

## Estudos espectroscópicos e eletroquímicos de nanoestruturas contendo fulereno (C<sub>60</sub>) substituído com grupos nitro e coordenado.

Kleber Queiroz Ferreira (PQ)<sup>1\*</sup>; Fred Jorge Santiago (PG)<sup>1</sup>, Lara Reis Fonseca (IC)<sup>1</sup>; Carolina Santos Bonfim (IC)<sup>1</sup> Roberto Rivelino de Melo Moreno (PQ)<sup>2</sup>; Jailton Souza de Almeida (PQ)<sup>2</sup>; José Roque Mota Carvalho<sup>1</sup> e Elia Tfouni (PQ)<sup>3</sup> ([kqf@ufba.br](mailto:kqf@ufba.br))

<sup>1</sup>Instituto de Química – UFBA, <sup>2</sup>Instituto de Física – UFBA, <sup>3</sup>Departamento de Química – FFCLRP – USP.

Palavras Chave: Nitrosilos complexos de rutênio, fotoquímica.

### Introdução

Os fulerenos C<sub>60</sub> têm uma grande habilidade de acumular seis elétrons em sucessivas reduções numa faixa de potencial que vai de 0 a -2 V, e têm atraído interesse como doadores-aceptores. Os fulerenos podem, também, servir como modelos moleculares para coordenação e sensibilização de complexos metálicos, tópico importante em ciências dos nanomateriais. Estudos recentes do par Ru(bpy)<sub>3</sub>-C<sub>60</sub> têm mostrado que a separação de carga está associada a uma transferência de energia. A aplicação dessas estruturas em sistemas fotossintéticos artificiais e suas reações sob estímulos externos, tais como luz ou elétrons têm sido descritas. Neste contexto, este trabalho descreve a síntese e caracterização do ligante fulereno substituído por grupos nitro e de um complexo deste ligante coordenado a Ru(II).

### Resultados e Discussão

A nitração do C<sub>60</sub> foi feita borbulhando NO<sub>2</sub> (obtido pela reação entre HNO<sub>3</sub> e Cu) em uma solução lilás de C<sub>60</sub> em tolueno. Foi obtido o composto alaranjado C<sub>60</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> após adição do gás NO<sub>2</sub> durante duas horas e o sistema mantido sob agitação durante 120 h (rendimento de 80%).

O C<sub>60</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> foi coordenado ao Ru(II) através da reação deste ligante com [Ru(p-cymeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, em atmosfera de argônio e usando THF como solvente. Através de CLAE e cromatografia de coluna de sílica foram identificadas e separadas três frações de compostos com colorações diferentes. A fração em maior quantidade foi caracterizada através de técnicas espectroscópicas e voltametria de pulso.

Análise elementar, %calculada(%experimental) para C<sub>60</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub> (996.7 g.mol<sup>-1</sup>): C = 72,30 (72,82); N = 8,43 (8,30). O espectro eletrônico mostra uma banda em 330 nm ( $\epsilon = 1,3 \times 10^4$ ), atribuída a uma transição  $\pi-\pi^*$ . O espectro iv mostra duas bandas intensas em 1572 e 1328 cm<sup>-1</sup>, atribuídas a  $\nu_{as}NO_2$  e  $\nu_sNO_2$  respectivamente. Existe também uma banda larga em 1045 cm<sup>-1</sup> e outra média em 807 cm<sup>-1</sup> correspondente a  $\delta NO_2$ . A ausência de estiramentos na região de 1600 a 1630 cm<sup>-1</sup> excluem a possibilidade da presença de grupos (-ONO). Sinais em 1100 e 1030 cm<sup>-1</sup> são atribuídos ao estiramento da ligação C=C no C<sub>60</sub>.

O VPD desta molécula mostra quatro picos catódicos (-0,70 V; -0,87 V; -1,08 V e -1,37 V), associados às reduções centradas no C<sub>60</sub>. Na presença de água esta molécula libera óxido nítrico

formando C<sub>60</sub>(OH)<sub>6</sub> conforme evidenciado através do uso de um eletrodo seletivo de NO.

O espectro UV-vis do composto obtido na reação entre C<sub>60</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> e [Ru(p-cymeno)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, mostra bandas em 280 nm (log $\epsilon = 3,90$ ), e 329 nm (log $\epsilon = 3,78$ ) atribuídas a transições IL, também apresenta bandas em 424 nm (log $\epsilon = 3,10$ ) e 510 nm (log $\epsilon = 3,21$ ) atribuída a TCML Ru→p-cym e Ru→C<sub>60</sub>. O espectro iv mostra bandas em 1572 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{as}NO_2$ ) e 1328 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_sNO_2$ ). Bandas em 1045 cm<sup>-1</sup> e 807 cm<sup>-1</sup> são associadas a  $\delta NO_2$ . Sinais em 1152 1120 e 1100 cm<sup>-1</sup> são atribuídos a  $\nu(C=C)$ . Sinais em 2980 e 2800 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídos ao ligante p-cymeno que possivelmente continua coordenado ao Ru. O voltamograma de pulso diferencial desta molécula mostra quatro picos catódicos, associados às reduções centradas no C<sub>60</sub> (-0,80 V; -0,96V; -1,54 V e -1,89 V) e um pico em -0,25 V atribuído ao processo Ru<sup>2+/3+</sup>. Diversos experimentos de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C e estudos de cristalografia de raios x estão em andamento para elucidar a estrutura geométrica do complexo obtido.

### Conclusões

O método de nitração do C<sub>60</sub> apresentou um ótimo rendimento e o produto obtido com um excelente grau de pureza. Os dados de análise elementar, espectroscópicos e eletroquímicos foram consistentes com a formulação proposta: C<sub>60</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>. Este ligante coordena-se ao Ru(II) formando um complexo nanoestruturado que pode ser aplicado na área de nanotecnologia. Estudos preliminares da estrutura eletrônica dos sistemas investigados através de cálculos quânticos, a primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) indicam tratar-se de um material semicondutor podendo potencialmente atuar como nanocapacitor.

### Agradecimentos

FAPESP, CNPq e CAPES.

- 1- Xie, Q.; Pe´rez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978–3980.
2. Echegoyen, L.; Echegoyen, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593–601.
- 3- Anantharaj, V.; Bhonsle, J.; Canteenwala, T.; Chiang, L. Y. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans.* **1999**, 31-36.
- 4- Lerke, S. A.; Parkinson, B. A.; Evans, D. H.; Fagan, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7807-7813.