

Síntese e estudo de um novo radical orgânico para aplicação em magnetismo molecular

Thamyres S. Araujo (IC)*, Thiago R. Reitor (IC)#, Samira G. Reis(PG), Gláucio B. Ferreira (PQ), Maria G. F. Vaz (PQ)

Departamento de Química, Universidade Federal Fluminense, Outeiro de São João Batista s/n, Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, RJ.

*thamyresasilva@hotmail.com #thiagoreitor@hotmail.com

Palavras Chave: radicais orgânicos, compostos magnéticos moleculares, nitronil-nitróxido.

Introdução

Derivados de radicais do tipo nitronil-nitróxido têm sido amplamente estudados em magnetismo molecular devido à estabilidade e à versatilidade de síntese. O interesse por estes é também justificado pela busca de compostos que apresentem sinergia entre propriedades magnéticas, ópticas entre outras. Essas características são interessantes para potenciais aplicações tecnológicas e como materiais multifuncionais. Nosso grupo tem trabalhado na síntese de diversos radicais orgânicos e obtido complexos com interessantes propriedades magnéticas a partir destes^{1,2}. A síntese destes radicais nem sempre é trivial, neste trabalho, será mostrado como diferentes variáveis afetam a síntese deste radicais e será apresentado o composto inédito *m*-ácido benzóico-nitronil-nitróxido (mNNBA).

Resultados e Discussão

A síntese do derivado nitronil-nitróxido foi realizada por oxidação do produto formado a partir da condensação do aldeído ao sulfato de bis-hidroxilamina, segundo a metodologia adaptada³.

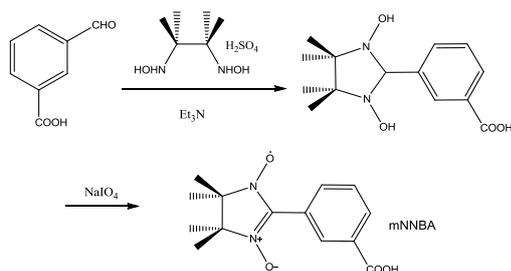


Figura 1. Esquema geral da síntese do mNNBA.

No preparo do sal de bis-hidroxilamina, o cuidadoso controle das condições de síntese é fundamental. Quando as condições não são ideais, a formação de subprodutos ocorre, como o composto N,N'-(2,3-dimetilbutano-2,3-diil)bis(N hidroxihidroxilamina), que foi isolado e caracterizado por difração de raios X.



Figura 2. Estrutura molecular do composto N,N'-(2,3-dimetilbutano-2,3-diil)bis(N hidroxihidroxilamina).

A caracterização do radical mNNBA foi realizada por espectroscopia na região do IV, entre 4000 a 375cm⁻¹. As atribuições dos modos vibracionais e transições eletrônicas foram realizadas a partir de uma estrutura previamente otimizada, utilizando o método DFT-B3LYP com base triple zeta, 6-311+G**, presente no pacote Gaussian 09W.

Tabela 1. Dados espectroscópicos de IV

IV cm ⁻¹	Modos vibracionais
2921 cm ⁻¹	vC-H _{assimétrico} (grupo CH ₃)
2847 cm ⁻¹	vC-H _{simétrico} (grupo CH ₃)
1700 cm ⁻¹	vC=O
1600 cm ⁻¹	vO-C-O
1454 cm ⁻¹	vN-O
1361 cm ⁻¹	Def. ang. no plano H-C-H (grupo CH ₃)
757 cm ⁻¹	Def. ang. no fora do plano do grupo aromático H-C=C-H
676 cm ⁻¹	Def. ang. no plano C-C-C do grupo aromático

Conclusões

O radical inédito mNNBA foi sintetizado e caracterizado por espectroscopia no IV. Medidas magnéticas estão em andamento e testes para obter monocristais, que possibilitem a correlação magneto-estrutural, estão sendo realizados. Mostrou-se também a importância do controle das condições de síntese deste tipo de radical.

Agradecimentos

PGQ-UFF, CAPES, CNPQ, FAPERJ.

¹Vaz, M. G. F., Akpınar, H., Guedes, G. P., Santos, S., Novak, M. A., Lahti, P. M. *New J. Chem.*, **2013**,37, 1927-1932

²Vaz, M.G.F. ; Allão, C. R., Akpınar, H., Schlueter, J. A., Lahti, P. M., Novak, M. A. *European Journal.*, aceito para publicação.

³Ovcharenko, V. L.; Fokin, S. K.; Romanenko, K.; Korobkov, L. V. *Russ.Chem.Bull.* 1999, 48, 199