

Os Estados Excitados de Transferência de Carga Metal para Ligante e Centrada no Metal para os Complexos *cis*-[Ru(bpy-X)₂(4Apy)₂]²⁺ (X = H-, 4,4'-CH₃-). Um Estudo Espectroscópico e Computacional.

Mariana R. Camilo¹(IC)*, Francisco C. A. Lima²(PG), Rose M. Carlos¹(PQ)

*marianarcamilo@yahoo.com.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos/SP

²Departamento de Química e Física Molecular do Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP, São Carlos/SP

Palavras Chave: Complexos de Ru(II), Transições Eletrônicas, Fotoquímica, DFT.

Introdução

Complexos de metais de transição que apresentam estados excitados de transferência de carga metal para ligante (MLCT) possuem grande importância em relação à química aplicada¹. Neste trabalho, complexos de Ru(II) estão sendo estudados devido suas propriedades redox, fotoquímicas e luminescentes: *cis*-[Ru(bpy)₂(4Apy)₂]²⁺ (**A**) em que bpy = 2,2'-bipiridina e *cis*-[Ru(dmbpy)₂(4Apy)₂]²⁺ (**B**) em que dmbpy = 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. Eles serão sintetizados e caracterizados por diferentes técnicas. Propriedades fotoquímicas e fotofísicas, composições dos orbitais moleculares (OM's) e percentagens de ocupação de cada átomo destes complexos serão investigadas. Para validar os dados experimentais, cálculos teóricos usando o método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT)² serão realizados verificando as estruturas eletrônicas e os espectros eletrônicos dos complexos em acetonitrila.

Resultados e Discussão

O espectro eletrônico UV-vis dos complexos em solução de acetonitrila são caracterizados por bandas de absorções intensas ($\epsilon_{\max} \sim 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) a $\lambda_{\max} = 337, 454$ e 490 nm para o complexo **A** e 455 e 494 nm para **B**. Cromatogramas obtidos com os estudos de HPLC revelaram a formação de diastereoisômeros para o complexo **B**. Ambos os compostos são fotoativos ($\lambda_{\text{irr}} = 350$ e 420 nm) liberando o ligante 4Apy, formando o solvente complexo (CH₃CN, H₂O) identificados por técnicas espectroscópicas (UV-vis, RMN ¹H), eletroquímicas (voltametria cíclica) e por comparação com os solvente complexos sintetizados em nosso laboratório. Com isto, confirma-se que o estado dissociativo destes complexos é um estado excitado centrado no metal (MC). Estes compostos são também luminescentes ($\lambda_{\max} = 650 \text{ nm}$). Os deslocamentos de Stokes dos espectros de emissão são de $\sim 5400 \text{ cm}^{-1}$ e a emissão é imagem especular do espectro de absorção. Os experimentos para se determinar os tempos de vida de luminescência em

CH₃CN pela contagem de fótons mostraram 3 processos emissivos (456, 121 e 20 ns para **A**) que são independentes da temperatura (7-37°C). O tempo de vida mais curto é atribuído a uma fluorescência de MLCT3 e o mais longo a uma fosforescência de MLCT3. As geometrias dos complexos, as composições orbitais e espectros eletrônicos foram calculados com o Gaussian 03 no vácuo, em CH₃CN (DFT) utilizando o funcional híbrido B3LYP com a base LanL2DZ. A Tabela 1 mostra a composição de alguns dos OM's.

Tabela 1. Composição, caráter e energia dos orbitais

Complexo	Orbital	Caráter do orbital	Energia / eV	Contorno
A	HOMO	80% Ru d _z ² , d _{xy} 3% 4Apy p _x π	-10,48	
	LUMO	4% Ru d _z e 96% bpy's p _y , p _z π*	-7,32	
B	HOMO	85% Ru d _{xy} , d _x ² -y ² 12% 4Apy p _x π*	-10,12	
	LUMO	3% Ru d _{xz} 96% dmbpy's p _y , p _z π*	-6,94	

moleculares calculados por DFT.

Os cálculos mostraram que a irradiação com luz leva a remoção de um elétron do HOMO o qual é compartilhado entre os ligantes 4Apy e piridínico.

Conclusões

Os resultados obtidos mostram a influência do ligante "inocente" 4Apy na alteração das energias dos estados excitados de MLCT e MC destes complexos em relação ao complexo [Ru(bpy)₃]²⁺.

Agradecimentos

FAPESP

¹Inglez, S. D.; Lima, F. C. A.; Silva, A. B. E; Simioni, A. R.; Tedesco, A. C.; Daniel, J. F. S.; Lima-Neto, B. S.; Carlos, R. M.; *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5744-5753.

²Hager, G.D.; Crosby, G. A. *J. A. Chem. m Soc.* 1975, 97, 7031-7037.