

Síntese e caracterização de complexos trinucleares de $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{solvente})_3]^{+0}$ (M = Fe, Ni) e seus polímeros de coordenação.

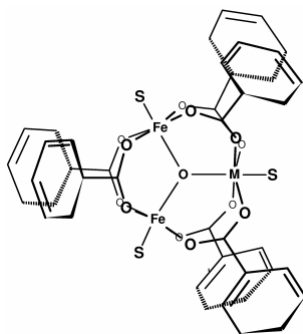
Karine P. Naidek (IC), Flávia Bianconi (IC), Heron Vrubel (PG), Fábio S. Nunes (PQ) e Herbert Winnischofer* (PQ)

Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Jd. das Américas - Centro Politécnico, Curitiba - PR - Brasil - CEP 81.531-990. e-mail: hwin@quimica.ufpr.br

Palavras Chave: complexos polinucleares, carboxilato, cluster.

Introdução

Complexos trinucleares, oxo-centrados de acetato de ferro são conhecidos há décadas. Tais complexos exibem propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas bastante interessantes, onde as configurações de estados eletrônicos são moduladas pela temperatura¹. No presente trabalho são descritas sínteses e caracterizações de complexos de $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{S})_3]^+$, ($\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ = benzoato; S = solvente) e seu análogo contendo a unidade central Fe_2NiO . Esses complexos também estão sendo explorados como unidades de construção de polímeros de coordenação, por meio de ligantes ponte N-heterocíclicos.



espectros Raman de (I) e (II) exibem picos bem resolvidos nas regiões de 500 a 1700 cm^{-1} e 3000 a 3500 cm^{-1} . Alterações significativas devido à substituição por Ni no cluster foram observadas nas regiões de estiramentos dos grupos $-\text{CO}_2$ (ponte) e estiramentos do grupo M_2O , em 1400 a 1650 cm^{-1} e 450 a 600 cm^{-1} , respectivamente. As alterações espectrais corroboram a diminuição de simetria do cluster e redução da carga⁴.

Polímeros de coordenação baseados em (I) ligados por pirazina foram gerados em CH_3CN , onde foi obtido um sólido insolúvel. A curva de difração de raio-X de pó desse material diferenciou do cluster de partida e revelou que o material é bastante cristalino e exhibe empacotamento do tipo triclinico¹.

Conclusões

Complexos trinucleares, oxo-centrados de benzoato contendo unidades Fe_3O e Fe_2NiO foram sintetizados e caracterizados. A substituição de um metal na unidade central altera a simetria e a configuração eletrônica do complexo. Tais efeitos foram evidenciados pelas técnicas espectroscópicas. A utilização do ligante benzoato no lugar de acetato confere uma maior solubilidade do cluster em solventes orgânicos, possibilitando a preparação de polímeros de coordenação de interesse, por meio da adição de ligantes ponte N-heterocíclicos. O material resultante possui uma alta cristalinidade e será explorado na forma de filmes.

Agradecimentos

Agradecimentos especiais são prestados aos Profs H.E. Toma, K. Araki, M.P. Araújo, A.J.G. Zarbin, S. Nakagaki, J.F. Soares e S.M. Drechsel.

As sínteses dos complexos $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{S})_3]^+$ (I) e $[\text{Fe}_2\text{NiO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{S})_3]$ (II) foram adaptadas dos procedimentos para os análogos de acetato². (I) foi sintetizado a partir de nitrato férrico e benzoato de sódio (1:2,2) em água. Após algumas horas foi obtido um sólido de coloração avermelhada o qual foi filtrado e recristalizado de CH_3CN . (II) foi obtido pela reação de (I) com benzoato de níquel (1:2) em refluxo de CH_3CN por 24 h. Nesse caso foi obtido um sólido de cor amarela pálida. A substituição do ligante acetato por benzoato confere uma maior solubilidade dos clusters em solventes orgânicos.

O espectro UV-Vis de (I) exhibe uma banda intensa em 228 nm ($\pi-\pi^*$), uma sequência de bandas de média intensidade que aparecem como ombros na região 260 a 400 nm e duas bandas de baixa intensidade em 466 e 540 nm, atribuídas a transições proibidas por spin³. (II) exhibe um espectro que praticamente recobre o espectro de (I), porém as bandas na região do visível não foram observadas, resultado coerente com a cor observada do sólido. Os

¹. Oh, S. M.; Wilson, S. R.; Hendrickson, D. N.; Woehler, S. E.; Wittebort, R. J.; Inniss, D.; Strouse, C. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1073.

². Vrubel, H.; Hasegawa, T.; de Oliveira, E.; Nunes, F. S., *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 208.

³. Catterick, J.; Thornton, P.; Fitzsimmons, B. W., *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1977**, 1420.

⁴. Baumann, J. A.; Salmon, D. J.; Wilson, S. T.; Meyer, T. J.; Hatfield, W. E., *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3342; Oh, S. M.; Hendrickson, D. N.; Hassett, K. L.; Davis, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8009.

