Universidade de São Paulo
Instituto de Química

***Síntese e caracterização de complexos contendo
núcleos dimetálicos de rutênio e ligantes
dicarboxilatos.***

GEISE RIBEIRO

Dissertação de Mestrado

Orientadora

Profa. Dra. Denise de Oliveira Silva

São Paulo
2001

***“Síntese e Caracterização de Complexos
Contendo Núcleos Dimetálicos de Rutênio
e Ligantes Dicarboxilatos”***

GEISE RIBEIRO

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências - Área: Química Inorgânica.

Aprovado por:

Profa. Dra. DENISE DE OLIVEIRA SILVA
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. DALVA LÚCIA ARAUJO DE FARIA
IQ - USP

Prof. Dr. ALZIR AZEVEDO BATISTA
UFSCar

SÃO PAULO
28 DE NOVEMBRO 2001.

Ao meu pai Sebastião

À minha mãe Teresa

i.m.

Agradecimentos

À Profa. Dra. Denise de Oliveira Silva pela orientação, paciência e confiança depositada no desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Dra. Izaura Hiroko Kuwabara e ao Prof. Dr. Flávio Massao Matsumoto pelo incentivo para que eu fizesse pós-graduação.

À Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino por ter permitido o uso dos equipamentos para medidas de área superficial e registro dos espectros, e também pelas sugestões oportunas.

À Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria pela obtenção dos espectros Raman.

À Aninha e ao Fauze pela obtenção dos espectros eletrônicos no Guided Wave.

Ao César, Leila, Marcos e Patrícia pelo companheirismo no laboratório.

À Ana Cecília pelo companheirismo no grupo.

À Cida pelo constante apoio técnico, sempre disposta a ajudar.

Ao pessoal da central analítica, principalmente ao Márcio e ao Fernando, pelo registro dos espectros FT-IR.

Aos bibliotecários, operadores de xerox, vidreiros e técnicos do conjunto das químicas, pelos serviços prestados.

Aos amigos Ana Paula, Andréa e Roberto, pela amizade, pelo companheirismo e pelos momentos de descontração.

Aos amigos Alexandre, Luciane e Rosane pela leal amizade.

À minha tia Zulmira pelo carinho, constante apoio e estímulo.

Aos meus adoráveis sobrinhos Giuliana, Vinícius, Ana Paula e Maria Eduarda pelas brincadeiras e momentos de carinho.

Aos meus irmãos Gerson e Gilson e as minhas cunhadas Giane e Edelweiss pelo constante apoio e estímulo.

Ao meu pai, pelo amor, carinho e por tudo que fez para que eu chegasse até aqui.

Ao CNPq pela bolsa de pós-graduação e à Fapesp pelo suporte financeiro.

À Pró-Reitoria de Pós-Graduação da USP pelos auxílios concedidos para participações em congressos.

À todos que de alguma forma me fizeram crescer.

Sumário

Resumo.....	i
Abstract.....	iii
Abreviaturas.....	v

I. Introdução

I.1. Introdução.....	1
I.2. Objetivos.....	14
I.3. Referências.....	16

II. Parte Experimental

II.1. Reagentes e solventes.....	19
II.2. Sínteses dos compostos.....	20
II.3. Técnicas utilizadas na caracterização dos compostos.....	25

III. Resultados e Discussão

III. 1. Sínteses.....	29
III. 2. Espectroscopia eletrônica.....	32
III. 3. Susceptibilidade magnética.....	46
III. 4. Espectroscopia vibracional	
III. 4. 1 Espectroscopia no infravermelho.....	50
III. 4. 2 Espectroscopia Raman.....	61
III. 5. Difração de Raios-X de pó.....	70
III. 6. Análise térmica.....	83
III. 7. Medidas de área superficial.....	90
III. 8.Considerações Finais.....	94
III. 9. Referências.....	98
.....Curriculum Vitae.....	100

Resumo

Compostos do tipo $[M_2(O_2CR)_4]$ com ligação múltipla direta entre os centros metálicos apresentam importância do ponto de vista teórico bem como da química aplicada a diversas áreas. Recentemente tem havido um grande interesse voltado, especialmente, para o *design* de novos materiais construídos com base nestas unidades dimetálicas.

O principal objetivo deste trabalho é o estudo de complexos de rutênio que apresentam núcleos M_2 de valência mista do tipo $Ru_2(II,III)$ com ligantes dicarboxílicos.

A partir do complexo $[Ru_2(OAc)_4Cl]$, foram sintetizados compostos com os ligantes dicarboxilatos $O_2C-R-CO_2^-$, em que R são cadeias carbônicas saturadas (succinato, adipato e dodecanodioato) ou anéis aromáticos (tereftalato e 4,4'-bifenildicarboxilato). Modificando-se a metodologia de síntese, foi possível isolar dois tipos de compostos: $[Ru_2(O_2C-R-CO_2)_2Cl]$ (R = succ, adip, dode, tere e bife) e $[Ru_4(O_2C-R-CO_2)_5(H_2O)_2]$ (R = adip e dode).

Todos os compostos apresentam bandas de absorção na região do visível, ao redor de 450 nm, e do infravermelho próximo, ao redor de 1100 nm, que podem ser atribuídas, respectivamente às transições eletrônicas $\pi (Ru-O, Ru_2) \rightarrow \pi^* (Ru_2)$ e $\delta (Ru_2) \rightarrow \delta^* (Ru_2)$. Estas transições são características de espécies de $[Ru_2]^{5+}$, comprovando a manutenção das ligações metal-metal nos derivados.

Os valores dos momentos magnéticos efetivos (μ_{eff}), calculados com base em medidas de susceptibilidade magnética, estão na faixa de 3,8-4,4 M.B. para os compostos $[Ru_2(O_2C-R-CO_2)_2Cl]$ (R = succ, adip e dode) e correspondem à configuração eletrônica do estado fundamental do tipo $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\pi^*)^2 (\delta^*)^1$, com três elétrons desemparelhados, que é observada para carboxilatos de dirutênio (II,III). Valores de μ_{eff} um pouco mais altos foram obtidos para os demais compostos, provavelmente devido à existência de algum tipo de acoplamento magnético.

Nos espectros vibracionais FT-IR, observam-se bandas na faixa de 1470 a 1390 cm^{-1} , que é típica das frequências de estiramentos ν_a e ν_s dos grupos COO^- de carboxilatos ligados em ponte. Bandas relativas às frequências de estiramento das ligações metal-metal, $\nu(\text{Ru-Ru})$, são observadas nos espectros Raman ao redor de 330 cm^{-1} .

Estes dados indicam que os compostos apresentam estruturas do tipo gaiola em que os ligantes carboxilatos formam pontes equatoriais (via grupo COO^-) entre dois íons metálicos, estabilizando a ligação múltipla Ru-Ru. Devido à presença de dois grupos COO^- para cada íon dicarboxilato, ocorre também a formação de pontes equatoriais entre centros de $[\text{Ru}_2]^{5+}$, gerando espécies poliméricas constituídas por unidades $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2]^+$. As posições axiais são ocupadas pelos ânions cloreto ou carboxilato, respectivamente nos casos dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2\text{Cl}]$ e $[\text{Ru}_4(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, que também formam pontes entre unidades dimetálicas. As presenças das pontes axiais e das pontes equatoriais entre unidades de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ gerando estruturas tridimensionais que apresentam dois tipos distintos de lamelas ou camadas foram comprovadas com base nos valores das distâncias interplanares calculadas a partir dos difratogramas de raios-X de pó dos compostos.

Os compostos são termicamente estáveis até a temperatura de $\sim 250^\circ\text{C}$, conforme verificado por meio de estudos de análise termogravimétrica. Acima desta temperatura, começam a ocorrer perdas de massa que correspondem às perdas totais dos ligantes equatoriais e axiais, considerando-se o RuO_2 como produto final das decomposições térmicas.

Os compostos $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$ e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentam áreas superficiais elevadas, aproximadamente iguais a 170, 100 e 40 m^2/g , respectivamente, que podem estar relacionadas à formação de estruturas microporosas. Estes tipos de estruturas com poros podem atuar como adsorvedores de gases, por exemplo, o que torna os compostos bastante promissores para aplicação na área de novos materiais microporosos, especialmente o primeiro cuja área é cerca de duas vezes maior do que a do segundo, o qual está descrito na literatura como bom adsorvedor para N_2 , O_2 e Ar.

Abstract

Compounds containing dimetal units $[M_2(O_2CR)_4]$ which have metal-metal multiple bonds are of great interest in both theoretical and applied chemistry. Recently they have been investigated as important compounds for the design of new materials.

The main goal of this work is the study of mixed valent diruthenium carboxylates. Compounds formed by $Ru_2(II,III)$ centers and $O_2C-R-CO_2^-$ dicarboxylate ligands, where R is a saturated carbon chain (succinate, adipate and dodecanedioate) or aromatic ring (terephthalate and 4,4'-diphenyldicarboxylate), were synthesized. Two types of compounds were obtained depending on the synthetic methodology: $[Ru_2(O_2C-R-CO_2)_2Cl]$ (R = succ, adip, dode, tere and bife) and $[Ru_4(O_2C-R-CO_2)_5(H_2O)_2]$ (R = adip and dode).

All compounds exhibit absorption bands in the visible region, around 450 nm, and in the near infrared, around 1100 nm, which can be ascribed respectively to the $\pi (Ru-O, Ru_2) \rightarrow \pi^* (Ru_2)$ and $\delta (Ru_2) \rightarrow \delta^* (Ru_2)$ electronic transitions. These are characteristic of $[Ru_2]^{5+}$ dimetal species, indicating that the metal-metal bonds are present in the derivatives.

The effective magnetic moments (μ_{eff}) values calculated from magnetic susceptibilities data are in the range of 3.8 - 4.4 B.M. for the $[Ru_2(O_2C-R-CO_2)_2Cl]$ (R = succ, adip and dode) compounds, corresponding to the $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\pi^*)^2 (\delta^*)^1$ ground state electronic configuration, with three unpaired electrons, that is observed for diruthenium (II,III) carboxylates. Higher μ_{eff} values found for the other compounds can be due to some type of magnetic coupling.

The FT-IR vibrational spectra show characteristic bands in the region of 1470 - 1390 cm^{-1} that is typical of symmetric and asymmetric bridging carboxylate stretching modes. The metal-metal stretching modes, $\nu(Ru-Ru)$, are observed in the Raman spectra around 330 cm^{-1} .

Based on these results, it can be proposed that the compounds exhibit ‘lantern’ type structures where the carboxylate ligands bridge two metal ions equatorially by COO^- groups, stabilizing the Ru-Ru multiple bond. Due to the presence of two COO^- groups for each dicarboxylate ion, there is the occurrence of equatorial bridges between $[\text{Ru}_2]^{5+}$ centers too, generating polymeric species constituted by $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2]^+$ units. The chloride or the carboxylate anionic axial ligands, respectively in $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2\text{Cl}]$ and $[\text{Ru}_4(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ compounds, can also bridge the dimetal units in the axial direction. The existence of these axial and equatorial bridges between $[\text{Ru}_2]^{5+}$ units generate tridimensional network structures that exhibit two different types of layers, as shown by the analysis of the interplanar distances calculated from powder X-ray diffraction of the solids.

The compounds are thermally stable up to 250°C as indicated by thermogravimetric analysis. Above this temperature, there are losses of mass that correspond to the total losses of the equatorial and the axial ligands considering the RuO_2 as the product of thermal decomposition.

The $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$ and $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ compounds exhibit large superficial areas, about 170, 100 and $40 \text{ m}^2/\text{g}$ respectively, which could be indicative of microporous structures. These kinds of porous structures can be used as adsorbents for gases, for example. It makes the compounds very interesting for application as new microporous materials, specially for the former which has a superficial area twice as bigger as the second one that is described in the literature as good adsorbent for N_2 , O_2 e Ar.

Abreviaturas

OAc = (OOCCH_3) = acetato

succ = ($\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$) = succinato

adip = ($\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}^-$) = adipato

dode = ($\text{OOC}(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-$) = dodecanodioato

tere = ($\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) = tereftalato

bife = ($\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$) = 4,4'-bifenildicarboxilato

I. Introdução

I. 1. Introdução

A química dos metais de transição até o início dos anos 60 era baseada na interação de um único íon metálico com um conjunto de ligantes. A partir de 1963, os metais de transição também ficaram conhecidos por formar ligações metal-metal múltiplas em espécies moleculares ou iônicas.

Dois tipos de estruturas dimetálicas são possíveis para compostos com ligação direta metal-metal: o tipo M_2L_6 , que é basicamente restrito aos compostos de dimolibdênio e ditungstênio com tripla ligação, e o tipo M_2L_8 , para o qual se encontra o maior número de espécies, com ordens de ligação que variam de 0 a 4 [1, 2].

A formação de uma ligação direta metal-metal pode ser explicada com base nas combinações lineares dos orbitais d que apresentam mesma simetria.

Para uma unidade M_2L_8 de simetria D_{4h} , a sobreposição de lóbulos de sinais iguais de dois orbitais d_z^2 ($d_z^{2(1)} + d_z^{2(2)}$) dá origem a um orbital σ (σ ligante), enquanto que a sobreposição de lóbulos de sinais opostos de dois orbitais d_z^2 ($d_z^{2(1)} - d_z^{2(2)}$) forma o orbital σ^* (σ anti-ligante) (figura I.1.1).

As sobreposições ($d_{xz}^{(1)} + d_{xz}^{(2)}$) e ($d_{yz}^{(1)} + d_{yz}^{(2)}$) dão origem a dois orbitais π (π ligantes) que são equivalentes mas ortogonais e, portanto, constituem um par degenerado. Por outro lado, as combinações negativas ($d_{xz}^{(1)} - d_{xz}^{(2)}$) e ($d_{yz}^{(1)} - d_{yz}^{(2)}$) dão origem aos dois orbitais π^* (π anti-ligantes).

As sobreposições ($d_{xy}^{(1)} + d_{xy}^{(2)}$) e ($d_{xy}^{(1)} - d_{xy}^{(2)}$) originam os orbitais moleculares δ (δ ligante) e δ^* (δ anti-ligante), respectivamente. O orbital $d_{x^2-y^2}$ não contribui de modo considerável para a ligação metal-metal pois, com a introdução dos

oito ligantes ao longo dos eixos x e y dos metais, sua contribuição será maior para a ligação metal-ligante.

O aumento esperado para a ordem de energia dos orbitais moleculares relacionados à ligação metal-metal seria portanto, $\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \sigma^*$ [1, 3-4] (figura I.1.1).

Figura I.1.1 – Diagrama das sobreposições dos orbitais-d e níveis de energia dos orbitais moleculares resultantes na formação da ligação direta metal-metal para uma estrutura do tipo M_2X_8 [1].

Um dos primeiros compostos com ligação múltipla estudado foi o $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$. A ligação quádrupla apresentada por esta espécie deve-se aos oito elétrons que ocupam os quatro orbitais moleculares: σ , π , π e δ . A ordem quatro também é observada para as espécies de Cr_2^{4+} , Mo_2^{4+} , W_2^{4+} e Tc_2^{6+} . Compostos com mais ou menos de oito elétrons irão formar espécies com outras ordens de ligação, como por exemplo o complexo $[\text{Os}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ que possui dez elétrons e ligação de ordem 3. Um esquema de como a ordem da ligação metal-metal pode ser alterada pela adição de elétrons no nível δ^* ou pela retirada de elétrons do nível δ é apresentada na figura I.1.2 [1,2].

Figura I.1.2- Representação de como a ordem de ligação pode ser alterada pela retirada de elétrons do nível δ ou pela adição de elétrons no nível δ^* [1].

As ligações metal-metal são mais fáceis de serem formadas e mais estáveis para os elementos do segundo e terceiro períodos do bloco *d* da tabela periódica do que para os do primeiro período. Uma primeira explicação surge do fato dos orbitais *d* do primeiro período serem menores e, portanto, menos capazes de se sobreporem com os orbitais *d* de um outro metal. Além disso, os elétrons em um átomo do período 3d são

relativamente acoplados entre si, e portanto, menos capazes de se acoplarem com os do átomo metálico adjacente para formar a ligação metal-metal [2].

De uma maneira geral, Cr, Mo, W, Tc, Ru, Re, Os, Co, Rh e Ir são os metais de transição que apresentam maior possibilidade de formar ligação direta metal-metal [1].

Compostos com ligações Ru-Ru múltiplas geralmente são formados por unidades $[\text{Ru}_2(\text{LL})_4]$, em que LL é um ligante bidentado do tipo N, N- ou N, O- doador, tais como, $[\text{Ru}_2((p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)\text{NNN}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4))_4]$ e $[\text{Ru}_2(\text{fhp})_4]$ ($\text{fhp}^- = 6\text{-flúor-2-hidroxipiridinato}$), respectivamente [5].

A classe mais numerosa de compostos de dirutênio, contudo, é a dos tetracarboxilatos que contêm unidades $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$, onde R, na maioria dos casos, é um grupo alquila ou alquila substituído, mas também pode ser um derivado arila. Foram caracterizadas estruturalmente espécies homovalentes de $[\text{Ru}_2(\text{II,II})]$, do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]$, e espécies de valência mista de $[\text{Ru}_2(\text{II,III})]$, do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]^+$ [1,5].

Os tetracarboxilatos de $[\text{Ru}_2(\text{II,II})]$ são sensíveis ao ar e mais difíceis de serem sintetizados do que os tetracarboxilatos de $[\text{Ru}_2(\text{II,III})]$, no entanto, derivados substituídos do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]$, em que L pode ser THF, H_2O , ácido benzóico, NO, metanol, etc, já foram isolados [5].

Os tetracarboxilatos de $[\text{Ru}_2(\text{II,III})]$, de valência mista, são mais estáveis e têm sido muito investigados devido às suas interessantes propriedades magnéticas. Estas espécies geralmente apresentam três elétrons desemparelhados, ou seja $S = 3/2$, devido à degenerescência dos orbitais moleculares π^* e δ^* (figura I.1.3), que resulta numa configuração eletrônica: $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 \pi^{*2} \delta^{*1}$ para o estado fundamental. Em geral, o núcleo dimetálico nestes tetracarboxilatos pode ser melhor representado por $[\text{Ru}_2(\text{II } \frac{1}{2}, \text{II } \frac{1}{2})]$ devido à deslocalização da carga entre os íons metálicos, que são equivalentes [1, 4-7].

Figura I.1.3- Diagrama de orbitais moleculares para a espécie $[Ru_2(O_2CH)_4Cl_2]^-$.

[7]

Os complexos de fórmula $[Ru_2(O_2CR)_4Cl]$ apresentam, em geral, estruturas em gaiola semelhantes a do complexo em que $R = OAc$, que é mostrado na figura I.1.4. Os quatro ligantes acetato formam pontes equatoriais, favorecendo a interação entre os centros metálicos, enquanto o cloreto ocupa a posição axial. No estado sólido, duas unidades de $[Ru_2(O_2CR)_4]^+$ são unidas por pontes de cloreto, formando cadeias poliméricas estendidas [8].

Figura I.1.4- Estrutura do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$

Dados estruturais obtidos para os complexos $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}]$, em que $\text{R} = \text{Me}$ (metil), Et (etil) ou Pr^n (propil), $\text{K}[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CH})_4\text{Cl}_2]$ e $\text{Cs}[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}_2]$ mostram que as distâncias Ru-Ru estão na faixa de 2,267 a 2,286 Å, o que é consistente com ordem de ligação igual a $2\frac{1}{2}$. Os ângulos Ru-Ru-O são de aproximadamente 90° indicando que as ligações Ru-O e Ru-Ru são praticamente ortogonais. Variando o grupo R do carboxilato ($\text{R} = \text{Me}$, Et ou Pr^n) não se observam mudanças significativas em quaisquer comprimentos ou ângulos de ligação dos tetracarboxilatos de dirutênio [6].

As formas das cadeias poliméricas dos tetracarboxilatos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ no estado sólido dependem da natureza dos substituintes R dos ligantes carboxílicos. Para os casos em que $\text{R} = \text{Pr}^n$, Ph (fenil) e $[(\text{CH}_3)(\text{C}=\text{CH}_2)]$, as cadeias são não-lineares, com ângulos

de ligação Ru-Cl-Ru variando de 117,8° a 125,4°, enquanto que os complexos com R=CH₃, Et e C[(Me)(Ph)₂] apresentam cadeias lineares [5].

A partir de precursores de fórmula [Ru₂(O₂CR)₄Cl], R = Me, Et, Prⁿ ou Buⁿ (butil), é possível obter novos derivados por substituição dos carboxilatos equatoriais. Alguns exemplos de compostos que já foram sintetizados e caracterizados estão relacionados na tabela I.1.1, incluindo tetracarboxilatos de [Ru₂]⁵⁺ em que uma das posições axiais é ocupada por molécula de solvente, formando compostos não-poliméricos.

Tabela I.1.1- Alguns compostos de fórmula [Ru₂(O₂CR)₄Cl] e derivados.

Composto	R	Referência
[Ru ₂ (O ₂ CR) ₄ Cl]	C ₆ H ₅	9, 10
	C ₂ H ₅ , <i>ciclo</i> -C ₆ H ₁₁ , <i>o</i> -ClC ₆ H ₄ , <i>o</i> -HOC ₆ H ₄	10
	C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OCH ₃	9
	C ₆ H ₄ - <i>p</i> -OCMe ₃	11
	HC=CH ₂ , (CH ₃)C=CH ₂ , H ₂ CHC=CH ₂ , C ₇ H ₉ , C ₈ H ₁₁	12
	CMePh ₂	13
	C ₆ H ₄ -O ₂ CMe	14
[Ru ₂ (O ₂ CR) ₄ Cl(H ₂ O)]	CMe ₃ , CHMe ₂	15
[Ru ₂ (O ₂ CR) ₄ Cl(thf)]	CMe ₃ , CHMe ₂	15

Por outro lado, a substituição do cloreto por ligantes neutros na posição axial pode gerar compostos do tipo [Ru₂(O₂CR)₄L₂]Y, onde L = base de Lewis e Y = ânion, usualmente PF₆⁻, BF₄⁻, ou ainda SO₄⁻, que são normalmente obtidos pela reação do

cloro-complexo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}]$ com o ligante L na presença de sais de Ag^+ . Alguns exemplos destes compostos estão listados na tabela I.1.2

Tabela I.1.2- Alguns exemplos de compostos do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{L}_2]\text{Y}$.

Composto	L	Y	Referência
$[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{L}_2]\text{Y}$	H_2O	BPh_4^- ,	16
		$\frac{1}{2}(\text{SO}_4)^=$	17
		BF_4^-	18
	DMF, DMSO, H_2O	PF_6^-	19
	thf	BF_4^-	20
	pz	BPh_4^-	18
$[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-OCMe}_3)_4\text{L}_2]\text{Y}$	thf	BF_4^-	11
$[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{H}_5)_4\text{L}_2]\text{Y}$	thf, OPPh ₃ , py	BF_4^-	10
$[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_{11})_4\text{L}_2]\text{Y}$	thf, OPPh ₃ , py	BF_4^-	10
$[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-}o\text{-ClC}_6\text{H}_4)_4\text{L}_2]\text{Y}$	thf, OPPh ₃ , py	BF_4^-	10
$[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-}o\text{-HOC}_6\text{H}_4)_4\text{L}_2]\text{Y}$	thf, OPPh ₃ , py	BF_4^-	10
$[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{L}_2]\text{Y} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	OPPh ₃	BF_4^- , PF_6^-	20
$[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{-O}_2\text{CMe})_4\text{L}]\cdot\text{H}_2\text{O}$	NO_3		14
$[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CC}_4\text{H}_3\text{S})_4\text{L}_2]\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	OPPh ₃	BF_4^-	21

pz = pirazina; py = piridina; thf = tetrahydrofurano.

Além da importância teórica, devido às peculiaridades estruturais e eletrônicas, e da aplicação em química sintética, os carboxilatos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ apresentam interesse para as áreas de química medicinal e de *design* de novos materiais do estado sólido.

Com relação à potencialidade dos carboxilatos de dirutênio na área de química medicinal ainda existem poucos estudos. O primeiro trabalho relatado na literatura

mostrou que os complexos $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}]$, onde $\text{R} = \text{Me}$ e Et , podem atuar como agentes anti-tumorais sobre leucemia P388 com bons resultados [22].

Derivados contendo as bases nitrogenadas adenina, $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_5)]$, e adenosina, $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4)_2]\text{Cl}$, também foram submetidos à testes biológicos, mas não apresentaram alteração sobre a filamentação da bactéria *Escherichia Coli.*, porém como são menos tóxicos do que o precursor $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$, níveis mais altos de concentração destes compostos poderiam ser usados para se investigar as suas atividades como antitumorais [23].

A atividade anti-inflamatória do complexo $[\text{Ru}_2(\text{ibp})_4\text{Cl}]$, onde $\text{ibp} =$ ibuprofenato ou [2-(4-isobutilfenil) propionato], foi testada *in vivo* e comparada às atividades do complexo $[\text{Cu}_2(\text{ibp})_4]$ e do fármaco ibuprofeno. Observou-se que, embora os três compostos inibam o desenvolvimento de edema nos camundongos de modo similar, a irritação gástrica causada pelos complexos é menor do que a causada pelo fármaco orgânico, sendo que o complexo $[\text{Ru}_2(\text{ibp})_4\text{Cl}]$ exibe maior efeito para ulcerações leves, enquanto que o $[\text{Cu}_2(\text{ibp})_4]$ é mais eficaz no caso de ulcerações mais severas [24].

Do ponto de vista da química de materiais, os carboxilatos dimetálicos apresentam propriedades especiais que os tornam bons candidatos para o *design* de materiais moleculares avançados.

Um exemplo são as propriedades líquido-cristalinas que tanto os tetracarboxilatos de $[\text{Ru}_2(\text{II},\text{II})]$ quanto os de $[\text{Ru}_2(\text{II},\text{III})]$ podem apresentar quando os grupos R dos carboxilatos são cadeias longas saturadas ou insaturadas de ácidos graxos.

A primeira investigação sobre o comportamento dos tetracarboxilatos de valência mista como materiais metalomesogênicos foi realizada com os complexos

$[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}]$, em que $\text{R} = \text{n-C}_8\text{H}_{17}$ e $\text{n-C}_{11}\text{H}_{23}$ e $\text{X} = \text{Cl}^-$ ou RCOO^- . Neste trabalho verificou-se que as espécies com $\text{X} = \text{RCOO}^-$ apresentam transição de fase, cristal - cristal líquido na temperatura de 149°C [25].

Estudos posteriores realizados para os compostos abaixo, (onde $\text{B}_2\text{OC}_n = 3,4$ -dialcoxidosbenzoatos de fórmula geral $3,4-(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_2\text{PhCO}_2$, e DOS = dodecilsulfato) mostraram que o comportamento mesomórfico depende do tipo de ânion e dos carboxilatos equatoriais [26,27]:

- $\square [\text{Ru}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_4\text{Cl}]$ ($n = 5, 6-9, 12$ e 16)
- $\square [\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OC}_n)_4\text{Cl}]$ ($n = 12, 15$ e 16)
- $\square [\text{Ru}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_5]$ ($n = 14, 15$ e 16 ; $10 \leq n \leq 12$; $n \leq 9$)
- $\square [\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OC}_n)_5]$ ($n = 12, 15$ e 16)
- $\square [\text{Ru}_2(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2)_5]$
- $\square [\text{Ru}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_4]\text{DOS}$ ($n = 18, 16, 12, 9, 8$ e 6)
- $\square [\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OC}_n)_4]\text{DOS}$ ($n = 12, 15$ e 16).

Os pentacarboxilatos de fórmula $[\text{Ru}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_5]$ apresentam temperaturas de transição na faixa de 167 a 136°C , que são maiores do que as observadas para os análogos de $\text{Ru}_2(\text{II},\text{II})$. A tendência geral observada é que a temperatura de transição diminui com o aumento do comprimento da cadeia e que a inclusão de uma insaturação terminal no ácido graxo contribui para diminuir a temperatura de transição de aproximadamente 30°C , quando comparado ao análogo saturado.

A introdução de carboxilatos volumosos como B_2OC_n gera clorocarboxilatos $[\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OC}_n)_5\text{Cl}]$ mesogênicos, que se contrastam com os análogos $[\text{Ru}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_4\text{Cl}]$, os quais apresentam caráter não - mesogênico. As temperaturas de transição dos

pentacarboxilatos $[\text{Ru}_2(\text{B}_2\text{OC}_n)_5]$ são menores do que as dos análogos $[\text{Ru}_2(\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2)_5]$ [26,27].

Uma aplicação mais recente dos carboxilatos dimetálicos está relacionada à obtenção de sólidos porosos.

- **Carboxilatos dimetálicos como sólidos microporosos.**

A utilização de íons de metais de transição como elementos principais na construção de arranjos supramoleculares é uma área de grande interesse atualmente, pois com a escolha apropriada dos ligantes orgânicos que irão se coordenar a estes íons, uma grande variedade de estruturas pode ser obtida [28-29]. Muitos destes tipos de arranjos são considerados promissores para aplicação em catálise, armazenagem e transporte de gás, além de reconhecimento molecular [30-33].

Dependendo do ligante orgânico utilizado para unir os centros metálicos, é possível gerar estruturas em 3-D que, quando comparadas com materiais microporosos inorgânicos convencionais, tais como zeólitas, podem apresentar poros e áreas superficiais maiores [30-33].

Neste contexto, uma possibilidade interessante para construir arranjos supramoleculares é utilizar unidades dimetálicas contendo núcleos, M_2^{nt} . Estes núcleos quando combinados com ligantes apropriados, tais como ácidos di e tricarboxílicos, podem se conectar através de pontes equatoriais, conforme ilustração da figura I.1.5, gerando estruturas estendidas [28-29,34].

Figura 1.1.5- Ilustração para a união de duas unidades dimetálicas através de pontes equatoriais [28].

Mori e colaboradores [35-40] estudaram a interação de unidades dimetálicas de Cu(II), $[\text{Mo}_2]^{4+}$, $[\text{Rh}_2]^{2+}$ e $[\text{Ru}_2]^{5+}$ com ligantes dicarboxílicos, tais como os ânions dos ácidos tereftálico, fumárico e *trans*-1,4-ciclohexanodicarboxílico, e isolaram compostos poliméricos que podem adsorver grandes quantidades de gases.

No caso do composto $[\text{Cu}_2(\text{tere})_4]$, por exemplo, as quantidades dos gases N_2 , Ar, O_2 e Xe adsorvidos foram respectivamente iguais a 1,8; 1,9; 2,2 e 0,9 mols por mol de cobre. Uma estrutura em 2-D foi proposta para este composto com base na similaridade de comportamento com relação a outros carboxilatos de cobre (II) descritos na literatura [35, 36]. Os autores sugerem que cada camada bidimensional 2-D, (ilustração na figura I.1.6) deve estar unida a uma outra camada através da interação do cobre de uma camada com o oxigênio do carboxilato da camada adjacente. Com o empacotamento destas camadas, são formadas cavidades em forma de canais ao longo de uma direção (figura I.1.7), possibilitando, com isso, a adsorção de moléculas de gases.

Comparando os compostos de cobre (II) com ligantes tereftalato, fumarato e *trans*-1,4-ciclohexanodicarboxilato, verificou-se que o tamanho do poro formado será maior quanto maior for o comprimento da cadeia do ácido dicarboxílico, ou seja o tamanho do poro pode ser controlado variando-se o ácido dicarboxílico. A área superficial e o volume do microporo devem ser maiores quanto maior for tamanho do poro [37].

Figura I.1.6- Estrutura em 2-D para um composto dimetálico contendo ligantes dicarboxílicos [36].

Figura I.1.7- Esquema para empacotamento das camadas bidimensionais de um composto dimetálico contendo ligantes dicarboxílicos [36].

Os complexos de cobre (II) com os ligantes citados acima apresentam isotermas de adsorção do tipo Langmuir para argônio e metano, o que confirma a presença de microporos nos compostos e introduz a possibilidade de se criar um novo grupo de adsorventes para estes gases.

Em comparação com importantes adsorventes industriais, tais como zeólita, sílica e carvão ativo, os compostos dimetálicos contendo ligantes dicarboxílicos podem apresentar algumas vantagens, visto que as quantidades de gás adsorvidas também são grandes e o fenômeno de inclusão de gás é reversível, não causando danos à estrutura do composto dimetálico [39].

Apesar da destacada importância dos compostos dimetálicos para a área de materiais é possível notar que os estudos realizados até o momento ainda são muito limitados, havendo um vasto campo a ser explorado.

Cabe ressaltar que a literatura sobre adsorção de gases por sólidos microporosos contendo unidades dimetálicas unidas por ligantes dicarboxílicos é muito recente, sendo que todos os artigos, exceto as referências 35 e 39, foram publicados nos últimos dois anos (2000-2001), período que coincide com o desenvolvimento deste trabalho de dissertação, o que marca a relevância do assunto na atualidade.

I. 2. Objetivos

Com a finalidade de contribuir para ampliar os estudos sobre complexos de dirutênio, o objetivo principal deste trabalho é investigar a interação entre núcleos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ e ligantes dicarboxílicos. Este tipo de ligante por apresentar dois grupos COO^-

pode formar ponte entre unidades dimetálicas, favorecendo a obtenção de espécies poliméricas estendidas, as quais podem ser muito interessantes do ponto de vista estrutural, devido especialmente à possibilidade de apresentarem estruturas microporosas.

O trabalho envolve a síntese e a caracterização (por meio de técnicas espectroscópicas (eletrônica e vibracional), medidas de susceptibilidade magnética, difração de raios – X e análise térmica) de complexos de dirutênio de valência mista contendo núcleos de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ com os ligantes dicarboxilatos mostrados na figura I.1.8, que apresentam em suas estruturas cadeias carbônicas lineares saturadas ou anéis aromáticos. Medidas de área superficial foram realizadas para alguns dos compostos obtidos com o propósito de investigar a possível formação de estruturas porosas.

ácido tereftálico

ácido 4,4'-bifenildicarboxílico

Figura I.1.8- Ligantes dicarboxílicos

I. 3. Referências

- [1] Cotton, F. A. e Walton, R. A.; *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2^a ed., Oxford University Press, New York (1993).
- [2] Cotton, F. A.; *J. Cluster Sci.*, **5**, (1), 3-9 (1994).
- [3] Trogler, W. C. e Gray, H. B.; *Acc. Chem. Res.*, **11**, 232-239 (1978).
- [4] Lever, A. B. P. e Solomon E. I.; *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Volume II: Applications and Case Studies. John Wiley & Sons.Inc. (1999).
- [5] Aquino, M. A. S.; *Cood. Chem. Rev.*, **170**,141-202 (1998).
- [6] Norman, J.G., Renzoni, G. E. e Case D. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 5257-5267 (1979).
- [7] Estiú, G., Cukiernic, F. D., Maldivi, P. e Poizat, O.; *Inorg. Chem.*, **38**, 3030-3039 (1999).
- [8] Martin, D.S., Newman, R. A. e Vlasnik, L. M.; *Inorg. Chem.*, **19**, 3404-3407 (1980).
- [9] Das, B. K. e Chakravarty, A. R.; *Polyhedron*, **7**, (9), 685-687 (1988).
- [10] Barral, M. C., Jiménez-Aparicio, R., Rial, C., Royer, E., Saucedo, M. J. e Urbanos, F. A.; *Polyhedron*, **9**, (14), 1723-1728 (1990).
- [11] Barral, M. C., Jiménez-Aparicio, R., Priego, J. L., Royer, E. C., Gutiérrez-Puebla, E. e Valero, C. R.; *Polyhedron*, **11**, (17), 2209-2215 (1992).
- [12] McCann, M., Carvill, A., Guinan, P., Higgins, P., Campbell, J., Ryan, H., Walsh, M., Ferguson, G. e Gallagher, J.; *Polyhedron*, **10**, (19), 2273-2281 (1991).
- [13] Cotton, F. A., Kim, Y. e Ren. T.; *Polyhedron*, **12**, (6), 607-611 (1993).
- [14] Carvill, A., Higgins, P., McCann, M., Ryan, H. e Shiels, A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2435-2441 (1989).

- [15] Barral, M. C., Jiménez-Aparicio, R., Priego, J. L., Royer, E. C., Saucedo, M. J., Urbanos, F. A. e Amador, U.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 2183-2187 (1995).
- [16] McCann, M., Carvill, A., Cardin. C. e Convery, M.; *Polyhedron*, **12**, (10), 1163-1169 (1993).
- [17] Bino, A., Cotton, F. A. e Felthouse, T. R.; *Inorg. Chem.*, **18**, (9), 2599-2604 (1979).
- [18] Cukiernik, F. D., Giroud-Godquin, A. M., Maldivi, P. e Marchon, J. C.; *Inorg. Chim. Acta*, **215**, 203-207 (1994).
- [19] Drysdale, K. D., Beck, E. J., Cameron, T. S., Robertson, K. N. e Aquino, M. A. S.; *Inorg. Chim. Acta*, **256**, 243-252 (1997).
- [20] Urbanos, F. A., Barral, M. C. e Jiménez-Aparicio, R.; *Polyhedron*, **7**, (24), 2597-2600 (1988).
- [21] Barral, M. C., Jiménez-Aparicio, R., Priego, J. L., Royer, E. C., Saucedo, M. J., Urbanos, F. A. e Amador, U.; *Polyhedron*, **14**, (17-18), 2419-2427 (1995).
- [22] Keppler, B. K.; *New J. Chem.*, **14**, 389-403 (1993).
- [23] Gangopadbyay, S. e Gangopadbyay, P. K.; *J. Inorg. Biochem.*, 175-178 (1997).
- [24] Andrade, A., Namora, S. F., Woisky, R. G., Wiesel, G., Najjar, R., Sertié, J. A. A. e Silva, D. O.; *J. Inorg. Biochem.*, **81**, 23-27 (2000).
- [25] Cukiernik, F. D., Maldivi, P., Giroud-Godquin, A. M., Marchon, J. C., Ibn-Elhaj, M., Guillon, D. e Skoulios, A.; *Liq. Cryst.*, **9**, (6), 903-906 (1991).
- [26] Cukiernik, F. D., Ibn-Elhaj, M., Chaia, Z. D., Marchon, J. C., Giroud-Godquin, A. M., Guillon, D., Skoulios, A. e Maldivi, P.; *Chem. Mater*, **10**, 83-91 (1998).
- [27] Caplan, J. F., Murphy, C. A., Swansburg, S., Lemieux, R. P., Cameron, T. S. e Aquino, M. A. S.; *Can. J. Chem.*, **76**, 1520-1523 (1998).
- [28] Cotton, F. A., Lin, C. e Murillo, C.A.; *Chem. Commun.*, 11-12 (2001).

- [29] Cotton, F. A., Lin, C. e Murillo, C.A.; *Inorg. Chem.*, **40**, 478-484 (2001).
- [30] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. e Yaghi, O. M.; *Nature*, **402**, 276-279 (1999).
- [31] Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O'Keeffe, M. e Yaghi, O. M.; *Acc. Chem. Res.*, **34**, 319-330 (2001).
- [32] Noro, S., Kitagawa, S., Kondo, M. e Seki, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, (12), 2081-2084 (2000).
- [33] Kondo, M., Shimamura, M., Noro, S., Minakoshi, S., Asami, A., Seki, K. e Kitagawa, S.; *Chem. Mater.*, **12**, 1288-1299 (2000).
- [34] Dunbar, K. R.; *J. Cluster Sci.*, **5**, (1), 125-141 (1994).
- [35] Mori, W., Inoue, F., Yoshida, K., Nakayama, H., Takamizawa, S. e Kishita, M.; *Chem. Lett.*, 1219-1220 (1997).
- [36] Mori, W. e Takamizawa, S.; *J. Solid State Chem.*, **152**, 120-129 (2000).
- [37] Seki, K., Takamizawa, S. e Mori, W.; *Chem. Lett.*, 122-123 (2001).
- [38] Seki, K., Takamizawa, S. e Mori, W.; *Chem. Lett.*, 332-333 (2001).
- [39] Takamizawa, S.; Mori, W., Furihata, M., Takeda, S. e Yamaguchi, K.; *Inorg. Chim. Acta*, **283**, 268-274 (1998).
- [40] Takamaizawa, S., Furihata, M., Takeda, S., Yamaguchi, K. e Mori, W.; *Macromolecules*, **33**, 6222-6227 (2000).

II. Parte Experimental

II. 1. Reagentes e solventes

▪ **Reagentes**

Procedência

Ácido succínico.....	Vetec
Ácido adípico.....	Aldrich
Ácido dodecanodióico.....	Aldrich
Ácido tereftálico.....	Aldrich
Ácido 4,4'-bifenildicarboxílico.....	Aldrich
Cloreto de rutênio(III) hidratado.....	Aldrich
Cloreto de lítio.....	Aldrich
Sulfato de prata.....	Merck
Hidróxido de sódio.....	Merck

▪ **Solventes**

Ácido acético.....	Merck
Anidrido acético.....	Merck
Metanol.....	Merck
Etanol.....	Merck
Acetona.....	Synty
Diclorometano.....	Merck
DMF.....	Merck
THF.....	Merck
DMSO.....	Merck
1, 4- dioxano.....	Merck
Acetonitrila.....	Fisher S. Company

II. 2. Síntese dos compostos

1. Síntese do $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$.

A metodologia usada para a síntese do complexo precursor $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ foi adaptada da referência [1].

Num balão de 2 bocas, adicionou-se 0,5g de LiCl , 10 mL de anidrido acético e 40mL de ácido acético. A mistura foi agitada por dez minutos e em seguida adicionou-se 5,0g de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A solução foi refluxada por 24 h sob agitação e borbulhamento de gás O_2 . Após este período, obteve-se um sólido de cor marrom, que foi filtrado e lavado com acetona e posteriormente colocado para secar sob vácuo em um dessecador contendo P_2O_5 e sílica-gel. Rendimento: 76%.

Em algumas sínteses do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ observou-se visualmente que o sólido obtido apresentava uma coloração mais escura do que a esperada, provavelmente devido à presença de pequena quantidade do material de partida, RuCl_3 . Para eliminar o excesso deste, preparou-se uma suspensão do sólido obtido em água; a mistura foi filtrada e a solução aquosa contendo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ foi rotoevaporada, obtendo-se um produto de cor marrom-avermelhada, característica do composto desejado. Este posteriormente foi colocado para secar sob vácuo em um dessecador contendo P_2O_5 e sílica-gel.

2. Síntese do $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Preparou-se uma suspensão contendo 0,31g (0,65mmol) de $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ em 150ml de H_2O destilada e, após aproximadamente 40 minutos de agitação, a mistura foi filtrada. Em seguida, adicionou-se ao filtrado uma solução contendo 0,26g (2,20mmol)

de ácido succínico em 40mL de metanol, uma solução contendo 0,29g (6,84mmol) de LiCl em 40mL de metanol e mais 70mL de metanol. O sistema foi mantido em refluxo, sob atmosfera de nitrogênio durante 3 horas, utilizando-se banho-maria na faixa de temperatura de 45 - 50°C para aquecimento. Após este período, ocorreu a formação de um sólido marrom claro que foi separado do sobrenadante por filtração. O produto foi lavado várias vezes com água e no final foi lavado uma vez com acetona. Em seguida, o sólido foi colocado para secar sob vácuo em um dessecador contendo P₂O₅ e sílica-gel.

3. Síntese do [Ru₂(adip)₂Cl].2H₂O

Preparou-se uma suspensão contendo 0,31g (0,65mmol) de [Ru₂(OAc)₄Cl] em 150ml de H₂O destilada e, após aproximadamente 40 minutos de agitação, a mistura foi filtrada. Em seguida, adicionou-se ao filtrado uma solução contendo 0,28g (1,91mmol) de ácido adípico em 50mL de metanol, uma solução contendo 0,30g (7,07mmol) de LiCl em 50mL de metanol e mais 50mL de metanol. O sistema foi mantido em refluxo sob atmosfera de nitrogênio durante 3 horas, utilizando-se banho-maria na faixa de temperatura de 45 - 50°C para aquecimento. Após este período ocorreu a formação de um sólido marrom claro que foi separado do sobrenadante por filtração. O produto foi lavado várias vezes com água e no final foi lavado com acetona. Em seguida, o sólido foi colocado para secar sob vácuo em um dessecador contendo P₂O₅ e sílica-gel. Rendimento: 73%.

4. Síntese do [Ru₂(dode)₂Cl].

Preparou-se uma suspensão contendo 0,31g (0,65mmol) de [Ru₂(OAc)₄Cl] em 150ml de H₂O destilada e, após aproximadamente 30 minutos de agitação, a mistura foi filtrada. Em seguida adicionou-se ao filtrado uma solução contendo 0,30g (1,30mmol)

de ácido dodecanodióico em 40mL de metanol, uma solução contendo 0,29g (6,84mmol) de LiCl em 40mL de metanol e mais 70mL de metanol. O sistema foi mantido em refluxo sob atmosfera de nitrogênio durante 2 horas, utilizando-se banho-maria na faixa de temperatura de 45 - 50°C para aquecimento. Após este período, ocorreu a formação de um sólido marrom escuro que foi separado do sobrenadante por filtração. O produto foi lavado várias vezes com água e com etanol e no final foi lavado com acetona. Em seguida, o sólido foi colocado para secar sob vácuo em um dessecador contendo P₂O₅ e sílica-gel. Rendimento: 62%.

5. Síntese do [Ru₂(tere)₂Cl].5H₂O

Preparou-se uma suspensão contendo 0,32g (0,67mmol) de [Ru₂(OAc)₄Cl] em 150ml de H₂O destilada. Após aproximadamente 40 minutos de agitação, a suspensão foi filtrada. Ao filtrado adicionou-se uma solução contendo 0,29g (6,84mmol) de LiCl em 50mL de metanol, 100mL de metanol e 0,20g (1,20mmol) de ácido tereftálico. O sistema foi mantido em refluxo sob atmosfera de nitrogênio durante 3 horas, utilizando-se banho-maria na faixa de temperatura de 45 - 50°C para aquecimento. Após este período ocorreu a formação de um sólido marrom claro que foi separado do sobrenadante por filtração. O produto foi lavado várias vezes com água e no final foi lavado com acetona. O sólido foi colocado para secar sob vácuo em um dessecador contendo P₂O₅ e sílica-gel. Rendimento: 78%.

6. Preparação do [Ru₂(bife)₂Cl].4H₂O

Inicialmente obteve-se o sal de 4,4'-bifenildicarboxilato de sódio, de acordo com o seguinte procedimento: preparou-se em um béquer uma solução contendo 2,0g (0,05mol) de NaOH e 50 mL de água. Em seguida, adicionou-se aproximadamente 6,5g

(0,02mol) de ácido 4,4'-bifenilcarboxílico e mais 130mL de H₂O. A suspensão obtida foi colocada sob agitação durante aproximadamente 40 minutos e o excesso de ácido 4,4'-bifenilcarboxílico foi separado por filtração, obtendo-se um filtrado com pH igual a 6,5. O sal de sódio foi então obtido por rotoevaporação deste filtrado. O sólido obtido foi lavado com acetona e colocado em um dessecador sob vácuo contendo P₂O₅ para secagem. O resultado da análise elementar está de acordo com o esperado para a fórmula C₁₄H₈O₄Na₂: exp. : C = 58,8 %, H = 3,0 %; calc. : C = 58,76 %, H = 2,82 %.

Em seguida, preparou-se uma suspensão contendo 0,32g (0,67mmol) de [Ru₂(OAc)₄Cl] em 150ml de H₂O destilada. Após aproximadamente 30 minutos de agitação, a mistura foi filtrada. Ao filtrado adicionou-se uma solução contendo 0,55g (1,92mmol) de 4,4'-bifenilcarboxilato de sódio em 20mL de água, uma solução contendo 0,32g (7,54mmol) de LiCl em 40mL de metanol e mais 130mL de metanol. O sistema foi mantido em refluxo sob atmosfera de nitrogênio durante 3 horas, utilizando-se banho-maria na faixa de temperatura de 45 - 50°C para aquecimento. Em seguida, o volume da suspensão obtida foi reduzido para cerca de 75% do volume inicial. O sólido marrom escuro foi separado do sobrenadante por filtração e em seguida lavado várias vezes com água e no final com acetona. Em seguida, o sólido foi colocado para secar sob vácuo em um dessecador contendo P₂O₅ e sílica-gel.

7. Síntese do [Ru₄(adip)₅(H₂O)₂].3H₂O

Preparou-se uma suspensão contendo 0,32g (0,67mmol) de [Ru₂(OAc)₄Cl] em 150ml de H₂O destilada e, após aproximadamente 40 minutos de agitação, a mistura foi filtrada. Ao filtrado adicionou-se uma solução contendo 0,10g (0,32mmol) de Ag₂SO₄ em 30mL de água. O sistema foi mantido em agitação sob atmosfera de nitrogênio

durante 1 hora e em seguida o AgCl formado foi separado por filtração. Adicionou-se, então, ao filtrado uma solução contendo 0,12g (0,38mmol) de Ag_2SO_4 em 30mL de H_2O . A mistura foi filtrada e o filtrado obtido teve o volume reduzido para 52mL por rotoevaporação. Em seguida, adicionou-se a este uma solução contendo 0,39g (2,66mmol) de ácido adípico em 50mL de metanol. O sistema foi mantido em refluxo sob atmosfera de nitrogênio durante 12 horas, utilizando-se banho-maria na faixa de temperatura de 45 - 50°C para aquecimento. O volume da suspensão obtida foi reduzido para cerca de 75% do volume inicial e o sólido marrom escuro foi separado por filtração e lavado várias vezes com água e no final com acetona. Em seguida, o sólido foi colocado para secar sob vácuo em um dessecador contendo P_2O_5 e sílica-gel. Rendimento: 34%.

8. Síntese do $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Preparou-se uma suspensão contendo 0,31g (0,65mmol) de $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ em 150ml de H_2O destilada e, após aproximadamente 40 minutos de agitação, a mistura foi filtrada. Ao filtrado adicionou-se uma solução contendo 0,10g (0,32mmol) de Ag_2SO_4 em 30mL de água. O sistema foi mantido em agitação sob atmosfera de nitrogênio durante 30 minutos e em seguida o AgCl formado foi separado por filtração. Adicionou-se, então, ao filtrado uma solução contendo 0,10g (0,32mmol) de Ag_2SO_4 em 30mL de H_2O e o sistema foi mantido em agitação sob atmosfera de nitrogênio durante 30 minutos. A mistura foi filtrada e o filtrado teve o volume reduzido para 65mL por rotoevaporação. Adicionou-se a este uma solução contendo 0,60g (2,60mmol) de ácido dodecanodióico em 50mL de metanol. O sistema foi, então, mantido em refluxo sob atmosfera de nitrogênio durante 12 horas, utilizando-se banho-maria na faixa de temperatura de 45 - 50°C para aquecimento. Após este período, o volume da mistura

obtida foi reduzido a cerca de 75% do volume inicial e o sólido marrom escuro foi separado por filtração e lavado várias vezes com água e no final com acetona. Em seguida, o sólido foi colocado para secar sob vácuo em um dessecador contendo P_2O_5 e sílica-gel.

Os resultados das análises elementares para os compostos sintetizados são apresentados na tabela (III.1.1).

II. 3. Técnicas utilizadas na caracterização dos compostos

Análises elementares.

As análises elementares foram efetuadas nos laboratórios da Central Analítica do IQ-USP utilizando-se um equipamento ELEMENTAR ANALYZER CHN, modelo 2400 da Perkin- Elmer.

Espectroscopia Eletrônica.

▪ Espectros em solução.

Os espectros de absorção no UV-visível do complexo $[Ru_2(OAc)_4Cl]$ em solução foram registrados num aparelho Hitachi, de feixe duplo, modelo U-2000, ou num aparelho Hitachi modelo U-3000, empregando-se cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1,0 cm.

▪ Espectros dos sólidos.

Os espectros de reflectância no UV-visível dos compostos sólidos foram registrados num aparelho Guided Wave, modelo 260, na região de 400 a 1600nm.

Os espectros de transmitância das suspensões aquosas dos compostos, colocadas em cubetas de quartzo de 1,0cm, foram registrados em um aparelho SHIMADZU modelo UV-2401PC, adaptado com esfera integradora, na região de 200 a 800nm. Este equipamento também foi utilizado para o registro do espectro por reflectância do composto $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; neste caso a amostra foi misturada com BaSO_4 e compactada em um porta amostra; o espectro de reflectância foi obtido e convertido para o modo absorbância por meio do algoritmo de Kubelka-Munk, utilizando o *software* do próprio espectrofotômetro.

Medidas de Susceptibilidade Magnética.

As medidas de susceptibilidade magnética foram realizadas com o auxílio de uma balança de Faraday CAHN, modelo DTL 7500, à temperatura de aproximadamente 20°C. O composto utilizado como padrão foi o tetra(tiocianato)cobaltato(II) de mercúrio, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, que apresenta $\chi=16,44\cdot 10^{-6}$ unidades CGS / Gauss, à 20°C . As medidas das massas das cápsulas vazias, do padrão e das amostras, na presença e ausência de campo magnético, foram feitas em triplicatas e utilizaram-se para os cálculos (descritos na parte III.3) suas médias aritméticas.

Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos pela Central Analítica do IQ-USP em um aparelho FT-IR Perkin-Elmer, modelo 1750, ou empregando-se um espectrofotômetro Bomen, modelo MB-100, no laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP. Os espectros foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} , empregando-se amostras dos sólidos dispersos em pastilhas de KBr. Em alguns casos utilizou-se fluorolube como dispersante.

Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram registrados no laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP, utilizando-se um equipamento Raman Renishaw, modelo 3000 com sistema de detector CCD refrigerado termoeletricamente (Wright, 600x400 pixels) e microscópio metalúrgico (Olympus). Empregou-se linha de excitação de 632,8nm em todos os casos e potência igual a 50 μ W ou 0,5 mW, dependendo da estabilidade da amostra.

Difração de Raios-X .

Os difratogramas de raios-X foram obtidos no laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP, empregando-se um difratômetro Philips, modelo MPD 1880 e ânodo de cobre (radiação $K\alpha_1$ em 1,5418Å). Em todos os casos, fez-se análise por varredura simples, no intervalo de $2\theta = 2,5 - 60^\circ$ com um passo de $0,02^\circ$ entre cada ponto. As amostras foram preparadas em lâmina de vidro. No centro da lâmina espalhou-se resina, em um círculo de cerca de 1cm de diâmetro e sobre esta colocou-se o sólido, que com a ajuda de uma espátula foi compactado.

Análises termogravimétricas.

As curvas termogravimétricas (TGA) foram registradas em um aparelho SHIMADZU TGA-50, empregando-se cadinho de platina e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} / \text{min.}$, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (Air Products). A vazão de gás empregada foi de 50mL/min. As quantidades de amostra utilizada variaram entre 2 e 4mg.

Medidas de Área Superficial.

As medidas da área superficial foram realizadas em aparelho Quanta Chrome, modelo Quantasorb, empregando-se os gases nitrogênio (99,999%, Air Liquide) e hélio (99,999%, Air Liquide). A degaseificação das amostras foi efetuada a aproximadamente 150^oC por 2 horas sob fluxo de nitrogênio. Cerca de 80 a 180mg de amostras foram empregadas nas análises.

III. Resultados e discussão

III. 1. Sínteses

Para as sínteses dos compostos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ com ligantes dicarboxilatos foram utilizadas basicamente duas metodologias sintéticas: (I) e (II), com objetivo de se obterem compostos com composições diferentes.

A metodologia (I) constitui-se na reação do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ com o ácido dicarboxílico (ou o respectivo sal de sódio) em água / metanol na presença de excesso de LiCl , com o objetivo de substituir os acetatos equatoriais por ligantes dicarboxilatos.

Este procedimento foi empregado para os ligantes: ácido succínico, ácido adípico, ácido dodecanodióico, ácido tereftálico e 4,4'-bifenilcarboxilato de sódio. Neste último caso, optou-se por utilizar o sal de sódio em vez do ácido dicarboxílico devido à solubilidade muito baixa do ácido nos solventes utilizados.

Em todos os casos ocorreram as substituições das quatro moléculas de acetato equatoriais do complexo precursor por ligantes dicarboxilatos, de acordo com a reação abaixo:

Os resultados das análises elementares (tabela III.1.1) são coerentes com as fórmulas propostas para os produtos. Devido à presença de dois grupos COO^- , os dicarboxilatos podem formar pontes equatoriais entre unidades de $[\text{Ru}_2]^{5+}$, gerando espécies poliméricas de fórmula mínima $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2\text{Cl}]$ nas quais os cloretos ocupam as posições axiais.

A metodologia (II) constitui-se inicialmente na reação do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ com Ag_2SO_4 em água, com o objetivo de substituir o ligante axial cloreto por moléculas do solvente, gerando a espécie $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ em solução. Em seguida, efetuou-se a reação desta espécie com o ácido dicarboxílico de interesse.

Este procedimento foi empregado para os ligantes ácido adípico e ácido dodecanodióico.

Em ambos os casos, além das substituições das quatro moléculas de acetato equatoriais do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ ocorre também a substituição de uma das moléculas de água por ligantes dicarboxilatos, de acordo com a reação abaixo:

Os resultados das análises elementares (tabela III.1.1) são coerentes com as fórmulas propostas para estes produtos em que quatro dicarboxilatos formam pontes equatoriais entre unidades de $[\text{Ru}_2]^{5+}$, gerando espécies poliméricas de fórmula mínima $[\text{Ru}_4(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, na qual uma das posições axiais é ocupada pela quinta molécula de dicarboxilato.

Todos os compostos obtidos apresentam baixa solubilidade nos solventes testados: água, metanol, etanol, acetona, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, tetrahydrofurano, propileno carbonato, acetonitrila e diclorometano.

Tabela III.1.1 – Resultados das análises elementares .

<i>Composto</i>	%C		%H	
	Exp.	(Calc.)	Exp.	(Calc.)
[Ru ₂ (OAc) ₄ Cl]	20,2	(20,28)	2,6	(2,55)
[Ru ₂ (succ) ₂ Cl].2H ₂ O	19,9	(19,00)	2,7	(2,39)
[Ru ₂ (adip) ₂ Cl].2H ₂ O	24,8	(25,65)	3,8	(3,59)
[Ru ₂ (dode) ₂ Cl]	41,4	(41,53)	5,9	(5,81)
[Ru ₂ (tere) ₂ Cl].5H ₂ O	29,1	(29,30)	3,3	(2,76)
[Ru ₂ (bife) ₂ Cl].4H ₂ O	42,6	(42,57)	3,5	(3,06)
[Ru ₄ (adip) ₅ (H ₂ O) ₂].3H ₂ O	29,2	(29,66)	4,0	(4,15)
[Ru ₄ (dode) ₅ (H ₂ O) ₂]	44,7	(45,56)	6,2	(6,63)

III. 2. Espectroscopia eletrônica

Considerando a ordem de energia dos orbitais moleculares esperada para uma unidade do tipo M_2L_8 (figura I.1.1), os tetracarboxilatos de dirutênio de valência mista contendo núcleos $[Ru_2]^{5+}$ deveriam apresentar configuração eletrônica $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\delta^*)^2 (\pi^*)^1$ para o estado fundamental e apenas um elétron desemparelhado, com spin $S=1/2$ [2-4].

A explicação para os três elétrons desemparelhados observados experimentalmente para os compostos de fórmula $[Ru_2(O_2CR)_4Cl]$ só foi possível no final da década de 70 com base nos cálculos teóricos SCF- $X\alpha$ -SW realizados por Norman e colaboradores [5]. A ordem de energia $\delta^* < \pi^*$ é esperada para uma ligação de natureza metal-metal pura, o que não ocorre no caso dos dímeros de $Ru_2(II,III)$ de simetria D_{4h} . Para ligações metal-metal mais fracas a ordem de energia relativa dos orbitais π^* e δ^* é fortemente influenciada pelos ligantes presentes.

Estudando as espécies $[Ru_2(O_2CH)_4Cl_2]^-$, $[Ru_2(O_2CH)_4]^+$ e $[Ru_2(O_2CH)_4]$, Norman e col. [5] verificaram que os orbitais anti - ligantes π^* e δ^* são praticamente degenerados, levando a um estado fundamental que apresenta $S=3/2$.

O principal fator responsável pela alteração na ordem de energia dos orbitais π^* e δ^* nos tetracarboxilatos de $[Ru_2]^{5+}$ é a influência dos ligantes carboxilatos equatoriais. Estes ligantes interagem com os íons metálicos afetando significativamente as energias dos orbitais δ^* , mas não dos orbitais π^* . A influência do ligante axial é exatamente oposta ao efeito do carboxilato, mas é muito menor do que este. A configuração eletrônica do estado fundamental observada para os tetracarboxilatos $[Ru_2]^{5+}$ é, portanto: $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\pi^*)^2 (\delta^*)^1$ [5, 6]. O diagrama de orbitais moleculares para a espécie $[Ru_2(O_2CH)_4Cl_2]^-$, é mostrado na figura III.2.1.

Figura III.2.1- Diagrama de orbitais moleculares para a espécie $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CH})_4\text{Cl}_2]^-$.

[7]

O espectro do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ em solução (figura III.2.2) é caracterizado por uma banda no visível, em comprimento de onda máximo igual a 426 nm ($\sim 23500 \text{ cm}^{-1}$), a qual aparece deslocada para 476 nm ($\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$) no espectro do sólido (figura III.2.3). Uma banda menos intensa na região do infravermelho próximo, ao redor de 1100 nm ($\sim 9000 \text{ cm}^{-1}$), também pode ser observada no espectro do sólido.

Figura III.2.2- Espectro de absorção no UV - Vis do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ dissolvido em metanol.

Figura III.2.3- Espectro de absorção no visível e IV próximo do composto $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ no estado sólido.

Norman e col. [5], por meio de cálculos teóricos, mostraram que a banda observada ao redor de 450 nm pode ser atribuída à transição permitida por dipolo π (Ru-O, Ru_2) $\rightarrow \pi^*$ (Ru_2) ($6e_u \rightarrow 6e_g$), em que o orbital π apresenta caráter predominante Ru-O, mas com uma contribuição significativa de Ru_2 . Esta atribuição foi posteriormente confirmada por Clark e Ferris [8] com base em estudos de Raman Ressonante.

Outras bandas menos intensas, como por exemplo, devido às transições σ (Ru, Cl) $\rightarrow \pi^*$ (Ru_2) e δ (Ru_2) $\rightarrow \pi^*$ (Ru_2) também são esperadas na região de 560 a 650 nm para o complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$, podendo contribuir para o aparecimento de um ombro na banda principal da região do visível [9].

A posição da banda π (Ru-O, Ru_2) $\rightarrow \pi^*$ (Ru_2) depende do meio químico, conforme se pode observar pela análise dos valores de comprimentos de onda máximos, $\lambda_{\text{máx.}}$, apresentados na tabela III.2.1.

Tabela III.2.1- Variação do comprimento de onda da transição π (Ru-O, Ru_2) $\rightarrow \pi^*$ (Ru_2) do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ com o meio químico.

Solvente	λ (nm)	λ (nm) / LiCl
H ₂ O	422	432
Metanol	426	438
DMSO	442	464
DMF	448	465
CH ₃ CN	454	463
2-propanol ^a	456	
CH ₂ Cl ₂ ^a	464	
Estado sólido	476	

^a espectro em suspensão no solvente citado

De acordo com os resultados obtidos e com base na literatura [6], os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ desta transição para os compostos de valência mista do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}]$ podem ser agrupados em três categorias, em função do solvente:

- (1) Em solventes como álcool e água, a banda aparece na faixa de 420 à 440 nm;
- (2) Em solventes como CH_2Cl_2 e CH_3CN , a banda aparece deslocada para maior comprimento de onda, 450 - 460 nm;
- (3) No estado sólido, ocorre deslocamento ainda maior, sendo a banda observada em 476 nm.

Na presença dos solventes H_2O e CH_3OH , o cloreto deve estar totalmente dissociado, gerando o cromóforo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{Sol})_2]$, onde Sol é o solvente, que ocupa as duas posições axiais. Removendo-se os íons Cl^- , por meio da adição de AgNO_3 em CH_3OH e posterior filtração, não se observou variação do $\lambda_{\text{máx}}$ em relação ao valor observado para o complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ dissolvido em metanol, o que evidencia a total dissociação dos íons cloreto neste solvente.

Em solventes tais como CH_2Cl_2 e CH_3CN , as moléculas do solvente devem ocupar apenas uma das posições axiais, formando espécies neutras do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4(\text{Sol})\text{Cl}]$.

Os deslocamentos das bandas para maiores comprimentos de onda, quando se adiciona LiCl às soluções dá indícios de que na presença de excesso de íons cloreto, ocorre a formação de espécies cloro - substituídas.

No estado sólido, a espécie polimérica apresenta cloretos em ambas as posições axiais, gerando um cromóforo do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2]$, que absorve em maior comprimento de onda.

A banda observada na região do infravermelho próximo, em torno de 1100 nm ($\sim 9000 \text{ cm}^{-1}$) pode ser atribuída a uma transição $\delta (\text{Ru}_2) \rightarrow \delta^* (\text{Ru}_2)$, de acordo com cálculos teóricos [5] e com estudos dos espectros polarizados de cristais de alguns complexos $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}]$ realizados por Gray [7,10].

As substituições dos ligantes acetato por dicarboxilatos no precursor $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ não devem influenciar significativamente o perfil dos espectros eletrônicos, uma vez que os grupos cromóforos são similares.

De fato, para os três compostos derivados do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2\text{Cl}]$, em que R= cadeia linear saturada, observam-se as bandas típicas das transições $\pi (\text{Ru-O}, \text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ no visível, ao redor de 450 nm (figura III.2.4), e as bandas $\delta (\text{Ru}_2) \rightarrow \delta^* (\text{Ru}_2)$ no infravermelho próximo, em torno de 1100 nm (figura III.2.5). A presença destas bandas indicam a existência de ligações Ru-Ru múltiplas, comprovando que não há ruptura das estruturas dinucleares com as substituições dos ligantes equatoriais nestes casos.

O aumento da cadeia carbônica do ligante equatorial não afeta significativamente a posição da banda do visível nos espectros dos compostos, tanto em suspensões aquosas quanto no estado sólido. Os valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ (tabela III.2.2) dos sólidos são próximos do valor que é observado para o $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ ($\sim 476 \text{ nm}$), sendo possível supor que em todos os casos o grupo cromóforo é do tipo $\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}_2$. No estado sólido, portanto, devem existir cadeias poliméricas, típicas dos tetracarboxilatos de dirutênio, que apresentam cloretos formando pontes axiais entre unidades dimetálicas de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ [5-6, 8, 11-12].

Figura III.2.4- Espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a), $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ (c), em suspensão aquosa.

Figura III.2.5- Espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a), $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ (c), em estado sólido.

Para os derivados que contêm R = substituinte com anéis aromáticos, também são observadas absorções nas regiões esperadas. O espectro eletrônico do sólido $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (figura III.2.6) apresenta uma banda na região do visível em torno de 460 nm, que pode ser atribuída à transição $\pi(\text{Ru-O}, \text{Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$, e uma banda menos intensa na região do infravermelho próximo, em 1069 nm, que pode ser atribuída à transição $\delta(\text{Ru}_2) \rightarrow \delta^*(\text{Ru}_2)$ (tabela III.2.2). A banda observada na região do ultravioleta, 345 nm, pode ser atribuída a transição interna do ligante.

Figura III.2.6- Espectros eletrônicos do sólido $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$: região de 250 a 800 nm (a); região de 400 a 1600 nm (b).

Embora o composto $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figura III.2.7) não apresente uma banda bem definida na região esperada do visível, é possível observar a presença de um ombro ao redor de ~ 450 nm, cuja banda deve estar encoberta pelas bandas mais intensas do ligante, que aparecem no UV. Na região do infravermelho próximo, também observa-se que ocorre absorção em torno de 1100 nm.

Figura III.2.7- Espectros eletrônicos do sólido $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (a)-região de 250 a 800 nm). (b)-região 400 a 1600 nm.

Com base nos espectros eletrônicos, é possível considerar que também nestes dois casos, $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, houve manutenção da estrutura dimetálica, com os ligantes dicarboxílicos em ponte ocupando as posições equatoriais, e os cloretos formando pontes axiais no estado sólido.

Os compostos de fórmula mínima $[\text{Ru}_4(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentam dicarboxilatos nas posições equatoriais e também nas posições axiais em substituição aos íons cloretos

Nos espectros eletrônicos de ambos os pentacarboxilatos $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figuras III.2.8) as bandas do visível aparecem deslocadas para comprimentos de onda um pouco menores (~ 440 nm), quando comparadas às dos compostos análogos, $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ (tabela III.2.2). Estes deslocamentos evidenciam a influência dos ligantes axiais e estão de acordo com a literatura que relata que os espectros dos sólidos contendo monocarboxilatos, do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}]$ em que o ligante X na posição axial é o cloreto apresentam $\lambda_{\text{máx.}}$ maior (em torno de 478 nm) do que complexos em que $\text{X}=\text{RCO}_2^-$ ($\lambda_{\text{máx.}}$ em torno 445 nm) [6].

Na região do infravermelho próximo (figura III.2.9), são observadas as bandas correspondentes às transições $\delta (\text{Ru}_2) \rightarrow \delta^* (\text{Ru}_2)$, ao redor de 1064 nm para o $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e de 1139 nm para o complexo $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ (tabela III.2.2), as quais comprovam as existências das ligações metal-metal múltiplas em ambos os casos.

Figura III.2.8 – Espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b), em suspensão aquosa.

Figura III.2.9- Espectros eletrônicos dos compostos $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b), no estado sólido.

Tabela III.2.2- Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ para as transições $\pi(\text{Ru-O, Ru}_2) \rightarrow \pi^*(\text{Ru}_2)$ e $\delta(\text{Ru}_2) \rightarrow \delta^*(\text{Ru}_2)$ dos compostos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$.

Complexo	Transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ^a λ (nm)	Transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ^b λ (nm)	Transição $\delta \rightarrow \delta^*$ ^b λ (nm)
$[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$		476	1111
$[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}].2\text{H}_2\text{O}$	443	468	1118
$[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}].2\text{H}_2\text{O}$	452	467	1110
$[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$	452	473	1135
$[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}].5\text{H}_2\text{O}$		459	~ 1110
$[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2].3\text{H}_2\text{O}$	440	453	~ 1110
$[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	443	455	1139

^a Valores de $\lambda_{\text{máx}}$ obtidos a partir dos espectros em suspensões aquosas; ^b Valores obtidos a partir dos espectros de reflectância dos sólidos.

III. 3. Susceptibilidade magnética

Para os tetracarboxilatos dimetálicos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ os orbitais π^* e δ^* são muito próximos em energia, conforme constatado por cálculos realizados por Norman e col. [5]. Esses complexos apresentam 3 elétrons desemparelhados que, em geral, estão deslocalizados sobre os íons metálicos [9, 13]. Um esquema simplificado da ordem de energia dos orbitais moleculares dos metais para estes compostos é apresentado na figura III.3.1.

Figura III.3.1- Esquema simplificado do diagrama de OM para uma ligação metal-metal nos complexos $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4]^+$.

Neste trabalho, o comportamento magnético dos carboxilatos de dirutênio foi verificado por meio de medidas de susceptibilidade magnética. Estas estão relacionadas à força exercida por um campo magnético externo sobre uma unidade de massa da espécie e depende do número de elétrons desemparelhados por unidade de massa ou por mol. Nos casos em que a contribuição do spin é predominante, os valores de susceptibilidade magnética podem ser interpretados em termos de quantos elétrons

desemparelhados estão presentes. O número de elétrons desemparelhados pode ser obtido com base no momento magnético efetivo (μ_{eff}), o qual pode ser calculado a partir das medidas de susceptibilidade magnética por mol (χ_M) [14,15].

Empregando-se uma balança de Faraday, os valores de susceptibilidade magnética por grama podem ser calculados por meio da expressão:

$$\chi_{ga} = \chi_{gp} \cdot (\Delta_a - \delta_a) \cdot m_p / (\Delta_p - \delta_p) \cdot m_a,$$

onde:

χ_{ga} = susceptibilidade por grama da amostra.

χ_{gp} = susceptibilidade por grama do composto padrão.

m_a e m_p = massa da amostra e massa do padrão utilizados.

Δ_a e Δ_p = variações das massas da amostra e do padrão com aplicação do campo.

δ_a e δ_p = variações das massas dos porta-amostras da amostra e do padrão com a aplicação do campo.

Em seguida, a susceptibilidade magnética por mol do composto (χ_M) pode ser obtida através da expressão:

$$\chi_M = \chi_{ga} \cdot MM$$

onde:

MM = massa molar do composto

O valor da susceptibilidade magnética pode, então, ser corrigido (χ'_M) levando-se em consideração a contribuição diamagnética de íons e ligantes presentes na amostra. Neste caso, as correções foram estimadas usando-se as constantes de Pascal [16] e para o Ru foi atribuído o valor de 23×10^{-6} unidades CGS [17].

$$\chi'_M = \chi_M - \chi_{(\text{corr})}.$$

A partir do valor de χ'_M calcula-se o correspondente valor do momento magnético efetivo, que é expresso por:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,84 (\chi'_M \cdot T)^{1/2}.$$

O número de elétrons desemparelhados, n , pode então ser calculado através da expressão:

$$\mu_{\text{eff}} = [n(n+2)]^{1/2}.$$

Os valores de χ'_M e de μ_{eff} calculados para os compostos de dirutênio são apresentados na tabela III.3.1.

Tabela III.3.1- Valores de susceptibilidade magnética e μ_{eff} para os compostos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ contendo ligantes dicarboxilatos.

Composto	m_a (g)	Δ_a (g)	$\chi'_M \cdot 10^{-2}$ (unid.CGS/mol)	μ_{eff} M.B.
$[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$	21,1	1,6	0,6	4,0
$[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,2	1,5	0,6	4,0
$[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21,5	1,2	0,6	3,8
$[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$	21,6	0,9	0,7	4,1
$[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	21,9	1,9	1,1	5,0
$[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	24,6	1,8	1,1	5,0
$[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	21,5	3,3	3,4	9,1
$[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	21,1	2,1	2,9	8,3

$\Delta_p = 1,9 \text{ g}$ e $m_p = 21,3 \text{ g}$

Os compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$, analogamente ao $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$, apresentam momentos magnéticos efetivos na faixa de 3,8-4,0 M.B., por unidade dimetálica. Os valores estão de acordo com a faixa observada na literatura (3,8-4,4 M.B.) para carboxilatos de $\text{Ru}_2(\text{II,III})$ e são consistentes com a existência de $3e^-$ desemparelhados e configuração eletrônica do estado fundamental $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\pi^*)^2 (\delta^*)^1$, para os três compostos.

Os valores de μ_{eff} (M.B.) para os compostos contendo dicarboxilatos com anéis aromáticos, $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, estão um pouco acima do esperado, o que talvez possa ser devido à possibilidade de existência de acoplamento magnético entre unidades dimetálicas via ligantes de ponte equatoriais.

Para os pentacarboxilatos, os valores de μ_{eff} também estão um pouco acima da faixa esperada. Nestes casos, podem estar ocorrendo mudanças nos níveis de energia devido à existência de duas unidades dinucleares por fórmula mínima ou então algum tipo de acoplamento magnético.

III. 4. Espectroscopia vibracional

III. 4. 1 Espectroscopia no infravermelho

As vibrações de maior interesse nos espectros FT-IR dos tetracarboxilatos de dirutênio, além das principais vibrações características de cada ligante, são os modos de estiramento simétrico e antisimétrico dos grupos carboxilato [9].

De uma maneira geral, o íon R-CO_2^- (I) pode se coordenar a um metal de modo monodentado (II) ou bidentado, sendo que neste último caso pode atuar tanto como ligante quelato (III) quanto como ligante de ponte entre duas unidades dimetálicas (IV) conforme ilustrado na figura III.4.1.

O modo de coordenação do carboxilato ao metal pode, muitas vezes, ser determinado com base nos valores das diferenças entre as frequências de estiramento antisimétrico (ν_a) e estiramento simétrico (ν_s) do grupo CO_2^- , ou seja, $\Delta\nu(\text{CO}_2^-) = [\nu_a(\text{CO}_2^-) - \nu_s(\text{CO}_2^-)]$ [18-20].

De acordo com Deacon [18], os carboxilatos metálicos que apresentam valores de $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ maiores do que os dos correspondentes sais de sódio devem estar se comportando como monodentados. Para a coordenação do grupo CO_2^- ao metal como quelato, os valores de $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ são significativamente menores do que os valores das correspondentes formas iônicas, enquanto que para a coordenação como ponte, são mais próximos dos valores iônicos [18-20].

(I) forma iônica

(II) coordenação monodentada

(III) coordenação bidentada, quelato

(IV) coordenação bidentada em ponte.

Figura III.4.1- Diferentes modos de coordenação do íon carboxilato ao metal M.

O espectro FT-IR do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ (figura III.4.2) apresenta bandas intensas em 1450 e 1398 cm^{-1} que, de acordo com estudos realizados por Gray e col.[10], devem conter tanto os modos de estiramento antisimétrico $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ quanto os modos de estiramento simétrico $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ dos ligantes carboxilato.

Figura III.4.2- Espectro FT-IR do composto $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$.

O valor de $\Delta\nu$ destas duas bandas intensas, aproximadamente igual a 50 cm^{-1} , é menor do que o do correspondente sal de sódio, CH_3COONa , (164 cm^{-1}) (tabela III.4.1) [19]. De acordo com a literatura [10], o pequeno valor de $\Delta\nu$ observado para o acetato coordenado no complexo, em relação à forma iônica, indica a coordenação simétrica bidentada em ponte dos carboxilatos ao centro dimetálico. Valores de $\Delta\nu$ de magnitude semelhante foram observados para outros compostos do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}]$.

No espectro FT-IR do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ também se encontra uma banda intensa em 694 cm^{-1} (figura III.4.2) que pode ser atribuída à vibração de deformação angular $\delta(\text{CO}_2^-)$ [10]. As bandas na região de $2936\text{--}3022\text{ cm}^{-1}$ são típicas dos

estiramentos simétrico e antisimétrico do grupo CH_3 , $\nu(\text{CH}_3)$, enquanto que a banda em 1356 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de deformação angular $\delta(\text{CH}_3)$ [20].

As substituições dos acetatos no precursor $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ por ligantes dicarboxílicos ($^-\text{O}_2\text{C-R-CO}_2^-$), onde R = cadeia carbônica saturada, não deve alterar muito o perfil dos espectros FT-IR dos complexos do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2\text{Cl}]$, uma vez que os substituintes R contêm apenas grupos CH_2 na cadeia.

Os espectros FT-IR dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$, mostrados nas figuras III.4.3, III.4.4 e III.4.5, respectivamente, apresentam bandas relativamente intensas na região de 1470 a 1350 cm^{-1} . Nesta região, podem aparecer as frequências correspondentes tanto aos modos de estiramento antisimétrico e simétrico dos grupos carboxilato quanto aos modos de deformação angular de CH_2 , o que dificulta a atribuição.

Os valores de $\Delta\nu_{\text{faixa}}$ das frequências inferiores e superiores correspondentes às bandas mais intensas observadas nesta região para os três compostos são apresentados na tabela III.4.1. Estes valores são muito pequenos quando comparados aos valores de $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ dos respectivos sais de sódio. Supondo que as diferenças $\Delta\nu(\text{CO}_2^-)$ para os complexos podem estar contidas dentro do intervalo $\Delta\nu_{\text{faixa}}$, é possível considerar que o modo de coordenação em ponte dos dicarboxilatos foi mantido nos derivados [10]. Em nenhum destes casos observa-se a existência de bandas intensas na região de $1740 - 1680\text{ cm}^{-1}$, que seriam características dos estiramentos antisimétricos das ligações C=O dos ácidos dicarboxílicos correspondentes, o que evidencia que não há impurezas de ligantes livres nos compostos [20]. Na região de $2983-2850\text{ cm}^{-1}$ encontram-se as bandas relativas aos estiramentos simétrico e antisimétrico dos grupos CH_2 , $\nu(\text{CH}_2)$.

Figura III.4.3- Espectro FT-IR do composto $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura III.4.4- Espectro FT-IR do composto $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figura III.4.5-Espectro FT-IR do composto $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$.

Para os compostos $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2\text{Cl}]$, em que R = substituinte com anéis aromáticos, além das frequências relacionadas aos grupos CO_2^- , espera-se observar bandas que caracterizem a presença dos anéis aromáticos.

Os espectros FT-IR dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, mostrados nas figuras III.4.6 e III.4.7, respectivamente, apresentam bandas de absorção na região de 1460 a 1380 cm^{-1} , que devem conter as frequências $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ e $\nu_s(\text{CO}_2^-)$. Os valores de $\Delta\nu_{\text{faixa}}$ observados para estas bandas (tabela III.4.1) também estão abaixo dos valores dos correspondentes sais de sódio e estão de acordo com o esperado para coordenação em ponte dos ligantes carboxilato aos núcleos $[\text{Ru}_2]^{5+}$.

As bandas na região de 737 a 690 cm^{-1} podem ser devidas às vibrações de deformação angular do carboxilato $\delta(\text{CO}_2^-)$ e de deformação angular de anel aromático $\delta(\text{CC})$.

Os espectros destes dois compostos dispersos em fluorolube mostraram a ausência de bandas na região de $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, que seriam características das frequências ν (CH_3) [20], confirmando a substituição de todos os ligantes acetato equatoriais no precursor $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ pelos dicarboxilatos aromáticos. As principais bandas de absorção que são observadas em $1557\text{-}1506\text{ cm}^{-1}$ (ν (CC de anel)), $1178\text{-}1003\text{ cm}^{-1}$ (δ_s (CH do anel)) e $877\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (δ_a (CH do anel)) indicam a presença dos anéis aromáticos nos compostos derivados [20].

Figura III.4.6- Espectro FT-IR do composto $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Figura III.4.7- Espectro FT-IR do complexo $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

No caso dos pentacarboxilatos de fórmula $[\text{Ru}_4(\text{O}_2\text{C-R-O}_2\text{C})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, além da coordenação bidentada em ponte nas posições equatoriais, são esperadas coordenações dos íons dicarboxilatos nas posições axiais, que podem causar o surgimento de novas bandas devido às vibrações adicionais de estiramento $\nu(\text{CO}_2^-)$.

De fato, os espectros FT-IR dos compostos $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (figura III.4.8) e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figura III.4.9), apresentam perfis similares aos dos análogos $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-O}_2\text{C})_2\text{Cl}]$, exceto pela presença de bandas intensas na região de 1540 a 1520 cm^{-1} . Embora o derivado $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ (figura III.4.5) apresente uma banda em 1524 cm^{-1} , é notável que o respectivo pentacarboxilato apresenta uma banda com intensidade relativa muito maior. Ambos os pentacarboxilatos apresentam, portanto, uma faixa maior de frequências na região que corresponde à esperada para modos de estiramento antisimétrico e simétrico do grupo carboxilato.

A presença destas bandas em frequências maiores dá indícios da existência de um novo modo de coordenação dos dicarboxilatos, além daqueles equatoriais em ponte, nestes compostos. De acordo com a literatura, a presença de uma banda adicional ao redor de 1520 cm^{-1} para penta (mono) carboxilatos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ pode ser uma evidência da existência de carboxilato em coordenação monodentada na posição axial [20, 21].

Figura III.4.8- Espectro FT-IR do composto $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Figura III.4.9- Espectro FT-IR do composto $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Tabela III.4.1- Faixas das frequências das bandas de absorção mais intensas observadas na região dos modos de estiramento $\nu(\text{CO}_2^-)$ dos carboxilatos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ e dos íons carboxilatos presentes nos correspondentes sais de sódio.

Composto	Faixas de frequências (cm^{-1})	$\Delta\nu_{\text{faixa}}$ (cm^{-1})
$[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$	1450 - 1398	52
$[\text{OAc}]^-$	1578 - 1414	164
$[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1466 - 1437	29
$[\text{succ}]^-$	1567 - 1435	132
$[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1453 - 1429	24
$[\text{adip}]^-$	1571 - 1450	121
$[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$	1457 - 1429	28
$[\text{dode}]^-$	1562 - 1442	120
$[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1455 - 1389	66
$[\text{tere}]^-$	1562 - 1394	128
$[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1443 - 1397	46
$[\text{bife}]^-$	1533 - 1396	137
$[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1534, 1456 - 1428	106, 28
$[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	1524, 1457 - 1429	95, 28

III. 4. 2 Espectroscopia Raman

Na espectroscopia Raman, os níveis de energia vibracionais são evidenciados pelas frequências da radiação espalhada pelas moléculas. Um feixe de radiação incidente, monocromática, passa pela amostra e observa-se a radiação espalhada [23].

No caso dos tetracarboxilatos de dirutênio as principais informações que podem ser obtidas a partir dos espectros Raman são os valores das frequências de estiramento da ligação metal-metal, $\nu(\text{Ru-Ru})$, e das frequências de estiramento das ligações metal-ligante: $\nu(\text{Ru-O})$ e $\nu(\text{Ru-X})$, sendo X = haleto.

Clark e Ferris [8] realizaram estudos de Raman Ressonante para o complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ e seu análogo contendo O^{18} e atribuíram uma banda em 327 cm^{-1} , que não foi afetada pela substituição isotópica ao $\nu(\text{Ru-Ru})$, enquanto que uma outra banda observada em frequência maior (372 cm^{-1}) sofreu deslocamento para 359 cm^{-1} , com a substituição isotópica, tendo sido atribuída ao $\nu(\text{Ru-O})$.

De acordo com Miskowski e Gray [10], para a unidade $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{X}]$, de simetria D_{4h} , existem dois modos a_{1g} , correspondentes aos estiramentos $\nu(\text{Ru-Ru})$ e $\nu(\text{Ru-X})$, e um modo de estiramento a_{2u} , correspondente ao estiramento $\nu(\text{Ru-X})$. Com base nos estudos descritos por Clark e Ferris [8], estes autores atribuíram as bandas observadas na faixa de $321\text{-}336\text{ cm}^{-1}$ para os compostos $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$, $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Br}]$, $[\text{Ru}_2(\text{Prop})_4\text{Cl}]$, $(\text{TBA})[\text{Ru}_2(\text{Prop})_4\text{Br}_2]$, onde TBA é tetra-n-butil-amônio, $[\text{Ru}_2(\text{But})_4\text{Cl}]$ e $[\text{Ru}_2(\text{But})_4\text{Br}]$ às frequências de estiramento $\nu(\text{Ru-Ru})$, modo a_{1g} . Uma banda em aproximadamente 150 cm^{-1} , que desloca para frequência menor após substituição do cloreto por brometo, foi atribuída ao estiramento $\nu(\text{Ru-Cl})$, modo a_{1g} [10].

O espectro Raman do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ (figura III.4.10) apresenta duas bandas intensas em 327 cm^{-1} e 370 cm^{-1} , que, conforme descrito anteriormente, podem ser atribuídas respectivamente aos estiramentos $\nu(\text{Ru-Ru})$ e $\nu(\text{Ru-O})$.

Abaixo de 250 cm^{-1} , observam-se bandas que podem ser devidas aos estiramentos metal-cloreto $\nu(\text{Ru-Cl})$ [10], enquanto que na região de 500 a 2000 cm^{-1} observam-se bandas muito fracas que podem ser atribuídas ao ligante carboxilato.

Figura III.4.10-Espectro Raman do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$.

As substituições dos ligantes acetatos por dicarboxilatos de cadeia saturada no precursor $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ não devem afetar significativamente os perfis dos espectros Raman, principalmente com relação aos valores das frequências $\nu(\text{Ru-Ru})$, uma vez que a mudança dos ligantes carboxilato normalmente exerce um efeito pequeno sobre a frequência da ligação metal-metal, se forem mantidos os ligantes axiais, de acordo com

estudos realizados para compostos de dirutênio [6] e também outros carboxilatos dimetálicos [24].

Os espectros Raman dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ são apresentados nas figuras III.4.11, III.4.12 e III.4.13, respectivamente.

Figura III.4.11- Espectro Raman do composto $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura III.4.12- Espectro Raman do composto $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Figura III.4.13- Espectro Raman do composto $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$.

Nos três casos, são observadas bandas relativamente intensas na faixa de 330-338 cm^{-1} , que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento metal-metal, $\nu(\text{Ru-Ru})$. Os valores (tabela III.4.2) são muito próximos do valor observado para o complexo precursor $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ (327 cm^{-1}).

As bandas em 394 e 378 cm^{-1} observadas respectivamente nos espectros dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ podem ser atribuídas às frequências de estiramento $\nu(\text{Ru-O})$. Já no caso do composto $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ não se observa uma banda definida na faixa de 370-400 cm^{-1} ; porém uma banda mais intensa em 520 cm^{-1} talvez possa ser atribuída ao $\nu(\text{Ru-O})$. Um aumento do valor da frequência $\nu(\text{Ru-O})$ com o aumento da cadeia carbônica já foi observado na literatura para complexos com monocarboxilatos. Norman [5] verificou que a substituição do acetato por butirato nos complexos $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{CR})_4\text{Cl}]$ faz com que a frequência $\nu(\text{Ru-O})$ se desloque de 370 para 440 cm^{-1} , sendo o modo $\nu(\text{Ru-O})$ totalmente simétrico e dependente da massa do grupo R.

Os compostos $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (figuras III.4.14 e III.4.15, respectivamente), também apresentam bandas ao redor de 330 cm^{-1} , que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento metal-metal $\nu(\text{Ru-Ru})$. As bandas observadas na região de 400-500 cm^{-1} podem ser devidas às vibrações $\nu(\text{Ru-O})$ (tabela III.4.2). Ao contrário dos análogos contendo dicarboxilatos de cadeia carbônica saturada, estes compostos apresentam bandas muito intensas na região de 1200 a 1700 cm^{-1} , que podem ser atribuídas as vibrações características dos anéis aromáticos [25]. Comportamento semelhante foi observado na literatura [6] no caso do complexo de $\text{Ru}_2(\text{II,II})$, $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_{23})_4\text{pz}]$, em que a pirazina (pz) ocupa a posição axial.

Figura III.4.14-Espectro Raman do composto $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Figura III.4.15- Espectro Raman do composto $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

No caso dos pentacarboxilatos de fórmula $[\text{Ru}_4(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, houve substituição dos cloretos por íons dicarboxilatos (coordenados por átomos de oxigênio) nas posições axiais, o que pode causar alteração principalmente nos estiramentos $\nu(\text{Ru-O})$.

Estes compostos apresentam bandas intensas em 336cm^{-1} $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (figura III.4.16) e 347 cm^{-1} $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figura III.4.17) que podem ser atribuídas às vibrações de estiramento $\nu(\text{Ru-Ru})$

Diferentemente dos análogos que apresentam cloreto na posição axial, contudo, a atribuição das bandas relativas aos estiramentos $\nu(\text{Ru-O})$ não foi possível nestes casos. A introdução do ligante carboxílico também na posição axial deve alterar a simetria local dos compostos, causando alterações no perfil dos espectros

Figura III.4.16-Espectro Raman do composto $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Figura III.4.17-Espectro Raman do composto $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Tabela III.4.2- Atribuição tentativa das frequências de estiramento $\nu(\text{Ru-Ru})$ e $\nu(\text{Ru-O})$ observadas nos espectros Raman dos compostos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$.

Composto	$\nu(\text{Ru-Ru})$ (cm^{-1})	$\nu(\text{Ru-O})$ (cm^{-1})
$[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$	327	370
$[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	338	394
$[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	332	378
$[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$	338	520
$[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	330	491
$[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	329	412
$[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	336	
$[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	347	

As análises dos espectros Raman, portanto, confirmam a existência de ligação metal-metal em todos os casos.

III. 5. Difração de raios - X

Com base em dados cristalográficos do monocristal, sabe-se que o complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ pertence ao sistema monoclinico, com parâmetros de célula: $a = 8,207 \text{ \AA}$, $b = 7,440 \text{ \AA}$, $c = 11,320 \text{ \AA}$ e $\beta = 95,46^\circ$ [12]. Porém, apesar deste complexo ser utilizado como precursor de novos compostos metalomesogênicos, onde o estudo do padrão de difração de raios-x de pó é muito importante para investigar as mudanças de fases apresentadas pelos materiais, o seu difratograma não foi ainda relatado na literatura [21, 22, 25].

O padrão de difração de raios-x de pó do $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ (figura III.5.1) é caracterizado por picos intensos e finos, que evidenciam a sua natureza cristalina. Os valores das distâncias interplanares, calculados por meio da equação de Bragg ($n\lambda = 2d \sin\theta$) estão listados na tabela III.5.1.

Figura III.5.1-Difratograma de raios - x de pó do $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$

Tabela III.5.1- Dados obtidos a partir do difratograma de pó do $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$.

2θ	Razão de intensidade (I/I_0) (%)	d (Å) $n=1$
12,9	100	6,8
14,1	91,7	6,2
14,4	84,5	6,1
15,9	62,4	5,6
16,3	38,2	5,4
21,9	42,2	4,0
25,3	46,7	3,5
37,2	45,3	2,4
38,0	26,3	2,3

Os difratogramas dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ são apresentados na figura III.5.2. Estes três compostos apresentam picos mais intensos em ângulos 2θ menores do que 14° e picos largos e de baixas intensidades em valores maiores de 2θ (tabela III.5.2).

Comparando-se os difratogramas destes derivados com o do precursor $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$, é possível observar que o pico mais intenso, ao redor de $2\theta = 12\text{--}13^\circ$, aparece em todos eles, dando indício de que devem existir planos comuns aos quatro sólidos, que são separados por distâncias interplanares semelhantes (~ 7 Å) (tabelas III.5.1 e III.5.2).

Considerando que nos derivados $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2\text{Cl}]$ os dicarboxilatos formam pontes equatoriais entre unidades de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ e os cloretos ocupam as posições axiais, devem existir interações entre unidades vizinhas através das pontes de cloretos, com formação de cadeias estendidas na direção axial, analogamente ao que ocorre para o precursor $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$. A presença de pontes equatoriais e também axiais entre núcleos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ leva à formação de estruturas 3-D, conforme ilustrado na figura III.5.3.

Figura III.5.2- Difrátogramas de pó dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a), $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ (c).

Figura III.5.3- Estrutura tridimensional (3-D) proposta para os compostos do tipo $[Ru_2(O_2C-R-O_2C)_2Cl]$ apresentada de duas formas diferentes (a) e (b).

Quando o cloreto forma pontes axiais entre unidades de $[Ru_2]^{5+}$, a cadeia polimérica pode apresentar como unidades de repetição, a distância do centro de uma ligação Ru-Ru até o centro da próxima ligação Ru-Ru, na direção axial. Como as distâncias das ligações Ru-Cl e Ru-Ru são iguais a 2,571 e 2,287 Å para o complexo

[Ru₂(OAc)₄Cl] [11] é possível supor que a distância do centro de uma unidade [Ru₂]⁵⁺ até a unidade vizinha deve estar em torno de ~ 7 Å.

No caso do precursor, considera-se que os planos são constituídos por unidades de [Ru₂(OAc)₂] empilhadas uma sobre as outras. Deste modo, a distância comum (igual a aproximadamente 7 Å) deve corresponder à distância x na figura III.5.3, que separa os planos que contêm as cadeias formadas pelas unidades [Ru₂(O₂C-R-CO₂)] nos compostos com dicarboxilatos

No caso do composto [Ru₂(succ)₂Cl].2H₂O, os picos pouco intensos em 14,4°, 23,4° e 37,2° apresentam uma relação de ordens de difração de aproximadamente 1:2:3 (tabela III.5.2), que é típica de sólido lamelar.

Como os picos menos intensos são muito largos, as leituras dos respectivos valores exatos de 2θ são dificultadas e provavelmente este fator deve gerar as diferenças observadas nos valores das correspondentes distâncias interplanares, d. Considerando o valor médio das distâncias interplanares para estas reflexões, que é 6,9Å, nota-se que este é muito próximo do valor (6,95 Å) estimado com o auxílio do programa Hyper Chem (versão 3 para Windows), através de cálculos de mecânica molecular, para o ligante ácido succínico. Com base nesta evidência, é possível sugerir que os planos separados pela distância média de 6,9 Å são aqueles separados pela distância y na figura III.5.3, em que os ligantes succinatos fazem as pontes entre centros dimetálicos.

É interessante notar que existe um pico, em ângulo 2θ < 12°, cuja posição no difratograma depende do ligante dicarboxílico. Este pico, observado em 2θ = 11,2° para o composto [Ru₂(adip)₂Cl].2H₂O, aparece deslocado para ângulo 2θ mais baixo com o aumento do tamanho da cadeia do dicarboxilato, ou seja, 2θ = 6,3° para o composto [Ru₂(dode)₂Cl].

No caso do composto $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, os picos em $11,2^\circ$, $23,9^\circ$, $33,9^\circ$ e $41,4^\circ$ apresentam uma relação de ordens de difração de aproximadamente 1:2:3:4 (tabela III.5.2), que é típica de sólido lamelar. O valor médio das distâncias interplanares para estas reflexões ($7,9 \text{ \AA}$) é muito próximo do valor ($8,1 \text{ \AA}$) que foi estimado com o auxílio do programa Hyper Chem para o ligante ácido adípico permitindo sugerir que os planos separados pela distância média de $7,9 \text{ \AA}$ correspondem àqueles separados pela distância y na figura III.5.3, em que os ligantes adipatos fazem as pontes entre centros metálicos.

Para o composto $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$, os picos em $6,3^\circ$, $12,6^\circ$, $17,2^\circ$ e $21,2^\circ$ também apresentam uma relação de difração de aproximadamente 1:2:3:4 (tabela.5.2), característica de sólido lamelar, sendo que neste caso o ângulo da reflexão de ordem 2 deve coincidir com o do pico intenso em $2\theta \sim 12,6^\circ$, que está relacionado a distância interplanar x da figura III.5.3.

O valor médio das distâncias interplanares ($15 \text{ \AA}$) é próximo do valor ($16,8 \text{ \AA}$) estimado para o ácido dodecanodióico através de modelagem molecular. Analogamente aos casos anteriores, os íons dodecanodioatos devem estar formando as pontes entre os núcleos dimetálicos contidos nos planos separados pela distância y (figura III.5.3).

Tabela III.5.2- Dados obtidos para as principais reflexões observadas nos difratogramas dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$

Complexo	2 θ (I/I_0)	Distância interplanar (Å)			
		Ordem de difração			
		1	2	3	4
$[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,5 (100)	6,5			
	14,4 (28)	6,2			
	23,4 (11)		7,5		
	37,2 (12)			7,1	
$[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,2 (97)	7,8			
	12,2 (100)	7,2			
	23,9 (41)		7,4		
	33,9 (24,3)			7,8	
	41,4 (31,8)				8,5
$[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$	6,3 (79)	14,0			
	12,6 ^a (100)	7,0 ^a	14,1 ^a		
	17,2 (41)			15,4	
	21,2 (58)				16,7

^a ocorre superposição de picos

Os compostos do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-O}_2\text{C})_2\text{Cl}]$ (figura III.5.4), em que R = substituintes com anéis aromáticos também apresentam picos mais intensos em ângulos 2 θ em torno de 12° (tabela III.5.3), que correspondem a distâncias interplanares próximas de 7 Å, que caracterizam os planos separados pela distância x (figura III.5.3)

Figura III.5.4- Difrátogramas de pó dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (a) e $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b).

No caso do composto $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, como o primeiro pico é largo, a leitura do valor exato de 2θ é difícil, podendo levar a um desvio maior para a distância interplanar, d . Esta reflexão também deve estar encobrindo a reflexão esperada em aproximadamente $2\theta = 12^\circ$, que resultaria numa distância interplanar de aproximadamente $7 \text{ \AA}$, correspondente à distância x .

A ordem de difração 1:2:3:4:5 (tabela III.5.3) é observada para os picos em 2θ $10,8^\circ$, $17,6^\circ$, $25,3^\circ$, $34,0^\circ$ e $42,7^\circ$, respectivamente, caracterizando também uma estrutura lamelar.

A distância média ($9,8 \text{ \AA}$) obtida é próxima do valor ($9,1 \text{ \AA}$) estimado para o ácido tereftálico.

Como no caso anterior, a primeira reflexão observada no difratograma do composto $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]$ é muito larga, dificultando a leitura exata do ângulo 2θ , (figura III.5.4).

As reflexões observadas em $8,3^\circ$, $12,9^\circ$, $18,5^\circ$, $24,5^\circ$, $30,2^\circ$, $36,8^\circ$ e 43° apresentam relação de ordens de difração 1:2:3:4:5:6:7, respectivamente, caracterizando um sólido lamelar.

Estas reflexões, apresentam um valor médio de distâncias interplanares ($13,8 \text{ \AA}$), que é muito próximo do valor ($13,4 \text{ \AA}$) estimado para o ácido 4-4'-bifenildicarboxílico.

Novamente neste caso, a reflexão mais intensa em $12,9^\circ$ pode estar representando a distância x (figura III.5.3).

Tabela III.5.3- Dados obtidos para as principais reflexões observadas nos difratogramas dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Composto	2 θ (I/I ₀)	Distância interplanar (Å)						
		Ordem de difração						
		1	2	3	4	5	6	7
$[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}^{(a)}$	10,8 (100)	8,2						
	12 ^a (~70)	6,5						
	17,6 (80)		10,0					
	25,3 (40)			10,5				
	34,0 (37)				10,4			
	42,7 (40,5)					10,3		
$[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	8,3 (71)	10,6						
	12,9 ^b (100)	6,8	13,7					
	18,5 (76)			14,3				
	24,5 (49)				14,4			
	30,2 (43)					14,6		
	36,8 (43)						14,4	
	43 (45)							14,4

^a encoberto pelo pico largo observado em $2\theta = 10,8^\circ$

^b ocorre superposição de picos

Os difratogramas dos pentacarboxilatos $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figura III.5.4) apresentam perfis distintos. No primeiro, os picos

são mais largos, enquanto que no segundo aparecem alguns picos mais finos em valores mais baixos de 2θ , indicando maior grau de cristalinidade.

Figura III.5.5- Difrátogramas de pó dos compostos $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b).

De acordo com a literatura [21, 22], quando ocorre coordenação dos carboxilatos também nas posições axiais, estruturas semelhantes à que é apresentada na figura III.5.6 podem ser obtidas

Figura III.5.6- Estrutura proposta para os compostos do tipo $[\text{Ru}_4(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$

No caso do composto $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, as reflexões observadas em ângulos 2θ próximos a 13° , 20° e 38° , apresentam ordens de difração iguais a 1:2:3 (tabela III.5.4). Semelhantemente ao análogo, $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$, o valor médio das distâncias interplanares para este composto é aproximadamente igual a $7,5 \text{ \AA}$, que também está próximo do valor ($8,1 \text{ \AA}$) estimado para o ácido adípico, devendo corresponder à distância y na figura III.5.6.

As reflexões observadas em 2θ iguais a $6,1^\circ$, $12,1^\circ$ e $18,1^\circ$, no difratograma do composto $[\text{Ru}_4(\text{dode})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figura III.5.6) são semelhantes às do seu análogo $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$, com relação de ordens de difração igual a 1:2:3. O valor médio de

distância interplanar igual a 15 Å é próximo do valor estimado para o ácido dodecanodióico, que é de 16,8 Å, correspondendo à distância y.

O difratograma deste pentacarboxilato apresenta dois novos picos na região de 2θ menor do que 12° , em comparação ao composto análogo $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$. Estas duas novas reflexões que apresentam uma relação de ordem de difração igual a 1:2 correspondem a valores de distâncias interplanares iguais a 18 Å. Este valor pode corresponder à distância w na figura III.5.6.

Tabela III.5.4- Dados obtidos para as principais reflexões observadas nos difratogramas dos compostos $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Composto	2θ (I/I_0)	Distância interplanar (Å)		
		Ordem de difração		
		1	2	3
$[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13 (100)	6,8		
	20 (80)		8,8	
	38 (46)			6,9
$[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	4,9 (43)	18,0		
	6,1 (82)	14,4		
	9,8 (55)		18,0	
	12,2 (100)		14,8	
	18,1 (53)			14,6

III. 6. Análise termogravimétrica (TGA)

Apesar do grande número de tetracarboxilatos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ descritos na literatura, o estudo térmico destes compostos é inédito. A análise termogravimétrica foi realizada neste trabalho, visando obter informações sobre as estabilidades térmicas e confirmar as estequiometrias propostas para os compostos obtidos.

O complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$, de acordo com a curva TGA apresentada na figura III.6.1, sofre perda de massa na faixa de 300 a 400°C. Acima destas temperaturas, entretanto, observa-se um ganho de massa, que pode ser devido à oxidação do material. De 700°C a 900°C não ocorre mais perda e nem ganho de massa, formando-se um produto de decomposição que deve ser estável até a temperatura limite investigada.

Figura III.6.1- Curva TGA do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$.

A perda de massa experimental total (44,4%) observada para o $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ (tabela III.6.1) é muito próxima do valor calculado (43,8%) para a perda dos quatro ligantes

equatoriais e do ligante axial, supondo-se a formação de RuO_2 como produto final da decomposição térmica.

As curvas TGA(s) dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ são apresentadas na figura III.6.2.

Figura III.6.2- Curvas TGA(s) dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a), $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ (c).

Estes três compostos são estáveis até aproximadamente 250°C, temperatura acima da qual começam a sofrer decomposição. O composto $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ apresenta uma faixa maior de temperaturas para a perda de massa (250 a 560°C), enquanto que para os compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a faixa é um pouco menor (250 a 400°C).

Embora os ligantes ácido succínico, ácido adípico e ácido dodecanodióico, isolados, sofram perdas de massa totais em temperaturas respectivamente iguais a 237°C, 250°C e 290°C, que aumentam com o aumento do tamanho da cadeia carbônica saturada, a influência dos ligantes equatoriais sobre as temperaturas em que se iniciam as decomposições térmicas dos compostos de dirutênio é pequena.

As porcentagens de perdas de massa experimentais para os compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ são respectivamente iguais a 50,3 %; 52,5 % e 65,1 %. Estes valores são muito próximos dos valores calculados, 47,4 %; 52,6 % e 61,7 % respectivamente (tabela III.6.1), considerando-se as perdas totais dos ligantes equatoriais e dos ligantes axiais e formação de RuO_2 como produto final das decomposições. No caso do composto $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ não ocorreu uma estabilização de massa para o produto final, o que pode ter levado a um maior desvio do valor observado em relação ao calculado.

Os compostos $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ apresentam perdas de massa significativas acima de aproximadamente 250°C (figura III.6.3), com faixas de temperaturas de decomposição de 250 à ~ 560°C.

Figura III.6.3- Curvas TGA(s) dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (a) e $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (b)

Os ligantes ácido tereftálico e ácido 4,4'-bifenildicarboxílico sofrem perdas de massa totais em temperaturas aproximadamente iguais a 344°C e 411°C, respectivamente, que aumentam com o aumento do número de anéis aromáticos. A mudança no número de anéis aromáticos de um para dois do ligante dicarboxilato contudo não exerce influência significativa sobre a estabilidade térmica dos compostos, pois as variações nas temperaturas

em que os compostos $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ começam a se decompor são pequenas.

Os valores experimentais das porcentagens de perdas de massa para os compostos $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ são respectivamente iguais a 60,1 % e 69,6 %, sendo muito próximos dos valores calculados: 59,4 % e 66,3 % respectivamente (tabela III.6.1), considerando as perdas dos ligantes equatoriais e dos ligantes axiais e formação de RuO_2 como produto final da decomposição. O valor experimental de porcentagem de perda de massa para o $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ está um pouco discordante do esperado, provavelmente devido ao fato de não ter ocorrido a formação de um produto de decomposição estável até a temperatura máxima investigada (900°C).

Nos casos dos pentacarboxilatos $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ (figura III.6.4) as perdas de massa ocorrem acima de 220°C , com faixas de temperaturas de decomposição de aproximadamente 220 à 550°C .

Os valores experimentais das porcentagens de perdas de massa para os compostos $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ são respectivamente iguais a 56,7 % e 66,4 %, em concordância com os valores calculados iguais a 56,2 % e 66,3%, respectivamente. Para o composto $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, o valor calculado corresponde à perda das três moléculas de água de hidratação, duas moléculas de água que ocupam as posições axiais, cinco moléculas de adipato e formação de RuO_2 como produto da decomposição. No caso do $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, o valor calculado corresponde à perda de duas moléculas de água que ocupam as posições axiais, cinco moléculas de dodecanodioato e formação de RuO_2 como produto final da decomposição térmica.

Figura III.6.4- Curvas TGA(s) dos compostos $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (a) e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ (b).

Tabela III.6.1- Valores de porcentagens de perdas de massa obtidos a partir das curvas TGA(s) dos compostos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$

Composto	(%) Perda de massa total Exp.	(%) Perda de massa total Calc.
$[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$	44,4	43,8
$[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50,3	47,4
$[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52,5	52,6
$[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$	65,1	61,7
$[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	60,1	59,4
$[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	69,6	66,3
$[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	56,7	56,2
$[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	66,4	66,3

III. 7. Medidas de área superficial

O grau de adsorção de gases em materiais sólidos, depende, além de fatores como temperatura e pressão do gás, da área superficial efetiva do sólido. Os adsorventes mais notáveis são sólidos altamente porosos, tais como carvão e sílica-gel, que apresentam grandes áreas superficiais, de até cerca de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [27].

Analogamente aos compostos de cobre-dicarboxilatos mencionados na Introdução (parte I), alguns compostos de dirutênio-dicarboxilatos também são citados na literatura [28] como materiais que apresentam alta potencialidade para inclusão de grandes quantidades de gases. Compostos do tipo $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2\text{Cl}]$ com os ligantes trans-fumarato ($\text{O}_2\text{C-CH=CH-CO}_2$), trans-trans muconato (trans-trans $\text{O}_2\text{C-CH=CH-CH=CO}_2$) e tereftalato ($p\text{-O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2$) foram investigados com relação a adsorção dos gases N_2 , O_2 e Ar, apresentando quantidades máximas adsorvidas que variam de 0,7 a 1,7 mol de gás / mol de átomos de Ru.

De acordo com as caracterizações realizadas, foi sugerido que estes compostos apresentam estruturas tridimensionais (3-D), em que os dicarboxilatos formam pontes equatoriais entre unidades de $[\text{Ru}_2]^{5+}$ e os cloretos fazem as conexões via pontes axiais, gerando desta forma, cavidades ou poros nas estruturas. As propriedades de adsorção dependem do diâmetro da capilaridade, que é controlado pelo tamanho e pela estrutura dos ligantes dicarboxilatos, semelhantemente ao observado para os análogos de cobre [28-31].

Com o objetivo de investigar a possível formação de estruturas porosas nos casos dos novos compostos de dirutênio-dicarboxilatos obtidos e de aprofundar os estudos sobre o composto $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$, cuja publicação na literatura [28] ocorreu

quando já se havia iniciado a sua síntese e análise neste trabalho, foram efetuadas medidas de área superficial.

Estas foram realizadas por meio da adsorção / dessorção de N_2 à temperatura constante, utilizando o método de BET. As temperaturas de degaseificação foram determinadas com base nas análises das curvas TGA (s), que mostram que em temperaturas acima de 250°C podem ocorrer decomposições térmicas dos compostos. Desta forma, os compostos foram tratados por 2 horas a 150°C .

Embora não tenha sido possível analisar todos os compostos, devido a problemas com o equipamento, os resultados preliminares obtidos (tabela III.7.1) mostram algumas características muito interessantes.

Tabela III.7.1- Valores de área superficial para os compostos de $[\text{Ru}_2]^{5+}$

Composto	Área superficial (m^2/g)
$[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$	170
$[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$	5
$[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$	100
$[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]$	7
$[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$	40

Três dos compostos analisados, $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$, $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$ e $[\text{Ru}_4(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, apresentam áreas superficiais bastante elevadas ($> 30 \text{ m}^2/\text{g}$) enquanto que os outros dois $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ e $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}].4\text{H}_2\text{O}$, apresentam áreas superficiais menores do que $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Para o $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$, o valor de área superficial obtido ($170 \text{ m}^2/\text{g}$) foi surpreendentemente alto, superando em muito o valor observado para o análogo $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$ ($100 \text{ m}^2/\text{g}$), o qual é mencionado na literatura como um importante adsorvedor de gases [28].

Com base na caracterização estrutural efetuada no presente trabalho, conclui-se que ambos os compostos devem apresentar estruturas em 3-D, semelhantes às observadas na literatura [28], que permitem a formação de poros nos casos em que ocorre empacotamento organizado das camadas. A figura III.7.1 mostra um empilhamento para camadas bidimensionais do tipo $[M_2(O_2CRCO_2)_2]$. Nos compostos de dirutênio estas devem estar conectadas pelos ligantes axiais formando redes em três dimensões.

Figura III.7.1- Esquema de estruturas porosas de compostos do tipo $[M_2(O_2C-R-O_2C)_2]$ [28].

É interessante observar que nos casos dos derivados $[Ru_2(dode)_2Cl]$ e $[Ru_2(bife)_2Cl]$, para os quais poderiam se esperar áreas superficiais maiores devido ao aumento dos tamanhos dos dicarboxilatos, as áreas obtidas são, na realidade, muito baixas. É possível que nestes casos o modo de empilhamento das camadas não esteja favorecendo a formação dos poros

O composto $[Ru_4(dode)_5(H_2O)_2]$ também apresenta uma área superficial elevada ($40 \text{ m}^2/\text{g}$) e muito maior do que o análogo $[Ru_2(dode)_2Cl]$. Sua maior cristalinidade, observada no difratograma de raios-X (figura III.5.2), dá indícios de que o empacotamento das camadas deve ser mais eficiente no caso do pentacarboxilato.

As elevadas áreas superficiais observadas para os compostos $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$ (este especialmente) e $[\text{Ru}_2(\text{dode})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, além do $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$, podem estar relacionadas à formação de estruturas microporosas. Estes tipos de estruturas com poros, como foi visto, podem atuar como hospedeiros (*host*) para moléculas convidadas (*guest*), tais como gases, por exemplo. Os três compostos, portanto, são muito promissores como materiais adsorventes, principalmente o $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$ que apresenta uma área superficial que é quase duas vezes maior do que o análogo $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$ relatado na literatura.

III. 8. Considerações finais

- O objetivo deste trabalho foi investigar a interação de núcleos $[\text{Ru}_2]^{5+}$ com ligantes dicarboxilatos, visando contribuir para ampliar os estudos sobre compostos de rutênio de valência mista com ligação metal-metal. Os ligantes carboxílicos contendo dois grupos COO^- coordenantes foram escolhidos devido à possibilidade de propiciarem a formação de espécies poliméricas via ligação em ponte entre unidades dimetálicas, gerando compostos que possam ser interessantes do ponto de vista estrutural e da potencialidade para aplicação, como, por exemplo, na área de materiais.
- Quando este trabalho se iniciou, não existiam relatos sobre complexos de metais de transição capazes de formar ligação metal-metal múltipla, exceto o molibdênio, com ligantes dicarboxílicos. Nenhum estudo a respeito de compostos de dirutênio-dicarboxilatos havia sido publicado na literatura. Durante o desenvolvimento da pesquisa, no entanto, um artigo sobre a propriedade adsorvedora de gases de um dos compostos, o $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$, que já havíamos começado a investigar, foi publicado. Este fato não comprometeu o trabalho, uma vez que a presente proposta abrangia o estudo com outros ligantes não reportados e o uso de técnicas de caracterização não empregadas no artigo da literatura.
- O primeiro e grande desafio foi estabelecer a metodologia de síntese. Várias condições foram testadas e tiveram que ser aprimoradas, principalmente devido à baixa solubilidade de alguns ligantes e dos compostos poliméricos, até se chegar a um método que permitisse a obtenção dos produtos

desejados. A partir de reações do complexo $[\text{Ru}_2(\text{OAc})_4\text{Cl}]$ com ligantes dicarboxílicos de cadeia linear saturada (ácido succínico, ácido adípico e ácido dodecanodióico) e contendo anéis aromáticos (ácido tereftálico e 4,4'-bifenildicarboxilato de sódio), foram obtidos dois tipos de compostos: o primeiro, $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)\text{Cl}]$ ($\text{R} = \text{succ, adip, dode, tere e bife}$), que foi preparado pela reação direta do precursor com o ligante, e o segundo, $[\text{Ru}_4(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{R} = \text{adip e dode}$), que foi obtido pela reação do precursor com sal de prata, seguida da reação do aquo-derivado com o ligante dicarboxílico.

- A caracterização espectroscópica e estrutural dos compostos mostrou que:
 - as ligações múltiplas rutênio-rutênio foram mantidas em todos os casos, em estruturas do tipo 'gaiola' nas quais os ligantes dicarboxilatos se coordenam aos dois íons rutênio de um núcleo M_2 por meio de ambos os átomos de oxigênio de um grupo COO^- ;
 - estes dicarboxilatos também formam pontes equatoriais entre unidades dimetálicas de $[\text{Ru}_2]^{5+}$, gerando espécies poliméricas nas direções equatoriais;
 - no caso dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)\text{Cl}]$, os cloretos ocupam as posições axiais e fazem conexões axiais entre unidades $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)]$;
 - para os compostos do tipo $[\text{Ru}_4(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, uma molécula de dicarboxilato atua como ponte axial entre duas unidades de $[\text{Ru}_2(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$.
- Tendo em vista que o tipo de rede tridimensional gerada pela formação destas pontes equatoriais e axiais pode conter cavidades, realizaram-se

medidas de área superficial para verificar a possibilidade de formação de estruturas com poros. Dos compostos analisados, três apresentaram os maiores valores de área: $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$ ($\sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$), $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$ ($\sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$) e $[\text{Ru}_4(\text{O}_2\text{C-R-CO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$).

- Os elevados valores de área superficial observados nestes casos, permitem propor que os compostos apresentam estruturas microporosas, podendo ser promissores como hospedeiros para moléculas convidadas, tais como gases, por exemplo. Cabe ressaltar que o novo composto obtido, $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$, apresenta uma área superficial que é quase duas vezes maior do que o análogo $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$ relatado na literatura.
- Com os dados obtidos até este momento não foi possível estabelecer uma correlação entre os tamanhos dos substituintes R dos dicarboxilatos e as áreas superficiais dos compostos analisados. Um fator que pode estar influenciando a formação de cavidades, entretanto, é o grau de cristalinidade. Para que haja a formação dos poros, de acordo as estruturas propostas, é necessário ocorrer empacotamento organizado das camadas. Os difratogramas do $[\text{Ru}_2(\text{dode})_2\text{Cl}]$ e do $[\text{Ru}_2(\text{bife})_2\text{Cl}]$ indicam que estes compostos apresentam menor grau de cristalinidade do que os respectivos análogos $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$ e $[\text{Ru}_2(\text{tere})_2\text{Cl}]$, o que poderia explicar as diferenças observadas para os valores das correspondentes áreas superficiais.
- Uma maneira de se tentar melhorar o grau de cristalinidade poderia ser modificar as condições de síntese para promover precipitação mais lenta dos compostos.
- Outros estudos interessantes a serem realizados são:

- determinar as áreas superficiais dos compostos $[\text{Ru}_2(\text{succ})_2\text{Cl}]$ e $[\text{Ru}_4(\text{adip})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, especialmente este último, para que seja comparado com o análogo $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$, que apresentou um valor surpreendentemente elevado de área superficial;
- estender os estudos para incluir outros derivados com ligantes dicarboxílicos variados, especialmente modificando-se o número de átomos de carbono na cadeia saturada linear, para estabelecer comparações com o $[\text{Ru}_2(\text{adip})_2\text{Cl}]$;
- obter as isotermas de adsorção para os compostos que apresentaram áreas superficiais elevadas, com a finalidade de verificar a potencialidade para aplicação dos mesmos como materiais microporosos capazes de adsorver gases.

III. 9. Referências

- [1] Mitchel, R. W., Spencer, A. e Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. Dalton.*, 846-854 (1973).
- [2] Trogler, W. C. e Gray, H. B.; *Acc. Chem. Res.*, **11**, 232-239 (1978).
- [3] Cotton, F. A. e Walton, R. A.; *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2ª ed., Oxford University Press, New York (1993).
- [4] Lever, A. B. P. e Solomon E. I.; *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, Volume II: Applications and Case Studies. John Wiley & Sons.Inc, (1999).
- [5] Norman, J.G., Renzoni, G. E. e Case D. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 5257-5267 (1979).
- [6] Estiú, G., Cukiernic, F. D., Maldivi, P. e Poizat, O.; *Inorg. Chem.*, **38**, 3030-3039 (1999).
- [7] Miskowski, V. M. e Gray, H. B.; *Inorg. Chem.*, **27**, 2501-2506 (1988).
- [8] Clark, R. J. H. e Ferris, L. T. H.; *Inorg. Chem.*, **20**, 2759-2766 (1981).
- [9] Aquino, M. A. S.; *Cood. Chem. Rev.* **170**,141-202 (1998).
- [10] Miskowski, V. M., Loehr, T. M. e Gray, H. B.; *Inorg. Chem.*, **26**, 1098-1108 (1987).
- [11] Clark, R. J. H. e Franks, M. L.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1825-1828 (1976).
- [12] Martin, D. S., Newman, R. A. e Vlasnik, L. M., *Inorg. Chem.*, **19**, 3404-3407 (1980).
- [13] Telser, J. e Drago, R. S.; *Inorg.Chem.*, **23**, 3114-3120 (1984).
- [14] Cotton, F. A. e Wilkinson, G.; *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons.Inc. New York (1976).
- [15] Porterfield, W. W.; *Inorganic Chemistry*, 2ª ed., Academic Press, San Diego (1993).
- [16] Figgis, B. N e Lewis, J.; *Technique of Inorganic Chemistry*, (Interscience), **4**, 137, (1965).
- [17] Peresie, H. J., Stanko, J. A. e Mulay, L. N.; *Chem. Phys. Lett.*, **31**, (2), 392-394 (1975).
- [18] Deacon, G. B. e Phillips, R. J.; *Cood. Chem. Rev.*, **33**, 227-250 (1980).

- [19] Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4^a ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1986).
- [20] Colthup, N. B., Daly, L. H. e Wiberley, S. E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3^a ed., San Diego, Academic press, San Diego (1990).
- [21] Caplan, J. F., Murphy, C. A., Swansburg, S., Lemieux, R. P., Cameron, T. S. e Aquino, M. A. S.; *Can. J. Chem.*, **76**, 1520-1523 (1988).
- [22] Cukiernik, F. D., Ibn-Elhaj, M., Chaia, Z. D., Marchon, J. C., Giroud-Godquin, A. M., Guillon, D., Skoulios, A. e Maldivi, P.; *Chem. Mater*, **10**, 83-91 (1998).
- [23] Atkins, P. W.; *Physical Chemistry*. 5^a ed. Oxford University Press, New York (1994).
- [24] Souza, A. R.; *Cicloalcanocaboxilatos de Ródio (II). Síntese, Estudos Espectroscópicos, Termoanalíticos e Avaliação do Potencial Antitumor*. Tese de Doutorado, Instituto de Química da USP (1995).
- [25] Tripathi, G. N. R. e Sheng, S. J.; *J. Mol. Struct.*, **57**, 21-34 (1979).
- [26] Cukiernik, F. D., Maldivi, P., Giroud-Godquin, A. M., Marchon, J. C., Ibn-Elhaj, M., Guillon, D. e Skoulios, A.; *Liq. Cryst.*, **9**, 903-906 (1991).
- [27] Shaw, D. J. e Marr, J.A.; *Introdução à química dos colóides e de superfícies*, Edgard Blucher, São Paulo (1975).
- [28] Mori, W. e Takamizawa, S.; *J. Solid State Chem.*, **152**, 120-129 (2000).
- [29] Seki, K., Takamizawa, S. e Mori, W.; *Chem. Lett.*, 122-123 (2001).
- [30] Seki, K., Takamizawa, S. e Mori, W.; *Chem. Lett.*, 332-333 (2001).
- [31] Mori, W., Inoue, F., Yoshida, K., Nakayama, H., Takamizawa, S. e Kishita, M.; *Chem. Lett.*, 1219-1220 (1997).

CURRICULUM VITAE

I. Dados Pessoais

Nome: Geise Ribeiro.

Data de Nascimento: 17 de novembro de 1975.

Nacionalidade: Brasileira

Local de nascimento: Ilha Solteira, SP.

Estado Civil: Solteira

e-mail: geise@iq.usp.br

II. Formação acadêmica

1. Colegial

Colégio: Colégio Estadual Hildebrando de Araújo.

Local: Curitiba- PR

Período: 1990-1993

2. Graduação

Licenciatura em Química.

Instituição: Universidade Federal do Paraná.

Local: Curitiba - PR

Período: 1995 a 1998

3. Pós-graduação

Mestrado em Química Inorgânica

Instituição: Instituto de Química da USP.

Local: São Paulo.

Início: março de 1999

III. Atividades Científicas

1. Graduação

Participação no Programa Especial de Treinamento (PET)

Orientadora: Prof. Dra. Izaura Hiroko Kuwabara.

Instituição: Universidade Federal do Paraná

Período: março de 1996 a fevereiro de 1999.

2. Trabalhos Relatados em Congressos e Reuniões Científicas

- “*Estudo das interações do complexo $[Ru_2(\mu-O_2CCH_3)_4Cl]$ com os ácidos adípico e dodecanodióico*”, Geise Ribeiro e Denise de O. Silva; Resumos da 24ª Reunião Anual da SBQ, QI-0,78 (2001); 24ª R. Anual da SBQ; Poços de Caldas, MG; 05 / 2001.
- “*Study of the interaction between $[Ru_2Cl(O_2CCH_3)_4]$ and terephthalic acid*”, Geise Ribeiro e Denise de O. Silva; X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry- Abstracts, p13-14, X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Florianópolis, SC, 2000.

IV. Atividades Acadêmicas na Pós-Graduação

1. Disciplinas Cursadas

- Química Supramolecular.
Docente: Prof. Dr. Henrique E. Toma.
- Técnicas eletroquímicas: Métodos e Aplicações.
Docente: Prof. Dra. Susana Inés Córdoba De Torresi.
- Espectroscopia Molecular I
Docentes: Prof. Dr. Oswaldo Sala e Profª. Dra. Márcia L. A. Temperini

- Introdução à Química dos Materiais Inorgânicos

Docentes: Prof. Dra. Denise de Oliveira Silva e Prof. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino.

V. Participações Congressos e Reuniões Científicas.

- 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - Poços de Caldas, MG; 05 / 1996.
- 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - Poços de Caldas, MG; 05 / 1999.
- 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - Poços de Caldas, MG; 05 / 2000.

VI. Bolsas e Auxílios

- Capes (Programa Especial de Treinamento)
Período: Março de 1996 a fevereiro de 1999.
- CNPq / Bolsa de Mestrado
Período: Março de 1999 a fevereiro de 2001.
- Auxílio Financeiro da Pró- Reitoria de Pós-Graduação da USP para participações em congressos:
 - X Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Florianópolis, SC, 2000.
 - 24ª Reunião Anual da SBQ; Poços de Caldas, MG; 2001.