

Caracterização Estrutural e Vibracional de complexos de Ni(II) e Co(II) com o ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (ácido trimelítico)

L.H.R. dos Santos^a e R. Diniz^a.

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, Brasil.

Na última década, a série dos ácidos benzenopolicarboxílicos tem tido atenção especial como ligantes em estruturas multidimensionais por causa da alta deslocalização eletrônica que são capazes de gerar. Isso torna seus complexos metálicos ótimos condutores elétricos^[1].

Em especial, o ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (ácido trimelítico), H₃Tm, sendo assimétrico, pode ser útil em sínteses de moléculas quirais ou assimétricas e por isso tem funcionado como ligante em diversos complexos de metais de transição. Este trabalho apresenta um estudo estrutural e vibracional (infravermelho e Raman) de complexos de Ni(II) e Co(II) com o ligante H₃Tm.

A análise dos espectros vibracionais indica que os complexos formados podem apresentar moléculas de água em sua estrutura cristalina. A presença de bandas atribuídas a ν (COO) e ν (C=O) indica a provável desprotonação parcial do ligante. Os valores de $\Delta \nu$ [2] foram calculados e comparados com o valor para o sal de sódio, indicando que possivelmente o ligante coordena-se ao sítio metálico na forma monodentada ou bis-monodentada (Tabela 1).

A confirmação do modo de coordenação foi feita através de determinação estrutural por método de policristais. Os difratogramas foram comparados com o de estruturas já publicadas envolvendo o ligante

Tabela 2: parâmetros de rede para os complexos de Ni(II) e Co(II) obtidos após o refinamento.

	Ni[H ₂ Tm] ₂	Co[H ₂ Tm] ₂
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a
a/Å	7,4964	7,4525
b/Å	12,5948	12,6734
c/Å	12,3201	12,5395
β /°	103,455	103,075
Volume/Å ³	1131,3	1153,6

complexos de Ni(II) e Co(II) confirma as indicações da espectroscopia vibracional e demonstra que esses compostos são isoestruturais ao complexo de Mn(II) já descrito na literatura.

[1] Rochon, F.D., Massarweh, G., *Inorg. Chim. Acta*, **314**, 163 (2001).

[2] Deacon, G.B., Phillips, R.J., *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 227 (1980).

[3] Fan, J., Zhu, H.F., Okamura, T., Sun, W.Y., Tang, W.X., Nonikazu, U., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **20**, 17 (2004).

Agradecimentos: À FAPEMIG e à UFJF.

Tabela 1: valores de $\Delta \nu$ para os complexos e para o sal de sódio.

	Ni[H ₂ Tm] ₂	Co[H ₂ Tm] ₂	Na ₂ HTm
ν_{ass} (COO)/cm ⁻¹	1583	1568	1555
ν_{sim} (COO)/cm ⁻¹	1293	1293	1358
$\Delta \nu$ /cm ⁻¹	290	275	197

(Tabela 1).

A semelhança entre os difratogramas permite a utilização da estrutura do complexo tetraaquamanganês(II) 1,1-bis(di-hidrogênio 1,2,4-benzenotricarboxilato) di-hidratado^[3] como modelo estrutural para o refinamento Rietveld dos complexos de Ni(II) e Co(II).

Inicialmente, os parâmetros de perfil dos picos foram refinados. A função escolhida para a forma dos picos foi pseudo-Voigt. Posteriormente, refinou-se os parâmetros de rede. Os parâmetros de convergência dos ajustes foram: $R_{\text{wp}}=24,85\%$, $R_{\text{p}}=16,43\%$ e $S^2=1,49$ para o sal de Co(II) e $R_{\text{wp}}=17,98\%$, $R_{\text{p}}=12,50\%$ e $S^2=1,92$ para o sal de Ni(II). O refinamento conduziu aos parâmetros de rede mostrados na Tabela 2.

Em última análise, o estudo vibracional fornece indícios a respeito da coordenação dos ligantes ao sítio metálico. A difração de raios X dos policristais dos