

Síntese e caracterização de um álcool complexo de ferro(III)

Caprici M. Fernandes (IC)¹, Siddhartha O. K. Giese (PG)¹, André Luis Rüdiger (PG)¹, Eduardo L. de Sá (PQ)¹, David L. Hughes (PQ)², Jaísa F. Soares (PQ)¹, Giovana G. Nunes* (PQ)¹

¹Departamento de Química – Universidade Federal do Paraná – Centro Politécnico – Curitiba/PR.

²School of Chemistry, University of East Anglia, Norwich NR4 7TJ, UK.

Palavras Chave: cicloexanol, complexos de ferro (III), polímeros biodegradáveis.

Introdução

Poliésteres vêm despertando um grande interesse devido a sua larga aplicação em biodispositivos, como liberação controlada de fármacos e engenharia de tecidos.¹ Este trabalho visa desenvolver processos envolvendo metais biocompatíveis para a produção de poli(ϵ -caprolactona) e polilactídeos. Iniciamos nossos estudos pela síntese de complexos de ferro(III) contendo álcoois volumosos como ligantes.

Resultados e Discussão

A síntese e a preparação das amostras foram conduzidas sob atmosfera de N₂ (99,999%) empregando técnicas de Schlenk e “glove-box”. Uma suspensão de 0.9 g (5,5 mmol) de FeCl₃ anidro em tolueno, recebeu a adição de 1,0 mL de cicloexanol puro e permaneceu sob agitação por 24 h a 25 °C. A seguir, a solução foi resfriada a -20 °C levando a formação de 1,9 g de cristais amarelos translúcidos em formato agulha (produto I). O produto I foi solúvel em tolueno, tetrahydrofurano e hexano.

O resultado da análise por difratometria de raios X de monocristal (100 K) confirmou a obtenção do complexo mononuclear desejado. A estrutura molecular de *fac*-[FeCl₃(HOcCy)₃] apresenta um centro de ferro em geometria aproximadamente octaédrica com ângulos de ligação O(1)-Fe-Cl(2²) de 170,6° e O(1)-Fe-O(1²) de 82,8°. As distâncias de ligação médias Fe-O e Fe-Cl de 2,0848 e 2,3026 Å estão dentro da faixa encontrada na literatura para complexos de ferro com álcoois menos volumosos.² As distorções observadas são determinadas pelo efeito estérico das cicloexilas e pela restrição espacial causada pelas ligações de hidrogênio intermoleculares envolvendo os cloretos terminais e os hidrogênios dos ligantes cicloexanol, onde O(1)-H(101) 0,76(2) Å, H(101)···Cl(2) 2.36(2) Å e O-H···Cl(2) 174(2)°.

O espectro de infravermelho de I apresentou bandas em 840, 890 e 1260 cm⁻¹ atribuídas ao ν (CCC) do cicloexanol, uma banda em 501 cm⁻¹ atribuída ao ν (Fe-O) e uma banda alargada em 3265 cm⁻¹ referente ao ν (O-H), confirmando a presença de ligação de hidrogênio intermolecular.

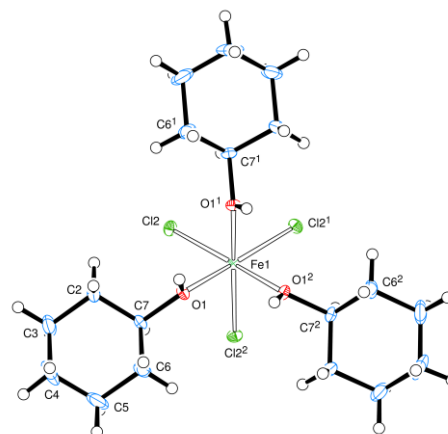


Figura 1. Diagrama ORTEP de *fac*-[FeCl₃(HOcCy)₃].

Em várias repetições da reação os valores da dosagem de ferro sistematicamente sugerem que o produto I contenha 4 moléculas de cicloexanol que não são incorporadas na estrutura cristalina, mas que são essenciais para permitir o isolamento dos cristais. Desta forma, o rendimento calculado baseado na formulação [FeCl₃(HOcCy)₃].4HOcCy foi de 40%.

O espectro de EPR do sólido I pulverizado a temperatura ambiente apresentou um único sinal alargado centrado em $g = 2,1$, confirmando a presença de ferro(III) em simetria axial. O espectro em solução com tolueno a 77 K revelou maior complexidade em relação ao espectro do sólido apresentando sinais em $g = 2,0, 4,3$ e $6,5$ que sugerem a presença de sítios de ferro(III), spin alto, em ambiente axial e rômico.³

Conclusões

Os resultados da caracterização do álcool complexo são coerentes com o esperado na síntese produzindo um material de partida mononuclear, cristalino e solúvel em vários solventes orgânicos.

Agradecimentos

UFPR, CAPES, UEA, CNPq, Fundação Araucária

¹ Arbaoui, A.; Redshaw, C. *Polymer Chemistry*. **2010**, 1, 801

² Nunes G. G.; *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 357, 1219

³ Nugent, J. H.A. *Biochimica et Biophysica Acta*, **2001**, 1504, 288.