

Síntese de um complexo anfifílico de bisbipiridinarutênio(II) e ligante “tripod”.

Elizangela C. Cesca^{1*}(PG), Karine P. Naidek¹ (PG), Denize M. Hoffmeister¹ (PG), Jaqueline Pazinato¹ (PG), Eduard Westphal² (PG), Hugo A. G. Olmedo² (PQ), Herbert Winnischofer¹ (PQ).
*eliscesca@yahoo.com.br

1. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Química. 2. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química.

Palavras Chave: Rutênio, células fotoeletroquímicas, bipyridina.

Introdução

Complexos de rutênio polipiridínicos são utilizados para a construção de células fotoeletroquímicas, pois apresentam reatividade e propriedades redox interessantes. No entanto, a alta reatividade dos corantes excitados os torna susceptíveis a degradação. Para contornar esse problema, compostos anfifílicos, em que a parte hidrofóbica protege o centro metálico, vêm sendo propostos¹. Nesse trabalho, utilizamos um ligante anfifílico tripod, **L** = 4-(3, 4, 5-trisdodeciloxifenilester-4-fenilazo)piridina, coordenado a um complexo de bisbipiridinaclororutênio.

O complexo foi caracterizado por ¹H-RMN, FTIR, UV-vis, Raman, ESI-MS, CHN e VC.

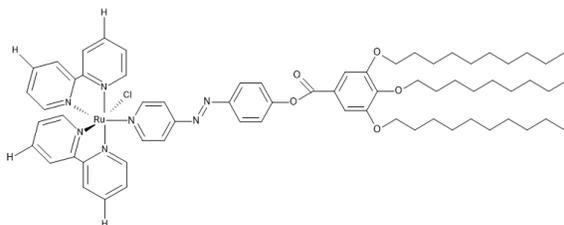


Figura 1. Estrutura idealizada do complexo [Ru(bipy)₂LCl]⁺(PF₆⁻).

Resultados e Discussão

O complexo [Ru(bipy)₂LCl]PF₆ foi sintetizado a partir de 0,1005 g de [Ru(bipy)₂Cl₂], 0,0369 g AgNO₃ e 0,1775 g do ligante **L** em 50 mL de água/etanol (1:1) e refluxo por 2 h. Por fim, foi adicionado NH₄PF₆. O sólido foi lavado com acetonitrila e acetona e seco sob vácuo.

No espectro ESI-MS foi obtido pico centrado em M⁺ = 1304.49 coincidente com a massa da unidade [Ru(bipy)₂LCl], e distribuição isotópica característica de rutênio.

O resultado da análise de CHN é condizente com a estrutura proposta. RuClO₅N₇C₇₄H₁₀₁PF₆·4H₂O (MM= 1520,43 g.mol⁻¹): experimental (calculado) =

%C: 58.5 (58.38), %H: 6.68 (7.16) e %N: 6.84 (6.44).

O espectro de RMN exibiu sinais referentes a porção alifática de ligante no intervalo de 0,87 a 4,05 ppm, e a porção aromática na região de 7 a 9 ppm, com singlete em δ= 7,42, dubleto em 8,06 ppm, e um sinal não definido em 8,82 ppm. Os H das bipyridinas aparecem na região de 7,3 a 10,12 ppm.

No FTIR foram observadas bandas em 2924 e 2853 cm⁻¹ (ν_{CH}), 1590 (ν_{CC}), 765 (π_{CH}) e 557 cm⁻¹ (π_{CC}).

No espectro eletrônico foram observadas bandas em: 294 nm referente a transição π*←π do ligante bipyridina e 333 nm da transição n-π*(azo-py) do ligante **L**. A banda MLCT azopy←Ru aparece em 462 nm, deslocada para menor comprimento de onda em comparação a complexos similares contendo ligante fenileterazopiridina.

O VC do complexo exibiu dois processos em E_{1/2}= 0,57 e 1,07 V (vs SHE). O segundo processo deve-se ao par Ru^{3+/2+}. O alto valor de E_{1/2} indica forte caráter removedor do ligante **L**. Esse incremento no caráter π-aceitador se deve ao grupo éster. Estudos de caracterização eletrônica do complexo estão em andamento.

Conclusões

Os resultados de, ¹H-RMN, FTIR, UV-vis, Ramam, MS-ESI, CHN e VC são coerentes com a estrutura proposta. Tanto os resultados de UV-vis quanto de voltametria cíclica indicam que o ligante **L** possui caráter π-aceitador mais forte que os ligantes similares estudados pelo grupo. O complexo exibe característica anfifílica e tem potencial aplicação como corante em células fotoeletroquímicas.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e UFPR.

¹Wang P.; Zakeeruddin S. M.; Moser J. E.; Nazeeruddin, M. K.; Sekiguchi T.; Grätzel, M.; Nature Materials 2003, 2, 402-407.