

Propriedades eletroquímicas e espectroeletróquímicas de complexos polinucleares de ferro.

Karine P. Naidek¹(IC), Ronny R. Ribeiro¹(PQ), Juliano A. Bonacin^{2,3}(PQ), Herbert Winnischofer^{*1}(PQ).

1. 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

2. Supranano, <http://www.supranano.com.br>

3. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C. Postal 26077, CEP 05512-9710, São Paulo (SP), Brasil.

Palavras Chave: espectroeletróquímica, trinuclear, ferro.

Introdução

Complexos polinucleares vêm despertando interesse devido às propriedades que surgem devido às interações (ligação metálica, intervalência, ferromagnetismo, etc.) presentes. Essas propriedades podem ser moduladas pelo ligante ponte. No presente trabalho são descritos estudos voltados às propriedades eletroquímicas e espectroeletróquímicas de dois complexos trinucleares: 1. Benzoato de ferro(III) contendo ponte μ -oxo ($[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_6(\text{S})_3]^+$), 2. hexahidroxitriphenolato de ferro (III) contendo ponte μ -hexahidroxitriphenileno (Fe_3HOT). Foram realizados experimentos de voltametria cíclica, espectroeletróquímica UV-vis e espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) na banda-X.

Resultados e Discussão

Os compostos foram sintetizados através de procedimentos descritos^[1,2]. Os espectros de EPR do benzoato de ferro obtidos tanto em temperatura ambiente quanto a 10 K exibem sinais com $g = 9,3, 6,3, 4,3$ e $0,6$, característicos de Fe(III) em simetria rômica. Por outro lado, o complexo Fe_3HOT apresentou além dos sinais típicos de Fe(III) em simetria rômica, um sinal bastante intenso com $g = 2,005$ e largura de linha de aproximadamente $0,3$ mT, típicos de radicais livres. Os voltamogramas cíclicos do benzoato de ferro apresentam três processos bastante intensos atribuídos a processos localizados nos ligantes ponte benzoato e três processos com cerca de um sexto da intensidade dos demais em $0,56$ V, $0,01$ V, $-0,42$ V (vs Ag/Ag^+), atribuídos a processos envolvendo os três sítios de ferro. O composto Fe_3HOT exibe três picos anódicos intensos em $0,76$, $0,48$ e $0,32$ V e dois pares de picos pouco intensos em $-0,66$ e $-1,45$ V. O espectro eletrônico do complexo Fe_3HOT exibe máximos em 280 , 304 e 570 nm. Ao se aplicar degraus de potencial na faixa de $0,0$ a $0,15$ V foi observado o surgimento de uma nova banda em 468 nm. Um segundo processo foi observado na região entre $0,15$ e $0,45$ V foi observado decréscimo da

banda em 280 nm e mudança de perfil na região de 304 nm. Apenas em potenciais superiores a $0,45$ V foi observado o decréscimo em todas as bandas, sugerindo a decomposição da estrutura aromática do ligante. No sentido da redução, foram observadas mudanças entre $-0,30$ e $-0,50$ V onde foi observada alteração do perfil na região de 304 nm. Em potenciais inferiores a $-1,40$ V observou-se mudanças drásticas no espectro com o surgimento de duas bandas em 662 e 612 nm e deslocamento da banda em 280 para 290 nm com o surgimento de duas novas bandas em 303 nm e 352 nm.

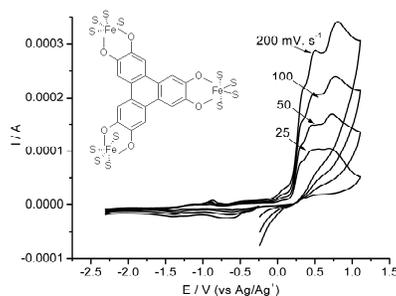


Figura 01: Voltamogramas cíclicos do composto Fe_3HOT em DMF. TEAClO_4 $0,1$ mol.L⁻¹. Estrutura idealizada do Fe_3HOT inserido.

Conclusões

O resultado de EPR indicou que o Fe_3HOT possui elétron desemparelhado no anel aromático. Diferente do complexo de benzoato de ferro, onde há distinção nos processos eletroquímicos, no complexo Fe_3HOT deve haver grande mistura de orbitais e os processos redox envolvem toda a molécula.

Agradecimentos

Pibic/CNPq, CNPq, Fundação Araucária e os professores H. E. Toma e K. Araki.

¹ Naidek, K.P.; Bianconi, F.; Wrubel, H.; Nunes, F.S.; Vaz, M.G.F.; Novak, M.A.; Ardisson, J.A.; Macedo, W.A.A. e Winnischofer, H. *31ª Reunião Anual da SBQ, Águas de Lindóia*, 2008. p. Q1029.

² Naarmann, H.; Hanack, M. e Mattmer, R. *Synthesis-Stuttgart*, 1994,477-478.