

Novos complexos macrocíclicos tetraiminodifenólicos binucleares de ferro(II) com ligantes axiais ambidentados: síntese e caracterização.

Fábio Souza Nunes (PQ)¹, Sueli Maria Drechsel (PQ)¹, David J. Evans(PQ)²,
Angela Cristina Raimondi (PG)^{1*} (raimondi@quimica.ufpr.br)

¹Laboratório de Química Bioinorgânica, Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná – PR

²Department of Biological Chemistry, John Innes Centre, Norwich Research Park, Norwich NR4 7UH, UK

Palavras Chave: complexos ferro-macrocíclicos, ligantes ambidentados, Mössbauer

Introdução

O ferro é um metal que está envolvido em sítios ativos de muitas proteínas e vários modelos sintéticos de metaloproteínas binucleares contendo este elemento têm sido investigados.¹ O ligante macrocíclico tetraiminodifenólico (tidf, **Figura 1**) é capaz de se ligar a vários íons metálicos, originando tanto complexos mono- quanto binucleares. Este trabalho aborda reações de substituição parcial de ligantes axiais do complexo macrocíclico binuclear $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ por substituintes ambidentados SCN^- , N_3^- , pirazina (pz), 4-mercaptopiridina (4-shpy) e 4-cianopiridina (4-cnpy). O objetivo é a inserção de ligantes ambidentados que atuem como pontes entre dois centros metálicos na síntese de complexos polinucleares.

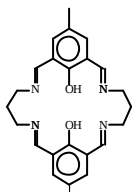


Figura 1. H_2 -tidf.

Resultados e Discussão

A preparação e a manipulação de todos os materiais foram realizadas sob fluxo de argônio, utilizando técnicas de Schlenk e todas as reações foram realizadas sob condições sintéticas similares. Soluções metanólicas contendo os ligantes substituintes (excesso de 4 a 10 vezes) foram adicionadas a soluções metanólicas do complexo $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$.² Os produtos (numerados de **1-5**) invariavelmente precipitaram logo após as misturas das soluções e foram isolados por filtração, lavados com metanol e secados sob vácuo. Os rendimentos foram de 52% (**1**, SCN^-), 81% (**2**, N_3^-), 62% (**3**, pz), 30% (**4**, 4-shpy) e 54% (**5**, 4-cnpy). As caracterizações dos produtos foram feitas por microanálise e espectroscopias nas regiões do infravermelho e UV-vis e Mössbauer. Os resultados de análise elementar estão apresentados na **Tabela 1** e foram considerados satisfatórios. Nos espectros de infravermelho, os ligantes aniônicos SCN^- e N_3^- exibiram bandas intensas em 2079 e 2040 cm^{-1} , atribuídas a $\nu(\text{S-C}\equiv\text{N})$ (**1**) e $\nu(\text{N}=\text{N}\equiv\text{N})$ (**3**). Nos espectros dos **produtos 3, 4 e 5** as bandas fortes em

cerca de 1100 cm^{-1} e as bandas médias em cerca de 620

cm^{-1} foram atribuídas a $\nu(\text{Cl-O})$ dos íons perclorato. As bandas típicas do ligante tidf aparecem entre 1623-1632 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$) e 1556-1540 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}_{\text{fenolato}}$).

Formulação/ Produto	%C	%H	%N
$[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{SCN})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ produto 1: $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2\text{Fe}_2$	48,43/ 48,57	4,93/ 3,98	12,10/ 12,14
$[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{N}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$ produto 2 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Fe}_2$	47,15/ 47,49	5,17/ 4,70	21,15/ 21,39
$[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{pz})_2(\text{CH}_3\text{OH})_3](\text{ClO}_4)_2$ produto 3 $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_2\text{Fe}_2$	43,57/ 42,99	4,52/ 3,92	11,95/ 12,23
$[\text{Fe}_2(\text{tidf})(4\text{-shpy})_2(\text{CH}_3\text{OH})_2](\text{ClO}_4)_2$ produto 4 $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{S}_2\text{Cl}_2\text{Fe}_2$	43,26/ 43,32	4,44/ 3,81	8,41/ 9,14
$[\text{Fe}_2(\text{tidf})(4\text{-cnpy})_4](\text{ClO}_4)_2$ produto 5 $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_{12}\text{O}_{10}\text{Cl}_2\text{Fe}_2$	51,04/ 50,81	3,74/ 3,67	14,88/ 14,96

Tabela 1. Dados de CHN para os produtos 1-5.

* porcentagens de C, H, N: valor calculado/valor obtido

Os espectros eletrônicos, em metanol, apresentaram três bandas ($\epsilon \approx 10^4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) na região do UV, atribuídas a transições internas $\pi\text{-}\pi^*$ do ligante macrocíclico e bandas entre 400-680 nm ($\epsilon \approx 10^3 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), atribuídas a transições TCML $d\pi(\text{Fe}^{\text{II}}) \rightarrow \pi\pi^*(\text{tidf})$ e $d\pi(\text{Fe}^{\text{II}}) \rightarrow \pi\pi^*(\text{L}_{\text{axial}})$. Todos os compostos apresentaram parâmetros de Mössbauer indicativos de ferro(II) spin alto: IS 1,03 – 1,37 mm^{-1} e QS 2,25 – 3,48 mm^{-1} .

Conclusões

As reações de inserção dos ligantes axiais ambidentados SCN^- , N_3^- , pz, 4-shpy e 4-cnpy no complexo macrocíclico binuclear $[\text{Fe}_2(\text{tidf})(\text{CH}_3\text{OH})_4](\text{ClO}_4)_2$ tiveram êxito. Esses complexos estão sendo utilizados como precursores na síntese de novos complexos polimetálicos.

¹ Moreira, L.D.; *et al. Coord. Chem. Ver.* **2000**, 196, 197.

² Raimondi, A.C.; Nunes, F. S., *et al. Spectroch.. Acta Part A.* **2005**, 61, 1929.