

## Estudo eletroquímico de compostos Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>L. Relações entre estrutura eletrônica e níveis de energia dos orbitais moleculares

Alan Gomes Pinto Sobrinho (IC)\*, Nattasha Raffagnato Pulze Machado (IC), Fabio da Silva Miranda (PQ) [alan.sobrinho@yahoo.com.br](mailto:alan.sobrinho@yahoo.com.br)

Laboratório de Fotoquímica Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 24020-140.

Palavras Chave: fotoquímica, eletroquímica, fotocatalise, orbitais moleculares, estrutura eletrônica.

### Introdução

Os compostos do tipo Ru<sup>II</sup>-polipiridil estão entre os mais estudados do ponto de vista fotoquímico devido a combinação de estabilidade química, propriedades eletroquímicas, reatividade dos estados excitados e luminescência com bons rendimentos quânticos e tempos de vida longos, o que possibilita processos redox reversíveis no estado excitado (transferência de elétron, ET), transferência de energia entre outras reações. Novos ligantes baseados na 1,10-fenantrolina (phen) tem sido relatados como protótipos em muitas aplicações baseados nas propriedades fotofísicas e eletroquímicas dos ligantes e seus complexos metálicos. O Laboratório de Fotoquímica Molecular da UFF vem estudando o complexo [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>dpqQX]<sup>2+</sup> que não possui a fluorescência (estado brilhoso, *bright state*) característica dessa classe de compostos. No entanto, possui emissão não-radiativa (estado negro, *dark state*) na faixa de milissegundos. Esse estado negro promove reações de abstração de hidrogênio quando excitado fotoquimicamente na presença de doadores de hidrogênio. As propriedades dos estados excitados estão associadas a energia dos orbitais moleculares. Com o intuito de melhor entender as propriedades redox do complexo [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>dpqQX]<sup>2+</sup> (1) foi conduzido um estudo sistemático comparando as características eletroquímicas do composto com os análogos estruturais [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>dppz]<sup>2+</sup> (2) e [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>dppzNO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (3) (ver Figura 1).

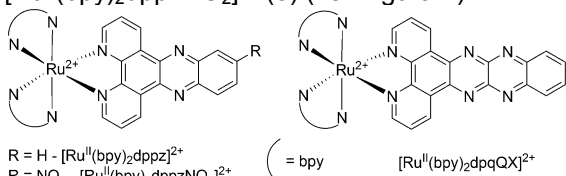


Figura 1. Complexos estudados.

### Resultados e Discussão

Os complexos sintetizados foram purificados através de coluna cromatográfica e caracterizados por RMN <sup>1</sup>H. Os compostos [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>dppzNO<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> e [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>dpqQX]<sup>2+</sup> são inéditos na literatura enquanto que o composto [Ru<sup>II</sup>(bpy)<sub>2</sub>dppz]<sup>2+</sup> tem

sido largamente estudado o que garante um excelente referencial para validação dos resultados. A figura 2 mostra a comparação dos voltamogramas cíclicos dos compostos estudados. A análise foi centrada no primeiro pico de redução do ligante (que representa o LUMO), foram observadas as seguintes diferenças: 570 mV entre os complexos 1 e 2; 171 entre 2 e 3; 400 mV entre 1 e 3.

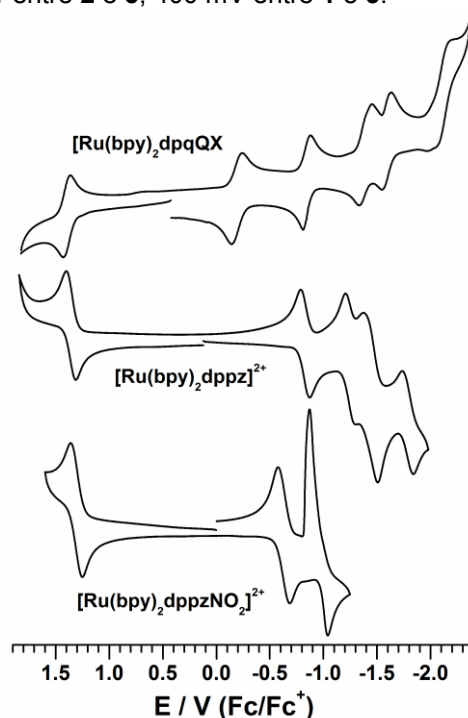


Figura 2. Voltamogramas cíclicos a 100 mV.s<sup>-1</sup> em MeCN seca (0.1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>).

### Conclusões

O estudo comprovou o forte caráter aceptor de elétrons do ligante dpqQX no complexo 1, a introdução do grupo nitro sobre o anel dppz não causa um abaixamento na energia do LUMO comparável. Essa forte tendência em receber elétrons em 1 explica as propriedades fotoquímicas diferenciadas desse composto.

### Agradecimentos

Ao programa de bolsa treinamento UFF, FAPERJ.

<sup>1</sup> Miranda, F.D.S. et al. *Tetrahedron*, 2008, 64, 5410.