

SAMs de Tetraaminas de Rutênio: Estabilidade sobre Ouro versus Deslocalização Eletrônica

Solange de Oliveira Pinheiro(PG)¹, Antonia A. Macêdo Soares(IC)¹, Tércio de F. Paulo(PG)¹, Gustavo F.S. Andrade(PQ)², Márcia L.A. Temperini(PQ)², Izaura Cirino Nogueira Diógenes(PQ)^{1*}

¹Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Cx Postal 12200, 60455-760 Fortaleza-CE, Brasil.²Instituto de Química de São Paulo, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 26077, São Paulo-SP, Brasil.*Izaura@dqoi.ufc.br

Palavras Chave: Tetraaminas, Rutênio e SAMs.

Introdução

A fim de estudar a estabilidade química de SAMs (“Self-Assembled Monolayers) de compostos de tióis sobre superfície de ouro, procedeu-se a síntese dos complexos *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄L]ⁿ⁺, onde CNpy = 4-cianopiridina e L = NCS⁻, 1,4-ditiano(1,4-dt), 4-mercaptopiridina (pyS) e tionicotinamida (TNA), conforme procedimento descrito na literatura¹. As SAMs formadas sobre ouro foram caracterizados por espectroscopia SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) e por desorção redutiva utilizando a técnica de varredura linear de potencial (LSV – “Linear Sweep Voltage”) em KOH 0,5 molL⁻¹.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta dados de espectroscopia eletrônica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis), potencial formal de meia-onda ($E_{1/2}$), variação da frequência nos espectros vibracionais da banda atribuída ao modo $\nu_{C\equiv N}$ ($\Delta\nu_{C\equiv N}$) do ligante CNpy em relação ao ligante livre e potencial de desorção redutiva (E_{dr}) das SAMs formadas sobre ouro.

Tabela 1. Valores de λ_{max} (em nm) da transição $\pi^*(CNPy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$, $E_{1/2}$ (V vs ENH) do processo Ru^{III/II}, $\Delta\nu_{C\equiv N}$ (cm⁻¹) do ligante CNpy e E_{dr} (V vs Ag/AgCl) para complexos do tipo *trans*-[Ru(CNpy)(NH₃)₄L]ⁿ⁺.

L	λ_{max} (ϵ , mol/Lcm)	$E_{1/2}$	$\Delta\nu_{C\equiv N}$	E_{dr}
1,4-dt	557($1,60 \times 10^4$)	0,67	-41	-0,64
TNA	550($1,87 \times 10^4$)	1,03	-35	-0,94
NCS ⁻	548($2,50 \times 10^3$)	0,65	-36	-0,68
pyS	542($1,23 \times 10^4$)	1,00	-35	-0,52

A redução de energia da transição $\pi^*(CNPy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ com a variação de L indica que a força π ácida do ligante L afeta significativamente a densidade eletrônica sobre a espécie CNpy. Esta conclusão é reforçada pelo comportamento da banda atribuída ao modo $\nu_{C\equiv N}$ do ligante CNpy que, de acordo com os espectros vibracionais dos complexos isolados, desloca para regiões de menor frequência após coordenação. Esse comportamento

é atribuído a interação π “back-bonding” competitiva dos ligantes axiais. Sugere-se que o efeito de deslocalização eletrônica ao longo do eixo axial afeta a estabilidade das SAMs formada por estes complexos sobre ouro e que é dependente de dois fatores: (i) similaridade de energia entre os orbitais LUMO (“Lower Unoccupied Molecular Orbital”) (ii) configuração dos adsorbatos na superfície. (i) Os valores de $E_{1/2}$ relativamente baixos (L = 1,4-dt e NCS⁻) indicam grande diferença entre os orbitais LUMO. Nesse caso há uma forte deslocalização eletrônica em direção ao ligante CNpy o que induz uma oxidação parcial do centro metálico. Essa situação aumenta a carga nuclear efetiva do centro metálico aumentando a atração por densidade σ e reduzindo a densidade eletrônica sobre a ligação Au—S. Em consequência, tem-se, para a SAM formada pelo complexo [Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(1,4-dt)]²⁺, por exemplo, a observação de um valor de E_{dr} mais positivo comparativamente a desorção do ligante livre de coordenação (1,4-dt, $E_{dr} = -0,88$ V vs Ag/AgCl). Esse resultado indica que a SAM do complexo é menos estável sobre a superfície. (ii) De acordo com os resultados de SERS, os complexos estudados apresentam configurações *trans* (L = NCS⁻ e pyS) e *gauche* (L = 1,4-dt e TNA) sobre a superfície. Para a SAM formada com o complexo [Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄(TNA)]²⁺, por exemplo, a configuração *gauche* permite uma aproximação ótima para uma interação π adicional o que intensifica a ligação Au—S. Essa observação justifica o valor mais negativo de E_{dr} .

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que os efeitos de deslocalização eletrônica ao longo do eixo z afetam a estabilidade de SAMs formadas por complexos do tipo *trans*-[Ru^{II}(CNpy)(NH₃)₄L]ⁿ⁺. Estes efeitos, porém, mostraram-se sensíveis a configuração dos adsorbatos sobre a superfície de ouro.

Agradecimentos

UFC, FUNCAP, CAPES, CNPq e FAPESP.

¹Silva, H.A.S.; McGarvey, B.R.; Santos, R.H.A.; Bertolti, M.; Mori, V.; Franco, D.W.; *Can. J. Chem.* **2001**, 79,679.