
Correlação entre medidas espectroscópicas e eletroquímicas do complexo metálico. *cis*-Ru(bpy)₂(Cl)₂

RICARDO LOPES DE ALMEIDA (UNINGÁ)¹

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o comportamento do complexo *cis*-Ru(bpy)₂(Cl)₂ como indicador halocrômico em uma série de solventes apróticos, com técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, empregando a escala de polaridade proposta por Gutman para avaliar a capacidade do solvente de ligar-se ao indicador. O complexo *cis*-Ru(bpy)₂(Cl)₂ possui duas bandas de transferência de carga, $\pi^*_1(\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$ e $\pi^*_2(\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$, sendo as energias destas sensíveis à variação de polaridade do meio, apresentando um deslocamento do tipo batocrômico. A correlação entre a energia da banda de transferência de carga e o potencial redox Ru(II)/Ru(III) é discutida neste trabalho.

Palavras-chave: Complexos de Ru-diiminas. Solvatochromismo. Halochromismo.

INTRODUÇÃO

As propriedades espectroscópicas e eletroquímicas dos compostos de coordenação apresentam grande interesse na investigação da estrutura eletrônica, bem como em sua distribuição. Os compostos de coordenação, foram primeiramente utilizados como indicadores colorimétricos, com o objetivo de descrever as propriedades químicas do meio, tais como acidez e basicidade, e até mesmo a ocorrência de reações químicas (SOUKUP ; SCHIMD, 1985) . Grande atenção tem sido despertada, especialmente para os complexos metálicos, devido as suas propriedades de sofrerem mudança de coloração quando preparados em soluções de solventes de diferentes polaridades. Em outras palavras, muitos compostos orgânicos e

¹Professor Doutor, Faculdade Ingá – UNINGÁ – e-mail heil3@hotmail.com

inorgânicos demonstram uma dependência com o meio no qual se encontram (BURGESS; MORTON, 1972). A influência do solvente nas propriedades físicas e químicas das moléculas e até mesmo em sua reatividade, é frequentemente utilizada para determinar parâmetros empíricos de outras moléculas já descritas na literatura (BURGESS, 1970). Em alguns casos, um procedimento eficaz para o estudo deste comportamento, denominado solvatocromismo ou efeito do solvente, é realizado medindo-se o deslocamento da banda de transferência de carga em complexos metálicos com o aumento da polaridade do meio (REICHARDT, 1988). Há vários exemplos descritos na literatura deste comportamento da correlação entre as energias da banda de transferência de carga e o potencial redox de complexos metálicos (DODSWORTH; LEVER, 1990). Esta correlação entre um parâmetro eletroquímico e um óptico, oferece valiosas informações não obtidas por utilização de uma outra técnica única. A dependência do solvente está relacionada com a estabilidade do complexo em solução e de como os orbitais do centro

metálico estão preenchidos (VLC[∇] EK, 1968). Uma interpretação quantitativa da mudança dos máximos de absorção pode ser realizada considerando: (a) o momento da transição do dipólo durante a absorção, (b) a diferença entre o dipólo do estado excitado e fundamental do soluto, (c) a mudança do dipólo do estado fundamental induzido pelo solvente (MATSUBARA; FORD, 1976).

O halocromismo é frequentemente estudado, adicionando eletrólitos na solução do composto metálico (REICHARDT, 1988). O eletrólito interage com o complexo, e sua intensidade dependerá da força da formação do par iônico formado, bem como da carga e do tamanho do cátion adicionado. As interações moleculares entre o complexo e o eletrólito adicionado podem ocorrer entre o ligante e o cátion adicionado para o complexo *cis*-Ru(bpy)₂(Cl)₂, (ELLIOTT, 1982). Todas estas novas interações após a adição do eletrólito ou mudança de solvente produzem mudanças nas propriedades espectroscópicas e no potencial redox do complexo (BURGESS, 1969). Estas mudanças são correlacionadas com a escala E_T do solvente e a escala de Reichardt-Dimroth (LEVER, 1984).

Os complexos do tipo *cis*-Ru(bpy)₂L₂ onde L é um ligante doador π, tal como Cl⁻ ou OH⁻ apresentam potenciais mais negativos (CURTIS, 1983). Os ligantes doadores do tipo π são carregados negativamente estabilizando o estado de oxidação mais elevado, Ru(III). Grupos cloretos possuem a propriedade de transferir elétrons por meio dos orbitais do tipo π do Ru (II), aumentando a densidade eletrônica no centro metálico (MATSUBARA; FORD, 1976). Pode-se afirmar que o estado baixo spin d⁶ Ru(II) é especialmente um bom retro-doador quando complexado a

ligantes insaturados, saturados monodentados ou bidentados, enquanto que o estado d^5 Ru(III) é um bom π acceptor de elétrons em seu sub-nível t_{2g} (ZWICKEL; CREUTZ, 1971). Neste artigo está descrito o estudo realizado com o complexo $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2$, que apresentou propriedades solvatocrômicas e halocrômicas, em suas duas bandas de transferência de carga, sensíveis à mudança de polaridade do meio (SULLIVAN, 1978). Este complexo é característico possuir baixas energias de absorção, as quais estão situadas na região do visível do espectro eletromagnético, devido as transições atribuídas, $\pi^*(\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$.

EXPERIMENTAL

O espectro eletrônico foi realizado com o espectrofotômetro da marca Hitachi U-3000. As medidas de voltametria cíclicas foram obtidas em um Bioanalytical System CV-27 utilizando eletrodo padrão de Ag/AgNO₃, ouro, como eletrodo de trabalho e um fio de platina como o auxiliar. Os solventes foram purificados de acordo com os procedimentos padrão. O complexo *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2$, foi preparado de acordo com o procedimento de Weaver (CREUTZ, 1887).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Propriedades Espectrais

O complexo *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2$ apresentou propriedades solvatocrômicas e halocrômicas, com deslocamento de sua banda de transferência de carga em direção a baixas energias com o aumento da polaridade do solvente, caracterizada pelos valores de polaridade do solvente, Tabela 1. Estes resultados apontam que o solvente apresenta capacidade de doar elétrons para o ligante, -Cl. O Ru(II) torna-se assim, um centro com maior densidade eletrônica. E a transição eletrônica $\pi^*(\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$ tem sua energia diminuída, caracterizando um deslocamento batocrômico. De maneira oposta, solventes que possuem a propriedade de aceitar elétrons, torna o centro metálico Ru(II) com menor densidade eletrônica, observando uma correlação com os valores de capacidade do solvente em aceitar elétrons.

Tabela 1. Comprimentos da banda de transferência de carga para o *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2$ em ACN e DMF, em presença de percloratos.

	<u>CH₃</u>						<u>DM</u>			
	<u>CN</u>						<u>F</u>			
	$\lambda_{1max}/$			λ_{2max}			λ_{1max}		λ_{2max}	
	nm			/nm			/nm		x/nm	
perclorato mol.dm ⁻³	Na ⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺
0	374.00	374.00	374.00	548.50	548.50	548.5	382.00	382.00	562.0	562.00
0.09	373.00	364.00	371.00	545.50	524.00	542.0	381.00	381.00	560.0	561.00
0.13	371.00	361.00	369.00	544.00	521.00	537.0	380.00	381.00	559.5	560.00
0.16	371.00	360.00	367.00	543.00	520.00	535.0	379.00	381.00	558.5	560.00
0.2	371.00	358.00	366.00	542.00	518.00	532.0	379.00	-	557.5	559.00
0.23	370.00	357.00	365.00	541.00	517.00	531.0	379.00	380.00	557.0	559.00
0.26	370.00	355.00	364.00	540.00	516.00	530.0	378.00	380.00	566.5	-
0.28	370.00	355.00	363.00	539.00	515.00	529.0	377.00	379.00	555.0	558.00
0.31	369.00	-	362.00	539.00	-	528.0	377.00	378.00	544.0	558.00
0.35	368.00	355.00	360.00	538.00	514.00	526.0	376.00	377.00	553.0	558.00
0.40	367.00	352.00	359.00	536.00	485.00	-	375.00	375.00	550.0	558.00

$$\lambda_{1max/nm}^* = \pi_1^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$$

$$\lambda_{2max/nm}^* = \pi_2^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$$

O aumento da concentração de eletrólito em solução, resulta em um deslocamento da banda $\pi^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$ para a mesma direção. As mudanças das propriedades redox são efetuadas na ligação $\pi(\text{Ru}) \leftarrow \pi\text{Cl}$, mas o efeito no complexo como um todo é medido diretamente nas bandas $\pi_1^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$ and $\pi_2^* (\text{bpy}) \leftarrow d\pi(\text{Ru})$, considerado como o cromóforo. Provavelmente este deslocamento ocorre como um resultado da perturbação dos elétrons d^6 no estado de oxidação Ru(II). Figura 1.

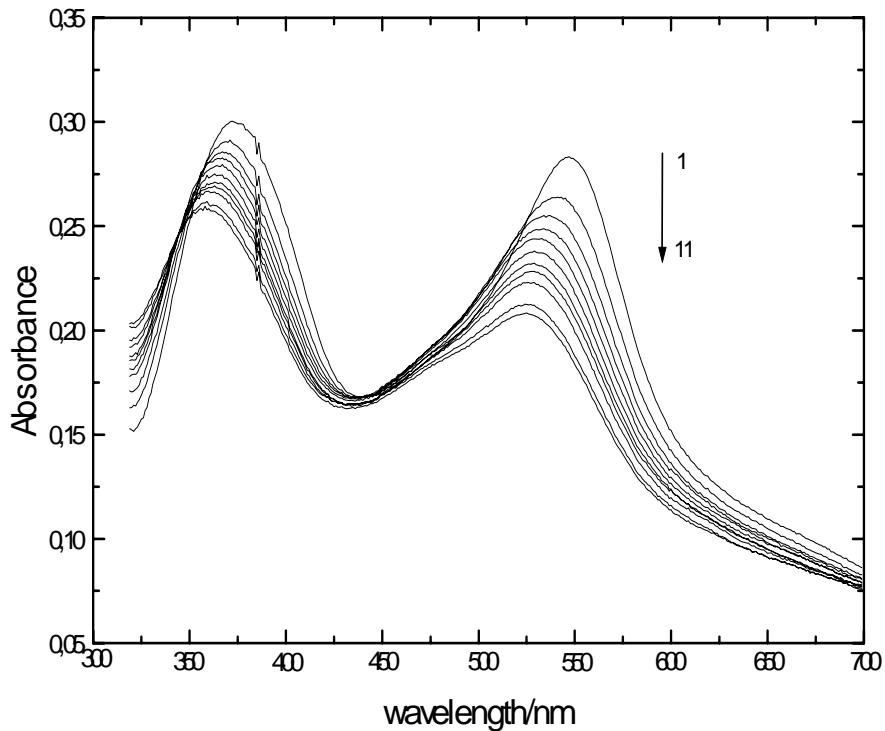


Figura 1. Espectros de absorção do *cis*-Ru(bpy)₂(Cl)₂ em ACN.

Soluções de LiClO₄ 1) 0.0M 2) 0.09M

3) 0.013M 4) 0.16M 5) 0.20M 6) 0.23M 7) 0.26M

8) 0.28M 9) 0.31M 10) 0.35M 11) 0.40M . [*cis*-Ru(bpy)₂(Cl)₂]
= 5.0 x 10⁻⁵ M.

Propriedades Redox

As propriedades eletroquímicas do *cis*-Ru(bpy)₂(Cl)₂ foram realizadas em solventes de diferentes polaridades. O complexo sofre oxidação reversível, o que favorece medidas para o estudo de voltametria cíclica (JONHSON; SHEPHERD, 1983). Para o *cis*-Ru(bpy)₂(Cl)₂, o potencial redox, (E_{pa}) depende da polaridade do meio, bem como da natureza do eletrólito adicionado. Os voltamogramas do *cis*-Ru(bpy)₂(Cl)₂ em soluções de eletrólitos utilizando os solventes acetonitrila (ACN),

dimetil sulfóxido (DMSO), e N,N-dimetilformamida (DMF) exibiram potenciais reversíveis e função do solvente e da natureza do cátion adicionado. A variação dos potenciais de oxidação do *cis*-Ru(bpy)₂(Cl)₂ em vários solventes de eletrólitos, está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de potencial redox em diferentes concentrações de sais de perclorato.

	$E_{1/2} / mV$ ^a					
	ACN			DMSO		
perclorato mol. dm ⁻³	Na ⁺	Ba ⁺²	Sr ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Mg ²⁺
0	30.0	30.0	30.0	30.0	35.0	35.0
0.1	45.0	95.0	65.0	50.0	40.0	45.0
0.2	52.5	115.5	80.0	60.0	45.0	57.5
0.3	53.5	120.0	90.0	70.0	50.0	60.0
0.4	55.0	125.0	132.5	80.0	55.0	70.0
0.5	-	130.0	-	90.0	60.0	75.0
0.6	52.5	135.5	125.0	90.0	60.0	80.0
0.7	52.5	135.0	-	90.0	70.0	85.0
0.8	-	135.0	-	110.0	-	85.0
0.9					72.5	-

^aPotenciais em mV Vs. Ag⁺/AgNO₃.

A próxima consideração a ser feita, é quanto ao comportamento halocrômico da banda de transferência de carga e os potenciais redox (DODSWORTH ; LEVER, 1984). Uma vez que a energia de banda de transferência de carga é inversamente proporcional aos valores de comprimento de onda da absorção, λ_{max} valores das energias foram colocadas em um gráfico, E_p vs. ν_{max} , Figura 2.

Estas retas estão correlacionadas com a proporcionalidade dos deslocamentos das bandas de transferência de carga e os potenciais redox do complexo. A diferença nas curvas, ocorre da diferença da natureza do eletrólito adicionado, *i.e.* carga do cátion e seu tamanho.

Neste caso, cátions monovalentes ligam-se facilmente ao complexo, produzindo maiores deslocamentos em seu potencial redox.

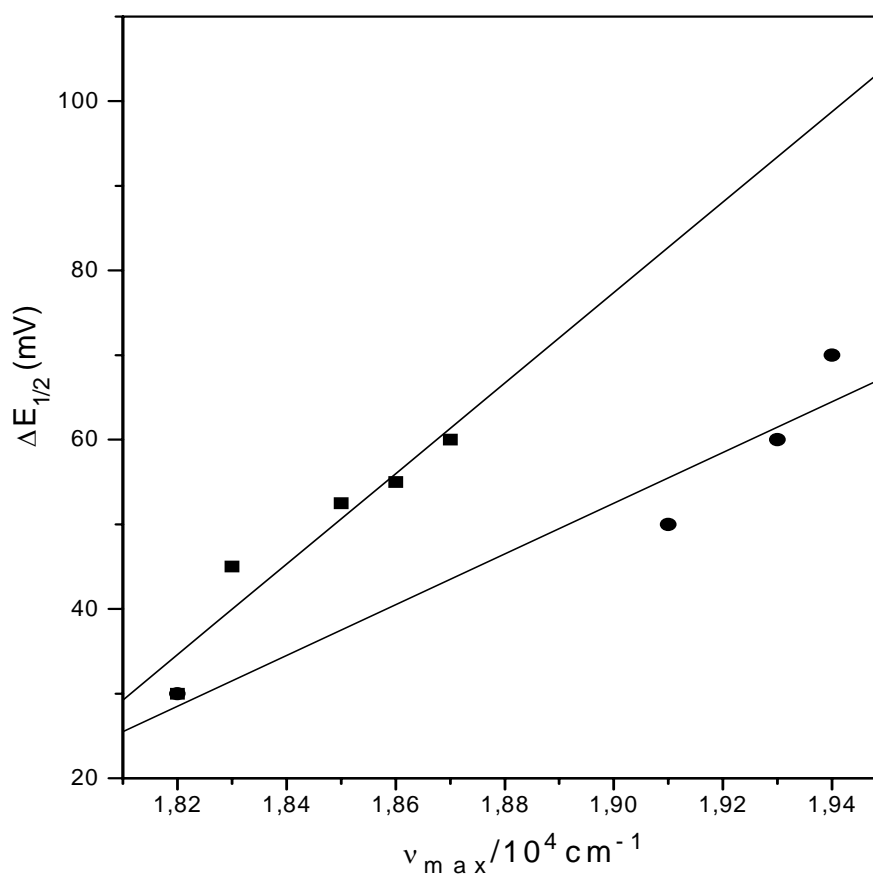


Figura 3. Correlação entre potencial redox e máximo de absorção para o *cis*-Ru(bpy)₂(Cl)₂

25°C valores obtidos em ACN. Soluções de 0.0M, 0.1M, 0.2M, 0.3M e 0.4M.

■ NaClO₄ , ● Mg(ClO₄)₂.

REFERÊNCIAS

- BURGESS, J. **J.Organomet.Chem.** 19,2181,1969.
- BURGESS, J.; MORTON, S. F. N **J.Chem. Soc. Dalton.Trans.**, 1712,1972.
- BURGESS, J. **Spectrochim. Acta.** Part A, 26, 13692, 1970.
- CREUTZ, C. **Inorg.Chem.** 26, 2995,1987.
- CURTIS, J. C.; SULLIVAN, B.P.; MEYER, T. J. **Inorg.Chem.**, 22, 224, 1983.
- CURTIS, J. C.; SULLIVAN, B.P.; MEYER, T. J. **Inorg.Chem.**, 22, 224, 1983.
- DODSWORTH, E. S.; LEVER, A. B. P. **Chem. Phys. Letters.**, 124, 152, 1986.
- DODSWORTH, E.S.; LEVER, A. B. P. **Chem. Phys. Lett**, 112, 567, 1984.
- DODSWORTH, E.S.; LEVER, A.B.P. **Inorg.Chem.**, 29, 499, 1990.
- ELLIOTT, C.M., HERSHENHART, J. E. **J.Am.Soc.**, 104, 7519, 1982.
- JONHSON, C. R.; SHEPHERD, R.E. **Inorg.Chem.**, 22, 2439, 1983.
- KRYGOWSKI, T.M.; FAWCETT, W.R. **J.Am.Chem.Soc.**, 97, 2143, 1975.
- LEVER, A.B.P. **Inorganic Electronic Spectroscopy** New York: Elsevier, 1984. p 334
- MATSUBARA, ; FORD, P. C. **Inorg.Chem.**, 15, 1107, 1976.

REICHARDT, C.; HARBUSCH-GOERNERT, E.; SCHAEFER, G.

Liebigs Ann.Chem., 839, 1988.

REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.**

2nd VCH, Weinheim, 1988.

SOUKUP, R. W. ; SCHIMD, R. **J.Chem.Educ.**, 62, 459, 1985.

SULLIVAN, B.P.; SALMON, D.J.; MEYER, T.J. **Inorg.Chem.**, 17,

3334, 1978.

VLČEK; A. A. **Eletrochim. Acta**, 13, 1063, .1968.

ZWICKEL, A.M.; CREUTZ, C. **Inorg.Chem**, 15, 1107.,1971.

