

Síntese, caracterização e simulação do espectro eletrônico do complexo $[\text{Fe}(\text{diimpyt})_2](\text{PF}_6)_2$

Manuel F.G. Huila* (PG), Juliano A. Bonacin (PQ), Henrique E. Toma (PQ). *e-mail: manfergo@iq.usp.br

Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química-USP, C.P. 26077, CEP 05599-970, São Paulo-SP, Brasil.

Palavras Chave: Diiminopiridina, cisteamina, complexo de ferro(II).

Introdução

Este trabalho está motivado pela exploração do comportamento de complexos metálicos em processos de estabilização e de floculação de nanopartículas de ouro (AuNP's). Como novidade é apresentada a síntese de um complexo de ferro (II) que incorpora ligantes poliimínicos, como também grupos tiois os quais apresentam uma grande afinidade pelas AuNP's.

Resultados e Discussão

O composto $[\text{Fe}(\text{diimpyt})_2](\text{PF}_6)_2$ (diimpyt= 2,6-dietileneiminopiridinol) foi sintetizado *in situ* (figura 1), tomando uma solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e misturada com a 2,6-diacetilpiridina previamente solubilizada em etanol, seguido aquecimento a 40°C em atmosfera inerte por 15 min. Após este período adicionou-se lentamente uma solução de cisteamina em metanol, a qual foi previamente neutralizada e filtrada. O aquecimento dessa solução foi mantido por mais 2 h. A solução resultante foi filtrada varias vezes, e após a adição de NH_4PF_6 foi deixada no refrigerador por 24 h. O sólido obtido foi lavado com éter, água gelada e 2-propanol, e recristalizado em metanol pela adição de éter. Os resultados obtidos por espectrometria de massa foram: m/z (experimental/teórico): $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{FeN}_6\text{P}_2\text{S}_4$: 906,1/906,1 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{S}_4\text{FePF}_6$ 759,1/759,1. Análise elementar %CHN (experimental/teórico): 33,35/34,37 %C, 3,89/4,22 %H, 8,01/9,25 %N. Infravermelho: ($\nu_{\text{C=N imina}}$) 1581 cm^{-1} . O espectro eletrônico (Figura 2) apresenta um padrão de absorção similar ao sistema bis-diimínico de ferro(II)^{1,2}. Na região abaixo de 350 nm são observadas múltiplas bandas de absorção p $\rightarrow$ p* intraligante, e as bandas na região do visível são atribuídas como bandas de transferência de carga metal-ligante².

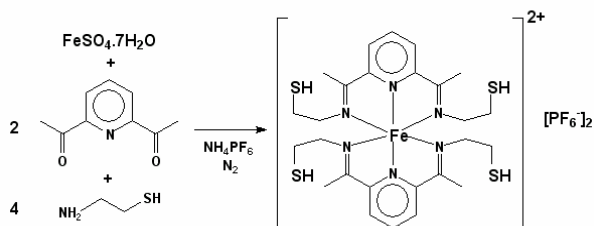


Figura 1. Esquema da preparação do composto.

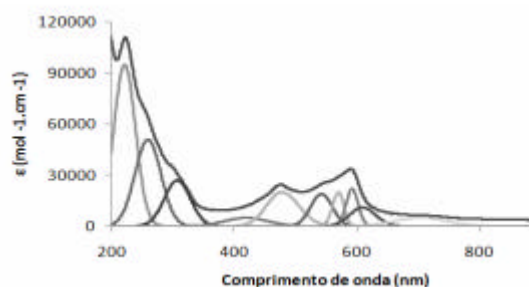


Figura 2. Deconvolução do espectro eletrônico do complexo em água.

Tabela 1. Comparação entre os resultados teóricos e experimentais.

$\lambda_{\text{exp}} (\text{nm})$	$\lambda_{\text{teo}} (\text{nm})$	F.O.	Transição	Atribuição
219	215	0,10	92? 105	p $\rightarrow$ p *
250	272	1,46	98? 104	p $\rightarrow$ p *
320	328	0,20	98? 102	p $\rightarrow$ p *
421	426	0,40	101? 104	TCML
479	461	0,03	99? 104	TCML
552	543	0,01	101? 105	TCML
577	573	0,01	100? 103	TCML
597	591	0,15	100? 102	TCML
619	616	0,01	99? 102	TCML
706	728	0,01	101? 102	TCML

F.O. = Força do Oscilador. p $\rightarrow$ p* = Transição Interna do Ligante diimpyt. TCML = Transferência de Carga Metal-Ligante Fe(dp) $\rightarrow$ diimpyt(pp).

A otimização da geometria foi realizada empregando o programa Hyperchem 7.0 ao nível PM3 e o espectro eletrônico calculado foi obtido com o método ZINDO/S. Os orbitais de 99 a 101 são constituídos principalmente por orbitais do metal Fe(dp) e os demais orbitais são essencialmente ligante. A Tabela 1 apresenta a correlação teórico-experimental do espectro eletrônico.

Conclusões

O complexo metálico $[\text{Fe}(\text{diimpyt})_2](\text{PF}_6)_2$ foi sintetizado e caracterizado de acordo com os resultados apresentados neste trabalho. Observa-se uma boa correlação teórico-experimental do espectro eletrônico. Estudo de interação com AuNP's estão sendo realizados.

Agradecimentos

Agradecemos a CAPES, IMMC, Renani e FAPESP.

¹ Krumholz, P. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 612.

² Toma, H. E. et al. *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, 7, 391.