

Síntese e Caracterização do Complexo $\{trans-[Ru(NH_3)_4(pyS)]_2-\mu-1,4-DCB\}(PF_6)_4$

Solange de Oliveira Pinheiro(PG)*, Antônio A. Macêdo Soares(IC), Thiago dos Santos Francisco(PG), Maria Aparecida S. da Silva(PG), Izaura C. N. Diógenes(PQ). solangeopinheiro2003@yahoo.com.br

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Cx. Postal 12200, CEP: 60451-970, Fortaleza-CE.*solangepin@gmail.com

Palavras Chave: Complexos Binucleares, tetraaminas de rutênio, 1,4-dicianobenzeno.

Introdução

O grande sucesso dos sistemas binucleares, em particular daqueles baseados em oligômeros de metais de transição, deve-se ao papel destas espécies como modelos na investigação de processos de transferência inter- e/ou intra-moleculares. A fim de contribuir para o entendimento do processo de transferência de elétrons envolvido no mecanismo de comunicação eletrônica molecular, propõe-se a síntese do composto binuclear $\{trans-[Ru(NH_3)_4(pyS)]_2-\mu-1,4-DCB\}(PF_6)_4$, onde pyS = 4-mercaptopiridina e 1,4-DCB = 1,4-dicianobenzeno. O produto isolado foi caracterizado por espectroscopia eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-VIS); espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e Raman; eletroquímica e estudos dos efeitos específicos das oxidações e reduções químicas dos complexos.

Resultados e Discussão

O complexo $\{trans-[Ru(NH_3)_4(pyS)]_2-\mu-1,4-DCB\}(PF_6)_4$ foi sintetizado a partir do composto $trans-[(pyS)Ru^{II}(NH_3)_4(OH_2)]Cl_2$, conforme procedimento da literatura¹. O espectro eletrônico UV-VIS, obtido em água, apresenta bandas intraligantes em 236, 246, 281, 290 e 320 nm e uma banda de transferência de carga do tipo metal-ligante (MLCT) em 476 nm, $\pi^*(pyS) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$. Os estudos dos efeitos específicos das oxidações e reduções químicas do complexo foi realizada em solução aquosa utilizando $K_2S_2O_8$ e ácido ascórbico como agentes oxidante e redutor, respectivamente. O desaparecimento da banda MLCT com a adição de 1 equivalente de $K_2S_2O_8$ indica a total oxidação dos centros metálicos indicando a presença de uma espécie binuclear, uma vez que com a adição de 0,5 equivalente tem-se a oxidação de apenas um dos centros metálicos. Após a adição de quantidade equimolar de ácido ascórbico à solução oxidada, observa-se a restauração da banda MLCT. A presença, nos espectros vibracionais, da banda em 1115 cm^{-1} , atribuída a um modo de respiração do anel aromático do ligante pyS com forte contribuição do modo $\nu C=S$, indica que a coordenação ao centro metálico dá-se através do átomo de N do anel aromático e que o ligante encontra-se na forma tiona. O deslocamento da banda atribuída ao $\nu C=N$ de 2235 cm^{-1} no ligante 1,4-DCB livre de coordenação para 2207 cm^{-1} nos espectros vibracionais do complexo, indica a coordenação

bidentada aos centros metálicos. Os valores dos potenciais formais de meia-onda ($E_{1/2}$) atribuídos aos processos redox dos centros metálicos foram obtidos por voltametria cíclica (Figura 1) em acetonitrila contendo perclorato de tetrabutilamônio (PTBA) $0,1\text{ mol L}^{-1}$, $Fc^{+/0} = 0,34\text{ V vs Ag} | \text{AgCl}$.

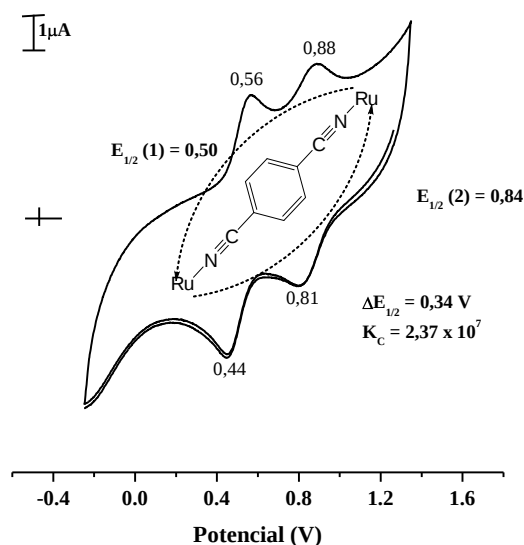


Figura 1. Voltamograma cíclico a 50 mV/s do eletrodo de carbono vítreo em acetonitrila contendo PTBA $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e o complexo $\{trans-[Ru(NH_3)_4(pyS)]_2-\mu-1,4-DCB\}(PF_6)_4$. A diferença entre os valores de $E_{1/2}$ das duas ondas redox ($\Delta E_{1/2} = 0,34\text{ V}$) indica o grau de interação entre os sítios ativos. A constante de comproporcionamento, $K_c = 2,37 \times 10^7$, indica um elevado grau de acoplamento entre os centros metálicos o que é consistente com a estrutura rígida e altamente conjugada do ligante 1,4-DCB.

Conclusões

Os resultados de caracterização indicam a coordenação bidentada do ligante 1,4-DCB. Os valores de $\Delta E_{1/2}$ e K_c indicam a existência de comunicação eletrônica entre os centros metálicos o que torna o complexo sintetizado um sistema em potencial para a aplicação em estudos de transferência de elétrons intra-molecular.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC e aos órgãos de fomento a pesquisa, FUNCAP, CAPES e CNPq.

*Silva, H.A.S.; McGarvey, B.R.; Santos, R.H.A.; Bertolli, M.; Mori, V.; Franco, D.W.; *Can. J. Chem.* **2001**, 79,679.