

Modelagem molecular das pentafluorofenil-piridil-porfirinas coordenadas ao complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]^+$ e ao cluster $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$.

Emmanuel Zimmermann Moreira¹(PG), André Luiz Barboza Formiga² (PQ), Henrique Eisi Toma² (PQ), Sofia Nikolaou³ (PQ) Yassuko Iamamoto¹ (PQ).
*ezm@aluno.ffclrp.usp.br

¹Departamento de Química - FFCLRP - Universidade de São Paulo.

²Departamento de Química Fundamental - IQ - Universidade de São Paulo.

³Departamento de Física e Química - FCFRP - Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: porfirina, supermolécula, modelagem molecular.

Introdução

Porfirinas assimétricas contendo substituintes 4-N-piridil têm sido extremamente exploradas para a construção de novas supermoléculas. Algumas destas supermoléculas podem apresentar o efeito antena ou a propriedade de transferência eletrônica mediada por luz, simulando uma fotossíntese artificial. A modelagem molecular tem sido usada como uma ferramenta para auxiliar na determinação das possíveis geometrias dos novos compostos sintetizados e para os cálculos dos orbitais moleculares.

Resultados e Discussão

O software utilizado para a modelagem molecular foi o HyperChem¹. As otimizações de geometria empregaram um algoritmo de gradiente conjugado e um critério de convergência igual a 10^{-3} kcal mol⁻¹ Å⁻¹. O método utilizado foi o da Mecânica Molecular na forma do pacote MM⁺ que consiste na implementação para o programa HyperChem do campo de força MM2(91) de Allinger². A validade da utilização dessa metodologia de cálculo no caso de porfirinas, clusters trinucleares de rutênio e rutênio polipiridinas foi estudada e comprovada em trabalho recente do LQSN³.

Ao todo foram obtidas as geometrias de seis estruturas supramoleculares: $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]\text{PF}_6$ (**C1**, **fig1**), $\text{M}(4\text{-N-Py})\text{TFPPH}_2[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ (**C2**, **fig1**), $\text{cis-B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]\text{PF}_6$ (**C3**, **fig1**), $\text{cis-B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ (**C4**, **fig1**), $\text{trans-B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]\text{PF}_6$ (**C5**, **fig1**) e $\text{trans-B}(4\text{-N-Py})\text{BFPPH}_2[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ (**C6**, **fig1**). A análise dos resultados mostra que as geometrias das unidades de montagem está de acordo com compostos análogos que apresentam suas estruturas cristalinas determinadas e descritas na literatura, como se pode observar na **Tabela 1**.

Tabela 1. Comparação das distâncias de ligação (Å) obtidas com dados cristalográficos, valores médios.

Comp.	Ru-Oxo	Ru-OAc	Ru-N(py)	Ru-N(bpy)	Ru-Cl
A	1,903	2,045	2,135	-	-
B ⁴	1,933	2,022	2,052	-	-
C	-	-	2,126	2,110	2,446
D ⁵	-	-	-	2,060	2,436

* Composto A: diademocluc; Composto B: $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{OPr})_6(\text{py})_3]^+$; Composto C: diademobpy; Composto D: $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})_2]$.

Os anéis porfirínicos nos compostos contendo a unidade $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{Cl})]^+$ são planares mas os com-

postos contendo o grupo $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{py})_2]^+$ apresentam distorções da planaridade. Dos seis compostos, o que apresenta menor planaridade é a tríade *trans* onde o anel central se encontra numa conformação *saddle*. As moléculas que foram feitas modelagem



molecular estão representados na figura abaixo.

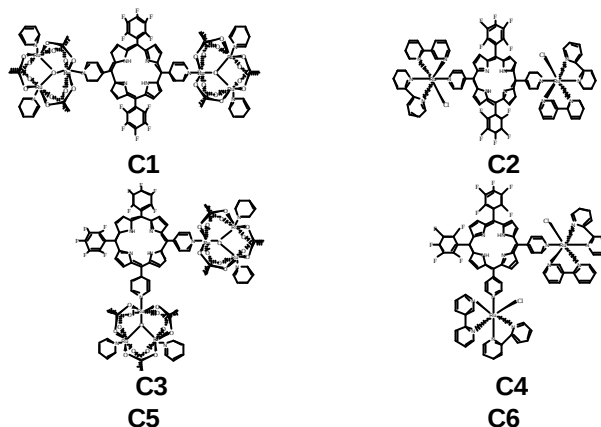


Fig1: Moléculas Estudadas.

Conclusões

Uma vez determinadas as geometrias dos compostos, o próximo passo no estudo teórico desses sistemas é a determinação das estruturas eletrônicas dos mesmos, com base nos dados experimentais já obtidos para alguns dos compostos⁶, enfatizando sua relação com as propriedades físico-químicas, como espectros eletrônicos e espectros de emissão.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, Capes

- [1] HyperChemTM 7.1 Hypercube Inc., 2000.
- [2] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 8127.
- [3] A. L. B. Formiga, Tese de Doutorado. I.Q.- USP: São Paulo, 2005.
- [4] A. N. Zhilyaev, T. A. Fomina, S. B. Katzer, I. B. Baranovskii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1994, **39**, 856.

[5] D. S. Eggleston, K. A. Goldsby, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1985, **24**, 4573.

[6] E.Z. Moreira; S. Nikolaou; Y. Iamamoto; 15º Encontro Regional de Química, Ribeirão Preto, SP, 2005.