

# Síntese e caracterização preliminar do complexo $[\text{Fe}(\text{BMIMAPY})\text{Cl}_2]^+$ : um possível catalisador para processos de branqueamento

Fábio R. Farias (IC), Leandro C. Lobo (IC), Lorenzo C. Visentin (PQ) e Marciela Scarpellini<sup>a</sup> (PQ)

<sup>a</sup>Instituto de Química, UFRJ, CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ

[marciela@iq.ufrj.br](mailto:marciela@iq.ufrj.br)

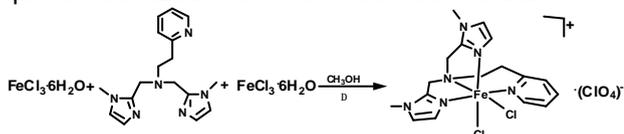
Palavras Chave: complexos de Fe(III), ligantes tripodais, branqueamento, raios X, catalisadores.

## Introdução

Os processos oxidativos empregados para branqueamento em indústrias têxteis, de papel e celulose e de detergentes consomem atualmente mais de 60 % de sua produção mundial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Porém, por apresentar limitações relacionadas à cinética lenta e às altas temperaturas necessárias para um resultado eficiente, o emprego de catalisadores contendo metais de transição (inspirados em proteínas redox-ativas) tem-se mostrado uma alternativa promissora.<sup>1</sup> Neste trabalho, apresentamos a síntese e a caracterização do complexo  $[\text{Fe}(\text{BMIMAPY})\text{Cl}_2]^+$ , **1**, com características potenciais para um novo catalisador.

## Resultados e Discussão

O complexo **1** foi obtido de acordo com o esquema reacional abaixo, a partir do ligante BMIMAPY, [(bis(1-metilimidazol-2-il)metil)(2-(piridil-2-il)etil)amina], que foi sintetizado como descrito na literatura.<sup>2</sup>



Monocristais adequados à resolução da estrutura cristalina por difração de raios X foram obtidos da solução mãe a  $-4^\circ\text{C}$ .

O espectro vibracional do complexo **1** foi registrado em CsI e apresenta bandas típicas do ligante BMIMAPY com pequenos deslocamentos evidenciando a coordenação ao centro metálico. Observa-se também um estiramento típico do íon  $\text{ClO}_4^-$  presente como contra-íon, além de um estiramento em  $327\text{ cm}^{-1}$  que indica a presença dos íons Cl na esfera de coordenação do Fe(III):  $\nu(\text{NH})$ , 3139;  $\nu(\text{CH}_{\text{Ar}}/\text{CH}_{\text{Alif}})$ , 3084-2872;  $\nu(\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{C})$ , 1607-1442;  $\nu(\text{ClO})$ , 1102;  $\delta(\text{CH}_{\text{Ar}})$ , 760  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>3</sup>

O complexo **1** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{FeN}_6\text{O}_4$ ) cristaliza na forma de monocristais alaranjados pertencentes ao sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial P212121. A estrutura cristalina do complexo (Figura 1) mostra o átomo de Fe(III) hexacoordenado em uma geometria octaédrica distorcida. O plano equatorial é composto pelos átomos de nitrogênio aromáticos (N3, N5 e N2) e o átomo de Cl2. O eixo axial é composto pelo nitrogênio imidazólico N3 e o átomo de cloro Cl1.

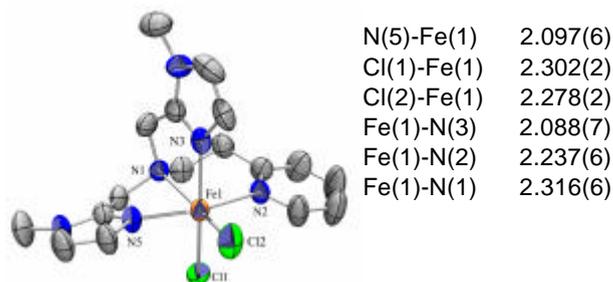


Figura 1. Ortep do cátion complexo **1** e principais comprimentos de ligação.

O espectro eletrônico de **1**, registrado em solução metanólica, apresenta bandas nas regiões de 324 nm ( $\epsilon \cong 2875\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 275 nm ( $\epsilon \cong 3705\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e 218 nm ( $\epsilon \cong 5416\text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), cujas absorvidades molares evidenciam transições de transferência de carga ligante metal (menor energia) e intraligante (maior energia).

O comportamento redox de **1** foi investigado por voltametria cíclica em solução metanólica, usando o seguinte sistema de eletrodos: referência,  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ; auxiliar, Pt e trabalho, carbono vítreo. Ferroceno foi utilizado como padrão interno e  $\text{TBAPF}_6$  como eletrólito suporte. Foram registrados voltamogramas em diferentes velocidades de varredura em experimentos com varredura catódica e anódica. Nestes experimentos foi possível observar apenas um processo *quasi-reversível* em +0,41 V vs SCE, que deve ser atribuído ao par redox  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ .

## Conclusões

O uso do ligante tripodal BMIMAPY possibilitou a formação de um complexo de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  estável, cujas caracterizações revelam ter propriedades adequadas ao emprego como catalisadores para branqueamento. O complexo **1** apresenta dois sítios de coordenação lábeis ideais para a interação com o substrato, além de potencial redox similar ao apresentado por complexos que possuem atividade de dioxigenase.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, Faperj, PPGQ/IQ/UFRJ e LDRX-UFF.

<sup>1</sup>Hage, R. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 206-222.

<sup>2</sup>Scarpellini, M. *et al. Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 707-715.

<sup>3</sup>Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3<sup>a</sup> Ed. NY: John Wiley & Sons, Inc. 1977, part III, p. 231-232, 242.