

Complexo *trans*-[Ru(NH₃)₄(CNpy)(Tio)]²⁺: Eletroatividade da SAM sobre ouro e Estudos de Correlações Eletrônicas

Tércio de Freitas Paulo (PG)*, Solange de Oliveira Pinheiro (PG), Maria A. S. Silva (IC), Ícaro de S. Moreira (PQ), Izaura C. N. Diógenes (PQ). *terciofp@yahoo.com.br*.

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Cx. Postal 12200, CEP: 60451-970, Fortaleza-CE.

Palavras Chave: Complexos de Rutênio, Tionicotinamida, SAM, SERS, Cyt c.

Introdução

Estudos anteriores¹ demonstraram que a capacidade π retiradora do ligante 4-cianopiridina (CNpy) estabiliza o centro metálico no estado reduzido em complexos do tipo [Ru(NH₃)₄(CNpy)L]²⁺, onde L = 4-mercaptopiridina (pyS, RupyS) e 1,4-ditiano (1,4-dt, Rudt). A eletroatividade das SAMs (Self-Assembled Monolayers) formadas por essas espécies sobre ouro em relação a reação heterogênea de transferência de elétrons (hTE) da metaloproteína citocromo c (cyt c), entretanto, apresentou resultados distintos. A fim de investigar se este resultado está associada à conformação dos complexos sobre a superfície ou ao grau de saturação dos sítios de adsorção dos complexos (pyS e 1,4-dt), o ligante tionicotinamida (Tio) foi coordenado ao centro metálico [Ru(NH₃)₄(CNpy)]²⁺. Adicionalmente, dados relacionados à estrutura eletrônica do complexo foram correlacionados aos de compostos similares para se avaliar o efeito do sítio de adsorção sobre a eletroatividade da SAM.

Resultados e Discussão

O complexo [Ru(NH₃)₄(CNpy)(Tio)]²⁺ (RuTio) foi sintetizado conforme procedimento da literatura². O espectro eletrônico nas regiões do ultravioleta e visível apresenta bandas intra-ligantes ($\lambda_{\text{máx}}$ = 268 e 295 nm) e de transferência de carga do tipo metal-ligante, MLCT, ($p\pi^*$)(CNpy) ← Ru^{II}($d\pi$), em 550 nm. A Tabela 1 apresenta os valores de energia e força de oscilador (f) dessa transição, potencial formal de meia-onda ($E_{1/2}$) para o processo Ru^{III/II} e frequência de estiramento da ligação C≡N ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$) em complexos do tipo [Ru(NH₃)₄(CNpy)L]²⁺. Comparativamente ao complexo onde L = NH₃ ($E_{1/2}$ = 0,83), os valores de $E_{1/2}$ indicam a estabilização do estado reduzido do centro metálico após coordenação aos ligantes piridínicos pyS e Tio. Para o complexo onde L = 1,4-dt, os valores de f indicam uma deslocalização eletrônica em direção ao ligante CNpy o que intensifica a ligação ao centro metálico. Esse efeito induz uma oxidação parcial do centro metálico o que justifica o valor relativamente mais negativo de $E_{1/2}$ e o deslocamento de $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ para menor valor de frequência (2198 cm⁻¹).

Tabela 1. Valores de $E_{1/2}$ (V vs Ag|AgCl|Cl⁻), $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ (cm⁻¹), energia (eV) e força do oscilador (f em L/molcm²) da transição CNpy ← Ru^{II} em complexos do tipo [Ru(NH₃)₄(CNpy)L]²⁺.

L	E	$E_{1/2}$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	f
(1,4-dt) ¹	2,226	0,67	2198	0,185
(Tio)	2,255	1,03	2204	0,144
(pyS) ¹	2,288	1,00	2204	0,139

O deslocamento de $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ para o complexo Rudt está associado ao estado de oxidação do átomo metálico central, de acordo com as estruturas de ressonância representadas abaixo:



O complexo RuTio apresenta resultados bastante similares àqueles obtidos para o complexo onde L = pyS, cuja conformação da SAM formada é *trans* em relação à superfície de ouro. A reação hTE do cyt c é observada em 0,04 V com a SAM formada com o complexo RuTio sobre ouro. A curva voltamétrica obtida, todavia, é pouco resolvida e apresenta uma elevada componente capacitiva. Esta resposta é semelhante à obtida com a SAM formada com o complexo Rudt, cuja conformação é *gauche* em relação à superfície.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que o ligante Tio apresenta capacidade π retiradora similar ao do ligante pyS. A curva voltamétrica do cyt c obtida com a SAM formada com o complexo RuTio é semelhante a da SAM do composto Rudt sugerindo que a capacidade de acessar a reação hTE desta metaloproteína é fortemente dependente da conformação do modificador sobre a superfície.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC e aos órgãos de fomento a pesquisa, FUNCAP, CAPES e CNPq.

¹Pinheiro, S. O.; Silva, F. O. N.; Carvalho, I. M. M.; Lopes, L. G. F.; Temperini, M. L. A.; Andrade, G. F. S.; Moreira, I. S.; Diógenes, I. C. N. *J. Braz. Chem. Soc.* **2006**, 17, 1594.

²Isied, S. S.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 95, 8198.