

# Caracterização e Propriedades Catalíticas da Supermolécula $\mu_4$ -(4-tetrapiridilporfirina)tetra[4'-cloro-2,2':6',2''-terpiridinaoxalatorutênio(II)]

Juliano A. Bonacin\*(PG), Anamaria D. P. Alexiou (PQ), Henrique E. Toma (PQ)

Instituto de Química – Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – São Paulo/SP \*jbonacin@iq.usp.br

Palavras Chave: rutênio, química supramolecular, catálise

## Introdução

As supermoléculas de rutênio-piridil-porfirina tem apresentado aplicações que vão desde interações com DNA ou lipossomas, transferência vetorial de energia, sensibilização de células solares, até utilização em nanossensores [1]. Além disso, os estudos de catálise oxidativa de substratos orgânicos, vem se mostrando promissores [2].

Nesse trabalho, será apresentada a síntese, caracterização dessa nova supermolécula,  $\mu_4$ -(4-tetrapiridilporfirina)tetra[4'-cloro-2,2':6',2'' - terpiridina oxalatorutênio(II)], (TRuOxPyP), incluindo resultados preliminares do estudo de catálise oxidativa.

## Resultados e Discussão

A síntese da TRuOxPyP foi realizada a partir da reação do complexo [Ru(Cl-terpy)(ox)(H<sub>2</sub>O)], em que Cl-terpy é 4'-cloro-2,2':6',2''-terpiridina e ox é ânion oxalato, em um porporção de 4,1:1 de 4tetrapiridilporfirina sob refluxo em trifluoroetanol. A supermolécula formada foi recristalizado em solvente apolar. Análise Elemental (CHN) para Ru<sub>4</sub>C<sub>108</sub>N<sub>20</sub>O<sub>16</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>4</sub> 15,5 H<sub>2</sub>O, calc(exp): 47,9 (47,9) / 2,9 (3,3) / 10,4 (10,8). A quantidade água foi confirmada por termogravimetria.

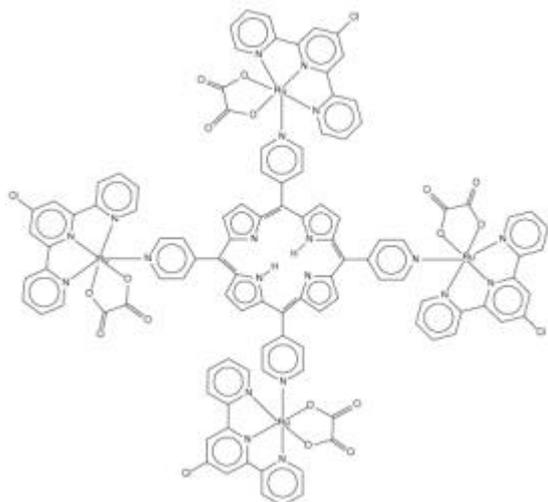
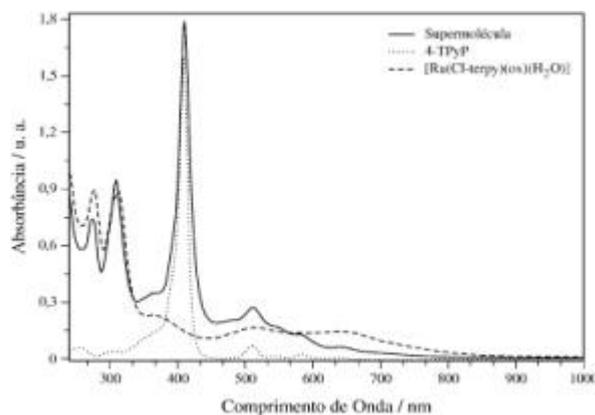


Figura 01. Representação da estrutura da nova supermolécula, TRuOxPyP.

A figura 02, mostra o espectro eletrônico da supermolécula em comparação com os reagente de partida. A banda Soret tem um pequeno



deslocamento de 4 nm para região de (Figura 02). Espectro eletrônico da supermolécula e dos reagentes de partida em trifluoroetanol.

menor energia, característicos de supermoléculas. Além disso, as banda em 274 e 308 nm são oriundas do ligante terpiridínico e as bandas em 511, 545, 580 e 643 nm são originadas da porfirina.

Os resultados de voltametria cíclica mostraram um processo atribuído ao par redox Ru<sup>2+/3+</sup> na TRuOxPyP, que está em 0,504 V (EPH). Com isso pode-se notar um deslocamento desse par de aproximadamente 0,215 V em relação ao complexo de partida. Esse fato deve-se a um maior caráter aceitador de elétrons da piridina frente a água.

Para os testes catalíticos de oxidação de ciclohexano foram adicionados, em um frasco fechado, 1,0x10<sup>-3</sup> mols desse substrato, 1,2x10<sup>-4</sup> mols de terc-butil-hidroperóxido (TBHP) e 1,1x10<sup>-6</sup> mols de catalisador (TRuOxPyP). A análise dos produtos foi realizada por CG, utilizando n-octano como padrão interno. Os produtos obtidos foram ciclohexanol e ciclohexanona com uma proporção C-ol/C-ona de 1,5. A conversão foi calculada em função do doador de oxigênio utilizado (TBHP) e foi de 99%.

## Conclusões

Os resultados de caracterização demonstram a formação da nova supermolécula. Além disso, os resultados preliminares de catálise oxidativa de substratos orgânicos mostram a conversão ciclohexano em ciclohexanol e ciclohexanona.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPQ, RENAMI, IMMC

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

[1] Toma, H. E.; Araki, K.; *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 196, 307.

[2] Nunes, G. S.; Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K.; *J. Catal.* **2005**, 236, 55.