

Síntese e Caracterização de Complexos de Rutênio com Ligantes Polinitrilados (TCNQ e TCNE)

Pedro H. M. de Vasconcelos¹ (PG), Francisco Ordelei N. da Silva¹ (PG),
Nadja Rafaelly Lima Mendes¹(IC), Elisane Longhinotti^{2*} (PQ), Ícaro de Sousa Moreira¹ (PQ)

¹Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará - Cx. Postal 12200 CEP 60455-960 Fortaleza, CE

²Departamento de Química Analítica e Físico-Química - Universidade Federal do Ceará, *elisane@ufc.br

Palavras Chaves: Rutênio, TCNQ, TCNE.

Introdução

Polinitrilas conjugadas como o TCNQ (tetracianoquinodimetano) e TCNE (tetracianoetileno), possuem propriedades bastante interessantes.¹ A interação do grupo funcional C≡N com íons metálicos, pode apresentar diversas possibilidades de coordenação. Os ligantes podem coordenar-se via ligações σ entre o metal e as nitrilas do ligante, por ligação π via anel quinonóide, no caso do TCNQ, ou via insaturação C=C do TCNE, além de poder localizar-se fora da esfera de coordenação como contra-íon, ou ainda sob a forma de compostos de transferência de carga receptor/doador via o sistema π de duas moléculas². Neste trabalho, reportamos a síntese, caracterização e propriedades de dois diferentes compostos: *cis*-[Ru(bpy)₂Cl(TCNE)]PF₆ (**I**) e *cis*-[Ru(bpy)₂(SO₃)(TCNQ)]Na (**II**).

Resultados e Discussão

As Sínteses dos complexos *cis*-[Ru(bpy)₂Cl(TCNE)]P₆ e *cis*-Ru(bpy)₂(SO₃)(TCNQ)]Na foram realizadas em proporções estequiométricas dos ligantes e íon metálico e sob atmosfera inerte. A **Tabela 1** apresenta os dados espectroscópicos dos ligantes TCNQ e TCNE e de seus respectivos compostos (**I**) e (**II**). O decréscimo na frequência do estiramento $\nu_{C=N}$ sugere a coordenação dos ligantes polinitrilados, ao centro metálico, na sua forma reduzida.

Table 1. Dados espectroscópicos dos ligantes na forma livre e dos complexos. ν (cm⁻¹), λ (nm), ϵ (Lmol⁻¹cm⁻¹) and Ep (mV vs. Ag/AgCl)

	$\nu_{C=N}$, cm ⁻¹	λ , nm
TCNQ	2220 ³	375; 394
TCNE	2255; 2210	297; 412
I	2106; 2202	241; 288
		392; 454
II	2153,7	240; 290
		395; 470

O espectro eletrônico do complexo **I** mostrou duas bandas de absorção em 241 e 288 nm atribuídas à

30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

transições intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ da bpy, uma banda em 392 nm atribuída à transição intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ do TCNQ e outra banda em 454 nm atribuída a uma transição do tipo MLCT $d\pi(Ru^{II}) \rightarrow \pi^*(TCNQ)$. Para o complexo **II**, foram observadas duas bandas de absorção em 240 e 290 nm atribuídas à transições intraligante $\pi \rightarrow \pi^*$ da bpy e uma banda em 470 nm, atribuída uma transição do tipo MLCT $d\pi(Ru^{II}) \rightarrow \pi^*(bpy)$. Experimentos de voltametria de pulso diferencial (DPV) em KCl 1,0 mol.L⁻¹ mostraram um processo anódico Ru^{II}/Ru^{III} para **II** em 475 mV. Esse potencial mais positivo, quando comparado com o composto de partida (100 mV), sugere que o centro metálico encontra-se estabilizado na sua forma reduzida. Outros dois potenciais são observados em 185 e -25 mV atribuídos aos processos: TCNQ^{-2/-1} e TCNQ^{-1/0}, respectivamente. Esses valores sugerem uma diminuição na barreira de transferência de elétrons que indica um aumento na condutividade eletrônica.

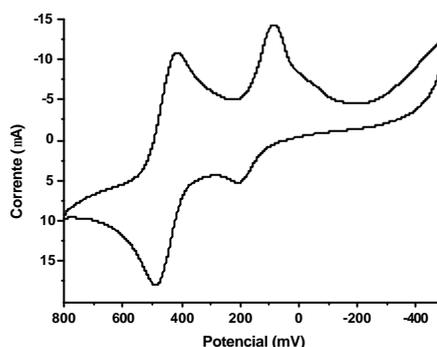


Figure 1. Voltametria ciclica do complexo *cis*-Ru(bpy)₂(SO₃)(TCNQ)]Na em 0,10 mol.L⁻¹ CF₃CO₂Na, solução aquosa pH 3,28

Conclusões

Os complexos sintetizados neste trabalho sugerem que os ligantes TCNQ e TCNE estão coordenados na sua forma reduzida, e que o centro metálico encontra-se estabilizado no seu estado de oxidação +2.

Agradecimentos

UFC, CNPq, CAPES.

¹ Loo B.H., *J. Mol. Structure.* **2003**, 661-662, 451.

² C. Diaz, A. Araneiba. *Polyhedron*, 2000, 19, 137.