

Síntese, estrutura cristalina e estudo magnético de complexos bimetalícos do tipo Pd(II)-Cu(II)

Willian X. C. Oliveira* (IC), Marcos A. Ribeiro (PG)¹, Carlos B. Pinheiro (PQ)², Humberto O. Stumpf (PQ)¹, Marinez M. Costa (PG),³ Ana Paula S. Fontes (PQ)³, Wallace C. Nunes (PQ)⁴, Danielle Cangussu (PQ)⁵, Cynthia L. M. Pereira (PQ)¹ willianccoelho@gmail.com

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG; ²Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, MG; ³Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, MG; ⁴Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, RJ; ⁵ Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, GO.

Palavras Chave: compostos de coordenação, paládio, cobre, magnetismo molecular, difração de raios X

Introdução

A busca por sistemas que apresentem propriedades de interesse e que possam ser associadas de forma cooperativa consiste em um dos objetivos da química de coordenação e também da química de materiais. Dependendo do tipo de ligante, complexos de Pd(II) podem apresentar atividade biológica. Já os complexos de $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$, onde bpca= bis(2-piridilcarbonil)amidato são conhecidos paramagnéticos¹. Sabendo que ligantes do tipo oxamato também podem apresentar atividade biológica², empregou-se a estratégia de aliar estas propriedades na síntese de novos compostos de coordenação.

Neste trabalho serão apresentadas a estrutura cristalina e os estudos magnéticos dos complexos $[\text{Cu}(\text{bpca})_2[\text{Pd}(\text{opba})]$ e $[\text{Cu}(\text{bpca})_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2]$, onde opba é 1,2-fenileno-bis(oxamato) e mpba é 1,3-fenileno-bis(oxamato).

Resultados e Discussão

O complexo $[\text{Cu}(\text{bpca})_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{DMSO}$ (**1**) foi obtido pela reação entre $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ e $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{opba})].2\text{H}_2\text{O}$ em mistura dimetilssulfóxido (DMSO) - água por evaporação lenta. Já $[\text{Cu}(\text{bpca})_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2].8\text{H}_2\text{O}$ (**2**) foi obtido em meio aquoso pela reação entre $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ e $\text{K}_4[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2].4\text{H}_2\text{O}$. Os compostos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X (DRX) de monocristal, análise térmica (curvas TG e DTA) e magnetoquímica (medidas de magnetização (M) em função da temperatura (T) e magnetização em função do campo aplicado(H)).

As estruturas cristalinas de **1** e **2** são mostradas na Figura 1, onde os átomos de Pd(II) se encontram em sítio quadrático plano e os átomos de Cu(II) em sítio piramidal quadrático distorcido. O composto **1** apresenta uma unidade de $[\text{Pd}(\text{opba})]^{2-}$ coordenada por dois cátions $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ como ligantes terminais, originando um sistema trinuclear. Já **2** possui uma unidade de $[\text{Pd}_2(\text{mpba})_2]^{4-}$ e quatro unidades de $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ originando um sistema hexanuclear.

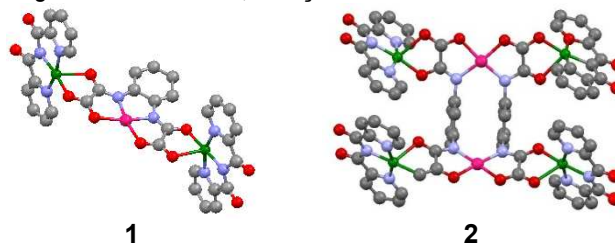


Figura 1. Estrutura cristalina obtida através de difração de raios X para **1** e **2**. Moléculas de solvente e átomos de hidrogênio foram omitidos para facilitar a visualização.

O composto **1** cristaliza-se no sistema monoclinico e possui como parâmetros de rede: $a=10,700\text{Å}$, $b=28,544\text{Å}$, $c=13,635\text{Å}$, $\alpha=90,00^\circ$, $\beta=101,29^\circ$, $\gamma=90,00^\circ$, $V=4083,83\text{Å}^3$, grupo espacial $P2_1$, $Z=4$. O composto **2** cristaliza-se no sistema triclinico, grupo espacial P-1, $a=7,6361\text{Å}$, $b=17,9385\text{Å}$, $c=27,1128\text{Å}$, $\alpha=80,765^\circ$, $\beta=88,540^\circ$, $\gamma=89,767^\circ$, $V=3664,59\text{Å}^3$, $Z=4$.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho confirmou a coordenação das unidades de $[\text{Cu}(\text{bpca})]^+$ ao grupo oxamato devido ao deslocamento da banda das carbonilas dos complexos de partida em 1660 e 1629 cm^{-1} para 1622 e 1601 cm^{-1} (**1**) e 1671 e 1642 cm^{-1} para 1622 e 1599 cm^{-1} (**2**).

Medidas magnéticas indicaram que, mesmo com o Pd(II) diamagnético separando as unidades portadoras de spin, **1** exibe comportamento antiferromagnético com $X_M T(291\text{K})=1,2\text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$; $M(3,2\text{K})=1,3\text{ N}\beta$ (à 6 T) e **2** é ferromagnético com $X_M T(291\text{K})=1,3\text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ e $M(3,1\text{K})=3,6\text{ N}\beta$ (à 6T).

Conclusões

Os resultados indicaram a obtenção de dois complexos inéditos do tipo Pd(II)-Cu(II) contendo grupos oxamato. As próximas etapas consistem no ajuste das curvas de M versus T para a determinação da constante de acoplamento (J) entre as unidades portadoras de spin, e também no estudo da atividade biológica dos complexos.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES.

¹ Kamiyama, A., Noguchi, T., Kajiwarra, T., Ito, T.; *Inorg. Chem.* **2002**, *41*,507.

² Vernon Cheney, B; Duchamp, D.J.; Christoffersent, R.E. *J Med. Chem.* **1983**, *26*, 719.