

Complexos de Mn(III), Co(III) e Ni(II) com um ligante N,O doador amina-piridil-fenol: síntese e caracterização.

Loraine C. V. Jacobs (IC), Terezinha Salvador (IC), Fábio Lisboa (IC), Stela Maris de Moraes Romanowski (PQ) e Sueli M. Drechsel (PQ)^{*}

sueli@quimica.ufpr.br, stela@quimica.ufpr.br

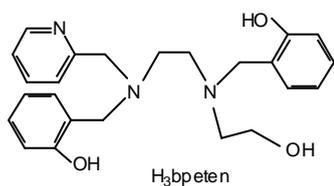
Departamento de Química, UFPR, Centro Politécnico, C.P 19081, CEP 81531-990, Curitiba, Paraná.

Palavras Chave: complexos de manganês, complexos de cobalto, complexos de níquel, ligantes N,O doadores.

Introdução

A síntese de ligantes N,O doadores com diferentes estruturas tem tido grande interesse há décadas pela variedade de formas de ligação a diferentes metais de transição formando estruturas diversas que podem reproduzir os sítios ativos de enzimas. Ligantes que tem grupos fenóis e álcoois possibilitam tanto a complexação de metais com formação de estruturas mononucleares quanto bi, tri ou até tetranucleares, nas quais os resíduos fenóxi e/ou alcóxi atuam como ponte entre centros metálicos.¹ O ligante H₃bpeten (N,N'-bis(2-hidroxibenzil)-N-(2-metilpiridil)-N'-hidroxi-etil-etileno-diamina) (Fig. 1) faz parte de uma família de ligantes na qual a relação entre o número de grupos piridil e fenol é modificado de forma a alterar a basicidade do ligante e a estabilização de diferentes metais em vários estados de oxidação.

Fig. 1. Estrutura do ligante.



São apresentados nesse trabalho os complexos de Mn(III)(1), Co(III)(2) e Ni(II)(3) com o ligante H₃bpeten.

Resultados e Discussão

Os complexos foram sintetizados pela reação de 1 mmol do ligante H₃bpeten com 1 mmol do sal do metal (Mn(OAc)₃·2H₂O para **1**, CoCl₂·6H₂O para **2** e Ni(OAc)₂·4H₂O para **3**) em MeOH. Em todas as sínteses foi adicionado 1 mmol de NaClO₄. Foram obtidos: **1** - sólido marrom, **2** - sólido marrom-claro, **3** - sólido verde. Os espectros de IV dos sólidos apresentam as bandas intensas na região de 1600-1450 cm⁻¹ atribuídas a ν_{C=C} e ν_{C=N} dos grupos fenol e piridina do ligante. Para os três compostos não são observadas bandas em 1368 cm⁻¹, atribuída à δ_{O-H} do fenol, o que indica sua desprotonação na formação dos complexos. No entanto, a banda em 1150 cm⁻¹, atribuída à δ_{O-H} do álcool está presente indicando a sua presença na forma protonada e sua possível não coordenação aos centros metálicos como já observado para os compostos de Cu(II)

Mn(II), Fe(III), V(IV) e V(V) com o mesmo ligante.² Para os compostos **1** e **2** observa-se um envelope de bandas na região de 1125-1040 cm⁻¹. Essas bandas não estão totalmente aglomeradas, como observado para compostos que apresentam íons ClO₄⁻ presente na forma iônica, mas estão desdobradas indicando a coordenação do íon ao centro de coordenação.³ Medidas de condutividade molar em soluções de acetonitrila indicam a formação de compostos não-eletrólitos nas três sínteses. Esses resultados indicam a formação das estruturas: [Mn^{III}(H₃bpeten)(ClO₄)] para **1**; [Co^{III}(H₃bpeten)(ClO₄)] para **2** e [Ni(H₃bpeten)] para **3**. Os espectros eletrônicos dos três complexos apresentam absorções intensas em 300-350 nm com ε > 2000 mol⁻¹.L.cm⁻¹ atribuídas a TCLM fenóxi → Metal. Estudos de voltametria cíclica para os compostos **1** e **2** não apresentaram nenhuma resposta eletroquímica. Para o composto **3** em solução de DMF observou-se uma onda irreversível em +0,8 V vs Ag/AgCl (+0,4 V vs Fc⁺/Fc). Não são observados na literatura processos de oxidação do centro de Ni(II) em complexos similares. Entretanto, inúmeros trabalhos apresentam processos redox para os chamados ligantes fenólicos "não-inocentes", nos quais ocorre a formação de radicais fenóxil. A onda observada para o composto **3** pode ter origem em algum processo de oxidação do ligante

Conclusões

Foram sintetizados compostos mononucleares de Mn(III), Co(III) e Ni(II) com o ligante H₃bpeten, com coordenação dos grupos amina, piridina e fenóis, e não coordenação do grupo álcool conforme já tinha sido observado para os compostos de Cu(II), Fe(III), V(IV) e V(V).

Agradecimentos

UFPR, CNPq, Fundação Araucária.

¹ Yazici, A.; Akgün, F. *Trans. Metal Chem.* **2006**, 31, 152-156

² Romanowski, S.M.M. Tese de Doutorado, UFSC, **1999**.

³ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd Ed., **1977**.