

Anamaria D. P. Alexiou, Sergio Dovidauskas e Henrique E. Toma

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05513-970 - São Paulo - SP

Recebido em 8/12/99; aceito em 16/3/00

**PROPERTIES AND APPLICATIONS OF TRINUCLEAR RUTHENIUM CARBOXYLATE CLUSTERS.** A review with 94 references focusing on  $\mu_3$ -oxo-triruthenium carboxylate clusters is presented. The electronic, magnetic, electrochemical, and catalytic properties of these compounds are discussed. Main synthetic routes and structural characteristics, including their use as building blocks in supramolecular systems are described.

**Keywords:** ruthenium-acetate clusters; oxo-ruthenium clusters; ruthenium-carboxylated clusters; catalysis.

## INTRODUÇÃO

Os carboxilatos de rutênio formam uma extensa série de complexos trinucleares do tipo  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6\text{L}_3]^n$  onde  $\text{R} = \text{H}^1$ ,  $\text{CH}_3^{2-4}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^{2,5}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7^2$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7^6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5^{2,7,8}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_{15}^2$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{16}^2$ , e  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{CO}$ , N-heterocíclicos, etc. Dos trabalhos existentes, a maioria (~85%) trata dos derivados de acetato. Esses compostos apresentam um arranjo triangular dos átomos de rutênio, o qual é mantido por seis pontes laterais  $\mu\text{-RCO}_2$  e uma ponte central  $\mu_3\text{-oxo}$  (Figura 1).

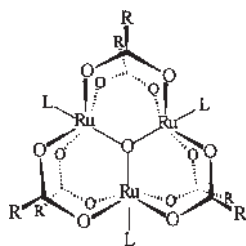


Figura 1. Estrutura esquematizada de  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6\text{L}_3]^n$ .

O interesse por esse tipo de composto, conhecido desde a década de 30<sup>9</sup>, vem crescendo nos últimos anos. A proximidade dos íons metálicos propicia a ocorrência de interações magnéticas e eletrônicas entre os sítios metálicos, tanto em compostos homonucleares, como em compostos heteronucleares do tipo  $[\text{Ru}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3]$  ( $\text{M}$  (II) =  $\text{Mg}^{10-12}$ ,  $\text{Mn}^{8,11,13}$ ,  $\text{Co}^{8,11,13-15}$ ,  $\text{Ni}^{8,11,13}$ ,  $\text{Zn}^{8,10-12}$  e  $\text{M}$  (III) =  $\text{Cr}^{13,16}$ ,  $\text{Fe}^{13}$ ,  $\text{Co}^{14}$ ,  $\text{Rh}^{12,17-19}$ ). A variedade de estados de oxidação leva a uma extensa química de valência mista. Além das interessantes propriedades redox, eletrocromáticas e catalíticas, os clusters contendo ligantes lábeis e/ou em ponte podem atuar como unidades de montagem ("building blocks") de estruturas supramoleculares.

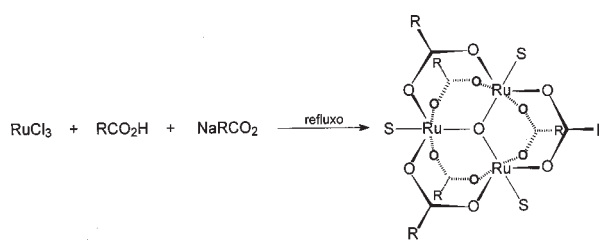
Nas décadas passadas alguns trabalhos de revisão focalizaram a química dos clusters de rutênio<sup>20-24</sup>, e mais recentemente, apenas estudos mais específicos tem sido publicados<sup>25-27</sup>. O objetivo deste trabalho é apresentar uma visão abrangente da química destes compostos, considerando que a maioria dos trabalhos foram feitos nos anos 90 e que os aspectos recentes, mais relevantes, não foram ainda apresentados.

## ASPECTOS SINTÉTICOS

Nesse ítem, descrevemos a síntese dos clusters simétricos

( $\text{L}_1=\text{L}_2=\text{L}_3$ ), assimétricos ( $\text{L}_1=\text{L}_2\neq\text{L}_3$  ou  $\text{L}_1\neq\text{L}_2\neq\text{L}_3$ ) e mistos (onde há outros átomos metálicos além do rutênio). A obtenção das espécies supramoleculares será descrita posteriormente.

Numa primeira etapa, a preparação dos carboxilatos trinucleares de rutênio envolve a formação do complexo precursor  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{S})_3]^+$  ( $\text{S} = \text{H}_2\text{O}$ , metanol ou etanol). O procedimento geralmente utilizado é baseado no descrito por Spencer e Wilkinson<sup>2</sup>, e consiste no aquecimento sob refluxo de uma solução contendo  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{RCO}_2\text{H}$ ,  $\text{RCO}_2^-$  e etanol, conforme esquema abaixo.



Esquema 1

Alguns pesquisadores utilizam fontes alternativas de rutênio, como por exemplo  $\text{RuO}_4$ <sup>28-31</sup> ou rutênio metálico<sup>32</sup>.

Os complexos  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{S})_3]\text{X}$  ( $\text{X} = \text{RCO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  ou  $\text{PF}_6^-$ ) são facilmente isoláveis, podendo ser armazenados por longos períodos, tanto na forma sólida como em solução metanólica<sup>3</sup>, o que os torna intermediários sintéticos muito interessantes. No caso do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ , as moléculas de água são fracamente ácidas, desprotonando-se reversivelmente com  $\text{pK}_a \sim 4,35$  para os dois primeiros prótons e com  $\text{pK}_a > 12$  para o terceiro<sup>2</sup>.

Embora ainda não existam estudos cinético-mecanísticos a respeito da formação desse precursor, Sasaki *et alii*<sup>16,34</sup> afirmaram ser possível a ocorrência do intermediário dinuclear  $\text{Ru}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ , cuja existência explicaria a obtenção dos clusters mistos do tipo  $\text{Ru}_2\text{M}$  e não do tipo  $\text{RuM}_2$ .

Os compostos  $[\text{Ru}_2\text{RhO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3]\text{ClO}_4$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{py}$ ) foram os primeiros clusters mistos a serem sintetizados<sup>18</sup>. Foram propostas três rotas sintéticas que tem em comum o refluxo de soluções de  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{Na}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A preparação dos demais clusters mistos envolve inicialmente a reação entre  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e posterior adição de  $\text{M}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ )<sup>11</sup>. Em alguns casos a adição do acetato metálico ( $\text{Co}(\text{II})$ <sup>14</sup>,  $\text{Fe}(\text{III})$ <sup>13</sup>)

e Cr(III)<sup>16</sup>) é feita inicialmente. O complexo [Ru<sub>2</sub>CoO(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>L<sub>3</sub>]I<sub>3</sub><sup>14</sup> é obtido por oxidação do derivado contendo Co(II).

Em clusters do tipo [Ru<sub>3</sub>O(RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(S)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, as moléculas de solvente (S), que ocupam os sítios terminais de coordenação, são fracamente ligadas, podendo ser facilmente deslocadas por uma variedade de ligantes (L). Isso permite a preparação de clusters substituídos simetricamente, [Ru<sub>3</sub>O(RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(L)<sub>3</sub>]<sup>n</sup> 2-4,17,33,35-40. Uma rota alternativa para a obtenção destes clusters simétricos foi descrita por Zhilyaev *et alii*<sup>5</sup>, consistindo no aquecimento sob refluxo de [Ru<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(L)<sub>4</sub>] em RCO<sub>2</sub>H.

A preparação dos clusters assimétricos do tipo [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(L)<sub>2</sub>(L')]<sup>n</sup> (L ≠ L')<sup>35,41-43</sup> envolve a redução do complexo [Ru<sub>3</sub>O(RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(S)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> a [Ru<sub>3</sub>O(RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(S)<sub>3</sub>], seguida de reação com CO. Isso conduz à obtenção de [Ru<sub>3</sub>O(RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(S)<sub>2</sub>(CO)]. Em seguida, a reação deste complexo com L forma [Ru<sub>3</sub>O(RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(L)<sub>2</sub>(CO)] que quando reoxidado com Br<sub>2</sub>, perde o ligante CO e na reação com L' produz [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(L)<sub>2</sub>(L')]<sup>n</sup>. Alternativamente<sup>3,40,44-46</sup>, parte-se do complexo [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, e, após sua redução com N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> seguida da reação com CO, obtém-se [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>2</sub>(CO)]. Este produto, após sofrer reoxidação com Br<sub>2</sub>, reage com L', resultando em [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>2</sub>(L')]<sup>+</sup>.

A síntese do cluster totalmente assimétrico [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(L)(L')(L'')]<sup>n</sup> é feita a partir da reação entre [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(S)<sub>2</sub>(CO)] e L (em quantidade menor que a estequiométrica). No produto [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(L)(S)(CO)], S pode ser facilmente deslocado por L', enquanto a reoxidação labiliza o CO, produzindo um sítio para a coordenação de L''<sup>42,47,48</sup>.

## CINÉTICA DA SUBSTITUIÇÃO DO LIGANTE L

Apesar do grande número de compostos sintetizados até o momento, apenas alguns estudos cinéticos tem sido descritos (Tabela 1). As reações de substituição ocorrem em 3 etapas, mas não há consenso sobre o tratamento matemático a ser utilizado nos cálculos das constantes sucessivas<sup>19,49</sup>.

Comparando-se os valores de constante de troca de água nos complexos [Ru(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> com [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> observa-se que o último apresenta um valor cerca de 10<sup>3</sup> vezes maior, o que sugere um forte efeito *trans* labilizante do oxigênio central<sup>18,19,26,50</sup>. Este efeito, associado aos parâmetros de

ativação envolvidos (ΔS\* positivo), levaram os autores a considerar que um mecanismo dissociativo, D<sup>19</sup> ou I<sub>d</sub><sup>50</sup>, estaria atuando nas reações de substituição dos ligantes terminais L em complexos trinucleares μ<sub>3</sub>-O.

Os clusters oxidados, com estados de oxidação formal iguais a III III III, apresentam valores de constantes cinéticas de substituição (k) menores que os clusters reduzidos, III III II, indicando que os efeitos eletrônicos influem na labilização do ligante L. Uma exceção é o cluster [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>2</sub>(CO)], em que a presença de um ligante π-receptor (CO) diminui a densidade eletrônica no cluster fortalecendo a ligação Ru-py e consequentemente diminuindo o valor da constante de substituição.

O valor de k obtido para o cluster com grupos acetato, [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, é dez vezes maior que o obtido para aquele contendo grupos benzoato, [Ru<sub>3</sub>O(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Tal fato foi interpretado em termos da diferença de pKa dos ligantes de ponte<sup>7</sup>.

No caso de clusters mistos os mecanismos ainda não são bem conhecidos. Um trabalho recente de Abe *et al*<sup>10</sup> com clusters do tipo [Ru<sub>2</sub>MO(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, onde M = Zn(II), Mg(II), mostrou que as reações de substituição das piridinas coordenadas aos metais lábeis, Zn(II) e Mg(II) ocorrem rapidamente, com constantes de velocidade ao redor de 10<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> (a -50°C em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). A substituição das piridinas coordenadas aos sítios de Ru(III) ocorre com velocidades em torno de 10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup> a 25°C, tanto em CD<sub>3</sub>CN como em CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Quando comparado com o cluster homonuclear, [Ru<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>(py)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, cuja k = 2.4 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup> (em CD<sub>3</sub>CN), pode-se constatar que a presença dos metais Zn(II) e Mg(II) aumenta a velocidade de substituição nos sítios de Ru(III) em três ordens de grandeza.

## DETERMINAÇÃO ESTRUTURAL

Na Tabela 2 encontram-se algumas distâncias de ligação observadas em clusters que tiveram sua estrutura determinada por análises de difração de Raios-X. Apesar do número de dados não ser grande, há compostos com diferentes estados de oxidação, dois exemplos de clusters mistos e dois de ligantes mistos.

Os dados obtidos estão de acordo com a estrutura esquematizada na Figura 1. Todos os compostos apresentam os átomos de rutênio nos vértices de um triângulo equilátero quase perfeito<sup>51</sup>, exceto os clusters [Ru<sub>3</sub>O(H<sub>3</sub>CCOO)<sub>6</sub>(mbpy)<sub>2</sub>(CO)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2DMF<sup>43</sup>

**Tabela 1.** Dados cinéticos obtidos para os clusters do tipo [Ru<sub>2</sub>MO(RCO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>L<sub>3</sub>]<sup>n</sup> (M = Ru ou Rh e n = 0 ou 1)

Complexo	Sistema	Solvente	k/s <sup>-1</sup>	ΔH <sup>‡</sup> /kJ mol <sup>-1</sup>	ΔS <sup>‡</sup> /JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	Ref
[Ru(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> <sup>17</sup> O→H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	3.5x10 <sup>-6</sup> (a)	89.8 ± 4	-48.3 ± 14	94
[Ru <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O→H <sub>2</sub> <sup>17</sup> O	H <sub>2</sub> O	1.08x10 <sup>-3</sup> (a)			50
[Ru <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	py→py-d <sub>5</sub>	CD <sub>3</sub> CN	5x10 <sup>-5</sup> (b)	123 ± 6	41 ± 19	57
[Ru <sub>3</sub> O(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	py→py-d <sub>5</sub>	CD <sub>3</sub> CN	4.9x10 <sup>-6</sup> (b)			7
[Ru <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>3</sub> ]	py→py-d <sub>5</sub>	CD <sub>3</sub> CN	2.1x10 <sup>-3</sup> (b)	122 ± 14	69 ± 44	57
[Ru <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (CO)]	py→py-d <sub>5</sub>	CD <sub>3</sub> CN	6.3x10 <sup>-5</sup> (b)	126 ± 9	52 ± 27	57
[Ru <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O→CD <sub>3</sub> OD	CD <sub>3</sub> OD	7.7x10 <sup>-4</sup> (a)	103 ± 6	41 ± 12	19
[Ru <sub>2</sub> RhO(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O→CD <sub>3</sub> OD	CD <sub>3</sub> OD	9.9x10 <sup>-5</sup> (Ru) <sup>(a)</sup> 7.9x10 <sup>-5</sup> (Rh) <sup>(a)</sup>	109 ± 4 (Ru) 103 ± 3 (Rh)	44 ± 9 (Ru) 22 ± 6 (Rh)	19
[Ru <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O→iso <sup>(d)</sup>	H <sub>2</sub> O	5.47x10 <sup>-3</sup> M <sup>-1</sup> (c)	116.9 ± 11.4	85.1 ± 36.0	50
[Ru <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> OH) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> OH→py	CH <sub>3</sub> OH	6.5x10 <sup>-4</sup> M <sup>-1</sup>			49
[Ru <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN)] <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> CN→O-dms <sup>(e)</sup>	CH <sub>3</sub> CN	6.7x10 <sup>-4</sup> M <sup>-1</sup> (a)			44
[Ru <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (dms <sup>(e)</sup> )] <sup>+</sup>	O-dms <sup>(e)</sup> →CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CN	3.1x10 <sup>-5</sup> (a)			44
[Ru <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CN)]	CH <sub>3</sub> CN→O-dms <sup>(e)</sup>	CH <sub>3</sub> CN	1.3 M <sup>-1</sup> (a)			44
[Ru <sub>3</sub> O(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> (py) <sub>2</sub> (dms <sup>(e)</sup> )]	O-dms <sup>(e)</sup> →CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CN	2 <sup>(a)</sup>			44

(a) 25°C, (b) 60°C, (c) 40°C, (d) iso = isonicotinamida, (e) dms<sup>(e)</sup> = dimetilsulfóxido

**Tabela 2.** Distâncias de ligação em clusters do tipo  $[M_3O(RCOO)_6L_3]X$ 

Composto	Ru-O <sub>central</sub>	Ru-Ru	Ru-L	Ru-O <sub>acetato</sub>
	III,III,II			
$[Ru_3O(H_3CCOO)_6(PPh_3)_3]^{51}$	1.95 (2) 1.94 (1) 1.87 (2)	3.316 (3) 3.329 (3) 3.342 (3)	2.425 (7) 2.416 (7) 2.400 (8)	2.06(2)
$[Ru_2NiO(H_3CCOO)_6(py)_3].py^{11}$	1.9318(7)	3.346 (1)	2.136(6)	2.054(4)
$[Ru_2CoO(H_3CCOO)_6(py)_3].py^{11}$	1.9394 (8)	3.359 (1)	2.174 (5)	2.061(3)
$[Ru_3O(H_3CCOO)_6(CNXy)(py)_2].2HCCl_3^{52}$	2.035 (3) 1.888 (1)	3.3909 (4) 3.2840 (7)	1.880 (5) 2.139 (3)	2.073(3) 2.043(3)
$[Ru_3O(H_3CCOO)_6(mbpy^+)_2(CO)](ClO_4)_2.2DMF^{43}$	2.039 (11) 1.894 (6)	3.410 (2) 3.276 (2)	1.839 (20) 2.126 (10)	2.044(5)
	III,III,III			
$[Ru_3O(HCOO)_6(H_2O)_3]BF_4.3H_2O^1$	1.93 (2)	3.33 (1)	2.09 (2)	2.035(2)
$[Ru_3O(H_3CCOO)_6(H_2O)_3]BF_4.2H_2O^1$	1.890 (1) 1.910 (1) 1.916 (9)	3.322 (2) 3.294 (2) 3.288 (2)	2.120 (1) 2.130 (1) 2.140 (1)	2.03(1)
$[Ru_3O(H_3CCOO)_6(H_2O)_3]ClO_4.2H_2O^{53}$	1.906 (6) 1.912 (7) 1.904 (6)	3.305 (1) 3.296 (1) 3.310 (1)	2.121 (7) 2.107 (8) 2.089 (8)	1.999(2)
$[Ru_3O(H_5C_2COO)_6(py)_3]PF_6^5$	1.921 (8) 1.94 (2)	3.340 (3)	2,10 (2) 2.13 (2)	2.022(4)
$[Ru_3O(H_5C_6COO)_6(py)_3]PF_6^7$	1.935 (2)	3.350 (2)	2.134 (8)	2.019(6)
	IV,III,III			
$[Ru_3O(H_3CCOO)_6(H_2O)_3](ClO_4)_2.H_2O^1$	1.939 (25) 1.976 (25) 1.801 (40)	3.299 (5) 3.299 (6) 3.295 (6)	2.130 (21) 2.134 (20) 2.008 (43)	2.02

e  $[Ru_3O(H_3CCOO)_6(CNXy)(py)_2].2HCCl_3$  (CNXy = 2,6-dimetil-isocianobenzeno)<sup>52</sup> cujos arranjos são melhor descritos como triângulos isósceles. O átomo de oxigênio encontra-se no centro do triângulo e situa-se no plano dos três átomos de rutênio. Completando a esfera de coordenação do metal, encontram-se os grupos carboxilato em ponte e os ligantes terminais L.

Analisando a tabela vemos que não há variações significativas nas distâncias de ligação Ru-Ru e Ru-O(central) com a alteração nos estados de oxidação formais dos átomos de rutênio. Apesar dos elétrons serem removidos ou adicionados em um orbital antiligante<sup>3</sup>, o fato das distâncias de ligação não variarem com o número de oxidação do rutênio indica que este orbital comporta-se como não-ligante<sup>1,53</sup>. Essas distâncias aproximadamente iguais são um dos indícios de que esses compostos são de valência deslocalizada<sup>1,53</sup>. O caráter isoestrutural das espécies oxidada e reduzida já havia sido evidenciado por Meyer e colaboradores<sup>54</sup> antes mesmo dos estudos de difração de Raios-X. Ao investigarem a reação de auto-troca eletrônica entre os clusters  $[Ru_3O(CH_3CO_2)_6(py)_3]^+$  e  $[Ru_3O(CH_3CO_2)_6(py)_3]$ , por RMN, determinaram uma alta constante de velocidade ( $1.1 \times 10^8 M^{-1}s^{-1}$  em  $CH_2Cl_2$ ).

No caso do cluster  $[Ru_3O(H_3CCOO)_6(mbpy^+)_2(CO)](ClO_4)_2.2DMF$  admite-se que o CO estabiliza o estado de oxidação II no átomo de rutênio ao qual ele liga-se, enquanto os ligantes N-metil-4,4'-bipiridínio ( $mbpy^+$ ) coordenam-se aos íons de rutênio III, caracterizando um cluster de valência localizada<sup>43</sup>. O mesmo ocorre com o cluster  $[Ru_3O(H_3CCOO)_6(CNXy)(py)_2].2HCCl_3$ , cujo ligante CNXy tem um comportamento similar ao CO.

Na ausência de dados de difração de Raios-X, a técnica de RMN ( $^1H^{2,3,7,14,17,18,35,42,43,46,47,51,55-58}$ ,  $^{13}C^{7,18,28,46,57}$ ,  $^{19}F^{6,59}$ ) tem se mostrado valiosa na caracterização deste tipo de composto. Há uma série de dados disponíveis para todos os tipos de

clusters, incluindo os simétricos, assimétricos, mistos e de valência mista.

Na Tabela 3 encontram-se valores de deslocamento químico de  $^1H$  para os grupos acetato e piridina observados em clusters que têm em comum o ligante piridina. Pode-se observar que para os clusters simétricos os grupos metila são equivalentes produzindo um único sinal. Essa equivalência é quebrada nos clusters assimétricos e mistos gerando mais de um sinal, permitindo uma diferenciação entre estes e os simétricos. Também observa-se que os paramagnéticos (compostos 1 a 6) apresentam os sinais dos grupos metila em frequência mais alta que os diamagnéticos (compostos 7, 9 a 13), com exceção do cluster  $[Ru_2CoO(CH_3CO_2)_6(py)_3]^{0/+}$  cujo efeito paramagnético do cobalto provoca um deslocamento anômalo dos sinais. Estudos mostraram que os sinais dos grupos metila variam também em função do pKa do ligante terminal<sup>46</sup> (compostos 2 a 5).

Os sinais das piridinas presentes nos clusters paramagnéticos apresentam-se deslocados para frequência baixa em relação ao ligante livre (8.51[H<sub>α</sub>], 7.14[H<sub>β</sub>] e 7.55[H<sub>γ</sub>]), enquanto que o oposto é observado nos compostos diamagnéticos. Isto foi interpretado em termos da anisotropia paramagnética da unidade  $Ru_3O^{55,56}$ .

Apesar do número de trabalhos utilizando espectros  $^{13}C$  RMN na caracterização dos compostos ser pequeno, pôde-se observar que o pKa do ligante terminal também exerce influência nos sinais<sup>46</sup>. A atribuição do espectro não é direta e interpretações errôneas podem ocorrer se técnicas bidimensionais (como  $^1H$  x  $^{13}C$  HETCOR e HMBC) não forem utilizadas, visto que nem todos os efeitos observados para hidrogênio são notados no espectro de carbono<sup>60</sup>.

Nos últimos anos, a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho tem sido utilizada de forma rotineira na

**Tabela 3.** Valores de deslocamento químico ( $\delta$  em ppm) de  $^1\text{H}$  obtidos para clusters de acetato de rutênio em: a)  $\text{CD}_3\text{CN}$ ; b)  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; c)  $\text{D}_2\text{O}$ .

Composto	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{H}_\alpha\text{py})$	$\delta(\text{H}_\beta\text{py})$	$\delta(\text{H}_\gamma\text{py})$	Ref.
III, III, III					
$[\text{Ru}_3\text{OAc}_6(\text{py})_3]\text{PF}_6^{\text{a}}$ ( <b>1</b> )	4.82	0.25	5.82	6.57	46
$[\text{Ru}_3\text{OAc}_6(\text{py})_2(\text{pz})]\text{PF}_6^{\text{a}}$ ( <b>2</b> )	5.48 5.14	0.20	5.67	6.68	56
$[\text{Ru}_3\text{OAc}_6(\text{py})_2(\text{acpy})]\text{PF}_6^{\text{a}}$ ( <b>3</b> )	5.07 4.92	0.28	5.77	6.60	46
$[\text{Ru}_3\text{OAc}_6(\text{py})_2(\text{bipy})]\text{PF}_6^{\text{a}}$ ( <b>4</b> )	5.00 4.89	0.13	5.75	6.57	46
$[\text{Ru}_3\text{OAc}_6(\text{py})_2(\text{vpy})]\text{PF}_6^{\text{a}}$ ( <b>5</b> )	4.83 4.79	0.17	5.81	6.50	46
$[\text{Ru}_3\text{OAc}_6(\text{mbpy})_2(\text{py})](\text{ClO}_4)_3^{\text{a}}$ ( <b>6</b> )	5.04 5.29	0.15	5.65	6.61	43
$[\text{Ru}_2\text{RhOAc}_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4^{\text{b}}$ ( <b>7</b> )	1.96 2.42	8.91 8.60	7.74 7.96	8.14 8.11	18
$[\text{Ru}_2\text{CoOAc}_6(\text{py})_3]\text{I}_3^{\text{b}}$ ( <b>8</b> )	0.10 12.55	9.79 6.30	17.6 7.88	3.80 7.30	14
III, III, II					
$[\text{Ru}_3\text{OAc}_6(\text{py})_3]^{\text{b}}$ ( <b>9</b> )	2.14	9.02	7.69	7.99	3
$[\text{Ru}_3\text{OAc}_6(\text{CO})(\text{py})_2]^{\text{a}}$ ( <b>10</b> )	2.10 2.16	9.14	8.13	8.31	57
$[\text{Ru}_3\text{OAc}_6(\text{py})_2(\text{pz})]^{\text{b}}$ ( <b>11</b> )	2.04 2.09	9.30	7.79	8.03	3
$[\text{Ru}_3\text{OAc}_6(\text{py})(\text{H}_2\text{O})(\text{CO})]^{\text{c}}$ ( <b>12</b> )	1.99 1.97 1.76	9.62	8.27	8.61	47
$[\text{Ru}_2\text{CoOAc}_6(\text{py})_3]^{\text{b}}$ ( <b>13</b> )	-5.42 29.27	12.65	10.40	9.01	14

caracterização destes clusters de rutênio. A atribuição das bandas dos clusters simétricos  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6(\text{L})_3]^{0/+1}$  é simples, visto que as vibrações dos grupos carboxilatos e dos ligantes L são relativamente independentes do esqueleto central<sup>33,61</sup>, sendo feita por comparação com os espectros dos íons carboxilatos e dos ligantes livres.

No caso dos clusters contendo grupos acetato, observou-se que o estiramento anti-simétrico do grupo carboxilato ( $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ) pode ser utilizado como indicação do grau de simetria do cluster<sup>8</sup>. Em alguns casos, esta banda se desdobra em duas<sup>3</sup>, sendo este desdobramento mais evidente em clusters mistos do tipo  $[\text{Ru}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{L})_3]^{\text{n}}$  ( $\text{n}=0$ ,  $\text{M}=\text{Mn}^8$ ,  $\text{Co}^{8,14,15}$ ,  $\text{Ni}^8$ ,  $\text{Zn}^8$ ;  $\text{n}=1$ ,  $\text{M}=\text{Rh}^{8,18}$ ,  $\text{Co}^{14}$ ;  $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{py}$ ). Esta banda é larga e menos intensa que  $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ , fato este não observado em clusters de outros metais<sup>33</sup>.

Em clusters de valência mista não foi observado abaixamento de simetria, dado consistente com um sistema eletrônico deslocalizado. Uma exceção é o cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})_2(\text{CO})]$  em que a propriedade de retrodoação do CO induz a uma localização de valência, conduzindo ao desdobramento de  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ <sup>3</sup>. Para este mesmo composto obtiveram-se espectros IV *in situ* em diferentes potenciais<sup>62</sup>. Observou-se que a frequência relacionada à  $\nu(\text{CO})$  aumenta com a carga do cluster, sendo que o maior aumento ocorre quando se oxida o  $\text{Ru}^{\text{II}}$  ligado ao CO.

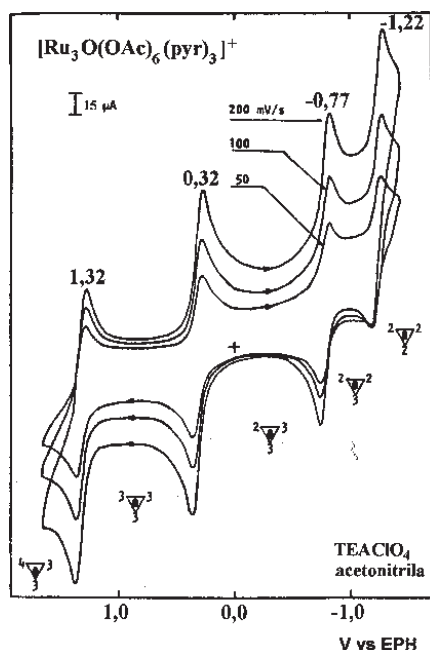
Por fim, bandas associadas ao contra-íon foram utilizadas na verificação do estado de oxidação do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})_2(\text{acpy})]^{0/+1/+2}$  ancorado em sílica funcionalizada<sup>45</sup>.

A espectroscopia fotoeletrônica (XPS) também foi utilizada na caracterização de clusters livres<sup>3,15,18,28,63</sup> e suportados<sup>64</sup>.

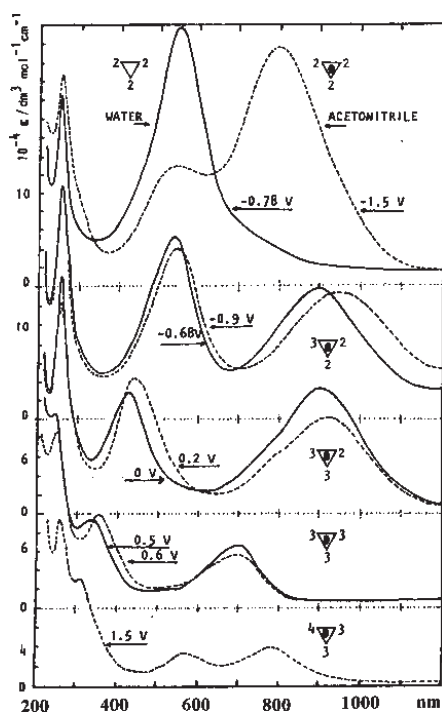
## PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, ELETROQUÍMICAS E MAGNÉTICAS

Os espectros eletrônicos dos clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3]^+$  ( $\text{L} = \text{N}$ -heterocíclico) apresentam duas bandas, uma ao redor de 700 nm e outra próxima de 300 nm<sup>3,4,6,7,36,37,43,44,65</sup> (por exemplo, *vide* Figura 2). A atribuição das bandas é feita com base no diagrama de orbitais moleculares proposto por Cotton<sup>51</sup> e Meyer<sup>3</sup>. Assim, a banda em 700 nm é atribuída às transições intermetálicas da unidade  $\text{Ru}_3\text{O}$  e a outra a transições de transferência de carga cluster  $\rightarrow$  ligante N-heterocíclico. Esta atribuição foi confirmada através da técnica de Raman Ressonante<sup>36</sup>. Em alguns é observada uma terceira banda na região do UV, que é atribuída a transições internas do ligante N-heterocíclico. Diagramas de orbitais moleculares similares são utilizados para a interpretação dos espectros eletrônicos de clusters de metal-misto<sup>14,17,18</sup>.

Os clusters possuem vários estados de oxidação acessíveis química e eletroquimicamente<sup>2-4,7,17,25,26,36-38,40,43-45,55,65-67</sup>. Os voltamogramas cíclicos, em acetonitrila, apresentam uma série de ondas monoelétrônicas reversíveis atribuídas a pares redox sucessivos, de II,II,II a IV, IV, III (Figura 2). Essas ondas apresentam uma separação de  $\sim 1\text{V}$ , o que caracteriza um sistema deslocalizado com forte interação entre os íons metálicos. O potencial associado a cada par redox depende do caráter doador do ligante N-heterocíclico<sup>4,40</sup> e do íon carboxilato<sup>7,17</sup>, permitindo sua modulação. Um maior número de ondas é observado quando se tem um ligante que apresenta isomeria de ligação, como é o caso do dimetilsulfóxido<sup>44</sup>, ou é eletroquimicamente ativo. No caso particular do cluster contendo os



(a)



(b)

Figura 2. Voltamogramas cíclicos (acima) e espectros eletrônicos a vários potenciais (abaixo) do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{pirazina})_3]^+$ , em acetonitrila (perclorato de tetraetilamônio como eletrólito suporte).

íons N-metil-4,4'-bipiridínio, observou-se um desdobramento nos pares redox correspondentes a estes ligantes, devido ao seu acoplamento eletrônico via orbitais  $\text{Ru}(\text{d}\pi)-(\mu_3\text{-O})(\text{p}\pi)-\text{Ru}(\text{d}\pi)$ <sup>17,43</sup>.

A partir dos valores de potenciais redox calcularam-se constantes de comproporcionamento ( $K_{\text{com}}$ ) para o cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})_3]^+$ , os valores obtidos para os estados III, III, II ( $K_{\text{com}} = 2.9 \times 10^{21}$ ) e IV, III, III ( $K_{\text{com}} = 7.7 \times 10^{15}$ ) refletem a alta estabilidade desses estados de valência mista<sup>25</sup>. Essa

característica foi utilizada para estudar espécies envolvendo acetonitrila e  $\text{O}_2$  por radiólise de pulso<sup>68</sup>.

Em meio aquoso, observou-se que o potencial relacionado ao par redox  $\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$  varia em função do pH, sendo que em meio ácido ocorre saída do átomo de oxigênio central<sup>17,37,65</sup>. Este processo é reversível e pôde também ser observado quimicamente<sup>2,35</sup>. A saída do oxigênio está relacionada ao papel desempenhado por ele na estabilização dos orbitais do rutênio. Quando o cluster é oxidado ocorre doação de elétrons dos orbitais  $\text{p}\pi$  do oxigênio para os orbitais  $\text{d}\pi$  vazios do metal; com a redução do cluster este tipo de interação não é mais possível. O comportamento observado em meio aquoso pode ocorrer em acetonitrila se houver traços de água<sup>37</sup>.

Há poucos estudos eletroquímicos de clusters mistos. Estes possuem potenciais redox similares aos dos clusters trirrutênio, indicando que o HOMO possui maior caráter de rutênio<sup>14,16-18</sup>.

Na figura 2 podemos perceber que para cada estado de oxidação há um padrão espectral diferente. De um modo geral, as bandas do cluster deslocam-se para comprimentos de onda maiores a medida que seu conteúdo eletrônico aumenta. O número de elétrons nos orbitais  $\pi$  do cluster influi no número de bandas intermetálicas observadas, sendo que no cluster reduzido ( $\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ ) elas não são mais observadas, enquanto que no oxidado ( $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Ru}^{\text{III}}\text{Ru}^{\text{III}}$ ) há uma a mais.

As propriedades espectrais e redox dos clusters são mantidas quando da sua imobilização em matrizes poliméricas, tais como sílica gel<sup>45</sup>, e em eletrodos modificados com polipirrol<sup>38</sup>, poli(4-vinilpiridina)<sup>66</sup> e pentacianoferratos<sup>69</sup>. Esta característica pode ser utilizada na confecção de dispositivos eletrônicos e melhor explorada em catálise redox heterogênea (vide abaixo alguns exemplos).

Medidas de momento magnético efetivo ( $\mu_{\text{eff}}$ ) para os clusters foram feitas na década de 70<sup>2,35,67,70</sup> e mostraram que os compostos de valência mista (III, III, II) são diamagnéticos, enquanto que os homovalentes (III, III, III) são paramagnéticos. Esta constatação contribuiu para a construção do diagrama de orbitais moleculares mencionado acima. Nos últimos anos as propriedades magnéticas voltaram a ser estudadas, tanto de clusters simétricos<sup>71</sup>, como de clusters mistos, com o objetivo de se compreender melhor as interações M-M que ocorrem nestes compostos. Assim, foram feitas medidas de EPR e de susceptibilidade magnética a várias temperaturas para os clusters  $[\text{Ru}_2\text{MO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{L}_3]$  (M (II) =  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$  e M (III) =  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{III}}$ ,  $\text{Rh}^{\text{III}}$ ). Verificou-se que os átomos de rutênio apresentam fortes interações de troca antiferromagnéticas via ponte  $\mu_3\text{-O}$  e que a interação via  $\mu_2\text{-CH}_3\text{CO}_2^-$  é fraca. Em relação aos íons da primeira série de transição, concluiu-se que estes comportavam-se como íons magneticamente isolados e que a interação com os íons de rutênio é fraca. Estes dados merecem ser melhor discutidos visto que há divergências entre os autores, principalmente no caso do complexo com cobalto (II).

## CATÁLISE

A primeira evidência de que os clusters apresentam atividade catalítica veio dos estudos de Wilkinson e colaboradores<sup>73</sup>, os quais verificaram que uma solução metanólica do cluster contendo trifenilfosfina e ácido fluorobórico, na presença de  $\text{H}_2$ , era capaz de hidrogenar alcenos, alcinos e outras substâncias insaturadas. Estudos posteriores<sup>74</sup> mostraram que o cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  reagia com a trifenilfosfina para gerar a espécie de valência mista  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{PPh}_3)_3]$ , que ao longo da reação produzia o cátion solvatado  $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ . Além da hidrogenação, também ocorreu uma reação paralela de isomerização, a qual pôde ser praticamente suprimida pela adição do ácido fluorobórico. Assim, na hidrogenação de 1-hexeno, utilizando-se uma relação de  $\text{H}^+ : \text{CH}_3\text{CO}_2^-$  de 1:4, obteve-se 99% de n-hexano e somente 0.3% de trans-2-hexeno.

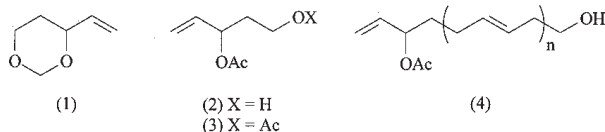
A interação do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  com  $\text{H}_2$  também foi estudada em  $\text{N,N}'$ -dimetilformamida (DMF), por Rempel e Fouda<sup>75,76</sup>. Eles observaram que a  $80^\circ\text{C}$  e 1 atm de  $\text{H}_2$  o sistema hidrogenava substâncias insaturadas, sendo que os alcenos cíclicos eram hidrogenados mais rapidamente que os alcenos internos, seguidos pelos alcenos e alcinos terminais.

A hidrogenação de olefinas também foi estudada num sistema constituído de clusters de rutênio análogos ao  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  suportados numa matriz polimérica contendo grupos carboxilatos<sup>77</sup>. Observou-se que as olefinas terminais são hidrogenadas mais rapidamente que as olefinas cíclicas e os alcinos. O catalisador pôde ser reutilizado sem diminuição significativa da velocidade da reação.

Reações de transferência de hidrogênio intra e intermoleculares foram feitas na presença de uma série de catalisadores de rutênio<sup>78,79</sup>. Assim, comparando-se o desempenho do cluster (98% de produto é obtido após 30 minutos do início da reação) com o do complexo  $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$  (92% de produto, após uma hora) na reação de conversão de 1-hexeno-3-ol em 3-hexanona, observou-se que o primeiro rende uma maior quantidade de produto em um espaço de tempo menor.

O cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  também promoveu a conversão de acrilonitrila em propionitrila e 1,4-diciano-1,3-butadieno, o qual é um precursor em potencial do nylon-6,6<sup>80</sup>.

Diversos catalisadores foram empregados na reação de butadieno com paraformaldeído e ácido acético, a qual leva à formação de quatro produtos diferentes<sup>81</sup> (vide abaixo). Estes estudos mostraram que o cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  é o mais seletivo, produzindo 59% do composto 2.



Esquema 2

A oxidação do cicloexeno por hidroperóxido de cumeno foi estudada em meio heterogêneo, usando catalisadores do tipo  $[\text{M}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^{n+}$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Mo}$ ) ancorados em resina catiônica (Wofatit Y-37)<sup>82</sup>. Observou-se que os produtos formados dependiam do tipo de catalisador empregado. Assim, o cluster de Mo favoreceu a formação do epóxido, enquanto o cluster de Ru promoveu a decomposição do hidroperóxido de cumeno, fato este já observado em fase homogênea<sup>83</sup>.

A oxidação de 2,3,6-trimetilfenol com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , foi feita na presença de uma série de catalisadores<sup>84</sup>. A importância dessa reação reside no produto gerado, 2,3,6-trimetil-p-benzoquinona, o qual é um intermediário chave na síntese do tocoferol (vitamina E). Quando se usou  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  como catalisador, obteve-se um rendimento de 61%.

A conversão de álcoois primários em aldeídos e de álcoois secundários em cetonas, utilizando  $\text{O}_2$  como oxidante primário, foi feita na presença de clusters do tipo  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCO}_2)_6\text{L}_3]^{n+}$  (onde  $\text{R} = \text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{PPh}_3$ ;  $n = 0$  ou  $+1$ )<sup>58</sup>. Os estudos mostraram que os álcoois primários eram oxidados mais rapidamente que os secundários, enquanto que os terciários não reagiam sob as condições empregadas. Também verificou-se que os clusters eram tão seletivos quanto  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , mas aproximadamente 10 vezes mais ativos.

Estas reações de oxidação de álcoois também foram estudadas com o cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  imobilizado em oligômeros de polietileno contendo grupos carboxilatos<sup>85</sup>.

Com a imobilização houve uma pequena perda na atividade do catalisador, aparentemente devido à decomposição do mesmo a  $100^\circ\text{C}$ , mas mesmo assim ele pôde ser reutilizado várias vezes. Em contrapartida, a imobilização na superfície de eletrodos manteve suas propriedades catalíticas<sup>38</sup>. Assim, um eletrodo revestido com filme de polipirrol contendo o cluster foi capaz de oxidar álcool benzílico a benzaldeído com uma eficiência de 46%.

Estudos mais recentes<sup>6,59</sup> tem se voltado para a obtenção de derivados que sejam capazes de oxidar alcenos e alcanos. Assim, a oxidação do cicloexeno utilizando  $\text{O}_2$  como oxidante primário, foi feita na presença de  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{pfb})_6(\text{Et}_2\text{O})_3]\text{pfb}$  ( $\text{pfb} = \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CO}_2$ )<sup>6</sup>. Uma série de produtos foi obtida, sendo que os principais foram óxido de cicloexeno, álcool alílico e cicloexanona. Já a oxidação por  $\text{O}_2$  de estireno foi feita utilizando o cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  ligado a poli(ácido maléico-co-estireno) suportado em sílica<sup>64</sup>. Os produtos formados foram benzaldeído (50-70%), fenilacetaldéido (15-30%) e acetofenona (<15%). Neste caso, apesar do cluster ter se fragmentado ao longo da reação ele pôde ser reutilizado mais de 8 vezes sem perda apreciável de sua atividade.

Os clusters  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{pfb})_6(\text{Et}_2\text{O})_3]\text{pfb}$ ,  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})_3]$  e  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})_2(\text{CO})]$  promoveram a oxidação ao ar de cicloexano a cicloexanol e cicloexanona, em condições mais brandas que as utilizadas industrialmente<sup>59,86</sup>. Em todos os casos houve formação preferencial do álcool.

Mais recentemente observou-se que a coordenação de quatro clusters de acetato de rutênio aos resíduos piridínicos da  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPyP}$  ( $\text{TPyP} = 5,10,15,20$ -tetra(4-piridil)porfirina) aumentou a sua eficiência e seletividade como catalisador na oxidação do cicloexano em fase homogênea, utilizando-se iodosilbenzeno como doador de oxigênio. Enquanto  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPyP}$  produziu cicloexanol (27% de rendimento baseado no oxidante) e cicloexanona (13%),  $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\}_4\text{Mn}^{\text{III}}\text{TPyP}(\text{OAc})](\text{PF}_6)_4$  produziu apenas cicloexanol (45%) sob condições idênticas de reação<sup>87</sup>.

Apesar do número expressivo de trabalhos, muito há por fazer em termos de aumento na estabilidade do catalisador e de sua eficiência e seletividade.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

À medida que as propriedades dos clusters de acetato de rutênio vão sendo melhor conhecidas, as pesquisas começam a entrar na área supramolecular, onde as interações intra e intermoleculares constituem um campo fascinante, e ainda praticamente inexplorado. Nessa linha, a auto-estruturação *via* ligantes em ponte representa a forma mais simples de obtenção de sistemas organizados<sup>88</sup>. Assim, utilizando principalmente pirazina e 4,4'-bipiridina foram obtidos dímeros<sup>41,48,52,63,89</sup>, trímeros<sup>90</sup> (Figura 3) e tetrâmeros<sup>55,56</sup> (Figura 4) de clusters.

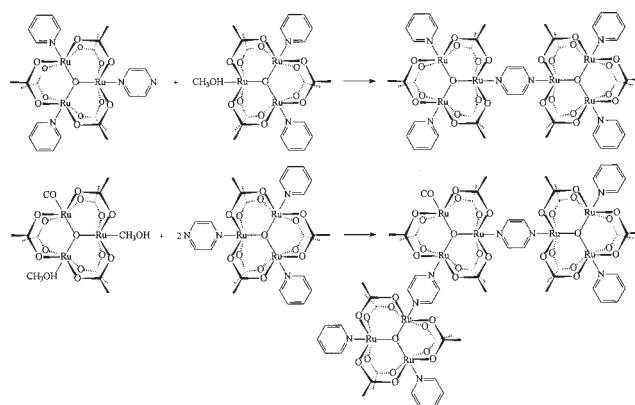


Figura 3. Exemplos de reações de obtenção de dímero e trímero de cluster.

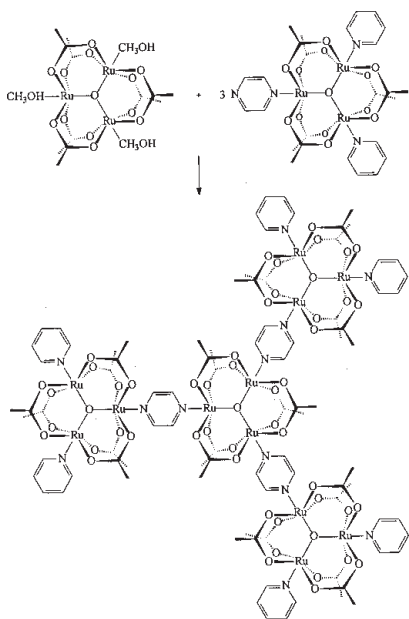


Figura 4. Esquema de reação de obtenção de tetrâmero de cluster.

A estratégia sintética utilizada envolve a reação de um cluster contendo um sítio lábil e outro com um ligante de ponte. Alternativamente pode-se utilizar um cluster totalmente assimétrico  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{py})(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]$  que possua um sítio inerte, um lábil e outro fotodissociável de modo a permitir a construção de oligômeros<sup>47</sup> (Figura 5). Trabalhos recentes de Ito et al<sup>52</sup> tem focalizado os efeitos da transferência eletrônica entre duas unidades de clusters unidas por ponte de pirazina ou de 1,4-di(isociano)-benzeno. A presença de diferentes ligantes, como CO e piridinas substituídas tem permitido a monitoração dos desdobramentos provocados pelas interações intervalência, por espectroscopia vibracional e técnicas eletroquímicas<sup>48,89</sup>.

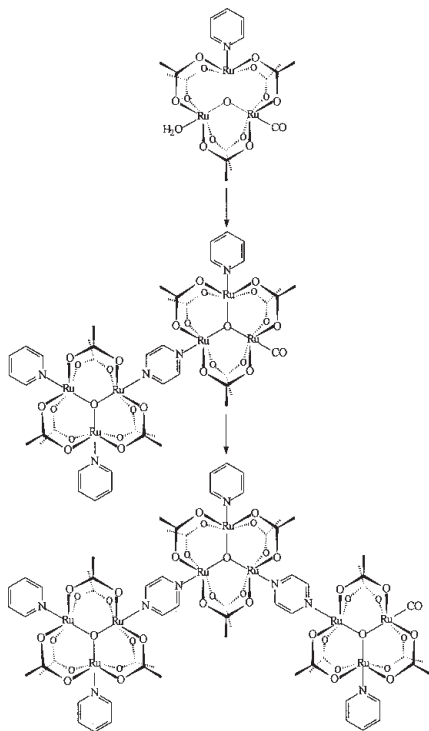


Figura 5. Estruturas esquematizadas de dímeros e trímeros de cluster a partir de um cluster totalmente assimétrico.

A combinação de espécies moleculares exibindo propriedades complementares é de grande interesse na obtenção de modelos de catalisadores biológicos e em estudos de transferência eletrônica, fotossíntese artificial e dispositivos moleculares<sup>91</sup>. Neste sentido foi sintetizado o complexo  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\{(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\}_3](\text{PF}_6)_6$ <sup>92</sup>, incorporando duas unidades distintas. Outro complexo contendo grupos cianoferratos ancorados,  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\{(\text{pz})\text{Fe}(\text{CN})_5\}_3]$ <sup>9</sup> (Figura 6) foi imobilizado em eletrodo e apresentou interessantes propriedades electrocrômicas<sup>69</sup>. A coordenação de RuEDTA ao cluster contendo aminopirazina (ampz) conduz ao sistema  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\{(\text{ampz})\text{Ru}(\text{EDTA})\}_3]^{2-}$  que é relativamente lábil exigindo sempre o uso de ligante em excesso<sup>39</sup>. O cluster ligado a 5,10,15,20-tetrapiridilporfirina ( $\text{H}_2\text{TPyP}$ ),  $[\{\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\}_4(\text{H}_2\text{TPyP})](\text{PF}_6)_4$ <sup>91</sup>, é o prótoto de uma série através da qual pretende-se explorar processos de transferência multieletrônica e de catálise oxidativa, substituindo os hidrogênios da base livre por metais (Figura 7). Estudos de um análogo mais simples mostraram que o cluster suprime a fluorescência da porfirina via transferência de elétrons intramolecular<sup>93</sup>.

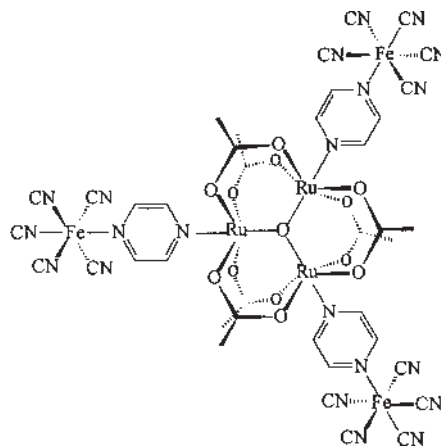


Figura 6. Exemplo de cluster hexanuclear.

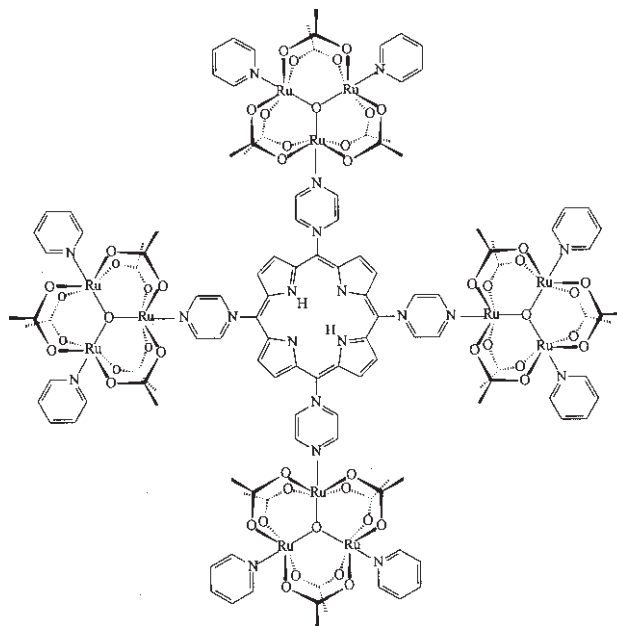


Figura 7. Estrutura de um sistema contendo clusters ligados por porfirina em ponte.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

1. Almog, O.; Bino, A.; Shweky, D. G.-j.; *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 99.
2. Spencer, A.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 1570.
3. Baumann, J. A.; Salmon, D. J.; Wilson, S. T.; Meyer, T. J.; Hatfield, W. E.; *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3342.
4. Toma, H. E.; Cunha, C. J.; Cipriano, C.; *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *154*, 63.
5. Zhilyaev, A. N.; Fomina, T. A.; Katser, S. B.; Baranovskii, I. B.; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1994**, *39*, 856.
6. Davis, S.; Drago, R. S.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4759.
7. Abe, M.; Sasaki, Y.; Yamaguchi, T.; Ito, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1585.
8. Ohto, A.; Tokiwa-Yamamoto, A.; Abe, M.; Ito, T.; Sasaki, Y.; Umakoshi, K.; Cannon, R. D.; *Chem. Lett.* **1995**, 97.
9. Mond, A. W.; *J. Chem. Soc.* **1930**, 1247.
10. Abe, M.; Tanaka, M.; Umakoshi, K.; Sasaki, Y.; *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4146.
11. Ohto, A.; Sasaki, Y.; Ito, T.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1245.
12. Kobayashi, H.; Uryû, N.; Mogi, I.; Miyamoto, R.; Ohba, Y.; Iwaizumi, M.; Sasaki, Y.; Ohto, A.; Ito, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 2551.
13. Kobayashi, H.; Uryû, N.; Mogi, I.; Miyamoto, R.; Ohba, Y.; Iwaizumi, M.; Sasaki, Y.; Ohto, A.; Suwabe, M.; Ito, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 3163.
14. Dong, T. Y.; Lee, H. S.; Lee, T. Y.; Hsieh, C. F.; *J. Chin. Chem. Soc.* **1992**, *39*, 393.
15. Velayutham, M.; Gopinath, C. S.; Subramanian, S.; *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 71.
16. Sasaki, Y.; Yoshida, Y.; Ohto, A.; Tokiwa, A.; Ito, T.; Kobayashi, H.; Uryu, N.; Mogi, I.; *Chem. Lett.* **1993**, 69.
17. Abe, M.; Sasaki, Y.; Yamada, Y.; Tsukahara, K.; Yano, S.; Ito, T.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4490.
18. Sasaki, Y.; Tokiwa, A.; Ito, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6341.
19. Sasaki, Y.; Nagasawa, A.; Tokiwa-Yamamoto, A.; Ito, T.; *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *212*, 175.
20. Oldham, C.; *Prog. Inorg. Chem.* **1968**, *10*, 223.
21. Dobson, A.; Robinson, S. D.; *Platinum Metals Review* **1976**, *1976*, 56.
22. Catterick, J.; Thornton, P.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1977**, *20*, 291.
23. Cannon, R. D.; White, R. P.; *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 195.
24. West, B. O.; *Polyhedron* **1989**, *8*, 219.
25. Sasaki, Y.; *J. Mol. Liq.* **1995**, *65/66*, 253.
26. Sasaki, Y.; Umakoshi, K.; Imamura, T.; Kikuchi, A.; Kishimoto, A.; *Pure & Appl. Chem.* **1997**, *69*, 205.
27. Buslaeva, T. M.; Red'kina, S. N.; Rudnitskaya, O. V.; *Russ. J. Coord. Chem.* **1999**, *25*, 1.
28. Simanova, S. A.; Belyaev, A. N.; Bashmakov, V. I.; Troshina, O. N.; Shchukarev, A. V.; Danilova, F. I.; *Russ. J. General Chem.* **1993**, *63*, 1378.
29. Belyaev, A. N.; Simanova, S. A.; Eremin, A. V.; Troshina, O. N.; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1995**, *68*, 1140.
30. Belyaev, A. N.; Simanova, S. A.; Eremin, A. V.; Shchukarev, A. V.; Troshina, O. N.; Bashmakov, V. I.; *Russ. J. Appl. Chem.* **1995**, *68*, 65.
31. Belyaev, A. N.; Simanova, S. A.; Eremin, A. V.; Shchukarev, A. V.; *Russ. J. Appl. Chem.* **1998**, *71*, 2104.
32. Simanova, S. A.; Bashmakov, V. I.; Troshina, O. N.; Belyaev, A. N.; *Russ. J. Appl. Chem.* **1995**, *68*, 1543.
33. Johnson, M. K.; Powell, D. B.; Cannon, R. D.; *Spectrochim. Acta* **1981**, *37A*, 995.
34. Sasaki, Y.; Suzuki, M.; Nagasawa, A.; Tokiwa, A.; Ebihara, M.; Yamaguchi, T.; Kabuto, C.; Ochi, T.; Ito, T.; *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4903.
35. Spencer, A.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. Dalton* **1974**, 786.
36. Toma, H. E.; Cipriano, C.; *Monats. Chemie* **1989**, *120*, 815.
37. Toma, H. E.; Cunha, C. J.; *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1632.
38. Cosnier, S.; Deronzier, A.; Llobet, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *280*, 213.
39. Toma, H. E.; Olive, M. A. L.; *Polyhedron* **1994**, *13*, 2647.
40. Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E.; *J. Chem. Research (S)* **1993**, 464.
41. Baumann, J. A.; Salmon, D. J.; Wilson, S. T.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2472.
42. Nagase, K.; Yokobayashi, H.; Watanabe, A.; Ishikawa, H.; Matsumoto, T.; Kido, H.; Ito, T.; *Netsu Sokutei* **1993**, *20*, 66.
43. Abe, M.; Sasaki, Y.; Yamada, Y.; Tsukahara, K.; Yano, S.; Yamaguchi, T.; Tominaga, M.; Taniguchi, I.; Ito, T.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6724.
44. Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 975.
45. Araujo, Jr., J.; Nikolaou, S.; Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E.; *Monats. Chemie* **1997**, *128*, 759.
46. Alexiou, A. D. P.; Toma, H. E.; *J. Chem. Research (S)* **1997**, 338.
47. Kido, H.; Nagino, H.; Ito, T.; *Chem. Lett.* **1996**, 745.
48. Ito, T.; Hamaguchi, T.; Nagino, H.; Yamaguchi, T.; Washington, J.; Kubiak, C. P.; *Science* **1997**, *277*, 660.
49. Alexiou, A. D. P.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo: São Paulo, 1993.
50. Powell, G.; Richens, D. T.; Powell, A. K.; *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 147.
51. Cotton, F. A.; Jr, J. G. N.; *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 411.
52. Ota, K.; Sasaki, H.; Matsui, T.; Hamaguchi, T.; Yamaguchi, T.; Ito, T.; Kido, H.; Kubiak, C. P.; *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4070.
53. Powell, G.; Richens, D. T.; Bino, A.; *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *232*, 167.
54. Walsh, J. L.; Baumann, J. A.; Meyer, T. J.; *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2145.
55. Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; *J. Chem. Research (S)* **1995**, 134.
56. Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 267.
57. Abe, M.; Sasaki, Y.; Nagasawa, A.; Ito, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1992**, *65*, 1411.
58. Bilgrien, C.; Davis, S.; Drago, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3786.
59. Davis, S.; Drago, R. S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 250.
60. Toma, H. E.; Alexiou, A. D. P.; Nikolaou, S.; Dovidauskas, S.; *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, 322.
61. Johnson, M. K.; Cannon, R. D.; Powell, D. B.; *Spectrochim. Acta* **1982**, *38A*, 307.
62. Ye, S.; Akutagawa, H.; Uosaki, K.; Sasaki, Y.; *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4527.
63. Wilson, S. T.; Bondurant, R. F.; Meyer, T. J.; Salmon, D. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2285.
64. Jia, C. J.; Jin, F. Y.; Huang, M. Y.; Jiang, Y. Y.; *Reactive Polym.* **1994**, *23*, 33.
65. Toma, H. E.; Cipriano, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *263*, 313.
66. Akashi, D.; Kido, H.; Sasaki, Y.; Ito, T.; *Chem. Lett.* **1992**, 143.
67. Cotton, F. A.; Norman, J. G.; Spencer, A.; Wilkinson, G.; *Chem. Comm.* **1971**, 967.



68. Imamura, T.; Sumiyoshi, T.; Takahashi, K.; Sasaki, Y.; *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7786.
69. Toma, H. E.; Matsumoto, F. M.; Cipriano, C.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *346*, 261.
70. Mukaida, M.; Kusakari, M.; Togano, T.; Isomae, T.; Nomura, T.; Ishimori, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1975**, *48*, 1095.
71. Bergardt, E. A.; Marov, I. N.; Belyaeva, V. K.; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1995**, *40*, 1455.
72. Kobayashi, H.; Uryû, N.; Tokiwa, A.; Yamaguchi, T.; Sasaki, Y.; Ito, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1992**, *65*, 198.
73. Legzdins, P.; Mitchell, R. W.; Rempel, G. L.; Ruddick, J. D.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 3322.
74. Mitchell, R. W.; Spencer, A.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 846.
75. Fouda, S. A.; Hui, B. C. Y.; Rempel, G. L.; *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3213.
76. Fouda, S. A.; Rempel, G. L.; *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1.
77. Nicolaidides, C. P.; Coville, N. J.; *J. Mol. Catal.* **1984**, *24*, 375.
78. Sasson, Y.; Rempel, G. L.; *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3825.
79. Sasson, Y.; Rempel, G. L.; *Tetrahedron Lett.* **1974**, *47*, 4133.
80. Milner, D. J.; Whelan, R.; *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 193.
81. Thivolle-Cazat, J.; Tkatchenko, I.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1128.
82. Szymanska-Buzar, T.; Ziólkowski, J. J.; *J. Mol. Catal.* **1981**, *11*, 371.
83. Trzeciak, A. M.; Szymanska-Buzar, T.; Ziólkowski, J. J.; *J. Mol. Catal.* **1981**, *10*, 69.
84. Ito, S.; Aihara, K.; Matsumoto, M.; *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5249.
85. Bergbreiter, D. E.; Treadwell, D. R.; *Reactive Polym.* **1990**, *12*, 291.
86. Powell, G.; Richens, D. T.; Khan, L.; *J. Chem. Research (S)* **1994**, 506.
87. Dovidauskas, S.; Toma, H. E.; Araki, K.; Sacco, H. C.; Iamamoto, Y.; *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *305*, 206.
88. Toma, H. E.; *Quim. Nova* **1991**, *14*, 189.
89. Ito, T.; Hamaguchi, T.; Nagino, H.; Yamaguchi, T.; Kido, H.; Zavarine, I. S.; Richmond, T.; Washington, J.; Kubiak, C. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4625.
90. Baumann, J. A.; Wilson, S. T.; Salmon, D. J.; Hood, P. L.; Meyer, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2916.
91. Toma, H. E.; Araki, K.; Silva, E. O.; *Monats. Chemie* **1998**, *129*, 975.
92. Toma, H. E.; Santos, P. S.; Cipriano, C.; *Spectroscopy Letters* **1988**, *21*, 909.
93. Wall, M. K.; Akimoto, S.; Yamazaki, T.; Ohta, N.; Yamazaki, I.; Sakuma, T.; Kido, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1475.
94. Rapaport, I.; Helm, L.; Merbach, A.; Bernhard, P.; Ludi, A.; *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 873.