

Estudo Eletroquímico e Caracterização de um Filme Automontado pelas espécies $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pytpy})_3]$ e íons Ferro.

Sérgio H. Toma^{*} (PQ)¹, Jonnatan J. Santos (PG)¹, Koiti Araki (PQ)¹ e Henrique E. Toma (PQ)¹

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP-Brasil.

*sergioht@iq.usp.br

Palavras Chave: Filmes Automontados, Eletroquímica, Compostos de Rutênio, Química Supramolecular

Introdução

Filmes finos de complexos trinucleares de rutênio têm sido extensivamente investigados em virtude de seu reconhecido comportamento electrocatalítico,¹ adequados ao sensoriamento de espécies de interesses analíticos.² Contudo, uma das etapas mais importantes na elaboração de tais dispositivos é a deposição destes filmes sobre a superfície de eletrodos. Neste sentido, uma nova abordagem na preparação de filmes automontados de clusters de rutênio foi empregada, utilizando-se blocos de montagens supramoleculares contendo o ligante 4-piridil-terpiridina (pytpy) e íons Fe^{2+} como conectores lineares. Assim, este trabalho apresenta o estudo eletroquímico e a caracterização de filmes automontados do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pytpy})_3]$ com íons ferro.

Resultados e Discussão

Os voltamogramas cíclicos foram realizados utilizando-se um sistema convencional de três eletrodos, constituído de um eletrodo de trabalho de platina, um referência de Ag/AgNO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) e um contra-eletrodo de platina.

O eletrodo de trabalho foi modificado a partir da varredura cíclica entre $-1,75$ e $1,6 \text{ V}$ em uma solução contendo $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do cluster e a mesma quantidade de FeCl_3 em DMF ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de TEAClO_4). A velocidade de varredura empregada na deposição dos filmes foi de 100 mV s^{-1} .

Na Figura 1 são mostrados os voltamogramas cíclicos da formação do filme automontado do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pytpy})_3]$ com íons ferro.

A varredura catódica da solução leva a geração de espécies Fe^{2+} que coordenam-se prontamente aos ligantes terpiridínicos no cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pytpy})_3]$. Devido às características intrínsecas da coordenação de íons Fe^{2+} a esse sistema, a entrada de uma segunda espécie terpiridínica é favorecida pela inversão de spin no íon metálico (spin alto \rightarrow spin baixo). Assim, aliada as características estruturais dos clusters trinucleares de acetato de rutênio que apresentam ligações axiais ao redor de 120° , os filmes formados possibilitam o surgimento de estruturas hexagonais bidimensionais como mostrado na Figura 2.

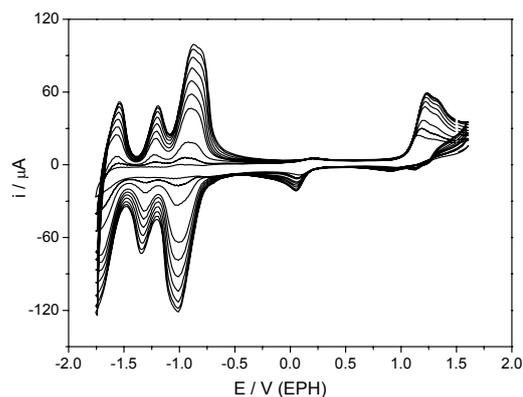


Fig. 1: Voltamogramas cíclicos do processo de formação do filme do cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pytpy})_3]$ com íons Fe^{2+} .

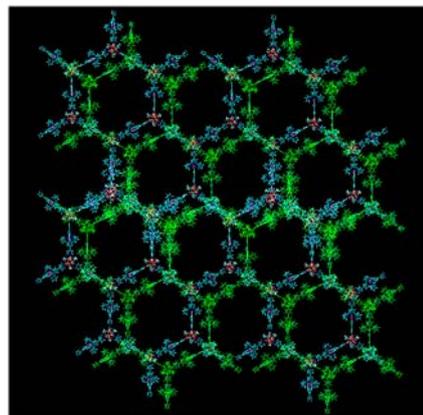


Fig. 2: Representação estrutural dos filmes.

Conclusões

Filmes finos do complexo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pytpy})_3]$ e íons Fe^{2+} foram obtidos e caracterizados eletroquimicamente. Este processo automontado pode ser considerado como um exemplo de reação coordenativa aos moldes “click chemistry”, isto é, uma reação limpa, modular, com alto rendimento e desprezíveis quantidades de subprodutos.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, IM²C, Renami.

¹ Winnischofer H, Otake VY, Dovidauskas S, Nakamura M, Toma HE, Araki K. *Electrochimica Acta*. 2005, 49, 3711-3718.

² Yamamoto K, Zenga H., Shen Y., Ahmeda M.M., Kato T., *Talanta* 2005, 66, 1175-1180.