

Complexo Supramolecular de Cobre-Porfirazina com Cluster de Rutênio: Síntese e Estudo Espectroscópico

Gustavo G. Ribeiro^{1*} (IC), Tiago A. Matias¹ (PQ), Miguel D. Ramos² (PG), Gabriel R. Ramos² (PG), Marcos M. Toyama¹ (PQ), Marcelo Nakamura² (PQ), Artur L. Hennemann² (PG), Kalil C.F. Toledo² (PQ), Henrique E. Toma² (PQ).

gustavo.g.ribeiro@edu.ufes.br

¹Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910, Vitória, ES, Brasil; ²Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil; ³Divisão de Motores e Veículos, Instituto Mauá de Tecnologia – IMT, São Caetano do Sul, SP, Brasil.

Palavras-Chave: Porfirazina, Cluster de rutênio, Caracterização, Eletroquímica

Introdução

Porfirinas e porfirazinas são macrociclos aromáticos amplamente estudados por suas propriedades ópticas, redox e de coordenação com metais.¹ As tetrapiridilporfirazinas são planares com os grupos piridil fundidos e fortemente conjugados ao anel macrocíclico, desta forma, espera-se uma forte interação eletrônica entre os ligantes periféricos e a porfirazina.² Neste trabalho explorou-se a porfirazina tetrapiridínica de cobre (CuTPyPz) como precursor para a construção de uma estrutura supramolecular com clusters trinucleares de rutênio: {CuTPyPz[Ru₃^{III,III,III}O(Ac)₆(py)₂]₄}(PF₆)₄ (TCPyPz) (Figura 1A).

Resultados e Discussão

A TCPyPz foi preparada em refluxo durante 20 horas de CuTPyPz com [Ru₃O(Ac)₆(py)₂(CH₃OH)](PF₆) em 2,2,2-trifluoroetanol. A voltametria cíclica da TCPyPz indicou múltiplos processos redox ($E_{1/2}$ = -1,61V, -1,33V, -0,35V, +0,67V, +1,62V) envolvendo predominantemente os centros metálicos periféricos. O espectro eletrônico da TCPyPz (Figura 1B) apresentou uma nova banda em 691 nm, atribuída a uma transição MLCT do tipo [Ru₃O] → CuTPyPz. Essa atribuição é evidenciada pela espectroeletroquímica (Figura 1C), pois a oxidação do cluster (faixa +0,5 a +1,0 V) resultou no

desaparecimento dessa banda, indicando o acoplamento eletrônico entre o núcleo metálico e a porfirazina. Por outro lado, a redução da TCPyPz (faixa +0,0 a -0,5 V) levou ao aparecimento de uma banda em 900 nm, correspondente à transição $a_2' \rightarrow a_2''$ característica do estado Ru^{II}, o que indica a redução dos clusters periféricos neste processo. O terceiro processo, observado na faixa de -1,5 V a -2,0 V, também é atribuído aos clusters periféricos, sendo essa atribuição corroborada pelo aumento da absorção em torno de 900 nm.

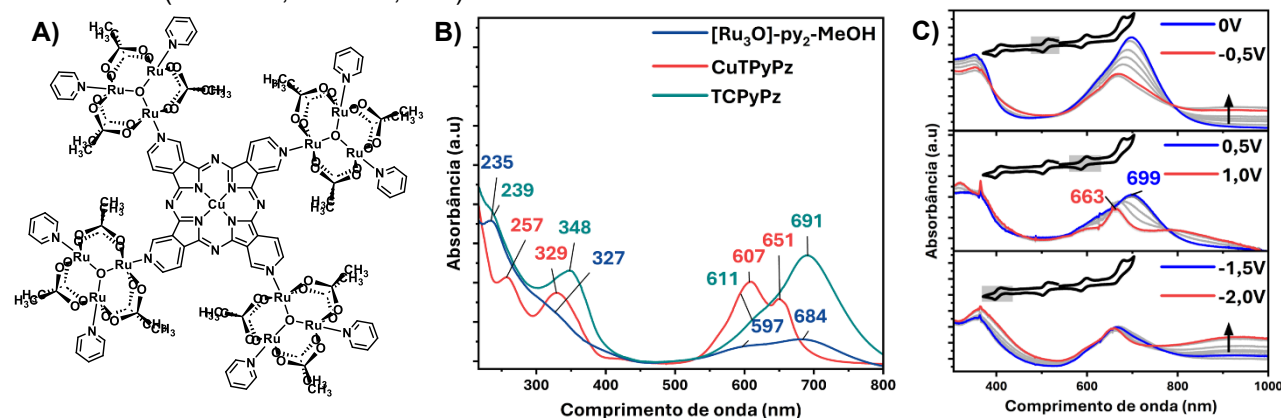


Figura 1. A) Estrutura da TCPyPz; B) Espectro eletrônico da TCPyPz (2,2,2-trifluoroetanol); C) Espectroeletroquímica das regiões 0 até -0,5V (primeiro); 0,5 até 1,0V (segundo); -1,5 até -2,0V (terceiro), realizada em acetonitrila com TBAClO₄.

Conclusões

O complexo supramolecular TCPyPz foi sintetizado e caracterizado. A caracterização foi realizada por espectroscopia eletrônica, do infravermelho e Raman, além da voltametria cíclica e espectroeletroquímica. Os resultados evidenciam o comportamento não inocente da cluster-porfirazina e, portanto, seu potencial para aplicações em catálise e fotoeletroquímica.

Agradecimentos

FAPESP (Processo nº 2024/17808-5).

¹ Thakur, M. S.; Singh, N.; Sharma, A.; Rana, R.; Abdul Syukur, A. R.; et al. Coordination Chemistry Reviews. 471, 214739, 2022.

² Silva, H. N.; Toma, S. H.; Hennemann, A. L.; Gonçalves, J. M.; Nakamura, M.; et al. Molecules. 27 (14), 4598, 2022.