

Diferenciação dos Isômeros do complexo [Cl(ph-terpy)Ru(m-bptz)Ru(ph-terpy)Cl](PF₆)₂ por Inclusão em β-ciclodextrina

Vitor H. S. Melo* ¹(PG), Juliano A. Bonacin ¹(PG) e Henrique E. Toma ¹(PQ)

¹ Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 São Paulo, SP – CEP 05508-900

* E-mail: vitor@iq.usp.br

Palavras Chave: complexos binucleares, β-ciclodextrina, separação de isômeros

Introdução

Neste trabalho será apresentada a separação de isômeros geométricos do complexo [Cl(ph-terpy)Ru(μ-bptz)Ru(ph-terpy)Cl](PF₆)₂, com ph-terpy = fenil-terpiridina e bptz = 3,6-bi-2-piridil-1,2,4,5-tetrazina, através da formação seletiva de compostos de inclusão com β-ciclodextrina.

Resultados e Discussão

O complexo binuclear foi sintetizado reagindo o complexo [RuCl₃(ph-terpy)] com bptz, em etanol. A análise teórica indicou a possível existência de até 3 isômeros geométricos, cujas estruturas otimizadas por cálculos semi-empíricos PM3 são:

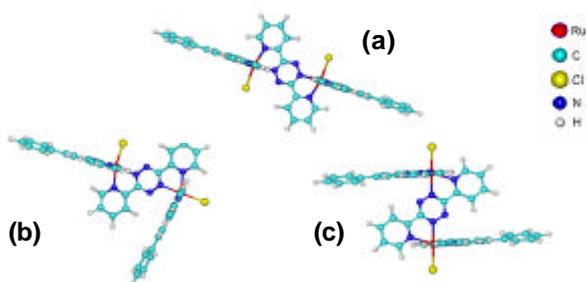
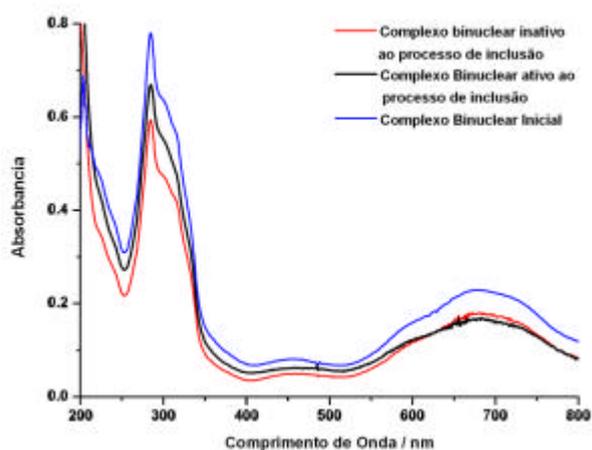


Figura 1 – Possíveis isômeros do complexo [Cl(ph-terpy)Ru(μ-bptz)Ru(ph-terpy)Cl](PF₆)₂ com o ligante terpiridínico em perfil

Para discriminar a formação de uma mistura de isômeros, investigou-se em solução aquosa sua interação com β-ciclodextrina. Os experimentos acompanhados espectrofotometricamente, após a troca do PF₆⁻ com o contraíon Cl, revelaram a presença de vários equilíbrios envolvendo a formação de complexos de inclusão.

A estabilidade dos complexos de inclusão depende da estrutura das moléculas hospedeira, e suas diferenças foram exploradas para separar os isômeros. A mistura de complexos com contraíon PF₆⁻ é insolúvel em água, mas a adição de uma solução aquosa de β-ciclodextrina originou uma solução azul e um sólido insolúvel azul-esverdeado. A solução compunha-se dos complexos de inclusão, e dessa forma o complexo binuclear incluso foi recuperado posteriormente, trocando a água por acetonitrila. Foram feitas medidas de espectros

eletrônicos e voltametria cíclica, para avaliar o efeito das diferenças estruturais nos complexos.



eletrônicos e voltametria cíclica, para avaliar o efeito das diferenças estruturais nos complexos.

A composição dos isômeros nos sólidos isolados foi proposta por simulação e cálculos teóricos. O isômero (a) foi indicado por ser o mais favorecido na formação de complexos de inclusão. O espectro eletrônico de cada isômero foi calculado pelo programa ZINDO¹ e comparado com os espectros de cada sólido recuperado. Desta comparação foi proposto que o complexo binuclear recuperado dos complexos de inclusão continha principalmente o isômero (a). Para o complexo insolúvel a forma (b) seria predominante. Nenhuma evidência experimental do isômero (c) foi obtida pelas técnicas utilizadas.

Conclusões

Os resultados permitiram a separação entre os isômeros geométricos do complexo pela interação seletiva com β-ciclodextrina, além da identificação de sua estrutura provável, de forma coerente com os resultados previstos por cálculos teóricos.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, RENAMI e IM²C.

¹ HyperChemTM, versão 7.1 para WindowsTM, Gainesville, HyperCub Inc. 2000.