

## Síntese e caracterização estrutural do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acetato)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

Mayara J. C. de Medeiros<sup>1\*</sup> (IC), Verônica da S. Oliveira<sup>1</sup> (PG), Ótom A. de Oliveira<sup>1</sup> (PQ), Francisco O. N. da Silva<sup>1</sup> (PQ), Ana C. F. Brito<sup>1</sup> (PQ), Eduardo E. Castellano<sup>2</sup> (PQ), Daniel de L. Pontes<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. \*e-mail: mayarajane20049@hotmail.com

<sup>2</sup>Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

Palavras Chave: complexos, cyclam, ferro, acetato

### Introdução

Os ligantes macrocíclicos tem se estabelecido como um contínuo e promissor campo de pesquisa dentro da química de coordenação. Dentre estes, complexos do ligante tetradentado cyclam e derivados tem apresentado particular destaque devido suas aplicações em diferentes áreas biológicas e tecnológicas<sup>1,2</sup>.

Adicionalmente grupos carboxílicos (R-COO<sup>-</sup>) coordenados a metais são encontrados em diferentes metaloproteínas, tais como hemeretrina, e ribonucleotídeo redutase<sup>2</sup>. Estruturalmente esta classe de ligantes é também relevante devido suas diferentes possibilidades de coordenação.

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização espectroscópica e eletroquímica do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>.

### Resultados e Discussão

O complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> foi obtido a partir da reação fotoquímica do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF<sub>6</sub> em tampão acetato 0,04 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0. A solução foi exposta à luz branca durante 3h (lâmpada OSRAM, E40, 250W). Após este período a solução foi mantida refrigerada obtendo-se então cristais de coloração vermelha que foram analisados por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

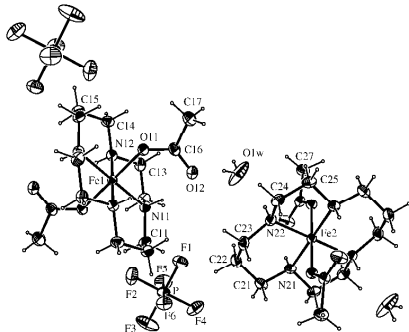


Figura 1. Estrutura molecular do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub>

Segundo a estrutura obtida por Raio X, as quatro posições equatoriais do complexo são ocupados por átomos de N do ligante macrocíclico (Fe-N<sub>médio</sub> = 1,9995 Å) enquanto que um átomo de oxigênio de cada íon acetato está coordenado nas posições

axiais na estrutura (Fe-O<sub>médio</sub> = 1,9183 Å), caracterizando assim a forma isomérica *trans* do complexo, onde o cyclam encontra-se na configuração III (S,S,R,R).

A caracterização por IV de complexos contendo o íon acetato como ligante é realizada principalmente através da avaliação dos  $\nu_{C-O}$  simétrico e assimétrico os quais são utilizados para sugerir a forma de coordenação deste ligante. O espectro do complexo apresentou bandas referentes aos  $\nu_{ass}$  e  $\nu_s$  C-O respectivamente em 1617 e 1369 cm<sup>-1</sup>, característico da presença do íon acetato coordenado de forma monodentada. Também foram observadas bandas atribuídas ao  $\nu_{N-H}$  em 3273 e 2155 cm<sup>-1</sup> e  $\nu_{CH}$  em 2934 e 2883 cm<sup>-1</sup>, referentes ao cyclam.

O espectro eletrônico do complexo em meio aquoso apresentou três bandas observadas em 216 ( $\epsilon = 1,3 \times 10^4$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 327 ( $\epsilon = 1,1 \times 10^3$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) e 529 nm ( $\epsilon = 320$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). A banda em 216 nm é referente à transição intraligante do cyclam enquanto que a banda em 327 nm corresponde à transição LMCT ( $\pi$  acet -  $\pi^*$  do Fe<sup>3+</sup>) enquanto a banda em 529 nm é atribuída à transição d-d.

O voltamograma cíclico do complexo obtido em tampão acetato, pH 3,0, apresentou um processo irreversível com E<sub>red</sub> = -125mV vs Ag/AgCl. Tal potencial é inferior ao encontrado para o complexo precursor que apresentou um processo redox reversível com E<sub>1/2</sub> = 61 mV.

### Conclusões

Os resultados espectroscópicos e eletroquímicos comprovaram a obtenção do complexo *trans*-[Fe(cyclam)(acet)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> a partir da reação fotoquímica do complexo *cis*-[Fe(cyclam)ox]PF<sub>6</sub>. Os dados estruturais confirmam a isomeria *trans* do complexo indicando assim a ocorrência de isomerização no transcórre da reação, tendo em vista a utilização de um precursor com isomeria *cis*.

### Agradecimentos

CAPES, CNPq e Lab. de Bioinorgânica (UFC).

<sup>1</sup> McAuley, A. e Subramanian, S.; *Coord. Chem. Rev.*; **2000**, 200, 75.

<sup>2</sup> Froehlich, J.D. e Kubiak, C.P.; *Inorg. Chem. Commun.*; **2012**, 51, 3932.

<sup>3</sup> Do, H. L. e Lippard, S.; *J. Inorg. Biochem.*; **2011**, 105, 1774.