

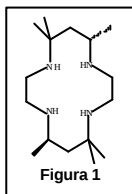
Substituição axial de complexos tetrazamacrocíclicos de Cobalto(II). Síntese e caracterização espectroscópica.

Fabiana Hitomi Ono Ishiruji (PG)¹ e Fábio Souza Nunes (PQ)^{1*}. (fsnunes@quimica.ufpr.br)

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, C.P.19081, 81531-990, Curitiba-PR
Palavras Chave: Cobalto(II), tetrazamacrocíclico e ligantes ambidentados.

Introdução

O estudo do íon Creutz-Taube (C-T)¹ despertou um grande interesse em compostos inorgânicos bimetalicos com interação intermetálica mediadas por ligantes em ponte devido a: sua participação em sistemas biológicos e como modelos de transferência eletrônica intramolecular a longa distância. Neste contexto, o ligante 5,5,7,12,12,14-hexametil-1,4,8,11-tetraazaciclodecane (meso) (**Figura 1**) mostrou-se interessante, principalmente, pela possibilidade de exploração das posições axiais por ligantes ambidentados permitindo a formação de compostos com mais de um centro metálico.



Resultados e Discussão

[Co(meso)(CN)₂] · 3H₂O(1). A mistura das soluções do complexo [Co(meso)(CH₃CN)₂](NO₃)₂ · 3H₂O (A)² (0,37g;0,64mmol) e do sal NaCN (0,12g;2,5mmol) resultou na precipitação de um sólido mostarda. Com um rendimento de 56%(0,16g).

[Co(meso)(NCS)(CH₃CN)](NO₃) · CH₃CN(2). Uma solução do sal NaSCN (0,71g;8,2mmol) foi adicionada sobre uma solução do complexo (A) (0,51g;0,88mmol) gerando uma solução vermelha, que foi concentrada resultando na precipitação de um sólido rosa. Com um rendimento de 46%(0,22g).

Os resultados de microanálise dos produtos **(1)** e **(2)** estão apresentados na **Tabela 1** e estão concordando de maneira satisfatória com as formulações propostas.

Tabela 1. Resultados de microanálise.

Compost o	% C	%H	%N
1	48,2(48,1)	9,0(9,4)	18,5(18,7)
2	45,5(46,2)	7,4(7,8)	18,6(18,0)

Os números entre () são os valores calculados.

As condutividades dos compostos **(1)** e **(2)** em DMF apontaram, respectivamente, para um composto neutro com $\Lambda=13,8\mu\text{S}/\text{cm}$ e eletrólito 1:1 com $\Lambda=86,5\mu\text{S}/\text{cm}$. Valores que confirmam as fórmulas moleculares propostas pelos resultados de análise elementar. Os espectros de absorção no infravermelho, em KBr, dos produtos **(1)** e **(2)** apresentaram bandas típicas macrocíclico meso

do contra-íon nitrato e do ligante NCS⁻ para o composto **(2)** e do ligante CN⁻ para o composto **(1)**.

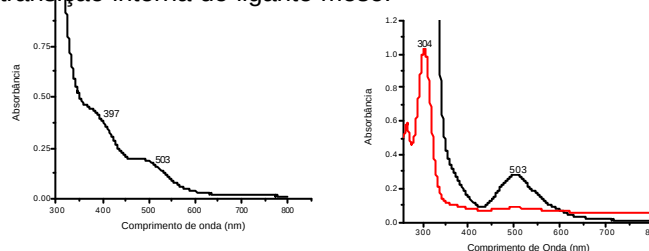
As medidas de susceptibilidade magnética dos produtos **(1)** e **(2)** resultaram em valores de μ_{eff} apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Valores de μ_{eff}

Compost o	μ_{eff} (MB)	μ_{eff} (spin-only)
1	1,31	1,70-2,20
2	4,65	4,30-5,20

Devido à presença de ligantes de campo forte (CN⁻) nas posições axiais do composto **(1)** ocorreu o emparelhamento dos elétrons resultando em uma espécie com apenas um elétron desemparelhado concordando com um valor encontrado de $\mu_{\text{eff}} = 1,31\text{MB}$. A presença de um ligante de campo intermediário no composto **(2)** não resultou no emparelhamento dos elétrons, portanto o valor de μ_{eff} foi de 4,65 MB, coerente com 3 elétrons desemparelhados.

O espectro eletrônico dos compostos **(1)**(**Fig.2a**) em DMF apresentou uma banda em 397 nm e outra em 503 nm, que foram atribuídas à transições dd. No espectro de **(2)**(**Fig.2b**) em DMF observa-se uma banda em 502 nm referente a uma transição de campo ligante e outra em 304 nm, atribuída a uma transição interna do ligante meso.



(a)

(b)

Figura 2

Conclusões

Os complexos macrocíclicos **(1)** e **(2)** foram caracterizados com sucesso e estão sendo utilizados em nosso laboratório como materiais de partida para a síntese de compostos polimetálicos.

Agradecimentos

Fundação Araucária, CAPES, CNPq e IQ-USP

¹ Creutz, C.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1086.

² Warner, L.G.; Rose, N. J. e Bush, D.H., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 6938.