



ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ELETROQUÍMICO E ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE UM NOVO COMPLEXO DE FERRO(III)

Michele Macedo da Cruz^{1*}; Leandro de O. Biscoli¹; Alice Gonçalves²; Natália A. Cabeza³; Tamires D. de Oliveira³; Ademir dos Anjos⁴; Antônio Rogério Fiorucci⁵

GBBTEC/UEMS, Rua Emílio Mascoli, 79950-000 – Naviraí/MS. E-mail: mi-c-h@hotmail.com

¹ Iniciação Científica Modalidade Avançada da UEMS. ² Bolsista de Iniciação científica da UEMS. ³ Mestranda no PPG Recursos Naturais/UEMS. ⁴ Orientador, Professor UEMS/Naviraí, Pesquisador PPG Recursos Naturais/UEMS. ⁵ Professor e Pesquisador Química/UEMS.

RESUMO

O ferro é um dos metais que desperta grande interesse, pois está presente em uma série de processos e funções do sistema biológico, como no metabolismo do oxigênio, no transporte de elétrons e em diversas enzimas com atividade oxirredutase. Devido a importância deste metal e sua presença natural no organismo, tem-se estudado também espécies contendo ferro como centro metálico no contexto dos compostos de coordenação com finalidade biológica. Estes estudos começaram depois de se verificar a capacidade do ferro de participar de processos redox reversíveis, que em alguns casos, demonstram no ciclo catalítico a formação de espécies metalo-fenoxil. Com o intuito de contribuir para o entendimento deste mecanismo, avaliando a presença e estabilidade de radicais metalo-fenoxil, sintetizou-se e caracterizou-se um novo complexo mononuclear de Fe(III) empregando-se um novo ligante hexadentado. O complexo foi devidamente caracterizado através de técnicas como análise elementar de CHN e espectroscopias de IV e UV-Vis, sendo também estudadas suas propriedades eletroquímicas. Através dos resultados obtidos pode-se concluir que houve a formação de um novo complexo mononuclear contendo íon Fe(III), pois foram encontradas diferenças significativas entre este composto e seu ligante livre (não coordenado). Com base nestas alterações e por comparação com informações da literatura, pode-se propor um ambiente de coordenação octaédrico para o complexo $[Fe^{III}(ppn1)]ClO_4 \cdot H_2O$, onde o íon Fe^{3+} possivelmente está coordenado por dois átomos de nitrogênio das aminas terciárias e pelos dois oxigênios fenolatos, nas posições equatoriais, enquanto que os dois nitrogênios

piridínicos estão coordenados nas posições axiais, completando assim a esfera de coordenação. Os estudos eletroquímicos mostraram processos que podem ser atribuídos tanto ao ligante quanto ao centro metálico e confirmam a possibilidade de formação de duas diferentes espécies de radical fenoxil, que são relativamente estáveis no tempo de realização da análise.

Palavras-Chave: Bioinorgânica; Espécies radicalares; Propriedades.

INTRODUÇÃO

A química bioinorgânica como um campo interdisciplinar que liga química inorgânica com a biologia e saúde continua a fascinar os cientistas em uma ampla gama de disciplinas (JR QUE, BANCI, 2002). Responsável por estudar as funções, metabolismo e aplicações de íons inorgânicos e seus complexos em sistemas biológicos, correlacionando a atividade biológica apresentada por um sistema inorgânico com suas características estruturais e eletrônicas (BENITE, MACHADO, BARREIRO, 2007).

Deste modo, têm-se estudado formas de sintetizar moléculas a partir da escolha do metal e dos ligantes de forma a dirigir o composto para o local desejado, com o intuito de evitar danos a outros tecidos. A coordenação de ligantes sintéticos, bioativos, a metais pode resultar em complexos mais potentes e com alta estabilidade (BERALDO, 2011). As atividades farmacológicas destes complexos dependem do íon metálico, de seus ligantes e da estrutura dos compostos, que são responsáveis por conduzi-los à lugares específicos (AHMAD, et. al, 2005).

Complexos metálicos que possuem radical fenoxil em sua estrutura tem sido alvo de muitas pesquisas recentes, devido ao seu envolvimento em uma série de sistemas bioinorgânicos e catalíticos (dos ANJOS, et. al, 2005).

Atualmente, muitas pesquisas dentre os compostos de coordenação com finalidade biológica estão voltadas ao uso de complexos contendo ferro como centro metálico, em virtude da importância deste metal e sua presença natural no organismo. Além disso, os complexos de ferro normalmente apresentam propriedades cinéticas favoráveis e são termodinamicamente estáveis. Duas importantes aplicações estão no uso de complexos tanto para o tratamento de câncer quanto para o tratamento da tuberculose, lembrando que, estes estudos começaram depois de se verificar a capacidade do ferro de participar de processos redox reversíveis (OLIVEIRA, 2013).

Seguindo este princípio, e com o intuito contribuir para a química de coordenação biológica baseada em complexos de ferro, utilizou-se um novo ligante mononucleante

hexadentado, o composto N,N',N,N'-bis[(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilbenzil)(2-piridilmetil)]-1-3-diaminopropano (ppn1) para síntese de um novo complexo de Fe(III) (Figura 1).

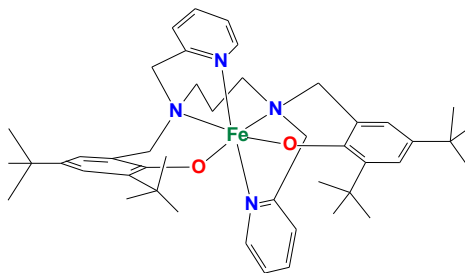


Figura 1. Estrutura proposta para o complexo de Fe(III).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes e os solventes empregados na síntese e análises foram adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia. A síntese do ligante foi realizada de acordo com o descrito na literatura (CABEZA, 2010). A partir do ligante (ppn1), sintetizou-se o complexo de Fe(III). O composto de coordenação foi obtido reagindo-se uma solução metanólica do ligante e o sal do metal $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em estequiometria 1:1 (ligante/metálico). Obteve-se um rendimento de 85% (0,72 g), baseado no ligante. Amostras dos mesmos cristais foram utilizadas para todas as análises realizadas.

A determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram realizadas (Carlo Erba modelo E-1110) na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC, enquanto os espectros na região do infravermelho (4000 a 450 cm^{-1}) foram obtidos em um espectrofotômetro Thermo Nicolet Nexus 650, com acessório de detecção por fotoacústica (resolução $8,0 \text{ cm}^{-1}$, média de 256 espectros) no Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica do Centro Integrado de Análise e Monitoramento Ambiental-CInAM da UEMS. Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível (100 a 800 nm) foram obtidos em um espectrofotômetro Varian modelo Cary 50, no Laboratório de Pesquisa da UEMS, Unidade de Naviraí. As análises foram realizadas utilizando-se álcool metílico (HPLC) e celas de quartzo com capacidade para 4,0 mL com 1,0 cm de caminho óptico. Por fim o comportamento redox do complexo foi investigado por voltametria de onda quadrada em um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT 302 interfaceado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES (Versão 4.9) para aquisição dos dados. Os experimentos foram realizados no laboratório de Química Ambiental do CInAN/UEMS em solução de álcool metílico, sob atmosfera ambiente. Um sistema convencional de três eletrodos foi usado, composto por um eletrodo de carbono vítreo (diâmetro de 2,0 mm) como

eletrodo trabalho, um eletrodo de Ag/Ag⁺ usado como eletrodo de referência e um fio de platina usado como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo). O eletrodo de trabalho foi cuidadosamente polido antes de cada experimento com alumina, lavado com água bidestilada e posteriormente seco. Para este sistema, uma célula convencional com capacidade máxima de 10,0 mL foi usada para as medidas. Uma solução de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (0,1 mol L⁻¹) foi utilizada como eletrólito suporte. Para calibrar o eletrodo de referência utilizou-se o par redox ferroceno/ferrocínio (Fc/Fc⁺) como padrão interno (GAGNÉ, KOVAL, LISENSKY, 1980).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise elementar de CHN calculada para FeC₄₅H₆₂N₄O₂.ClO₄.H₂O (MM = 864,33 g.mol⁻¹): C = 62,53 %; H = 7,46 %; N = 6,48 %. Sendo encontrada: C = 61,85 %; H = 7,19 %; N = 6,51 %. O espectro infravermelho (Figura 2a) obtido para o complexo apresenta as mesmas bandas do ligante com modificações: uma banda em 2951 cm⁻¹ para deformação axial C-H típicas dos grupos *terc*-butil; os picos observados entre 1604-1435 cm⁻¹ são típicos para as deformações axiais das ligações C=N, C=C e C-H de aromáticos; a banda observada em 763 cm⁻¹ é típica da deformação angular da ligação C-H nos grupos piridínicos; a banda observada em 1250 cm⁻¹ refere-se ao estiramento O-H do grupamento fenólico; a intensa banda observada em 1103 cm⁻¹ é característica da deformação axial da ligação Cl-O, o que evidencia a existência do contra íon ClO₄. O espectro eletrônico no UV-Vis do complexo (Figura 2b) é dominado por intensas bandas de absorção em 640 nm ($\epsilon = 1,5601 \cdot 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹) e 335 nm ($\epsilon = 2,6524 \cdot 10^4$ L.mol⁻¹.cm⁻¹), que podem ser atribuídas a transições de transferência de carga O_{fenolato} → Fe^{III} dos orbitais p π (_{fenolato}) para os orbitais d π^* e d σ^* (Fe^{III}), respectivamente. Valores similares são encontrados para um complexo de Fe (III) com um ligante contendo núcleo etilenodiamino (dos ANJOS, 2006). O espectro do ligante livre não apresenta transições acima de 300nm, apresentando apenas processos intraligantes.

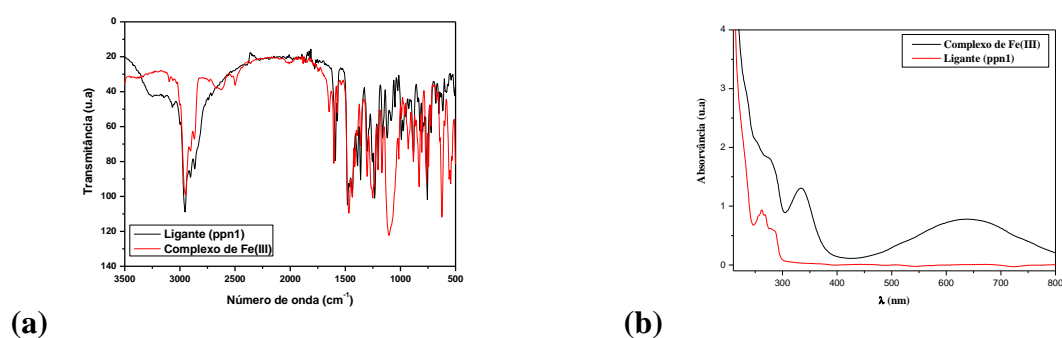


Figura 2. Espectros do ligante (preto) e complexo (vermelho): (a) no IV e (b) UV-Vis.

Na análise eletroquímica via voltametria de onda quadrada os valores dos potenciais foram referenciados *vs.* Fc/Fc^+ , onde $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0,168 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}^+$ (Figura 3a).^[8]

No intervalo de potencial de $-1,2$ à $1,1 \text{ V vs. Fc}/\text{Fc}^+$, o voltamograma de onda quadrada do complexo (Figura 3b) mostra três processos redox. O processo catódico em $-1,080 \text{ V vs. Fc}/\text{Fc}^+$ ($E_{1/2 \text{ I}} = E_{\text{pa1}} + E_{\text{pc1}} / 2$) é atribuído ao par redox centrado no metal $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, enquanto os dois processos anódicos ($0,650$ e $0,930 \text{ V vs. Fc}/\text{Fc}^+$) ($E_{1/2 \text{ II}} = E_{\text{pa2}} + E_{\text{pc2}} / 2$; $E_{1/2 \text{ III}} = E_{\text{pa3}} + E_{\text{pc3}} / 2$) são baseados no ligante, com formação sucessiva de radicais fenoxil. Os resultados demonstram que não ocorre a formação de uma espécie contendo íon Fe^{IV} .

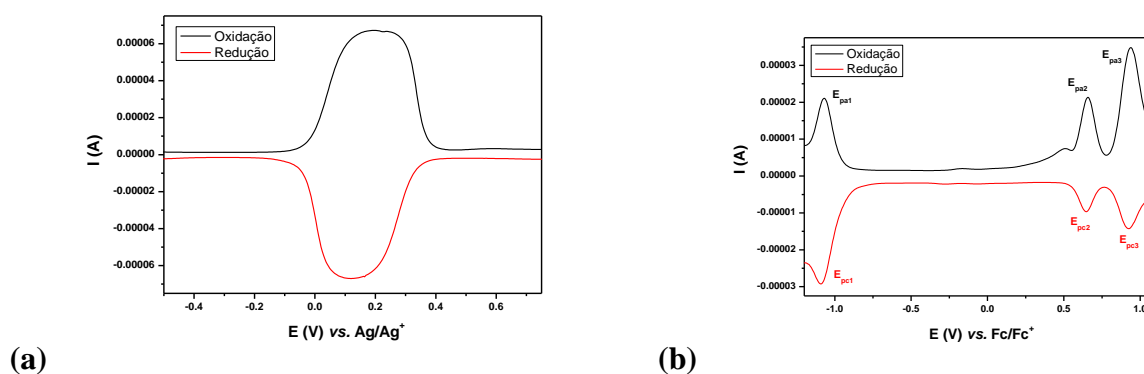


Figura 3. Em (a) voltamograma via onda quadrada do padrão interno ferroceno em metanol e em (b) voltamograma via onda quadrada do complexo de ferro(III) em metanol.

CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que houve a formação de um novo complexo mononuclear contendo íon $\text{Fe}(\text{III})$, pois foram encontradas diferenças significativas entre este composto e seu ligante livre (não coordenado) através das análises elementar de CHN e espectroscópicas (IV e UV-Vis). Com base nestas alterações e por comparação com informações da literatura, pode-se propor um ambiente de coordenação octaédrico para o complexo $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{ppn1})]\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, onde o íon Fe^{3+} possivelmente está coordenado por dois átomos de nitrogênio das aminas terciárias e pelos dois oxigênios fenolatos, nas posições equatoriais, enquanto que os dois nitrogênios piridínicos estão coordenados nas posições axiais, completando assim a esfera de coordenação. Os estudos eletroquímicos mostraram processos que podem ser atribuídos tanto ao ligante quanto ao centro metálico e confirmam a possibilidade de formação de duas diferentes espécies de radical fenoxil, que são relativamente estáveis no tempo de realização da análise.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos a CAPES, ao PPGRN/UEMS, a FUNDECT e ao PIBIC/UEMS.

REFERÊNCIAS

AHMAD, S.; ISAB, A. A.; ALI, S.; AL-ARFAJ, A. R. Perspectives in bioinorganic chemistry of some metal based therapeutic agents. **Elsevier**, v. 25, n. 7, p. 1633-1645, 2005.

BENITE, A. M. C.; MACHADO, S. P.; BARREIRO, E. J. Considerações sobre a química bioinorgânica medicinal. **Revista eletrônica de Farmácia**, v. 4, p. 131-142, 2007.

BERALDO, H. Tendências atuais e as perspectivas futuras da química inorgânica. **Ciência e cultura**, v. 63, n. 1, p. 29-32, 2011.

CABEZA, N. A.; dos ANJOS, A.; et al. 8º ENIC/1º EPEX. Endereço: UEMS.periodicos.uems.br/index.php/enic/article/view/1264/23, 2010.

dos ANJOS, A., BORTOLUZZI, A. J.; CARO, M. S. B.; PERALTA, R. A.; FRIEDERMANN, G. R.; MANGRICH, A. S.; NEVES, A. New phenoxyl radical complexes of manganese, gallium, indium and iron based on an H₂bbpen ligand derivative. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.17, p.1540-1550, 2006.

dos ANJOS, A.; BORTOLUZZI, A. J.; SZPOGANICZ, B.; CARO, M. S. B.; FRIEDERMANN G. R.; MANGRICH, A. S.; NEVES, A. Synthesis, characterization and structure of a new zinc(II) complex containing the hexadentate N,N',N,N'-bis[(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)(2-pyridylmethyl)]-ethylenediamine ligand: Generation of phenoxyl radical species. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, n. 11, p. 3106-3114, 2005.

GAGNÉ, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. **Inorganic Chemistry**, v. 19, p. 2854-2855, 1980.

Jr QUE, L.; BANCI, L. Bioinorganic chemistry. **Elsevier Science Ltd**, v. 6, n. 2, p. 169-170, 2002.

OLIVEIRA, C. G. **Síntese e Caracterização de Complexos de Metais da Primeira Série do Bloco d com Tiossemicarbazonas para Investigar seu Potencial contra *Mycobacterium Tuberculosis***. 2013. 133 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos – SP.