

Síntese, estrutura cristalina e propriedades magnéticas de um novo complexo de cobre(II) contendo um ligante pirazólico substituído

Cassiano P. Silva¹ (IC), Igor F. Santos² (PG), Maria G.F. Vaz² (PQ), Alice M.R. Bernardino² (PQ), Rafael A.A. Cassaro³ (PQ), Guilherme P. Guedes¹ (PQ)*

¹ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Química, Seropédica-RJ, CEP 23870-000

² Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Niterói- RJ, CEP 24020-141

³ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro – RJ, CEP 21941-972

Palavras Chave: Compostos de coordenação, estrutura cristalina, magnetismo molecular, pirazol

Introdução

Heterociclos nitrogenados têm sido amplamente utilizados como blocos construtores de compostos de coordenação de diversas nuclearidades e arquiteturas¹. Dentre estes heterociclos, o pirazol apresenta-se como uma das moléculas mais versáteis, devido aos seus diversos modos de coordenação². Além disto, este sistema também se destaca pela possibilidade de formação de derivados através de substituições no anel, tornando-o um potencial ligante multifuncional³. Neste trabalho será apresentada a síntese, estrutura cristalina e propriedades magnéticas de um novo complexo de cobre(II) contendo um ligante pirazólico substituído.

Resultados e Discussão

A reação entre CuCl_2 e o pré-ligante 5-amino-1(4-metoxifenil)-1*H*-pirazol-4-carboxilato de etila (**L**) na proporção 1:2 em etanol levou a formação de monocristais verde escuros, segundo esquema mostrado na Figura 1.

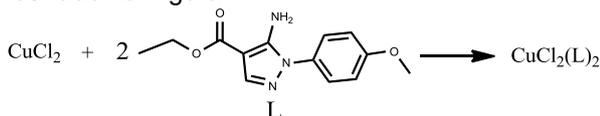


Figura 1. Esquema reacional da síntese do complexo CuCl_2L_2 .

A caracterização do complexo por espectroscopia na região de infravermelho apresentou absorções referente aos grupos funcionais em: 3444 e 3338 cm^{-1} (N-H amina), 1623 cm^{-1} (C=O de éster), 1494 e 1461 cm^{-1} (C=C aromáticos). Os monocristais obtidos permitiram a resolução da estrutura cristalina através da difração de raios-X por monocristal. O composto cristaliza no sistema monoclinico, no grupo de espaço $P 2_1/c$, com parâmetros de célula unitária $a = 9,5046(6)$ Å, $b = 23,2192(15)$ Å, $c = 14,8496(9)$ Å, $\beta = 90,445(3)^\circ$ e $V = 3277,0(4)$ Å³. A representação da unidade molecular do complexo CuCl_2L_2 (Figura 2a) mostra que o íon de cobre(II) está coordenado a dois ligantes cloro e a duas moléculas do ligante **L** através dos átomos de nitrogênio piridínico (N1 e N4) dos anéis pirazólicos em uma geometria quadrática planar distorcida. Interações intermoleculares fracas do tipo $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}\cdots\text{Cl}$ e $\text{C}_{\text{sp}^2}\cdots\text{Cl}$, e ligações de hidrogênio entre

os átomos de oxigênio do grupo carbonila e átomos de hidrogênio da amina (Figura 2b) estão presentes no composto. Estas interações contribuem para a estabilização do retículo cristalino.

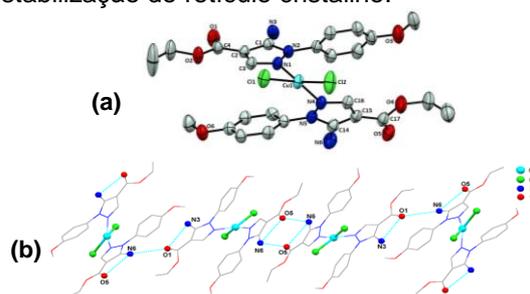


Figura 2. a) Representação ORTEP da unidade molecular do complexo CuCl_2L_2 . b) Ligações de hidrogênio intra e intermoleculares.

As medidas magnéticas revelaram interações antiferromagnéticas predominantes entre íons de cobre(II) de moléculas adjacentes. Os dados na faixa de temperatura de 60-300 K foram ajustados usando a Lei de Curie-Weiss, levando a $C = 0,48$ $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ e $\theta = -1,05$ K. Abaixo de 7 K, observou-se a presença de uma interação ferromagnética fraca. O mecanismo de polarização de spin foi utilizado para propor um caminho pelo qual estes acoplamentos magnéticos intermoleculares ocorrem. As medidas no modo ZFC-FC em baixos campos relevaram irreversibilidade magnética, enquanto que a curva de magnetização em função do campo a 2 K mostrou um ciclo de histerese. Tais propriedades não são comuns para a classe de compostos mononucleares de cobre(II).

Conclusões

A presença de diferentes substituintes no anel pirazólico do ligante **L** levou a formação de uma rede de interações intermoleculares, que atuaram como caminho para o acoplamento magnético entre íons de cobre(II) de moléculas vizinhas. O complexo CuCl_2L_2 tem potencial aplicação como bloco construtor para formação de sistemas de maior nuclearidade.

Agradecimentos

FAPERJ, LDRX-UFF, LBT-UFRJ e LMMM-UFRRJ

¹ Hawes, C.S. *et al. Cryst. Growth Des.*, **2014**, 14, 5749

² Halcrow, M.A. *Dalton Trans.* **2009**, 28, 2045

³ Santos, I. F. *et al. J. Mol. Struct.* **2012**, 1011, 99