

Síntese e caracterização de uma série de complexos derivados do hexaoxitrifenilenotri ferro(III).

Karine P. Naidek^{1*}(PG), Ronny R. Ribeiro¹(PQ), Marcio E. Vidotti Miyata¹(PQ), Herbert Winnischofer¹(PQ). *karinenaidek@yahoo.com.br*

1. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química, Jd. das Américas - Centro Politécnico, Curitiba - PR - Brasil - CEP 81531-980.

Palavras Chave: hexahidroxitrifenileno, ferro, trinuclear.

Introdução

O tópico de complexos polinucleares apresenta grande relevância na área de pesquisa de química de metais de transição. Tal importância se deve às possíveis interações entre os sítios metálicos, por exemplo, interações magnéticas, ligações metálicas e intervalência. Compostos da série dos dioxiolenos vêm sendo foco de estudos da distribuição interna de cargas[1], em função da estrutura eletrônica conjugada. Nos complexos metálicos, essa estrutura garante uma comunicação entre os íons, devido a sobreposição de orbitais [1]. No presente trabalho são apresentados dados da síntese e caracterização do íon complexo hexaoxitrifenilenotri ferro(III) (Fe_3HTF) e de uma série de complexos derivados resultantes da substituição dos ligantes periféricos na esfera de coordenação do ferro.

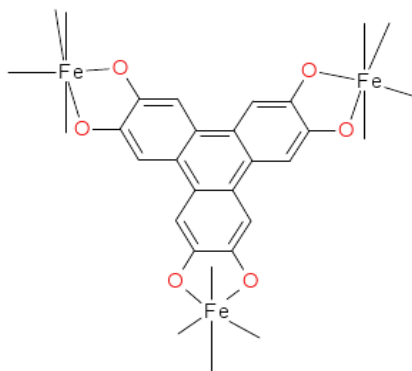


Fig. 1: Estrutura da unidade hexaoxitrifenilenotri ferro. Solvente ou ligantes de interesse completam a esfera de coordenação dos íons Fe^{III} .

Resultados e Discussão

O composto Fe_3HTF foi sintetizado pela condensação do catecol na presença de ácido sulfúrico 70% e cloreto de ferro(III) anidro. Utilizando o produto obtido como precursor, foram substituídos os ligantes periféricos dos sítios de ferro pelos seguintes compostos: dimetilsulfóxido (dmsO), 1,10-fenantrolina, 2,2'-bipiridina, piridina, trietilamina e oleilamina. Os complexos obtidos foram caracterizados por espectroscopias vibracionais

(FTIR e Raman), eletrônica na região do UV-vis e EPR, e voltametria cíclica.

Os espectros vibracionais são coerentes com a estrutura condensada, exibindo picos na região entre 1300 a 1000 cm^{-1} , associados aos modos C-H no plano e fora do plano e entre 1300 e 1600 cm^{-1} , associados aos estiramentos C=C dos anéis aromáticos, e picos que indicam a presença dos ligantes periféricos. Alterações na região de 1400 a 1700 cm^{-1} , associados aos estiramentos C-O indicam a coordenação de $\text{Fe}(\text{III})$. Os espectros EPR apresentaram sinais típicos de $\text{Fe}(\text{III})$ em simetria rômica, um sinal bastante intenso com $g = 2,005$ e largura de aproximadamente 0,3 mT típico de radicais livres, indicando a presença do ligante central na forma semiquinona. A substituição dos ligantes periféricos altera drasticamente a solubilidade da unidade Fe_3HTF . Os espectros de UV-vis em soluções apresentaram um conjunto de bandas $\pi-\pi^*$ do ligante HTF e bandas LMCT que são sensíveis ao solvente utilizado. Com a substituição dos ligantes periféricos, observaram-se alterações nas bandas LMCT, porém a região do UV manteve-se dependente predominantemente do solvente. O complexo contendo oleilamina é bastante solúvel em CHCl_3 , diferentemente dos demais, e foi utilizado para obtenção de isothermas de Langmuir e filmes LB sobre Au. Foram gerados filmes de 50 monocamadas. Espectros PM-FT-IRRAS foram obtidos com boa relação sinal/ruído.

Conclusões

Uma série de complexos derivados do composto Fe_3HTF foi sintetizada e caracterizada por FTIR, Raman, UV-vis e EPR. É possível modular propriedades eletrônicas e de solubilidade da unidade central Fe_3HTF substituindo os ligantes periféricos. A modulação da solubilidade permitiu a deposição de filmes LB.

Agradecimentos

A Grazielli da Rocha pela obtenção dos espectros Raman e ao CNPq pelo financiamento.

¹ Barthram, A. M.; Reeves, Z. R.; Jeffery, J. C. e Ward, M. D. *J.Chem. Soc.-Dalton Trans.*, **2000**, 3162-3169.