



## Síntese e caracterização de um novo complexo de Ru(II): *cis*-[Ru(O-O)(dppm)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, O-O = 1-[4-(4-fluorofenoxi)fenil]-1,3-butanodionato

Silvio D. Moraes Filho (G)<sup>1</sup> e Gustavo Von Poelhsitz (PQ)<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia  
silvio.moraes@ufu.br

### RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e a caracterização de um complexo inédito de rutênio(II) de fórmula *cis*-[Ru(O-O)(dppm)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, dppm = bis(difenilfosfina)metano e O-O = ânion 1-[4-(4-fluorofenoxi)fenil]-1,3-butanodionato. O complexo foi sintetizado a partir do precursor *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] na razão estequiométrica de 1:1,2 (M:L) em metanol utilizando trietilamina como base. O composto foi caracterizado por RMN multinuclear (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} e <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}) em conjunto com a espectroscopia vibracional (FTIR) sendo os dados consistentes com os ligantes dppm posicionados em *cis*, a coordenação do ligante β-dicetonato na forma aniônica quelante pelos átomos de oxigênio e a presença do contra-íon PF<sub>6</sub><sup>-</sup>. Futuros trabalhos envolverão a avaliação da viabilidade *in vitro* deste complexo e da β-dicetona livre contra *Leishmania* (L.) *amazonensis*, visto que estudos anteriores destacaram a atividade promissora de complexos semelhantes.

**Palavras-chave:** Rutênio(II), Dppm, β-dicetonas, Espectroscopia.

### Introdução

Um interesse crescente na química dos compostos do rutênio, principalmente com difosfinas, tem surgido nas últimas décadas devido às amplas aplicações observadas em catálise homogênea, química de materiais e bioinorgânica (1). Ligantes fosfínicos são muito conhecidos pela estabilidade conferida aos centros de rutênio(II) mediante a retrodoação π, além de, em sua forma livre, existirem relatos de atividade biológica (1-5). As propriedades desses complexos podem ser ajustadas pela modificação dos substituintes fosfínicos, incluindo o ângulo de cone, isomerismo *cis/trans* e a seleção dos co-ligantes que completam a esfera de coordenação octaédrica (1,5). Por outro lado, as β-dicetonas apresentam atividades biológicas notáveis, tanto em sua forma livre quanto desprotonadas e coordenadas a um centro metálico (4). Baseando-se nisso, a síntese de complexos que possuem ligantes difosfinas e β-dicetonatos poderá conduzir a uma gama promissora de aplicações, especialmente em bioinorgânica.

### Experimental

#### Síntese do complexo precursor

A obtenção do *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] envolve duas etapas: a síntese do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] e sua conversão para o isômero *cis* (6). Partindo-se de 0,26g (0,99mmol) de RuCl<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O e 1,15g (2,98mmol) de dppm em 30mL de etanol desaerado, foi obtido o composto *trans*, como exposto pela literatura (6). A reação entre o sal de rutênio e a dppm foi mantida por 3 horas, sob agitação, refluxo e atmosfera inerte. O precipitado amarelo obtido foi, então, separado por filtração e lavado com etanol e éter dietílico.

O complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] foi obtido com a adição de 0,5g

(5,32mmol) de *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] em 30mL de dicloetano desaerado. Este sistema foi mantido em agitação, refluxo e atmosfera inerte por aproximadamente 15 horas. Após isso, a solução foi resfriada e gotejada em 150mL de pentano, precipitando o complexo, que foi filtrado e lavado com éter dietílico.

#### Síntese do complexo contendo β-dicetonato

50,0 mg (0,053 mmol) do precursor foram adicionados em um balão de fundo redondo contendo 20 mL de metanol, ficando sob agitação e refluxo até completa dissolução do composto. Então, uma solução metanólica de 10 mL com o ligante β-dicetona na proporção de 1:1,2 (Prec:L) e uma gota de trietilamina foi preparada e gotejada no balão contendo o precursor. A reação permaneceu sob refluxo e agitação por 24 horas. Em seguida, uma solução aquosa de 5 mL do sal NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (9,0 mg, 0,049 mmol) foi adicionada ao sistema, precipitando o novo complexo, que foi filtrado e lavado com água e éter dietílico.

#### Caracterização

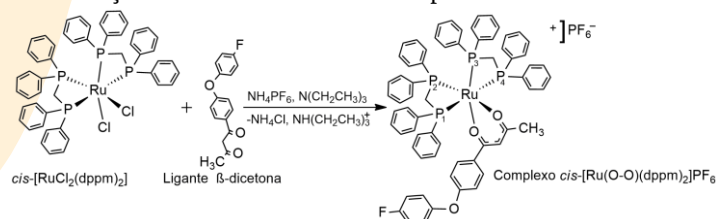
Os espectros de FTIR foram obtidos no estado sólido, por meio de um espectrofotômetro FTIR Frontier Single Range – MIR da Perkin Elmer, no intervalo de 4000-220 cm<sup>-1</sup>. Já os espectros de RMN foram obtidos utilizando-se o espectrofotômetro Bruker, Ascend 400 Avance II HD de 9,4 TESLA.

### Resultados e Discussão

A reação do β-dicetonato com o *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppm)<sub>2</sub>] resultou no novo complexo *cis*-[Ru(O-O)(dppm)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>, como mostra o esquema 1:



**Esquema 1:** Rota de síntese para o novo complexo, com identificação dos átomos de fósforo no produto.



### Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Considerando que o complexo sintetizado possui núcleos ativos em sua estrutura, como  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  e  $^{19}\text{F}$ , a realização da elucidação estrutural do composto foi possível, bem como a identificação da coordenação do  $\beta$ -dicetonato, o que possibilitou evidenciar a eficiência da síntese. Os respectivos valores de deslocamento químico (ppm), multiplicidade e valores de integrais para o complexo  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{O}-\text{O})(\text{dppm})_2]\text{PF}_6$ , são expressos a seguir:

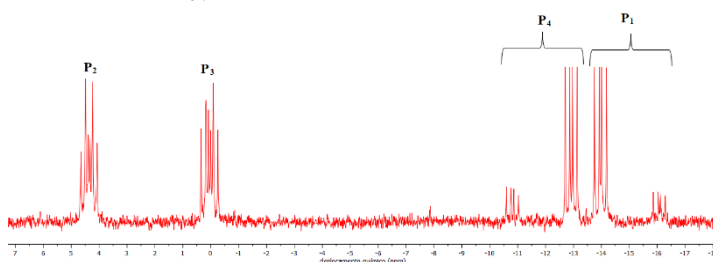
RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7,79 (dt, 4H), 7,60 (dd, 2H), 7,54 – 7,30 (m, 12H), 7,24 – 7,00 (m, 22H), 6,91 (dt, 2H), 6,73 (d, 2H), 6,55 (dd, 2H), 6,27 (dd, 2H), 5,81 (s, 1H), 4,82 (dm, 2H), 4,32 (dm, 2H), 1,66 (s, 3H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 4,35 (ddd, 1P), 0,05 (ddd, 1P), -13,50 (2 x ddd, 2P), -144,17 (septeto, 1P). RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (376 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -73,20 (d,  $\text{PF}_6^-$ ), -118,70 (s, F-Ph).

Os valores de integrais são consistentes com a formulação proposta, sendo um total de 56 hidrogênios (48 aromáticos) e embora a sobreposição gerada por alguns sinais do  $\beta$ -dicetonato que apresentaram deslocamentos químicos em regiões semelhantes aos anéis aromáticos das bifosfinas impediu uma análise completa do espectro de próton, sinais cruciais para a confirmação da desprotonação e coordenação do ligante puderam ser observados. A verificação do simpleto em 5,81 ppm no RMN  $^1\text{H}$ , que corresponde ao próton do carbono alfa entre as carbonilas do  $\beta$ -dicetonato, indica a desprotonação do ligante e consequente coordenação na forma quelante e aniônica, do mesmo modo que a alteração dos deslocamentos químicos dos prótons alifáticos confirma a formação do complexo. Os dados de RMN para o precursor  $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2]$  são apresentados abaixo:

RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8,24 (dd, 4H), 7,95 (dd, 4H), 7,45 (m, 6H), 7,28 (m, 4H), 7,19 (m, 6H), 7,03 (m, 4H), 7,00 (dd, 4H), 6,79 (t, 4H), 6,59 (dd, 4H), 4,95 (m, 2H), 4,67 (m, 2H). RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): -0,84 (t, 2P), -27,04 (t, 2P).

No espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do complexo precursor os dois conjuntos de sinais tripletos observados (-27,04 ppm e -0,84 ppm) correspondem aos dois ambientes químicos em que os átomos de fósforo estão inseridos, há equivalência magnética entre os fósforos adjacentes aos ligantes cloretos no  $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2]$ , como também entre os que estão em posição *trans* aos halogênios. A alteração desses sinais no novo complexo observada no espectro da figura 1 evidencia uma mudança nos grupos coordenados ao rutênio, o  $\beta$ -dicetonato, agora como ligante, alterou o ambiente químico desses átomos de fósforo, tornando-os quimicamente e magneticamente distintos resultando num padrão típico formado por duplos duplos dupletos. Já no espectro de RMN  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  o sinal simpleto em -118,70 ppm foi identificado como correspondente ao

flúor ligado ao anel aromático do éter da estrutura do ligante, e o duplete centrado -73,20 ppm corresponde ao deslocamento químico do contra-íon  $\text{PF}_6^-$ .



**Figura 1:** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  do  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{O}-\text{O})(\text{dppm})_2]\text{PF}_6$ , com os átomos de fósforo identificados.

### Espectroscopia no infravermelho

No espectro de absorção no infravermelho os principais modos vibracionais que confirmam a coordenação do  $\beta$ -dicetonato são os  $\nu\text{C}=\text{O}$  associado ao  $\nu\text{C}=\text{C}$  observados em 1589, 1555 e 1517  $\text{cm}^{-1}$ . Já os modos vibracionais característicos das bifosfinas são observados praticamente inalterados em relação ao precursor em 1490, 1436, 1096, 775, 693  $\text{cm}^{-1}$ . A ausência do  $\nu\text{Ru}-\text{Cl}$  próximo a 300  $\text{cm}^{-1}$  também é indicativo da formação do novo complexo.

### Conclusões

Neste trabalho apresenta-se a síntese e caracterização espectroscópica de um novo derivado do  $\text{cis-}[\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2]$  contendo o ligante 1-[4-(4-fluorofenoxy)fenil]-1,3-butanodionato. Os dados de RMN multinuclear e FTIR são consistentes com o arranjo *cis* das bifosfinas e coordenação na forma bidentada e aniônica do  $\beta$ -dicetonato. Complexos desta classe tem mostrado interessantes atividades biológicas e na continuidade deste trabalho a ação Leishmanicida deste novo composto será avaliada.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro.

### Referências

- Valle, E.M.A.; Nascimento, F.B.; Ferreira, A.G.; Batista, A.A.; Monteiro, M.C.R.; Machado, S.P.; Ellena, J.; Castellano, E.E.; Azevedo, E.R., *Quím. Nova*, **2008**, 31, 777-781.
- Lopes, J.C.S.; Damasceno, J.L.; Oliveira, P.F.; Guedes, A.P.M.; Tavares, D.C.; Deflon, V.M.; Lopes, N.P.; Pivatto, M.; Batista, A.A.; Maia, P.I.S.; Poelhsitz, G.V., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2015**, 26, 1838-1847.
- Macêdo, R.R.; Maia, P.I.S.; Deflon, V.M.; de S. Miguel, G.F.; Machado, A.E.H.; Von Poelhsitz, G., *Journal of Structural Chemistry*, **2023**, 64, 108210.
- Gonçalves, Y.G.; Becceneri, A.B.; Graminha, A.E.; Miranda, V.M.; Rios, R.R.; Rinaldi-Neto, F.; Costa, M.S.; Gonçalves, A.C.R.; Deflon, V.M.; Yoneyama, K.A.G.; Maia, P.I.S.; Franca, E.F.; Cominetti, M.R.; Silva, R.S.; Poelhsitz, G.V., *Dalton Trans*, **2023**, 52, 9590.
- Costa, M.S.; Gonçalves, Y.G.; Teixeira, S.C.; Nunes, D.C.O.; Lopes, D.S.; Silva, C.V.; Silva, M.S.; Borges, B.M.; Silva, M.J.B.; Rodrigues, R.S.; Rodrigues, V.M.; Poelhsitz, G.V.; Yoneyama, K.A.G., *Journal of Inorganic Biochemistry*, **2019**, 195, 112.
- Sullivan, B.P.; Meyer, T.J. *Inorganic Chemistry*, **1982**, 21, 1037.