

Síntese e caracterização de compostos trinucleares contendo um ligante ponte do tipo oxamato e o ligante terminal bpca

Eric J. Mascarenhas^{*1} (IC), Thiago L. Oliveira¹ (PG), Danielle C. C. Gomes¹ (PQ)

1 - Laboratório de Síntese Molecular – Instituto de Química - Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia 74001-970, Brasil

e-mail: mascarenhas.ericj@gmail.com

Palavras Chave: Compostos de coordenação, Cobre, Ferro, bpca, Oxamato.

Introdução

O estudo de magnetos moleculares tem sido uma área de grande interesse nos últimos anos devido às diversas propriedades que esses materiais podem apresentar. Um grande desafio tem sido a busca por novos materiais que apresentem ordenamento magnético¹ e para que isso seja alcançado a escolha dos ligantes e dos centros paramagnéticos deve seguir um estudo rigoroso. Neste ramo, o uso de complexos polinucleares aliado ao uso de ligantes em ponte do tipo oxamato têm ganhado bastante atenção devido à diversidade de características magnéticas e supramoleculares que podem assumir.² Complexos trinucleares são uma alternativa para obter-se estado de multiplicidade de spin-alto em entidades polimetálicas sem a necessidade de imposição de interações ferromagnéticas, pois mesmo nas interações antiferromagnéticas, obtêm-se sempre dois spins alinhados paralelamente.

Neste trabalho tem-se como objetivo reportar a síntese e caracterização de dois novos trimeros contendo o precursor $[\text{Cu}(\text{ppaCOOH})_2]^{2-}$ como ponte: os complexos $\{[\text{Cu}(\text{bpca})_2][\text{Cu}(\text{ppaCOOH})_2]\}$ (1) e $\{[\text{Fe}(\text{bpca})_2][\text{Cu}(\text{ppaCOOH})_2]\cdot\text{Cl}_2$ (2) onde bpca = bis(2-piridilcarbonil)amida e ppaCOOH = benzoato 4-(oxoacetil)amino (Fig. 1).

(a)

(b)

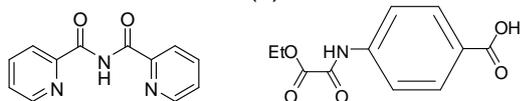


Figura 1. Ligantes usados nos compostos (1) e (2)

(a) Hbpca (b) $\text{H}_2\text{EtpaCOOH}$

Resultados e Discussão

Numa primeira etapa foram sintetizados os precursores $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{NO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ descritos na literatura.³ O ligante $\text{EtH}_2\text{ppaCOOH}$ foi obtido a partir de uma reação de condensação direta entre o ácido p-aminobenzoico e cloreto de etiloxalila em THF.

O precursor $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{ppaCOOH})_2]$ foi sintetizado in situ através da adição lenta de uma solução concentrada de $\text{Cu}(\text{NO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,55 mmol) à uma solução de $\text{EtH}_2\text{ppaCOOH}$ [1,1 mmol em 10 mL de H_2O (1) ou MeOH (2)]. Uma solução contendo $[\text{Cu}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{NO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0,5 mmol, 0,221g) em água [5 mL, para (1)] ou $[\text{Fe}(\text{bpca})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(0,67 mmol, 0,275 g) em MeOH (5 mL, para (2)) é adicionada lentamente à solução do precursor $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{ppaCOOH})_2]$. Após a adição, foi obtido um precipitado verde em (1) e um precipitado escuro, após evaporação lenta, para (2) com rendimentos de 64% e 25%, respectivamente. A tabela 1 mostra os principais picos de absorção na região do infravermelho e as tentativas de atribuições.

Bandas (cm ⁻¹)		Atribuições
(1)	(2)	
3090	3080	$\nu \text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ aromático
1718	1707	$\nu \text{C=O}$ amida bpca
1648	1646	$\nu \text{C=O}$ Amida ppaCOOH

Tabela 1. Principais picos de absorção na região do infravermelho para os compostos (1) e (2) e as suas respectivas tentativas de atribuição.

O pico típico da carbonila do Hbpca é em torno de 1710-1725 e não sofre considerável alteração, pois não há coordenação nessa região. Para o $\text{H}_2\text{EtpaCOOH}$ o pico típico das carbonilas ligadas à amida está em torno de 1682 e a absorção em frequências ligeiramente menores são atribuídas à coordenação dessas carbonilas aos cátions Cu^{II} no composto (1). No espectro do composto (2), observa-se na região de 1713 cm^{-1} a 1525 cm^{-1} uma banda larga centrada em 1648 que confirma presença do grupo C=O (carbonila bpca e carbonila ppaCOOH).

Conclusões

Estudos iniciais levaram à obtenção de dois novos complexos trinucleares com o ligante do tipo oxamato que foram caracterizados mediante espectro de absorção na região do infravermelho confirmando a complexação dos centros metálicos. O próximo passo desse trabalho visa a complementação da caracterização dos compostos e o estudo das propriedades magnéticas.

Agradecimentos

CNPQ, Capes, UFG

¹ Pardo, E.; García, R. R.; Cano, J.; Ottenwaelder, X.; Lecouëzec, R.; Journaux, Y.; Lloret, F.; Julve, M. *Dalton Trans.* **2008**, 21, 2780-2805

² Ruffer, T.; Braüer, B.; Meva, F. E.; Walfort, B.; Salvan, G.; Powell, A. K.; Hewitt, I. J.; Sorace, L.; Caneschi, A. *Inorg. Chim. Act.* **2007**, 360, 3777-3784

³ (a) Lerner, E. I.; Lippard, S. J. *J. Amer. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5397 (b) Wocadlo, S.; Massa, W.; Folgado, J. V. *Inorg. Chim. Act.* **1993**, 207, 199-206