

Complexos polipiridínicos do tipo *cis*-[Ru(α -diimina)(NN-olefina)] onde NN-olefina são piridinas ligadas a uma olefina cíclica

Evania D Andrade Santos (PG)¹, Simone D Inglez (PG)¹, Benedito S Lima-Neto (PQ)¹, Rose M Carlos (PQ)²
¹Instituto de Química de São Carlos-USP; ²DQ-UFSCar, benedito@iqsc.usp.br

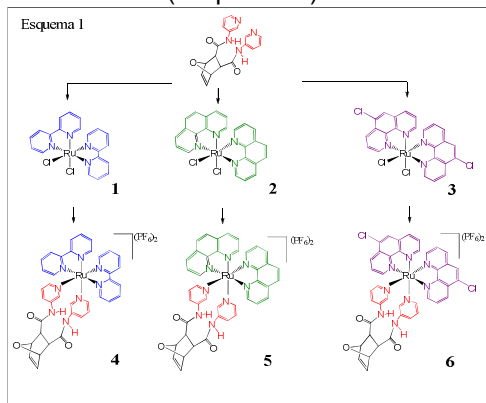
Palavras Chave: macromoléculas, polipiridinas; rutênio

Introdução

Macromoleculares contendo complexos de metais de transição podem gerar estados excitados próprios para transporte de elétrons e energia¹. Certos complexos polipiridínicos de Ru(II) apresentam propriedades luminescentes¹. Assim, tem-se como objetivo sintetizar e caracterizar complexos polipiridínicos com 2,2'-bipiridina, 1,10'-fenantrolina ou 5-Cl-1,10-fenantrolina inseridos em estruturas com olefinas cíclicas de oxanorborneno substituídas com 3-aminopiridina (3amdpy₂oxaNBE)², resultando num metalomonômeros que apresentem propriedades luminescentes².

Resultados e Discussão

O monômero-ligante 3amdpy₂oxaNBE apresenta sítios ligantes N-piridínicos que se coordenam aos complexos polipiridínicos, resultando em metalomonômeros (Esquema 1).



Assim como 4², os complexos novos 5 e 6 foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis, FTIR, RMN (¹H e ¹³C), análise elementar (C,H,N) e voltametria cíclica.

Os dados eletroquímicos e os espectros eletrônicos são característicos de complexos polipiridínicos (Tabela 1). Observa-se relação linear entre os dados dos espectros eletrônicos e de voltametria (Figura 1). Experimentos fotofísicos com 4², 5 e 6 apresentaram λ_{em} em 594, 580 e 581 nm respectivamente, quando excitados em 450 nm em acetonitrila à TA. Os complexos não apresentaram fotossustituições mediante irradiação por 2 h a TA em vários comprimentos de onda. As intensidades de emissão diminuíram em presença de

supressores (íons metilviologênio ou [RuCl(NH₃)₅]²⁺) e o λ_{em} não foram alterados.

Tabela 1. Dados espectroscópicos e eletroquímicos dos complexos 4, 5 e 6.

Complexos	4 ²	5	6
λ_{max} (nm); ϵ (L.cm ⁻¹ mol ⁻¹)	460; 10.247	451; 15.094	480; 12.249
λ_{em} (nm)	594	580	581
$E_{1/2}$ (V)	0,77	0,81	0,88

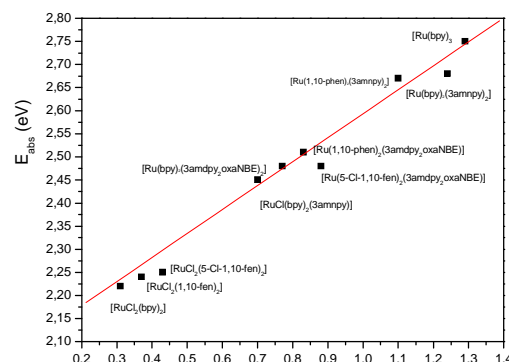


Figura 1. Correlação de energia livre entre os valores de potenciais redox ($E_{1/2}$) e máximos de absorções de MLCT de complexos polipiridínicos.

Conclusões

A diminuição da flexibilidade nos complexos imposta pela presença da olefina bicíclica oxanorborneno leva há um aumento da emissão e diminuição da reatividade fotoquímica. Os complexos possuem características similares ao íon [Ru(bpy)₃]²⁺ com a vantagem de poder gerar uma poliolefina via metátese. A maior luminescência do complexo 6 em relação a 4 e 5 ocorre porque o ligante 5-Cl-phen possui um substituinte fortemente eletronegativo, favorecendo a retrodoação.

Agradecimentos

CAPES; CNPq; FAPESP (06/57577-4).

¹Balzani, V.; Bergamini, G.; Marchioni, F.; Ceroni, P. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 1254.

²Inglez, S. D.; Lima, F. C. A.; Silva, A. B. F.; Simioni, A. R.; Tedesco, A. C.; Lima Neto, B.S.; Carlos, R. M. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5744.