



SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTRUTURA ELETRÔNICA DE COMPOSTOS DE COBALTO

Palavras chave: complexos de cobalto, caracterização, DFT.

Autores(as):

Débora A. Steffler^{*1} (IC), Thiago L. P. Magalhães¹ (PG), Marcelo C. Nunes¹ (PG), Dr. Maurício P. Franco¹ (PD), Prof. Dr. André L. B. Formiga^{**1} (PQ)

[*d233471@dac.unicamp.br](mailto:d233471@dac.unicamp.br); [**formiga@unicamp.br](mailto:formiga@unicamp.br)

¹Instituto de Química, UNICAMP

INTRODUÇÃO:

O principal objetivo da fotossíntese artificial é mimetizar as plantas que usam a luz solar para formar compostos de alta densidade energética.[1] Os compostos de coordenação podem ser usados como catalisadores eficientes para reações fundamentais da fotossíntese artificial, como a oxidação da água ou redução de CO₂. Os principais complexos usados nesse processo são os derivados de rutênio e irídio, que têm baixa abundância e alto custo. No entanto, um metal de transição de primeira série conhecido por catalisar a oxidação da água desde a década de 1960 é o cobalto,[2] que tem maior abundância e menor custo. O imidazol, um dos ligantes utilizados neste complexo, pode ser desprotonado, ajudando assim a controlar o potencial de oxidação desse possível catalisador. Na figura 1, encontra-se um exemplo de complexo de cobalto com os ligantes impy, derivado da piridina e do imidazol.

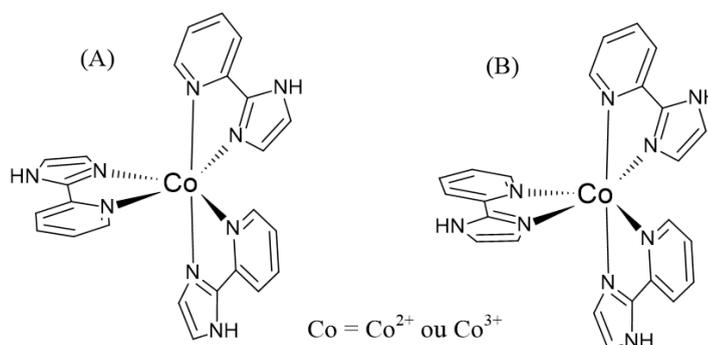


Figura 1. (A) Isômero facial do complexo de cobalto totalmente protonado; (B) Isômero meridional do complexo de cobalto totalmente protonado. A carga dos compostos depende dos graus de protonação dos ligantes e da carga do metal. Fonte: autor.

METODOLOGIA:

Nesse sentido, apresentaremos dois complexos de cobalto [Co^{II}(Himpy)₃]²⁺ e [Co^{III}(Himpy)₃]³⁺ e sua síntese e caracterização (descritos na Figura 2).

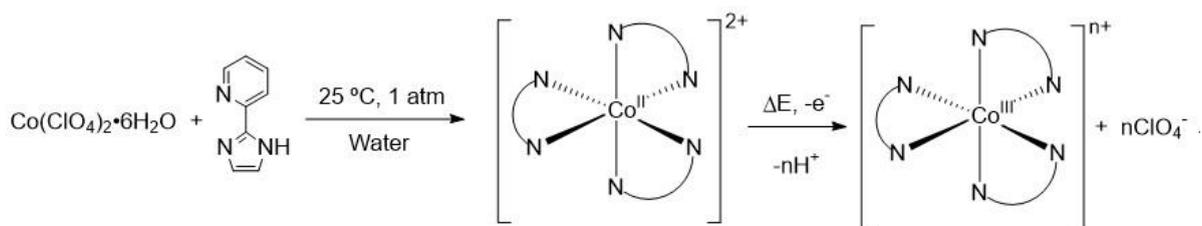


Figura 2: Síntese e caracterização dos complexos $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Impy})_3]^{2+}$ e $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Impy})_3]^{n+}$.

O complexo de Co^{2+} foi sintetizado adicionando uma solução aquosa contendo o ligante a uma solução contendo o sal de cobalto $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. O complexo de Co^{3+} foi sintetizado realizando a eletrólise a partir de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Himp})_3]$. Os complexos foram caracterizados pelas técnicas: voltametria cíclica, FTIR, RMN, CHN, HR-MS, condutividade e DFT.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Após a síntese do complexo de cobalto(II), este foi analisado por voltametria cíclica (CV), em que o potencial de oxidação e seu par redox ocorre em 0,14 V vs. Ag/AgCl saturado em pH 2. Esses picos são atribuídos ao par $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ [3]. O voltamograma realizado pode ser observado na figura 3, à esquerda.

Para obter o complexo de cobalto(III), foi realizada uma eletrossíntese em pH 5 e aplicando um potencial de 0,75V. A reação foi realizada até que a corrente fosse constante, o que corresponde ao consumo de todas as espécies de Co^{2+} .

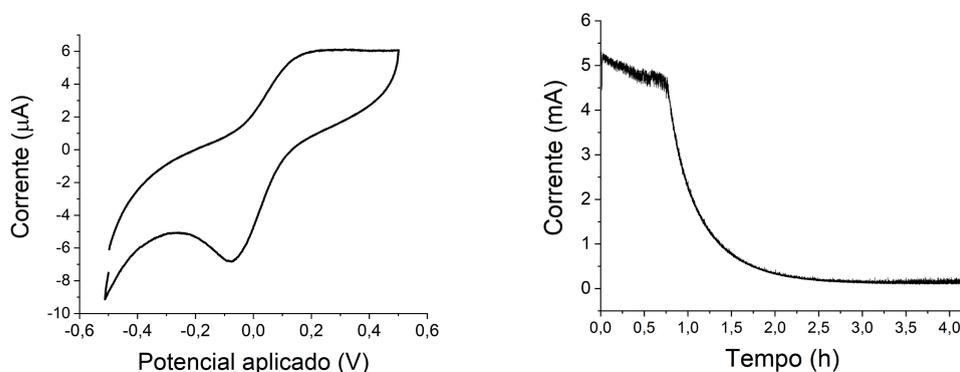


Figura 3. Esquerda) Experimento de CV com complexo de Co^{2+} usando um eletrodo de trabalho de carbono vítreo contra Ag/AgCl saturado e à direita) Cronoamperograma da eletrossíntese do complexo de Co^{2+} para Co^{3+} .

Ambos os compostos de cobalto foram analisados por experimentos de condutividade e foram comparados com a condutividade de diferentes razões de cátion : ânion reportados na literatura[4]. Para o Co^{2+} , o valor de $276,93 \text{ S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$ sugere que o ligante está totalmente protonado caracterizando uma razão de 2 : 1 de complexo para contra íon.

A baixíssima condutividade da acetonitrila indica a ausência de íons no solvente. O valor da condutividade do complexo de Co^{3+} não é suficiente para dizer se este possui carga, porém, tal valor é sete ordens de magnitude maior do que a condutividade da acetonitrila seca, o que sugere que um pequeno grau de ligante protonado está presente na solução junto com o ligante totalmente desprotonado.

Tabela 1. Experimentos de condutividade da acetonitrila pura e dos complexos com 0,185 mmol/L de concentração em acetonitrila seca

Composto	Condutividade	Proporção de eletrólitos
Acetonitrila	4.5×10^{-7} (S/cm)	zero
Complexo de Co^{3+}	28.86 S·cm ² /mol	zero com algum grau de 1 : 1
Complexo de Co^{2+}	276.93 S·cm ² /mol	2:1

Ambos os compostos de cobalto foram analisados por FTIR em relação ao ligante livre e são apresentados na Tabela 2 com suas atribuições.

No complexo de cobalto(II), a presença de perclorato sugere a formação de um complexo catiônico. Entretanto, para a estrutura Co^{III} , as bandas ClO_4^- e N-H estão atenuadas, sendo este mais um indício de que o complexo é neutro, possuindo o imidazol desprotonado e um pequeno grau do ligante com diferentes graus de protonação. Além disso, um leve deslocamento das bandas dos complexos em relação às do ligante sugerem a coordenação do ligante ao metal.

Tabela 2. Dados de espectroscopia FTIR com valores vibracionais em número de onda (cm⁻¹) e suas atribuições.

Composto	$\nu(\text{N-H})$ e $\nu(\text{C-H})$	$\nu(\text{C=C})$ e $\nu(\text{C=N})$	$\delta(\text{C-H})$	$\nu(\text{ClO}_4^-)$
Complexo de Co^{3+}	3669-2163	1627-1498	1298-811	-
Complexo de Co^{2+}	3667-2157	1683-1325	-	1194-817
Himpy	3262-2151	1600-1510	1180-1100	-

De acordo com a análise elementar, obteve-se que os valores experimentais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram, respectivamente, 38,51%, 3,12% e 16,62%. Para a fórmula molecular $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Himpy})_3][\text{ClO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as porcentagens dos mesmos elementos foi respectivamente 38,57%, 3,64% e 16,87%, o que condiz com os resultados experimentais. Essa formulação é apoiada pelos experimentos de condutividade e FTIR.

No espectro de massas do complexo de cobalto(III), explicitado na figura 4, o pico de 100% de intensidade refere-se ao complexo monoprotonado, sabendo que o complexo totalmente desprotonado não aparece no espectro por ser neutro.

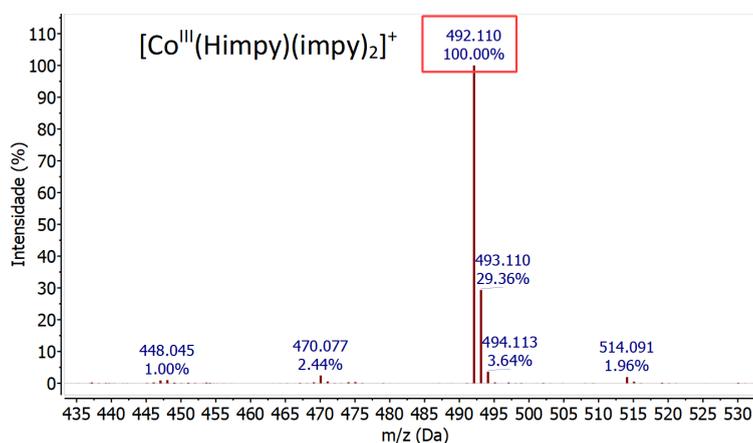


Figura 4. Espectro de massas do complexo de cobalto(III).

No espectro do complexo de cobalto(II) (Figura 5) percebe-se a presença de um pico molecular atribuído ao ligante protonado na forma $H_2\text{impy}^+$ ($m/z = 146,071$) que possivelmente labilizou-se durante a análise. Além disso, é possível observar uma pequena quantidade de complexo de cobalto(II) ($m/z = 247,060$) e cobalto(III) ($m/z = 246,558$).

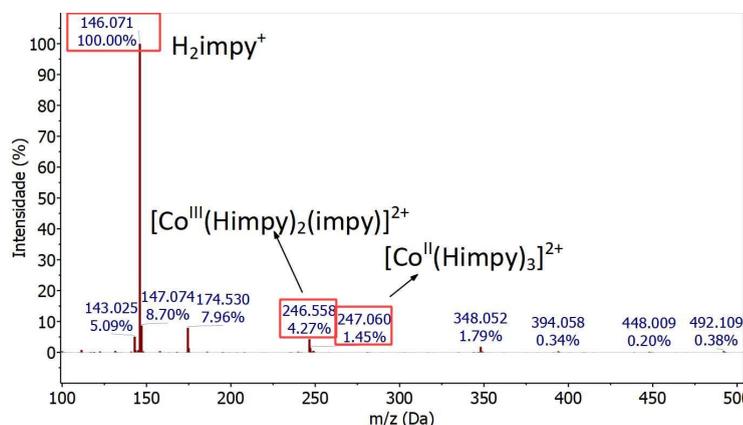


Figura 5. Espectro de massas do complexo de cobalto(II).

Todas as análises feitas até agora fornecem pouca ou nenhuma informação sobre a formação dos isômeros facial e meridional, apresentados na Figura 6. Para abordar essa questão, foram otimizados por DFT os dois isômeros e observou-se uma diferença de energia entre estes de 0,8 kcal, diferença tal que está dentro do erro do cálculo, sendo então possível concluir que os isômeros são isoenergéticos, sugerindo que a proporção meridional:facial não é controlada pela termodinâmica.

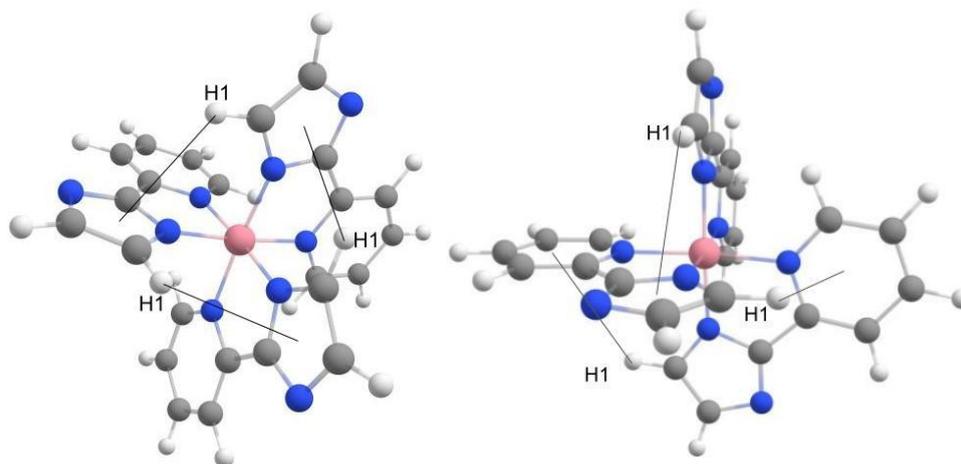


Figura 6. Estrutura do $\text{fac-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{impy})_3]$ (esquerda) e $\text{mer-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{impy})_3]$ (direita) otimizadas por TPSSh/def-svp em CPCM(acetonitrila).

Como os compostos formados com Co^{II} são paramagnéticos, apenas os diamagnéticos $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{impy})_3]$ foram analisados por $^1\text{H-NMR}$.

Os sinais de cada hidrogênio da Figura 7 foram atribuídos com o auxílio do experimento de COSY, comparando as interações dos hidrogênios entre si. Os

desdobramentos dos sinais sugerem uma diferenciação dos hidrogênios H₁ de cada ligante, assim como dos hidrogênios H₂, H₆ e outros que também sofrem tal influência. Tal diferenciação deve-se ao posicionamento destes hidrogênios em relação ao sistema π do anel de seis membros de outro ligante. Desta forma, no isômero meridional (Figura 6), há hidrogênios que interagem com o anel imidazólico e outros que interagem com a piridina, diferenciando-os no espectro. Já no isômero facial, não haveria tal diferenciação, pois um mesmo hidrogênio iria interagir com um mesmo anel. Além disso, há outra diferenciação no isômero meridional devido à influência trans, sendo que um imidazol está trans a uma piridina e os outros dois imidazóis estão trans entre si. Novamente, esta diferenciação não é vista no isômero facial pois todos os imidazóis estão trans às piridinas (Figura 6).

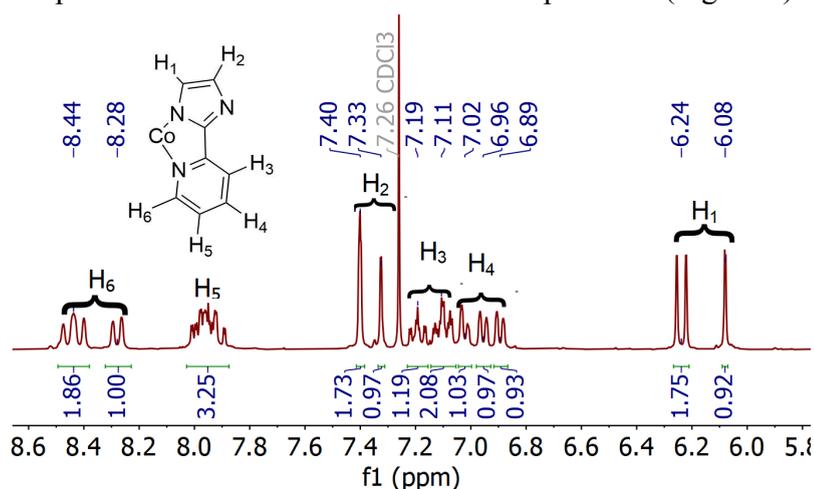


Figura 7. Espectro de ¹H NMR 250 MHz do complexo [Co^{III}(impy)₃] em CDCl₃.

CONCLUSÕES:

Os compostos propostos foram sintetizados e caracterizados experimental e teoricamente. Na eletrossíntese, a corrente indica que todo o complexo de cobalto (II) foi consumido, formando o complexo de cobalto (III). De acordo com os resultados de condutividade, o complexo de cobalto (II) está totalmente protonado e há uma mistura de complexos de cobalto (III) em diferentes graus de protonação. Por RMN, foi determinado que o complexo de cobalto (III) é o isômero meridional.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Concepcion, J. J., House, R. L., Papanikolas, J. M., & Meyer, T. J. (2012). Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 109(39), 15560–15564.
- [2] Anbar, M., Pecht, I., King, E., Mason, H. S., Morrison, M., & Wiley, J. (1967). (Vol. 59, Issue 2). American Chemical Society.
- [3] Magalhães, T. L. P. Síntese e estudo teórico-computacional de complexos metálicos de cobalto para catálise da oxidação da água; 2022; Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas.
- [4] Ali, I., Wani, W. A., & Saleem, K. (2013). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 43(9), 1162–1170.