

Síntese, Caracterização e Modelagem Molecular do Complexo [Fe(3-tf-terpy)₂](PF₆)₂

Aline M. C. Assumpção (PG)*, Juliano A. Bonacin (PG), Henrique E. Toma (PQ)

Universidade de São Paulo - Instituto de Química, Av. Prof. Lineu Prestes 748, Cidade Universitária, São Paulo –SP
CEP 05513-970 *e-mail: alinemca@iq.usp.br

Palavras Chave: Complexo de ferro, 4'-(3-tienil)-2,2':6',2''-terpiridina, modelagem molecular.

Introdução

As 2,2':6',2'' terpiridinas são interessantes unidades moleculares de construção (building blocks) para química metalosupramolecular. As terpiridinas funcionalizadas com grupos derivados de tiofeno podem ser utilizadas para modificar superfície de ouro. Complexos com átomo de enxofre do grupo tiofeno na posição 3 são estericamente mais adequados para a interação com superfícies¹, além disso, são passíveis de sofrer polimerização redox ou eletroquímica gerando politiofenos².

Complexos de ferro apresentam propriedades particularmente interessantes como mediadores de transferência de carga ou energia em dispositivos moleculares³.

Resultados e Discussão

O complexo foi sintetizado a partir da mistura (1:2) de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ e 4'-(3-tienil)-2,2':6',2''-terpiridina com 10 minutos de agitação a temperatura ambiente. A purificação foi realizada por cromatografia em alumina e posteriormente houve a precipitação com NH₄PF₆ em água.

O espectro eletrônico do [Fe(3-tf-terpy)₂](PF₆) em acetonitrila é mostrado na figura 1. A estrutura do complexo foi otimizada por PM3 utilizando o programa HyperChem 7.0 e o espectro eletrônico foi calculado por ZINDO/S. As atribuições teórico-experimentais estão relacionadas na tabela 1.

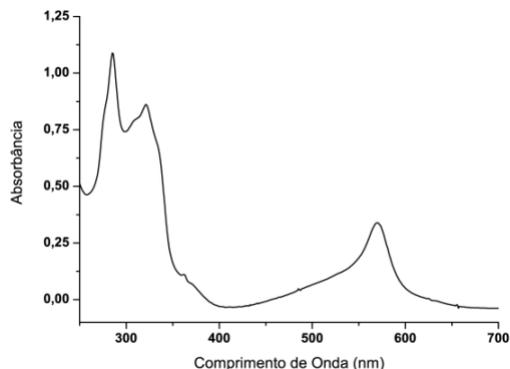


Figura 1. Espectro eletrônico do [Fe(3-tf-terpy)₂](PF₆) em acetonitrila.

Realizou-se a voltametria cíclica do composto em acetonitrila utilizando eletrodo de Pt.

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Comparação teórico-experimental e atribuições das transições eletrônicas do complexo.

$\lambda_{exp.}(nm)$	$\lambda_{calc.}(nm)$	F.O.	log ϵ	Atribuição
286	271	0,38	4,82	TIL
309	308	0,45	4,69	TCML
320	321	0,14	4,72	TCML
335	336	0,02	4,61	TIL
570	485	0,02	4,34	TCML

FO:Força do Oscilador; TIL: Transição Interna do Ligante tf-terpy(π) \rightarrow tf-terpy(π^*); TCML:Transferência de Carga Metal Ligante Fe($d\pi$) \rightarrow tf-terpy(π^*).

Observa-se a presença de uma onda reversível referente ao par Fe^{2+/3+} em +1,23V (EPH). Ainda pode-se observar processos de redução dos ligantes terpiridínicos em -1,05V e -1,16V. Para uma melhor resolução dos processos também foi realizada a voltametria de pulso diferencial, como observado na figura 2.

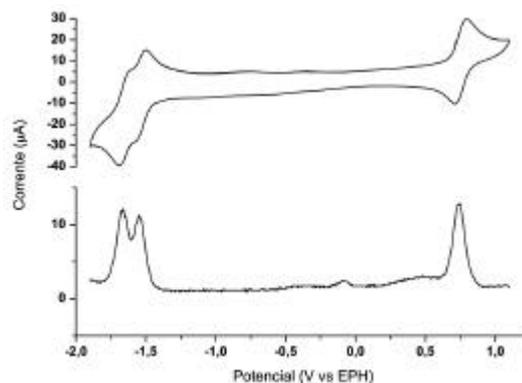


Figura 2. VC e VPD do [Fe(3-tf-terpy)₂](PF₆) em acetonitrila, a 100mV e 25mV respectivamente.

Conclusões

O complexo foi sintetizado conforme as rotas propostas e suas propriedades espectroscópicas e eletroquímicas, bem como os dados de modelagem molecular, estão de acordo com compostos análogos descritos na literatura.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, IMMC, RENAMI.

¹ Constable, E. C.; Handel, R.; Housecroft, C. E.; Neuburger, M.; Schofield, E. R.; Zehnder, M. *Polyhedro*, **2004**, 23, 135.

² Quintino, M. S. M.; Araki, K.; Toma, H. E.; Angnes, L. *Eletroanalysis*, **2002**, 14, 1629.

³ Balzani, V.; Venturi, M.; Credi A. *Molecular Devices and Machines: A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**.