

$\{[(\text{NCS})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{NCS})\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)]\}^{\text{n-}}$: Síntese e Caracterização

Afonso F. Gomes Neto (PG)*, Solange de O. Pinheiro (PG), Raquel F. Silva (IC), Izaura C. N. Diógenes (PQ). paradizium@hotmail.com

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Cx. Postal 6021, CEP: 60451-970, Fortaleza-CE.

Palavras Chave: Valência mista, síntese inorgânica, química de coordenação.

Introdução

O sucesso dos sistemas binucleares, em particular daqueles baseados em oligômeros de metais de transição, deve-se a utilização como modelos na investigação de processos de transferência de carga inter- e/ou intramoleculares. A fim de contribuir para o entendimento do processo de transferência de elétrons envolvido no mecanismo de comunicação eletrônica, propõe-se a síntese dos compostos binucleares $\text{Na}_2\{[(\text{NCS})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}-\text{NCS}-\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)]\}$ (**1**) e $\text{Na}\{[(\text{NCS})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}-\text{NCS}-\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)]\}$ (**2**) a partir dos monômeros $[(\text{NCS})\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)]^+$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{DMSO})]^{2-}$, onde DMSO = dimetilsulfóxido. O composto de valência mista, **2**, foi obtido com a adição do agente oxidante $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ em uma proporção 1:2 do complexo, a fim de oxidar apenas um dos centros metálicos. As caracterizações foram realizadas por espectroscopias vibracional (Infravermelho – IV) e eletrônica (regiões do Ultravioleta e Visível – UV-Vis), eletroquímica, espectroeletroquímica e espectroscopia eletrônica na região do infravermelho próximo (UV-Vis-NIR).

Resultados e Discussão

O espectro IV do composto **1** apresentou uma banda larga e assimétrica em 2078 cm^{-1} atribuída ao estiramento (ν) $\text{C}\equiv\text{N}$ dos grupos CN^- e NCS^- . No complexo **2**, esta banda desloca para 2107 cm^{-1} sugerindo que o centro metálico de Fe está sendo oxidado como resultado da adição de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. As bandas observadas em 426 e em 487 cm^{-1} são atribuídas ao modo vibracional de deformação (δ) dos grupos NCS^- em ponte e terminal, respectivamente. A banda em 1626 cm^{-1} , atribuída à δHOH , foi observada em ambos os complexos indicando a presença da molécula de água. O espectro UV-Vis do complexo **1**, obtido em solução de NaTFA (trifluoroacetato de sódio) $0,1\text{ molL}^{-1}$ ($\text{pH}=3,0$), apresenta bandas de transferência de carga do tipo MLCT (*Metal-to-Ligand Charge Transfer*) em 226 e 394 nm atribuídas às transições $(\pi^*)\text{CN}^- \leftarrow (d\pi)\text{Fe}^{\text{II}}$ e $(\pi^*)\text{NCS}^- \leftarrow (d\pi)\text{Ru}^{\text{II}}$, respectivamente. Estas transições são observadas na mesma região nos espectros dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_4(\text{DMSO})_2]^{2-}$ e $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2]$. O espectro UV-Vis-NIR do complexo **2** apresentou uma banda em 853 nm atribuída a uma transição de transferência de carga entre os centros metálicos, MMCT (*Metal-to-Metal Charge Transfer*),

34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

evidenciando a comunicação eletrônica no complexo de valência mista. A curva voltamétrica obtida em NaTFA $0,1\text{ molL}^{-1}$ ($\text{pH} = 3,0$) apresentou dois pares de ondas redox com potenciais de meia-onda ($E_{1/2}$) em $0,52$ e $0,66\text{ V}$ vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$. A diferença entre os valores de $E_{1/2}$ ($0,14\text{ V}$) indica um acoplamento moderado entre os centros metálicos. Por correlação aos monômeros, sugere-se que as ondas observadas em $0,52$ e $0,66\text{ V}$ são atribuídas aos átomos de Fe e Ru, respectivamente. Considerando-se os resultados de voltametria, os experimentos de espectroeletroquímica (Figura 1) foram realizados sob condições de eletrólise em $0,50\text{ V}$ a fim de oxidar apenas um centro metálico.

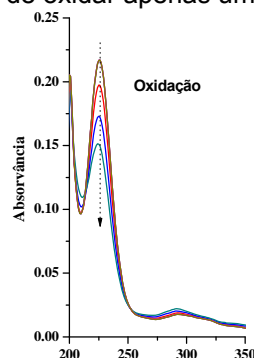


Figura 1. Espectros UV-Vis obtidos durante eletrólise em $0,50\text{ V}$ vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$. Meio eletrolítico: NaTFA $0,1\text{ molL}^{-1}$, $\text{pH}=3,0$.

A redução de intensidade da banda em 226 nm ($\text{MLCT } (\pi^*)\text{CN}^- \leftarrow (d\pi)\text{Fe}^{\text{II}}$) com o aumento do tempo de eletrólise indica que o processo redox com $E_{1/2}$ em $0,52\text{ V}$ corresponde, efetivamente, ao centro metálico de Fe. A reversibilidade do processo foi observada com a restauração desta banda após aplicação de potencial em $0,20\text{ V}$.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam o isolamento dos complexos **1** e **2** apresentando, o de valência mista, uma comunicação eletrônica moderada entre os centros metálicos. Adicionalmente, os sistemas apresentados mostram-se particularmente interessantes dada à presença de um grupo lábil (H_2O) em uma das extremidades o que possibilita a formação de compostos polinucleares.

Agradecimentos

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