

Estudo da reação de auto-montagem entre o complexo [PdCl₂(bpy)] (2,2'-bipiridina) e o ligante 2,4,5-tris(4-piridil)imidazol

Cristiana da Silva (PG)^{1*}, Adelino V. G. Netto(PQ)¹, Antonio E. Mauro (PQ)¹, Regina C. G. Frem (PQ)¹, Patrícia B. da Silva (PG)¹, Norberto S. Gonçalves (PQ)², Cristina Barros (PQ)³, João Rocha (PQ)³

cristiana_silva28@yahoo.com.br

¹ Instituto de Química de Araraquara – UNESP. Rua Francisco Degni, s/n, Quitandinha, Araraquara-SP, 14800-900.

² Departamento de Ciências Exatas e da Terra - UNIFESP. Diadema-SP, 09972-270.

³ Universidade de Aveiro – U.A. Aveiro - Portugal.

Palavras Chave: espécie supramolecular, paládio(II), 2,2'-bipiridina, 2,4,5-tris(4-piridil)imidazol.

Introdução

Uma das estratégias mais utilizadas na construção de espécies supramoleculares envolve as reações de auto-montagem entre íons metálicos e ligantes poli-exodentados [1]. Esta estratégia permite a construção racional de sistemas macrocíclicos a partir da escolha adequada do ligante orgânico portador de sítios de coordenação com preferências angulares bem definidas e do íon metálico. O ligante 2,4,5-tris(4-piridil)imidazol (tpylmz) pode ser considerado como uma sub-unidade tritópica angular pois apresenta 3 átomos de N capazes de interagir com centros metálicos [2]. Prosseguindo nosso interesse na área de Química de Coordenação do íon Pd(II), este trabalho envolve a síntese e caracterização espectroscópica do produto obtido a partir da reação entre o building block angular [PdCl₂(bpy)] (2,2'-bipiridina) e o tpylmz.

Resultados e Discussão

A reação entre o precursor [PdCl₂(bpy)] e o ligante tpylmz foi conduzida em CH₃OH, obedecendo a razão molar 3:2, respectivamente. Os dados de análise elemental concordam com a estequiometria C₁₃₂H₁₀₀N₃₂Pd₆Cl₁₂: obt. (calc.): %C=48,33 (49,57); %N=13,68 (14,01); %H=4,28 (3,15). A partir do espectro no IV do composto obtido, evidenciou-se a coordenação da bpy através das suas bandas características em 1605, 1311 e 770 cm⁻¹, atribuídas aos modos vibracionais ν_{anel} , γ_{NH} e γ_{CH} , respectivamente. As bandas em 1449 (ν_{CC}), 1211 ($\nu_{\text{CN}} + \Phi_{\text{anel}}$), 719 ($\gamma_{\text{CH}} + \gamma_{\text{anel}}$) e 699 cm⁻¹ ($\delta_{\text{anel}} + \gamma_{\text{CH}}$) são características do ligante tpylmz coordenado. O espectro de RMN de ¹H evidenciou a coordenação da bpy pela presença de seu conjunto típico de sinais em 8,560 *sl* (H₃), 8,354 *ddd* (H₄), 7,811 *ddd* (H₅) e 9,135 *dd* (H₆). A presença do ligante tpylmz foi diagnosticada pelo aparecimento de seus sinais de RMN-¹H típicos em 8,026 *dd* (H₁,H_{1'}), 8,713 *d* (H₂,H_{2'}), 7,539 *sl* (H₃,H_{3'}; H₅,H_{5'}), 8,698 *sl* (H₄,H_{4'}; H₆,H_{6'}) e 13,483 *s* N-H. O espectro de massas (MALDI) do composto revelou picos (m/z) em 894, 774, 740, 691 e 633. De acordo com 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

os dados obtidos a partir das técnicas espectroscópicas e os resultados de análise elemental, sugere-se a seguinte estrutura para o composto obtido (Fig. 1):

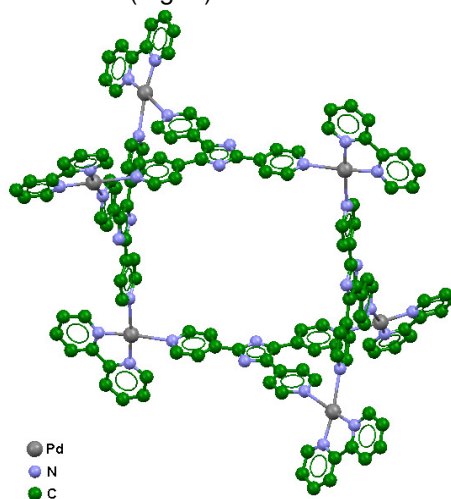


Figura 1. Estrutura proposta para a espécie supramolecular cíclica [Pd₆(bpy)₆(tpylmz)₄]Cl₁₂.

Sugere-se a formação de uma espécie supramolecular cíclica discreta catiônica A₆²⁺A₄³⁺ em que seis sub-unidades angulares ditópicas [Pd(bpy)]⁺² atuariam como vértices e quatro *building blocks* angulares tritópicas tpylmz (A₃) formariam as arestas da nanoestrutura.

Conclusões

Os resultados obtidos a partir das espectroscopias no IV e de RMN em correlação com os dados de análise elemental sugerem a formação de uma espécie supramolecular catiônica inédita de fórmula [Pd₆(bpy)₆(tpylmz)₄]Cl₁₂. A possível existência de uma cavidade na sua estrutura a torna uma candidata em potencial para investigação de propriedades de oclusão de pequenas moléculas.

Agradecimentos

À Capes, CNPq e FAPESP pelo suporte financeiro.

¹ Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 853.

² Liang, X. Q et al. *Cryst. Growth Des.* **2009**, 2, 1042.