

Síntese e estudo fotofísico de complexos bipyridínicos de Ru (II) com corantes orgânicos

Paula Aragão Lima* (PG), Maria do Socorro de P. Silva (PG), Idalina M. M. de Carvalho (PQ).
paulaaragolima@yahoo.com.br.

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 12200, cep 60455-960 Fortaleza, CE

Palavras Chave: complexo de Ru, azure B, violeta de cresila

Introdução

Complexos de metais de transição têm desempenhado um importante papel na compreensão dos fatores que controlam as reações de transferência de energia e elétrons fotoinduzida, bem como vêm sendo utilizados em sistemas de conversão de energia. Os compostos polipiridínicos de rutênio(II) são bastante adequados para a utilização nesses sistemas devido sua estabilidade térmica e as suas propriedades fotoquímica, fotofísica e eletroquímica. A incorporação de diferentes ligantes inserem a estes complexos uma diversidade de aplicações. Neste trabalho, foram realizados síntese, caracterização e o estudo fotofísico dos complexos $cis-[Ru(bpy)(dcbH_2)(L)Cl]^{2+}$, onde $bpy = 2,2'$ -bipyridina; $dcbH_2 = 4,4'$ -dicarboxi-2,2'-bipyridina, e $L =$ azure B (AB) e violeta de cresila (VC), em CH_3OH . Estes complexos serão denominados Ru-AB e Ru-VC nos resultados que serão apresentados.

Resultados e Discussão

Os espectros de absorção eletrônica dos complexos apresentaram as bandas de Transferência de Carga do Metal para o Ligante, MLCT, referente à transição $\pi\pi^*(bpy) \leftarrow \pi(Ru^{II})$ na região de 500 nm e não se observa mais a intensa banda de TC dos ligantes livres em 600 nm, sendo um forte indicativo da obtenção dos complexos.

Os voltamogramas cíclicos dos complexos foram estudados em solução de NaTFA pH = 3,0, 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* com $E_{1/2} = 0,53$ e $0,55V$ vs $Ag|AgCl$, para os complexos Ru-AB e Ru-VC, respectivamente. Os valores de potencial mostraram um pequeno deslocamento para região de maior potencial, quando comparados ao complexo precursor ($E_{1/2} = 0,45V$ vs $Ag|AgCl$), indicando, portanto, a formação dos novos complexos e a estabilização do centro metálico no estado reduzido. Os ligantes apresentam dois possíveis grupos de ligação com o Ru, através do grupo amina ou pelo N endocíclico.

No intuito de solucionar esta dúvida, foram sintetizados complexos com os ligantes piridina e anilina para fins comparativos. Os potenciais observados destes novos complexos foram 0,78V para o composto com o ligante piridina e 0,53 V com a anilina. Pela análise dos potenciais redox obtidos para os complexos, pode-se dizer que a coordenação dos corantes ocorreu de maneira efetiva através do átomo de nitrogênio do grupo NH_2 , comum a ambos os corantes.

Os espectros de emissão dos complexos Ru-AB e Ru-VC, com excitação em 500 nm, apresentaram uma banda larga e intensa com um máximo de emissão em 610 e 593 nm, respectivamente. Essas bandas encontram-se deslocadas para uma região de maior energia, quando comparadas aos corantes livres (AB = 677 nm e VC = 628 nm). O rendimento quântico obtido para estes complexos foi de 0,025 e 0,029, utilizando-se como padrão o complexo $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, sob as mesmas condições experimentais. Os decaimentos de luminescência obtidos foram 40,6 e 43,2 ns para os complexos Ru-AB e Ru-VC, respectivamente. Tais tempos de vida são superiores aos dos ligantes livres (AB = 3,3 ns e VC = 4,0 ns). A magnitude dos tempos de vida sugere que estes decaimentos ocorrem entre estados siglete dos ligantes. Quando coordenados ao Ru, ocorre uma quebra de simetria destes ligantes, gerando mais estados de energia, porém não muito diferentes do ligante livre.

Conclusões

As diferenças observadas nos espectros eletrônicos de absorção e emissão, assim como os dados eletroquímicos, sugerem que os corantes AB e VC encontram-se coordenados ao centro metálico através do nitrogênio do grupo amina. Estudos posteriores serão realizados com objetivo de testar tais complexos em sistemas de conversão de energia.

Agradecimentos

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