Investigação das propriedades espectroscópicas e eletroquímicas de compostos polinitrilados de rutênio.

Maria do Socorro de P. Silva* (PG), José Marcos da S. Carvalho (IC), Idalina M. M. de Carvalho (PQ).
e-mail: 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, rutênio, bipyridina.

Introdução

A química de coordenação envolvendo o ligante polinitrilado 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano (TCNQ) é interessante devido a sua capacidade de se coordenar em diferentes estados de oxidação (TCNQ^0 , TCNQ^{-1} e TCNQ^{-2}) e por possuir vários sítios de coordenação, podendo coordenar-se via ligações δ entre o metal e as nitrilas e gerar, portanto, moléculas mono e até tetranucleares¹. Os complexos formados possuem características particulares como propriedades condutoras, magnéticas e ópticas, podendo ser utilizados em sistemas de armazenamento de informações em fibras ópticas ou em eletrônica molecular. Neste trabalho investigou-se as propriedades dos compostos mono $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{bpyH}_2)(\text{TCNQ})\text{Cl}]$, Ru-TCNQ e tetranuclear $[(\text{bpy})(\text{bpyH}_2)\text{ClRu}]_4(\mu, \eta^4\text{-TCNQ})$, Ru_4TCNQ , onde bpy = 2,2'-bipyridina, bpyH₂ = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridina, através de técnicas espectroscópicas e eletroquímica.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos através da análise elementar dos complexos sintetizados são consistentes com as formulações propostas: Ru-TCNQ: Calcd: %C 55,13, %N 15,13, %H 2,7. Experimental: %C 55,08, %N 15,90, %H 2,80. Ru_4TCNQ : Calcd: %C 40,6, %N 9,4, %H 2,3. Experimental: %C 41,2, %N 10,1, %H 3,0.

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 ($\text{TCNQ}^{\cdot-}$). A banda observada em 490nm foi atribuída à transição MLCT $\rho\pi^*(\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$. Para o complexo Ru_4TCNQ , observa-se quatro bandas de MLCT, sendo duas do tipo $\rho\pi^*(\text{bpy}) \leftarrow d\pi^*(\text{Ru}^{\text{II}})$ em 359 e 497nm e duas do tipo $\rho\pi^*(\text{TCNQ}) \leftarrow d\pi^*(\text{Ru}^{\text{II}})$ em 821 e 987nm². Os complexos exibem um máximo de emissão, em DMF, quando excitados em 500 e 350nm, para mono e tetranuclear, respectivamente.

Os espectros de infravermelho apresentaram as bandas referentes ao estiramento $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ em 2197 e 2142 cm^{-1} para o complexo Ru-TCNQ e em 2207, 2158 cm^{-1} para o complexo Ru_4TCNQ . O aparecimento de um maior número de bandas para o estiramento nitrila em relação ao ligante livre

sugere que houve a formação dos complexos, bem como o deslocamento para menor energia indica que este se encontra na forma reduzida (TCNQ^{-1}). O grau de transferência de carga observado foi de 0,66 e 0,42 para Ru-TCNQ e Ru_4TCNQ , respectivamente. Esses valores mostram que, de acordo com a literatura, estes compostos apresentam condutividade eletrônica, ocorrendo uma forte interação entre doador e receptor nos complexos formados.

Os voltamogramas cíclicos para os complexos Ru-TCNQ e Ru_4TCNQ em dimetilformamida (DMF) contendo Bu_4ClO_4 apresentaram três potenciais de redução, conforme descrição na Tabela 1.

Tabela 1. Potenciais de redução (em V) dos compostos TCNQ, Ru-TCNQ e Ru_4TCNQ em DMF.

Composto	$\text{TCNX}^{0/-1}$	$\text{TCNX}^{-1/-2}$	$\text{Ru}^{\text{III/II}}$
TCNQ	0,65	0,05	
Ru-TCNQ	0,51	0,10	0,70
Ru_4TCNQ	0,76	0,50	1,00

* 0,1 M Bu_4ClO_4 , E (V) vs ENH.

Os compostos sintetizados apresentaram deslocamentos para valores mais positivos em relação ao composto de partida ($E = 0,61\text{V}$ vs ENH). Este resultado indica a estabilização do centro metálico na sua forma reduzida. A constante de comproporcionamento (K_c) obtida foi de $10^{6,9}$ e $10^{4,4}$ para os compostos mono e tetranuclear, respectivamente. Essa diferença evidencia a coordenação do ligante ao metal em ambos os complexos, bem como uma maior interação "π-back-bonding" no complexo tetranuclear.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam a formação dos complexos mono e tetranuclear do ligante TCNQ com bipyridinas de rutênio, sendo evidenciada devido às diferenças espectrais apresentadas por ambos os compostos.

Agradecimentos

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

¹ Silva, M.S.P.; Diógenes, I.C.N.; Lopes, L. G. F.; Moreira, I.S.; Carvalho, I. M. M.; *Polyhedron*, DOI 10.1016/J.poly.2008.12.008

² Bell, S. E.; Field, J. S.; Haines, R. J.; Moscherosch, M.; Matheis, W.; Kaim, W.; *Inorg. Chem.*, 31, 3269, 1992.