

Síntese do composto heterobinuclear de Ferro e Vanádio com o ligante H₃bbppnol.

Fábio Lisboa (IC)*, Clovis Piovezan (PG), Sueli M. Drechsel (PQ), Shirley Nakagaki (PQ).

lisboa@quimica.ufpr.br

Departamento de Química, UFPR, Centro Politécnico, C.P 19081, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná.

Palavras Chave: heterometálicos, ferro, vanádio.

Introdução

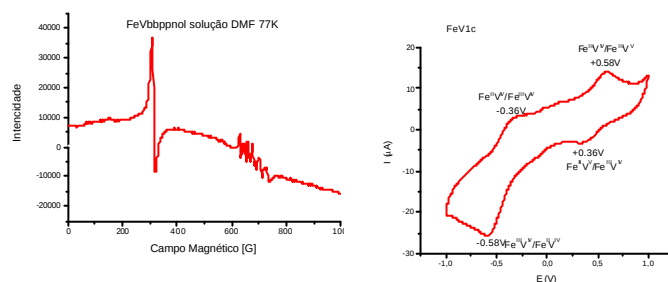
Complexos binucleares de vários metais têm sido estudados como modelos estruturais e funcionais de metaloproteínas. Complexos de ferro têm sido testados como modelos para nucleases pela hidrólise de ligações de ésteres fosfatos. Os compostos de vanádio podem mimetizar as ações da insulina e têm apresentado atividades anticarcinogênicas. O ligante H₃bbppnol (N,N'-bis(2-hidroxibenzil)- N,N' - bis(2-metilpiridil) - 1,3 -propanodiamina-2-ol)¹ já foi usado na obtenção de complexos homometálicos de ferro¹, cobre² e manganês³. Nesse trabalho estamos apresentando a síntese e caracterização do complexo heterobimetálico de ferro e vanádio com esse ligante.

Resultados e Discussão

O complexo foi sintetizado pela reação 1 mmol do ligante com 1 mmol de sulfato de vanadila e adição muito lenta de 1 mmol de perclorato de Ferro (II). O sólido obtido foi purificado em coluna cromatográfica de sílica para separar os possíveis complexos homonucleares formados. A caracterização do composto foi realizada através de espectroscopia eletrônica (UV-Vis), vibracional (IV), voltametria cíclica, RPE e medidas de condutividade. Através da análise de infra-vermelho, os picos registrados nas regiões de 1608 – 1456 cm⁻¹ (ν C=C e C=N), 987 cm⁻¹ (ν V=O), 1037 cm⁻¹ – 1122 cm⁻¹ (SO₄²⁻) e 889 cm⁻¹ (Fe-O), além da comparação com os espectros dos respectivos sais de partida e do ligante, indicam a interação do ligante com os metais. A análise de RPE (Fig.1), realizada em solução na temperatura de 77K, apresentou um sinal em g = 4,3, característico de Ferro(III) rômico e oito outras linhas assimétricas condizentes ao Vanádio(IV)-oxo com g_{iso} = 2,013 (A_{iso} = 46G). O espectro eletrônico (UV-Vis) revela a presença de quatro bandas de absorção, duas em 216 nm e 272 nm, atribuídas a transições internas do ligante, e duas bandas intensas em 334 nm e 528 nm, que podem ser atribuídas a transições de transferência de carga ligante → metal. A condutividade medida, 46,7 μS/cm, indica a formação de um composto neutro o que é coerente com sua eluição como primeira fração na coluna de sílica usada na purificação. A análise elementar indica a

proporção Fe₁V₁C₂₉H₃₉N₄O₁₇S₂ %experimental (calculado): C-38,12(39,29); H-4,37(4,43); N-6,15(6,32); S-7,74(5,75), a qual indica a possibilidades de estruturas [FeV(O)(bbppnol)(HSO₄)₂].nH₂O. A medida de condutividade, que indica a formação de um complexo neutro, leva à proposta da coordenação dos grupos sulfato aos centros metálicos. No entanto, o conjunto de análises obtido até o momento não nos permite propor uma estrutura com exatidão. O voltamograma cíclico do complexo apresenta uma onda de oxidação em +0,58 V vs Ag/AgCl e a onda de redução em +0,36 V, sendo atribuídas ao par redox V⁴⁺/V⁵⁺. São observadas ainda ondas catódica (-0,38 V) e anódica (-0,56 V) atribuídas aos processos envolvendo o centro de ferro Fe³⁺/Fe²⁺.

Figura 1: Espectro de RPE (a) e voltamograma



(a) RPE Banda X, 77K, (b) Voltametria Cíclica em MeCN solução congelada em DMF. Eletrodos: C vítreo, Ag/AgCl, Pt, ITRADE-1-0 1ml/l v=100mV/s

Conclusões

Com base nas caracterizações efetuadas estamos propondo a obtenção de um complexo heterobimetálico ferro-vanádio com o ligante H₃bbppnol.

Agradecimentos

PIBIC/CNPq, Fundação Araucária, UFPR.

¹ A.Neves, SMD Erthal, V Drago, K Griesar, W.Haase, horg. Chim. Acta, 197 (1992) 121-124.

² A Neves, LM Rossi, I Vencato, V Drago, W Haase, R Wener, Inorg. Chim. Acta, 281 (1998) 111-115.

³ (a) SM Drechsel, A Neves. 15^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1992, Caxambú, 1992. p. Q1128. (b) ST Castaman, SM Drechsel, S Nakagaki, 28^a. Reunião da Sociedade

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas. Livro de Resumos. São Paulo : SBQ, 2005. v. 1. p. Q1187-Q1187