

Síntese, caracterização e estudo da adsorção em superfície de ouro do complexo *trans*-[Fe(NCS)₂(cyclam)]: um novo sensor de óxido nítrico

Aldenor S. de Oliveira (IC)*, Vanessa N. dos Santos (IC), Pedro de Lima Neto (PQ), Alda Karine M. Holanda (PQ), Jackson R. Sousa (PQ) *oliveiraufc@yahoo.com.br

Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará – Campus do Pici - CEP 60455-760 - Fortaleza – CE

Palavras Chave: *eletrodo modificado, cyclam, óxido nítrico.*

Introdução

A modificação espontânea de superfícies metálicas (SAM – Self-Assembled Monolayer) usando complexos metálicos tem despertado o interesse para uma variedade de aplicações, incluindo o uso como sensores [1]. No intuito de se entender melhor o mecanismo de interação entre SAMs e espécies em solução o complexo *trans*-[Fe(NCS)₂(cyclam)]PF₆ (**I**); cyclam = (1,4,8,11-tetraazociclotetradecano) e NCS = tiocianato, foi selecionado como um novo sistema de investigação.

Resultados e Discussão

O complexo **I** foi sintetizado pela mistura do composto *cis*-[Fe(Cl)₂(cyclam)]Cl em metanol com o ligante tiocianato, e caracterizado por técnicas espectroscópicas, eletroquímicas e difração de raios-X. A presença de uma banda intensa em 2100 cm⁻¹ atribuída ao ligante NCS⁻ (vCN) confirma a substituição dos cloretos. No espectro vibracional da espécie **I** pode-se ainda observar bandas de freqüências características do ligante cyclam (3446 e 3103 cm⁻¹ (vNH); 1456 cm⁻¹ (vCH₂). As medidas eletroquímicas realizadas em NaTFA 0,1 mol.L⁻¹, mostraram um processo redox bem definido e reversível com potencial formal de meia-onda em - 0,195 V vs Ag/AgCl. A recristalização de **I** em uma mistura metanol/éter permitiu a obtenção de monocristais adequados à resolução da estrutura via difração de raios-X (Figura 1).

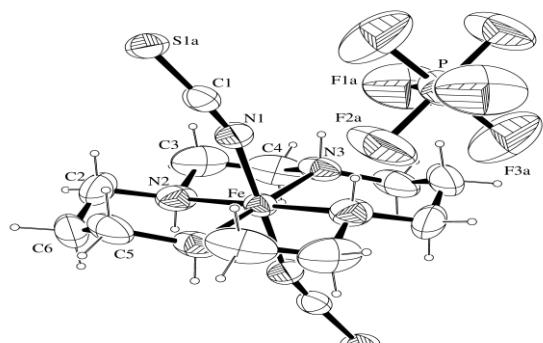


Figura 1. Estrutura do *trans*-[Fe(NCS)₂(cyclam)]PF₆.

A geometria ao redor do átomo de ferro é melhor definida como octaédrica distorcida onde duas moléculas de tiocianato estão ligadas ao centro

metálico via átomo de nitrogênio em uma orientação *trans*. Os valores de comprimento de ligação C-N e C-S 1,162(5) e 1,626(11), respectivamente, são consistentes com aqueles encontrados em complexos similares [2]. A modificação do eletrodo de ouro foi realizada por simples imersão em uma solução saturada do composto **I**. O tempo ótimo de adsorção (20 minutos), foi obtido mergulhando-se o eletrodo por períodos alternados de 5 em 5 minutos e após cada imersão fazendo-se o voltamograma do complexo [Fe(CN)₆]³⁻, onde se observa que a corrente referente ao processo redox Fe^{3+/-2+} apresenta uma acentuada diminuição até sua estabilização devido à formação do filme na superfície do eletrodo. Estudos preliminares da interação do eletrodo modificado, AuLFe, com óxido nítrico (NO) em solução foram realizados em nossos laboratórios e os resultados sugerem a substituição do ligante tiocianato pelo óxido nítrico, com a formação da espécie *trans*-[Fe(NCS)(cyclam)(NO)]⁺ **II** na superfície do eletrodo de Au. No intuito de se comprovar tal mecanismo de interação, o composto **II** foi então sintetizado em nossos laboratórios, a partir do borbulhamento de gás NO em uma solução aquosa do composto **I**, e caracterizado por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. Os resultados reforçam a atribuição de formação da espécie *trans*-[Fe(NCS)(cyclam)(NO)]⁺ na superfície de Au.

Conclusões

O composto **I** apresenta adsorção espontânea em eletrodo de ouro, sendo esta superfície modificada capaz de interagir com óxido nítrico em solução. Esses resultados são, preliminarmente, indicativos da viabilidade de utilizar-se o filme formado como eletrodo seletivo para detecção de NO. Sendo, portanto, um novo e interessante sistema a ser investigado.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Federal do Ceará, CNPq, FUNCAP e CAPES.

¹ Raj R. C. e Ohsaka, T. J. *Electroanal. Chem.* **2001**, 496, 44.

² Brito, R.M.C.; Batista, A.A.; Ellena, J.; Castellano, E.E.; Diógenes, I.C.N.; Lopes, L.G.F.; Sousa, J.R.; Moreira, I.S. *Inorg. Chem. Commun.*, 2007, 10(12), 1515.