

Estudo Teórico e Propriedades Fotofísicas da Supermolécula μ_4 -(4-tetrapiridilporfirina)tetra[4'-cloro-2,2':6',2"-terpiridinaoxalatorutênio(II)]

Juliano A. Bonacin (PQ)*, Sérgio H. Toma (PQ), Koiti Araki (PQ) e Henrique E. Toma (PQ).
*jbonacin@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo - USP, CEP 05508-900, São Paulo-SP, Brasil.

Palavras Chave: supermolécula, estudo teórico, fotofísica.

Introdução

Supermoléculas derivadas de rutênio-piridil-porfirina apresentam efeitos sinergísticos entre grupos periféricos e a porfirina, por isso, são sistemas que apresentam uma grande variedade de aplicações tais como: sensores eletroquímicos e fotoeletroquímicos, dispositivos eletrocromicos, fotossensibilizadores e catalisadores¹.

Este trabalho apresenta o estudo teórico e fotofísico da supermolécula, μ_4 -(4-tetrapiridilporfirina)tetra[4'-cloro-2,2':6',2"-terpiridina oxalatorutênio(II)], (TRuOxPyP) e da espécie metalada por zinco (Zn-TRuOxPyP).

Resultados e Discussão

As sínteses das supermoléculas (TRuOxPyP) e (Zn-TRuOxPyP) foram descritas por J. A. Bonacin². Pode-se observar na Figura 1, o espectro eletrônico da (TRuOxPyP) com as respectivas atribuições. Com auxílio da Tabela 1 pode-se observar uma boa correlação entre o espectro calculado, método semi-empírico Zindo/S, e o experimental.

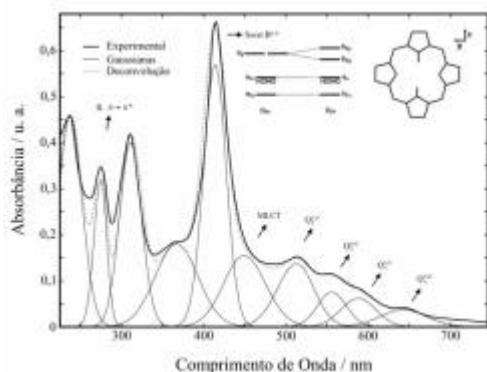


Figura 1. Deconvolução do espectro eletrônico da supermolécula TRuOxPyP em trifluoroetanol.

Na Figura 2, observam-se os espectros de emissão das supermoléculas estudadas. No caso da TRuOxPyP observa-se o decaimento $S_2 \rightarrow S_1$ em 646 nm (Q_x^{0-0}) e $S_1 \rightarrow S_0$ em 706 nm (Q_x^{0-1}). A Zn-TRuOxPyP apresenta o decaimento $S_2 \rightarrow S_1$ em 599 nm (Q_x^{0-0}) e $S_1 \rightarrow S_0$ em 706 nm (Q_x^{0-1}). Todos esses processos estão centrados no anel porfirínico.

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

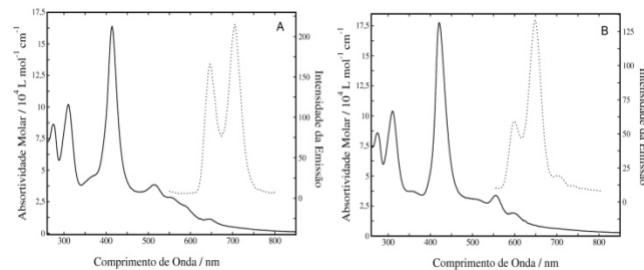


Figura 2. Espectros de aborção (—) e emissão (---) para (A) (TRuOxPyP) e (B) (Zn-TRuOxPyP).

Tabela 1. Correlação teórico-experimento e atribuição do espectro eletrônico da TRuOxPyP.

λ_{exp}	λ_{teor}	$\log \epsilon$	F.O.	Transição	Atribuição
238	247	5,00	0,02	363 \rightarrow 386	$\text{ox} \pi \rightarrow \pi^*$ Cl-terpy
275	272	4,92	0,01	364 \rightarrow 383, 385	PyP $\pi \rightarrow \pi^*$ Cl-terpy
311	337	5,01	0,03	367 \rightarrow 378, 379	TCML Ru d $\pi \rightarrow \pi^*$ PyP
367	342	4,49	0,02	366 \rightarrow 378, 379	TCML Ru d $\pi \rightarrow \pi^*$ PyP
414	350	5,23	1,43	365, 364 \rightarrow 378, 379	Soret
449	442	ombro	0,30	370, 371 \rightarrow 387, 386	TCML Ru d $\pi \rightarrow \pi^*$ Cl-terpy
514	475	4,57	0,41	364 \rightarrow 379	Banda Q_x^{0-1}
557	535	4,43	0,10	365 \rightarrow 379	Banda Q_x^{0-0}
588	572	4,31	0,59	365 \rightarrow 378	Banda Q_x^{0-1}
				377 \rightarrow 387	TCML Ru d $\pi \rightarrow \pi^*$ Cl-terpy
643	582	3,99	0,10	372 \rightarrow 383	TCML Ru d $\pi \rightarrow \pi^*$ Cl-terpy

Conclusões

É observada uma correlação satisfatória entre o espectro eletrônico teórico e o experimental para (TRuOxPyP). A metalação do anel central da porfirina promove uma mudança na simetria do anel porfirínico de D_{2h} para D_{4h} e, consequentemente, promove alterações nas propriedades eletrônicas e fotofísicas dos sistemas estudados.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro dos órgãos de fomento: FAPESP, CNPq, IM²C e RENAMI.

¹Toma, H.E. e Araki, K. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 307.

²Bonacin, J. A. *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 2007