

Transferência de elétrons acoplada a prótons (PCET) em polipiridinas de Rutênio.

Tiago A. Matias* (PG), Rodrigo G. Velho (PG), Sérgio H. Toma (PQ), Henrique E. Toma (PQ), Koiti Araki (PQ).

Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - bloco 2 inferior - sala 223 - cep. 05508-000 - São Paulo - SP - Brasil. [email: tiagoqui@hotmail.com](mailto:tiagoqui@hotmail.com).

Palavras Chave: polipiridinas de rutênio, PCET, catálise supramolecular.

Introdução

Em uma transferência eletrônica acoplada a prótons, elétrons e prótons são transferidos ao mesmo tempo, esta é uma via muito importante em diversos processos biológicos, pois permite o acúmulo de equivalentes redox necessário para realização de reações multi-eletrônicas, como por exemplo, a respiração, fixação de nitrogênio e fotossíntese.¹ Complexos polipiridínicos de rutênio podem apresentar vários estados redox, sendo portanto, modelos para reações do tipo PCET.¹ Assim preparamos uma nova classe de compostos representados na figura 1, para atuarem em reações tipo PCET.

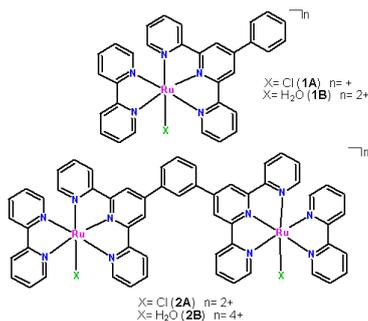


Figura 1: Estruturas dos compostos 1A, 1B, 2A e 2B.

Resultados e Discussão

Os Compostos 1A e 2A foram caracterizados por diversas técnicas espectroscópicas e eletroquímica, estando ambos de acordo com a estrutura apresentada. O composto 1A apresentou o processo Ru^{II}/Ru^{III} com $E_{1/2} = 0,92V(EPH)$, já no composto 2A os centros metálico apresentaram mesmo potencial redox com $E_{1/2} = 0,94V(EPH)$, este fato foi comprovado pelo experimento de espectroeletroquímica onde foi observado o desaparecimento da banda MLCT ($\lambda_{max} = 520\text{ nm}$) quando aplicado um potencial de $1,0\text{ V (EPH)}$. Os compostos 1B e 2B, por apresentarem o ligante aqua tem seus potenciais redox dependentes do pH. Assim foram realizados os experimentos eletroquímicos em vários pH's. Os valores de $E_{1/2}$ foram plotados versus pH para a construção do gráfico de Pourbaix (Fig 2). Na Fig. 2a (composto 1B) é possível observar uma reta com $E_{1/2} \approx 0,98V$ em $pH \leq 1,8$ referente ao processo $Ru^{II}-H_2O \rightarrow Ru^{III}-H_2O$. Entre os pH's 1,8 e 10, $E_{1/2}$ varia em aproximadamente -59 mV em função do pH, *37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*

resultado de uma reação envolvendo $1e^-$ e $1H^+$ do processo $Ru^{II}-H_2O \rightarrow Ru^{III}-OH$.¹ Acima do pH 10 tem-se $E_{1/2} \approx 0,53V$ independente do pH, nesta região devido ao valor de $pK_a = 10$ do ligante aqua, temos hidróxido coordenado, a reação é $Ru^{II}-OH \rightarrow Ru^{IV}=O$. Entre os pH's 0 e 1,8 com E entre 1,26 e 1,06V $E_{1/2}$ varia em aproximadamente -118 mV , referente ao processo $Ru^{III}-H_2O \rightarrow Ru^{IV}=O$ que envolve $1e^-$ e $2H^+$.¹ Ainda há um processo pH-dependente de aproximadamente -59 mV entre os pH's 1,8 e 10 com $E_{1/2}$ entre 1,06 e 0,66V, relacionado a reação $Ru^{III}-OH \rightarrow Ru^{IV}=O$. Em $pH \leq 2$ e acima de 1,66V a espécie presente é $Ru^V=O$, esta última espécie tem grande interesse catalítico pois é capaz de oxidar água a oxigênio molecular, etapa crucial na fotossíntese.¹ No complexo 2B, os centros metálicos assim como no composto 2A apresentaram mesmo potencial de oxidação, em seu diagrama de Pourbaix Fig. 2b, $E_{1/2} \approx 1,04V$ diminui -59 mV em função do pH, entre pH 0 e 9,4, referente a $(Ru^{II}-H_2O)_2 \rightarrow (Ru^{III}-OH)_2$, neste processo cada núcleo metálico perde $1e^-$ e $1H^+$. A espécie $(Ru^{III}-H_2O)_2$ não está presente possivelmente devido ao baixo valor de pK_a da espécie $(Ru^{III}-H_2O)_2$. A espécie $(Ru^V=O)_2$ existe em $pH \leq 7$ e em $E_{1/2} > 1,79V$.

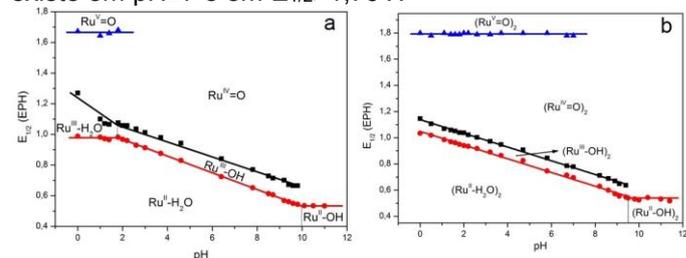


Figura 2. Diagrama de Pourbaix para os compostos (a) 1B e (b) 2B.

Conclusões

Foram caracterizados as espécies $Ru^{II}-H_2O$, $Ru^{II}-OH$, $Ru^{III}-OH$, $Ru^{IV}=O$ e $Ru^V=O$, para o composto 1B, e $(Ru^{II}-H_2O)_2$, $(Ru^{II}-OH)_2$, $(Ru^{III}-OH)_2$, $(Ru^{IV}=O)_2$, $(Ru^V=O)_2$, para o 2B. Estes compostos com alto estado de oxidação foram gerados via reações PCET. Suas atividades catalíticas serão estudadas frente a substratos orgânicos e oxidação tetra-eletrônica de água a oxigênio molecular.

Agradecimentos

CNPQ

¹ Huynh, M H. V.; Meyer T. J., Chem. Rev. 2007, 107, 5004-5064. Soc. 1986, 108, 3335.