

Síntese e caracterização estrutural e espectroscópica do polímero de coordenação $[\{Cu_2(tidf)(\mu\text{-ppz})\}(ClO_4)_2]_n$

Renan N. de Jesus (IC)¹, Marcos Ribeiro (PQ)², Mayara H. Inoue (IC)^{2*}, Fábio S. Nunes (PQ)²

Rafael B. Samulewski (PQ)¹

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana, CEP 86812-460, Apucarana – PR

²Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, C.P. 19081, 81531-980, Curitiba - PR

samulewski@utfpr.edu.br, *mayara.inoue@ufpr.br

Palavras Chave: *macrocíclico, cobre(II), monocristal*

Introdução

Ligantes macrocíclicos derivados de Bases de Schiff são bastantes interessantes devido sua capacidade de estabilizar diversos íons metálicos, proporcionando uma diversidade de átomos doadores¹. Complexos binucleares derivados desses macrocíclicos, possibilitam a coordenação de ligantes ambidentados nas posições axiais dos centros metálicos, permitindo a obtenção de sistemas com alta nuclearidade que exibem arquiteturas moleculares inusitadas.² Neste trabalho apresentamos a síntese e a caracterização do complexo binuclear $[\{Cu_2(tidf)(\mu\text{-ppz})\}(ClO_4)_2]_n$, onde ppz = piperazina e tidf = ligante macrocíclico tetraiminodifenólico.

Resultados e Discussão

O polímero foi obtido através da técnica de difusão de camadas, sendo a primeira camada, uma solução de piperazina em água, a segunda de isopropanol e a terceira, uma solução do complexo precursor $[Cu_2(tidf)(ClO_4)_2(H_2O)_2]^2$ em acetonitrila, resultando em pequenos cristais verdes escuros. Para a caracterização, o polímero foi submetido a diversas análises. Análise Elementar (valores experimentais entre parênteses): %C: 41,28 (40,82); %H: 4,45 (4,25); %N: 10,32 (10,07). No espectro vibracional, podemos observar as seguintes bandas: em 3284 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu(N-H)$ da piperazina, em 1641 cm^{-1} $\nu(C=N)$; 1568 cm^{-1} $\nu(C=C)$; 1326 cm^{-1} $\nu(C-O)$ do ligante macrocíclico tidf, em 1095 cm^{-1} e 622 cm^{-1} atribuídas ao modo vibracional $\nu(Cl-O)$ do ânion perclorato e em 561 cm^{-1} e 524 cm^{-1} atribuídas aos modos $\nu(Cu-N)$ e $\nu(Cu-O)$ respectivamente. A difração de raios X de monocristal mostrou que o complexo polimérico de sistema cristalino monoclinico e grupo espacial $P2_1/n$, apresenta dois centros de cobre (II) pentacoordenados em geometria de base quadrada. Ambos os centros estão coordenados equatorialmente por nitrogênios imínicos e oxigênios fenólicos do ligante macrocíclico e, nas posições axiais, coordenados pelo nitrogênio amínico do ligante ambidentado. A difratometria evidencia a

mudança de geometria dos centros de cobre (II) – de tetragonal distorcida (complexo precursor) para piramidal de base quadrada (complexo polimérico). A figura 1 representa a estrutura cristalina do complexo polimérico.

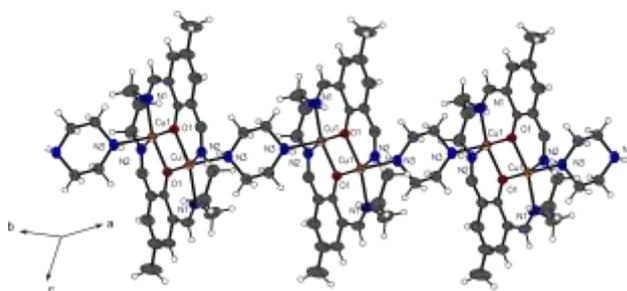


Figura 1. Representação da estrutura cristalina do complexo $[\{Cu_2(tidf)(\mu\text{-ppz})\}(ClO_4)_2]_n$.

No espectro eletrônico de reflectância difusa, foram observadas bandas na região de 200 a 400 nm, atribuídas às transições internas $\pi-\pi^*$ do ligante e em 450 nm, atribuída à transição TCML. As bandas em 540 nm e 680 nm são atribuídas às transições d-d do cobre (II) e apresentam-se desdobradas em relação à banda d-d do complexo de partida, devido à mudança de geometria que ocorre, concordando com a estrutura cristalina do polímero.

Conclusões

O complexo polimérico $[\{Cu_2(tidf)(\mu\text{-ppz})\}(ClO_4)_2]_n$ foi sintetizado e caracterizado por diversas análises. O espectro eletrônico do polímero mostrou um desdobramento das bandas d-d, devido à mudança de geometria, concordando com a estrutura cristalina do complexo.

Agradecimentos

CNPq, UFPR, UTFPR, Fundação Araucária

¹ Vigato, P.A., Tamburini S., Coordination Chemistry Reviews. **2004**, 248, 1717–2128.

²Samulewski, R.B., Rocha, J. C., Stieler, R., Lang, E. S, Evans, D.J., Poneti, G., Nascimento, O.R., Ribeiro, R.R., Nunes, F.S. Polyhedron, **2011**, 1997-2006.