

Síntese e caracterização do complexo [(5-Cl-phen)₂Ru(m-bptz)Ru(5-Cl-phen)₂](PF₆)₄

Vitor H.S. de Melo (PG)* e Henrique E. Toma (PQ). vitor@iq.usp.br.

Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Avenida Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo, SP, CEP 05508-900.

Palavras Chave: : rutênio, 5-cloro-fenantrolina, 3,6-bi-2-piridil-1,2,4,5-tetrazina, complexos binucleares, intervalência.

Introdução

Complexos de metais de transição com derivados de 1,10-fenantrolinas estão presentes em métodos analíticos, estudos de transferência eletrônica e de substituição em complexos^{1,2,3}, e na construção de dispositivos e células fotovoltaicas⁴.

O complexo binuclear em estudo combina as propriedades de eletropolimerização em solução do ligante 5-cloro-1,10-fenantrolina (5-Cl-phen) com a comunicação eletrônica mediada pelo ligante 3,6-bi-2-piridil-1,2,4,5-tetrazina (bptz), trazendo novas características à condução eletrônica nos filmes finos para a construção de sensores eletroquímicos.

Resultados e Discussão

O complexo binuclear foi sintetizado reagindo [Ru(5-Cl-phen)₂Cl₂] e bptz, em etanol, e purificado por precipitação em uma mistura de solventes.

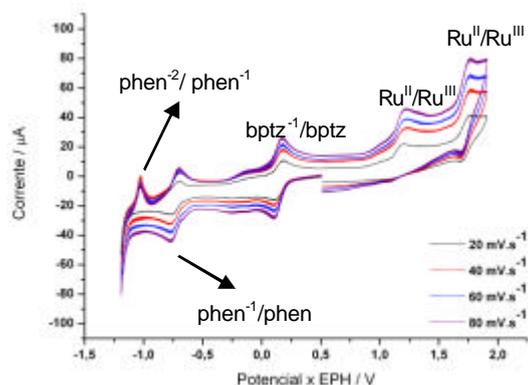
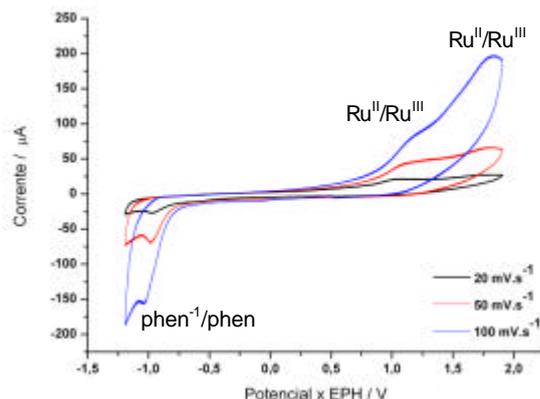


Figura 1. Voltametria Cíclica (VC) do complexo em CH₃CN, concentração 3.10⁻³ M e TEACIO₄ 0,1 M

A irreversibilidade da segunda oxidação da 1,10-fenantrolina deve-se à perda de cloro, e o grande desdobramento nos potenciais redox dos rutênios, 0,572 V, é compatível a um sistema completamente deslocalizado quando no estado de intervalência, com constante de coproporcionamento de 4,67.10⁹.

A eletropolimerização foi realizada em acetonitrila, com a mesma solução da VC, efetuando 5 ciclos de 10 minutos sob -1,6 V, até obter um filme amarelo escuro, estável em água porém lentamente solúvel

em acetonitrila pura. Na figura 2 é apresentado o CV



do complexo, com características próprias em relação ao complexo livre.

Figura 2 – VC do filme eletropolimerizado em CH₃CN, com TEACIO₄ 0,1 M.

O potencial redox do dímero de 1,10-fenantrolina é similar ao da segunda redução da 5-Cl-phen no complexo livre, e destaca-se o desdobramento dos processos redox dos rutênios, 0,729 V a 20 mV.s⁻¹, com constante de coproporcionamento do monômero de 2,11.10¹². A transferência eletrônica neste filme⁵ foi atribuída aos saltos eletrônicos entre os sítios redox dos dímeros de 1,10-fenantrolina e o sistema Ru^{II}-bptz-Ru^{III}.

Conclusões

A adição do bptz como mediador da transferência eletrônica para o complexo em estudo aumentou a comunicação eletrônica no filme em três ordens em relação aos complexos de 5-Cl-phen. O filme obtido está em estudo para a construção de sensores eletroquímicos de espécies em solução aquosa, dada sua estabilidade neste meio.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq e IM2C.

¹ Shakashiri, B. Z., Gordon, G.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 1103-1107; Burgess, J., Prince, R.H., *J. Chem. Soc.*, 1965, 6061-6066.

² Creutz, C., Mei, C., Netzel, T. L., Okumura, M., e Sutin, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1309-1319.

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

³ Ribak, W., e Haim, A., *J. Phys. Chem.*, **1981**, 2856-2860.

⁴ Baranoff, E., Collin, J. P., Furusho, Y., Laemmel, A. C., Sauvage, P., *Chem Commun.*, **2000**, 1935-1936.

⁵ Borisov, A. N., e Shagisultanova, G. A., *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2001**, 74(11), 1854-1857.