

Síntese e caracterização de um complexo do sistema Cobalto - Cyclam com o ligante tiosulfato

Danielle de Oliveira Maia¹ (PG), Cilmara Pereira de Lima Pinto¹ (IC)*, Yuri Lima de Brito¹ (PG), Ana Cristina Facundo de Brito¹ (PQ), Fabiana Roberta G. e S. Hussein² (PQ), Daniel de Lima Pontes¹ (PQ)

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, CEP 59078-970, Natal, RN, Brasil,

²Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, CEP 802030-901, Curitiba, PR, Brasil. E-mail: cilmarapereira@hotmail.com

Palavras Chave: cobalto, cyclam, tiosulfato.

Introdução

Nos últimos 40 anos, a química de coordenação envolvendo ligantes macrocíclicos tem sido uma fascinante área de interesse da química inorgânica¹. O interesse pelos macrocíclicos, particularmente o cyclam, e seus complexos metálicos está relacionado às suas propriedades, bem como, a similaridade com compostos biologicamente ativos².

Na química de coordenação, o íon tiosulfato (S_2O_3)²⁻, pode atuar tanto como um ligante monodentado ou bidentado, tendo o enxofre e/ou oxigênio como átomos doadores³.

O objetivo deste trabalho constitui-se na obtenção de um novo complexo, *trans*-Na[Co(cyclam)(tios)₂], onde tios = tiosulfato, e sua caracterização através de técnicas espectroscópicas e eletroquímicas.

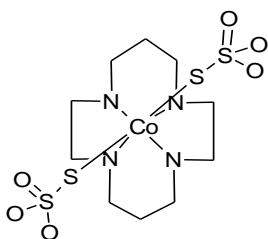


Figura 1. Estrutura proposta para o complexo Na[Co(cyclam)(tios)₂]

Resultados e Discussão

O composto foi sintetizado através da reação entre 0,11mmol do complexo precursor *trans*-[Co(cyclam)Cl₂]Cl, e 0,34 mmol de Na₂S₂O₃, ambos dissolvidos em metanol. A solução foi mantida a temperatura ambiente sob agitação durante 4h. Após este período parte do solvente foi evaporado e o sólido obtido foi filtrado e seco.

A tabela 1 apresenta as atribuições das bandas encontrados nos espectros eletrônicos em metanol do complexo em estudo bem como do seu precursor.

O complexo com ligantes tiosulfato nas posições axiais apresentou a banda LMCT em maiores valores de comprimento de onda (350 nm), comparativamente ao complexo precursor com os cloretos coordenados ao cobalto. Comportamento inverso é observado para as bandas d-d.

Tabela 1. Atribuição das bandas (nm). Valores de ϵ em L.mol⁻¹.cm⁻¹.

Complexo	d-d (ϵ)	LMCT (ϵ)
[Co(cyclam)(Cl) ₂]Cl	457 (22,3) 635 (16,4)	316 (1,2.10 ³) $p\pi Cl \rightarrow d\pi^* Co^{3+}$
Na[Co(cyclam)(tios) ₂]	386 (453) 588 (53,9)	350 (6,4.10 ³) $p\pi S_2O_3^{2-} \rightarrow d\pi^* Co^{3+}$

O espectro de infravermelho do complexo *trans*-Na[Co(cyclam)(tios)₂] apresentou bandas em 1145, 1191 e 1005 cm⁻¹ que indicam a coordenação do tiosulfato ao metal de forma monodentada através do átomo de enxofre. Podem ser observadas também bandas referentes aos estiramentos N-H do cyclam em 3412 e 3147 cm⁻¹.

O voltamograma cíclico do *trans*-Na[Co(cyclam)(tios)₂], obtido em KCl 0,2M pH= 3, apresentou apenas um processo redox referente ao par Co³⁺/Co²⁺ com E_{1/2} = - 434 mV versus Ag/AgCl. Observou-se um elevado deslocamento, para valores mais negativos, no potencial de meia onda quando da substituição dos ligantes cloretos no complexo precursor (-88 mV) pelos ligantes tiosulfato (- 434 mV).

Conclusões

Com base nos resultados obtidos é possível evidenciar a coordenação do ligante tiosulfato ao cobalto e identificar uma característica de maior doação de densidade eletrônica ao metal por parte do ligante tiosulfato, comparativamente ao ligante cloreto, tendo em vista o forte deslocamento de E_{1/2} para valores de potenciais mais negativos. Tal verificação está também de acordo com a variação de energia da banda LMCT do complexo.

Agradecimentos

Ao PPGQ da UFRN e a Capes pelo apoio financeiro.

¹Cooper, S. R., Crown Compounds Towards Future Applications; VCH Publishers, INC.: New York, 1992.

²Meyer, M.; Dahanoui, G.V.; Lecomte, C. e Guilard, R. *Cood. Chem. Rev.*, 2004, 178, 1313.

³Carter, A. e Drewb, G.B.M. *Polyhedron*, 1999, 18.