

Complexos heteroléticos de Cu(II): Síntese e caracterização espectroscópica e eletroquímica

Mayara J. C. de Medeiros¹ (IC), Francimar L. de S. Júnior¹ (IC), Verônica da S. Oliveira¹ (PG), Francisco O. N. da Silva¹ (PQ), Ana Cristina F. de B. Pontes¹ (PQ), Daniel de L. Pontes^{1*} (PQ)

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN. e-mail: mayarajane20049@hotmail.com

Palavras Chave: ácido kójico, cobre

Introdução

O cobre pode apresentar estados de oxidação distintos, Cu(II)/Cu(I), o que possibilita sua atuação como cofator catalítico em diferentes enzimas, tal como a superóxido dismutase Cu/Zn¹.

Adicionalmente, complexos de cobre têm apresentado relevante atividade antitumoral, participando de reações que resultam na produção de espécies reativas de oxigênio, responsáveis pela fragmentação do DNA e consequente morte celular.

O ácido kójico, por sua vez, é um derivado de pirona bioativo, produzido por certos tipos de fungos. Sua capacidade quelante o torna bastante relevante na química de coordenação, sendo alvo de estudos devido suas propriedades industriais e biológicas.

Assim, este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização dos complexos [Cu(N,N)(koj)]⁺, onde N,N = phen, bipy ou py, e avaliação da influência da natureza desses ligantes sobre as características espectroscópicas e eletroquímicas dos compostos.

Resultados e Discussão

Os complexos [Cu(N,N)(koj)]⁺ foram obtidos em metanol, sob refluxo, a partir do ácido kójico e dos precursores [Cu(N,N)Cl₂]. A coordenação de apenas um koj foi confirmada através de gráficos de Job.

Os espectros eletrônicos dos seis compostos em meio aquoso apresentaram bandas na região de 646 a 776nm referentes à transições d-d do Cu²⁺, mostrado na tabela 1. A substituição dos Cl pelo koj resultou em um deslocamento hipsocrômico dependente do ligante nitrogenado. O complexo com phen exibiu o maior deslocamento, 69 nm, enquanto que a menor variação foi observada no complexo com py, 22 nm. As bandas intraligantes atribuídas às transições π-π* da phen (204, 224, 272, 294 nm), bipy (210, 246, 300 nm) e py (256 nm) mostraram pequenas variações em relação aos ligantes livres.

O espectro de IV para os complexos mostrou variações significativas nos valores dos estiramentos C=O e C=C do ligante kójico quando comparado com a molécula não coordenada. Essa variação está associada ao efeito de deslocalização eletrônica no heterociclo causada pela coordenação do metal. O complexo com py apresentou ainda uma banda referente à vibração do anel piridínico em 948 cm⁻¹.

Tabela 1. Potenciais catódicos (Ag/AgCl) referentes ao E_{pc} Cu^{2+/1+} e bandas d-d em solução aquosa.

Complexos	E _{pc} (mV)	λ _{d-d} (nm)	Δ(nm)
(1) [Cu(bipy)Cl ₂]	-136	704	
(2) [Cu(bipy)(koj)]PF ₆	-194	646	58
(3) [Cu(phen)Cl ₂]	-108	710	
(4) [Cu(phen)(koj)]PF ₆	-125	647	69
(5) [Cu(py) ₂ Cl ₂]	-14	776	
(6) [Cu(py) ₂ (koj)]Cl	-80	765	22

Os voltamogramas cíclicos dos compostos em NaTFA 0,1 mol.L⁻¹ e pH 7,0, apresentaram 2 picos catódicos, A e B, sendo um referente ao par Cu^{2+/1+} e o outro a redução Cu^{1+/0}, conforme exemplificado na figura 1a para o complexo (4). Pode ser observado ainda um pico anódico (C) referente a oxidação Cu^{0/1+}. Ao limitar a janela de análise (fig.1b), evitando o pico B, encontrou-se perfis quase-reversíveis para o par redox Cu^{2+/1+} (picos A e D)². Para todos os compostos foi observado que a coordenação do koj ocasiona uma significativa diminuição do potencial de redução (Tab.1). Tal comportamento está de acordo com a variação da d-d nos espectros eletrônicos.

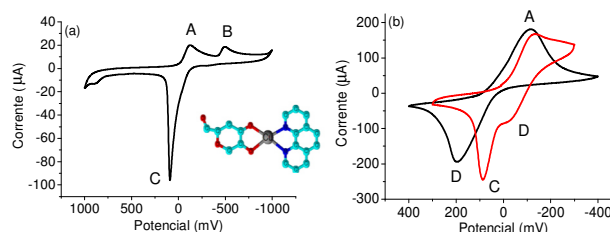


Figura 1. (a) Voltamograma cíclico do composto (4) (b) Sobreposição dos voltamogramas para (3) em preto e (4) em vermelho. Eletrodo: carbono vítreo.

Conclusões

Os resultados confirmaram a presença do koj bem como da phen, bipy ou py, nos correspondentes compostos, indicando assim, a obtenção dos novos complexos. Comparando-se os valores das bandas d-d e os E_{pc} foi observada a seguinte tendência: [Cu(py)₂Cl₂] > [Cu(py)₂(koj)]⁺; [Cu(phen)Cl₂] > [Cu(phen)(koj)]⁺; [Cu(bipy)Cl₂] > [Cu(bipy)(koj)]⁺.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e LQCPol (UFRN).

¹ Tapiero, H.; Townsend, D. M. e Tew, K. D. *J. Biomed. Pharmacother.* **2003**, 386, 398.

² Cinquantini, A.; Opromolla, G. e Zanello, P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 3161.