

Estudos Fotofísicos de complexos de Ru(II)

Mariana Pigozzi Cali (PG), Debora E. Soares Silva (PG), Inara de Aguiar (PQ), Rose M. Carlos*¹ (PQ)
rosem@ufscar.br

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13563-905, São Carlos, SP, Brasil

Palavras Chave: fotoquímica, fotofísica, complexos de Ru(II).

Abstract

Photophysical Studies of luminescent Ru(II) complexes The cis-[Ru(phen)₂(Apy)]²⁺ complexes are characterized by a broad and intense absorption and emission in the visible region with a large Stokes shift and two emission lifetimes. The luminescence is sensitive to the medium and serves as reliable probe of hydrophobic surface of amyloid. The emission is highly sensitive to the medium Upon photolysis in fluid solution they undergo dissociation of Apy ligand to produce the bis-solvento complexes.. We propose a model that explains the strong wavelength dependency of the complex luminescence and the large shift and luminescence enhancement in certain environments.

Introdução

A investigação das propriedades espectroscópicas, fotoquímicas e fotofísicas dos complexos cis-[Ru(phen)₂(Apy)]²⁺ são de interesse devido as potenciais aplicações destes complexos em diversas áreas da ciência. Nós usamos a luminescência destes complexos para mapear em tempo real por imagem luminescente a auto-agregação do peptídeo amilóide com especificidade para a superfície hidrofóbica do peptídeo.. No entanto, tanto o comportamento fotofísico quanto o fotoquímico destes complexos não está elucidado. Neste trabalho nós apresentamos resultados experimentais e teóricos que indicam a presença de dois conformeros um termodinamicamente mais estável nos estados fundamental e o outro nos estados excitados para explicar as propriedades fotoquímicas e fotofísicas desta complexos.

Resultados e Discussão

O complexo cis-[Ru(phen)₂(Apy)₂]²⁺ apresenta emissão larga e intensa com máximo em 655 nm em solução aquosa (tampão fosfato, pH 7,4). Os espectros de excitação e de absorção são similares indicando que a emissão tem origem da transição eletrônica de MLCT. O espectro de emissão a 77 K apresenta um deslocamento do máximo de emissão para maiores energia. Os espectros de emissão e de excitação foram analisados em solventes apresentando diferenças na polaridade, viscosidade e caráter doador de prótons. Por exemplo, comparando diclorometano com acetonitrila (polar aprótico) observa-se um deslocamento de 21 nm no máximo de emissão do complexo. Entretanto, ao

comparar a água (polar prótico) com a acetonitrila não observamos alterações na emissão. Por outro lado, ao comparar dois solventes polares apróticos com viscosidades diferentes, acetonitrila e dimetilsulfóxido, observa-se um deslocamento de 17 nm no máximo de emissão. Nota-se também uma relação quase que direta entre a viscosidade do solvente e o deslocamento do máximo de emissão: 10 nm de acetonitrila para dimetilformamida e 20 nm de acetonitrila para dimetilsulfóxido. Com base nesses resultados, calculamos o rendimento quântico de emissão do complexo para esses solventes. Os valores obtidos indicam que os processos não-radiativos são favorecidos, e como consequência observa-se a redução no rendimento quântico de emissão. As propriedades luminescentes dos complexos [Ru(bpy)₃]²⁺ e [Ru(phen)₂dppz]²⁺ também são sensíveis ao solvente. Para o complexo [Ru(bpy)₃]²⁺ a variação do solvente altera os processos de decaimento radiativo e não-radiativo. Para o complexo [Ru(phen)₂dppz]²⁺ as alterações são relacionadas com a capacidade do solvente estabelecer ligação de hidrogênio com os nitrogênios da fenazina. Nossos resultados sugerem a uma terceira opção, recentemente observamos a formação de dois conformeros para o complexo cis-[Ru(phen)₂(4Apy)₂]²⁺, devido a alteração nos planos efeito estérico dos ligantes na esfera de coordenação. As da 4-aminopirdina em relação ao ligante fenantrolina. Sendo que um dos conformeros mais estável no estado fundamental e o outro no estado excitado.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que os dois conformeros são responsáveis pelas propriedades fotoquímicas e fotofísicas dos complexos..

Agradecimentos

CAPES, CNPQ e FAPESP(Proc 2014/12538-8)

I Camilo, M.R.; Cardoso, C. R., Carlos, R. M.; Lever, A. B. P. Inorg. Chem. **2014**, 53, 3694-3708.