

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

Mayara J. C. de Medeiros<sup>1</sup> (IC), Francimar L. de S. Júnior<sup>1</sup> (IC), Verônica da S. Oliveira<sup>1</sup> (PG), Francisco O. N. da Silva<sup>1</sup> (PQ), Ana Cristina F. de B. Pontes<sup>1</sup> (PQ), Daniel de L. Pontes<sup>1\*</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Instituto 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/Zn<sup>1</sup>.

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)]<sup>+</sup>, 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)]<sup>+</sup> foram obtidos em metanol, sob refluxo, a partir do ácido kójico e dos precursores [Cu(N,N)Cl<sub>2</sub>]. A coordenação de apenas um koj foi confirmada através de gráficos de Job.

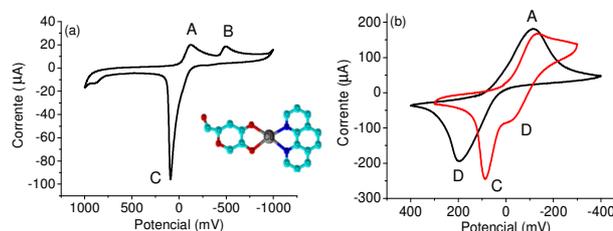
Os espectros eletrônicos dos seis compostos em meio aquoso apresentaram bandas na região de 646 a 776nm referentes à transições d-d do Cu<sup>2+</sup>, mostrado na tabela 1. A substituição dos Cl<sup>-</sup> pelo koj resultou em um deslocamento hipsocrômico dependente do ligante nitrogenado. O complexo 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<sup>-1</sup>.

**Tabela 1.** Potenciais catódicos (Ag/AgCl) referentes ao E<sub>pc</sub> Cu<sup>2+/1+</sup> e bandas d-d em solução aquosa.

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

Os voltamogramas cíclicos dos compostos em NaTFA 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e pH 7,0, apresentaram 2 picos catódicos, A e B, sendo um referente ao par Cu<sup>2+/1+</sup> e o outro a redução Cu<sup>1+/0</sup>, conforme exemplificado na figura 1a para o complexo (4). Pode ser observado ainda um pico anódico (C) referente a oxidação Cu<sup>0/1+</sup>. Ao limitar a janela de análise (fig.1b), evitando o pico B, encontrou-se perfis quase-reversíveis para o par redox Cu<sup>2+/1+</sup> (picos A e D)<sup>2</sup>. 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<sub>pc</sub> foi observada a seguinte tendência: [Cu(py)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] > [Cu(py)<sub>2</sub>(koj)]<sup>+</sup>; [Cu(phen)Cl<sub>2</sub>] > [Cu(phen)(koj)]<sup>+</sup>; [Cu(bipy)Cl<sub>2</sub>] > [Cu(bipy)(koj)]<sup>+</sup>.

## Agradecimentos

CAPES, CNPq e LQCPol (UFRN).

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

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