

## Síntese e Caracterização de Complexos Bipiridínicos de Rutênio com Ligantes Polinitrilados

Maria do Socorro de P. Silva\* (PG), Manuela Chaves L. Cândido (IC), Ícaro de S. Moreira (PQ), Idalina M. M. de Carvalho (PQ). e-mail: [klyanpaula@yahoo.com.br](mailto:klyanpaula@yahoo.com.br)

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

Palavras Chave: TCNQ, TCNE, Rutênio.

### Introdução

Os ligantes polinitrilados do tipo TCNE (tetracianoetileno) e TCNQ (7,7,8,8-tetracianoquinodimetano) são muito interessantes devido a suas várias formas de coordenação, a tendência de formar interações via  $\pi$ - $\pi$  e a facilidade de formar ânions radicalares<sup>1</sup>. Neste trabalho investigou-se o diferente comportamento dos complexos [Ru(dcbpy)(bpy)(L)Cl], onde: dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina; bpy = 2,2'-bipiridina; L = TCNQ ou TCNE. Tais complexos (Ru-TCNQ e Ru-TCNE) foram caracterizados através das técnicas de análise elementar, UV-Vis, infravermelho e eletroquímica.

### Resultados e Discussão

Os resultados obtidos através da análise elementar dos complexos sintetizados são consistentes com as formulações propostas: Ru-TCNE: Calcd: %C 49,9, %N 16,0, %H 2,4. Experimental: %C 50,5, %N 15,3, %H 2,3. Ru-TCNQ: Calcd: %C 45,1, %N 12,0, %H 2,4. Experimental: %C 45,8, %N 11,7, %H 2,6.

O espectro de UV-Vis obtido para o complexo Ru-TCNQ apresentou as bandas intraligantes em 405, 750 e 850nm, exibindo um comportamento típico do ligante TCNQ na sua forma radicalar (TCNQ<sup>-</sup>). A banda observada em 490nm foi atribuída à transição MLCT  $\pi\pi^*(TCNQ) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ . Para o complexo Ru-TCNE, observa-se uma banda intraligante em 295nm referente ao TCNE e três bandas MLCT em 347 e 461nm para a transição  $\pi\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi^*(Ru^{II})$  e em 418nm para a transição  $\pi\pi^*(TCNE) \leftarrow d\pi^*(Ru^{II})$ .

Os espectros de infravermelho apresentaram as bandas referentes ao estiramento  $\nu(C\equiv N)$  em 2198 e 2147  $cm^{-1}$  para o complexo Ru-TCNQ e em 2200, 2182 e 2084  $cm^{-1}$  para o complexo Ru-TCNE. O aparecimento de um maior número de bandas para o estiramento nitrila em relação aos ligantes livres sugere que houve a formação dos complexos, bem como o deslocamento para menor energia indica que estes se encontram na sua forma reduzida (TCNX<sup>-</sup>). Os voltamogramas de pulso diferencial para os complexos Ru-TCNX em dimetilformamida (DMF) contendo Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub> apresentaram três potenciais de redução, conforme descrição na Tabela 1.

Tabela 1. Potenciais de redução (em V) dos compostos TCNE, TCNQ, Ru-TCNQ e Ru-TCNE em DMF.

Composto	TCNX <sup>0/-1</sup>	TCNX <sup>-1/2</sup>	Ru <sup>III/II</sup>
TCNQ	0,30	-0,25	
Ru-TCNQ	0,34	-0,05	0,52
TCNE	0,52	-0,47	
Ru-TCNE	0,58	-0,93	1,09

\* 0.1 M Bu<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>, E<sub>1/2</sub> = 0,33 V para o par Fc/Fc<sup>+</sup>.

Os compostos sintetizados apresentaram deslocamentos para valores mais positivos em relação ao composto de partida (E = 0,47V). Este resultado indica a estabilização do centro metálico na sua forma reduzida. Comparativamente ao complexo Ru-TCNQ, o potencial relativo ao processo Ru<sup>III/II</sup> é observado em valor mais positivo no complexo Ru-TCNE. Sugere-se, portanto, que o ligante TCNE tem um efeito retirador de elétrons mais pronunciado em relação ao TCNQ.

### Conclusões

Os dados obtidos indicam que os ligantes polinitrilados encontram-se coordenados ao centro metálico. O estudo eletroquímico mostrou que o ligante TCNE apresenta um maior caráter  $\pi$ -receptor permitindo assim uma maior interação "π-back-bonding", aumentando a estabilidade termodinâmica do metal na forma reduzida (Ru<sup>II</sup>).

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FUNCAP pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Kaim, W.; Mosherosch M., *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 129, 157.