

Ciclagem eletroquímica e propriedades anfílicas em complexos contendo ferro pentacoordenado e radicais fenoxila

Cláudio N. Verani (PQ)

cnverani@chem.wayne.edu

Department of Chemistry – Wayne State University, Detroit, MI 48310

Palavras Chave: *Ciclagem redox, anfifilicidade, ferro pentacoordenado*

Introdução

Estamos interessados em entender os aspectos fundamentais envolvidos no desenvolvimento de materiais moleculares anfílicos que apresentem resposta a estímulo redox e ciclagem eletroquímica. Tais espécies são baseadas em um desenho bioinspirado em que fenolatos coordenados a um íon ferro pentacoordenado permitem (i) a geração e estabilização de radicais fenoxila e (ii) a obtenção de filmes altamente organizados via deposição de Langmuir-Blodgett (LB). Nosso grupo tem publicado extensivamente sobre estabilização de radicais com ferro pentacoordenado a ligantes com grupos doadores $[N_2O_3]^1$ e o uso de complexos anfílicos². Temos observado que, em geral, a melhora de uma propriedade leva ao decréscimo de outra: o uso de grupos *tert*-butila auxiliam a estabilização de radicais ao mesmo tempo que diminuem a hidrofobicidade do material. Neste trabalho são apresentados os progressos recentes do grupo, bem como exemplos que unem ambas as propriedades e mostram potencial para uso em substratos sólidos para eletrônica molecular e catálise.

Resultados e Discussão

Recentemente Marco Allard³ demonstrou como a formação do radical fenoxila pode ser estabilizado usando pentacoordenação na quebra da degenerescência das energias relativas dos orbitais moleculares associados com a oxidação de ligantes com grupos doadores $[N_2O_3]$ (**figura 1a**). Baseados nesses resultados, Frank Lesh e Rama Shanmugam⁴ investigaram o complexo tetrametálico hidrofóbico $[Fe^II(Fe^III L^{N_2O_3})_3]^{2+}$ (**figura 1b**) que apresenta estabilização de processos redox baseados na redução do metal e na oxidação do ligante, ao mesmo tempo em que o filme resultante na interface água/ar exibe altas pressões superficiais e colapso. Considerando que hidrofobicidade pode ser suficiente na formação de filmes de alta qualidade, o Dr. Rajendra Shakya está trabalhando em uma série de complexos bimetalícos contendo núcleos $[Ru^II M^III]$ (**figura 1c**). A inserção de bipyridinas e fenantrolinas coordenadas ao rutênio permite uma expansão dos sítios

eletroativos. O composto com rutênio e ferro pentacoordenado apresenta um total de cinco processos atribuídos às reduções das bipyridinas do centro de ferro e às oxidações do ligante e do rutênio. O filme resultante apresenta altas áreas moleculares médias sugestivas de baixa organização. Finalmente, Lanka Wickramasinghe está desenvolvendo uma série de compostos de ferro pentacoordenado em que os ligantes apresentam funcionalização com cadeias alquílicas e alcoílicas (**figura 1d**). Estes compostos exibem redução do metal e três oxidações do ligante, todas resistentes a até 100 ciclos eletroquímicos e são os melhores candidatos à formação de filmes eletroativos em substratos sólidos.

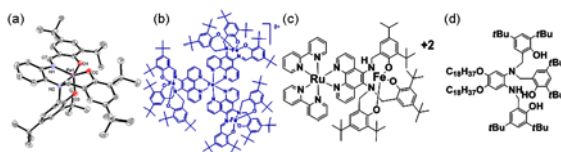


Figura 1. (a) Estrutura de $[Fe^{III}L^{N_2O_3}]$, (b) discóide tetrametálico, (c) bimetalíco $[Ru^II M^III]$, (d) ligante com cadeias alquílicas.

Conclusões

Esses resultados sugerem que (i) o uso de pentacoordenação para a estabilização de radicais, (ii) a cuidadosa consideração quanto à funcionalização do ligante, e (iii) as diferentes topologias, são necessárias para o desenvolvimento de materiais que unem resposta eletroquímica e anfifilicidade.

Agradecimentos

National Science Foundation (CHE-0718470, CHE 1012413), Department of Energy (DE-FG02-09ER16120).

¹ M. Lanznaster, H. Hratchian, M. Heeg, L. Hryhorczuk, B. McGarvey, B. Schlegel, C. N. Verani *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 955; M. Lanznaster, M. Heeg, G. Yee, B. McGarvey, C. N. Verani *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 72.

² S. Hindo, R. Shakya, N. Rannulu, M. Heeg, M. Rodgers, S. da Rocha, C. N. Verani *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3119; J. Driscoll, M. Allard, L. Wu, M. Heeg, S. da Rocha, C. N. Verani *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9665.

³ M. Allard, PhD Thesis, **2010**.

⁴ F. Lesh, R. Shanmugam, M. Allard, M. Lanznaster, M. Heeg, M. Rodgers, J. Shearer, C. N. Verani *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 7226.