

Monômero de olefina cíclica modificado com 3-aminopiridina para desenvolvimento de monômero-ligante em complexos de Ru(II).

Evania D. A. Santos (PG)¹, Vanessa F. Rosalen (IC)¹, Rose M. Carlos (PQ)²,

Benedito S. Lima-Neto (PQ)^{1*}

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, Brasil.

²Universidade Federal de São Carlos, CP 676, CEP 13565-905, Brasil.

*edas@iqsc.usp.br

Palavras Chave: ROMP, METALO-POLÍMEROS, oxaNBE

Introdução

Complexos de Ru(II) com ligantes polipiridínicos têm sido alvo de estudos em nosso Grupo¹, considerando a combinação da estabilidade química e fotoquímica, reversibilidade redox e propriedades físicas desses compostos. O objetivo é obter complexos que quando irradiados com luz na região do visível produzam estados excitados que possam ser usados para o transporte de elétrons e/ou energia. Para essa finalidade, tem sido desenvolvido monômeros-ligantes bifuncionalizados derivados de oxaNBE, contendo grupos olefínicos e N-heterocíclicos. Foram coordenados a complexos do tipo $[Ru(L')_2(L'')_x](PF_6)_2$, onde L' é 2,2'-bipiridina ou 1,10'-fenantrolina.

Resultados e Discussão

A obtenção do monômero-ligante do tipo ácido âmico, 3-amnpyoxaNBE(OH) (L1), foi por reação de substituição nucleofílica entre 3-aminopiridina e biscarboxílico-7-oxanorborneno, formando o composto que possui funções ácido carboxílico e amida. Mediante recristalização lenta, 3-amnpyoxaNBE(OH) sofre reação de ciclização, transformando-se em imida, monômero-ligante oxaNBE{(CO)₂imida-3-py} (L2) (Fig.1), caracterizado por difratometria de raio-X.

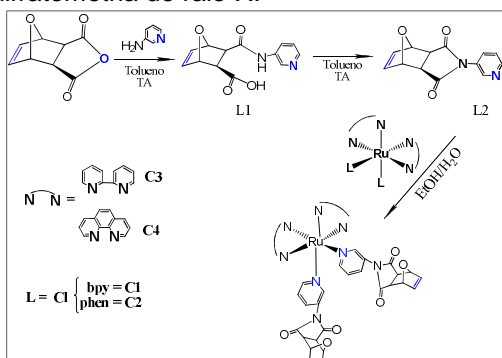


Figura 1: Esquema de síntese para obtenção dos novos monômero ligante e complexos (C3 e C4).

Os dados de análise elementar de CHN são condizentes com as estruturas proposta. Os espectros na região do IV em pastilhas de KBr apresentam bandas na região de 1693 a 1709 cm^{-1}

34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

atribuídas aos grupamentos -CO-NH, -CO-N e -COOH. A atribuição do sinal em 6,62 ppm no espectro de RMN ¹H é referente aos hidrogênios olefínicos. O sinal referente aos carbonos olefínicos no espectro RMN ¹³C está em 136 ppm, região típica de alquenos cíclicos.

A Fig. 2, mostra os espectros dos complexos C3 e C4, que foram obtidos de reações entre *cis*- $[RuCl_2(L')_2](PF_6)_2$, e monômeros-ligantes (L''). São observadas bandas intensas na região do visível ($\epsilon \sim 10^4 M^{-1}cm^{-1}$) resultantes da transferência de carga dos orbitais $d\pi$ do Ru(II) para orbitais π^* dos ligantes L'. Absorções em $\lambda < 300$ nm são atribuídas a transições intraligante em L'. As bandas em ~348 nm são atribuídas a transições internas do ligante.

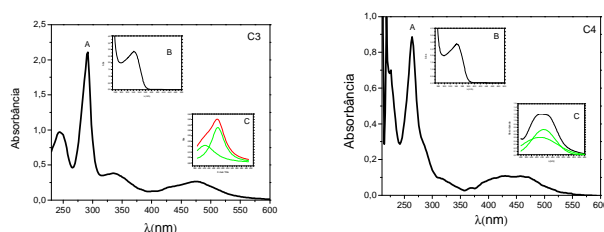


Figura 2: (A) Espectros eletrônicos de UV-Vis do complexo C3 e C4, (B e C) espectros de deconvolução.

Observou-se nos voltamogramas em metanol processos redox para C3 ($E_{1/2} = 0,59$ V) e para C4 ($E_{1/2} = 0,61$ V), em Pt versus Ag/AgCl à 25 °C.

Os dois complexos foram emissivos quando o λ_{exc} foi 440 nm, com máximo de emissão em 580 e 610 nm, respectivamente para C3 e C4.

Conclusões

Novos metalo-monômeros derivados do 3imidaoxaNBE foram obtidos e apresentaram característica de complexos polipiridínicos de Ru(II).

Agradecimentos



¹ - Inglez, S. D., et al. *J. Braz. Chem. Soc.* 2010, 21, 157-168.

² - Inglez, S. D., et al. *Inog. Chem.* 2007, 46, 5744-5753.