

# Síntese e caracterização de complexos de ferro contendo ligantes diazocíclicos bis-fenólicos e estudo da formação do radical fenoxila

Luísa L. Mendes<sup>1,2</sup> (PG)\*, Christiane Fernandes<sup>2</sup> (PQ), Roberto W. A. Franco<sup>3</sup> (PQ), Leonardo M. Lube (PQ)<sup>1</sup>, Adolfo Horn Jr<sup>2</sup> (PQ). \*luisalmendes@yahoo.com.br

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Fluminense campus Campos Centro, IFF, Campos dos Goytacazes, RJ. <sup>2</sup>LCQUI e <sup>3</sup>LCFIS - Universidade Estadual do Norte Fluminense, UENF, Campos dos Goytacazes, RJ.

Palavras Chave: eletrólise, radical fenoxila, ferro.

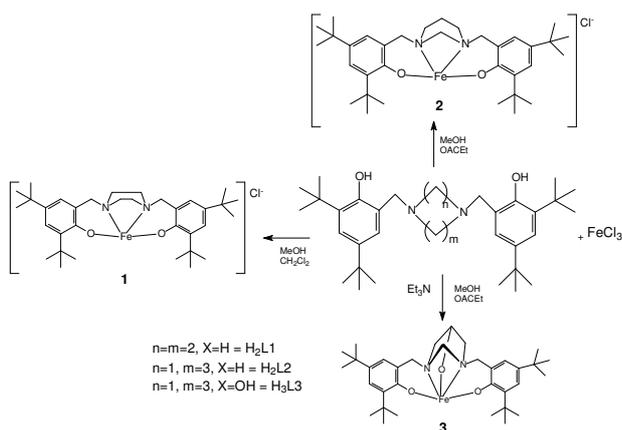
## Introdução

O estudo da formação de espécies radiculares em complexos de coordenação sintéticos tem despertado muita atenção na literatura devido a presença dos mesmos em sistemas biológicos,<sup>1</sup> como por exemplo no ciclo catalítico da P-450.<sup>2</sup>

Neste trabalho relatamos a síntese e caracterização de 3 novos complexos de ferro contendo unidades diazocíclicas bis-fenólicas, as quais foram avaliados quanto a capacidade de estabilizarem o radical fenoxila.

## Resultados e Discussão

Os complexos de ferro foram sintetizados de acordo com a Figura 1. Os complexos **1** e **2** foram isolados na forma de pó roxo, enquanto o composto **3** formou cristais vermelhos. Os complexos foram caracterizados por IV, CHN, espectroscopia de UV-Vis, condutivimetria, voltametria cíclica e RPE. Estas análises indicam que os mesmos são espécies mononucleares, conforme proposto na Figura 1.

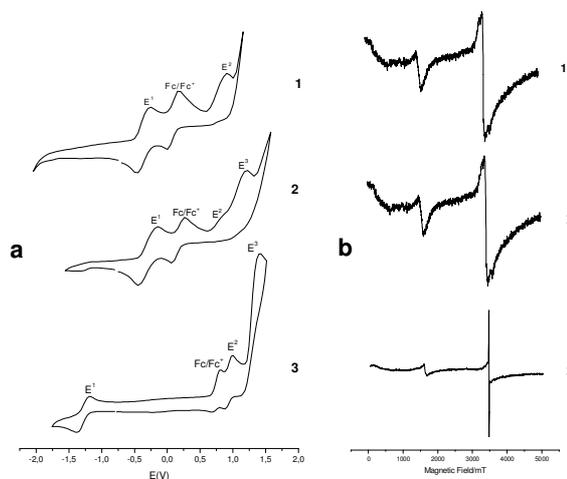


**Figura 1.** Esquema de síntese dos complexos **1**, **2** e **3**.

O comportamento eletroquímico dos compostos foi estudado através da voltametria cíclica (Figura 2a). Os compostos exibiram um processo redox *quasi* reversível ( $E^1$ ), com valores de  $E_{1/2} = -449, -449$  e  $-1532$  mV vs  $Fc/Fc^+$ , para os complexos **1**, **2** e **3**, respectivamente. Esse processo é atribuído ao par redox  $Fe^{III}/Fe^{II}$ . Apresentaram também, processos referentes à oxidação do ligante ( $E^2$  e  $E^3$ ). Os

valores de  $E_{1/2}$  referentes ao processo  $E^2$  são 375, 649 e 356 mV vs  $Fc/Fc^+$  para os complexos **1**, **2** e **3**, respectivamente, enquanto os potenciais observados para  $E^3$  são 1048 e 551 mV vs  $Fc/Fc^+$  para os complexos **2** e **3**, respectivamente.

Os complexos foram estudados por RPE antes e após a eletrólise realizada em potenciais acima daqueles em que foram observadas a oxidação dos ligantes. No espectro de RPE do composto **3**, observou-se o aparecimento, após a eletrólise, de um sinal em  $g=2,0045$ , com largura 1,3 mT, típica de radical fenoxila (Figura 2b).<sup>3</sup> Para os compostos **1** e **2**, foram obtidos espectros similares ao  $Fe(ClO_4)_3$  ( $g=2$  e  $g=4$ ), indicando a decomposição do complexo após a eletrólise.



**Figura 2a.** Voltamogramas cíclicos dos complexos. **b.** Espectros de RPE dos complexos após a eletrólise.

## Conclusões

Dentre os três complexos sintetizados, apenas o composto **3** foi capaz de estabilizar o radical fenoxila quando submetido a eletrólise.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ.

<sup>1</sup>Lyons, C. T.; Stack, T.D.P. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257: 528.

<sup>2</sup>Ghosh, A.; Steene, E. J. *Biol. Inorg. Chem.* **2001**, 6, 739.

<sup>3</sup>Guedes, C. L. B.; Mauro, E. D.; Antunes, V.; Mangrich, A. S., *Marine Chemistry* **2003**, 84, 105.