

Termocromismo e estrutura de cloro-complexo de níquel e espermidina

Maria Stella Nunes de Oliveira (PG)^{1*}, Bárbara Lúcia de Almeida (PQ)¹ e Judith Felcman (PQ)¹.

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química – Rua Marquês de São Vicente, 225 – 22453-900 Rio de Janeiro – RJ

* maria.stella@click21.com.br

Palavras Chave: Termocromismo, tetracloroniquelato, espermidina.

Introdução

Seguindo uma série de sínteses de compostos de aminas biológicas com vários íons metálicos, foi sintetizado o complexo de íon níquel (II) com a espermidina. Neste composto foi observado o fenômeno do termocromismo, no qual a coloração de certas substâncias é modificada durante uma variação de temperatura. Essa alteração na coloração está intimamente relacionada a transformações da estrutura molecular, que pode ser termicamente reversível ou não¹. A irreversibilidade termocrômica é consequência da desidratação do complexo ocorrida dentro de uma faixa específica de temperatura².

O íon níquel (II) pode ser considerado um como um camaleão da química de coordenação formando complexos com inúmeras geometrias de coordenação. As configurações tetraédrica e quadrado planar do complexo tetracloroniquelato tem sido reportadas na literatura³. O complexo tetraédrico deste íon apresenta coloração azul intenso e o complexo quadrado planar apresenta coloração vermelho-alaranjado³.

O objetivo do trabalho é estudar algumas geometrias apresentadas pelo íon níquel (II), um metal de importância biológica, através da interação do complexo tetracloroniquelato com a biomolécula espermidina, um ligante presente nas células de praticamente todos os organismos vivos.

Resultados e Discussão

O complexo foi sintetizado reagindo-se 1 mmol de NiCl₂·6H₂O e 1 mmol de cloridrato de espermidina em 20 mL de água deionizada por 60 minutos. A solução límpida e de coloração verde claro obtida foi levada à secura, percebendo-se a 220°C mudanças na coloração do complexo. Essas alterações são apresentadas na figura 1. Foi obtido um complexo de coloração vermelho-alaranjado, higroscópico e solúvel em água.

Foram realizadas as seguintes análises: ponto de fusão, condutivimetria, CHN, absorção atômica, UV-Vis, IV, Raman e TGA. O resultado do CHN e da absorção atômica conduz à fórmula molecular C₇H₂₃N₃Cl₅Ni. Os estudos de Infravermelho e Raman evidenciaram que as deformações da molécula do complexo ocorrem em frequência superior em relação às mesmas deformações da molécula do ligante, sugerindo a complexação. Há ainda a presença, na região de baixa frequência, das bandas características⁵ de [NiCl₄]²⁻: 302, 288,

265 e 121 cm⁻¹. A partir das análises e da coloração exibida pelo complexo, foi proposta a estrutura [NiCl₄]Spd.

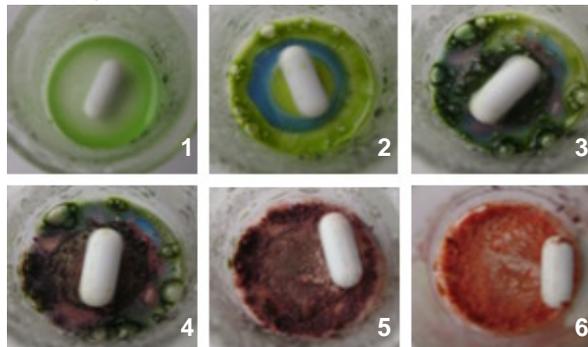


Figura 1. Termocromismo observado no complexo tetracloroniquelato de espermidina a 220°C.

Na figura 1 pode ser observada a mudança na coloração do complexo. Enquanto há moléculas de água na esfera de coordenação há a presença do íon hexaquaniquelato (II) que apresenta coloração verde clara⁴, geometria octaédrica e simetria O_h (quadro 1). Com a evaporação da água do meio reacional, há a formação do íon tetracloroniquelato, com coloração azul intenso, geometria tetraédrica e simetria T_d (quadros 2 e 3). Esta temperatura não é capaz de manter o arranjo tetraédrico⁶ e a estrutura que se estabiliza é o íon tetracloroniquelato com geometria quadrado planar, de coloração vermelho intenso e simetria D_{4h} (quadros 4 e 5). Com o resfriamento a coloração do composto se torna mais clara (quadro 6) seguindo a coloração reportada na literatura para o íon tetracloroniquelato com estrutura quadrado planar^{3,4}.

Conclusões

Os resultados mostram que a espermidina interage com o íon [NiCl₄]²⁻ através dos nitrogênios primários e de forma estendida, da mesma forma que os outros complexos semelhantes⁷. O termocromismo observado é devido a mudança de geometria do complexo formado pelo íon níquelato, que altera sua geometria de octaédrica para a geometria tetraédrica e em seguida para a geometria quadrado planar.

¹ IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. 2nd Ed. 1997.

² FUKUDA, Y., SONE, K., *Inorganic Thermochromism*, 1987, 112.

³ KRISTIANSSON, Olof. Et al. *Inorg. Chimica Acta*, 344 (2003).

⁴ COTTON, F. A. et al. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6ª Ed. 1999.

⁵ NAKAMOTO, K. *Infrared & Raman of Inorg. Coord. Comp.* 1986.

⁶ RILEY, Mark. Et al. *Inorganic. Chem.* 1998, 37, 3635-3639.

⁷ ALMEIDA, B. L. *Tese de Doutorado*. PUC-Rio, 2008.