

# Desenvolvimento de Novos Blocos de Montagem pela Associação de Clusters Trinucleares de Rutênio e Complexos Terpiridínicos de Ferro.

Kaique S. Ricciotti (IC)<sup>1</sup>, Sergio H. Toma (PQ)<sup>1\*</sup>, Juliano A. Bonacin (PQ)<sup>1</sup>, Anamaria D. P. Alexiou(PQ)<sup>1</sup>, Koiti Araki (PQ)<sup>1</sup> e Henrique E. Toma (PQ)<sup>1</sup>.

\*email: [sergioht@iq.usp.br](mailto:sergioht@iq.usp.br)

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade de São Paulo - USP, CEP 05508-000, São Paulo, SP.

Palavras Chave: Química Supramolecular, automontagem, Clusters trinucleares de rutênio, Complexos metálicos.

## Introdução

O desenvolvimento de estruturas moleculares estendidas e funcionais a partir da automontagem coordenativa de espécies químicas de interesse (blocos de montagem) constitui um dos maiores desafios à química supramolecular. Neste aspecto, os blocos de montagem devem ser projetados através de procedimentos típicos de engenharia molecular, em que se unem os componentes de interesse em posições estratégicas, de forma a possibilitar a exploração racional de novas propriedades resultantes.

Neste trabalho apresentamos o estudo de um novo e interessante sistema auto-associativo formado pelo cluster trinuclear de rutênio  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  (onde *pytpy* = 4-piridil-terpiridina) e íons ferro.

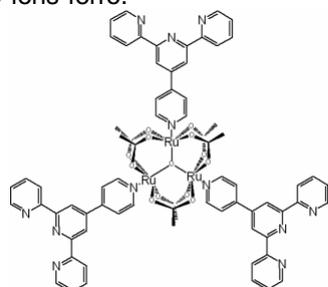


Figura 1. Representação estrutural do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$ .

## Resultados e Discussão

A preparação do novo cluster de rutênio contendo ligantes *pytpy* como sítios conectores envolveu a preparação do ligante terpiridínico e do cluster de partida segundo metodologias descritas na literatura.<sup>1,2</sup> A caracterização dos compostos foi realizada por análise elementar e espectrometria de massa na Central Analítica do IQ-USP. Valores dos teores de C, H e N calculado para o ligante *pytpy* ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$ ): C 77,4 %; H 4,5 % e N 18,0 %. Obtidos C 76,9 %; H 4,3 % e N 17,4 %. ESI-MS calculado para  $(\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_4)^+$ :  $m/z$  311,12 ( $\text{MH}^+$ ); Obtido:  $m/z$  311. O cluster de rutênio  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  foi preparado a partir da reação direta entre 96mg (0,31mmol) de *pytpy* e 83mg (0,1mmol) do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Ac}$  em 40 mL de metanol. Manteve-se a mistura em repouso por alguns dias,

seguido pela adição de 33mg (0,2mmol) de  $\text{NH}_4\text{PF}_6$ . O sólido obtido foi filtrado, lavado com éter dietílico e seco sob vácuo.

Na Figura 2 é mostrado o espectro eletrônico de uma solução  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  do cluster  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{Ac})_6(\text{pytpy})_3]\text{PF}_6$  em acetonitrila antes (linha vermelha) e após a adição de uma solução aquosa de íons ferro,  $3,4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  (linha preta). O espectro eletrônico do cluster apresenta uma banda característica em torno de 700 nm, atribuída à transferência de carga interna da unidade  $\text{Ru}_3\text{O}$ . A adição dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  na solução promove o surgimento uma nova banda em 585 nm, característica da formação do complexo bis-terpiridínico de ferro(II), que foi atribuída à transição de transferência de carga  $\text{Fe}^? \text{ pytpy}$ .

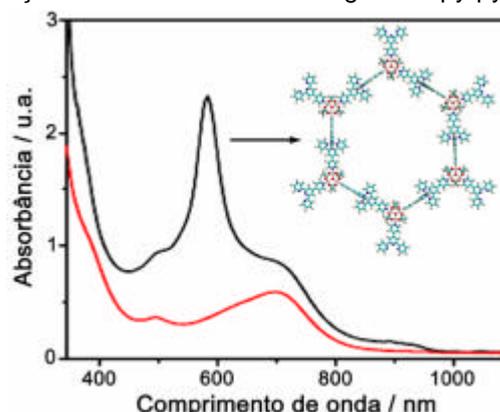


Figura 2 Espectros eletrônicos do cluster, antes (vermelho) e após a adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$  (preto).

## Conclusões

É proposto que a adição de íons  $\text{Fe}^{2+}$  a solução do cluster de rutênio contendo o conector terpiridínico promove, a partir de uma reação clássica de complexação com inversão de spin, a criação de estruturas automontadas, através da formação do complexo bis-terpiridínico de ferro (II).

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq, IM<sup>2</sup>C, RENAMI.

<sup>1</sup> Constable, E. C.; Thompson, A. M. W. C.; *J. Chem Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2947-2950.

<sup>2</sup> Baumann, J. A.; Salmon, D. J.; Wilson, S. T.; Meyer, T. J.; Hatfield, W. E.; *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 3342.