

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE UM COMPLEXO INÉDITO DE Co(II) ENVOLVENDO O LIGANTE 2-AMINO-4-TIAZOLACETATO DE ETILA

Fábio F. PAIVA¹; Elgte E. B. de PAULA²

RESUMO

Este trabalho consiste em um estudo espectroscópico e análises físico-químicas do composto de coordenação envolvendo o ligante 2-amino-4-tiazolacetato de etila e o íon metálico Co(II). O 2-amino-4-tiazolacetato de etila é um ligante versátil em química de coordenação, pois apresenta N, O e S como sítios doadores, atuando assim como uma base de Lewis. Os resultados obtidos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram muito promissores, indicando a coordenação do ligante ao sítio metálico e fornecendo informações relevantes sobre o arranjo supramolecular do composto.

Palavras-chave:

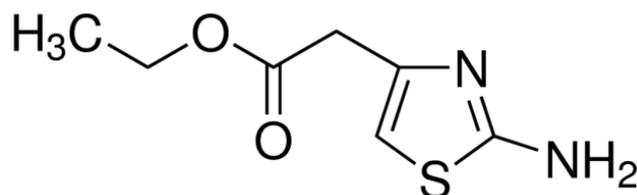
Espectroscopia vibracional; compostos de coordenação; aminotiazol.

1. INTRODUÇÃO

Ligantes orgânicos derivados de tiazóis são uma importante classe de compostos heterocíclicos que apresentam um amplo espectro de atividade biológica, tais como antitumoral (DIAB *et al*, 2014), anti-inflamatório (VUKOVIC *et al*, 2008) e antibacteriana (ARIDOSS *et al*, 2009). O núcleo tiazólico está presente, também, como subunidade em diversas moléculas biologicamente ativas.

O ligante 2-amino-4-tiazolacetato de etila, denominado ATE, representado na Figura 1, possui vários sítios de coordenação, caracterizados por pares de elétrons livres nos átomos de O, N e S. Os principais sítios de coordenação já elucidados na literatura são o nitrogênio do anel tiazol, e os oxigênios do carboxilato, originado pela desesterificação do ligante.

Figura 1 - Estrutura molecular do ligante 2-amino-4-tiazolacetato de etila.



Fonte: Sigma-Aldrich (2018).

2. MATERIAL E MÉTODOS

Em um tubo de ensaio solubilizou-se 55 mg (0,424 mmol) de CoCl₂·6H₂O em 10 mL de

¹Licenciando em Química, IFSULDEMINAS – Campus Pouso Alegre. E-mail: fabinhosgs@hotmail.com.

²Orientadora, IFSULDEMINAS – Campus Pouso Alegre. E-mail: elgte.paula@ifsuldeminas.edu.br

água destilada. Em seguida, adicionou-se pelo método de difusão 60 mg (0,322 mmol) do ligante ATE, solubilizado em 10 mL de água destilada, lentamente pela parede do tubo, levando a um sistema com clara divisão de fases, sendo a fase inferior lilás e a superior incolor. Após sete dias observou-se a formação de cristais de coloração lilás na solução, os quais foram recolhidos pelo processo de filtração, resultando em 10 mg do produto intitulado $[\text{Co}(\text{ATE})_2(\text{H}_2\text{O})]$. O rendimento da síntese foi de 8,7%. O produto foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

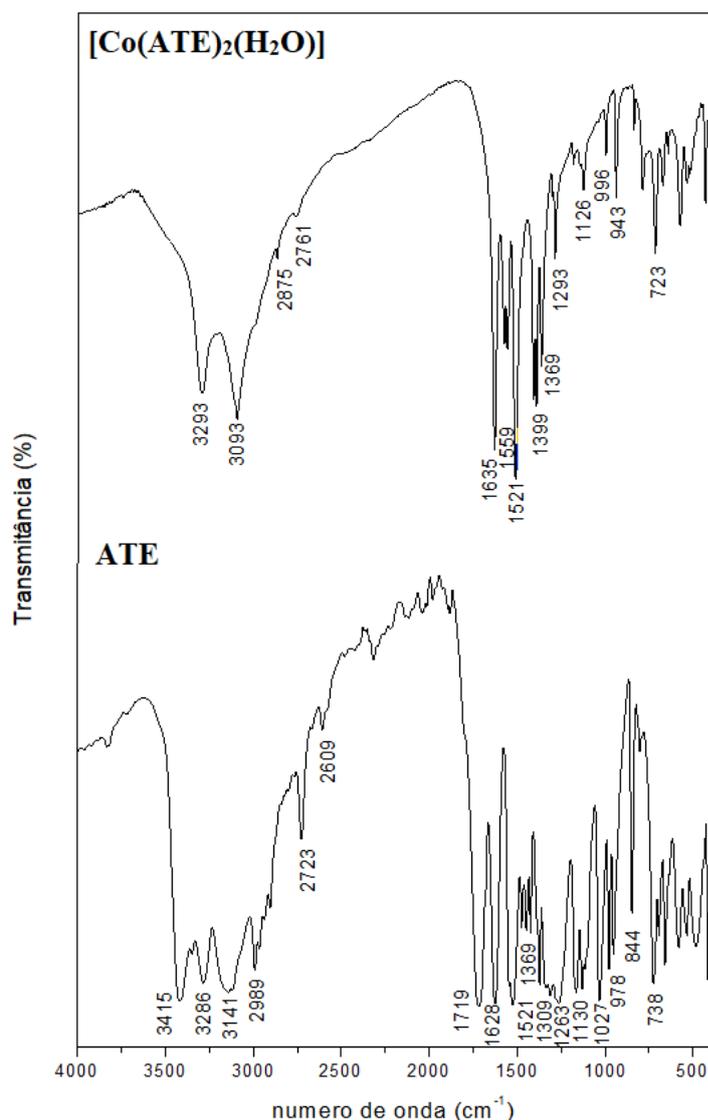
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho para o complexo $[\text{Co}(\text{ATE})_2(\text{H}_2\text{O})]$, bem como para o ligante ATE.

A banda observada em 1719 cm^{-1} no espectro do ligante foi atribuída aos estiramentos das ligações COO da função éster do ATE, a banda em 1628 cm^{-1} foi atribuída aos estiramentos das ligações S-C=N no anel aminotiazol no ligante. Como na região de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ não há um alargamento de bandas, pôde-se identificar a banda em 3286 cm^{-1} referente aos estiramentos da ligação C-NH₂ da amina primária. Para os estiramentos da ligação C-S, atribuíram-se as bandas em 693 cm^{-1} , 660 cm^{-1} e 582 cm^{-1} .

A região espectral entre 1550 e 1650 cm^{-1} , onde os modos de estiramento CC e CN são esperados, é muito importante na análise de coordenação do ligante ATE. Essa banda é observada em 1628 cm^{-1} para o ligante livre, e em maiores números de onda 1635 cm^{-1} para o composto CoATE, indicando que houve um fortalecimento das ligações S-C=N presentes no anel. A presença do $\nu(\text{CC/CN})$ em maiores números de onda nos complexos é um indicativo da coordenação do metal ao ligante ATE pelo nitrogênio tiazólico, como já observado para outros compostos contendo derivados aminotiazóis descritos na literatura (ALEXANDRU *et al*, 2010)

Figura 2 – Espectro vibracional na região do Infravermelho do composto $[\text{Co}(\text{ATE})_2(\text{H}_2\text{O})]$ e do ligante ATE em % de Transmitância por número de onda (cm^{-1}).



Fonte: Plotado pelo autor utilizando-se o software OriginPro.

O espectro do $[\text{Co}(\text{ATE})_2(\text{H}_2\text{O})]$ apresentou alterações significativas nas bandas, comparadas às do ligante ATE. A banda observada em 1719 cm^{-1} no espectro do ligante livre, atribuída ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ não é observada no espectro do complexo $[\text{Co}(\text{ATE})_2(\text{H}_2\text{O})]$, o que indica que após a coordenação ao sítio metálico, a mudança no ambiente químico fez com que a referida banda se tornasse inativa no infravermelho. Apesar da ausência da banda referente ao $\nu(\text{C}=\text{O})$ na região de 1700 cm^{-1} no espectro do ligante, observa-se através das bandas $\nu_{\text{assim}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$, observadas respectivamente em 1582 cm^{-1} e 1398 cm^{-1} , que não houve a decomposição do ligante no meio reacional.

O estreitamento da banda na faixa espectral de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, observada no espectro do $[\text{Co}(\text{ATE})_2(\text{H}_2\text{O})]$ em relação ao espectro do ligante livre, indicam o rompimento de ligações de

hidrogênio envolvendo moléculas de água e os átomos de oxigênio da função éster do ligante, fornecendo indícios de que a carbonila pode estar envolvida na coordenação ao sítio de Co^{2+} . Já a ligação N-H do grupamento amina foi fortalecida, como pode ser inferido pelo deslocamento da banda observada em 3286 cm^{-1} no espectro do ligante livre para 3302 cm^{-1} no espectro do CoATE, indicando também o rompimento de ligações de hidrogênio na estrutura supramolecular do ligante após a coordenação, uma vez que esse sítio de coordenação não se mostrou ativo nos trabalhos de Zhang *et al* (2009) e Alexandru *et al* (2010).

Adicionalmente, as diferenças nas medidas dos pontos de fusão do ligante livre (85°C) e do cristal obtido (indeterminado, superior a 320°C), bem como a baixa solubilidade do referido produto, indicam a formação do composto de coordenação, corroborando assim, com os indícios levantados pela análise espectroscópica.

5. CONCLUSÕES

Os dados espectroscópicos, a medida de ponto de fusão e o teste de solubilidade sugerem a coordenação do ligante aminotiazólico ao íon Co(II) , indicando a obtenção de um novo composto de coordenação. A análise dos modos vibracionais nos espectros indicam que houve coordenação pelos átomos de N e O, devido aos deslocamentos das bandas referentes aos estiramentos simétrico/assimétrico da carbonila e da ligação C-N, respectivamente.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRU, M. G.; VELICKOVIC, J. C.; JITARU, I.; SIPKA, S. G.; DRAGHICI, C. Synthesis, characterization and antitumor activity of Cu(II) , Co(II) , Zn(II) and Mn(II) complex compounds with aminothiazole acetate derivative. **Central European Journal of Chemistry**, v.8, n.3, p. 639-645, 2010.

ARIDOSS, G.; AMIRTHAGANESAN, S.; KIM, M. S.; KIM, J. T.; JEONG, Y. T. Synthesis, spectral and biological evaluation of some new thiazolinediones and thiazoles based on *t*-3-alkyl-*r*-2,*c*-6-diarylpiperidin-4-ones. **European Journal of Medicinal Chemistry**. v.44, n.10, p. 4199-4210, 2009.

DIAB, S.; TEO, T.; KUMARASIRI, M.; LI, P.; YU, M.; KAM, F.; BASNET, S. K. C.; SYKES, M. J.; ALBRECHT, H.; MILNE, R.; WANG, S. Discovery of 5-(2-(phenylamino)pyrimidin-4-yl)thiazol-2(3H)-one derivatives as potent Mnk2 inhibitor: synthesis, SAR analysis and biological evaluation. **ChemMedChem**. v.9, n.5, p. 962-972, 2014

VUKOVIC, N.; SUKDOLAK, S.; SOLUJIC, S.; MILOSEVIC, T. Synthesis and antimicrobial evaluation of some novel 2-aminothiazole derivatives of 4-hydroxy-chromene-2-one. **Arch Pharm Chemistry in Life Sciences**. v.342, n.8, p. 491-496, 2008.

ZHANG, L. J.; SHEN, X. C.; YANG, Y.; LIANG, H. Bis(2-aminothiazole-4-acetato)aquazinc(II). **Acta Crystallographica**, E65, m1517, 2009.