

Complexo Trinuclear de Valência Mista de Ferro com TPPZ em ponte.

Wendel A. Alves^{1*} (PQ), Maria G. F. Vaz² (PQ), Hélio Salim de Amorim³ (PQ), José D. Ardison⁴ (PQ).

wendel.alves@ufabc.edu.br

¹Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, SP. ²Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ. ³Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. ⁴Laboratório de Física Aplicada, CDTN/CNEN, Belo Horizonte, MG.

Palavras Chave: cluster trinuclear de ferro, tetra-2-piridil-1,4-pirazina, mistura de valência, espectroscopia Mössbauer.

Introdução

Muitas das investigações envolvendo o ligante tetra-2-piridil-1,4-pirazina (TPPZ) concentram-se em compostos de fórmula geral $M_2(m\text{-TPPZ})$. A maioria das estruturas descritas envolvem a coordenação tridentada do ligante a um ou dois centros metálicos, dependendo da proporção metal/ligante, resultando em pequenas moléculas isoladas. Recentemente, descrevemos a síntese e caracterização por análise elementar e espectroscopia Raman de um complexo dinuclear de ferro derivado do ligante TPPZ.¹

No presente trabalho, descrevemos pela primeira vez um novo cluster trinuclear de ferro de valência mista (II,III,II) envolvendo uma coordenação não usual do ligante TPPZ. Este complexo foi isolado quando um excesso de FeSO_4 foi adicionado em solução de acetonitrila contendo o respectivo composto orgânico. Materiais deste tipo apresentam potencial aplicação para formação de sistemas supramoleculares com propriedades eletrônicas bastante sofisticadas.

Resultados e Discussão

A espécie precursora Fe_3TPPZ foi estudada por espectroscopia Mössbauer, realizada à temperatura ambiente (-25°C). Os resultados indicam predominantemente um dubleto característico de Fe(II) alto spin com um desvio isomérico de $0,44 \text{ mm s}^{-1}$ e desdobramento quadrupolar de $0,98 \text{ mm s}^{-1}$. Além disso, foi observado um dubleto correspondente a Fe(III) , com um desvio isomérico de $0,15 \text{ mm s}^{-1}$ e desdobramento quadrupolar de $0,56 \text{ mm s}^{-1}$. A relação de áreas entre os sub-espectros indicou que no composto temos: 65% de Fe(II) e 35% de Fe(III) . No espectro não são observadas linhas correspondentes a óxido de Fe(III) , indicando que a amostra está isenta desta impureza. O difratograma de policristais dessa mesma amostra, obtido na linha de difração de policristais do laboratório nacional de Luz Sincrotron (LNLS), foi indexado a partir das 25 reflexões iniciais, com auxílio do programa TAUPIN, resultando numa cela monoclinica. Os parâmetros de cela foram refinados, para o difratograma completo, via método de Rietveld (Fullprof/versão 3.40): $a = 13,0468(4)$; $b = 18,0869(5)$; $c = 15,0769(8)$ e $\beta = 115,704(5)$ ($R_p = 12,4$; $R_{wp} = 15,1$; $R_{exp} = 12,4$ e $\chi^2 = 1,48$). Os fatores de estrutura foram obtidos através do método Le Bail (Fullprof/versão 3.40) para o grupo espacial $P2_1/a$ ($n^\circ 14$).

Um modelo de molécula baseado no ligante TPPZ coordenado a três átomos de ferro foi utilizado para a otimização da estrutura cristalina por *simulating annealing* com auxílio dos programas DASH e FOX. O modelo com três átomos de ferro foi sugerido pelos resultados observados com o espectro Mössbauer: as proporções observadas de 65% para Fe(II) e 35% para Fe(III) estão muito próximas das razões ideais 2/3 para Fe(II) e 1/3 para Fe(III) . Padgett e colaboradores reportaram a formação de um complexo metálico em que três átomos de rênio se associam através de coordenações bidentadas a um ligante TPPZ.² Dois átomos de rênio se coordenam de forma similar: a um nitrogênio do grupo piridil e a um nitrogênio do grupo pirazina. O terceiro rênio se coordena a um nitrogênio de dois grupos piridil vizinhos. A coordenação dos átomos de rênio se completa com ligantes CO e Cl^- , formando sítios octaédricos. No modelo para a otimização da estrutura cristalina do Fe_3TPPZ adotamos a conformação descrita anteriormente onde substituímos os átomos de rênio por átomos de ferro. As coordenações dos átomos de ferro são completadas com moléculas de água. Quatro ânions $(\text{SO}_4)^{2-}$ são usados para o equilíbrio eletrostático. Os estudos estão em fase de finalização e mostram uma solução em boa concordância com o difratograma experimental.

Conclusões

Uma nova espécie trinuclear de valência mista de ferro com TPPZ em ponte foi isolado e caracterizado por diferentes técnicas analíticas, espectroscópicas e magnéticas, além da técnica de análise por difração de raios-X pelo método do pó.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, LNLS

¹ Alves, W.A.; Fiorito, P.A.; Córdoba de Torresi, S.I. e Torresi, R.M. *Biosensors and Bioelectronics* **2006**, 22, 298.

² Padgett, C.W.; Pennington, W.T. e Hanks, T.W. *Crystal Growth & Design* **2005**, 5, 737.