Síntese e Caracterização dos Complexos *trans*-[Co(cyclam)Lpz]^{nt+}, onde L = SO₂ e SO₃²⁻.

Solange de O. Pinheiro (PG)*, Tércio de F. Paulo (PG), Maria A. S. Silva (IC), Francisco O. N. Silva (PG), Ícaro de S. Moreira(PQ), Izaura C. N. Diógenes(PQ). *solangeopinheiro2003@yahoo.com.br*.

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Cx. Postal 12200, CEP: 60451-970, Fortaleza-CE.

Palavras Chave: *cyclam*, complexos de cobalto, pirazina, SO₂.

Introdução

A utilização de metais de transição utilizando ligantes macrocíclicos como o 1,4,8,11-tetraazocicloctadecano (*cyclam*) vem sendo estudado¹, devido ao amplo uso desses compostos em aplicações específicas, como de eletrocatalise. A fim de estudar as propriedades relacionadas a complexos do tipo [Co^{III}(*cyclam*)]^{nt+}, procedeu-se a síntese de complexos do tipo *trans*-[Co(*cyclam*)L(pz)]^{nt+}, onde L = SO₂ e SO₃²⁻ e pz = pirazina. A caracterização foi realizada por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) e por eletroquímica.

Resultados e Discussão

O complexo *trans*-[Co(*cyclam*)(SO₂)pz]Cl₃ (**1**) foi sintetizado a partir da solução aquosa do complexo *trans*-[Co(*cyclam*)Cl₂]Cl na presença de 10:1 do ligante pz e pela adição subsequente do gás SO₂. Após 5 horas de reação, a formação de cristais amarelos foi forçada pela adição de acetona. O complexo *trans*-[Co(*cyclam*)(SO₃)(pz)]Cl (**2**) foi obtido após adição equimolar de sulfito de sódio à solução aquosa do complexo *trans*-[Co(*cyclam*)Cl₂]Cl na presença de 10:1 do ligante pz. A precipitação foi forçada por adição de acetona. Os espectros eletrônicos UV-Vis, obtidos em água, apresentaram bandas na região entre 205 a 290 nm atribuídas à transições intraligantes. O solvatocromismo observado nas bandas de menor energia (411 e 490 nm para os complexos **1** e **2**, respectivamente) indicam a presença de processos de transferência de carga do tipo metal-ligante (MLCT), ππ*(pz)←dπ(Co^{III}). A observação da banda MLCT em energia comparativamente maior no espectro UV-Vis do complexo **1** indica um maior caráter ligante dos orbitais HOMO em consequência da coordenação da espécie SO₂, um ligante de campo mais forte que o SO₃²⁻. Os espectros vibracionais IV dos complexos **1** e **2** apresentaram bandas características³ de complexos contendo ligantes macrocíclicos saturados, como a deformação (δ) CH, δ_{CH}, no plano na região de 1420-1487 cm⁻¹. As bandas atribuídas à δ_{NH} do ligante *cyclam* são observadas em 3175 e

3185 cm⁻¹. A banda relacionada aos modos de estiramento (ν) C=C e C=N do ligante pz é observada em 1660 e 1636 cm⁻¹ nos complexos **1** e **2**, respectivamente. O deslocamento dessa banda para menores frequências em relação ao ligante livre de coordenação, indica que este encontra-se coordenado ao centro metálico pelo átomo de nitrogênio do anel piridínico. A presença das bandas em 564, 1030 e 1275 cm⁻¹, atribuídas aos modos vibracionais de estiramento (ν) SO, observadas no espectro IV do complexo **1**, indica a presença do ligante SO₂ coordenado ao centro metálico. No complexo **2**, a coordenação do ligante SO₃²⁻ ao centro metálico é confirmada pela presença das bandas em 974 e 620 cm⁻¹ atribuídas aos modos vibracionais de νSO. Os valores dos potenciais formais de meia-onda (E_{1/2}), observados em 0,06 e 0,01 V vs Ag|AgCl|Cl⁻ para os complexos **1** e **2**, respectivamente, indicam a estabilização do centro metálico de Co^{III} em relação ao complexo de partida *trans*-[Co(*cyclam*)Cl₂]Cl (E_{1/2} = -0,06 V vs Ag|AgCl|Cl⁻). Esse resultado é atribuído à coordenação do centro metálico ao ligante N-heterocíclico.

Conclusões

Os resultados de UV-Vis dos complexos **1** e **2** apresentam bandas de transferência de carga do tipo MLCT, ππ*(pz)←dπ(Co^{III}). Os resultados de eletroquímica reforçam àqueles obtidos por espectroscopia UV-Vis, uma vez que a estabilização dos orbitais HOMO do complexo **1** dificulta o processo de oxidação do centro metálico deslocando o valor de E_{1/2} para regiões mais positivas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC e aos órgãos de fomento a pesquisa, FUNCAP, CAPES e CNPq.

¹ Lichty, J.; Allen, S.M.; Grillo, A.I.; Archibald, S.J.; Hubin, T.J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 615.

² Boyd, S.; McFadyen, D.; Abrahams, B.F.; Grannas, M.J.; Ghiggino, K.P. *Polyhedron* **2007** in press.

³ Chan, P.K.; Poon, C.K.; J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans. **1976**, 10, 858.