, C.; Anilkumar, G.; Hugl, H.; Maegerlein, W.; Beller, M. *Organic Letters*, **2005**, 7 (6), 987.

Tabela 1. Microanálise do aquacomplexo diarsínico $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$ ($L=Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2$); (totpy=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina).

ÁTOMOS	TEÓRICO	OBTIDO	ERRO (%)
C (Carbono)	51,14	50,43	1,40
H (Hidrogênio)	3,84	3,84	0,00
N (Nitrogênio)	3,72	3,57	4,00

Tabela 2. Valores de espectroscopia no visível e voltametria do aquacomplexo diarsínico $[Ru(L)(totpy)(OH_2)](ClO_4)_2$ ($L=Ph_2AsCH_2CH_2AsPh_2$); (totpy=4'-(4-toluil)-2,2':6',2''-tripiridina).

Ultravioleta no Visível		Voltametria Cíclica	
$\lambda_{\text{máx.}}, nm (\epsilon \times 10^{-3}, mol^{-1}.L.cm^{-1})$		+E (V vs ECS)	
CH_2Cl_2	pH 8,1 ¹	CH_2Cl_2 ²	pH 8,1 ³
452 (5800)	452 (4700)	0,90, 1,27 e 1,44 ⁴ [1,05, 1,24 e 1,42] ⁵	0,34 e 0,77 ⁴ [0,32, 0,73 e 0,95] ⁵

¹ Solução 7:3 tampão fosfato:t-butanol, pH 8,1.

² Solução CH_2Cl_2 + 0,10 mol.L⁻¹ Bu₄NClO₄, v=0,10 V.s⁻¹, em eletrodo de carbono vítreo.

³ Solução 7:3 tampão fosfato:t-butanol, pH 8,1, v=0,10 V.s⁻¹, em eletrodo de carbono vítreo.

⁴ Pares de ondas redox ($E_{1/2}$), obtidos por voltametria cíclica.

⁵ Potenciais de pico anódicos (E_{pa}), obtidos por voltametria de pulso diferencial (VPD).