

Propriedades fotofísicas de monômeros derivatizados com 3-aminopiridina contendo complexos polipiridínicos de Ru(II) do tipo *cis*-[Ru(α -diimina)Cl₂] onde α -diimina: 2,2'-bipiridina e 1,10-fenantrolina

Evania Danieli Andrade Santos (PG)¹, Simone Delezuk Inglez (PG)¹, Rose Maria Carlos (PQ)², Benedito dos Santos Lima-Neto (PQ)¹
benedito@iqsc.usp.br

1- Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo

2- Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos

Palavras Chave: complexos de rutênio, fotoquímica, fotofísica, metalomonômero).

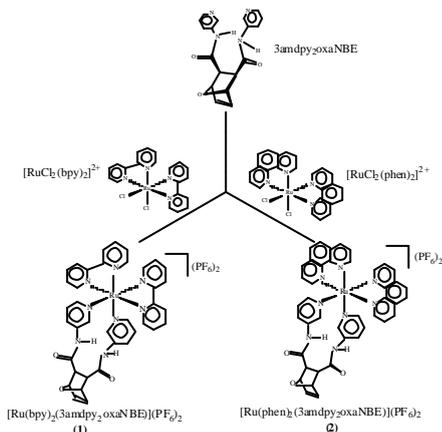
Introdução

Os sistemas macromoleculares que contém complexos de metais de transição inseridos em suas estruturas podem apresentar versatilidade quanto a produzir estados excitados que possam ser usados para o transporte de elétrons e energia. Neste contexto os cromóforos de metais de transição interessantes para serem incorporados em macromoléculas são os complexos polipiridínicos de Ru(II). Destacam-se os complexos de Ru(II) contendo ligantes como 2,2'-bipiridina e 1,10'-fenantrolina que apresentam propriedades luminescentes. Dessa forma, tem-se como objetivo sintetizar complexos polipiridínicos inseridos em estruturas de olefinas cíclicas derivadas do oxanorborneno contendo 3-aminopiridina (3amdp₂oxaNBE), resultando num metalomonômero que apresenta propriedades luminescentes¹.

Resultados e Discussão

Os complexos polipiridínicos *cis*-[Ru(α -diimina)₂Cl₂] foram sintetizados de acordo com a literatura¹.

O novo monômero-ligante 3amdp₂oxaNBE apresenta sítios ligantes de átomos N-piridínicos que se coordenam aos complexos polipiridínicos, resultando em um metalomonômero como é mostrado no esquema abaixo:



Os metalomonômeros **1** e **2** foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis, FTIR, RMN de ¹H e ¹³C, análise elementar (C,H,N) e voltametria cíclica.

Os espectros eletrônicos apresentaram bandas na região do visível, características de complexos polipiridínicos: complexo **1**; $\lambda_{\text{máx}} = 460$ nm com um ombro em 498 nm e o complexo **2**; $\lambda_{\text{máx}} = 445$ nm com um ombro em 490 nm, em acetonitrila.

As propriedades fotofísicas dos dois metalomonômeros foram similares. Apresentaram luminescência com $\lambda_{\text{em}} = 594$ nm para **1** e $\lambda_{\text{em}} = 580$ nm para **2** quando foram excitados no em 450 nm em acetonitrila à temperatura ambiente. Os dois complexos não apresentaram propriedades fotoquímicas mediante irradiação por 2 horas.

As propriedades químicas no estado excitado dos complexos **1** e **2** foram investigadas pela supressão oxidativa de emissão usando-se os íons metilviologênio (MV²⁺) e [RuCl(NH₃)₅]²⁺ como supressores. Observou-se que a intensidade de emissão diminuiu com a adição dos supressores e que o λ_{em} não foi alterado nos casos estudados.

Conclusões

Os complexos foram eficientemente suprimidos no estado excitado. A diminuição da mobilidade do complexo imposta pela presença da olefina bicíclica oxanorborneno leva há um aumento da emissão e diminuição da reatividade fotoquímica. Os dois complexos possuem características similares ao íon complexo [Ru(bpy)₃]²⁺, com a vantagem de poder gerar uma poliolefina via metátese, assim o metalomonômero sintetizado pode ser compatível para a polimerização através de reações de polimerização *via* ROMP, resultando em um metalopolímero com características provenientes do complexo metálico.

Agradecimentos

À Capes, CNPq e FAPESP.

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