Nitro e nitrosil complexos de ferro com a base de Schiff 3-MeOsalen

<u>Anallicy S. de Paiva¹</u> (PG), Aimée A. de Oliveira¹ (IC), Ana C. F. de Brito¹ (PQ), Francisco O. N. da Silva¹ (PQ), Daniel de L. Pontes¹ (PQ)^{*}.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Natal, RN. Palavras Chave: complexos, base de Schiff, nitrosil.

Introdução

Complexos com o íon nitrito (NO₂⁻) representam uma fonte alternativa para a produção de óxido nítrico em certas condições bioquímicas, tais como hipóxia ou meio ácido¹. O óxido nítrico (NO) atua em diferentes processos fisiológicos, sendo os nitrosil complexos uma importante classe de agentes liberadores de NO com relevante potencial de aplicação no tratamento de enfermidades como câncer e doenças cardiovasculares².

Assim, neste trabalho, são apresentados os resultados de síntese e caracterização espectroscópica e eletroquímica dos complexos [Fe(3-MeOsalen)L], onde L = Cl⁻, NO₂⁻ (1), NO⁰ (2), tendo como objetivo o desenvolvimento de potenciais drogas liberadoras de NO.



Figura 1. Estruturas propostas para (1) e (2).

Resultados e Discussão

O complexo (1) foi sintetizado em metanol a partir da reação entre [Fe(3-MeOsalen)Cl] e NaNO₂ na razão molar 1:2,5. Já o complexo (2), onde o centro metálico apresenta estado de oxidação II, foi obtido a partir do borbulhamento de NO em uma solução aquosa do [Fe(3-MeOsalen)Cl] por 2 horas.

No espectro eletrônico em metanol do composto (1) observaram-se bandas intraligantes (IL) da base de Schiff em 271, 306, 352 e 428 nm. A banda LMCT ($p\pi$ Cl⁻ \rightarrow d π ^{*}Fe³⁺) presente no precursor, não foi mais visualizada, indicando a efetiva substituição do íon Cl⁻. O espectro do composto (2) apresentou transições IL $\pi \rightarrow \pi$ do 3-MeOsalen em 204, 250 e 344 nm e n $\rightarrow \pi$ em 409 nm. As transições IL são encontradas em menores comprimentos de onda do que no precursor, decorrente do caráter π receptor do NO (Fig. 2a). Foi observado ainda uma banda MLCT (d π Fe²⁺ $\rightarrow \pi$ NO) em 512 nm.

No espectro de infravermelho, os v(C=N) da base de Schiff são visualizados no complexo (1) em 1617 e 1601 cm⁻¹, enquanto no (2) estes modos vibracionais são observados em 1621 e 1583 cm⁻¹, evidenciando, portanto, a presença do 3-MeOsalen na esfera de coordenação. A coordenação do íon nitrito na forma nitro é confirmada pela observação dos $v(NO_2^-)_{as}$ em 1317 cm⁻¹, $v(NO_2^-)_s$ em 1271 cm⁻¹ (Fig. 2b) e δONO^- em 833 cm⁻¹. No IV do nitrosil complexo pode ser observada uma banda de forte intensidade em 1670 cm⁻¹ referente ao v(NO), característico da forma NO^0 (Fig. 2c).



Figura 2. Espectros eletrônicos (a) e IV (b e c): [Fe(3-MeOsalen)CI] em preto, (1) em vermelho e (2) em azul.

Os voltamogramas cíclicos, obtidos em KCI 0,1M, pH = 3,5, apresentaram processos redox $Fe^{3+/2+}$ quase reversíveis, com E_{pc} = -324 mV (Ag/AgCI), para o precursor, enquanto para os complexos (1) e (2) foram observados maiores valores: -78 mV e -184 mV, respectivamente. O complexo (2) apresentou ainda dois picos catódicos em -575 mV, atribuído ao processo Fe^{2+} -NO⁺/ Fe^{2+} -NO⁰ e em -929 mV referente a redução Fe^{2+} -NO⁰/ Fe^{2+} -NO⁻.

Conclusões

Os resultados espectroscópicos e eletroquímicos indicaram a coordenação do ligante nitro e nitrosil ao ferro, evidenciando, portanto, que os complexos (1) e (2) foram obtidos.

Agradecimentos

UFRN, CNPq, CAPES, PPGQ, LQCPol

¹Zahran, Z. N.; Chooback, L.; Copeland, D. M.; West, A. H. e Richter-Addo, G. B. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 216. ² Tfouni E: Kringer M. M. C. T. T. T.

² Tfouni, E.; Krieger, M.; McGarvey, B. R. e Franco, D. W. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 57.