

Preparação de *SBU*s trinucleares baseadas em ferro(III) para aplicação como blocos construtores isotrópicos em polímeros de coordenação

Bruno R. de Lima¹ (IC)*, Francielli S. Santana¹ (PG), André L. Rüdiger² (PQ), Siddhartha O. K. Giese² (PQ), David L. Hughes² (PQ), Jaísa F. Soares² (PQ), Dayane M. Reis¹ (PQ). brunolima@alunos.utfpr.edu.br

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná – DAQBi, CEP 81280-340, Curitiba/PR

²Universidade Federal do Paraná – Departamento de Química, CEP 81531-980, Curitiba/PR

Palavras Chave: polímero de coordenação, trinucleares de ferro(III), Secondary Building Units.

Abstract

Preparation of trinuclear *SBU*s based on iron(III) for application as isotropic building blocks in coordination polymers. Synthesis and characterization of two novel Fe(III)-oxo complexes for incorporation in polymeric coordination networks.

Introdução

Com o intuito de explorar propriedades atreladas à química de materiais, a síntese e caracterização de novos polímeros de coordenação têm apresentado cada vez mais interesse científico. Isso decorre da grande versatilidade de funções que podem ser exploradas dentro deste grupo de materiais. É possível direcionar a modelagem de uma rede polimérica visando, por exemplo, a catálise de reações, elaboração de materiais capazes de adsorver e armazenar gás e também desenvolver dispositivos magnéticos e optoeletrônicos. Em alguns casos os polímeros de coordenação são obtidos através da incorporação de blocos magnéticos construtores em suas estruturas, denominados *Secondary Building Units (SBUs)*. Neste contexto, com a obtenção de arcabouços, como os de oxo-complexos trinucleares, é possível elaborar metodologias que visem à incorporação destas *SBUs* em redes poliméricas de coordenação. Tais unidades podem ser classificadas como sendo isotrópicas ou anisotrópicas, as quais se relacionam à complexidade e direcionalidade de auto-montagem da rede polimérica.¹⁻⁴ Diante disto, o trabalho traz a síntese e caracterização de duas *SBUs* isotrópicas inéditas baseadas em ferro(III) para posterior incorporação em redes poliméricas de coordenação.

Resultados e Discussão

As condições sintéticas empregadas proporcionaram a obtenção de cristais de coloração alaranjada, **(A)**, e vermelho-escuro, **(B)**. A análise por difratometria de raios X de monocristal para estes dois complexos revelou a formação de oxo-complexos de fórmula genérica $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{R})_6\text{L}'\text{L}'']\text{Cl}$; onde: R = benzoato **(A)** ou 4-hidroxibenzoato **(B)**, L' = MeOH e L'' = OH₂ **(Figura 1)**. Os dados cristalográficos revelaram um sistema cristalino monoclinico para ambas as estruturas, apresentando grupo espacial C2c para **(A)** e P 2/n para **(B)**.

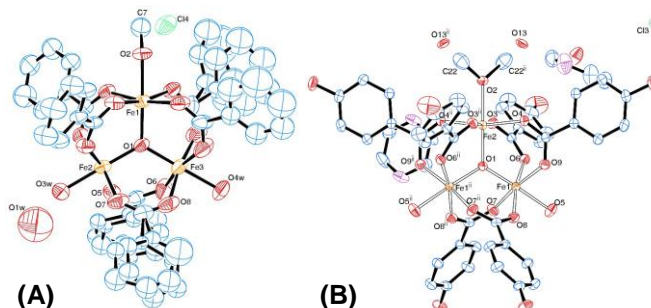


Figura 1. Representação ORTEP dos trinucleares.

Os espectros de FTIR para **(A)** e **(B)** confirmam a incorporação dos carboxilatos na estrutura; é possível verificar para **(A)** o $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ em 1601 e 1562 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ em 1410 cm^{-1} e, também, $\nu_{\text{as}}(\text{Fe}_3\text{O})$ em 485 cm^{-1} . Para o oxo-complexo **(B)**, esses estiramentos encontram-se em regiões concordantes com às do espectro de **(A)**.

Os complexos **(A)** e **(B)** também foram analisados por UV-Vis, RPE e tiveram as dosagens de ferro realizadas por colorimetria. Todos os resultados são condizentes com os dados já discutidos acima.

Tendo em vista que o isotropismo das *SBUs* favorece a substituição dos ligantes terminais, água e metanol, por interconectores orgânicos divergentes, estudos relacionados à polimerização dessas estruturas já estão sendo conduzidos em laboratório.

Conclusões

A preparação dos blocos construtores (*SBUs*) possui boa reprodutibilidade. Suas incorporações em redes poliméricas de coordenação direcionará este trabalho para a vertente da química supramolecular, viabilizando o estudo de propriedades químicas e físicas, até então, inexploradas.

Agradecimentos

À UTFPR, à UFPR, ao CNPq e à Fundação Araucária pela concessão da bolsa de estudo.

¹ Zhang, Y. e Zhang, J. *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 405.

² Zheng, Y.; Tong, M.; Xue, W.; Zhang, W.; Chen, X.; Grandjean, F. and Long, G. *J. Angew. Chem. Int.* **2007**, 46, 6076.

³ Ren, G.; Wei, F.; Tang, Q.; Li, S. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11562.

⁴ Yao, P.; Li, H.; Huang, F.; Tao, Y.; Bian, H. *RSC adv.* **2015**, 5, 48596.