

Estudo do Comportamento Eletroquímico do Complexo $[(bpy)_2(H_2O)RuORu(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$ em Meio Aquoso.

Fernando H. Cincotto (IC), Maria Gabriela J. Almeida (IC), Marcos F. S. Teixeira* (PQ).

I - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)- Campus de Presidente Prudente, Departamento de Química, Física e Biologia. E-mail: função@fct.unesp.br

Palavras Chave: complexo polipiridil de rutênio, voltametria cíclica, comportamento eletroquímico.

Introdução

As propriedades redox de oxo-complexos polinucleares de rutênio são estudados com especial atenção para estabilidade dos estados de oxidação do cátion metálico, e muitas das discussões são baseadas em esquemas qualitativos de orbitais moleculares da interação dt (metal) - $p\pi$ (ponte de oxigênio) [1]. Esses oxo-complexos polinucleares apresentam processos de transferência eletrônica de multi-etapas que resultam em boa estabilidade em diferentes estados de oxidação e capacidade de troca de carga entre os cátions metálicos.

Neste trabalho foi estudado o comportamento eletroquímico do complexo $[(bpy)_2(H_2O)RuORu(OH_2)(bpy)_2]^{4+}$ em meio aquoso. A partir dos resultados voltamétricos pretende-se entender alguns aspectos mecanísticos que poderão servir de base para o esclarecimento da ação catalítica do composto para posterior aplicação como sensor.

Experimental

O método de preparação do complexo polipiridil de rutênio foi preparado conforme proposto por Meyer *et al.* [2]. As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo de disco de platina como eletrodo de trabalho, fio de platina como auxiliar e um calomelano saturado como referência). Para controle das medidas e aquisição de dados foi utilizado um potenciostato/galvanostato microAUTOLAB III (Eco Chemie).

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta um voltamograma cíclico obtido com o complexo de rutênio em solução de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,8) com uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} . Pelo voltamograma cíclico pode ser observado um pico anódico em $0,60 \text{ V}$ (vs. ECS) e um pico catódico em $0,50 \text{ V}$ (vs. ECS). Os picos podem ser atribuídos ao par redox de $(Ru^{III}-O-Ru^{III})$ para $(Ru^{III}-O-Ru^{IV})$ em solução:

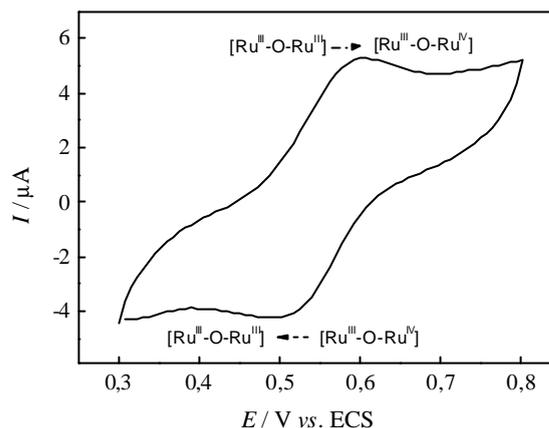
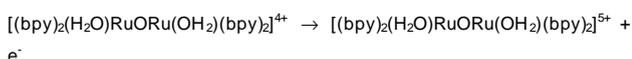


Figura 1 – Voltamograma cíclico do complexo polipiridil de rutênio em meio de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. $v = 25 \text{ mV/s}$

Quando o intervalo de potenciais foi ampliado ($-0,2$ a $1,05 \text{ V}$), foi observado um pico catódico irreversível em $0,027 \text{ V}$ vs. ECS na qual está relacionado com a redução de $Ru(III)$ a $Ru(II)$ e conseqüentemente a decomposição do complexo. A dependência do potencial redox ($E_{1/2} = 0,55 \text{ V}$) em função do pH (2 a 12) foi praticamente constante no intervalo de pH entre 2 a 9, demonstrando que o complexo é estável nestas condições de pH. Enquanto o pico catódico em $0,027 \text{ V}$ ocorreu um decréscimo na magnitude de potencial no intervalo de 5 a 12. Esse comportamento do potencial catódico evidencia que o processo de redução do $Ru(III)$ do complexo está relacionado com presença de H^+ . A dependência das correntes de pico redox com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais foi também investigada. A existência de uma linearidade entre as correntes de pico redox e a raiz quadrada da velocidade de varredura indica que o processo é controlado por difusão.

Agradecimentos

FAPESP (Proc. 2005/01296-4)

¹ Weaver, T. R.; Meyer, T. J.; Adeyemi, A.; Brown, G. M.; Eckberg, R. P.; Hatfield, W. E.; Johnson, E. C.; Murray, R. W. e Untereker, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3039.

² Gilbert, J.A.; Eggleston, D.S.; Murphy, W.R.; Geselowitz, D.A.; Gersten, S.W.; Hodgson, D.J. e Meyer, T.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3855.