

Complexos trinucleares de $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{solvente})_3]^{+10}$ (M = Fe, Co, Ni) – Exploração da comunicação entre os sítios metálicos

Karine P. Naidek¹ (IC), Flávia Bianconi¹ (IC), Heron Vrubel¹ (PG), Fábio S. Nunes¹ (PQ), Maria G.F. Vaz² (PQ), Miguel A. Novak³ (PQ), José D. Ardisson⁴ (PQ), Waldemar A.A. Macedo⁴ (PQ) e Herbert Winnischofer¹ (PQ).

1. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Jd. das Américas - Centro Politécnico, Curitiba – PR - CEP 81.531-990. e-mail: karinenaidek@yahoo.com.br

2. Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, Campus do Valonguinho – Niterói, RJ – CEP 24020-150.

3. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, Departamento de Física dos Sólidos, Cidade Universitária Rio de Janeiro, RJ - Caixa-Postal: 68528 – CEP 21941-972.

4. Comissão Nacional de Energia Nuclear, Lab. de Física Aplicada, Rua Prof. Mário Werneck s/n, Belo Horizonte, MG - CEP 30161-970.

Palavras Chave: ferro, complexos trinucleares, propriedades magnéticas.

Introdução

Complexos trinucleares contendo ponte μ -oxo vêm atraindo grande atenção desde a década de 70 devido às propriedades de interações eletrônicas e magnéticas entre os centros metálicos da unidade central. Foi observado que o grau de interação é sensível a natureza dos outros ligantes e das moléculas de solvente que estabilizam a estrutura cristalina. O presente trabalho focou a série de complexos $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{S})_3]^{+10}$ (M = Fe^{III} , Fe^{II} , Co^{II} ou Ni^{II} , e $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ = benzoato, S = solvente) e a caracterização eletrônica e magnética por meio das técnicas de espectroscopia UV-vis-NIR, FTIR, Raman, Mössbauer de ^{57}Fe , voltametria cíclica e susceptibilidade magnética em baixas temperaturas.

Resultados e Discussão

As sínteses dos complexos com as unidades centrais $\text{Fe}_2\text{MO}^{6+/7+}$ (M = $\text{Fe}^{\text{III/II}}$, Co^{II} , Ni^{II}) foram adaptadas de procedimentos descritos na literatura¹. Os espectros de FTIR e Raman exibem picos característicos de modos envolvendo carboxilatos (ponte) e M_3O . Os complexos Fe_3O^{6+} , $\text{Fe}_2\text{CoO}^{6+}$ e $\text{Fe}_2\text{NiO}^{6+}$, exibiram alterações significativas nessas regiões além de um desdobramento na região de 800 cm^{-1} , sugerindo quebra da simetria na unidade central. Este resultado sugere localização de cargas no composto Fe_3O^{6+} . O espectro eletrônico obtido em solução para a espécie Fe_3O^{7+} apresenta bandas de média e baixa intensidade atribuídas às transições de campo ligante. Para o complexo Fe_3O^{6+} foi observada uma banda de intervalência com $\Delta\nu_{\text{exp}} = 2633 \text{ cm}^{-1}$. Pelos voltamogramas cíclicos do complexo Fe_3O^{7+} foram observados três processos associados aos sítios de Fe, com separações $\Delta(E_{1/2})$ de 0,55 e 0,43 V. Estes resultados indicam que esses compostos pertencem a Classe III de Robin-Day². Os resultados de espectroscopia Mössbauer de Fe_3O^{6+} sugerem uma maior deslocalização de cargas a temperatura ambiente em comparação com a medida a 25K. A

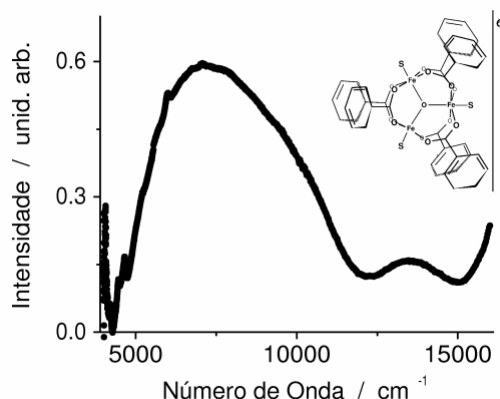


Fig. 1. Espectro vis-NIR do complexo Fe_3O^{6+} . Na região de NIR foram observadas duas bandas sobrepostas e a banda em 6580 cm^{-1} foi atribuída a intervalência $\text{Fe}^{\text{III}} / \text{Fe}^{\text{II}}$. No detalhe é mostrado a estrutura idealizada do complexo de valência mista.

medida de susceptibilidade magnética indicou forte interação antiferromagnética para o complexo Fe_3O^{7+} .

Conclusões

Os complexos da série $[\text{Fe}_2\text{MO}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{S})_3]$ foram sintetizados e caracterizados. Os dados de FTIR e Raman estão de acordo com a estrutura proposta. Os dados espectroscópicos e eletroquímicos indicaram que os complexos estudados estão na fronteira entre a classe II e III de Robin-Day. As medidas magnéticas mostraram forte interação entre os sítios metálicos.

Agradecimentos

Ao Pibic/CNPq, Fundação Araucária (PPP/2006) e aos professores H.E.Toma, K. Araki, A.J.G. Zarbin e M.P.Araujo.

¹. Vrubel, H.; Hasegawa, T.; de Oliveira, E.; Nunes, F. S., *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 208.

². Robin, M.B.; Day, P., *Adv. Inorg. Chem. Rad.*, **1967**, 8, 357.