

Síntese e caracterização de sistemas supramoleculares formados pelo ácido aminosalicílico, 4,4'-bipiridina e íons de metais de transição.

Carlos H. F. Barros (IC)¹, Humberto C. Garcia (PQ)¹, Luiz Fernando C. de Oliveira (PQ)*¹

¹ Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário s/n, Martelos, Juiz de Fora – MG, 36036-900, e-mail : carlos.fbarros@yahoo.com.br

Palavras Chave: Espectroscopia vibracional, Difração de raios X, Química Supramolecular.

Introdução

Na última década, a procura de novas estruturas supramoleculares baseadas na associação de metais e blocos orgânicos tem sido foco de investigação notável em nosso grupo de pesquisa^{1, 2}. O ácido 4-aminosalicílico (HAS) é uma molécula interessante, pois possui grupos doadores e receptores de prótons, atuando também como fármaco. O outro composto utilizado é a 4,4'-bipiridina (bipi), um ligante rígido com propriedades importantes em óptica não linear^{1, 2}. Este trabalho consiste na síntese e na caracterização espectroscópica e estrutural de quatro complexos contendo o ligante bipi, o ânion AS⁻ e os sais MnCl₂, Co(NO₃)₂, NiCl₂ e ZnSO₄.

Resultados e Discussão

O procedimento de síntese é similar para todos os complexos, consistindo na mistura de soluções etanólicas dos blocos construtores HAS (solução amarela) e bipi (solução incolor) seguida da adição lenta das respectivas soluções aquosas dos íons metálicos da primeira série de transição, via difusão das soluções. Após um período de até 10 dias, foram observados cristais de coloração amarela (**1 e 4**), laranja (**2**) e verde (**3**), para as sínteses dos sais MnCl₂, Co(NO₃)₂, NiCl₂ e ZnSO₄, respectivamente.

O estudo vibracional (infravermelho e Raman) mostrou a existência de bandas importantes, em 1632 (IV e Raman) e 1025 cm⁻¹ (Raman), confirmando a presença dos blocos construtores AS⁻ (modo νCO) e bipi (modo acoplado νCC/νCN), respectivamente. Outro fato importante nos espectros Raman dos compostos **2 e 4** refere-se à presença de bandas em 1053 e 982 cm⁻¹, que não foram observadas nos demais compostos e são atribuídas aos estiramentos dos respectivos contra íons NO₃⁻ e SO₄²⁻ utilizados nas duas sínteses.

Os difratogramas dos compostos **1 e 3** apresentaram perfil muito similar, com picos de 2θ em 15,9 e 19,4°, sugerindo o mesmo arranjo cristalino para os compostos contendo íons cloreto. Para os compostos **2 e 4** verificou-se um perfil diferente para os difratogramas, com a presença de picos em 9,94 e 13,62°, respectivamente, reforçando as observações baseadas nos espectros vibracionais, no sentido de que a presença dos ânions nitrato e sulfato contribuem com a modificação dos arranjos cristalinos obtidos.

A difração de raios X de monocristal para os compostos **1 e 3** mostrou que os mesmos são compostos isoestruturais apresentando sistema ortorrômbico de grupo espacial *Pnma* (Figura 1).

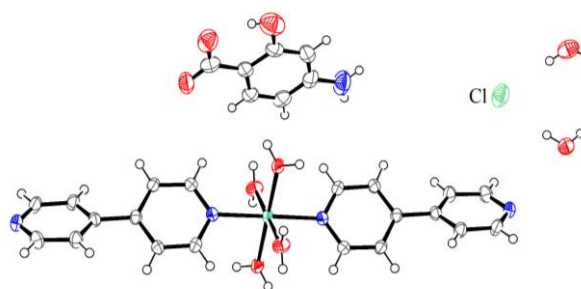


Figura 1. Unidade de repetição dos complexos **1 e 3**.

Os sítios metálicos dos complexos **1 e 3** aparecem coordenados a dois ligantes nitrogenados bipi em posição terminal; neutralizando a unidade catiônica (com carga divalente) pode ser observada a presença de um ânion aminosalicilato e um ânion cloreto. Os complexos **2 e 4**, devido à utilização dos íons nitrato e sulfato em suas respectivas sínteses, não formaram cristais com qualidade para resolução estrutural, provavelmente devido ao tamanho dos mesmos, muito maiores que o íon cloreto, influenciando assim as forças que regem a formação de tais sólidos.

Conclusões

Os resultados obtidos demonstram a importância da espectroscopia vibracional como ferramenta na caracterização dos complexos formados a partir dos blocos construtores HAS e bipi com diferentes metais de transição, além da confirmação da presença dos íons inorgânicos NO₃⁻ e SO₄²⁻ na constituição de seus respectivos arranjos. A análise de difração de raios X evidenciou a presença do íon Cl⁻ na estrutura dos compostos **1 e 3**, e os complexos contendo íons nitrato e sulfato não formaram cristais adequados para resolução das estruturas.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG e LabCri (UFMG).

Referências

- Garcia, H. C.; Diniz, R.; Yoshida, M.I.; de Oliveira, L.F.C. *CrystEngComm* **2009**, 11, 881.
- Garcia, H.C.; Diniz R.; de Oliveira, L.F.C. *CrystEngComm* **2012**, 14, 1812.