

Efeito *Trans*: equilíbrio ácido-base de ligantes axiais da unidade [Ru(bpydip)].

Tiago A. Matias (PG)* Kalil C. F. Toledo (IC), Helena S. Nakatani (PQ) e Vagner R. Souza (PQ).

Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Química, Av. Colombo, 5790, Jd. Universitário, Maringá, PR, CEP 87020-900. e-mail: tiagoqui@hotmail.com..

Palavras Chave: *rutênio, base de Schiff, pKa*.

Introdução

Os derivados imínicos de rutênio(II) representam um dos tópicos mais importantes da química de coordenação. Grande parte do interesse despertado por esses compostos resulta da estabilidade química, propriedade redox versátil, reatividade e tempo de vida do estado excitado dessas espécies¹.

Quando o ligante que possui um próton ionizável coordena-se a um íon metálico, observa-se uma alteração no seu equilíbrio ácido-base de devido à estabilização de sua de sua base conjugada pelo cátion metálico².

Assim complexos imínicos de rutênio(II) são atraentes unidades para a construção de dispositivos moleculares onde as interações podem ser moduladas em função do pH^{2, 3}, neste sentido sintetizamos e caracterizamos novos complexos imínicos de rutênio através da substituição dos ligantes axiais do composto *trans*-[RuCl₂(bpydip)]⁴.

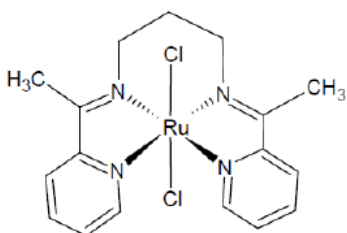


Figura 1. estrutura do complexo *trans*-[RuCl₂(bpydip)].

Resultados e Discussão

0,2 g de [RuCl₂(bpydip)], obtido conforme literatura⁴, e 0,03 g de imidazol (HIm) ou 0,03 1-metilimidazol (MeIm) ou 0,07 g de 4,4'-bipiridina (4,4'-bpy) foram dissolvidos em etanol e mantidos em refluxo e atmosfera inerte. Após 8h de reação, o solvente foi evaporado, e o sólido foi purificado por cromatografia, empregando alumina e CH₃CN.

Foram isolados 6 compostos, e em seguida foi feita titulação potenciométrica dos mesmos, assim pelo método da segunda derivada foi obtidos os valores de pK_a's, esse valores encontram-se na tabela 1. Após isso, foi obtido os voltamogramas cíclicos desses compostos, os valores de E_{1/2} encontram-se na tabela 2. Como pode ser observado na tabela 1, o equilíbrio ácido-base dos ligantes axiais foram modificados, houve o aumento da acidez do água coordenada em função do elevado caráter π-aceptor dos ligantes transversais

a ela. Com o aumento da acidez há a diminuição da densidade eletrônica no centro [Ru(bpydip)] o que resultou em um aumento do potencial de oxidação do centro metálico, como pode ser observado na tabela 2.

Tabela 1: valores de pK_a's para o compostos imínicos de rutênio.

Composto	pK _{a1} (± 0,1)	pK _{a2} (± 0,1)
<i>trans</i> -[Ru(H ₂ O)(bpydip)] ²⁺	8,9 (H ₂ O)	*
<i>trans</i> - [Ru(H ₂ O)(HIm)(bpydip)] ²⁺	5,0 (HIm)	8,4 (H ₂ O)
<i>trans</i> - [Ru(H ₂ O)(MeIm)(bpydip)] ²⁺	8,2 (H ₂ O)	*
<i>trans</i> - [Ru(H ₂ O)(4,4'-bpy)(bpydip)] ²⁺	5,4 (4,4'-bpy)	8,0 (H ₂ O)
<i>trans</i> - [Ru(HIm) ₂ (bpydip)] ²⁺	5,0 (HIm-1)	8,3 (HIm-2)

* = ausência de pK_a.

Tabela 2: Valores de potenciais redox dos complexos de rutênio (E_{1/2} em V, vs EPH).

Composto	Solvente	E _{1/2} (Ru ^{II} – Ru ^{III})	E _{1/2} (L ⁰ – L ¹)
[Ru(H ₂ O) ₂ (bpydip)] ²⁺	Água	+ 0,50	–
[Ru(H ₂ O)(HIm)(bpydip)] ²⁺	CH ₃ CN	+ 0,66	- 1,37
[Ru(H ₂ O)(MeIm)(bpydip)] ²⁺	CH ₃ CN	+ 0,66	- 1,37
[Ru(H ₂ O)(4,4'-bpy)(bpydip)] ²⁺	CH ₃ CN	+ 0,86	- 1,07
[Ru(HIm) ₂ (bpydip)] ²⁺	CH ₃ CN	+ 1,01	- 1,11
[Ru(MeIm) ₂ (bpydip)] ²⁺	CH ₃ CN	+ 1,01	- 1,11

Conclusões

O equilíbrio ácido-base dos ligantes axiais foi modificado pela coordenação em função das característica π-aceptoras dos ligantes, tal característica resultou no aumento do potencial de oxidação do centro metálico. Além disso, o efeito *trans* foi responsável pelo aumento da acidez da água, pois os ligantes π-aceptores compartilham o mesmo orbital (d_{z²}) que a água.

Agradecimentos

Capes _____

¹Balzani, V.; Juris, A; *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 211, 97

²Rocha, R. C.; Rein, F. N.; Toma, H. E.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 12 (2001) 234.

³Toma, H.E., Araki, K.; *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 196, 307

⁴Souza de, V.R.; Nunes, G.S.; Rocha R.C.; Toma, H.E.; *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 348, 50.