

Síntese e caracterização de novos complexos de ferro com ligante do tipo semiquinona.

Luiza A. Mercante^{1*} (IC), Marguerite Kalisz² (PG), Maria G. F. Vaz¹ (PQ), Mauricio Lanznaster¹ (PQ), Miguel A. Novak³ (PQ), Stephane Soriano³ (PQ). lamercente@hotmail.com

1 - Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Brasil.

2 - Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

3 - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

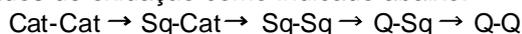
Palavras Chave: Magnetismo molecular, compostos de coordenação, semiquinona.

Introdução

A partir da década de 80, o desenvolvimento de materiais magnéticos moleculares alcançou avanços rápidos e promissores¹. Estes materiais têm como base portadora do spin a molécula e podem apresentar outras propriedades acopladas ao magnetismo, tais como ópticas, solubilidade, etc. Além disso, podem ser mais flexíveis e moduláveis quimicamente. Com o objetivo de desenvolver novos compostos com essas características, estamos trabalhando com ligantes do tipo semiquinona. Neste trabalho será descrita a síntese de um novo ligante deste tipo, sua complexação com íons de ferro, assim como as respectivas caracterizações.

Resultados e Discussão

Através da reação do 2,4-diaminotolueno com 3,5-di-*tert*-butil-catecol em *n*-heptano na presença de trietilamina, foi sintetizado um novo ligante (**H₄L**), *N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butil-catecol)-2,4-diaminotolueno. Ele atua como um ligante bis-bidentado, podendo coordenar-se a dois íons metálicos, e apresenta uma química redox similar a das *o*-fenilenodiaminas e catecóis,² podendo assim apresentar diferentes estados de oxidação como indicado abaixo:



O ligante foi caracterizado por espectroscopia IV, RMN-H e análise elemental. Baseando-se na literatura², foram sintetizados complexos de ferro a partir desse ligante. Estes foram preparados através da reação de cloreto de ferro (II) com o ligante **H₄L** na relação estequiométrica 2:3 em acetonitrila, refluxando a mistura na presença de trietilamina. Foram obtidos dois tipos diferentes de cristais, um verde, e o outro alaranjado.

A estrutura do composto que formou cristais verdes foi obtida por difração de raios-X (**figura 1**). Pode-se observar a presença de dois centros de ferro (III) com uma geometria octaédrica distorcida, onde cada ferro encontra-se coordenado a três metades do ligante **H₄L** na forma desprotonada. Três átomos de oxigênio fenólico estão arranjados de forma facial e em posição *trans* aos átomos de nitrogênio

dos grupos 2,4-diaminotolueno, que ponteiam os dois centros de ferro.

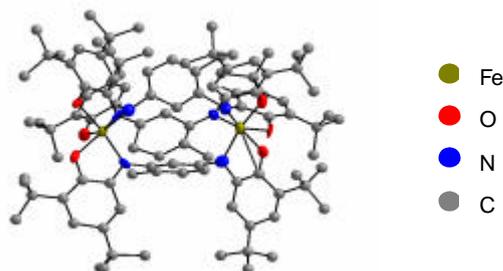


Figura 1. Estrutura do complexo [Fe^{III}₂L₃]. Sistema triclinico, grupo espacial P-1, a=19,165(4) Å, b=19,329(4) Å, c=19,759(4) Å, α=62,21(2)°, β=88,78(2)° e γ=60,31(2)°.

Medidas magnéticas do complexo [Fe^{III}₂L₃] verde mostram um comportamento paramagnético típico de compostos contendo dois spins S=1 isolados. Estes spins podem ser interpretados como uma interação antiferromagnética entre cada Fe(III) (S=5/2) e as três semiquinonas vizinhas (S=1/2). Medidas magnéticas do composto alaranjado foram realizadas, e mostram um comportamento diferente do composto verde. A análise dos dados esta em andamento, e será relacionada com a estrutura cristalina. Devido ao pequenas dimensões dos cristais alaranjados, sua estrutura ainda não foi resolvida, mas cristais foram enviados para análise por difração com Luz Síncrotron.

Conclusões

Neste trabalho, foi sintetizado um novo ligante bis-bidentado, e, a partir dele, dois novos complexos de ferro. A estrutura cristalina de um dos compostos foi determinada. Os dois compostos apresentam uma resposta magnética diferente, o que pode ser relacionado a estruturas cristalinas diferentes. Estudos de RPE e eletroquímica dos complexos estão em andamento.

Agradecimentos

CNPq, CAPES e FAPERJ.

¹ Verdaguer, M., *Rational Synthesis of Molecular Magnetism: a Tribute to Oliver Kahn*, Polyhedron, **2001**, 20, 1115-1128.

² Dei, A., Gatteschi, D., Sangregorio, C., Sorace, L., Vaz, M. G. F., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1701-1706