

Síntese, Caracterização e Modelagem Molecular de um Novo Complexo Mononuclear de Co(III), [Co(BHA)₂]⁺

Elizabeth T. Souza (PG),^a Luciana R. Martins (PG),^a Carlos B. Pinheiro (PQ),^b Sérgio P. Machado (PQ),^a Marciela Scarpellini (PQ)^a

^aInstituto de Química, UFRJ, CEP 21949-909, Rio de Janeiro, RJ. marciela@iq.ufrj.br ^bInstituto de Física, UFMG, Belo Horizonte, CEP 31270-901, MG.

Palavras Chave: complexos de cobalto(III), estrutura cristalina, RMN, modelagem molecular, DFT.

Introdução

A química de complexos inertes de Co(III) vem recebendo atenção devido à possível utilização em terapias de entrega de drogas. Tais compostos podem ser convertidos em ambientes biológicos redutores a complexos cineticamente lábeis de Co(II) sendo, assim, um meio de entrega de ligantes N,O-doadores a localizações específicas, tais como certos tumores sólidos.¹ Neste trabalho, apresenta-se a síntese, as caracterizações e os estudos de modelagem molecular através da Teoria do Funcional de Densidade de um novo complexo de Co(III), [Co(BHA)₂]⁺, **1**.

Resultados e Discussão

O complexo **1** foi sintetizado a partir de quantidades equimolares de CoCl₂·6H₂O e do ligante [(2-hidroxibenzil)(2-(imidazol-4-il)etil)amino] (HBHA) em CH₃OH. Monocristais adequados à resolução da estrutura cristalina por difração de raios-X foram obtidos da solução mãe. IV (KBr): ν (NH_{Ar}): 3274; ν (NH_{sec}): 3138; ν (CH_{Ar}/CH_{Alif}): 3052-2663; ν (C=N/C=C): 1593-1452; ν (CO): 1288; δ (CH_{Ar}): 754 em cm⁻¹. ESI-TOF-MS em CH₃OH (m/z^+): 491,160 (100%, [Co(BHA)₂]⁺). UV-Vis (CH₃OH): λ_{max} /nm (ϵ /L.mol⁻¹.cm⁻¹): 430 (598); 286 (2238); 224 (ombro 4898); 210 (3448).

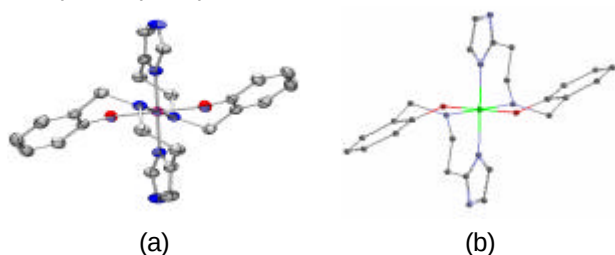


Figura 1. (a) ORTEP² do complexo **1**, (b) Complexo **1** otimizado.

Na figura 1a o íon Co(III) encontra-se hexacoordenado a duas moléculas do ligante BHA⁻, que se ligam em um arranjo facial. O plano equatorial é composto pelos átomos de nitrogênio imidazólicos e oxigênio fenólicos coordenados, respectivamente a 1,9475(2) e 1,9133(1) Å. O plano axial é composto pelos átomos de nitrogênio amínicos coordenados *trans* entre si a 2,0036(2) Å. As distâncias de ligação Co-N_{amínico} e Co-O_{fenólico} estão na faixa observada para complexos mononucleares de Co(III) baixo-spin 30^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

contendo ligantes N,O-doadores.³ Devido à natureza diamagnética de **1** foram realizados estudos de RMN ¹H em DMSO-d₆. **HBHA** δ_H (300 MHz) 2,63-2,78 [m, 4H, N(CH₂)₂-Im]; 3,83 [s, 2H, NCH₂-Ph]; 6,66-6,73 [m, 2H, H_{Ar}]; 6,77 [s, 1H, H_{Ar}]; 7,03-7,09 [m, 2H, H_{Ar}]; 7,50 [d, 1H, H_{Ar}]. **Complexo 1** δ_H (300 MHz) 2,12 [m, 2H, NCH₂-fenol]; 2,66 [d, 2H, N(CH₂)₂-Im]; 2,84 [largo, 2H, NCH₂-fenol]; 2,93 [d, 2H, N(CH₂)₂-Im]; 3,21-3,30 [m, 2H, N(CH₂)₂-Im]; 6,25 [t, 2H, H_{Ar}]; 6,62-6,76 [m, 6H, H_{Ar}]; 6,94 [s, 2H, H_{Ar}]; 7,09 [largo, 2H, NH]; 8,79 [s, 2H, Ar]. O complexo foi modelado por DFT usando o programa SPARTAN 04 com base híbrida B3LYP/6-31G* e pseudo potencial para o átomo de cobalto. A geometria otimizada mostrando excelente concordância com os resultados de difração de raios-X (figura 1b). O orbital HOMO apresenta grande participação dos fenolatos, enquanto que os orbitais LUMO apresentam forte participação do orbital dz² no cobalto, dos nitrogênios amínicos e uma menor participação dos anéis fenolatos.

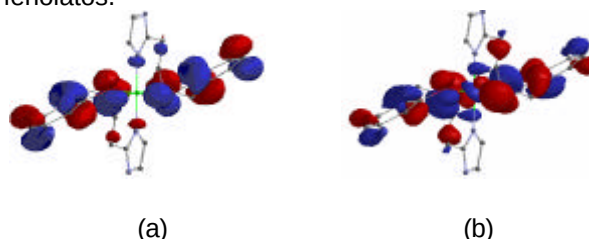


Figura 2. (a) Orbital HOMO, (b) Orbital LUMO

Conclusões

O HBHA é capaz de estabilizar o íon Co(III) que, de acordo com os resultados apresentados é mantido no estado sólido e em solução. Os estudos de modelagem molecular evidenciam uma grande participação dos fenolatos no orbital HOMO, o qual influencia diretamente nas propriedades eletrônicas do complexo.

Agradecimentos

Capes, CNPq, FAPERJ, FUJB e Fundação José Pelúcio Ferreira, ao Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX-UFF), ao Laboratório Regional Multi-usuário de Espectrometria de Massas-UFRJ (PADCT/FAPERJ).

¹ Gupta, S. K. *et al* Polyhedron. **2002**, 21, 1787.

² Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.

