



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS BIPYRIDÍNICOS
DE RUTÊNIO COM LIGANTES POLINITRILADOS**

Maria do Socorro de Paula Silva

Dissertação de Mestrado
submetida à Comissão
Julgadora do Curso de Pós-
Graduação em Química
Inorgânica para obtenção do
título de Mestre em Química
Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Idalina Maria Moreira de Carvalho

FORTALEZA – CE
JULHO/2007

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária Ana Cristina Azevedo U. Melo CRB-3/572

S581s Silva, Maria do Socorro de Paula

Síntese e caracterização de complexos bipyridínicos de rutênio com ligantes polinitrilados / Maria do Socorro de Paula Silva.

82 f., il. color., enc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

Área de Concentração : Química Inorgânica

Orientadora: Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho

1.TCNQ 2. Tetracianoquinodimetano 3. TCNE 4. Tetracianoetileno 5.
Compostos de coordenação I. Carvalho, Idalina Maria Moreira de (orient.)
II. Universidade Federal do Ceará – Pós-Graduação em Química Inorgânica
III. Título

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Luciana e Radier, a quem eu amo e
que me proporcionaram educação,
carinho e muito amor. À minha
família pelo apoio recebido em
todas as horas.*

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho pela orientação de qualidade, paciência e atenção oferecida durante toda a realização deste trabalho.

À professora Dra. Izaura Cirino Diógenes pela atenção e sugestões dadas na interpretação dos dados eletroquímicos deste trabalho.

À professora Dra. Selma Elaine Mazzetto pela atenção dispensada, apoio e contribuições dadas no trabalho.

Ao professor Dr. Marcelo Henrique Gehlen, por ter proporcionado as medidas de luminescência resolvida no tempo.

Aos professores do grupo de Bioinorgânica da UFC: Dra. Idalina, Dra. Izaura, Dra. Elísane, Dr. Luiz Lopes, Dr. Jackson, Dr. Ícaro.

Aos amigos do grupo de Bioinorgânica: Aparecida, Solange, Elis, Natália, Manuela, Régia, Rafaelly, Alice, Emerson, Clauvys, Éder, Sérgio, Ordelei, Adilson, Tércio, Fernando, Jefferson, Pedro, Thiago Francisco, Thiago Brasileiro e Arquimedes que contribuíram de maneira direta ou indireta neste trabalho.

Às amigas Aparecida, Solange, Elis, Natália, Manuela e Régia pela amizade sincera, pelo apoio nas horas difíceis e, principalmente, pelos momentos de descontração e “workshop” que tivemos juntas.

Ao CNPq pela ajuda financeira.

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

λ – Comprimento de onda

ε – Coeficiente de absorvidade molar

δ – Deformação angular

χ – Desvio padrão

ν – Estiramento

τ – Tempo de vida do estado excitado

$\langle \tau \rangle$ – Tempo de vida médio

Z – Grau de transferência de carga

K_c – Constante de comproporcionamento

δ – Fator pré-exponencial normalizado

ΔE – Diferença de energia entre os estados paralelo e antiparalelo

h – Constante de Planck

g – Fator g ou fator de separação espectroscópica

μ_B – Magnéton de Bohr

B_0 – Campo magnético aplicado

bpy – 2,2'-bipiridina

dc bpy – 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina

TCNE – Tetracianoetileno

TCNQ – 7,7',8,8'- tetracianoquinodimetano

TTF – Tetratiofulvaleno

HMTTF – Hidroximetiltetratiofulvaleno

Pc – Ftalocianina

TPP – Tetrafenilporfirina

HOMO – Orbital de maior energia ocupado

LUMO – Orbital de menor energia desocupado

DMF – N,N-dimetilformamida

CH₃CN – Acetonitrila

MeOH – Metanol

PTBA – Tetrabutílamônio

ENH – Eletrodo normal de hidrogênio

E_{red} – Potencial de redução

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

UV-Vis – Ultravioleta visível

RPE – Ressonância paramagnética eletrônica

MLCT – Transferência de carga do metal para o ligante

DPV – Voltametria de pulso diferencial

RESUMO

No presente trabalho, os complexos *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(TCNQ)Cl] e *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(TCNE)Cl], denominados de Ru-TCNQ e Ru-TCNE, respectivamente, (dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina e bpy = 2,2'-bipirina) foram sintetizados e caracterizados por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Os espectros de UV-Visível apresentaram para os complexos Ru-TCNQ e Ru-TCNE bandas de absorção na região do visível, sendo atribuídas às bandas de transferência de carga do tipo MLCT. Os espectros de luminescência apresentaram emissão, quando excitados na região da MLCT (500nm), evidenciando a modificação estrutural com a coordenação dos ligantes polinitrilados ao Ru^{II}. Os decaimentos dos compostos forma biexponenciais, com o complexo Ru-TCNQ apresentou tempos de vida muito mais curtos que o Ru-TCNE. No infravermelho, foi observado que os compostos TCNX encontram-se ligados covalentemente ao átomo de rutênio. Essa coordenação se dá através de ligação σ entre o átomo de nitrogênio de uma das nitrilas, evidenciada pelo surgimento de um maior número de bandas referentes ao estiramento C \equiv N, comparativamente aos ligantes livres de coordenação. A observação do deslocamento dessas bandas para regiões de menor energia, quando comparadas aos ligantes livres, permitiram identificar que os ligantes TCNQ e TCNE encontram-se coordenados em sua forma radicalar (TCNX⁻). O grau de transferência de carga (Z) baseado nos espectros de infravermelho para os compostos Ru-TCNQ e Ru-TCNE foi de 0,66 e 0,78, respectivamente. Os espectros de RPE confirmaram a coordenação dos ligantes ao centro metálico na forma reduzida (Ru-TCNQ: g = 2,007 e para Ru-TCNE: g = 2,010). Os potenciais redox nos complexos Ru-TCNQ ($E_{\text{red}} = 0,70\text{V}$ vs ENH) e Ru-TCNE ($E_{\text{red}} = 1,30\text{V}$ vs ENH) foram deslocados para potenciais mais positivos, quando comparados ao precursor *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] ($E_{\text{red}} = 0,67\text{V}$ vs ENH), evidenciando o forte caráter π receptor de elétrons dos ligantes TCNX, estabilizando o centro metálico na forma reduzida. Esses resultados evidenciam um caráter retirador de elétrons mais pronunciado para o ligante TCNE em relação ao TCNQ.

ABSTRACT

In this work, the [Ru(bpy)(dcbpy)(TCNQ)Cl] and [Ru(bpy)(dcbpy)(TCNE)Cl] complexes, called Ru-TCNQ and Ru-TCNE, respectively, where bpy = 2,2'-bipyridine and dcbpy = 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine, were synthesized and characterized by spectroscopy and electrochemical techniques. The absorption spectra of the Ru-TCNQ and Ru-TCNE complexes showed bands assigned to metal-to-ligand charge transfer transitions (MLCT). The luminescence spectra, with excitation at the MLCT, exhibited emission with maximum of intensity at 570 and 605 nm for the Ru-TCNQ and Ru-TCNE complexes, respectively. The luminescence decay of the complexes follows a biexponential law, with the Ru-TCNQ complex showing shorter lifetime than the Ru-TCNE complex. The infrared vibrational spectra of the complexes show a larger number of nitrile stretching bands, comparatively to the free ligands of coordination. These suggesting that the TCNX compounds are coordinated to the ruthenium atom. Upon coordination, the shifts of these bands for lower energy values are indicative of the TCNX reduced form (TCNX⁻). These results are confirmed by EPR spectra with $g = 2.007$ and 2.010 for Ru-TCNQ and Ru-TCNE complexes, respectively. The degree of charge transfer (Z) for the Ru-TCNQ and Ru-TCNE compounds was evaluated as 0.66 and 0.78, respectively. The Ru^{III/II} redox potentials of the Ru-TCNQ (0.70V) and Ru-TCNE (1.30V) compounds, shifted for more positive potentials, when compared to the starting complex, *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] (0.67V). These results indicate that the ligands acts as π -acceptor allowing a π -back-bonding interaction which imply in a thermodynamic stability of the metal in the reduced state (Ru^{II}). The data, all together, suggest that the TCNE compound presents a higher π back-bonding interaction capability than TCNQ compound.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	02
1.1. Aspectos Gerais	02
1.2. Complexos de coordenação com ligantes polinitrilados	09
2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1. Reagentes e Soluções	15
3.1.1. Argônio	15
3.1.2. Soluções	15
3.1.3. Tricloreto de Rutênio	15
3.1.4. Ligantes	16
3.2. Equipamentos e Técnicas Experimentais	16
3.2.1. Análise Elementar	16
3.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível	16
3.2.3. Espectroscopia Eletrônica de Emissão	16
3.2.4. Luminescência Resolvida no Tempo	17
3.2.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	17
3.2.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica	17
3.2.7. Medidas de Eletroquímica	18
3.3. Sínteses dos Complexos	18
3.3.1. Síntese do complexo de partida <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)Cl ₂]	18
3.3.2. Síntese do complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)(TCNQ)Cl]	18
3.3.3. Síntese do complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)(TCNE)Cl].H ₂ O	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
4.1. Análise Elementar	21
4.2. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível	22
4.2.1. Complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)Cl ₂]	22
4.2.2. Complexo Ru-TCNQ	22
4.2.3. Complexo Ru-TCNE	28
4.3. Espectroscopia Eletrônica de Emissão	32
4.4. Luminescência Resolvida no Tempo	35

4.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	38
4.5.1. Complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)Cl ₂]	38
4.5.2. Complexo Ru-TCNQ	39
4.5.3. Complexo Ru-TCNE	43
4.6. RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	49
4.7. MEDIDAS ELETROQUÍMICAS	52
4.7.1. Complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)Cl ₂]	52
4.7.2. Complexo Ru-TCNQ	53
4.7.3. Complexo Ru-TCNE	57
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	– Estrutura molecular dos ligantes TCNE e TCNQ.	02
FIGURA 2	– Evolução da estrutura molecular do ligante TCNQ após a redução com comprimentos de ligação em Å.	03
FIGURA 3	– Diagrama simplificado de orbitais moleculares mostrando a energia para os orbitais HOMO e o LUMO da molécula de TCNQ.	04
FIGURA 4	– Evolução da estrutura molecular do ligante TCNE após a redução com comprimentos de ligação em Å.	07
FIGURA 5	– Diagrama de orbitais moleculares mostrando a energia para os orbitais HOMO e o LUMO da molécula de TCNE.	07
FIGURA 6	– Formas de coordenação da molécula de TCNQ. a) Coordenação σ via nitrila; b) ligação iônica entre o ligante e o centro metálico; c) ligação π via anel quinonóide; d) via ligação do sistema π do receptor e do doador.	10
FIGURA 7	– Estrutura dos complexos sintetizados.	13
FIGURA 8	– Espectro de absorção do complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)Cl ₂] em DMF.	22
FIGURA 9	– Espectro de absorção da molécula TCNQ ⁰ em DMF.	24
FIGURA 10	– Espectro de absorção eletrônica da molécula LiTCNQ em DMF.	24
FIGURA 11	– Espectro de absorção do complexo Ru-TCNQ em DMF.	26
FIGURA 12	– Monitoramento do comportamento da intensidade das bandas do complexo Ru-TCNQ, em DMF, durante 24h, sob atmosfera inerte e na presença de luz.	28
FIGURA 13	– Espectro de absorção eletrônica do composto TCNE em DMF.	29
FIGURA 14	– Espectro de absorção eletrônica do complexo Ru-TCNE em DMF.	30
FIGURA 15	– Espectro de emissão do ligante TCNQ ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMF, $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$.	33

FIGURA 16	– Espectro de emissão do complexo Ru-TCNQ ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMF, $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$.	33
FIGURA 17	– Espectro de emissão do complexo Ru-TCNE ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em metanol, $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$.	34
FIGURA 18	– Curva de decaimento de luminescência do complexo Ru-TCNQ em DMF, $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$.	35
FIGURA 19	– Curva de decaimento de luminescência do complexo Ru-TCNE em metanol, $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$.	36
FIGURA 20	– Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)Cl ₂] em pastilha de KBr.	38
FIGURA 21	– Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante TCNQ na sua forma livre e pastilha de KBr.	40
FIGURA 22	– Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante TCNQ na forma de sal de lítio (LiTCNQ) em pastilha de KBr.	41
FIGURA 23	– Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo Ru-TCNQ em pastilha de KBr.	43
FIGURA 24	– Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante TCNE em pastilha de KBr.	44
FIGURA 25	– Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo Ru-TCNE em pastilha de KBr.	46
FIGURA 26	– Espectro de RPE do complexo Ru-TCNQ a 77K.	50
FIGURA 27	– Espectro de RPE do complexo Ru-TCNE a 77K.	51
FIGURA 28	– Voltamograma Cíclico do eletrodo de Pt em solução de DMF contendo PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e o complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)Cl ₂] a 100mV/s.	52
FIGURA 29	– Voltamogramas Cíclicos do eletrodo de Pt em solução de (a) DMF e (b) acetonitrila contendo PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e os ligantes (a) TCNQ e (b) TCNE a 100mV/s.	54
FIGURA 30	– Voltamograma Cíclico do eletrodo de Pt em solução de DMF contendo PTBA $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e o complexo Ru-TCNQ a 100mV/s.	55

- FIGURA 31** – Voltamograma de Pulso Diferencial do eletrodo de Pt em 56
solução de DMF contendo PTBA $0,1\text{mol.L}^{-1}$ e os compostos
TCNQ (—) e Ru-TCNQ em $t = 0\text{ h}$ (—) e $t = 24\text{ h}$
(—) a 100mV/s .
- FIGURA 32** – Voltamograma de Pulso Diferencial do eletrodo de Pt em 57
solução de DMF contendo PTBA $0,1\text{mol.L}^{-1}$ e o complexo
Ru-TCNE a 5mV/s .

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1	– Resultados das análises elementares dos complexos Ru-TCNQ e Ru-TCNE.	21
TABELA 2	– Dados espectroscópicos para o complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)Cl ₂]	23
TABELA 3	– Dados espectroscópicos para os compostos TCNQ e Ru-TCNQ.	26
TABELA 4	– Dados espectroscópicos para os compostos TCNE e Ru-TCNE.	31
TABELA 5	– Tempos de vida dos compostos Ru-TCNQ e Ru-TCNE em DMF e Metanol, respectivamente, na ausência de oxigênio.	37
TABELA 6	– Principais frequências observadas no espectro vibracional do complexo <i>cis</i> -[Ru(dcbpy)(bpy)Cl ₂] em pastilha de KBr.	39
TABELA 7	– Principais valores de estiramentos, em cm ⁻¹ , para os compostos analisados em pastilha de KBr.	46
TABELA 8	– Frequências de $\nu_{C\equiv N}$ e valores de grau de transferência de carga para os compostos TCNQ ⁻ , Ru-TCNQ, TCNE ⁻ e Ru-TCNE.	48
TABELA 9	– Potenciais formais de meia-onda ($E_{1/2}$) de complexos similares. Potenciais em V vs ENH.	53
TABELA 10	– Dados do monitoramento eletroquímico do complexo Ru-TCNQ nos tempos 0 e 24h.	56
TABELA 11	– Dados eletroquímicos em V vs ENH dos compostos TCNQ ⁻ Ru-TCNQ, TCNE ⁻ e Ru-TCNE.	58

INTRODUÇÃO

*Síntese e Caracterização de Complexos
Bipiridínicos de Rutênio com Ligantes
Polinitrilados*



“Por que nos torna tão pouco felizes esta maravilhosa Ciência aplicada, que economiza trabalho e torna a vida mais fácil? A resposta é simples: porque ainda não aprendemos a nos servir dela com bom senso.”

Albert Einstein

1. INTRODUÇÃO

1.1 – Aspectos Gerais

A química de coordenação dos ligantes polinitrilados do tipo TCNQ (7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano) e TCNE (tetracianoetileno), Figura 1, mostra-se bastante interessante por apresentar alta afinidade eletrônica (3eV) devido à presença de quatro grupos CN nas moléculas¹, estrutura simples, alta simetria (D_{2h}), além de apresentarem propriedades magnéticas e condutoras².

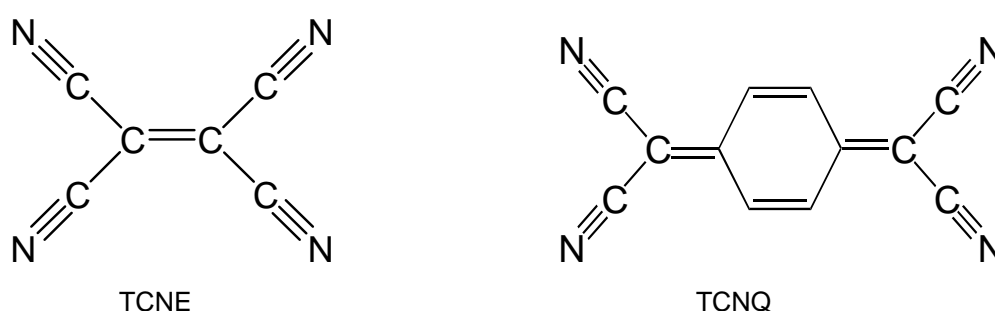


Figura 1 – Estrutura molecular dos ligantes TCNE e TCNQ.

A molécula de TCNQ foi sintetizada pela primeira vez por Acker e colaboradores³ em 1962, observando que esta apresentava um caráter receptor de elétrons acentuado, levando à formação de espécies radicais aniônicas ($\text{TCNQ}^{\cdot-}$)³. O ligante TCNQ pode apresentar-se em três estados de oxidação distintos: TCNQ^0 , TCNQ^- e TCNQ^{2-} , cujas estruturas encontram-se apresentadas na Figura 2; as distâncias R_1 e R_3 correspondem a duplas ligações e as distâncias R_2 e R_4 são típicas de ligações simples⁴. A molécula neutra possui uma estrutura plana D_{2h} claramente quinonóide¹. A introdução do primeiro elétron conduz a uma aromatização parcial do anel central, que perde o caráter quinonóide, causando um aumento no comprimento da ligação R_3 , tendo então, a formação do ligante na forma radicalar. A introdução do segundo elétron completa o processo de aromatização, sendo o anel central do TCNQ^{2-} do tipo benzênico. A aromatização é acompanhada novamente pelo aumento no comprimento da ligação R_3 , que têm um caráter de simples ligação no diânion.

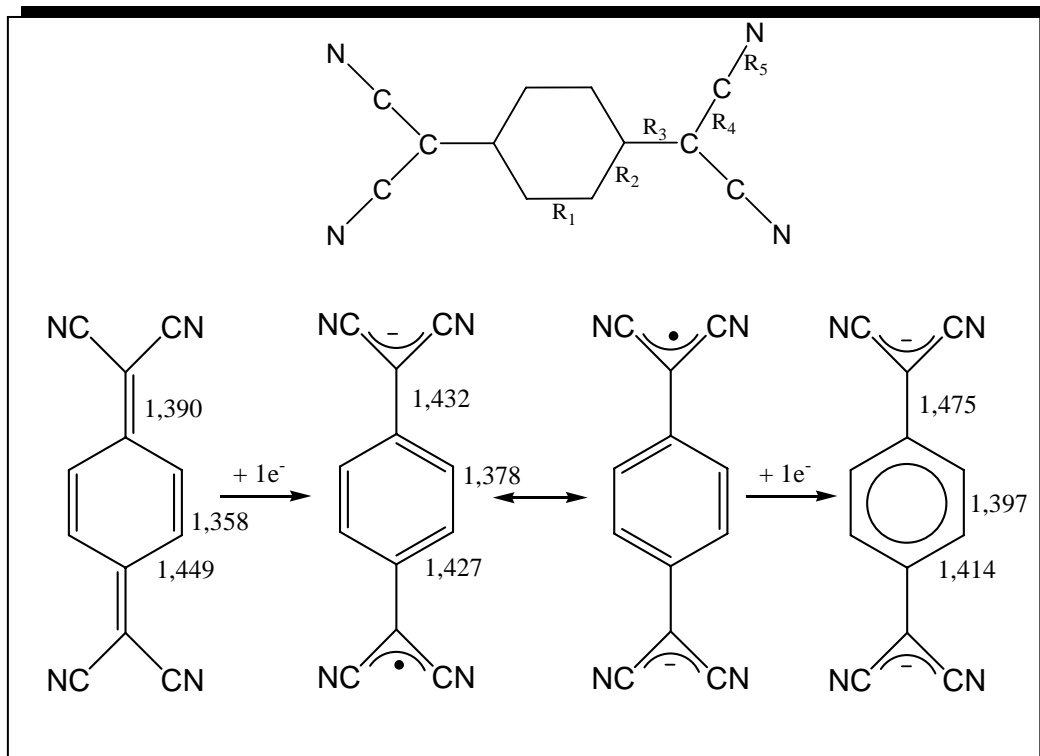


Figura 2 – Evolução da estrutura molecular do ligante TCNQ após a redução com comprimentos de ligação em Å⁴.

Muitas das propriedades espectrais para o ligante TCNQ podem ser entendidas pelo diagrama de energia dos orbitais moleculares para este composto. O orbital de menor energia desocupado (LUMO) para esse composto é um orbital antiligante, π^* . Sendo assim, para a formação da espécie reduzida os elétrons adicionados ocupam esse orbital antiligante, provocando uma redução na ordem de ligação C≡N e, conseqüentemente, ocasionando um aumento no comprimento da ligação, comparativamente ao ligante na forma neutra⁵. Na Figura 3 encontram-se ilustrados, de forma resumida, os níveis de energia dos orbitais moleculares do ligante TCNQ⁶.

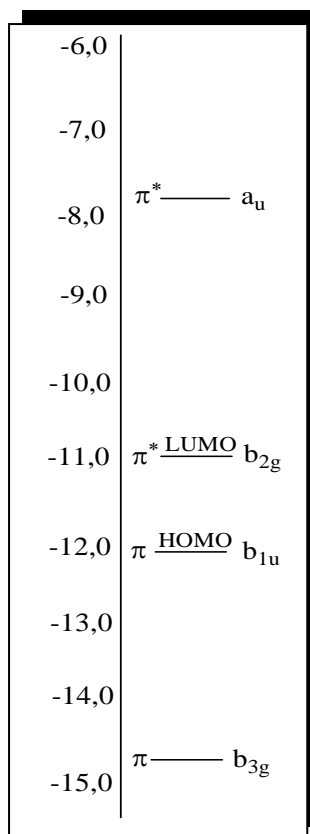


Figura 3 – Diagrama simplificado de orbitais moleculares mostrando a energia para os orbitais HOMO e o LUMO da molécula de TCNQ⁶.

O composto TCNQ é reconhecido como um dos mais populares receptores de elétrons no estado sólido. Os sais contendo TCNQ⁻ exibem fenômenos de supercondutividade em temperaturas relativamente altas⁷. Os valores de condutividade elétrica de espécies orgânicas puras são normalmente baixos (menor que 10^{-10} S.cm⁻¹ à temperatura ambiente). Entretanto, espécies fortemente π doadoras (D), como tetratiofulvaleno, ou π receptoras (R), como o TCNQ, reagem formando sais D⁺R⁻, que por sua vez apresentam elevados valores de supercondutividade (aproximadamente 10^{-2} S.cm⁻¹)^{8,9}. A versatilidade dessa molécula tem sido crucial no desenvolvimento de materiais condutores orgânicos, através de complexos de transferência de carga¹⁰. As propriedades eletrônicas apresentadas por complexos com o ligante TCNQ vão desde o caráter isolante do complexo pireno-TCNQ¹¹, ao caráter semicondutor do sal morfolínio-TCNQ¹¹ até a elevada condutividade apresentada pelo sal de N-metilfenazínio e TCNQ¹². Os complexos de TCNQ do tipo M(TCNQ)₂, onde M = Mn, Fe, Co, e Ni^{13,14} ou da família dos

metallocenos destacam-se por apresentar propriedades magnéticas dentro do campo de ímãs moleculares.

Um dos mais importantes compostos com TCNQ foi a molécula orgânica TTF-TCNQ, onde TTF = tetratiofulvaleno, sintetizada em 1973 por Ferraris e colaboradores¹⁵. Esta molécula ganhou destaque por apresentar propriedades condutoras semelhantes a dos metais (10^4 S.cm⁻¹ a 60K), valor próximo ao encontrado para o cobre (10^6 S.cm⁻¹ a temperatura ambiente). Historicamente, este complexo é considerado o primeiro condutor metálico do tipo orgânico¹⁶. A partir dessa molécula, deu-se início ao estudo de novos materiais condutores envolvendo moléculas orgânicas^{15,17,18}. As moléculas derivadas do TTF são alvos de estudo para a produção de novos condutores orgânicos complexados ao TCNQ¹⁷. Fabre e colaboradores¹⁹ sintetizaram uma série de derivados do TTF contendo átomos de selênio periféricos, e demonstraram sua habilidade para formar complexos de transferência de carga e sais catiônicos radicalares. Estudos mais avançados têm sido feito para melhorar as propriedades condutoras desses derivados complexados ao TCNQ^{18,20}.

A produção de compostos condutores é uma das aplicações mais conhecidas para complexos contendo o ligante TCNQ. A utilização desse composto com metais de transição como cobre, gera um material altamente condutor e pode ser utilizado em filmes condutores²¹. Uma outra aplicação do TCNQ é na dopagem de compostos caracterizados como material elétrico isolante, como uma saída para torná-lo condutor²². A molécula de TCNQ e seus derivados também estão sendo utilizados como componentes eletroativos para a obtenção de células fotoelétricas²³, sensores de gases²⁴, entre outras aplicações.

Assim como o TCNQ, a molécula de TCNE também tem despertado o interesse de pesquisadores, devido às propriedades magnéticas apresentadas por seus compostos^{25,26}. Essa molécula é a mais simples da família dos ligantes polinitrilados e por ser um excelente receptor de elétrons, forma complexos de transferência de carga do tipo doador-receptor estáveis e altamente coloridos²⁷. A síntese de complexos com essa molécula tem contribuído para o desenvolvimento de novos materiais dentro do campo de estudos de condutores e ímãs moleculares^{28,29}.

O composto TCNE foi sintetizado pela primeira vez em 1957 por Cairns e colaboradores³⁰, sendo observado um acentuado efeito magnético na molécula³¹. Analogamente ao TCNQ, o TCNE pode apresentar-se nos estados de oxidação TCNE⁰, TCNE⁻ e TCNE²⁻ (Figura 4). A molécula neutra possui uma estrutura plana (D_{2h}), onde há uma ligação dupla entre dois átomos de carbono centrais (R_1) tendo caráter de dupla ligação³². A adição de um elétron, que dá lugar à formação do ânion radical, provoca mudanças significativas na estrutura. Essas mudanças devem-se ao caráter antiligante dos orbitais de menor energia desocupados (LUMO) sobre as ligações C=C e C≡N, e caráter ligante sobre a ligação C–C. Como consequência, a introdução de um elétron dentro do orbital aumenta o comprimento das ligações múltiplas (R_1 e R_3) e reduz o comprimento da ligação simples (R_2). A redução à diânion causa modificações mais fortes na estrutura molecular desse composto. Além de modificar o comprimento das ligações, a introdução do segundo elétron produz uma mudança na simetria da molécula. O TCNE, que na forma neutra e de ânion radical é uma molécula plana, passa a ter uma simetria D_{2d} no diânion, devido à possibilidade de rotação em torno de R_1 que, no TCNE²⁻, tem caráter de ligação simples³². A Figura 5 apresenta os níveis de energia dos orbitais moleculares para a molécula de TCNE³³.

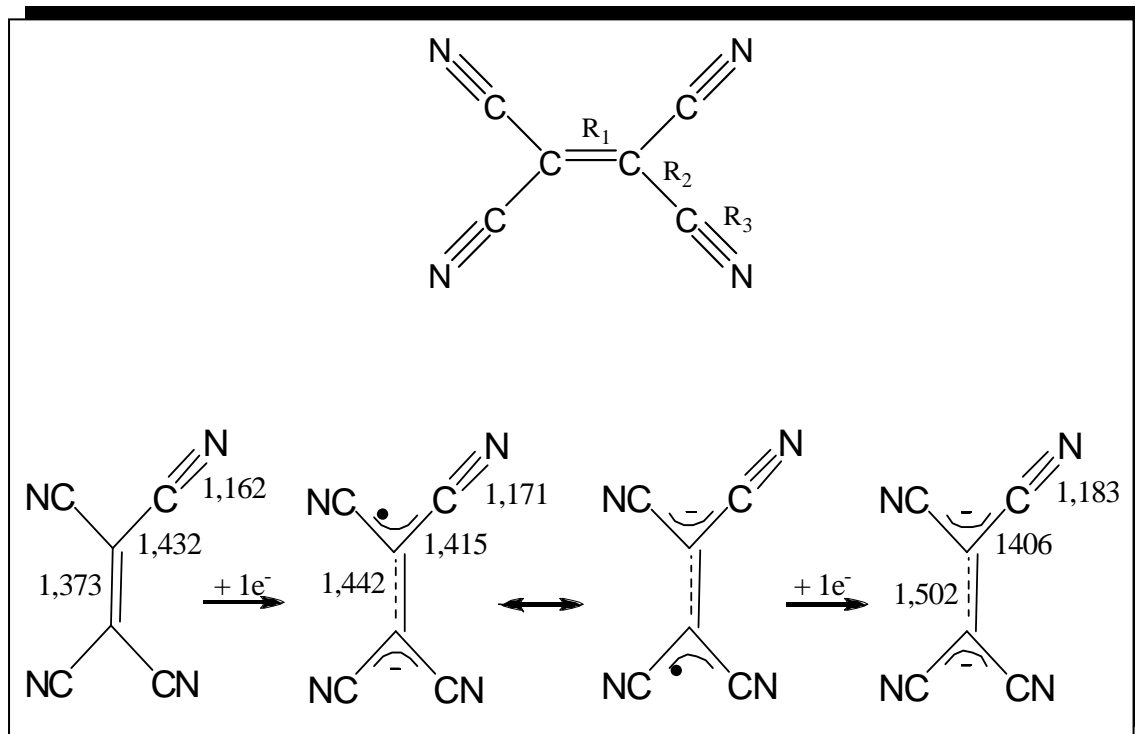


Figura 4 – Evolução da estrutura molecular do ligante TCNE após a redução com comprimentos de ligação em Å³².

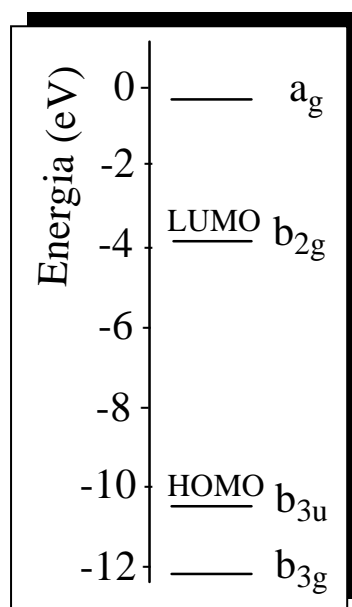


Figura 5 - Diagrama de orbitais moleculares mostrando a energia para os orbitais HOMO e LUMO da molécula de TCNE.

No campo da química de materiais moleculares, o ligante TCNE desempenha um papel muito importante na obtenção de ímãs moleculares^{28,29}. Esses compostos são complexos de transferência de carga com cadeias alternadas do tipo D^+R^- , onde D = doador e R = receptor, que possuem um elétron desemparelhado. O marco de complexos de TCNE com propriedades magnéticas se deu em 1987, quando Miller e colaboradores³⁴ sintetizaram o complexo metálico $Fe^{III}(C_5Me_5)_2[TCNE]^-$, o qual apresenta relevantes características magnéticas à temperatura de 4,8K. Até então, só tinha sido observado propriedades magnéticas em metais do bloco d e, em alguns casos, em metais do bloco f e seus óxidos³⁵. Em 1990, Miller e Epstein³⁶ sintetizaram o composto $V(TCNE)_x.y(CH_2Cl_2)$, que foi a primeira molécula orgânica a apresentar propriedades magnéticas à temperatura ambiente, com temperatura crítica igual a 400K. Além de apresentarem propriedades magnéticas, alguns complexos também apresentam fenômenos de condutividade elétrica como os complexos $[Mn(Pc)TCNE]^{37}$, $[Co(C_5Me_5)_2(TCNE)]^{38}$ e $[Fe(TPP)TCNE]^{39}$, onde Pc = ftalocianina e TPP = tetrafenilporfirina.

O complexo TTF-TCNE foi sintetizado em 1976 por Wheland e colaboradores⁴⁰, com a idéia de criar um composto condutor assim como com o ligante TCNQ. Entretanto, foi encontrada para a molécula de TTF-TCNE uma alta resistividade, que foi atribuída ao modo de empilhamento do composto formado (...DDAADDAA...), onde D = doador e A = receptor²⁶. Alguns derivados de TTF também têm sido estudados formando complexos com TCNE para verificação de suas propriedades condutoras e magnéticas⁴¹.

A diferença estrutural fundamental entre os ligantes TCNQ e TCNE é a presença do anel quinonóide central no TCNQ, o qual experimenta um processo de aromatização à medida que se introduz carga negativa ao sistema. Essa aromatização, que conduz a um anel do tipo benzênico no diânion, proporciona uma possibilidade de deslocalizar a carga negativa e, portanto, estabilizar o sistema reduzido. Esta estabilização das espécies reduzidas de TCNQ poderia ser a causa das diferenças entre os complexos de transferência de carga formados por ambas as moléculas¹.

1.2. Complexos de coordenação com ligantes polinitrilados

Componentes moleculares que apresentam propriedades específicas têm despertado a atenção dos pesquisadores, como estratégia para a obtenção de novos materiais^{42,43}. Espécies com determinado potencial redox e/ou níveis energéticos em estados excitados específicos são fundamentais para o planejamento de dispositivos moleculares fotoquímicos capazes de desempenhar importantes funções tais como armazenagem de informações^{44,45}, conversão de energia solar^{46,47} e catálise multieletrônica⁴⁸. Na aplicação destes sistemas químicos para a resolução do problema é necessário combinar um número de características moleculares na mesma estrutura. Essas características incluem a absorção de luz, transferência de elétrons (TE) especialmente direcionada pela utilização de gradientes de energia livre e a distribuição de equivalentes oxidativos e redutivos fotoquimicamente produzidos para sítios catalíticos.

Muitos complexos com ligantes polinitrilados são distinguidos pelas suas propriedades físicas que tornam suas aplicações atrativas⁴⁹. Dentre essas propriedades estão: condutividade elétrica semelhante a dos metais¹⁵, ferromagnetismo, bandas de absorção de transferência de carga intensas na região do visível e infravermelho próximo⁵⁰, capacidade de reservar elétrons e caráter “não-inocente” devido aos orbitais π^* de baixa energia⁵¹, por exemplo, sua facilidade de redução a ânion radical ou diânion².

As espécies de TCNX, onde X = Q e E, têm despertado o interesse de pesquisadores por apresentarem as seguintes características: a) são fortes π receptores de elétrons, podendo se coordenar em diferentes estados de oxidação (TCNX^0 , TCNX^{-1} e TCNX^{-2})⁵², como sugerem as equações 1 e 2; b) tem vários sítios de coordenação, podendo coordenar-se via ligações σ entre o metal e as nitrilas^{2,53} e gerar, portanto, moléculas mono e até tetranucleares^{54,55} (Figura 6a); c) atuar como contra-íon, localizando-se fora da esfera de coordenação² (Figura 6b); d) por ligação via anel quinonóide⁵⁶ no caso do TCNQ ou através da insaturação C=C, no caso do TCNE⁵⁷ (Figura 6c), ou e) na forma de composto de transferência de carga receptor/doador via sistema π de duas moléculas⁵⁵ (Figura 6d).

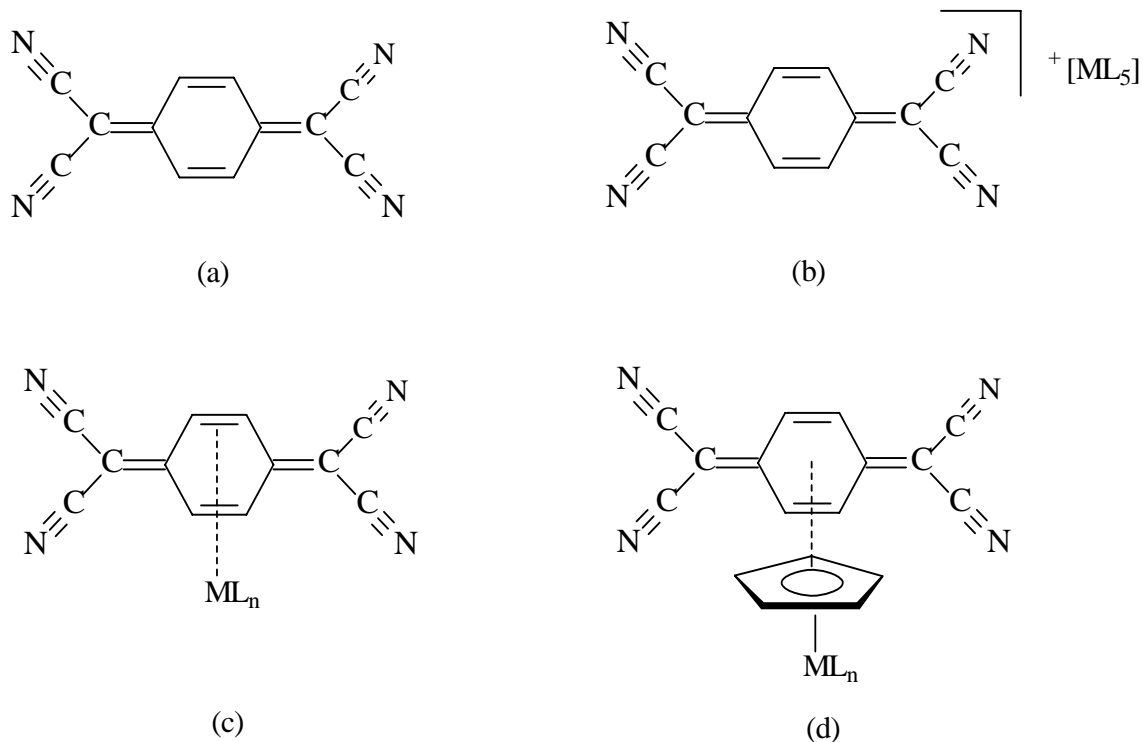
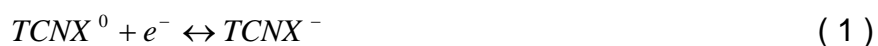


Figura 6 – Formas de coordenação da molécula de TCNQ. a) Coordenação σ via nitrila; b) ligação iônica entre o ligante e o centro metálico; c) ligação π via anel quinonóide; d) via ligação do sistema π do receptor e do doador.

Os compostos de coordenação com os ligantes TCNX têm despertado o interesse de pesquisadores, devido as suas propriedades espectroscópicas⁵⁷. O aparecimento de bandas na região do visível e infravermelho próximo pode favorecer o uso desses complexos em sistemas semelhantes aos utilizados como corantes e armazenamentos de informações em fibras ópticas⁵⁸. A facilidade das transições redox rende a esses compostos um “reservatório de elétrons”, especialmente se ocorrerem pequenas mudanças estruturais durante estas transições. Isso facilita uma rápida transferência de elétrons, devido às pequenas barreiras reorganizacionais^{55,57}.

Complexos mononucleares envolvendo os ligantes TCNX têm sido reportados na literatura como compostos interessantes devido aos estudos de transferência de elétrons e propriedades físicas apresentadas por esses compostos, especialmente no estado sólido^{2,54,57,59}. A influência de metais de transição como rutênio⁶⁰, rênio⁵⁴ e manganês⁵⁵ em complexos com ligantes polinitrilados tem sido estudada, principalmente, em relação a sua estabilização e condução de elétrons. Os complexos de metais de transição têm desempenhado um importante papel na compreensão dos fatores que controlam as reações de transferência de energia e de elétrons fotoinduzida⁶¹⁻⁶³. Embora a transferência de elétrons fotoinduzida tenha sido examinada em uma extensa variedade de sistemas organometálicos, a maioria dos trabalhos experimentais tem sido realizada com complexos polipiridínicos dos íons metálicos d^6 Ru(II), Os(II) e Re(I). Estes complexos apresentam tempo de vida longo no estado excitado, baseados na transição da transferência de carga metal-ligante (MLCT)⁶⁴, apresentando-se como bons conversores de energia.

A utilização de um composto polipiridínico de rutênio com ligantes do tipo TCNQ e TCNE, atuando como receptores de elétrons, pode acarretar na produção de novos sistemas, que podem ser utilizados como modelos de conversão de energia.

OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

*Síntese e Caracterização de Complexos
Bipiridínicos de Rutênio com Ligantes
Polinitrilados*



“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

Este trabalho tem como objetivo estudar complexos de bipyridina de rutênio com ligantes polinitrilados. A combinação das propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos de bipyridinas de rutênio, bastante conhecidas na literatura, com as propriedades magnéticas e condutoras dos ligantes TCNQ e TCNE, podem gerar a formação de complexos de transferência de carga com bandas de absorção na região do visível e alto potencial redox, devido ao caráter π retirador de elétrons dos ligantes TCNX. Compostos com essas características vêm sendo utilizados em sistemas de conversão de energia.

Os complexos estudados foram *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(L)Cl], onde dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina; bpy = 2,2'-bipiridina; L = TCNQ (7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano) e TCNE (tetracianoetileno), cuja estrutura está apresentada na Figura 7. Dessa forma, os objetivos deste trabalho envolvem a pesquisa dos seguintes temas:

1 – Sintetizar e caracterizar os complexos *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(TCNQ)Cl] e *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(TCNE)Cl];

2 – Estudar as propriedades espectroscópicas e fotofísicas dos complexos sintetizados;

3 – Estudar os processos de transferência de elétrons;

4 – Estudar a eletroquímica dos complexos analisados.

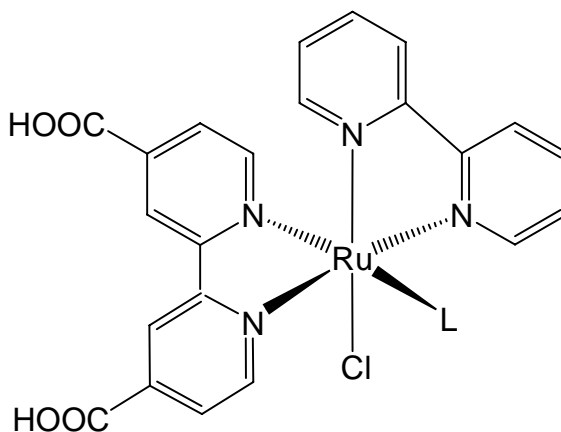


Figura 7 – Estrutura dos complexos sintetizados.

PARTE EXPERIMENTAL

*Síntese e Caracterização de Complexos
Bipiridínicos de Rutênio com Ligantes
Polinitrilados*



“O mais belo sentimento é o sentido do mistério. É a origem de toda Ciência verdadeira. Quem jamais conheceu esta emoção, quem não possui o dom de admiração, é como se estivesse morto: seus olhos estão cerrados.”

Albert Einstein

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Soluções

3.1.1 – Argônio

Argônio de procedência da White Martins foi utilizado nos experimentos onde era necessária uma atmosfera livre de oxigênio. O gás foi tratado através da passagem por uma solução ácida de Cromo (II), visando com isto à retenção de oxigênio que possa eventualmente estar presente no gás. A solução redutora foi mantida na presença de amálgama de zinco para a sua constante regeneração. Posteriormente, o gás foi lavado através da passagem por um frasco lavador contendo água destilada e NaOH e assim eliminar os possíveis resíduos de cromo, ou de ácido que possam ter sido carreados.

3.1.2 – Soluções

As soluções metanol/água, acetona/água utilizadas nas sínteses foram preparadas utilizando-se água bidestilada.

O reagente Perclorato de Tetrabutylamônio (PTBA), de procedência FLUKA, foi utilizado como eletrólito de suporte nos experimentos eletroquímicos de caracterização dos complexos isolados.

Os solventes orgânicos (N,N-dimetilformamida, metanol, acetona, éter etílico, acetonitrila e clorobenzeno) utilizados nas etapas sintéticas, nos estudos de solvatocromismo e nas soluções eletrolíticas, foram tratados seguindo-se métodos que se encontram descritos na literatura⁶⁵.

3.1.3 – Tricloreto de Rutênio

O composto $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, de procedência Aldrich, foi utilizado sem qualquer purificação prévia, como reagente na síntese do complexo precursor *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂].

3.1.4 – Ligantes

Tetracianoetileno – TCNE e 7,7',8,8'-tetracianoquinodimetano – TCNQ

Os ligantes TCNE e TCNQ de procedência Aldrich foram utilizados após recristalização em clorobenzeno e acetonitrila, respectivamente, para evitar traços de impurezas.

3.2. Equipamentos e Técnicas Experimentais

3.2.1. Análise Elementar

As análises elementares dos complexos sintetizados foram realizadas através de procedimentos microanalíticos no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.2.2. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do UV-Visível

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível foram obtidos em um espectrofotômetro Hewlett-Packard, modelo 8453 diode array, acoplado a um computador. As amostras foram obtidas em solução utilizando uma célula de quartzo retangular de caminho óptico de 1cm, à temperatura ambiente.

3.2.3. Espectroscopia Eletrônica de Emissão

Os espectros de emissão foram obtidos em um espectrofluorímetro modelo F4500 da Hitachi U-2000, utilizando uma cubeta de quartzo de 1cm de caminho óptico, excitados nos comprimentos de onda de emissão máxima dos compostos estudados. O rendimento quântico de luminescência é a razão entre a intensidade de emissão pela intensidade de luz absorvida (Eq. 3). Foi calculado a partir de um padrão com rendimento quântico conhecido, no caso, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2]_3\text{Ru}]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; PM 712,52g/mol; $\phi = 0,045$ (MeOH) e 0,043 (DMF).

$$\phi_{amostra} = \left(\frac{I_a}{I_p} \right) \left(\frac{Abs_{\lambda_{exc}}^p}{Abs_{\lambda_{exc}}^a} \right) \phi_p \quad (3)$$

onde I_a e I_p são as áreas dos espectros corrigidos de emissão da amostra e do padrão obtidos nas mesmas condições experimentais, a Abs são as absorvâncias das soluções no mesmo comprimento de onda de excitação.

3.2.4. Luminescência Resolvida no Tempo

Os decaimentos de luminescência foram medidos através da técnica de contagem de fótons isolados com correlação temporal, empregando-se o espectrofluorímetro CD-900 Edinburgh, equipado com fonte de excitação de um sistema de laser de alta intensidade e pulsos curtos. Este sistema é constituído de laser Verdi/Coherent 5W bombeando um Ti-Safira (Coherent Mira Modelo XW), gerando pulsos de 0,2ns na região de 400 – 700nm e detecção com fotomultiplicadora Hamamatsu R955, a -25°C com sistema Peltier. Utilizando-se um dobrador de frequência para geração de segundo harmônico, temos pulsos de excitação na região de 350 – 450nm (Laboratório de Fotoquímica do Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo).

3.2.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros dos compostos foram obtidos em amostras preparadas na forma de pastilhas, dispersas em KBr, utilizando-se um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier – FTIR da ABB Bomem FTLA 2000-102, apresentando uma janela espectral de 4000 a 400cm^{-1} .

3.2.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica

Os espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram registrados na banda X (frequência de 10Gh) em um sistema Bruker ESP 300. Todos os experimentos foram realizados em temperatura de nitrogênio líquido (77K) em amostras sólidas.

3.2.7. Medidas de Eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um sistema eletroquímico da Bioanalytical System Inc. modelo BAS 100W, à temperatura ambiente, usando-se uma célula convencional de três eletrodos: platina, Ag/AgCl e platina como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente. Os experimentos foram feitos em meio orgânico com solução de perclorato de tetrabutylamônio (PTBA) $0,1\text{mol.L}^{-1}$ em N-N-dimetilformamida (DMF) e acetonitrila (CH_3CN). O par redox ferrocenium/ferroceno foi utilizado como padrão de referência com valor de $E_{1/2}$ de 0,23V em DMF e 0,37V em acetonitrila. A solução eletrolítica foi previamente deaerada por 30 minutos.

3.3. Síntese dos Complexos

3.3.1. Síntese do complexo de partida *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂]

O complexo de partida *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura⁶⁶ com modificações. Dissolveu-se 100mg de RuCl₃.3H₂O (0,38mmol), 93,28mg de dcbpy⁶⁷ (0,38mmol), 59,7mg de bpy (0,38mmol) e 112mg de LiCl (2,67mmol) na proporção de 1:1:1:7 em 10mL de DMF sob refluxo a 130°C durante 8h. Após o tempo reacional, deixou-se esfriar à temperatura ambiente e filtrou-se a solução. Ao filtrado, adicionou-se acetona para ocorrer a precipitação do composto de cor vermelho escuro. O precipitado foi lavado com água e éter etílico, filtrado e seco a vácuo. Rendimento: 76%.

3.3.2. Síntese do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(TCNQ)Cl]

O complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)TCNQCl] foi sintetizado dissolvendo-se 50mg de *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] (0,086mmol) em 5mL de água e 21mg de TCNQ (0,103mmol) em 5mL de acetona, na proporção de 1:1. Misturou-se as duas soluções sob agitação constante durante 24h. Formou-se um precipitado marrom que foi filtrado, lavado com acetona, seco a vácuo e protegido da luminosidade. Rendimento: 80%.

3.3.3. Síntese do complexo cis -[Ru(dcbpy)(bpy)(TCNE)Cl].H₂O

O complexo cis -[Ru(dcbpy)(bpy)TCNECl] foi sintetizado dissolvendo-se 50mg de cis -[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] (0,086mmol) e 13,2mg de TCNE (0,103mmol), na proporção de 1:1, em 10mL de uma solução contendo água/metanol (50% V/V), permanecendo sob refluxo durante 8h. O composto marrom avermelhado formado foi filtrado, lavado com éter e seco a vácuo. Rendimento: 85%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

*Síntese e Caracterização de Complexos
Bipiridínicos de Rutênio com Ligantes
Polinitrilados*



“A dúvida permite extrair um núcleo de certeza, que cresce à medida que ela se radicaliza: é indubitável que, se duvido, penso.”

René Descartes

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Elementar

As análises elementares dos átomos de C, H e N para os complexos *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(TCNQ)Cl] e *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(TCNE)Cl].H₂O, a partir de agora chamados de Ru-TCNQ e Ru-TCNE, respectivamente, foram obtidas por procedimentos microanalíticos. Os resultados estão relacionados na Tabela 1 e são consistentes com as formulações propostas.

Tabela 1 – Resultados das análises elementares dos complexos Ru-TCNQ e Ru-TCNE.

Composição percentual	<i>cis</i> - [Ru(dcbpy)(bpy)(TCNQ)Cl]		<i>cis</i> - [Ru(dcbpy)(bpy)(TCNE)Cl].H ₂ O	
	Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
%C	55,06	55,13	50,45	49,22
%N	16,54	15,13	15,26	16,40
%H	3,53	2,70	2,32	2,63

4.2. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

4.2.1. Complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂]

O espectro de absorção na região do UV-visível para o composto de partida *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] em DMF está apresentado na Figura 8. Observou-se duas bandas em 394 e 567nm, atribuídas à transições de transferência de carga do metal para o ligante⁶⁸, MLCT, $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$. Tais bandas são comuns nos complexos de bipyridina^{66,69,70} e são dependentes à natureza do solvente⁷¹. As duas bandas de alta energia em 300 e 316nm são atribuídas às transições intraligantes $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ dos ligante bpy e dcbpy, respectivamente⁷². O espectro em DMF apresentou um deslocamento batocrômico, quando comparado ao experimento realizado em metanol. As bandas de MLCT encontram-se com os máximos deslocados para 377 e 514nm. Na tabela 1 encontram-se os valores de comprimentos de onda (λ) e os coeficientes de extinção molar (ϵ) para o complexo em DMF e metanol.

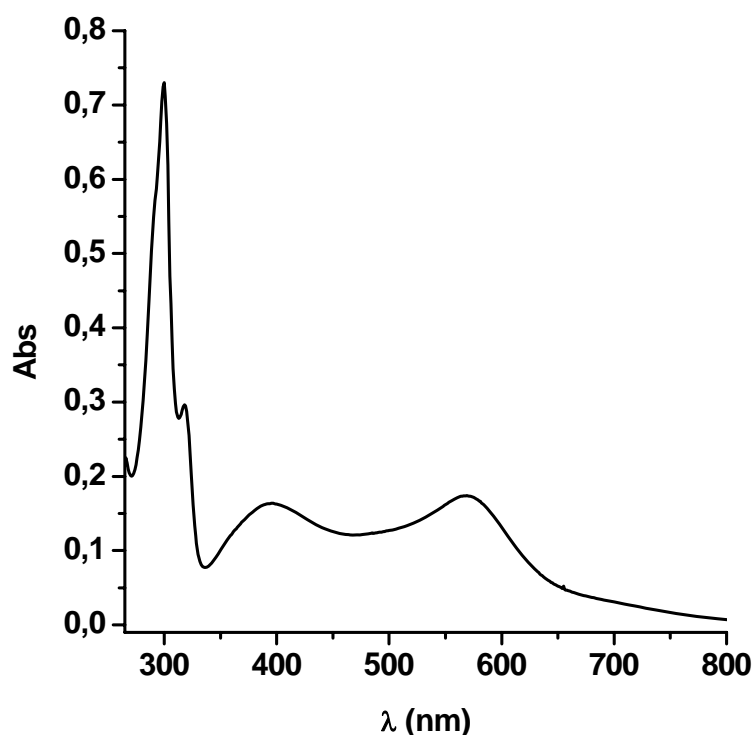


Figura 8 – Espectro de absorção do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] em DMF.

Tabela 2 – Dados espectroscópicos para o complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂].

Composto	λ , nm; (ϵ , mol.L ⁻¹ .cm ⁻¹)		Atribuição
	DMF	Metanol	
<i>cis</i> - [Ru(dcbpy)(bpy)Cl ₂]	298 (3,3x10 ⁴)	295 (2,1x10 ⁵)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (bpy)
	316 (1,4x10 ⁴)	308 (1,7x10 ⁵)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (dcbpy)
	394 (7,9x10 ³)	377 (5,1x10 ⁴)	$\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})
	567 (8,4x10 ³)	528 (4,2x10 ⁴)	$\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi$ (Ru ^{II})

Momento de dipolo dos solventes DMF ($\mu = 3,86D$) e Metanol ($\mu = 1,70D$).

4.2.2. Complexo Ru-TCNQ

Os ligantes do tipo TCNX, onde X = Q e E, são interessantes devido a sua capacidade de formar complexos de transferência de carga na presença de centros metálicos^{73,74}. Esses ligantes podem ser encontrados em três estados de oxidação: a espécie neutra (TCNX⁰), na forma radicalar (TCNX⁻), ou ainda, na forma completamente reduzida (TCNX⁻²), podendo, dessa maneira, originar complexos nos três estados de oxidação².

O ligante TCNQ pode apresentar diferentes espectros de absorção, dependendo do seu estado de oxidação. Na forma neutra (TCNQ⁰), o espectro de absorção em DMF apresenta uma banda intensa em 394nm e um ombro em 375nm, que correspondem às transições de transferência de carga intraligante, Figura 9. Já no espectro da espécie reduzida, isolada na forma de um sal de lítio, pode ser observado nitidamente um conjunto de bandas na região entre 350 e 900nm (Figura 10). A presença dessas bandas no espectro de absorção são as principais evidências do ligante TCNQ na forma reduzida (TCNQ⁻)^{6,75}.

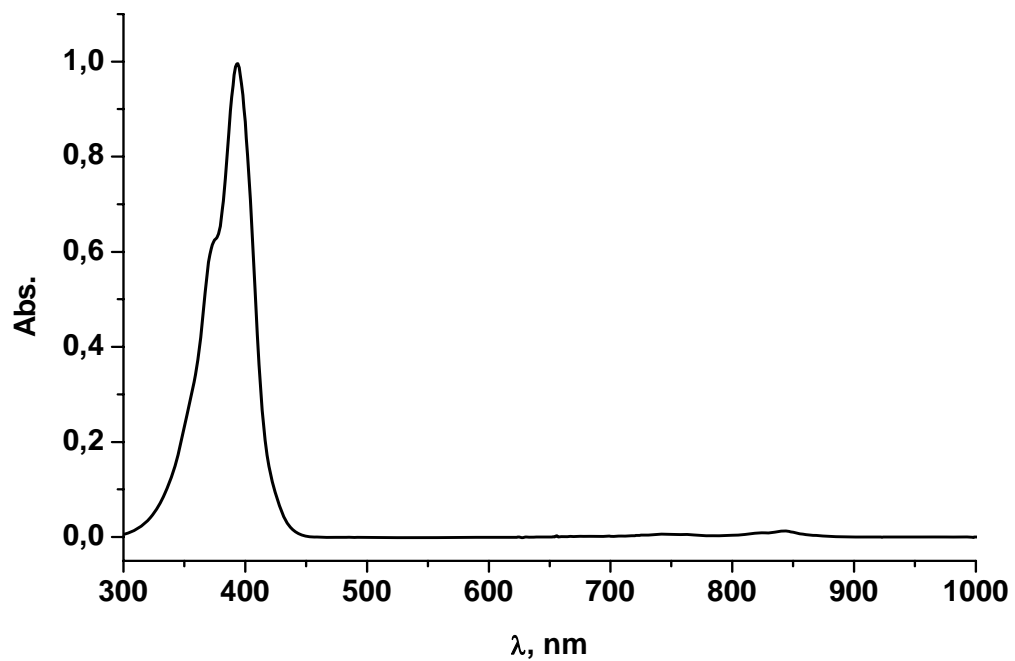


Figura 9 – Espectros de absorção eletrônica da molécula TCNQ⁰ em DMF.

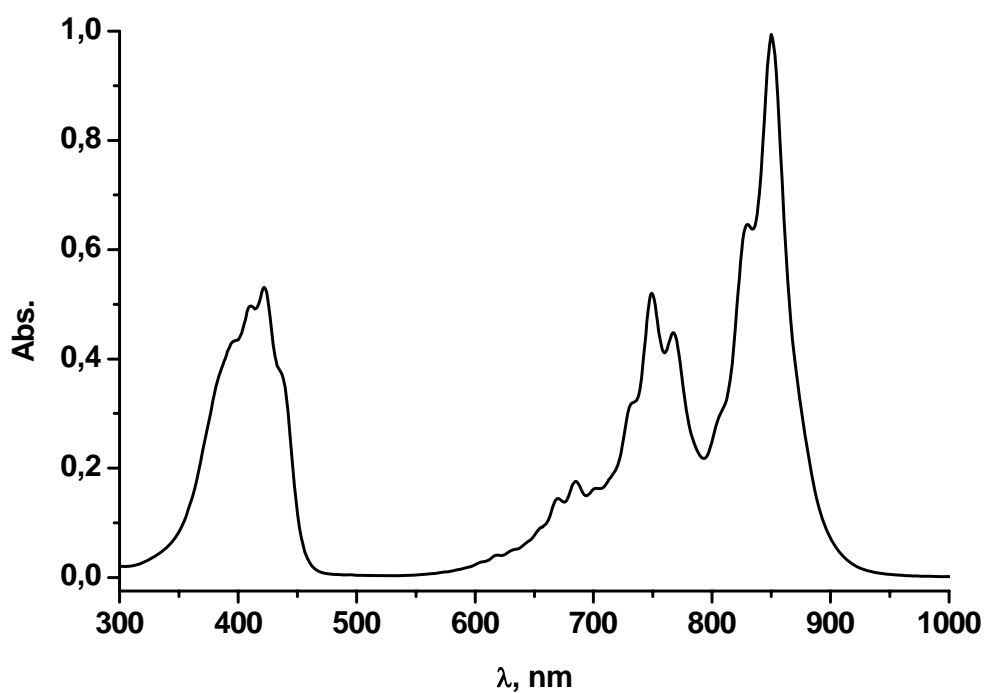


Figura 10 – Espectro de absorção eletrônica da molécula LiTCNQ em DMF.

O espectro de absorção eletrônica do complexo Ru-TCNQ, em DMF, apresenta o aparecimento de bandas na região do ultravioleta e visível (Figura 11). As bandas em 295 e 315nm, são referentes às transições intraligantes dos ligantes bipyridínicos, observando-se uma pequena variação em relação ao complexo precursor *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂], cujas bandas encontram-se em 300 e 316nm. A banda localizada em 403nm foi atribuída⁵⁴ à transição do tipo $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ do TCNQ, sendo observada também no espectro do ligante livre, porém um pouco deslocada para maiores comprimentos de onda. O ombro em 489nm foi atribuído à transição do tipo $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$, por apresentar-se na mesma região das bandas de MLCT de complexos de bipyridina⁶⁶. De acordo com a literatura⁷⁶, complexos de metais de transição com ligantes do tipo TCNX apresentam bandas de MLCT em regiões de maiores comprimentos de onda. O deslocamento dessas bandas de MLCT para regiões no infravermelho próximo são consistentes com a baixa energia dos orbitais receptores π^* dos ligantes TCNX^{54,76}. As bandas em 750 e 850nm são referentes às transições intraligantes do TCNQ⁻. Os dados apresentados no espectro eletrônico do complexo Ru-TCNQ indicam que houve uma modificação no perfil das bandas, sugerindo a coordenação do ligante TCNQ⁻ ao centro metálico. Na Tabela 3 encontram-se os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ e ϵ para os compostos TCNQ e Ru-TCNQ em DMF e metanol.

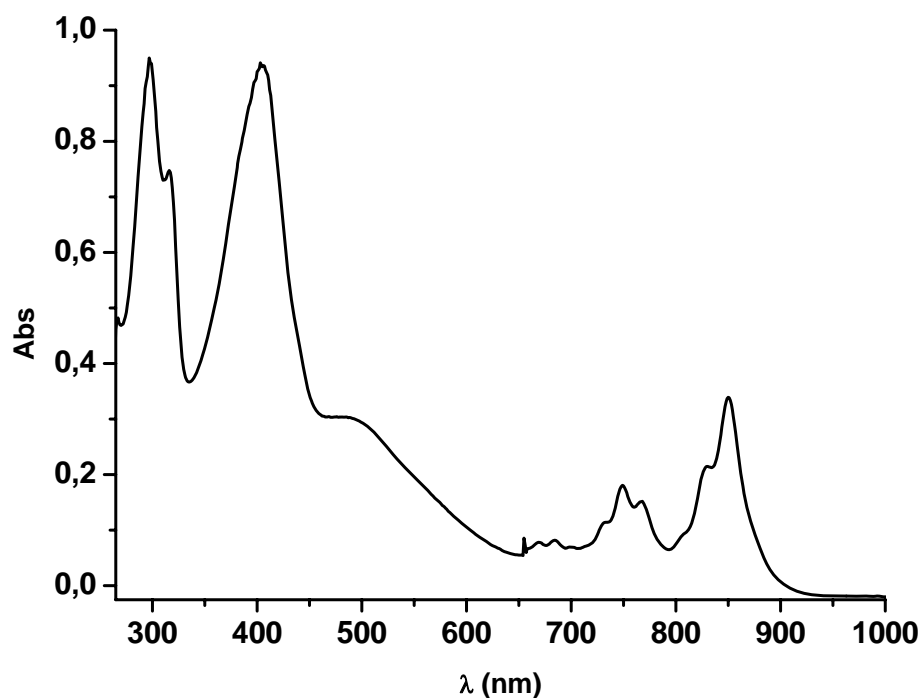


Figura 11 – Espectro de absorção do complexo Ru-TCNQ em DMF.

Tabela 3 – Dados espectroscópicos para os compostos TCNQ e Ru-TCNQ.

Compostos	$\lambda, nm; (\epsilon, mol.L^{-1}.cm^{-1})$		Atribuição
	DMF	Metanol	
TCNQ	375 ($8,4 \times 10^3$)	335 ($8,5 \times 10^4$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	394 ($1,6 \times 10^4$)	—	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
Ru-TCNQ	295 ($2,6 \times 10^4$)	292 ($2,4 \times 10^4$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (bpy)
	315 ($1,8 \times 10^4$)	312 ($1,9 \times 10^4$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (dc bpy)
	403 ($2,5 \times 10^4$)	400 ($2,3 \times 10^4$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (TCNQ)
	489 ($3,2 \times 10^3$)	500 ($3,0 \times 10^3$)	$\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$
	750 ($3,3 \times 10^3$)	750 ($3,2 \times 10^3$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (TCNQ $^{\cdot-}$)
	850 ($5,0 \times 10^3$)	850 ($4,8 \times 10^3$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (TCNQ $^{\cdot-}$)

Momento de dipolo dos solventes DMF ($\mu = 3,86D$) e Metanol ($\mu = 1,70D$).

Para analisar o comportamento do complexo em solução, realizou-se o monitoramento das bandas atribuídas ao composto Ru-TCNQ, em DMF (Figura 12), durante 24h, sob atmosfera inerte e na presença de luz. Observou-se que as bandas intraligantes, referentes aos ligantes bipyridina permaneceram estáveis durante todo o período. A banda referente à transição intraligante do TCNQ (maior energia) sofreu um decréscimo de intensidade em função do tempo de reação. Por outro lado, o ombro localizado em $\lambda = 489\text{nm}$ [$p\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(\text{Ru}^{\text{II}})$], aparentemente, também sofreu esse acréscimo em absorvância. Entretanto, transições eletrônicas desse tipo não sofrem aumento de intensidade; o que ocorreu de fato, foi uma melhor definição desse ombro com o tempo (formação de uma banda), confirmando a forte contribuição da banda intraligante sobre a de transferência de carga. Essa diminuição de intensidade na banda intraligante é um forte indício da oxidação do TCNQ^- no complexo. O mesmo comportamento foi verificado para o composto em metanol, entretanto, este processo de oxidação do TCNQ ocorre mais rápido do que em DMF. Dessa forma, observa-se que o ligante encontra-se coordenado na forma reduzida (TCNQ^-), mas em solução sofre um processo de oxidação, passando para sua forma neutra (TCNQ^0). Os resultados eletroquímicos (Figura 31) corroboram com esse comportamento.

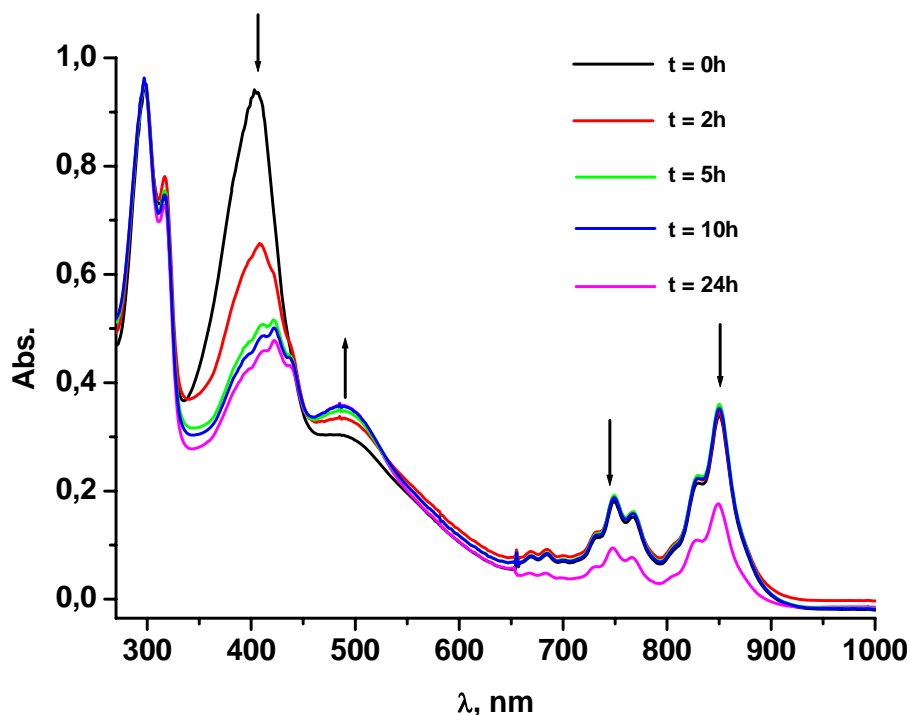


Figura 12 – Monitoramento do comportamento da intensidade das bandas do complexo Ru-TCNQ, em DMF, durante 24h, sob atmosfera inerte e na presença de luz.

4.2.3. Complexo Ru-TCNE

O ligante TCNE, assim como o TCNQ, pode apresentar estados de oxidação variados, conseqüentemente, espectros eletrônicos diferentes. O espectro, em DMF, do composto TCNE na sua forma neutra está ilustrado na Figura 13. Observou-se o aparecimento de três bandas: 301, 394 e 420nm atribuídas às transições intraligantes $p\pi^* \leftarrow p\pi$ do composto³². O espectro do ligante livre de coordenação na forma reduzida (TCNE⁻), em acetonitrila, apresenta bandas distribuídas na região entre 350 e 500nm com baixas intensidades que representam excitações de baixa energia na molécula³⁶. Essas mudanças acarretam na variação das bandas de absorção dos ligantes nas formas neutra e reduzida, sendo possível sua identificação com relação ao estado de oxidação através das análises dos espectros eletrônicos.

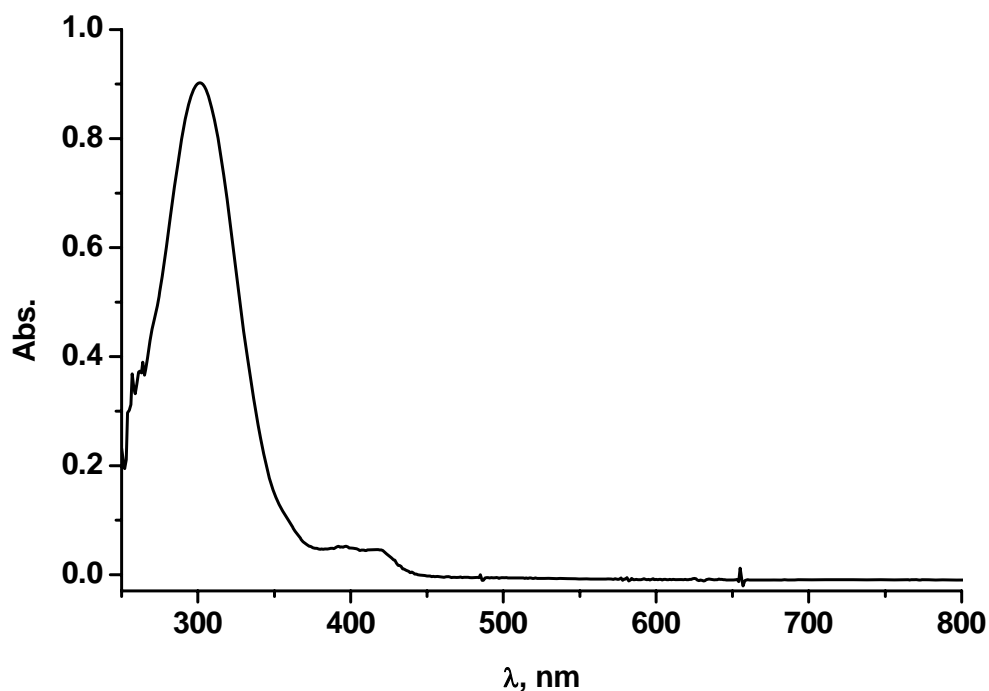


Figura 13 – Espectro de absorção eletrônica do composto TCNE em DMF.

O espectro de absorção eletrônica do complexo Ru-TCNE, em DMF, encontra-se representado na Figura 14. Observou-se em 295nm uma banda intraligante $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$, atribuída à bipyridina por estar na mesma região do composto precursor. O ligante TCNE também apresenta uma banda intraligante na mesma região, a qual deve estar encoberta, visto que as intensidades de coeficiente de absorvidade molar das bandas intraligantes da bipyridina são maiores do que para o ligante TCNE. As bandas observadas em 398 e 420nm são referentes às transições intraligantes $\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ do TCNE, e em 461nm à transição MLCT do tipo $\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$. Analogamente aos complexos com o ligante TCNQ, compostos com o ligante TCNE normalmente apresentam bandas de MLCT no infravermelho próximo, devido à baixa energia do orbital receptor π^* do TCNE⁷⁶. As variações no perfil do espectro eletrônico do complexo Ru-TCNE, em relação ao complexo precursor, são indicativos da coordenação do ligante TCNE ao centro metálico.

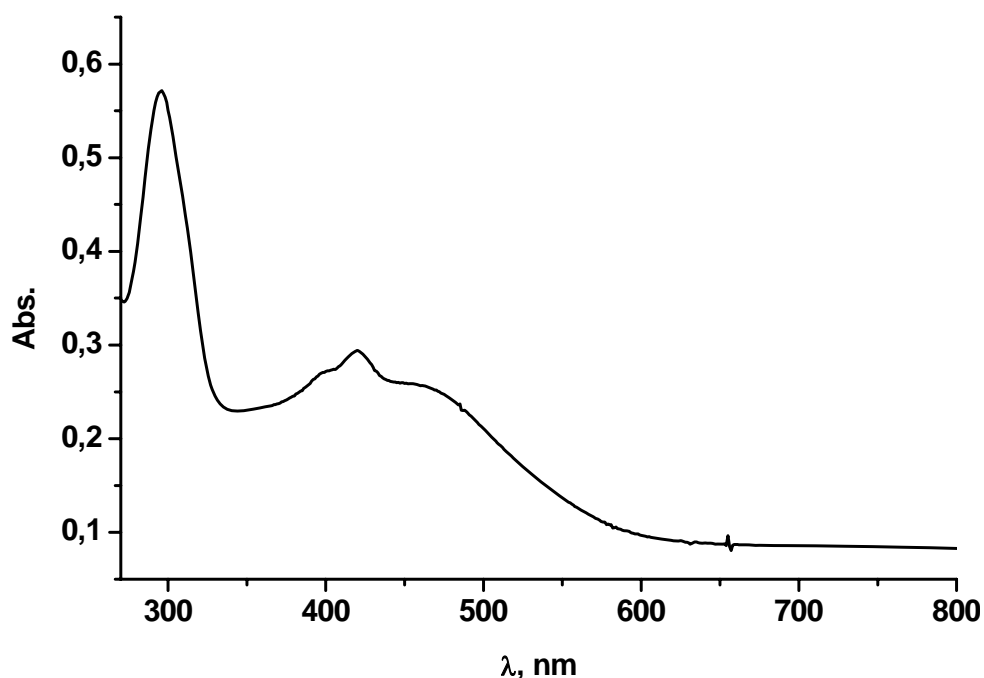


Figura 14 – Espectro de absorção eletrônica do complexo Ru-TCNE em DMF.

Analogamente ao complexo Ru-TCNQ, realizou-se o monitoramento das bandas atribuídas ao composto Ru-TCNE para analisar o comportamento do complexo em solução nos solventes DMF e metanol. Não foi observada nenhuma variação de absorvância do transcorrer do experimento tanto para a banda intraligante quanto para a de transferência de carga. Essa observação sugere que o complexo com o ligante TCNE apresenta um comportamento redox mais estável em solução comparado ao complexo com o ligante TCNQ. Uma vez mais, os resultados eletroquímicos comprovaram essas observações em absorvância. Na Tabela 4 estão apresentadas as principais bandas de absorção para os compostos TCNE e Ru-TCNE em DMF e metanol.

Tabela 4 – Dados espectroscópicos para os compostos TCNE e Ru-TCNE.

Compostos	$\lambda, nm; (\varepsilon, mol.L^{-1}.cm^{-1})$		Atribuição
	DMF	Metanol	
TCNE	301 ($3,4 \times 10^3$)	249 ($9,8 \times 10^3$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	394 ($3,6 \times 10^2$)	335 ($2,3 \times 10^2$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
	420 ($2,5 \times 10^2$)	—	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$
Ru-TCNE	295 ($2,4 \times 10^4$)	294 ($2,1 \times 10^4$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (bpy)
	—	347 ($4,3 \times 10^3$)	$\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$
	398 ($1,1 \times 10^4$)	392 ($9,1 \times 10^3$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (TCNE)
	420 ($1,2 \times 10^4$)	418 ($1,0 \times 10^4$)	$\rho\pi^* \leftarrow \rho\pi$ (TCNE)
	461 ($1,0 \times 10^4$)	458 ($9,9 \times 10^3$)	$\rho\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$

Momento de dipolo dos solventes DMF ($\mu = 3,86D$) e Metanol ($\mu = 1,70D$).

4.3. Espectroscopia Eletrônica de Emissão

Os estudos de luminescência do ligante TCNQ e do complexo Ru-TCNQ foram realizados à temperatura ambiente em DMF deaerado, na concentrações de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Os espectros de emissão foram monitorados no comprimento de onda 500nm (próximo da MLCT), com intervalos de tempo de 10 minutos entre cada medida para verificação do comportamento da intensidade da banda de emissão de ambos os compostos em solução.

O ligante TCNQ livre apresenta, sob excitação em 500nm, um máximo de emissão em 560nm, havendo uma variação na intensidade de luminescência com o passar do tempo (Figura 15). Observa-se que a intensidade aumenta gradativamente, ultrapassando o limite de detecção do equipamento num intervalo de tempo superior a 70 minutos. Ao analisar o complexo Ru-TCNQ sob as mesmas condições, observou-se um máximo de emissão em 570nm e uma maior estabilidade em relação ao ligante livre, apresentando uma variação significativa somente no intervalo de tempo entre 0 e 10 minutos (Figura 16). A análise se deu durante 7h, não sendo observada nenhuma variação brusca durante todo o experimento. O rendimento quântico apresentado pelo complexo foi de $9,88 \times 10^{-4}$ em DMF, utilizando-se o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ como padrão. O complexo de partida *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})\text{Cl}_2]$ não apresenta emissão, portanto, a luminescência do composto Ru-TCNQ é resultado da formação do complexo, cuja banda de transferência de carga encontra-se na região de 500nm.

As propriedades luminescentes do ligante TCNE e do complexo Ru-TCNE foram observadas em metanol, à temperatura ambiente sob concentrações de $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, para ambos os compostos. Verificou-se que o TCNE não apresenta emissão. Já o complexo Ru-TCNE mostrou uma banda de emissão com um máximo em 605nm (Figura 17) e rendimento quântico igual a $2,09 \times 10^{-3}$. Não foi observada nenhuma modificação nos espectros dos compostos ao longo do experimento. A emissão apresentada pelo complexo foi atribuída à coordenação do ligante TCNE ao centro metálico.

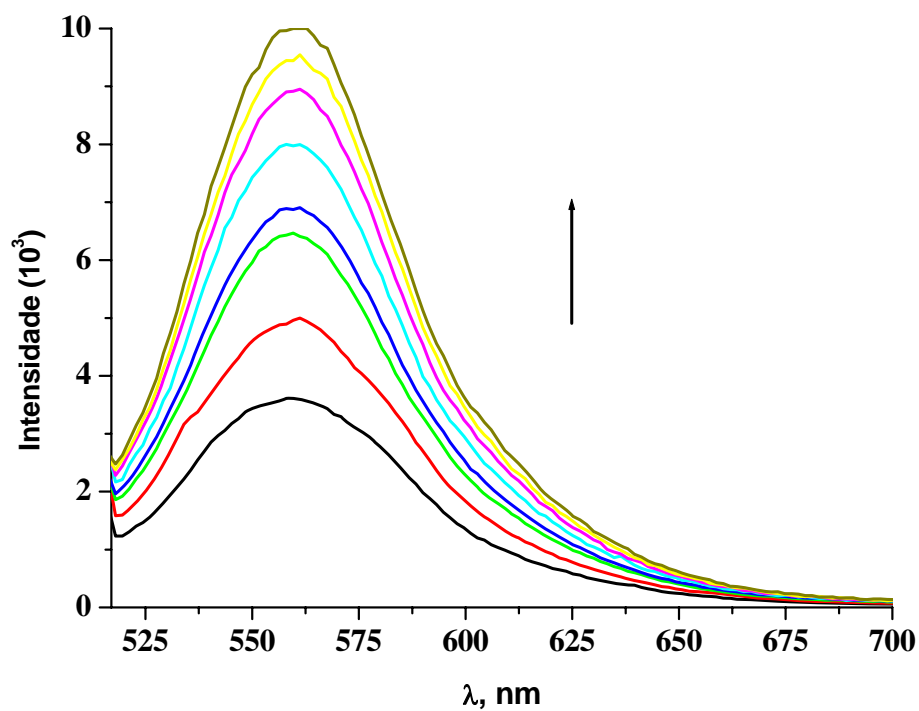


Figura 15 – Espectro de emissão do ligante TCNQ ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMF, $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$.

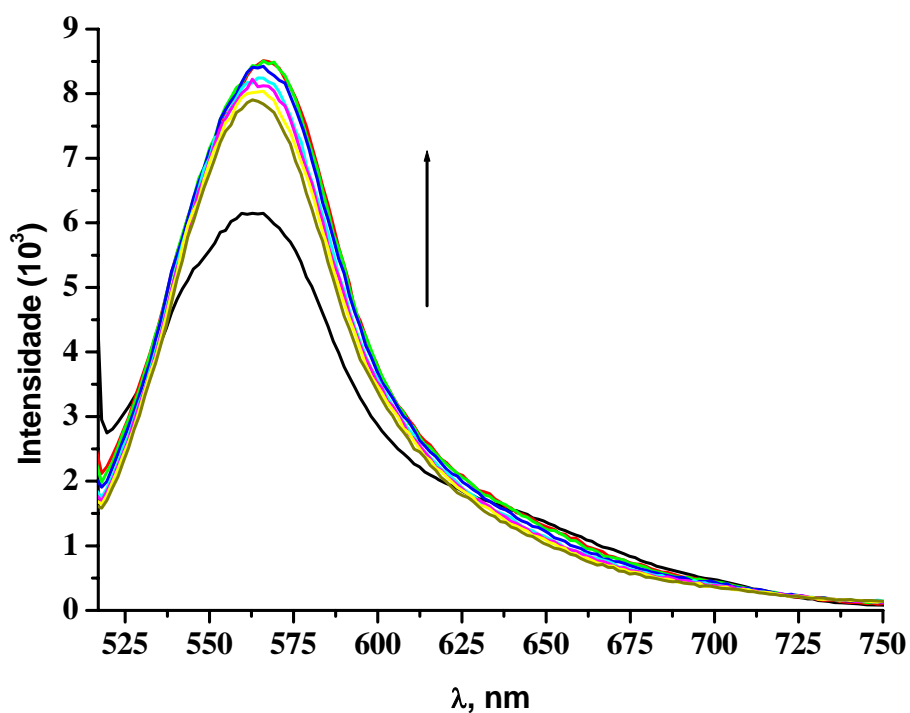


Figura 16 – Espectro de emissão do complexo Ru-TCNQ ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) em DMF, $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$.

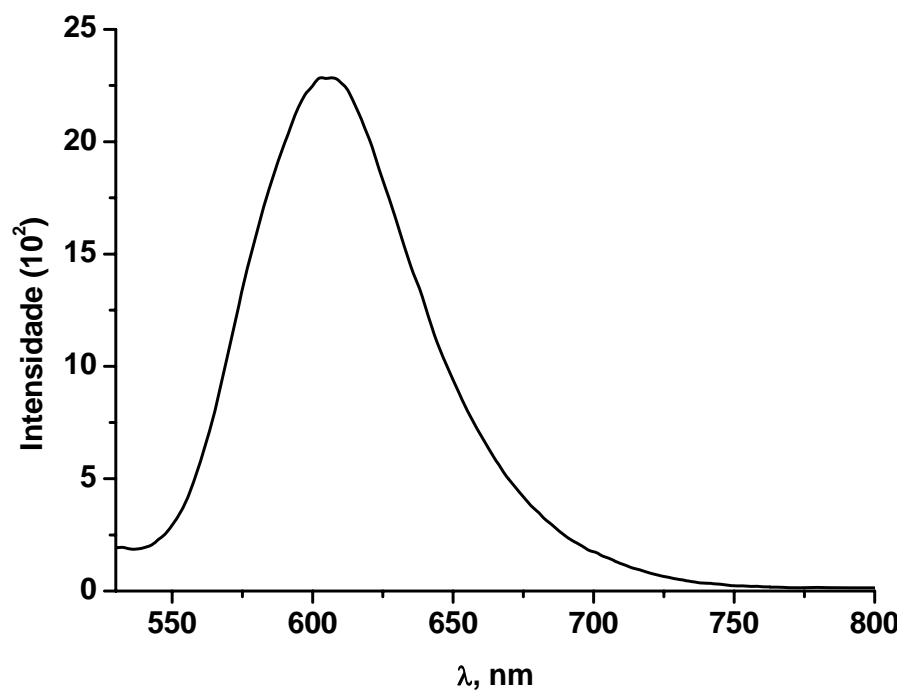


Figura 17 – Espectro de emissão do complexo Ru-TCNE ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em metanol, $\lambda_{\text{exc}} = 500 \text{ nm}$, $T = 298 \text{ K}$.

4.4. Luminescência Resolvida no Tempo

A Luminescência Resolvida no Tempo foi uma técnica utilizada com o intuito de estudar a natureza do estado excitado dos complexos Ru-TCNQ e Ru-TCNE. Os espectros de emissão apresentam uma banda larga e não-estruturada, de natureza MLCT. Os decaimentos de luminescência foram excitados nessa banda de transferência de carga.

A curva de decaimento de luminescência do composto Ru-TCNQ com excitação em 400nm está ilustrado na Figura 18. Observa-se um comportamento biexponencial com tempos de vida de 1,4 e 11,4 ns.

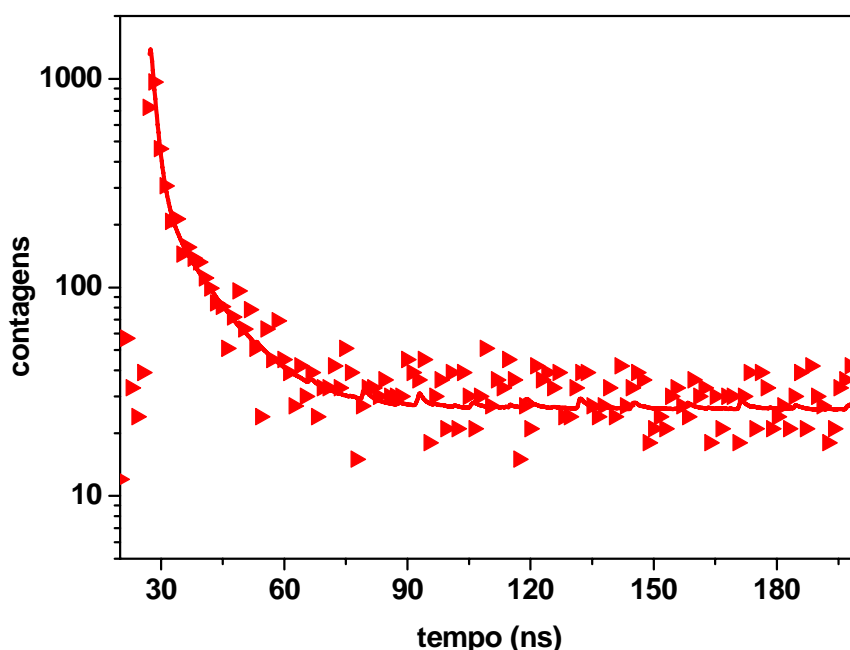


Figura 18 – Curva de decaimento de luminescência do complexo Ru-TCNQ em DMF.

$$\lambda_{\text{exc}} = 400\text{nm.}$$

Estes tempos de vida relativamente curtos devem estar associados aos processos de desativação do ligante TCNQ. Tanto o complexo Ru-TCNQ quanto o TCNQ livres apresentam bandas de absorção na região de 400 nm. A banda referente ao TCNQ, entretanto, possui menor energia, facilitando o processo de desativação. O tempo de vida mais curto, provavelmente, está associado a esta desativação do estado excitado do ligante TCNQ. A transferência de energia entre os estados tripleto do ligante TCNQ e do

complexo de Ru não é descartada, porém como o estado excitado referente ao ligante TCNQ possui menor energia, há uma maior estabilização deste estado. Assim, o tempo de vida longo deve ser referente a população desse estado de menor energia.

O complexo Ru-TCNE também apresentou um decaimento biexponencial, porém com um tempo de vida curto de 15ns e um tempo de vida longo de e 563ns (Figura 19).

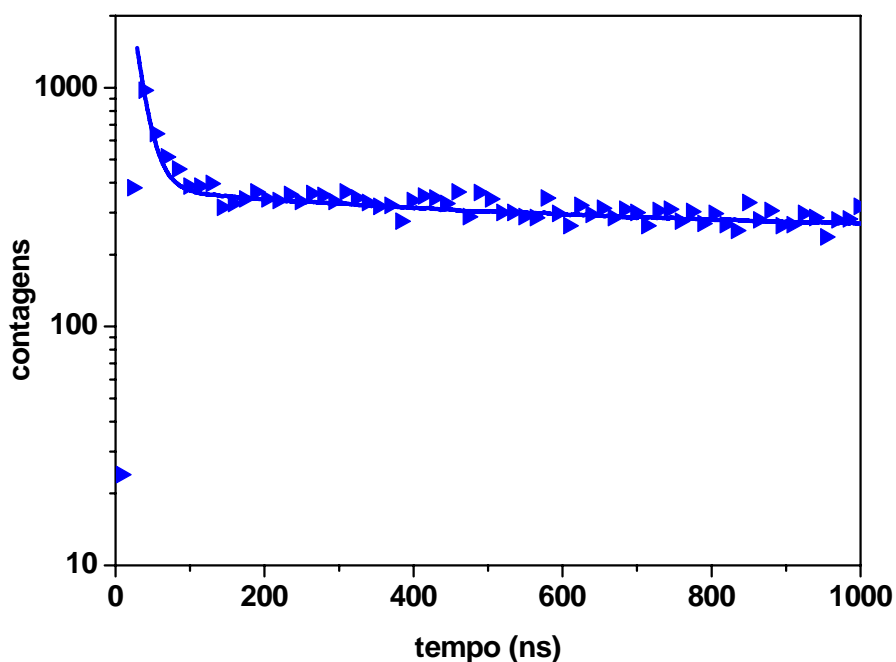


Figura 19 – Curva de decaimento de luminescência do composto Ru-TCNE em metanol. $\lambda_{exc} = 400nm$.

Nesse caso, o tempo de vida mais curto está relacionado aos processos de desativação do ligante TCNE, pois apresenta níveis de energia do estado excitado inferiores ao complexo de Ru. O componente de tempo de vida longa está relacionado a MLCT do complexo de rutênio. Deve ocorrer aqui, também, transferência de energia entre os estados triplete do ligante TCNE e do complexo de Ru, mas neste caso, a diferença de energia não é tão grande quanto a do ligante TCNQ. A contribuição deste segundo tempo de vida é menor ($\tilde{b}_2 = 0,053$), indicando que a desativação do estado excitado ocorre principalmente pelo ligante TCNE.

Os tempos de vida dos compostos analisados em DMF e metanol estão listados na tabela 5. O tempo de vida médio do decaimento de luminescência calculado neste caso é dado pela função biexponencial representada pela equação 4

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tilde{b}_1 \tau_1^2 + \tilde{b}_2 \tau_2^2}{\tilde{b}_1 \tau_1 + \tilde{b}_2 \tau_2} \quad (4)$$

onde \tilde{b}_1 e \tilde{b}_2 são os fatores pré-exponenciais normalizados da função de decaimento. Esses fatores são referentes à importância ou peso da contribuição de τ_1 e τ_2 na função de decaimento. A normalização desses fatores é feita pela equação 5

$$\tilde{b}_1 = \frac{b_1}{b_1 + b_2} \quad (5)$$

Tabela 5 – Tempos de vida dos compostos Ru-TCNQ e Ru-TCNE em DMF e Metanol, respectivamente, na ausência de oxigênio.

COMPOSTO	SOLVENTE	τ_1 , ns (\tilde{b}_1)	τ_2 , ns (\tilde{b}_2)	$\langle \tau \rangle$, ns	χ^2
Ru-TCNQ	DMF	1,35 (0,867)	11,36 (0,133)	6,99	1,029
Ru-TCNE	MeOH	15,00 (0,947)	563,20 (0,053)	386,43	1,002

T = 298K. $\lambda_{exc} = 400\text{nm}$.

4.5. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

4.5.1 Complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂]

O espectro de FTIR do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] em pastilha de KBr apresentou bandas características de complexos bipyridínicos de rutênio, Figura 20. Observou-se uma banda larga em 3401cm⁻¹, referente ao estiramento OH do grupo carboxila⁷², duas bandas intensas em 1604cm⁻¹ e em 1377cm⁻¹ que foram atribuídas ao estiramento C=O do grupo carboxílico e ao estiramento simétrico do grupo carboxilato (COO⁻)^{72,77}, respectivamente. Essas bandas vibracionais são indícios da presença dos grupos carboxílicos no ligante bipyridina. As bandas em torno de 3100cm⁻¹ e em 771cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento C—H⁷⁸ e a sua deformação fora do plano, respectivamente. Em 1464 e 1432cm⁻¹, observa-se as bandas associadas aos estiramentos simétricos C=C e C=N do anel aromático, respectivamente⁷⁸. Os dados apresentados no espectro vibracional indicam a formação do complexo. A Tabela 6 apresenta os principais estiramentos para o composto analisado.

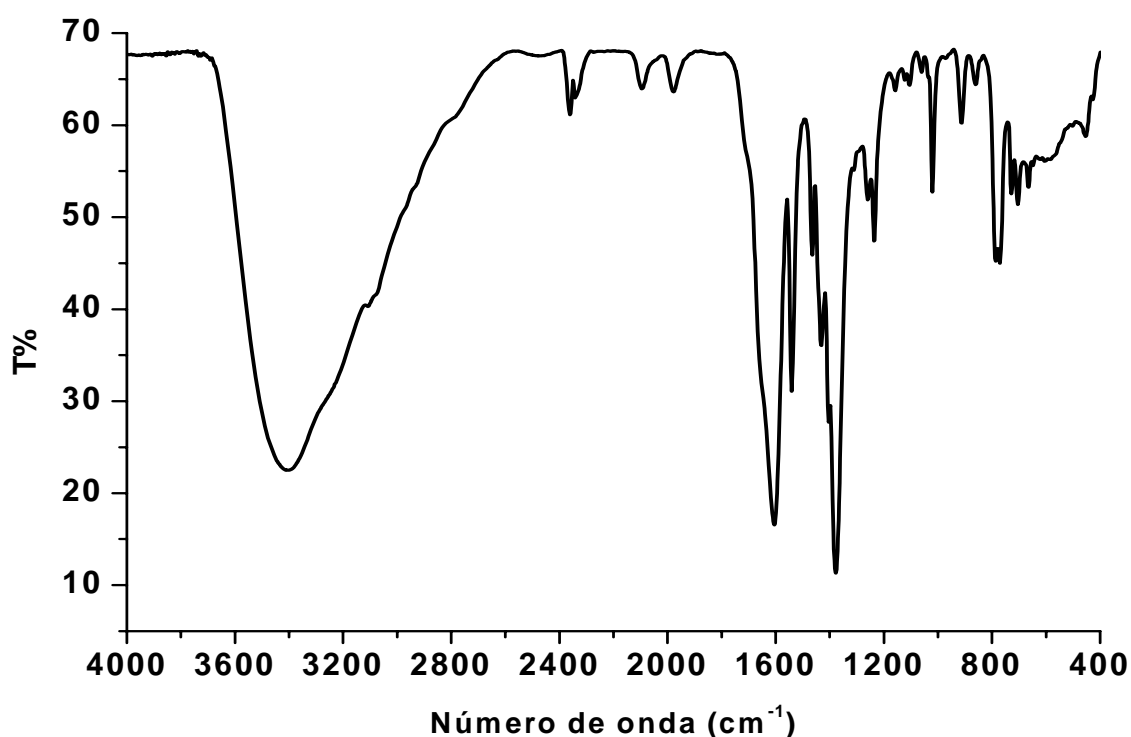


Figura 20 – Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] em pastilha de KBr.

Tabela 6 – Principais freqüências observadas no espectro vibracional do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] em pastilha de KBr.

Número de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3401 (F)	v(O – H)
3100 (M)	v(C – H)
1604 (F)	v(C = O)
1464 (M)	v(C = C)
1432 (M)	v(C = N)
1377 (F)	v _{sim} (COO ⁻)
771 (M)	δ(C–H)

Intensidade das bandas: v = estiramento; δ = deformação angular; F = forte, M = médio.

4.5.2. Complexo Ru-TCNQ

Para a caracterização da coordenação de compostos polinitrilados do tipo TCNX, a espectroscopia vibracional na região do infravermelho mostra-se bastante satisfatória, devido à caracterização através do estiramento nitrila do ligante⁵, sendo possível também atribuir o estado de oxidação destas espécies orgânicas quando complexadas¹. O ligante TCNQ apresenta, em sua estrutura, quatro grupos nitrila. Por pertencer ao grupo pontual D_{2h}⁷⁹, deveria apresentar duas bandas referentes ao estiramento C≡N. O espectro vibracional na região do infravermelho do ligante TCNQ em sua forma neutra, TCNQ⁰ (Figura 21), apresenta somente uma banda de estiramento C≡N, em 2224cm⁻¹. Essa banda, de acordo com a literatura, é a sobreposição das duas bandas de estiramento C≡N da molécula⁷⁹.

As bandas referentes ao estiramento C≡N do ligante TCNQ são muito sensíveis ao seu estado de oxidação⁵, sendo observado uma redução nos valores de número de onda no espectro da espécie na forma reduzida (LiTCNQ), Figura 22. A espécie na forma de sal de lítio apresenta-se no estado de oxidação -1 e são observadas duas bandas em menores energias, 2198 e 2167cm⁻¹, quando comparados ao ligante na forma neutra. O deslocamento dessa banda é explicado baseado no fato de as espécies TCNX apresentarem em sua forma neutra os orbitais ligantes completamente preenchidos⁵. Dessa

forma, o orbital desocupado de menor energia (LUMO) é um orbital π^* . Para que haja a formação da espécie na forma reduzida, os elétrons adicionados deverão ocupar orbitais antiligantes, provocando uma redução na ordem de ligação $C\equiv N$ e, conseqüentemente, ocasionando o deslocamento dessas bandas para menores valores de número de onda, quando comparado ao ligante na forma neutra⁵.

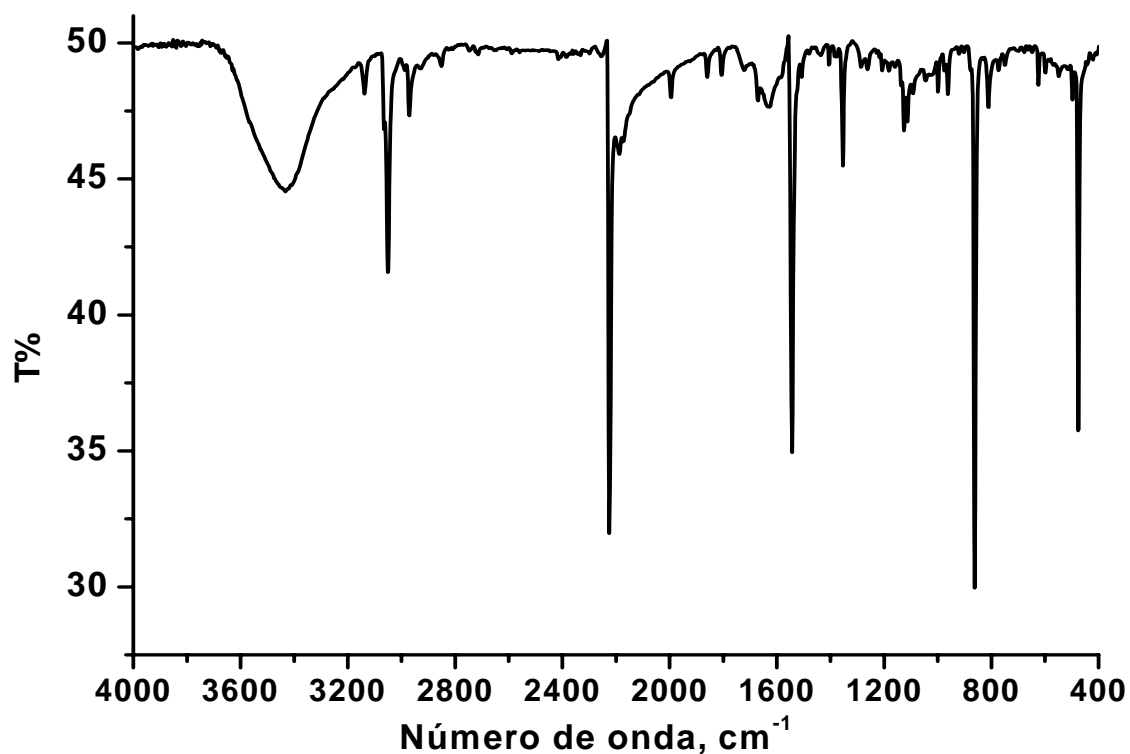


Figura 21 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante TCNQ na sua forma livre em pastilha de KBr.

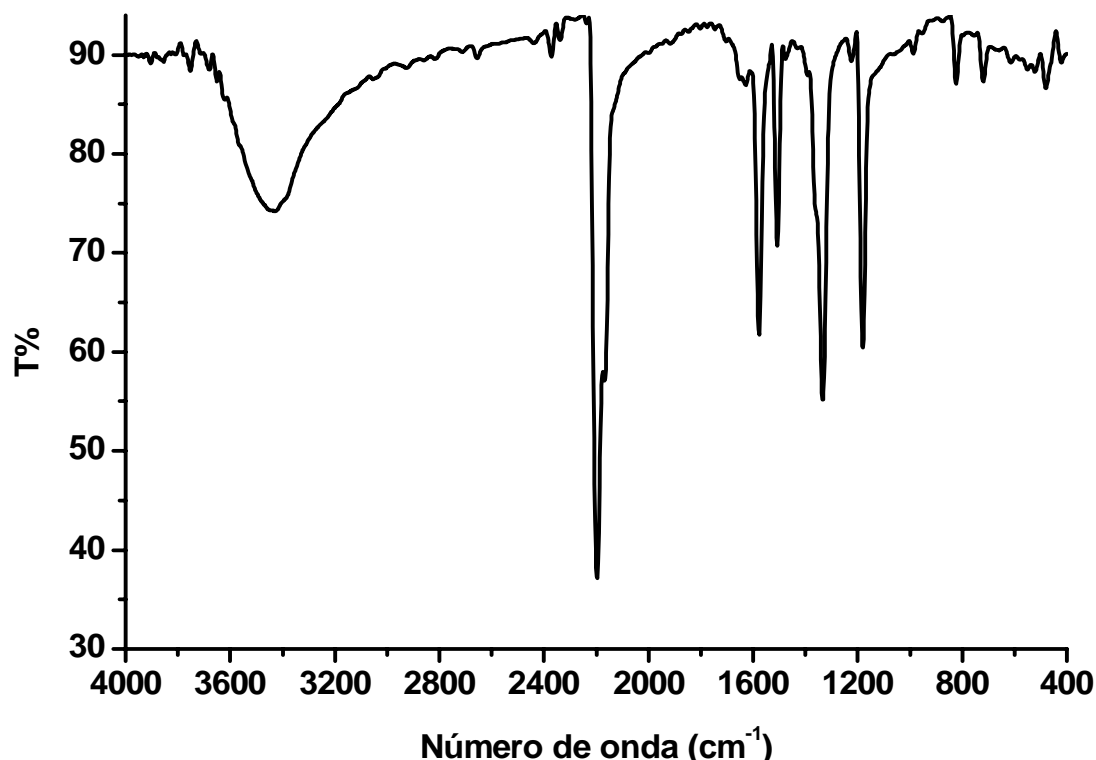


Figura 22 – Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante TCNQ na forma de sal de lítio (LiTCNQ) em pastilha de KBr.

A espectroscopia vibracional na região de infravermelho é essencial na caracterização de complexos contendo o ligante TCNQ. A coordenação do ligante via nitrila através do átomo de nitrogênio é observada no infravermelho, através do desdobramento da banda correspondente a este estiramento em até quatro bandas com menores números de onda, se comparado ao ligante livre de coordenação⁵. Esta observação é um dos principais meios de afirmação da coordenação do ligante a um centro metálico.

O espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo Ru-TCNQ (Figura 23), além das bandas características de complexos com ligantes bipyridínicos, apresenta duas bandas de estiramento nitrila, devido à coordenação do ligante TCNQ ao centro metálico. As bandas em 3419 e 1721 cm^{-1} são referentes aos estiramentos O–H e C=O, respectivamente, confirmando a presença dos grupos carboxílicos no ligante bipyridina. Observou-se um deslocamento significativo dessas bandas, em comparação ao complexo de partida, passando de 3401 para 3419 cm^{-1} para $\nu\text{O–H}$ e de 1604 para 1721 cm^{-1} para $\nu\text{C=O}$ ⁷⁸. Essas variações eram esperadas,

considerando o fato do ligante TCNQ apresentar forte carácter π retirador, dessa forma, quando coordenado ao centro metálico de Ru^{II} promovem uma efetiva retrodoação, acarretando na diminuição do comprimento de ligação, refletindo diretamente nos valores das frequências obtidas no infravermelho.

A banda em 1598cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=C do ligante coordenado na forma reduzida⁷⁴, ocorrendo um pequeno deslocamento para maiores energias em relação ao ligante livre. As bandas em 2197 e 2142cm^{-1} são referentes ao estiramento C≡N do ligante TCNQ. Essas bandas, situadas em região de menor energia em relação ao ligante livre de coordenação, são as principais características da formação do complexo Ru-TCNQ, pois evidencia a transferência de elétrons entre doador e receptor^{5,79,80}. Observa-se que, além do desdobramento das bandas de estiramento C≡N, ocorre também o deslocamento dessas bandas para valores de menores números de onda, ou seja, menor energia. De acordo com a literatura⁵, isso indica a formação de um complexo, onde o ligante apresenta-se na forma reduzida (TCNQ⁻). Esta observação também foi feita por Hartmann e colaboradores⁸⁰ ao estudar os complexos de transferência de carga do tipo $[(\text{C}_5\text{R}_5)_2(\text{CO})\text{Ti}(\text{TCNX})]$, onde R = Me ou H e X = Q ou E. Nos complexos acima citados, o deslocamento das bandas de estiramento nitrila foi atribuído à formação de complexo de transferência de carga com a redução do ligante ocorrendo no momento da coordenação ao metal. O aparecimento de um maior número de bandas na região das nitrilas, em comparação ao ligante livre de coordenação é condizente com a coordenação do ligante ao centro metálico, como apresentado em outros complexos mono e tetranucleares reportados na literatura^{54,76,80}. Os dados apresentados no espectro na região do infravermelho evidenciam a formação do complexo Ru-TCNQ.

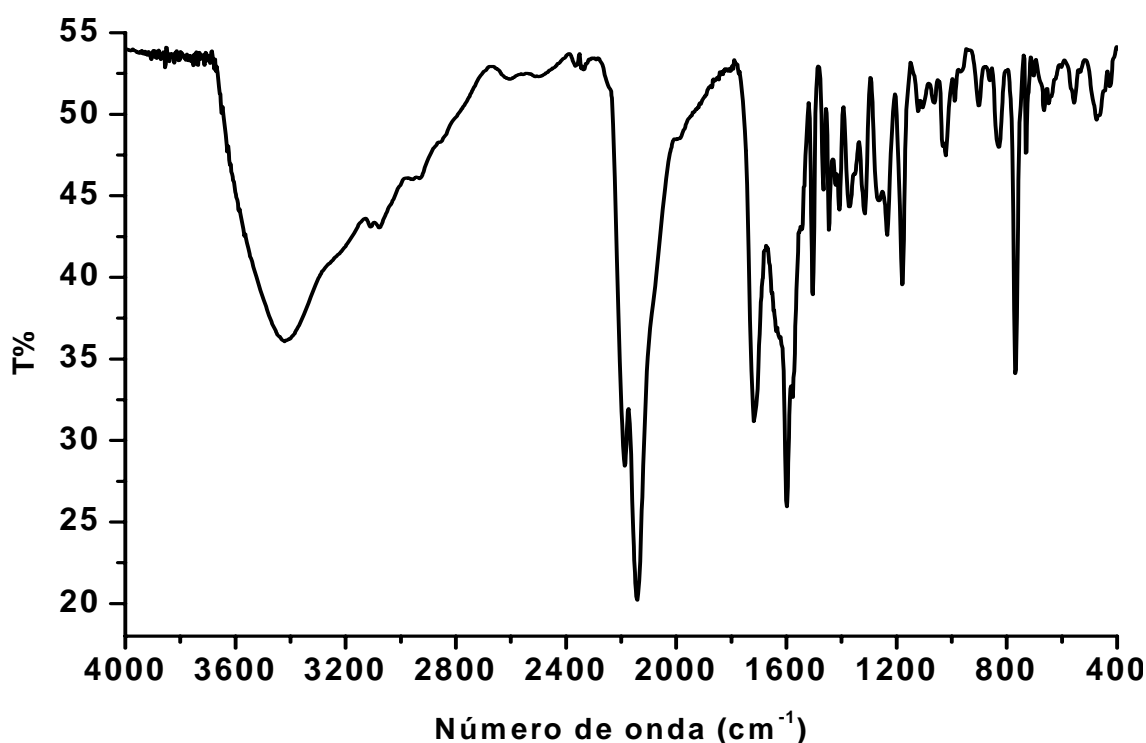


Figura 23 – Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo Ru-TCNQ em pastilha de KBr.

4.5.3. Complexo Ru-TCNE

A molécula de TCNE, assim como o TCNQ, apresenta uma estrutura planar e pertence ao grupo pontual D_{2h}^5 . Por ter quatro grupos $C\equiv N$, deveria apresentar quatro modos de estiramento nitrila. Entretanto, somente dois modos ativos para o estiramento $C\equiv N^5$ são observados para o composto $TCNE^0$ no espectro de infravermelho em 2262 e 2230 cm^{-1} . Da mesma forma, observa-se apenas dois modos de estiramento $C-C$ em 1153 e 956 cm^{-1} . O ligante $TCNE^-$ na forma de sal de lítio, levando-se em consideração que a molécula pertença ao grupo pontual D_{2h} , ou seja, não sofra distorção, também apresenta dois modos ativos no infravermelho para o estiramento das ligações $C\equiv N$, observados em 2187 e 2146 cm^{-1} e dois modos de estiramento $C-C$ em 1155 e 1180 cm^{-1} . Esta diferença nos valores dos estiramentos deve ocorrer devido a adição do elétron ao TCNE que enfraquece as ligações $C\equiv N$ e fortalece a ligação $C-C^5$. Isso é consistente com os cálculos de orbitais

moleculares^{32,33,81} onde os elétrons adicionados vão para um orbital antiligante do CN, diminuindo a ordem de ligação.

O ligante TCNE⁰ não apresenta a banda referente ao estiramento C=C, devido a este modo vibracional ser inativo no infravermelho, sendo observada no espectro de Raman^{2,82} em 1526cm⁻¹. Já para a espécie reduzida na forma de sal de lítio (LiTCNE), observa-se o aparecimento de bandas adicionais na região de 1400cm⁻¹, que são atribuídas à ativação do modo de estiramento da ligação C=C que ocorre através da interação entre o cátion (Li⁺) e o ânion (TCNE⁻)⁸³⁻⁸⁶. A presença de bandas nessa região em complexos metálicos com este ligante é um forte indício da coordenação do TCNE na forma reduzida. O espectro do ligante TCNE⁰ encontra-se ilustrado na Figura 24.

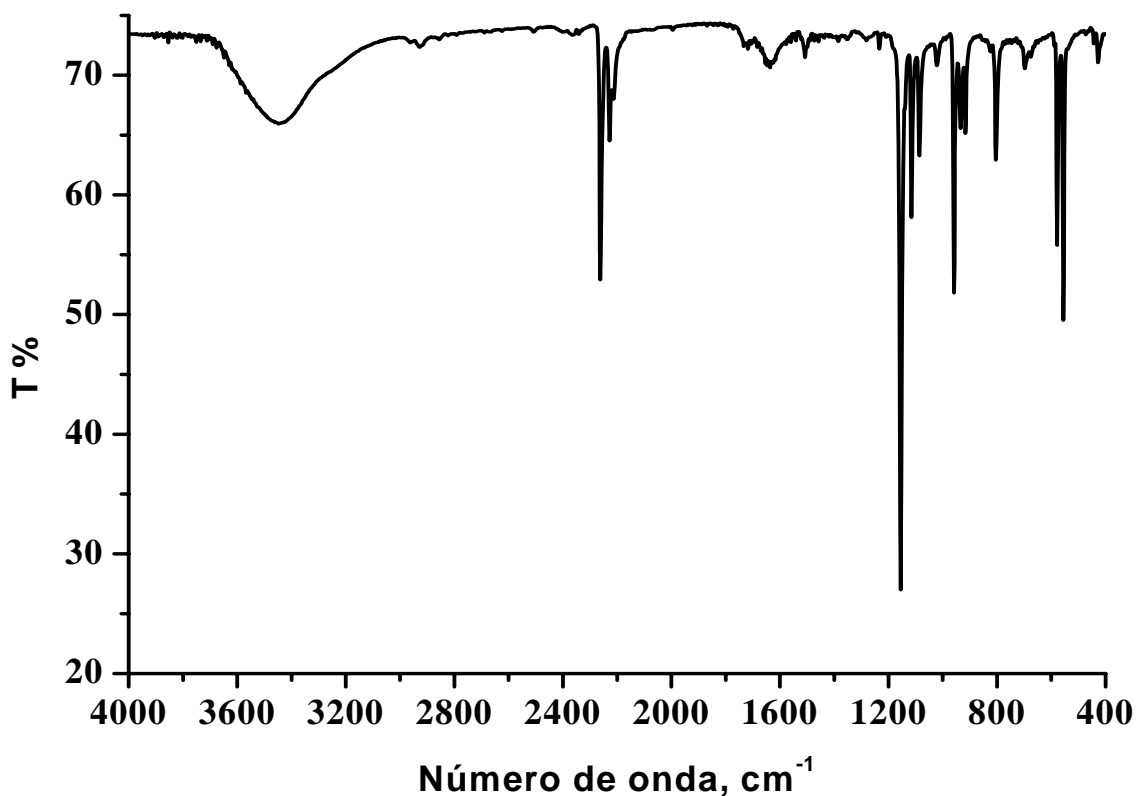


Figura 24 – Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante TCNE em pastilha de KBr.

O espectro vibracional na região do infravermelho para o complexo Ru-TCNE, Figura 25, apresenta bandas na região dos ligantes bipyridínicos bem como na região de estiramento do grupo nitrila, devido à presença do ligante

TCNE no complexo. Em 3420 e 1723cm^{-1} , observa-se as bandas referentes aos estiramentos das ligações O–H e C=O, respectivamente⁷⁸, que estão presentes no ligante bipyridina. As bandas em 2200 , 2173 e 2083cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento da ligação C≡N do ligante TCNE. Segundo Kaim e colaboradores², a presença de um número maior de bandas na região de estiramento nitrila, sendo possível a presença de até quatro bandas, é condizente com a formação de um complexo de transferência de carga, cuja coordenação ocorre via nitrila. O deslocamento dessas bandas para regiões de menor energia, de acordo com a literatura⁵, evidência a formação de um complexo de transferência de carga com o ligante em sua forma reduzida (TCNE⁻).

Uma outra evidência de coordenação do TCNE ao centro metálico através do espectro de infravermelho é o aparecimento da banda em 1441cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação C=C da molécula TCNE. Essa banda, como citado anteriormente, é inativa no infravermelho para a molécula neutra. O surgimento dessa banda no espectro vibracional de um complexo de transferência de carga, é um indício de coordenação do ligante na forma reduzida^{83–86}. A Tabela 7 mostra os principais estiramentos para os compostos Ru-TCNX analisados.

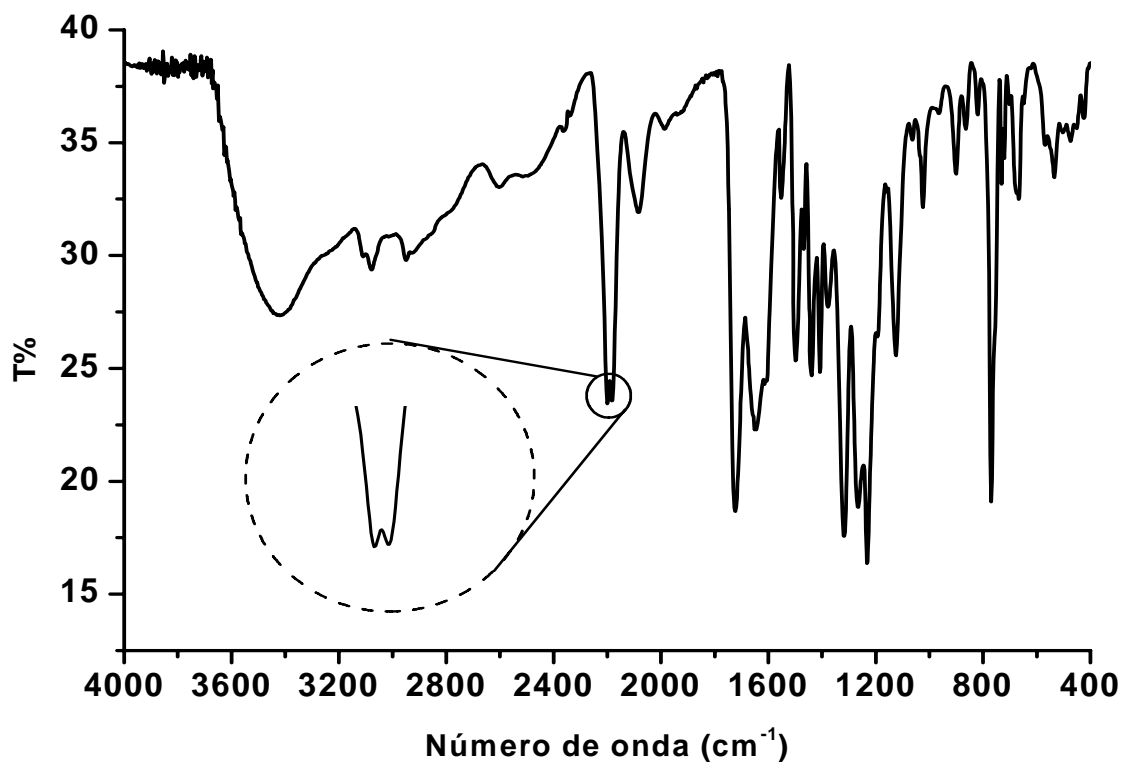


Figura 25 – Espectro vibracional na região do infravermelho do complexo Ru-TCNE em pastilha de KBr.

Tabela 7 – Principais valores de estiramentos, em cm^{-1} , para os compostos analisados em pastilha de KBr.

Compostos	$\nu\text{O-H}$	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C=C}$	$\delta\text{C-H}$
TCNQ	n.o.	n.o.	2224	1542	862
					475
Ru-TCNQ	3419	1721	2197	1598	769
			2142		
TCNE	n.o.	n.o.	2262	n.o.	n.o.
			2230		
Ru-TCNE	3420	1723	2200	1441	770
			2173		
			2083		

n.o. = não observado; ν = estiramento; δ = deformação angular.

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho, além de evidenciar o estado de oxidação² para os ligantes polinitrilados TCNX, também permite calcular o grau de transferência de carga (Z) que ocorre entre um sistema do tipo D⁺R⁻, onde D = doador e R = receptor^{17,87-89}. A absorção de radiação em complexos de transferência de carga (TC) envolve a transferência de um elétron do doador para o orbital associado com o receptor¹⁷.

Experimentalmente, Z pode ser determinado através de vibrações intramoleculares totalmente simétricas, pela energia do deslocamento $\Delta\nu$ de determinadas vibrações contidas no espectro de Infravermelho ou Raman, de acordo com a equação 6

$$Z = 2 \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_0} \right) \cdot \left[1 - \left(\frac{\nu_1^2}{\nu_0^2} \right) \right]^{-1} \quad (6)$$

onde ν_0 e ν_1 correspondem à posição da banda investigada no espectro do composto livre e íon radical, respectivamente. Essa equação tem sido aplicada na determinação de TC em diferentes sistemas do tipo doador-receptor^{90,91}. Através deste cálculo, pode-se analisar se a molécula possui propriedades de condutividade elétrica.

Os compostos polinitrilados são conhecidos por apresentarem propriedades magnéticas e condutoras² com elevados valores de condutividade, sendo estudados no ramo de semicondutores orgânicos^{92,93}. O uso de complexos metálicos de transferência de carga tem sido estudado com a finalidade de se conseguir bons condutores elétricos, fazendo o uso de centros metálicos coordenados a compostos orgânicos como a molécula TCNQ¹⁷.

Para calcular o grau de transferência de carga entre a molécula doadora e a receptora é necessário analisar as bandas referentes à transferência de carga ocorrida no complexo no espectro de Infravermelho ou Raman. No caso dos complexos Ru-TCNQ e Ru-TCNE, estas bandas são as que se referem ao modo de estiramento do grupo nitrila²⁶, observadas na região entre 2270 e 2100cm⁻¹. Os cálculos foram baseados nos valores de frequências 2197cm⁻¹ para Ru-TCNQ e 2200cm⁻¹ para Ru-TCNE, com os experimentos sendo

realizados à temperatura ambiente para ambos os complexos. Os resultados obtidos (Tabela 8) apresentaram valores de Z numa relação linear entre 0 e 1, obtendo-se para o complexo Ru-TCNQ o valor de $Z = 0,66 e^-/\text{molécula}$ e para o complexo Ru-TCNE, $Z = 0,78 e^-/\text{molécula}$. Esses compostos, de acordo com a literatura¹⁸, apresentam-se como materiais condutores, comparados a sistemas como TTF-TCNQ ($Z=0,59$) e HMTTF-TCNQ ($Z=0,72$). Verifica-se, assim, que os compostos apresentam uma alta condutividade eletrônica à temperatura ambiente e a interação entre doador e receptor no complexo Ru-TCNE é maior do que no complexo Ru-TCNQ.

Tabela 8 – Freqüências de $\nu_{C\equiv N}$ e valores de grau de transferência de carga para os compostos TCNQ⁻, Ru-TCNQ, TCNE⁻ e Ru-TCNE.

Complexo	ν_1 (cm ⁻¹)	$ \nu_1 - \nu_0 $ (cm ⁻¹)	Z
TCNQ ⁻	2183	41	1,00
Ru-TCNQ	2197	27	0,66
TCNE ⁻	2183	79	1,00
Ru-TCNE	2200	62	0,78

Freqüência de $\nu_{C\equiv N}$ do TCNQ⁰ $\nu_0 = 2224 \text{ cm}^{-1}$ e do TCNE⁰ $\nu_0 = 2262 \text{ cm}^{-1}$.

4.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma técnica espectroscópica que detecta espécies contendo elétrons desemparelhados, ou seja, espécies paramagnéticas, quando postos sob a influência de um campo magnético. Esta técnica é particularmente útil para se obter informações sobre o estado de oxidação, tipo de ligante e simetria dos compostos analisados. Os espectros de RPE são analisados a partir do valor do fator g , que dá informações acerca da estrutura eletrônica do centro paramagnético⁹⁴. Este valor, para um elétron livre, ou seja, teoricamente não influenciado por qualquer fator externo, é de 2,0023. O valor de g em um experimento de RPE é obtido através da equação 7

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0 \quad (7)$$

onde ΔE = diferença de energia entre os estados paralelo e antiparalelo; h = constante de Planck; ν = frequência; g = fator g ou fator de separação espectroscópica; μ_B = magneton de Bohr; B_0 = campo magnético aplicado. A utilização deste método possibilitará a detecção do estado de oxidação dos ligantes TCNQ e TCNE coordenados ao centro metálico Ru(II).

Os espectros de RPE em banda X dos compostos Ru-TCNQ e Ru-TCNE foram registrados em amostras sólidas a temperatura de 77K. O espectro de RPE do composto Ru-TCNQ foi caracterizado por um sinal bem resolvido em $g = 2,005$ (Figura 26). Este sinal singleto obtido foi atribuído ao ligante TCNQ coordenado ao centro metálico na forma radicalar. O valor de g para o complexo Ru-TCNQ é concordante com os que são citados na literatura para o TCNQ em complexos semelhantes^{49,54,56,80,95,96}. O ligante livre de coordenação apresenta, de acordo com a literatura⁵⁶, $g = 2,0026$. A diferença entre os valores de g apresentados entre o complexo Ru-TCNQ e o ligante livre nos permite, então, afirmar que a molécula de TCNQ está coordenada ao centro metálico na forma reduzida.

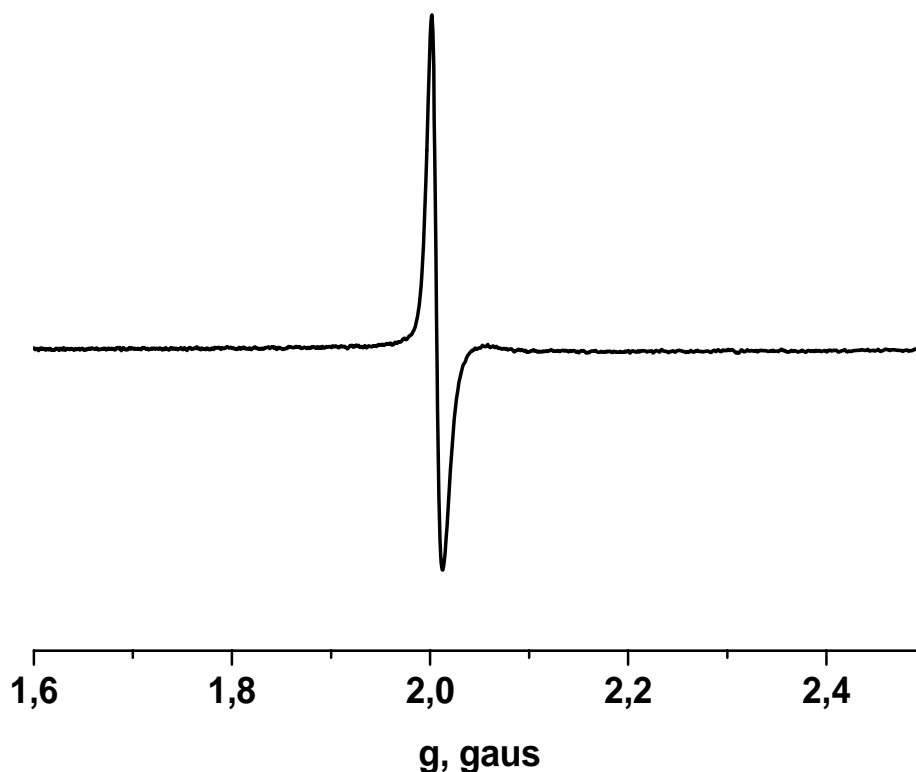


Figura 26 – Espectro de RPE do complexo Ru-TCNQ a 77K.

O espectro de RPE para o complexo Ru-TCNE apresentou uma estrutura hiperfina, resultante da interação de um elétron desemparelhado e um núcleo magnético no complexo⁹⁴ (Figura 27). Este comportamento é condizente com dados reportados na literatura^{49,54,56,80,95,97} para complexos contendo o ligante TCNE coordenado ao centro metálico na forma reduzida. O ligante TCNE na forma reduzida (TCNE⁻) possui valor de $g = 2,0027$ ⁹⁷. Já o complexo Ru-TCNE apresentou um valor de $g = 2,010$. A diferença nos valores de g para o ligante livre e após coordenação indicam a formação do complexo Ru-TCNE.

Os dados apresentados pelos espectros de RPE para os complexos Ru-TCNQ e Ru-TCNE confirmam os resultados apontados pelos espectros de infravermelho para ambos os complexos, onde há a observação da coordenação dos ligantes TCNQ e TCNE ao centro metálico de Ru(II) na forma de ânion radical.

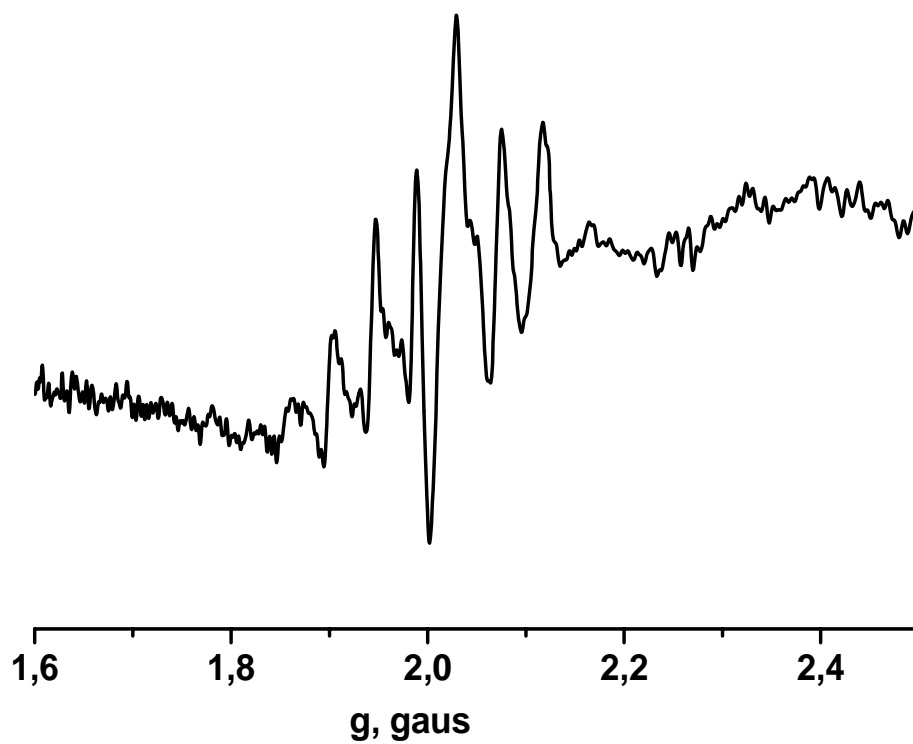


Figura 27 – Espectro de RPE do complexo Ru-TCNE a 77K.

4.7. Medidas Eletroquímicas

4.7.1. Complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂]

O comportamento redox do complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] foi estudado usando um eletrodo de platina em solução de TBA/DMF 0,1 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 100 mV/s para potenciais positivos. O processo relativo ao par redox Ru^{III/II} mostrou-se como sendo *quasi-reversível* em 0,61 V vs ENH, com uma separação de 0,86 V entre o potencial de pico anódico e o catódico (Figura 28) e uma razão entre as correntes de pico de aproximadamente 1. Comparando-se ao complexo *cis*-[Ru(bpy)₂Cl₂], que tem valor de potencial 0,55 V vs ENH⁶⁶, observa-se que a introdução de grupos carboxílicos ao ligante bipyridina estabiliza o centro metálico com isso, aumentando o potencial redox. Segundo a literatura⁹⁸, o aumento do número de grupos retiradores de elétrons nos ligantes, promove uma maior dificuldade de oxidação do metal e a redução dos ligantes torna-se mais fácil. O valor de potencial para o complexo é condizente com dados reportados na literatura^{66,99} para compostos semelhantes. A Tabela 9 resume os potenciais de meia onda para o complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] e compostos semelhantes.

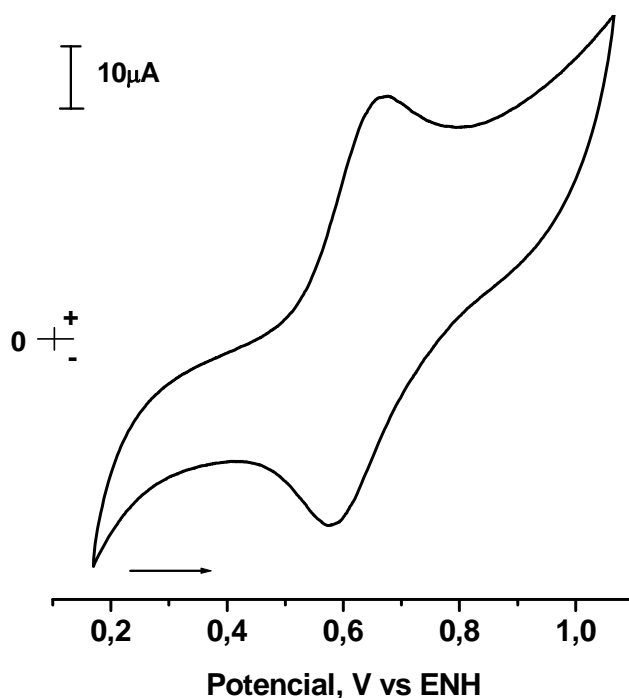


Figura 28 – Voltamograma Cíclico do eletrodo de Pt em solução de DMF contendo PTBA 0,1 mol.L⁻¹ e o complexo *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂] a 100 mV/s.

Tabela 9 – Potenciais formais de meia-onda ($E_{1/2}$) de complexos similares. Potenciais em V vs ENH.

Composto	$E_{1/2}$	Referência
[Ru(bpy) ₃] ²⁺	1,53	99
[Ru(dcbpy) ₂ Cl ₂]	0,81	66
[Ru(dcbpy)(bpy)Cl ₂]	0,61	Este trabalho
[Ru(bpy) ₂ Cl ₂]	0,55	66

Onde bpy = 2,2'-bipiridina; dcbpy = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina

4.7.2. Complexo Ru-TCNQ

O estudo eletroquímico de complexos metálicos formados a partir de ligantes polinitrilados é normalmente difícil de ser realizado, por apresentar um processo referente ao centro metálico e dois referentes ao ligante (TCNX^{0/-1} e TCNX^{-1/-2}).

Para se fazer um estudo comparativo, foram feitas as medidas eletroquímicas dos ligantes TCNQ e TCNE livres de coordenação. O voltamograma cíclico do eletrodo de Pt em solução de DMF contendo PTBA 0,1mol.L⁻¹ e o TCNQ a 100mV/s (Figura 29a), apresentou dois processos *quasi-reversíveis*, referentes aos dois processos seqüenciais da redução de um elétron. O processo redox em 0,05V vs ENH é referente ao par redox TCNQ^{-2/-1} e em 0,65V, referente à segunda oxidação do ligante TCNQ^{-1/0}. O Voltamograma Cíclico para o ligante TCNE foi obtido em acetonitrila, e encontra-se ilustrado na Figura 29b, cujos processos referentes aos pares TCNE^{-2/-1} e TCNE^{-1/0} possuem - 0,48 e 0,50V vs ENH, respectivamente.

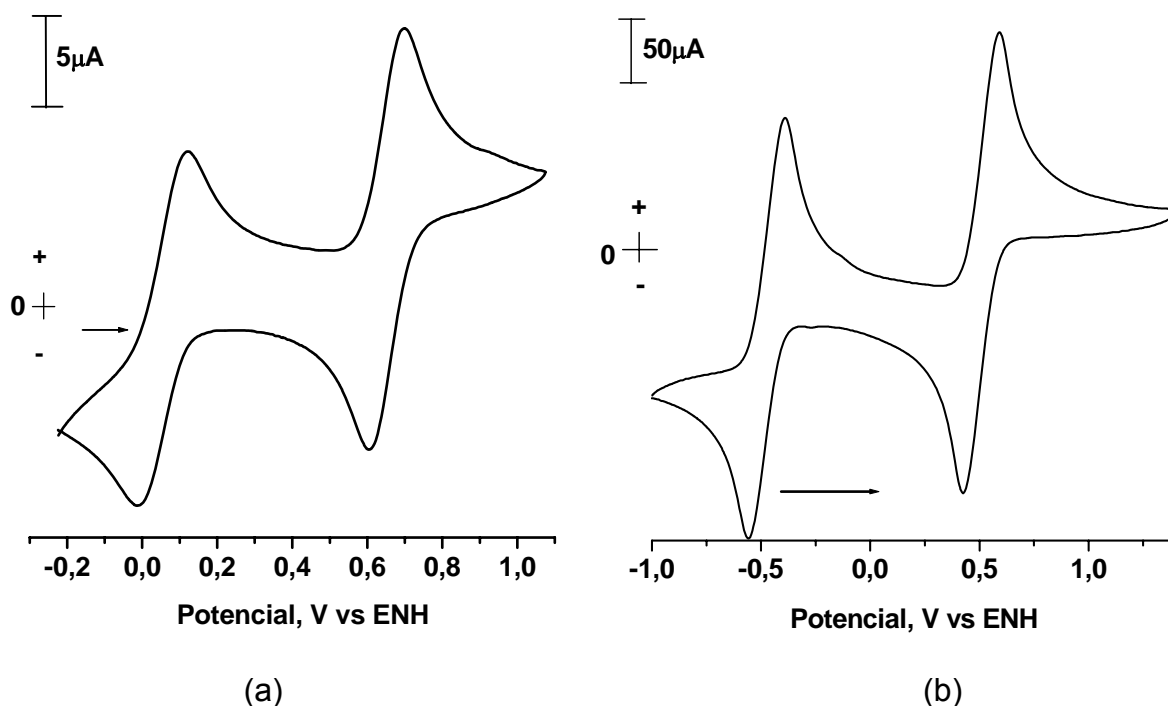


Figura 29 – Voltamogramas Cíclicos do eletrodo de Pt em solução de DMF (a) e acetonitrila (b) contendo PTBA $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e os ligantes (a) TCNQ e (b) TCNE a 100mV/s .

A voltametria cíclica para o complexo Ru-TCNQ (Figura 30) apresentou três processos eletroquímicos como já era esperado. O processo redox *quasi-reversível* observado em $0,70\text{V}$ vs ENH pode ser atribuído ao centro metálico ($\text{Ru}^{\text{III/II}}$). Os outros dois processos em $0,51\text{V}$ (*quasi-reversível*) e $0,10\text{V}$ (*quasi-reversível*), podem ser atribuídos aos processos seqüenciais da redução de um elétron do ligante polinitrilado, $\text{TCNQ}^{0/-1}$ e $\text{TCNQ}^{-1/-2}$, respectivamente. A variação do potencial do centro metálico do complexo Ru-TCNQ, cerca de $0,09\text{V}$ para valores mais positivos, quando comparado ao composto de partida *cis*- $[\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{bpy})\text{Cl}_2]$, pode ser atribuída ao efeito π receptor do ligante TCNQ, estabilizando o centro metálico na sua forma reduzida, através da interação “back-bonding”.

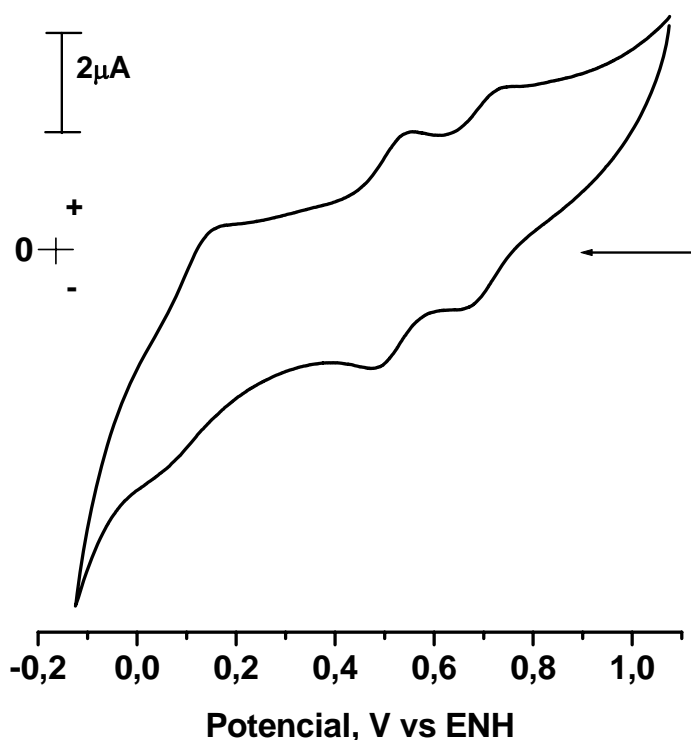


Figura 30 – Voltamograma Cíclico do eletrodo de Pt em solução de DMF contendo PTBA $0,1\text{mol.L}^{-1}$ do complexo Ru-TCNQ a 100mV/s .

Devido ao comportamento apresentado pelo composto Ru-TCNQ em solução de DMF na espectroscopia de absorção eletrônica, analisou-se o complexo, também por eletroquímica, durante um intervalo de tempo de 24h, sob atmosfera inerte. A Figura 31 ilustra o comportamento do composto Ru-TCNQ com tempos de 0 e 24h, comparando-se ao ligante TCNQ livre de coordenação. Observaram-se variações nos valores de potenciais tanto dos pares redox referentes ao ligante, quanto para o par redox referente ao centro metálico. Os processos deslocaram-se para valores mais positivos comparando-se as medidas realizadas em $t = 0\text{h}$ e $t = 24\text{h}$, sendo observados os potenciais para a primeira e segunda redução do ligante em $0,53$ e $0,22\text{V}$ vs ENH, respectivamente, e a redução do par redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ em $1,01\text{V}$ vs ENH. Esses dados sugerem a oxidação do ligante TCNQ presente no complexo na forma reduzida. Os resultados eletroquímicos são condizentes com os dados de espectroscopia de absorção eletrônica, que sugerem a oxidação do ligante TCNQ no complexo. Na Tabela 10 encontram-se resumidos os resultados eletroquímicos dos compostos Ru-TCNQ com tempos iguais a 0 e 24h.

Tabela 10 – Dados do monitoramento eletroquímico do complexo Ru-TCNQ nos tempos 0 e 24h.

Ru-TCNQ	t =0h	t =24h
$E_{red\ metal}$	0,70	1,01
E_{red1}	0,51	0,53
E_{red2}	0,10	0,22

Condições: Solução de TBA/DMF 0,1mol.L⁻¹ a 100mV/s; Potencial, V vs ENH.

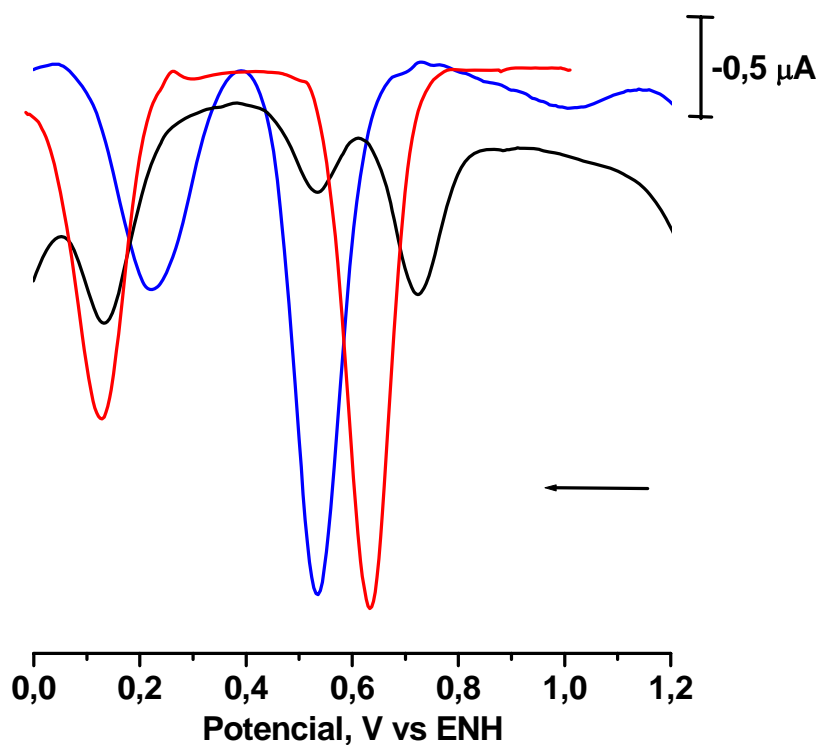


Figura 31 – Voltamograma de Pulso Diferencial do eletrodo de Pt em solução de DMF contendo PTBA 0,1mol.L⁻¹ e os compostos TCNQ (—) e Ru-TCNQ em t = 0 h (—) e t = 24 h (—) a 100mV/s.

4.7.3. Complexo Ru-TCNE

Os dados para o composto Ru-TCNE foram obtidos em TBA/DMF 0,1mol.L⁻¹, utilizando-se a técnica de Voltametria de Pulso Diferencial (DPV). O complexo apresentou três processos eletroquímicos, sendo dois referentes às reduções do ligante TCNE e um processo referente ao centro metálico (Figura 32). A redução referente ao par redox Ru^{III/II} é observada em 1,30V vs ENH. Um deslocamento de cerca de 0,69V para valores mais positivos é verificado em relação ao complexo de partida *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂]. O centro metálico, desta forma, é estabilizado na forma reduzida. Os dois processos em 0,78 e 0,10V foram atribuídos aos pares TCNE^{0/-1} e TCNE^{-1/-2}, respectivamente.

O complexo Ru-TCNE apresentou maior potencial redox em relação ao centro metálico do que o complexo Ru-TCNQ. O aumento no potencial do complexo Ru-TCNE indica um efeito retirador mais pronunciado do ligante TCNE em relação ao TCNQ. Isto significa que há uma interação π “back-bonding” mais intensa entre o centro metálico e o ligante polinitrilado TCNE, aumentando a estabilidade termodinâmica do metal na forma reduzida.

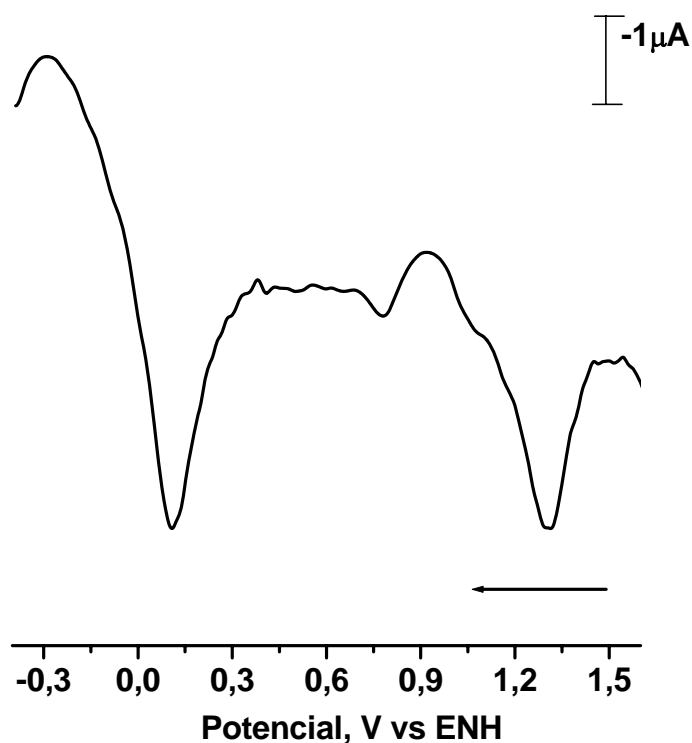


Figura 32 – Voltamograma de Pulso Diferencial do eletrodo de Pt em solução de DMF contendo PTBA 0,1mol.L⁻¹ e o complexo Ru-TCNE a 5mV/s.

Uma evidência significativa para estudos de coordenação através de medidas eletroquímicas em complexos com ligantes polinitrilados é a diferença de potencial $\Delta E = E_{red1} - E_{red2}$ do ligante^{54,80} antes e após a coordenação. Após coordenação, observa-se uma mudança significativa nos potenciais dos ligantes nos complexos. No complexo Ru-TCNQ, observou-se a variação nos potenciais do ligante passando de 0,60V para o ligante TCNQ livre de coordenação para 0,41V após a coordenação ao centro metálico. Já para o complexo Ru-TCNE, a variação passou de 0,98V no ligante livre para 0,68V após a coordenação. As mudanças nos valores de ΔE indicam que houve coordenação dos ligantes TCNX ao centro metálico. A constante de comproporcionamento (K_c), calculada através da equação 8, também pode indicar a coordenação do ligante ao centro metálico, se ocorrer a variação nos valores de K_c para o ligante antes e após a coordenação^{54,80}. Os resultados obtidos mostraram uma variação significativa nos valores de K_c , para ambos os ligantes livres e coordenados, evidenciando, também, a formação dos complexos de transferência de carga Ru-TCNQ e Ru-TCNE. De acordo com a literatura⁵⁴, interações mais fortes entre os orbitais π^* dos ligantes e $d\pi$ do metal resultam em menores valores de K_c . Os dados eletroquímicos e de K_c encontram-se apresentados na Tabela 11.

$$RT \cdot \ln K_c = nF \cdot \Delta E$$

$$K_c = 10^{\Delta E/0,059V} \quad (T=298K) \quad (8)$$

Tabela 11 – Dados eletroquímicos em V vs ENH dos compostos TCNQ, Ru-TCNQ, TCNE e Ru-TCNE.

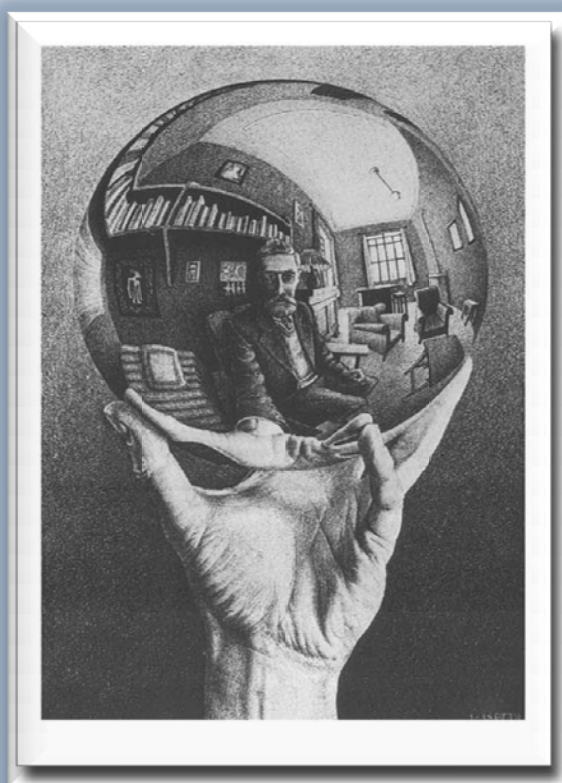
Composto	Solvente	$E_{ox\ metal}$	E_{red1}	E_{red2}	K_c
TCNQ	DMF	n.o.	0,65	0,05	$10^{10,1}$
Ru-TCNQ	DMF	0,70	0,51	0,10	$10^{6,9}$
TCNE	CH ₃ CN	n.o.	0,50	- 0,48	$10^{16,6}$
Ru-TCNE	DMF	1,30	0,78	0,10	$10^{11,5}$

Condições: Solução de PTBA 0,1mol.L⁻¹, n.o. = não observado.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 11, pode-se observar a redução nos valores das constantes K_c para os ligantes TCNX livres e coordenados. Observou-se que a redução provocada pela coordenação do ligante ao centro metálico no complexo Ru-TCNQ é da ordem de $10^{3,2}$, enquanto que para o complexo Ru-TCNE a redução de K_c foi de $10^{5,4}$. Esses resultados sugerem uma maior interação entre o ligante TCNE e o centro metálico, já que a redução de K_c foi maior com este ligante. Os dados analisados são consistentes com os cálculos do grau de transferência de carga, onde o valor de Z é maior para o complexo Ru-TCNE e com os resultados eletroquímicos, onde o potencial referente ao par redox $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ no complexo Ru-TCNE é maior do que no complexo Ru-TCNQ.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

*Síntese e Caracterização de Complexos
Bipiridínicos de Rutênio com Ligantes
Polinitrilados*



*“Erros são, no final das contas, fundamentos da verdade.
Se um homem não sabe o que uma coisa é, já é um avanço
do conhecimento saber o que ela não é.”*

Carl Jung

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta e visível mostraram que os complexos Ru-TCNQ e Ru-TCNE possuem bandas de absorção na região do visível, com transições de transferência de carga do tipo MLCT dos orbitais $d\pi$ do metal para os orbitais $p\pi^*$ dos ligantes evidenciando, portanto, a formação de complexos cujos ligantes polinitrilados apresentam-se coordenados na sua forma reduzida.

Os espectros de emissão para os compostos Ru-TCNQ e Ru-TCNE apresentaram características luminescentes quando comparados com o complexo precursor *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)Cl₂]. O complexo Ru-TCNQ mostrou ainda uma maior estabilidade, em solução, quando comparado ao ligante TCNQ. A luminescência resolvida no tempo, com excitação na região da MLCT, apresentou um decaimento biexponencial na ausência de oxigênio, sendo observada uma maior contribuição para o componente de vida longo.

Os espectros de infravermelho mostraram que a coordenação entre o centro metálico e os ligantes polinitrilados se deu através do átomo de nitrogênio da nitrila, devido ao aparecimento de um maior número de bandas referentes ao estiramento da ligação C≡N, comparativamente aos ligantes livres de coordenação, confirmando a alteração da simetria do ligante provocada pela coordenação ao centro metálico. O deslocamento para menores valores de número de onda, de acordo com dados reportados pela literatura⁵⁶, caracterizam a presença de espécies do tipo TCNX na sua forma radicalar. Isso sugere a transferência de elétrons entre o centro metálico e o ligante, evidenciando, portanto, a formação dos complexos Ru-TCNQ e Ru-TCNE. Os processos relacionados à transferência de carga, através das bandas de estiramento da nitrila, permitiram calcular o grau de transferência de carga entre as moléculas doadora e receptora de elétrons, mostrando que os compostos são bons condutores metálicos por terem valores de Z iguais a 0,66 e 0,78 e⁻/molécula para Ru-TCNQ e Ru-TCNE, respectivamente.

Os dados de RPE confirmaram que os ligantes TCNX nos complexos *cis*-[Ru(dcbpy)(bpy)(TCNX)Cl] estão ligados covalentemente ao átomo de rutênio e que se encontram coordenados ao centro metálico Ru(II) na forma de ânion radical (TCNX⁻).

As medidas de eletroquímica dos complexos Ru-TCNQ e Ru-TCNE apresentaram o deslocamento do potencial referente ao par redox Ru^{III/II} para valores mais positivos em relação ao composto de partida, indicando a estabilização termodinâmica do centro metálico no estado reduzido. O ligante TCNE mostrou-se como um ligante π -receptor mais forte comparativamente ao TCNQ nos complexos sintetizados, aumentando a densidade eletrônica do metal através da interação π "back-bonding". As mudanças nos valores das constantes de comproporcionamento evidenciaram, também, a coordenação dos ligantes ao metal.

Estes complexos sintetizados poderão ser aplicados como sensibilizadores de células solares, pois apresentam bandas de transferência de carga na região do visível, com valores de coeficiente de absorvidade molar e potencial redox do centro metálico elevados. Além disso, os complexos possuem grupos ancoradores (COOH), para tornar possível a aderência do corante à superfície do filme de TiO₂. Dessa forma, esses complexos atendem aos requisitos básicos para ser um bom sensibilizador.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

*Síntese e Caracterização de Complexos
Bipiridínicos de Rutênio com Ligantes
Polinitrilados*



“O mais belo sentimento é o sentido do mistério. É a origem de toda Ciência verdadeira. Quem jamais conheceu esta emoção, quem não possui o dom de admiração, é como se estivesse morto: seus olhos estão cerrados.”

Albert Einstein

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – Milián, B., Pou-Américo, R., Viruela, R., Ortí, E., *Chem. Phys. Lett.*, 391, 148, **2004**.
- 2 – Kaim, W., Moscheroch, M., *Coord. Chem. Rev.*, 129, 157, **1994**.
- 3 – Acker, D. S., Hertler, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3370, **1962**.
- 4 – Milián, B., Pou-Américo, R., Viruela, R., Ortí, J., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 709, 97, **2004**.
- 5 – Khoo, S. B., Foley, J. F., Korzeniewski, C., Pons, S., Marcott, C., *J. Electroanal. Chem.*, 233, 223, **1987**.
- 6 – Lowe, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1262, **1980**.
- 7 – Skurski, P., Gutowski, M., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 531, 339, **2000**.
- 8 – Torrance, J. B., *Accounts of Chem. Research*, 12, 79, **1979**.
- 9 – Gutmann, F., Lyons, L. E., *Organic Semiconductors*, New York: Wiley, **1967**.
- 10 – Coleman, L. B., Cohen, M. J., Sandman, D. J., Yamaguchi, F. G., Garito, A. F., Heeger, A. J., *Solid State Comm.*, 12, 1125 **1973**.
- 11 – Melby, L. R., Harder, R. J., Hertler, W. R., Mahler, W., Benson, R. E., Mochel, W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3374, **1962**.
- 12 – Epstein, A. J., Etemad, S., Garito, A. F., Heeger, A. J., *Phys. Rev. B*, 5, 952, **1972**.
- 13 – Clérac, R., O’Kane, S., Cowen, J., Ouyang, X., Heintz, R., Zhao, H., Bazile, M. J., Dunbar, K. R., *Chem. Mater.*, 15, 1840, **2003**.
- 14 – Hathaway, B. J., Holah, D. G., Underhill, A. E., *J. Chem. Soc.*, 2444, **1962**.
- 15 – Ferraris, J., Cowan, D. O., Walatka, V., Perlstein, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 948, **1973**.
- 16 – Jérôme, D., *Chem. Rev.*, 104, 5565, **2004**.
- 17 – Zehe, A., Martinez, J. G. R., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 709, 215, **2004**.
- 18 – Kaboub, L., Fradj, S., Gouasmia, A., *Molecules*, 11, 776, **2006**.
- 19 – Kaboub, L., Legros, J. P., Donnadiou, B., Gouasmia, A. K., Boudiba, L., Fabre, J. M., *J. Mater. Chem.*, 14, 351, **2004**.
- 20 – Ran, C., Peng, H., Ren, L., Zhou, W., Ling, Y., Liu, Z., *J. Phys. Chem.*, 111, 631, **2007**.

- 21 – Heintz, R. A., Zhao, H., Ouyang, X., Grandinetti, G., Cowen, J., Dunbar, K. R., *Inorg. Chem.*, 38, 144, **1999**.
- 22 – Fortin, D., Drouin, M., Harvey, P. D., Herring, F. G., Summer, D. A., Thompson, R. C., *Inorg. Chem.*, 38, 1253, **1999**.
- 23 – Metzger, R. M., *Acc. Chem. Res.*, 32, 950, **1999**.
- 24 – Ho, K. C., Liao, J. Y., *Sens. Act. B.*, 93, 370, **2003**.
- 25 – Schelter, E. J., Morris, D. E., Scoot, B. L., Thompson, J. D., Kiplinger, J. L., *Inorg. Chem.*, 46, 5528, **2007**.
- 26 – Meneghetti, M., Pecile, C., *J. Chem. Phys.*, 105, 397, **1996**.
- 27 – Merrifield, R. E., Phillips, W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2778, **1958**.
- 28 – Miller, J. S., Epstein, A. J., *Chem. Commun.*, 1319, **1998**.
- 29 – Miller, J. S., *Inorg. Chem.*, 39, 4392, **2000**.
- 30 – Cairns, T. L., Carboni, R. A., Coffman, D. D., Engelhardt, V. A., Heckert, R. E., Little, E. L., McGeer, E. G., McKusick, B. C., Middleton, W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2340, **1957**.
- 31 – Cairns, T. L., Carboni, R. A., Coffman, D. D., Engelhardt, V. A., Heckert, R. E., Little, E. L., McGeer, E. G., McKusick, B. C., Middleton, W. J., Scribner, R. M., Theobald, C. W., Winberg, H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2775, **1958**.
- 32 – Milián, B., Pou-Amérigo, R., Merhán, M., Ortí, E., *ChemPhysChem.*, 6, 503, **2005**.
- 33 – Liao, M. S., Lu, Y., Parker, V. D., Scheiner, S., *J. Phys. Chem.A*, 107, 8939, **2003**.
- 34 – Miller, J. S., Calabrese, J. C., Rommelmann, H., Chittipeddi, S. R., Zhang, J. H., Reiff, W. M., Epstein, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 769, **1987**.
- 35 – Miller, J., Epstein, A. J., *Coord. Chem. Rev.*, 206-207, 651, **2000**.
- 36 – Zhou, P., Morin, B., Epstein, A. J., Miller, J. S., *Phys. Rev.B*, 48, 1325, **1993**.
- 37 – Miller, J. S., Vazquez, C., Calabrese, J. C., Malean, R. S., Millar, A. J., *Adv. Mater.*, 6, 217, **1994**.
- 38 – Dixon, D. A., Miller, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 3656, **1987**.
- 39 – Mikami, S., Sugiura, K., Maruta, T., Maeda, Y., Ohba, M., Usuki, N., Okawa, H., Akutawa, T., Nisihara, S., Nakamura, T., Iwasaki, K., Miyazaki, N., Hino, S., Asato, E., Miller, J. S., Sakata, Y., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 448, **2001**.

- 40 – Wheland, R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3916, **1976**.
- 41 – Stires, J. C., Emily, McLaurin, E. J., Kubiak, C. P., *Chem. Comm.*, 3532, **2005**.
- 42 – Lehn, J. M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, 1304, **1990**.
- 43 – Balzani, V., Scandola, F., *Supramolecular Photochemistry Ellis Horwood: Chichester*, **1991**.
- 44 – Hopfield, I. J., Onuchic, J. N., Beratan, D. N., *Science*, 241, 817, **1988**.
- 45 - Hopfield, I. J., Onuchic, J. N., Beratan, D. N., *J. Phys. Chem.*, 93, 6350, **1989**.
- 46 – Amadelli, R., Argazi, R., Bignozzi, C. A., Scandola, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 7099, **1990**.
- 47 – O'Regan, B., Graetzel, M., *Nature*, 353, 737, **1991**.
- 48 – Scandola, F., Indelli, M. T., Chiorboli, C., Bignozzi, C. A., *Top. Curr. Chem.*, 158, 73, **1990**.
- 49 – Moscherosch, M., Waldhör, E., Binder, H., Kaim, W., Fiedler, J., *Inorg. Chem.*, 34, 4326, **1995**.
- 50 – Diaz, C., Arancibia, A., *Polyhedron*, 19, 137, **2000**.
- 51 – Hartmann, H., Sarkar, B., Kaim, W., Fiedler, J., *J. Organomet. Chem.*, 687, 100, **2003**.
- 52 – Bell, S. E., Field, J. S., Haines, R. J., Moscherosch, M., Matheis, W., Kaim, W., *Inorg. Chem.*, 31, 3269, **1992**.
- 53 – Kunkeler, P. J., Koningsbruggen, P. J. V., Cornelissen, J. P., Horst, A. N., Kraan, A. M., Spek, A. L., Haasnoot, J. G., Reedijk, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 118, 2190, **1996**.
- 54 – Hartmann, H., Kaim, W., Wanner, M., Klein, A., Frantz, S., Duboc-Toia, C., Fiedler, J., Zalis, S., *Inorg. Chem.*, 42, 7018, **2003**.
- 55 – Gross-Lannert, R., Kaim, W., Olbrich-Deussner, B., *Inorg. Chem.*, 29, 5046, **1990**.
- 56 – Bell, S. E., Field, J. S., Haines, R. J., Moscherosch, M., Mathesis, W., Kaim, W., *Inorg. Chem.*, 31, 3269, **1992**.
- 57 – Diaz, C., Arancibia, A., *Polyhedron*, 19, 137, **2000**.
- 58 – Fabian, J., Zahradnik, R., *Angew. Chem.*, 101, 693, **1989**.
- 59 – Choi, H. J., Suh, M. P., *Inorg. Chem.*, 42, 1151, **2003**.

- 60 – Waldhör, E., Kaim, W., Lawson, M., Jordanov, J., *Inorg. Chem.*, 36, 3248, **1997**.
- 61 – Young, R. C., Meyer, T. J., Whitten, D., G., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 2909, **1975**.
- 62 – Meyer, T. J., *Prog. Inorg. Chem.*, 30, 389, **1983**.
- 63 – Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Belser, P., Von Zelewsky, A., *Coord. Chem. Rev.*, 84, 85, **1988**.
- 64 – Kaciauskas, D., Monat, J. E., Villahermosa, R., Gray, H. B., Lewis, N. S., McCusker, J. K., *J. Phys. Chem. B*, 106, 9347, **2002**.
- 65 – Perrin, D. D., Amarengo, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press. Inc., New York, **1980**.
- 66 – Durham, B., Walsh, J. L., Carter, C. L., Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, 19, 860, **1980**.
- 67 – Donnici, C. L., Maximo Filho, D. H., Moreira, L. L. C., Reis, G. T., Cordeiro, E. S., Oliveira, I. F., Carvalho, S., Paniago, E. B., *J. Braz. Chem. Soc.*, 9, 455, **1998**.
- 68 – Sullivan, B. P., Salmon, D. J., Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, 17, 3334, **1978**.
- 69 – Walsh, J. L., Bullock, R. M., Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, 19, 865, **1980**.
- 70 – Bignozzi, C. A., Chiorboli, C., Murtaza, Z., Jones, W. E., Meyer, T. J., *Inorg. Chem.*, 32, 1036, **1993**.
- 71 – Moreira, S. M., *Tese de Doutorado – Departamento de Química e Física Molecular, Universidade de São Paulo: São Carlos, SP, 1990*.
- 72 – Zakereruddin, S. M., Nazeeruddin, Md. K., Humphry-Baker, R., Grätzel, M., *Inorg. Chem.*, 37, 5251, **1998**.
- 73 – Mochida, K., Shimizu, H., Kugita, T., Nanjo, M., *J. Organomet. Chem.*, 673, 84, **2003**.
- 74 – Lo Shiavo, S., Tresoldi, G., Mezzasalmo, A. M., *Inorg. Chim. Acta*, 254, 251, **1997**.
- 75 – Jeanmeire, D. L., Duyne, R. P. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4029, **1976**.
- 76 – Baumann, F., Kaim, W., Olabe, J. A., Parise, A. R., Jordanov, J., *J. Chem. Soc Dalton Trans.*, 4455, **1997**.
- 77 – Matsushita, A., Ren, Y., Matsukawa, K., Inoue, H., Minami, Y., Noda, I., Ozaki, Y., *Vibrational Spectroscopy*, 24, 171, **2000**.

- 78 – Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5ª ed., Rio de Janeiro – RJ, **1994**.
- 79 – Faulques, E., Lebranc, A., Molinie, P., Decoster, M., Conan, F., Sala-Pala, *J. Phys. Chem. B*, 101, 1561, **1997**.
- 80 – Hartmann, H., Sarkar, B., Kaim, W., Fiedler, J., *J. Organomet. Chem.*, 687, 100, **2003**.
- 81 – Dewar, M. J. S., Rzepa, H. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 784, **1978**.
- 82 – Looney, C. E., Downing, J. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2840, **1958**.
- 83 – Stanley, J., Smith, D., Latimer, B., Devlin, J. P., *J. Phys. Chem.*, 70, 2011, **1966**.
- 84 – Moore, J. C., Smith, D., Youhne, Y., Devlin, J. P., *J. Phys. Chem.*, 75, 325, **1971**.
- 85 – Hinkel, J. J., Devlin, J. P., *J. Phys. Chem.*, 58, 4750, **1973**.
- 86 – Khatkale, M. S., Devlin, J. P., *J. Phys. Chem.*, 83, 1636, **1979**.
- 87 – Torrance, J. B., *Acc. Chem. Res.*, 12, 79, **1979**.
- 88 – Salmerón-Valverde, A., Robles-Martínez, J. G., García-Serrano, J., Gómez, R., Ridaura, R. M., Quintana, M., Zehe, A., *Mol. Engin.*, 8, 419, **1999**.
- 89 – Robles-Martínez, J. G., Salmerón-Valverde, A., Argüelles-Ramírez, J., Zehe, A., *Mol. Engin.*, 8, 411, **1999**.
- 90 – Chappell, J. S., Bloch, A. N., Bruden, N. A., Maxfield, M., Pochler, T. O., Cowan, D. O., *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2442, **1981**.
- 91 – Kamar, E., Neilands, O., *Russ. Chem. Rev.*, 55, 334, **1996**.
- 92 – Torrance, J. B., *Accounts of Chem. Research*, 12, 79, **1979**.
- 93 – Gutmann, F., Lyons, L. E., *Organic Semiconductors*, New York: Wiley, **1967**.
- 94 – Wertz, J. E., Bolton, J. R., *Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications*, **1986**.
- 95 – Berger, S., Hartmann, H., Wanner, M., Fiedler, J., Kaim, W., *Inorg. Chim. Acta*, 314, 22, **2001**.
- 96 – Choi, H. J., Suh, M. P., *Inorg. Chem.*, 42, 1151, **2003**.
- 97 – Maity, A. N., Schwederski, B., Kaim, W., *Inorg. Chem. Commun.*, 8, 600, **2005**.
- 98 – Liu, X., Liu, J., Jin, K., Yang, X., Peng, Q., Sun, L., *Tetrahedron*, 61, 5655, **2005**.

99 – Nazeruddin, Md. K., Kay, A., Rodicio, I., Humphry-Baker, R., Muller, E., Liska, P., Vlachopoulos, N., Graetzel, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 6382, **1993**.