

Estudo de Compostos de Coordenação de Cu(II) e Glifosato

Suelen Pereira (IC), Nazareth F. Fonseca (PG), Marcelo H. Herbst (PQ)* herbst@ufrjr.br

Departamento de Química, ICE, UFRRJ – BR465, km47, Seropédica, RJ, 23890-000

Palavras Chave: glifosato, cobre, compostos de coordenação, FTIR, espectros eletrônicos.

Introdução

Os complexos de cobre (II) com glifosato são bastante estudados, devido à importância do íon cobre para plantas e animais¹.

Neste trabalho relatamos o estudo desses compostos de coordenação que poderão servir de modelo para estudos de sistemas encontrados no solo. O estudo compreende a investigação da capacidade de coordenação do glifosato (N-fosfonometilglicina) frente ao Cu (II), o estudo de diferentes modos de coordenação do glifosato em função do pH e da estequiometria Cu (II): glifosato, no estado sólido e em solução aquosa, e a caracterização dos compostos de coordenação por espectroscopia no infravermelho e ultravioleta.

Resultados e Discussão

Na síntese dos complexos foram observadas mudanças de cor e solubilidade, tanto em função da estequiometria 1:1 ou 1:2 Cu (II): glifosato quanto em relação aos valores de pH= 4,0 e 7,0.

Na análise dos espectros de ultravioleta em solução aquosa, os complexos apresentaram bandas em 230, 700 e 850 nm. Estas bandas foram atribuídas respectivamente como transferência de carga de um dos grupos do glifosato para o centro metálico, e transição d-d, típica dos complexos de cobre (II). Os espectros eletrônicos dos complexos preparados em pH=7,0 tanto em estequiometria 1:1 como 1:2, apresentaram menor comprimento de onda máximo em comparação com os espectros dos complexos preparados em pH=4,0. Estes resultados sugerem que em pH=4,0 mais moléculas de água estão coordenadas ao centro metálico e com o aumento do pH ocorre a substituição de moléculas de água e provavelmente a coordenação do grupo amino ao Cu (II).

A análise dos espectros de infravermelho dos complexos no estado sólido revelou mudanças em comparação com o espectro de infravermelho do glifosato. As principais bandas observadas no espectro do glifosato (KBr), são: 3400 cm⁻¹ ν(NH), 3160 cm⁻¹ ν(OH), 2850 cm⁻¹ ν(CH). Além disso, observa-se a banda em 1733 cm⁻¹, bastante intensa, atribuída ao estiramento C=O do grupo carboxila, e bandas características do grupo fosfonato em 1166, 1094 e 917 cm⁻¹, e em 1560 e 800 cm⁻¹, atribuídas à deformação angular do grupo amino, respectivamente².

Nos espectros dos compostos de coordenação, por outro lado, são observadas duas bandas, por volta de 1600cm⁻¹ e 1400cm⁻¹, ausentes no espectro do glifosato. Na literatura³, estas duas bandas são atribuídas respectivamente aos estiramentos anti-simétrico e simétrico do grupo carboxilato (RCOO⁻). A diferença entre os valores dos números de onda do grupo carboxilato ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) é utilizada rotineiramente para distinguir entre as três possibilidades de coordenação do grupo carboxilato, monodentado, bidentado ou em ponte. Nos complexos em estudo, a diferença obtida entre estes dois modos de vibração (~240 cm⁻¹) está de acordo com o carboxilato monodentado.

Novas alterações também foram observadas para os estiramentos do grupo fosfonato, indicando sua participação na complexação. A banda em 917 cm⁻¹ observada no espectro do glifosato, que foi atribuída ao grupo P-OH, é ausente nos espectros dos complexos em pH= 7,0, e, em vez disso, uma nova banda aparece em aproximadamente 947 cm⁻¹ devido ao grupo P-O-Cu. Não foi possível observar bandas de absorção correspondentes para o grupo de aminas secundárias nos complexos, devido à sua sobreposição de bandas com o carboxilato. Foram também realizadas medidas de FAR-IR, com o objetivo de investigar a simetria local do centro metálico nos complexos. Estes resultados ainda estão sendo analisados.

Conclusões

Nas condições experimentais empregadas neste trabalho, o glifosato apresentou uma grande capacidade de coordenação ao Cu (II), como sugerido pelas alterações nos espectros de IV e eletrônicos dos complexos obtidos. Ainda que estes resultados não tenham sido conclusivos, ficou evidenciado pelos valores de $\Delta\nu$ que o grupo carboxilato age sempre de forma monodentada, e em pH=7,0 o grupo fosfonato participa da coordenação. Os resultados de espectroscopia eletrônica apontam para uma forte dependência do pH, de modo que em pH=4,0 mais moléculas de água estão coordenadas no centro metálico.

¹Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H.; Química Nova 2005, 28, 1038.

²Undabytia, T.; Morillo, E.; Maqueda, C.; J. Agric. Food Chem. 2002, 50, 1918.

³Nakamoto, K., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th Ed. John Wiley & Sons, New York, 1984.