Síntese e Caracterização do Complexo *cis*-[Ru(bpy)(dcbH$_2$)(9-AA)Cl]

José Marcos da S. Carvalho* (IC), Maria do Socorro de P. Silva (PG), Idalina M. M. de Carvalho (PQ).
e-mail: jm_marcoss@yahoo.com.br

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 12200 CEP 60455-960 Fortaleza, CE
Palavras Chave: *rutênio, 9-aminoacridina.*

Introdução

A performance e as propriedades espectroscópicas de uma série de complexos de bis(dicarboxi bipiridinas) de rutênio têm sido extensivamente estudado principalmente como potenciais aplicações em sistemas de conversão de energia[1]. Sistemas doador-receptor envolvendo fragmentos metálicos e orgânicos têm originado interessantes sistemas supramoleculares com diversas aplicações neste campo de pesquisa. Neste trabalho, o complexo *cis*-[Ru(bpy)(dcbH$_2$)(9-AA)Cl], Figura 1, onde bpy = 2,2'-bipiridina, dcbH$_2$ = 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina, 9-AA = 9-aminoacridina foi sintetizado e caracterizado por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

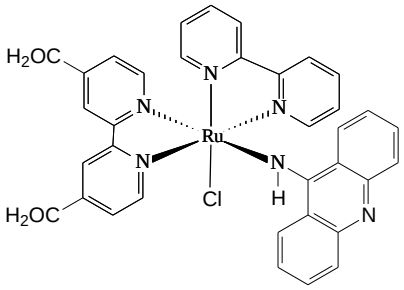

Figura 1. Estrutura do complexo *cis*-[Ru(bpy)(dcbH$_2$)(9-AA)Cl].

Resultados e Discussão

O espectro de absorção do complexo *cis*-[Ru(bpy)(dcbH$_2$)(9-AA)Cl], em solução aquosa, apresentou uma banda de transição de transferência de carga do metal para o ligante, MLCT, $p\pi^*(bpy) \leftarrow d\pi(Ru^{II})$ em 538nm. As bandas referentes às transições do tipo $p\pi^* \leftarrow \pi$ dos ligantes 9-aminoacridina e bipiridina são observadas em 259 e 291 nm, respectivamente. Observa-se também a absorção estruturada entre 381 e 422 nm, típico do corante 9-AA.

O espectro de emissão do complexo com excitação em 400 nm também apresenta as bandas características da 9-AA (λ_{max} = 455 nm), e deslocadas para o vermelho em relação ao corante livre (λ_{max} = 435 nm). Há uma modificação nas intensidades das transições vibrônicas de emissão da 9-AA, indicando que a geometria da ligação com o rutênio afeta a estrutura fina do espectro de emissão.

O espectro de infravermelho para o complexo *cis*-[Ru(bpy)(dcbH$_2$)(9-AA)Cl] apresentou as bandas referentes aos estiramentos das ligações do ν(C=O) e ν(O-H) em 1725 e 3412 cm^{-1}, respectivamente, confirmando a presença dos grupos carboxilatos do ligante bipiridina. As bandas características do corante são observadas em 3140 e 1658cm^{-1}, correspondendo aos modos de deformação axial simétrica e deformação angular simétrica no plano de N–H, respectivamente.

O comportamento redox do complexo *cis*-[Ru(bpy)(dcbH$_2$)(9-AA)Cl] foi estudado, obtendo-se um voltamograma cíclico em solução de KCl 0,1mol.L^{-1}, com velocidade de varredura de 100mV/s para potenciais positivos. O processo referente ao par redox $Ru^{III/II}$ mostrou-se como sendo *quasi-reversível* em 515mV vs Ag|AgCl. O deslocamento do potencial para uma região de maior energia quando comparado ao composto precursor ($E_{1/2}$ = 477mV vs Ag|AgCl) é um forte indicativo da formação do complexo, bem como a estabilização do centro metálico na sua forma reduzida.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam a coordenação do corante (9-AA) ao centro metálico, o que foi evidenciado pelo deslocamento do potencial redox para valores mais positivos, e o surgimento de bandas características do ligante no espectro de absorção do complexo. Posteriormente, pretende-se, realizar os experimentos de ressonância magnética nuclear e os testes deste composto em dispositivos fotovoltáicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e FUNCAP pelo apoio financeiro.

1 Clifford, J. N., Palomares, E., Nazeeruddin, Md. K., Gratzel, M., Durrant, J. R., *J. Phys. Chem.C*, 111, 6561, **2007**.