

Síntese e Caracterização de um Precursor de Magnetos Moleculares Contendo um Ligante Flexível do Tipo Oxamato.

Walace D. do Pim* (IC)¹, Marcos A. Ribeiro (PG)¹, Carlos B. Pinheiro (PQ)², Humberto O. Stumpf (PQ)¹, Wallace C. Nunes (PQ)³, Miguel A. Novak (PQ)⁴, Cynthia L. M. Pereira (PQ)¹ doti@ufmg.br

¹Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 31270-901, Belo Horizonte, MG;

²Departamento de Física, ICEx, UFMG; ³Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense (UFF), RJ; ⁴Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), RJ.

Palavras Chave: magnetismo molecular, cobre(II), oxamato.

Introdução

A preparação de novos sistemas moleculares com propriedades físicas interessantes tem sido um alvo de várias áreas de pesquisa. Nosso grupo tem buscado preparar sistemas contendo metais de transição e ligantes contendo pontes do tipo oxamato, que é sabidamente um grupo de interesse devido ao seu poder de transmitir a interação magnética entre centros metálicos¹. Neste trabalho apresentamos ligante e precursor de Cu(II) inéditos para obtenção de magnetos moleculares. O ligante é dito flexível, pois é capaz de girar seus ângulos de torção formando estruturas supramoleculares.

Resultados e Discussão

Partindo-se da amina 2,2'-etilenodianilina e do cloreto de etiloxalila em THF, preparou-se o ligante edpba (= 2,2'-etilenodifenilenobis(oxamato) de etila). O ligante foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C e difração de raios X (DRX) de monocristal. IV (KBr, cm⁻¹): 3415,3399 (ν_{N-H}), 2982, 2982, 2876 (ν_{C-H}), 1763, 1715 (ν_{C=O}), 1587,1526 (ν_{C=C} anel), 1467,1454,1367 (δ_{C-H}) cm⁻¹. RMN de ¹H (δ, ppm): 1,32 (3H, tripleto, CH₃), 2,77 (2H, singleto, CH₂ ponte), 4,36 (2H, quarteto, CH₂), 7,28 (4H, anel aromático), 10,35 (1H, singleto, NH) ppm. RMN de ¹³C (δ, ppm):14,24 (C₁), 31,57 (C₁₁), 62,72 (C₂), 126,95 (C₆), 127,24 (C₈), 129,83 (C₇ e C₉), 134,62 (C₁₀), 137,18 (C₅), 156,88 (N-C=O), 161,27 (O-C=O) ppm. O composto cristaliza-se no sistema monoclinico, grupo espacial P21/c; a=6,6560(2) Å, b=9,1479(2)Å, c=16,3405(4)Å, β = 93,502°m, Z= 4.

Utilizando-se o ligante edpba e Cu(NO₃)₂·3H₂O, em meio básico, foram obtidos monocristais verdes de [Cu₂(edpba)₂(EtOH)₂]·EtOH·H₂O (**1**). O composto foi caracterizado por espectroscopia de IV, análise elementar, análise térmica (curvas TG e DTA) e DRX de monocristal. [Exp.(calc.)] para C₄₂H₄₈Cu₂N₄O₁₆ (**1**): %Cu 12,53 (12,81); %C 48,33 (50,85), %H 3,93 (4,88); %N 6,12 (5,65). A curva TG para o complexo evidenciou dois eventos principais entre 25,07 e 204,14°C, o que corresponde à perda de 15,81% da massa do complexo e pode estar associado à perda de uma molécula de água e uma

de etanol (15,74%). Os demais eventos foram associados à termodecomposição do complexo.

A estrutura cristalina de **1** foi determinada por DRX de monocristal (Figura 1) e consiste de um dinuclear contendo dois átomos de cobre formando pontes oxo através dos ligantes oxamato. Duas moléculas de etanol desordenadas coordenadas aos átomos de cobre formam um octaedro distorcido. Além disso, há uma molécula de etanol e de água como solventes de cristalização, também desordenadas e, por isso, estas estão omitidas a fim de melhorar a visualização da estrutura. A célula unitária, cujo grupo espacial é P-1, apresentou os seguintes parâmetros de rede: a = 8,8221 Å, b = 11,5730 Å, c = 13,5452 Å, α = 68,274° β = 86,530° e γ = 82,154° e V=1272,6 Å³.

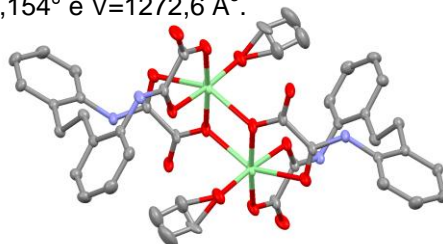


Figura 1: Representação estrutural de [Cu₂(edpba)₂(EtOH)₂]·EtOH·H₂O. Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.

Medidas magnéticas preliminares de magnetização em função da temperatura realizadas em **1** sugerem o acoplamento ferromagnético entre as unidades portadoras de spin (valor de χ_MT (291K) = 0,7 emu K mol⁻¹).

Conclusões

Os resultados mostraram a formação de dois compostos inéditos: um ligante flexível contendo pontes do tipo oxamato e um precursor de magnetos moleculares com Cu(II). As perspectivas incluem a obtenção de compostos bimetalicos contendo este precursor e a completa caracterização magnética dos mesmos.

Agradecimentos

Capes, CNPq, Fapemig. Agradecemos ao Felipe P. G. Euzébio pelas medidas de RMN de ¹H e ¹³C, ao Leandro P. Ribeiro pelas curvas TG e DTA.

¹ Kahn, O. Accounts of Chemical Research **2000**, *33*, 647-657.