

Síntese e caracterização estrutural, eletroquímica e de equilíbrio do complexo $[Cu^{II}(AAZ)_2](ClO_4)_2$

Elaine P. Carvalho^{1(IC)}, Geovana G. Terra^{1(PG)}, Adailton J. Bortoluzzi^{1(PQ)}, Ademir Neves^{1(PQ)}, Marlon S. Silva^{2(PG)}

1 Labinc- UFSC, 2 Laboratório de Equilíbrio Químico-UFSC. carvalhoelaine@hotmail.com

Palavras Chave: Ligante, constante, estrutura.

Introdução

O desenvolvimento de novos ligantes de interesse bioinorgânico e seu estudo é uma etapa importante para a preparação de novos modelos biomiméticos. É com este intuito que o ligante 6-amino-6-metilprehidro-1,4-diazepina (AAZ)¹ é nosso objeto de estudo, pois além de ser um quelante tridentado e N₃-doador, mostra-se, também, como uma alternativa mais simples e econômica em relação ao clássico ligante macrocíclico 1,4,7-triazaciclononano (TACN).²

A investigação do comportamento do AAZ frente ao Cu(II), que é um metal presente em várias enzimas e diferentes processos nos sistemas vivos, é interessante, pois permitirá avaliar o potencial deste ligante como precursor para a elaboração de ligantes não-simétricos de interesse para a modelagem de sítios ativos de metaloenzimas.³ Neste sentido, reportamos aqui a obtenção do complexo $[Cu^{II}(AAZ)_2](ClO_4)_2$, a caracterização estrutural, o estudo eletroquímico e o estudo de equilíbrio.

Resultados e Discussão

O complexo $[Cu^{II}(AAZ)_2](ClO_4)_2$ foi preparado através da reação do $Cu(ClO_4)_2$ e do ligante AAZ em metanol sob condições normais de atmosfera e temperatura.

O complexo cristaliza no grupo espacial Pnma, pertencente ao sistema ortorrômbico ($a = 13.528(5)$, $b = 8.1230(10)$, $c = 18.755(2)$ Å). A molécula do complexo (Figura 1) está em posição especial e possui uma simetria local Cs. As duas moléculas do ligante coordenam-se facialmente ao Cu^{2+} , formando geometria octaédrica distorcida, onde a distância média Cu-N é de 2.12 Å, que é um valor concordante para complexos de Cu(II) com ligantes nitrogenados.⁴ A voltametria cíclica (VC) do complexo $[Cu^{II}(AAZ)_2](ClO_4)_2$ foi realizada em solução aquosa, usando $LiClO_4$ na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte. O experimento mostrou uma onda quase-reversível referente ao acoplamento Cu^{II}/Cu^{I} em -431 mV (vs NHE). Este potencial está catodicamente deslocado em relação ao observado em complexos com ligantes mais flexíveis, N-doadores.⁵ O estudo de equilíbrio, via titulação potenciométrica, realizada em solução aquosa, a 25°C e KNO_3 0,1M, utilizando soluções padrão de

KOH(0,1M) e HCl(0,01M). Observou-se que o $\log\beta_1$ (12.48) e que o $\log\beta_2$ (5.69) são cerca de 20% e 50% menor que com o ligante TACN, respectivamente.

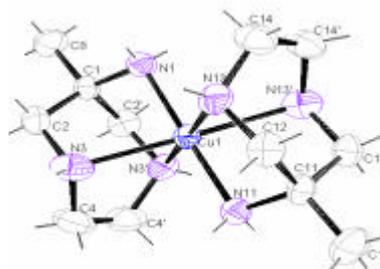
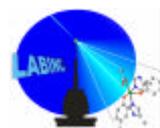


Figura X. ORTEP da estrutura do cátion $[Cu^{II}(AAZ)_2]^{2+}$. Simetria: $x, -y+1/2, z$

Conclusões

A determinação da estrutura mostrou que o $[Cu^{II}(AAZ)_2](ClO_4)_2$ apresenta uma geometria de coordenação octaédrica distorcida, e que a média da distância de ligação Cu-N(2,007Å) da amina primária é menor que a das distâncias Cu-N (2,224Å) das aminas secundárias. O estudo eletroquímico demonstrou que o potencial do acoplamento redox Cu^{II}/Cu^{I} é de -431 mV, indicando que o ligante AAZ estabiliza de uma forma menos eficiente o íon $Cu(I)$ do que os ligantes utilizados no estudo realizado por Judith A R. *et al*⁵ O estudo de equilíbrio indicou que K_1 e K_2 são inferiores ao observado no complexo com o TACN.⁷

Agradecimentos



Referências Bibliográficas

1. S. Aimme. *et.al Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7588.
2. H. Koyama; T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, 45, 481.
3. M. Lanznaster *et al. J Biol Inorg Chem*, **2005**, 10, 319.
4. Yu L.; Tong R. *Inorganica Chimica Acta*, **2003**, 348, 279.
5. Judith A R. *et al. Inorganica Chimica Acta*.**2004**, 357, 1141.
6. M. Fu, *et al. Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 184.
7. Zimmer, A.; *et.al. Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2079.