

Síntese e caracterização de complexos de ferro(III) com a base de Schiff 3-MeOsalen e os ligantes dietilditiocarbamato e nitrito.

Anallicy S. de Paiva¹ (PG)*, Aimée A. de Oliveira¹ (IC), Ana C. F. de Brito¹ (PQ), Francisco O. N. da Silva¹ (PQ), Daniel de L. Pontes¹ (PQ).

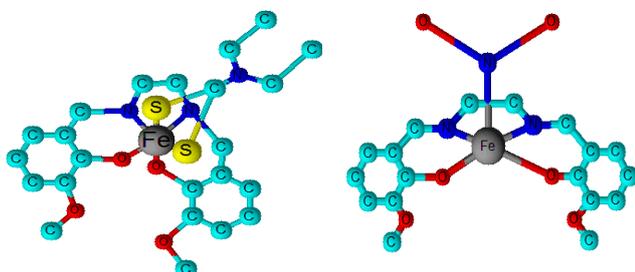
¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal, RN. *anallicy@hotmail.com

Palavras Chave: base de Schiff, dietilditiocarbamato, nitrito.

Introdução

As bases de Schiff são importantes ligantes na química de coordenação por originarem complexos estáveis com diferentes centros metálicos e em diferentes estados de oxidação¹. Complexos de Fe(III) com salen apresentam relevantes aplicações como agentes quimioterápicos e na química de materiais².

O objetivo do presente trabalho é a obtenção de novos complexos do sistema [Fe(3-MeOsalen)L], onde 3-MeOsalen representa a base de Schiff N,N'-etilenobis(3-Metoxisalicilidenoimina) e onde L representa os ligantes aniônicos dietilditiocarbamato (etil₂-dtc) ou nitrito. A caracterização dos complexos [Fe(3-MeOsalen)(etil₂-dtc)](1) e [Fe(3-MeOsalen)(NO₂)](2) assim como do precursor [Fe(3-MeOsalen)Cl] foi realizada através de técnicas espectroscópicas.



[Fe(3-MeOsalen)(etil₂-dtc)](1) [Fe(3-MeOsalen)(NO₂)](2)

Figura 1. Estruturas propostas para os complexos sintetizados 1 e 2.

Resultados e Discussão

O espectro eletrônico do complexo 1, obtido em metanol apresentou bandas em 233, 272, 300 e 344 nm, características das bandas intraligantes $\pi-\pi^*$ da base de Schiff. Já no complexo 2 estas transições são observadas em 230, 271, 306, 352 e 428 nm. Assim, a natureza do ligante L no complexo [Fe(3-MeOsalen)L] ocasiona pequenas variações nas bandas intraligantes do ligante 3-MeOsalen.

Em relação as bandas LMCT, verificou-se que transição $p\pi\text{Cl}^- \rightarrow \pi^*\text{Fe}^{3+}$ no complexo precursor (533 nm) não é mais observada nos complexos 1 e 2, indicando assim a substituição do cloreto e consequente formação dos compostos de interesse. O composto 1 apresenta agora uma banda de transferência de carga do ligante etil₂-dtc para o Fe³⁺

em 508 nm. No espectro do complexo 2 não é observada a banda LMCT devido a característica receptora de elétrons mais pronunciada do ligante coordenado na isomeria nitro.

Tabela 1. Atribuição das bandas dos complexos [Fe(3-MeOsalen)L], onde L = Cl⁻, (etil₂-dtc)⁻ e NO₂⁻ em metanol. $\lambda(\text{nm})(\epsilon, \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$

L =	Cl ⁻	(etil ₂ -dtc) ⁻	NO ₂ ⁻
Bandas Intraligantes ($\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$) do 3-MeOsalen	230 (2,9.10 ⁴)	233 (1,6.10 ⁴)	230 (4,4.10 ⁴)
	273 (1,6.10 ⁴)	272 (9,5.10 ³)	271 (2,3.10 ⁴)
	302 (7,4.10 ³)	300 (4,4.10 ³)	306 (1,2.10 ⁴)
	342 (5,7.10 ³)	344 (3,3.10 ³)	352 (7,7.10 ³)
	434 (2,5.10 ³)	-	428 (4,2.10 ³)
LMCT ($\pi\text{L} \rightarrow \pi^*\text{Fe}^{3+}$)	533 (2,0.10 ³)	508 (1,1.10 ³)	-

O espectro de IV do complexo 1 apresentou uma banda referente ao $\nu\text{C-NS}_2$ em 1508 cm⁻¹. Este modo vibracional encontra-se deslocado para maiores números de onda em comparação com o ligante etil₂-dtc não coordenado (1476 cm⁻¹) devido à deslocalização eletrônica do ligante em decorrência da coordenação. A presença de uma única banda referente ao $\nu\text{C-S}$ em 997 cm⁻¹ indica a coordenação do ligante na forma bidentada (Figura 1). Já o espectro do complexo 2 apresentou bandas referentes aos $\nu(\text{NO}_2)_{\text{ass}}$ em 1433 cm⁻¹, $\nu(\text{NO}_2)_{\text{sim}}$ em 1332 cm⁻¹, a $\delta(\text{ONO})$ em 841 cm⁻¹ e $\rho_w(\text{NO}_2)$ em 621 cm⁻¹, característicos da coordenação do íon nitrito através do átomo de nitrogênio.

Conclusões

As técnicas espectroscópicas empregadas indicaram a obtenção dos compostos de interesse e adicionalmente possibilitaram a confirmação da coordenação do ligante etil₂-dtc na forma bidentada no complexo 1 e do íon nitrito na forma nitro no complexo 2.

Agradecimentos

UFRN, CNPq, PPGQ, LQCPol

¹ Cozzi, P. G.; *Advance Article on the web*, 2004.

² Woldemariam, G. A.; Mandal, S. S.; *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2008, 102, 740.