

Síntese, caracterização espectroscópica e eletroquímica de complexo diimina de cobre (II) com o ligante DMPYS

Jader Barbosa da Silva Flor (PG)^{1*}, Guilherme Brum Laranjeira (IC)¹, Gleison Antonio Casagrande (PQ)¹, Simone Delezuk Inglez (PQ)¹

¹Universidade Federal da Grande Dourados. Rodovia km 12 79804-970 - Dourados, MS
jaderuems@hotmail.com

Palavras Chave: complexo de cobre, tiopirimidinas, espectroscopia.

Introdução

Os complexos de cobre (II) com ligantes N, N-quelantes são de interesse em atividades biológicas, e também de importância estrutural, com interessantes propriedades espectroscópicas e eletroquímicas¹. Ligantes do tipo tiopirimidinas e seus complexos estão sendo investigados por terem propriedades como antiviral, antitumoral e fotoquímicas², além disso a escolha do ligante 4,6-dimetil-pirimidina-2-tiolato (DMPYS) mostrado na **Figura 1** também é importante na química de coordenação, o ligante DMPYS apresenta sítios ligantes de átomos N-piridínicos e S, podendo se ligar mono ou bidentado, conferindo assim diferentes propriedades aos complexos diiminas de Cu(II)^{2,3}. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um novo complexo de Cu(II) coordenado com o ligante diimina fenantrolina (phen) e com o ligante DMPYS e assim obter um complexo com tais propriedades que possam ser testadas e posteriormente aplicadas.

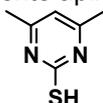


Figura 1: Estrutura do DMPYS

Resultados e Discussão

Foi realizada primeiramente a síntese do complexo precursor [Cu(phen)₂Cl]PF₆ (**1**) de acordo com o método descrito na literatura⁴. A síntese do complexo [Cu(phen)₂(DMPYS)]PF₆ (**2**) foi realizada em meio etanol/água (1:1), o complexo precursor **1** e o ligante DMPYS foram deixados sob refluxo por 2 horas. O precipitado de cor roxa foi filtrado e recristalizado com acetonitrila e éter dimetílico. Os complexos **1** e **2** foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis, FTIR e voltametria cíclica. O espectro de infravermelho (FTIR) do complexo **1** apresentou bandas características do anel aromático do ligante fenantrolina, tais como $\nu[\text{C}=\text{C}-\text{H}]$ 3447, 840, 724, 648(cm^{-1}); $\nu[\text{N}=\text{C}-\text{H}]$ 3050(cm^{-1}); $\nu[\text{C}=\text{C}]$ 1585, 1518 e 1430(cm^{-1}). O complexo **2** apresentou além das bandas do anel aromático do ligante fenantrolina, as bandas do ligante DMPYS, nas regiões de $\nu[\text{C}=\text{C}-\text{H}]$ 3432, 840 e 724(cm^{-1}); $\nu[\text{N}=\text{C}-\text{H}]$ 3079(cm^{-1}); $\nu[\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N}]$ 1623(cm^{-1}); $\nu[(\text{C}-\text{S}) + \nu(\text{C}-\text{N})]$ 1223(cm^{-1}). Uma grande evidência que comprova a obtenção do composto **2** é o aparecimento da banda $\nu[\text{C}=\text{S}]$ 1560(cm^{-1}). A presença da banda 869(cm^{-1}) em ambos complexos indicam a presença do contra íon PF₆. Os espectros de UV-Visível foram obtidos no solvente acetonitrila

e são mostrados na **Figura 2**. A região de UV no espectro é dominada por transições centradas no ligante (LC) na região de maior energia (inserido). À medida que o íon cloreto do complexo **1** é substituído pelo ligante DMPYS, a absorção desloca para um comprimento de onda de maior energia no complexo **2**. Essas bandas são observadas em 734 nm ($\epsilon=164 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) e 442 nm ($\epsilon = 9551 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) para os complexos **1** e **2**, respectivamente. O pequeno valor do coeficiente de extinção molar para o complexo **1** pode ser devido à transições d-d enquanto o valor mais alto para o complexo **2** pode referir-se às transições de transferência de carga.

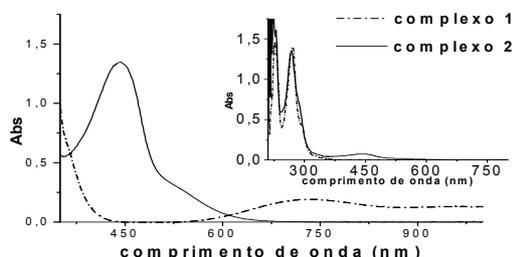


Figura 2. Espectros UV-Vis dos complexos **1** e **2**.

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em acetonitrila usando-se Ag/AgCl, fio de platina e disco de platina como eletrodos de referência, auxiliar e trabalho, respectivamente. Como eletrólito de suporte, utilizaram-se $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de hexafluorofosfato de tetrabutiamônio (TBAPF₆). No complexo **1** observou-se um pico em $E_{\text{red}} = -0,100\text{V}$, ocorrendo assim a redução do Cu²⁺ para Cu⁺. Para o complexo **2** obteve-se os picos nos potenciais: $E_{\text{ox}} = 0,340\text{V}$ e $E_{\text{red}} = -0,050\text{V}$, observou-se que com o aumento da velocidade de varredura houve o deslocamento dos picos anódicos e catódicos.

Conclusões

Observa-se por meio da caracterização espectroscópica e eletroquímica a obtenção de um novo complexo de cobre com o ligante DMPYS (complexo **2**) esse complexo será investigado fotoquímica e fotofisicamente para possíveis aplicações.

Agradecimentos

À CAPES.

¹Dey, S.; Mukherjee, T.; Sarkar, S.; Evans, H. S.; Chattopadhyay, P. *Trans. Met. Chem.* **2011**, *36*, 631.

²Poelhsitz, G. V.; Batista, A. A.; Ellena, J.; Castellano, E. E.; Lang, E. S. *Inorg. Chem. Comm.* **2005**, *8*, 806.

³Pivetta, T.; Cannas, M. D.; Demartin, F.; Castellano, C.; Vascellari, S.; Verani, G.; Isaia, F. *J. Inorg. Bio.* **2011**, *105*, 330.

⁴Murphy, G.; Nagle, P.; Brian Murphy, B.; Hathaway, B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 2645.