Síntese e Caracterização de Complexos Binucleares do Tipo $\{[(\text{pyS})\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{m}^{3/4}\text{L})\}^{4+}$, onde L = pz e pySSpy.

Solange de Oliveira Pinheiro (PG)^{*}, Tércio de F. Paulo (PG)^{*}, Maria A S. Silva (IC), Ícaro de S. Moreira (PQ), Izaura C. N. Diógenes (PQ). solangeopinheiro2003@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: Complexo binuclear, pirazina, 4-mercaptopiridina, 4,4'-ditiodipiridina.

Introdução

O grande sucesso dos sistemas de valência mista¹, em particular daqueles baseados em oligômeros de metais de transição, deve-se ao papel destas espécies como modelos na investigação de processos de transferência de elétrons (TE). A fim de contribuir para o entendimento do processo de TE envolvido no mecanismo de comunicação eletrônica, propõe-se a síntese de compostos binucleares do tipo $\{[(\text{pyS})\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]_2(\mu\text{-L})\}^{4+}$, onde pyS = 4-mercaptopiridina e L = 4,4'-ditiodipiridina (pySSpy, **complexo 1**) e pirazina (pz, **complexo 2**). A caracterização dos complexos foi realizada por espectroscopia eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e eletroquímica.

Resultados e Discussão

Os complexos **1** e **2** foram sintetizados a partir do composto *trans*- $[(\text{pyS})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]\text{Cl}$ conforme procedimento da literatura². Os espectros UV-Vis dos complexos isolados, obtidos em acetonitrila, apresentaram bandas intraligantes (**1** $\rightarrow \lambda_{\text{máx}} = 256, 283$ e 329 nm; **2** $\rightarrow \lambda_{\text{máx}} = 256, 291$ e 331 nm) e outras de menor energia. O solvatocromismo observado nestas bandas indica que são transições de transferência de carga do tipo metal-ligante, MLCT. As bandas em 470 e 491 nm, observadas nos espectros dos complexos **1** e **2**, respectivamente, são atribuídas à transição $\pi\pi^*(\text{pyS}) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$, uma vez que são também observadas no espectro do complexo *trans*- $[(\text{pyS})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)]\text{Cl}$. As bandas em 600 e 552 nm são atribuídas às transições $\pi\pi^*(\text{pySSpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$ e $\pi\pi^*(\text{pz}) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$ nos complexos **1** e **2**, respectivamente. Os estudos dos processos redox dos complexos foram realizados em solução aquosa contendo persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) como agentes oxidante e redutor, respectivamente. O desaparecimento das bandas MLCT com a adição de 1 equivalente de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ indica a total oxidação dos centros metálicos em ambos os complexos. Esse resultado sugere a presença de uma espécie binuclear, uma vez que a adição de apenas 0,5 equivalente proporciona a oxidação de apenas um

dos centros metálicos. Após a adição de quantidade equimolar de ácido ascórbico à solução então oxidada, observa-se a restauração das bandas MLCT indicando a reversibilidade do processo. A observação do modo de respiração do anel com contribuição do estiramento C=S em ~ 1010 cm^{-1} nos espectros de IR dos complexos **1** e **2** indica que a coordenação ao ligante pyS não ocorre através do átomo de enxofre e que esta espécie encontra-se na forma tiona. Os voltamogramas cíclicos dos complexos isolados apresentaram duas ondas monoelétrônicas atribuídas ao processo $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ indicando a existência de comunicação eletrônica entre os centros metálicos. Para o complexo **1**, os valores dos potenciais formais de meia-onda ($E_{1/2}$) foram observados em $0,36$ e $0,45$ V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$. Para o complexo **2**, os valores de $E_{1/2}$ foram observados em $0,07$ e $0,59$ V vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$. A diferença entre os valores de $E_{1/2}$ ($\Delta E_{1/2}$) fornece um indicativo do grau de interação entre os centros metálicos. Nesse sentido, os resultados indicam um maior grau de comunicação eletrônica para o complexo **2** ($\Delta E_{1/2} = 0,52$ V) em relação ao complexo **1** ($\Delta E_{1/2} = 0,09$ V). As constantes de comproporcionamento (K_c), calculadas em $37,3$ e $4,47 \times 10^8$ a partir dos valores de $\Delta E_{1/2}$ dos complexos **1** e **2**, respectivamente, indicam um acoplamento relativamente maior entre os centros metálicos no complexo **2**. Esse resultado é atribuído a maior rigidez do ligante ponte pz que facilita o processo de TE.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam a importância da estrutura do ligante ponte no processo de TE em complexos binucleares. Os dados apresentados indicam que espécies mais rígidas favorecem a comunicação eletrônica intermolecular.

Agradecimentos

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

¹ D'Alessandro, D. M.; Keene, F. R., *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2270.

² Creutz, C.; Taube, H. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 3988.

³ Baldwin, J.; Schuler, N.; Butler, I. S.; Andrews, M.P. *Langmuir*, **1996**, 12, 6389.