

Novo complexo ferro-cyclam com ligante nitrogenado 4-aminopiridina

Verônica da S. Oliveira¹ (PG), Wendy M. T. Q. de Medeiros¹ (PG), Francisco O. N. da Silva¹ (PQ), Ana C. F. de Brito¹ (PQ), Daniel de L. Pontes¹ (PQ)*.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal RN.

Palavras Chave: complexo, cyclam, 4-aminopiridina, ferro.

Introdução

A 4-aminopiridina(4-apy) tem sido alvo de diversos estudos devido ao seu potencial terapêutico no tratamento de doenças degenerativas tais como esclerose múltipla e Mal de Parkinson. Tal efeito está relacionado, entre outros aspectos, a sua atuação como modulador da liberação de neurotransmissores como dopamina e noradrenalina¹.

Adicionalmente, o sistema ferro-cyclam é de grande relevância na química de coordenação devido a elevada estabilidade proporcionada pelo ligante macrocíclico, semelhança química com outros sistemas bioativos e ainda a possibilidade de síntese de compostos com isomerias diferentes, *cis* e *trans*.

Assim, este trabalho tem como objetivo a síntese de um novo complexo do sistema ferro-cyclam com o ligante 4-apy e avaliação de suas características espectroscópicas (Uv-Vis e IV) e eletroquímicas.

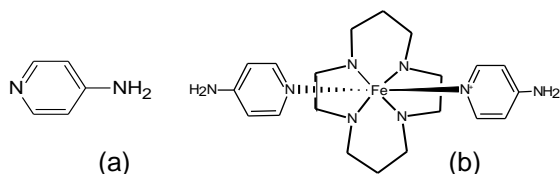


Figura 1. (a) Estrutura química do 4-apy e (b) proposição estrutural para o íon complexo (1).

Resultados e Discussão

O complexo *trans*-[Fe(cyclam)(4-apy)₂](PF₆)₃ (1) foi sintetizado em metanol a partir da reação entre o precursor *cis*-[Fe(cyclam)Cl₂]Cl e o ligante 4-apy na proporção molar 1:2 e posterior adição de NH₄PF₆ em água.

O espectro eletrônico em meio aquoso dos complexos *cis* e *trans*-[Fe(cyclam)Cl₂]⁺ apresentam perfis semelhantes no Uv com uma banda referente à transição intraligante(IL) do cyclam em 222nm(*cis*) e 238nm(*trans*) e uma transição LMCT (*pπ*Cl → *d*Fe³⁺) em 302nm. O espectro do isômero *trans* possui ainda uma transição *d-d* em 355nm³, possibilitada pela configuração spin baixo desta isomeria.

Já o complexo (1), apresentou uma banda IL em 216nm e uma transição LMCT do ligante 4-apy para o Fe³⁺ em 322nm. Sendo observada ainda uma banda em 519nm, com baixo ε, atribuída a transição *d-d*, sugerindo que o complexo apresenta configuração baixo spin, típico da isomeria *trans*.

O espectro de IV do complexo (1) apresentou modos vibracionais em 3253 e 3145 cm⁻¹, correspondentes ao ν(N-H), e bandas em 2929 e

2879 cm⁻¹ referentes ao ν(C-H₂), evidenciando a presença do cyclam coordenado ao Fe(III). Foi observada ainda uma banda em 1018 cm⁻¹, atribuída à vibração do anel piridínico, deslocada para maiores valores em relação ao ligante 4-apy não coordenado (991 cm⁻¹). Tal comportamento está de acordo com dados da literatura para complexos com o ligante 4-apy³. Além destas, o complexo (1) exibiu bandas referentes ao PF₆⁻ em 842 e 558 cm⁻¹.

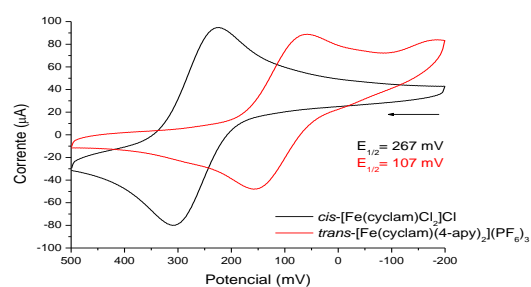


Figura 2. Sobreposição dos voltamogramas cíclicos dos complexos. Eletrodo de trabalho: carbono vítreo.

O voltamograma cíclico do complexo (1), em NaTFA 0,1M, pH= 7, assim como o do precursor, apresentou um processo reversível referente ao par redox Fe^{3+/2+} (Fig. 2). Entretanto, o valor de E_{1/2} (tabela 1) foi deslocado em 160mV para menores valores, em relação ao precursor. Tal variação é devido a substituição dos Cl⁻ por 4-apy e alteração da isomeria. O valor de E_{1/2} encontrado é superior ao obtido para o *trans*-[Fe(cyclam)Cl₂]⁺.

Tabela 1. E_{1/2} (Ag/AgCl) para os complexos.

Complexos	E _{1/2}
<i>cis</i> -[Fe(cyclam)Cl ₂] ⁺	267 mV
<i>trans</i> -[Fe(cyclam)Cl ₂] ⁺	80 mV
<i>trans</i> -[Fe(cyclam)(4-apy) ₂] ³⁺	107 mV

Conclusões

As técnicas espectroscópicas e eletroquímicas utilizadas evidenciaram a coordenação do macrocíclico cyclam e do ligante nitrogenado 4-aminopiridina ao ferro(III), indicando a obtenção do complexo de interesse em uma isomeria *trans*.

Agradecimentos

PPGQ/UFRN, LQCPol e a CAPES.

¹Topaçli, A. e Bayarı, S. *Spectrochimica Acta*. **2001**, 57, 1385-1391.

²Vasconcellos, L. C. G.; Oliveira, C. P.; Castellano, E. E.; Ellena, J. e Moreira, I. S. *Polyhedron*. **2001**, 20, 493-499.

³Buyukmurat, Y. e Akyuz, S. *J. of Molecular Structure*. **2003**, 651, 533.