Complexos de $Fe^{II/III}$ com Ligantes Oxazolínicos *N,S*-doadores: Preparação e Estudo do Comportamento Eletroquímico

Rúbia C. R. Bottini (PG), César de O. Cavalcanti (IC), Franciele de Oliveira (IC), Rogério A. Gariani (PG), Giovana G. Nunes (PQ), Eduardo L. de Sá (PQ), Fábio Simonelli (PQ), Jaísa F. Soares (PQ) – *jaisa@quimica.ufpr.br*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, Brasil

Palavras Chave: *ferro(II), oxazolina, voltametria cíclica*

Introdução

Nosso trabalho visa estudar as reações redox de complexos de Fe^{II} e Fe^{III} do quelante oxazolínico *N,S*-ox$^-$ (4,4-dimetil-2-tiofenil-oxazolinato), à luz dos trabalhos de Wieghardt e colaboradores.[1a]

Resultados e Discussão

A reação entre $FeCl_2$ e Li(*N,S*-ox) na proporção 2:1 resultou em cristais vermelhos de **A** (Fig. 1). A caracterização estrutural e espectroscópica deste produto foi descrita anteriormente pelo nosso grupo de pesquisa.[2]

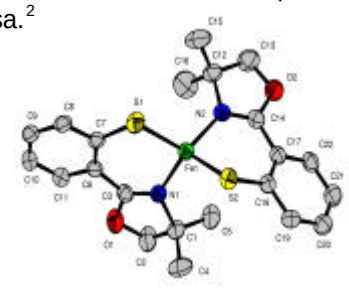


Fig. 1: Representação ORTEP de [Fe(*N,S*-ox)$_2$], *N,S*-ox$^-$ = 4,4-dimetil-2-tiofeniloxazolinato.

Os estudos do comportamento eletroquímico de **A** por voltametria cíclica foram realizados à temperatura ambiente em soluções 0,1mol L^{-1} de [tba][PF_6] em CH_3CN, com ferroceno como referência interna e eletrodos de carbono vítreo (trabalho), fio de prata (semi-referência) e platina (auxiliar). Um voltamograma representativo é apresentado na Figura 2.

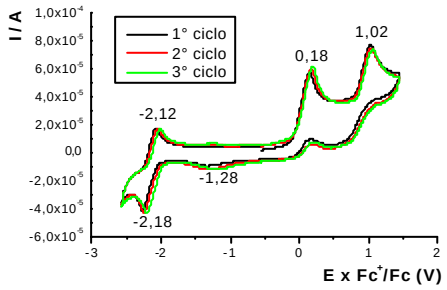
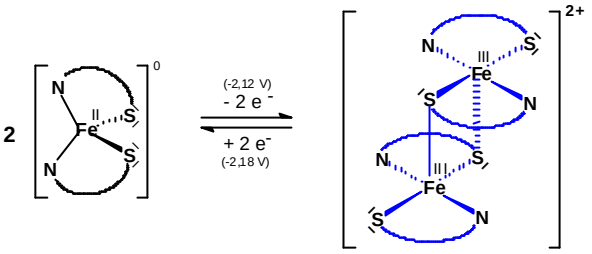


Fig. 2: Voltamograma cíclico registrado a 100 mV·s^{-1} para [Fe(*N,S*-ox)$_2$] (**A**).

Além de dois processos de oxidação a +0,18 V e +1,02 V, atribuídos a processos eletroquímicos do ligante, e de uma redução a -1,28 V dependente das oxidações, observa-se um par de ondas com $E_{½}$ = -2,15 V. Este último, que já é observado em varredura anódica de -2,5 a -2,15 V, apresenta as posições dos picos anódico e catódico independentes da velocidade de varredura (entre 50 e 200 mV s^{-1}) e exibe um ΔE_p de 61 mV, muito próximo da metade do ΔE_p do par Fc^+/Fc neste sistema (119 mV). Este resultado indica a ocorrência de um processo redox de 2 elétrons atribuído tentativamente à transformação ilustrada abaixo, com base nos relatos de Wieghardt *et al.*[1a], Kang *et al.*[1b] e Grapperhaus & Poturovic.[1c]



[Fe(*N,S*-ox)$_2$], **A** [{Fe(*N,S*-ox)$_2$}$_2$], **B**

Após a formação do dímero **B** ocorrem dois processos de oxidação (+0,18 e +1,02 V) que levam à formação de radicais RS$^{\cdot}$ nos ligantes terminais. A irreversibilidade eletroquímica destes processos deve-se provavelmente à formação de ligações intermoleculares entre esses radicais tiila.

Na tentativa de síntese racional do dímero **B**, $FeCl_3$, Li(*N,S*-ox) e $NaBPh_4$ foram colocados para reagir na proporção 1:2:1 em thf/tolueno/Et_2O, gerando um produto cristalino marrom claro (**C**). De acordo com dados preliminares de FTIR e EPR, este produto contém Fe^{III} em ambiente de simetria alta, coordenado ao oxazolinato. A caracterização de **C** continua em andamento.

Conclusões

O estudo eletroquímico do sistema $Fe^{II/III}$-*N,S*-ox revela processos centrados no metal e no ligante cujo estudo poderá esclarecer aspectos relevantes da reatividade redox de tiolatos coordenados a metais do bloco *d*.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP, F. ARAUCÁRIA, UFPR.

[1] (a) Wieghardt, K. *et. al. J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 5641; (b) Kang, B. S. *et al. Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 1128; (c) Grapperhaus, C. A.; Poturovic, S. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3292.

[2] Bottini, R. C. R. *et al. Livro de Resumos da 28ª Reunião Anual da SBQ*, **2005**, QI-190.