

ESTUDO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE ALGUNS DERIVADOS DE ORGANOCOBALTO (III).

Assis Vicente BENEDETTI*
Antonio Eduardo MAURO**

RESUMO: Alguns compostos de organocobalto (III) como $[MeCo(DH)_2py]$, $[MeCo(DH)_2H_2O]$ ($Me = metil, DH = dimetilglicoximato, py = piridina$) e outros de fórmula geral $[Co(L)(H_2O)_2]ClO_4$ onde $L = SALOPHEN = bis(salicilaldeído)-o-fenilenodiamina$; $SALCN = 1,2-bis(salicilaldeído)-ciclohexilenodiamina$; $SALEN = bis(salicilaldeído)-etilenodiamina$; $BAE = bis(acetilacetona)-etilenodiamina$, foram preparados e estudados por espectroscopia de absorção no infravermelho. As frequências observadas foram atribuídas a modos de vibração específicos de grupos de átomos presentes nesses complexos.

UNITERMOS: Infravermelho; complexos; cobalto (III).

INTRODUÇÃO

Os complexos de organocobalto (III) podem ser distribuídos em dois grandes grupos: no primeiro, encontram-se os hexaacetiletos, alguns cis—dialquicobalto (III) e os π —ciclopentadienilcobalto (III); no segundo, inclui-se um número muito grande de compostos com nitrogênio e/ou oxigênio como grupos doadores ligados ao cobalto, além do grupo orgânico¹. Neste último grupo, são de grande interesse complexos com uma base de Schiff como ligante equatorial di—, tetra— e pentacoordenado. Tal interesse prende-se ao fato de estes compostos simularem “in vitro” o comportamento da coenzima B₁₂ em diversas reações biologicamente importantes, além da grande variedade de aplicações em que os mesmos tomam parte^{2,3}.

Estes complexos têm sido intensamente investigados por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas. O infravermelho, em particular, fornece dados sobre o efeito da quebração nas vibrações desses ligantes polidentados, bem como permite obter informações sobre as interações metal—ligante (M—L), possibilitando discutir o processo de transferência eletrônica $L \rightarrow M$ e $M \rightarrow L$ (back donation) a partir das vibrações M—L.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos Complexos

As bases de Schiff SALOPHEN, SALCN, SALEN e BAE foram preparadas por reação de condensação da carbonila com a diamina em metanol⁴. Salicilaldeído foi utilizado na síntese de SALOPHEN, SALCN, SALEN e acetilacetona na síntese de BAE. As diaminas em prepa-

*Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

**Departamento de Química Geral e Inorgânica — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

das foram: 1,2-ciclohexilenediamina para SALCN e o o-fenilenediamina para SALOPHEN.



Os compostos [MeCo(DH)₂py] e [MeCo(DH)₂H₂O] foram preparados segundo descrito na literatura.⁶

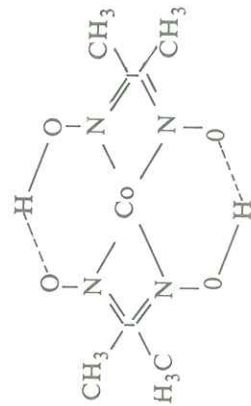
Espectro Vibracional

Os espectros de absorção no infravermelho foram medidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 567, usando as técnicas de pastilha em CsI.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As principais bandas observadas nos espectros iv dos compostos estudados estão na Tabela 1.

Para os derivados do tipo [MeCo(DH)₂Y] (Y = py, H₂O) a discussão de algumas delas é interessante. Assim, as bandas fracas e largas presentes em 1.750cm⁻¹ são atribuídas a pontes de hidrogênio intramoleculares^{7,8}, conforme é ilustrado a seguir. Esta atribuição é reforçada por dados de R.M.N.⁹



ligação cobalto-grupo metila independente do ligante Y.

Nos espectros da série [Co(L)(H₂O)₂]ClO₄ (L = SALOPHEN; SALCN; SALEN; BAE) e também nos compostos anteriores algumas bandas acham-se localizadas entre 1.000-650cm⁻¹, as quais não foram introduzidas na Tabela 1, e são provenientes de modos de deformação bem como de combinação entre modos vibracionais.¹¹ Para a série [Co(L)(H₂O)₂]ClO₄ a frequência de estiramento CN (νC = N) foi atribuída respectivamente às bandas pre-

sentes em 1.617, 1.640, 1.640 e 1.580cm⁻¹. Isto sugere que a deslocalização de carga no ligante equatorial segue a ordem BAE > SALOPHEN > SALCN = SALEN.

As bandas decorrentes das vibrações metal-ligante foram tentativamente atribuídas conforme mostra a Tabela 1. É provável que haja um acoplamento entre as vibrações CoN (νCoN) e CoO (νCoO), contudo nas 2 bandas de maior frequência deve predominar o caráter da vibração CoO (νCoO) e nas de frequência menor a contribuição maior é da vibração CoN (νCoN).

TABELA 1 — Frequências (cm⁻¹) observadas e atribuição tentativa para os derivados [MeCo(DH)₂Y] e [Co(L)(H₂O)₂]ClO₄

Y = py	X = H ₂ O	L = SALCN	L = SALEN	L = BAE	Atribuição
3107w	3107w	3060vw	3060vw	3000w,b	νCH ₃ νCH ₂ , νOH
3070w	3070w	2940w	2925vw	3060vw	
3040w	3040w	2880w	2870vw	2880w	
3000w	3000w				e/ou CH aromático
2980w	2980w				
2900s	2900s				
2800m-w	2800w				νOH...O νC = N
1750w,b	1750w,b				
15060s	1570s	1640s	1640s	1580s	
					νCC aromático
1490m,w	1492m,w			1410m,b	δCH ₃ e δCH ₂
1445s	1445s				
1370m	1370m	1450s	1335m,w	1285m,w	
					νCC
					νCN
					νC10 ₄ vasNO vsNO
1238s	1234s				νCO
1093s	1089s	1050w,m	1050w,m	1025w	
					vasCoN νCoN
520s	520s				νCoO e νCoN
431s	430s				
					νCoC
325m	324m				

Abreviações: v, muito; w, fraça; s, forte; m, média; b, larga; ν, estiramento; δ, deformação.

Os complexos de fórmula geral [Co^{III}(L)(H₂O)₂] + ClO₄⁻ foram obtidos mediante a seqüência de reações⁵:

BENEDETTI, A. V. & MAURO, A. E. — Infrared spectroscopy of some organocobalt (III) compounds. *Ecl. Quim.*, São Paulo, 7: 21-24, 1982.

ABSTRACT: The compounds $[\text{MeCo}(\text{DH})_2\text{H}_2\text{O}]$ ($M = \text{methyl}$; $\text{DH} = \text{dimethylglyoximate}$; $\text{py} = \text{pyridine}$) and others of general formulae $[\text{Co}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2\text{ClO}_4]$ where $\text{L} = \text{SALOPHEN} = \text{bis}(\text{salicylaldehyde})\text{-}o\text{-phenylenediamine}$; $\text{SALCN} = 1,2\text{-bis}(\text{salicylaldehyde})\text{ cyclohexylenediamine}$; $\text{SALEN} = \text{Bis}(\text{salicylaldehyde})\text{ ethylenediamine}$; $\text{BAE} = \text{bis}(\text{acetylacetonate})\text{-ethylenediamine}$ were synthesized and studied by infrared spectroscopy. The frequencies observed have been assigned to specific group vibrations.

KEY-WORDS: Infrared; complexes; cobalt (III).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DOOD, D.; JOHNSON, M. D. — *J. Organomet. Chem.*, 1973, 52, 1.
2. BENEDETTI, A. V. — Oxidações Eletroquímicas de Derivados de Organocobalto (III) com Estrutura Eletrônica Deslocalizada. Modelos do Coenzima B₁₂. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1977. (Tese-Mestrado).
3. BENEDETTI, A. V. — Estudo Eletroquímico de Organocobalto (III) com Estrutura Eletrônica Deslocalizada. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1980. (Tese-Doutoramento).
4. SCHRAUZER, G. N.; SIBERT, J. W.; WINDGASSEN, R. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 6681.
5. BIGOTTO, A.; COSTA, G.; MESTRONI, G.; PELLIZER, PUXEDDU, A.; REISENHOFFER, E.; STEFANI, L.; TAUZHER, G. — *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 1970, 4, 41.
6. SCHRAUZER, G. N. — *Inorg. Syn.*, 1968, 11, 61. DOCKAL, E. R.; MELLO, P. T. B., em preparação.
7. NAKAHARA, A.; FUJITA, J.; TSUCHIDA, R. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1956, 29, 296.
8. YAMAZAKI, N.; HOHOKABE, Y. — *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1971, 44, 63.
9. GILLARD, R. D.; WILKINSON, G. — *J. Chem. Soc.*, 1963, 6041.
10. BURGER, K.; RUFF, I.; RUFF, F. — *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1965, 27, 179.
11. COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. — Introduction to Raman and Infrared Spectroscopy, Academic Press, N. York, 1964.