

Estudo da Liberação Fotoinduzida de Monóxido de Carbono proveniente de Complexos Trinucleares de Acetato de Rutênio com Ligantes Piridínicos

Mariete B. Moreira (PG)^{*1}, Camila N.F da Silva (PG)¹ e Sofia Nikolaou (PQ)¹

*e-mail: mariete@usp.br

¹Departamento de Química – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Av. Bandeirantes, 3900, CEP 14040-901 – Monte Alegre – Ribeirão Preto – SP.

Palavras Chave: Complexos Trinucleares de Acetato de Rutênio, Monóxido de Carbono, Liberação Fotoinduzida.

Introdução

Complexos trinucleares de acetato de rutênio exibem interessantes propriedades eletroquímicas e fotoquímicas¹. Compostos contendo monóxido de carbono (CO) coordenado, do tipo $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(L)_2]$ (L=ligantes piridínicos), têm encontrado diversas aplicações, tais como, na construção de nanoestruturas funcionais em monocamadas sobre eletrodos² e como grupo protetor em rotas sintéticas¹. Além disso, atualmente o CO tem sido reconhecido como uma molécula de sinalização, a qual participa de diversos processos fisiológicos, regulatórios e patogênicos no organismo humano³. Neste trabalho foi investigada a liberação fotoinduzida de CO proveniente de quatro complexos $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(L)_2]$ [L= 4-aminopiridina (4-ampy) (1), 4-dimetilaminopiridina (dmap) (2), 2,6-dimetilpirazina (dmpz) (3) e isonicotinamida (adpy) (4)].

Resultados e Discussão

As fotólises dos complexos em estudo, em concentração de 10^{-5} mol L⁻¹, foram realizadas em acetonitrila (CH₃CN) utilizando laser com comprimento de onda de 377 nm. A liberação fotoinduzida do CO foi monitorada por meio de alterações espectrais observadas em função do tempo total de irradiação, de 80 minutos, através da espectroscopia eletrônica. Os espectros eletrônicos foram registrados em intervalos de 5 minutos, foi observada para todos os compostos em estudo uma diminuição gradual da intensidade da banda intracluster localizada próxima a 590 nm e a formação de uma banda na região de 900 nm, acompanhada de pontos isobésticos. Os valores de rendimentos quânticos (ϕ) foram calculados por meio de actinometria e mostraram que a liberação do CO ocorre mais facilmente para os complexos que apresentam ligantes terminais com caráter σ -doador (1) e (2), pois os valores encontrados são maiores para estes compostos. De acordo com a literatura a densidade eletrônica destes

complexos é influenciada pela natureza dos ligantes terminais⁴. Os complexos estudados, com ligante CO coordenado, apresentam carga formal zero (complexo reduzido). No estado excitado, após a labilização do CO o composto formado apresenta carga formal +1 (complexo oxidado). É reportado na literatura que complexos oxidados são favorecidos pela natureza σ -doadora dos ligantes terminais⁵, tal característica justifica os valores de rendimentos quânticos encontrados.

Figura 1. Espectros eletrônicos dos complexos (A) $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(dmap)_2]$ (B) $[Ru_3O(CH_3COO)_6(CO)(adpy)_2]$

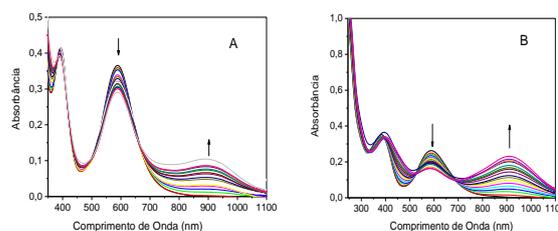


Tabela 1. Valores de Rendimentos Quânticos (ϕ) da liberação fotoinduzida do CO.

Complexos	ϕ CO
$[Ru_3O(CH_3COO)_6(4-ampy)_2(CO)]$	0,011±0,01
$[Ru_3O(CH_3COO)_6(dmap)_2(CO)]$	0,006±0,001
$[Ru_3O(CH_3COO)_6(dmpz)_2(CO)]$	0,004±0,001
$[Ru_3O(CH_3COO)_6(adpy)_2(CO)]$	0,004±0,001

Conclusões

A fotoliberação da molécula de CO é favorecida pela presença de ligantes terminais de caráter σ -doador. Os complexos em estudo mostraram-se promissores para liberação fotoinduzida da molécula de CO.

Agradecimentos

A FAPESP, CNPq e CAPES.

¹ H. E. Toma, K. Araki, A. D. P. Alexiou, S. Nikolaou, S. Dovidauskas, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, 219-221,188.²D.Akashi,H.Kido, M.Abe,Y.Sasaki, T.Ito, *Dalton Trans.*, **2004**, 2883-2889.32278³R. Foresti, M.G. Bani-Hani, R. Motterlini, *Intensive. Care. Med.* **2008**, *34*, 651.⁴S.Nikolaou, D.M.Tomazela, M.N.Eberlin, H.E,Toma, *Transition Met.Chem.*,**2008**, *33*, 1059-1065.⁵H.E. Toma, C.J. Cunha, C. Cipriano, *Inorg. Chim. Acta*, **1988**, *154*, 63-66.