

Estudo eletroquímico do íon complexo $trans-[Fe^{II}(\text{cyclam})(NO^+)Cl]^{2+}$

Alda K. M. Holanda(PG)^{*}, Clêrton L. Gomes (IC), Jackson R. de Sousa (PQ)

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 12200 cep 60455-960 Fortaleza, CE *aldakarine@yahoo.com.br

Palavras Chave: Óxido nítrico, eletrólise, Ferro

Introdução

Com a descoberta da participação do óxido nítrico em uma série de processos fisiológicos¹, tornou-se interessante o entendimento das propriedades de nitrosilo complexos metálicos que possam atuar *in vivo* como drogas doadoras ou capturadoras de NO, sendo particularmente interessantes os que apresentam estabilidade térmica e liberação de NO induzida eletroquimicamente. A redução de nitrosilo complexos é um assunto que já despertou bastante interesse. Um dos primeiros trabalhos neste campo² foi o estudo da redução eletroquímica do íon $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$. Assim, este trabalho relata o comportamento eletroquímico do íon complexo $trans-[Fe^{II}(\text{cyclam})(NO^+)Cl]^{2+}$, (cyclam = 1,4,8,11-tetraazaciclodecane)(I).

Resultados e Discussão

O composto (I) foi submetido à eletrólise a potencial controlado em 200 mV e -700 mV, em meio de KCl ($\mu=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), utilizando como eletrodos de referência, trabalho e auxiliar: Ag/AgCl, rede de platina e Pt, respectivamente. Os potenciais aplicados foram selecionados através da análise do voltamograma cíclico da espécie (Figura 1), com o objetivo de investigar os processos eletroquímicos centrados em 400 mV e -700 mV. Os produtos formados foram analisados por medidas eletroquímicas e espectrométricas (IV, UV-Vis, RPE).

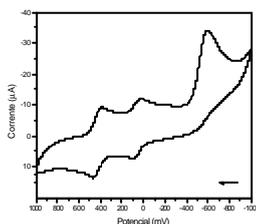


Figura 1. Voltamograma cíclico do íon complexo $trans-[Fe(\text{cyclam})(NO^+)Cl]^{2+}$, eletrólito: KCl ($\mu=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$), $V=50 \text{ mV/s}$, $\text{pH}=3,5$.

O espectro eletrônico da espécie formada após o composto (I) ser reduzido em 200 mV (vs Ag/AgCl), assemelha-se ao do complexo $trans-[Fe^{II}(\text{cyclam})(NO^0)Cl]^+$, o que indica a formação de um espécie semelhante³. Este fato pode ser confirmado através do espectro de IV em pastilha de KBr da espécie isolada, onde observa-se uma banda em 1635 cm^{-1} , que pode ser atribuída a $\nu(NO^0)$ da nova espécie $\{Fe-NO\}^7$ formada. O fato de não mais observar-se a $\nu(NO^+)$ em 1888 cm^{-1} , evidencia que a espécie NO^+ não mais se encontra coordenada ao complexo após a eletrólise. Além disso, o composto

formado apresentou um sinal de RPE (Figura 2), com o fator g anisotrópico em 2,029, típico da espécie NO^0 coordenada.

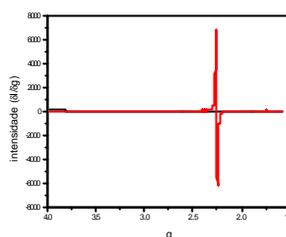


Figura 2. Espectro de RPE, do composto (I) em solução $H_2O/$ etilenoglicol, ($T=77K$), após redução, 200mV (vs Ag/AgCl).

Quando o composto (I) é submetido a redução em -700 mV vs Ag/AgCl, ocorrem reduções sucessivas do ligante NO^+ , podendo gerar diversos subprodutos como por exemplo NO^- , N_2H_2 , NH_3 , etc. Concomitante à liberação do ligante óxido nítrico, ocorre a formação da espécie $trans-[Fe(\text{cyclam})(H_2O)_2]^{3+}$. Tal fato é evidenciado pela observação do voltamograma cíclico do composto gerado que apresenta apenas um processo reversível ($E_{1/2}=80 \text{ mV}$, vs Ag/AgCl), característico do aqua complexo. Além disso, o espectro eletrônico em meio aquoso e o espectro IV da espécie isolada em pastilha de KBr são semelhantes aos do aqua complexo⁴, o que mais uma vez evidencia sua formação.

Conclusões

O processo reversível com $E_{1/2}=400 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl, pode ser atribuído ao processo redox $Fe^{II}-NO^+ \leftrightarrow Fe^{II}-NO^0$. A espécie $Fe^{II}-NO^0$ sofre um segundo processo de redução, $Fe^{II}-NO^0 \leftrightarrow Fe^{III}-NO^-$, em um potencial de -700 mV, que leva à liberação do óxido nítrico e formação do aqua complexo de Ferro ($E_{1/2}=80 \text{ mV}$ vs Ag/AgCl). Portanto, neste composto, a liberação de óxido nítrico induzida eletroquimicamente, não ocorre rapidamente na forma de NO^0 , já que a espécie $trans-[Fe^{II}(\text{cyclam})(NO^0)Cl]^+$ apresenta estabilidade até mesmo para ser isolada.

Agradecimentos

UFC, FUNCAP, CAPES, PIBIC, CNPq, Prof. D. W. Franco (IQSC)

¹ McCleverty, J.A.; *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 403.

² Kolthoff, I.M.; Toren, P.E.; *J. Chem. Phys.* **1969**, 50, 4381.

³ Hauser, C.; Glaser, T.; Bill, E.; Weyhermüller, T.; Wieghardt, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4352.

⁴ Chan, P.K.; Poon, C.K.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; **1976**, 858.