

O efeito do substituinte sobre o comportamento fotoquímico e eletroquímico de complexos polipiridínicos de Ru(II) do tipo *cis*-[Ru(bpy-X)₂(4Apy)₂]²⁺

Mariana Romano Camilo¹ (IC)*, Simone D. Inglez² (PG), Rose Maria Carlos¹ (PQ)

*marianarcamilo@yahoo.com.br

¹ Departamento de Química - UFSCar, São Carlos - SP - Brasil

² Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos – SP.

Palavras Chave: Fotoquímica, complexos de metais de transição, bipyridina.

Introdução

Complexos de metais de transição que apresentam estados excitados de transferência de carga metal-para-ligante são de interesse em química aplicada¹. Em particular os complexos polipiridínicos de Ru(II) são os mais estudados devido as suas propriedades redox e luminescentes. Neste contexto, este trabalho estão sendo estudados as propriedades espectroscópicas, eletroquímicas, fotoquímicas e fotofísicas de complexos do tipo *cis*-[Ru(bpy-X)₂(4Apy)₂]²⁺, em que bpy = 2,2'-bipyridina e X = H, 4,4'-dimetil) com a finalidade de investigar a liberação seletiva e controlada do ligante 4Apy.

Resultados e Discussão

Os complexos foram obtidos em etanol através da mistura de *cis*-[RuCl₂(bpy-H)₂].2H₂O ou *cis*-[RuCl₂(bpy-CH₃)₂].2H₂O e o ligante 4Apy, na proporção M:L 1:2 e caracterizados por análise elementar e suas propriedades de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H), voltametria cíclica voltametria de pulso diferencial e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) foram avaliadas. A figura 1 representa os referidos complexos.

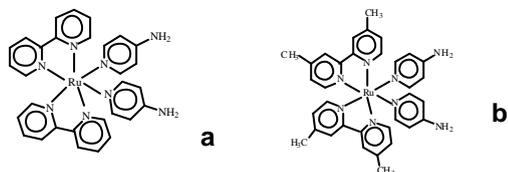


Figura 1. Representação dos complexos: **a)** *cis*-[Ru(bpy-H)₂(4Apy)₂]²⁺ e **b)** *cis*-[Ru(bpy-CH₃)₂(4Apy)₂]²⁺.

O espectro de absorção eletrônica dos complexos **a** e **b** em CH₃CN são caracterizados por duas absorções intensas na região do visível, λ_{max} = 515 nm (**a**) e 500 nm (**b**), as quais podem ser atribuídas às duas transições MLCT dπ Ru(II) → bpy-X e dπ Ru(II) → 4Apy. As propriedades redox destes complexos são dependentes do substituinte ligado a bpy, para (**a**) E_{1/2} = 0,66 V e para (**b**) 0,54 V. Fotólise contínua com luz de 506 nm nos

complexos **a** e **b** resultou no decaimento contínuo dos máximos de absorção e na formação de produtos com absorção a 440 nm atribuídas a dissociação do ligante 4Apy. A formação dos produtos *cis*-[Ru(bpy-X)₂(4Apy)(CH₃CN)]²⁺ e *cis*-[Ru(bpy-X)₂(CH₃CN)₂]²⁺ foram detectadas por espectroscopia eletrônica UV-vis, RMN de ¹H e voltametria cíclica e de pulso diferencial, por comparação com complexos similares. Uma característica interessante destes complexos é a observação de luminescência larga (λ_{max} = 635 nm) atribuída a uma transição de MLCT dπ Ru(II) → bpy-X. Com estas informações, experimentos de fotólise contínua foram realizados acompanhando simultaneamente por espectroscopia UV-vis, luminescência, voltametria cíclica e de pulso diferencial. Observou-se o decaimento contínuo dos máximos de absorção, a supressão da luminescência dos complexos estudados e a formação de um novo par redox na voltametria. Os resultados são relevantes do ponto de vista da aplicação destes complexos não apenas como agentes de entrega da 4Apy no organismo, mas também como agentes diagnósticos.

Conclusões

Os resultados obtidos até o momento são relevantes para aplicações destes complexos como dispositivo moleculares.

Agradecimentos

FAPESP

¹ Inglez, [§] Francisco C. A. Lima, [§] Albérico B. F. Silva, [§] Andreza R. Simioni, [¶] Antônio C. Tedesco, [¶] Benedito S. Lima-Neto, ^{§, *} Rose M. Carlos. [#] * Photoinduced Electron Transfer Processes Based on Novel tris(dipyridyl)-Ru(II) Complex: Synthesis and Properties of the *cis*-[Ru(2,2'-bipyridine)₂(5,6-bis(3-amidopyridine)-7-oxanorbornene)](PF₆)₂ Metallomonomer-Complex. *Inorg. Chem.* submitted.