

## Complexos do sistema ferro-cyclam com os ligantes *orto*-ftalato e tartarato.

Verônica da S. Oliveira<sup>1</sup> (PG), Francimar L. de S. Júnior<sup>1</sup> (IC), Francisco O. N. da Silva<sup>1</sup> (PQ), Ana C. F. de Brito<sup>1</sup> (PQ), Daniel de L. Pontes<sup>1</sup> (PQ)\*. [pontesdl@yahoo.com](mailto:pontesdl@yahoo.com)

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal/RN.

Palavras Chave: complexos, ferro, cyclam, *o*-ftalato, tartarato.

### Abstract

Complexes of iron-cyclam system with *ortho*-phthalic and tartrate ligands. Characterization of new complexes obtained by the coordination of bidentate dicarboxylic ligands to the Fe-cyclam system.

### Introdução

Os ligantes dicarboxílicos *o*-ftalato e tartarato são de grande relevância dentro da química de coordenação por proporcionarem versatilidade estrutural e funcional aos seus complexos, podendo originar compostos mono e polinucleares<sup>1</sup>.

Adicionalmente, o sistema Ferro-cyclam possibilita à incorporação de ligantes que venham potencializar suas propriedades químicas, tendo em vista a sua importância em termos de aplicações e semelhança com sistemas biológicos.

Este trabalho busca aliar as características estruturais dos ligantes oxigenados *o*-ftálico (ph) e tartarato (tar) ao sistema Fe-cyclam, com a síntese de novos complexos e avaliação de suas características espectroscópicas e eletroquímicas.

### Resultados e Discussão

Os complexos *cis*-[Fe(cyclam)tar]PF<sub>6</sub> (1) e *cis*-[Fe(cyclam)ph]Cl (2) foram sintetizados em meio aquoso, a partir do precursor *cis*-[Fe(cyclam)Cl<sub>2</sub>]Cl e dos respectivos ligantes oxigenados na proporção 1:1. A proposição estrutural é apresentada na Fig.1.

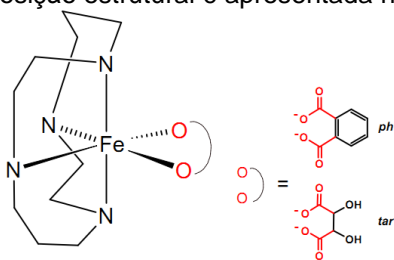


Figura 1. Proposição estrutural dos íons complexos.

O espectro eletrônico em meio aquoso do complexo (1) exibiu uma transição intraligante (IL) ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) do cyclam em 230nm e duas transições LMCT em 300 e 350nm. Já o complexo (2) apresentou três transições IL, localizadas em 200, 230 e 270 nm, atribuídas aos ligantes tar e cyclam, e ainda uma transição LMCT em 325nm.

A espectroscopia IV é uma ferramenta importante na caracterização do modo de coordenação de íons carboxilatos. Esta atribuição pode ser alcançada com base nos valores de  $\nu(\text{C-O})$  e da  $\Delta\nu(=\nu_{\text{as}}(\text{C-O}) - \nu_{\text{s}}(\text{C-O}))$ . As bandas referentes aos  $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$  e  $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$

do complexo (1) foram observadas em 1620 e 1401  $\text{cm}^{-1}$ , resultando em  $\Delta\nu = 219 \text{ cm}^{-1}$ . Já para (2) estes modos vibracionais estão presentes em 1610 e 1585  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ ) e 1342  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ ) com consequente  $\Delta\nu = 268 \text{ cm}^{-1}$ . Estes valores são característicos da coordenação de ligantes dicarboxilatos na forma bidentada via oxigênios de carboxilas distintas<sup>2</sup>.

Os espectros de IV dos complexos exibiram ainda modos vibracionais nas faixas de 3443-3137 e 2968-2878  $\text{cm}^{-1}$ , característicos dos  $\nu(\text{N-H})$  e  $\nu(\text{C-H})$ , indicando a presença do cyclam na esfera de coordenação do metal e bandas referentes ao  $\nu(\text{Fe-O})$  em 462 e 500  $\text{cm}^{-1}$  para os complexos (1) e (2).

Tabela 1.  $E_{\text{pc}}$  (Ag/AgCl) para os complexos.

Complexos	$E_{\text{pc}}$ (mV)
<i>cis</i> -[Fe(cyclam)Cl <sub>2</sub> ]Cl	221
<i>cis</i> -[Fe(cyclam)ph]Cl	-59
<i>cis</i> -[Fe(cyclam)tar]PF <sub>6</sub>	-120

O estudo eletroquímico em NaTFA 0,1M, pH=3,5 evidenciou que a substituição dos Cl<sup>-</sup> no precursor pelos ligantes oxigenados acarretou em uma substancial diminuição do  $E_{\text{p}}$  catódico, conforme apresentado na Tabela 1 e Figura 2, resultando em valores de  $\Delta E_{\text{pc}} = 280$  e 341 mV. Este resultado indica uma maior densidade eletrônica sobre o metal quando coordenado os ligantes ph e tar.

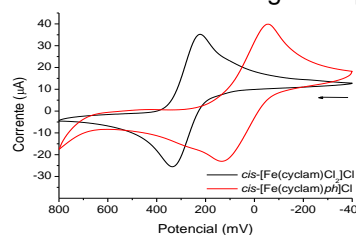


Figura 2. Voltamogramas cíclicos dos complexos. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.

### Conclusões

As técnicas espectroscópicas e eletroquímicas confirmaram a formação dos complexos de interesse, através da coordenação dos ligantes oxigenados de forma bidentada ao íon Fe<sup>3+</sup>.

### Agradecimentos

PPGQ/UFRN, LQCPol e a CAPES.

<sup>1</sup> Svetlana, G. B.; Filippova, I. G.; Franz, P. e Ambrus, C., *Inorg. Chem. Acta*, **2005**, 358, 1762–1770.

<sup>2</sup> Kellett, A.; Howe, O.; Connor, M.; Mccann, M. e Creaven, B., *Free Radical Biology and Medicine*, **2012**, 53, 564–576.