

Síntese, Caracterização e Propriedades Magnéticas do composto dinuclear Cu^{II}Cu^{II} Contendo Oxamato e ligante 1,3-diaminopropano.

Walace D. do Pim (IC)*¹, Tatiana R. G. Simões (PG)¹, Gilmar P. de Souza (PQ)², Marcos A. Ribeiro (PG)¹, Carlos B. Pinheiro (PQ)³, Humberto O. Stumpf (PQ)¹. doti@ufmg.br

1-Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais. 2-Departamento de Química, ICEB, Universidade Federal de Ouro Preto. 3-Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais.

Palavras Chave: Oxamato, ligante de terminação, composto dinuclear de cobre

Introdução

A estratégia de utilização de complexos como ligantes para preparar sistemas com dimensionalidade controlada tem sido alvo de diversos grupos de pesquisa em materiais moleculares. Neste trabalho apresentamos um dímero de cobre assimétrico, que pode funcionar como precursor para outros sistemas moleculares contendo mais centros metálicos^{1,2}.

Resultados e Discussão

Preparou-se a solução *in situ* de [Cu(dap)Cl₂], em que dap = diaminopropano, adicionando-se uma solução aquosa de diaminopropano a uma solução aquosa de CuCl₂·2H₂O. Esta solução foi adicionada a uma solução aquosa de (Bu₄N)₂[Cu(opba)]. Formou-se uma solução azul límpida que levou à formação de monocristais verde-azulados.

O produto foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, análise elementar, análise térmica (TG e DTA) e difração de raios X. Além disso, estudaram-se as propriedades magnéticas do composto.

[Exp.(calc.)] para C₁₃H₁₈Cu₂N₄O₈ (1): %Cu 26,4 (26,2) %C 32,2 (32,2); %H 3,7 (3,7); %N 11,5 (11,5). IV (KBr, cm⁻¹): 3448 (ν_{O-H}), 3254, 3228 (ν_{N-H}), 2966,2951 (ν_{C-H}), 1642, 1602 (ν_{C=O}), 1472, 1432 (ν_{C=C}), 1353 (ν_{C-N}) 782 (δ_{N-H}) e 768 (δ_{C-H}).

A análise térmica foi realizada em atmosfera de nitrogênio. A curva TG mostrou uma perda de 8,1% de massa até 164,4 °C, que corresponde a duas moléculas de H₂O (calc. 7,4%). A segunda perda juntamente com a terceira (52,4%) até 393 °C estão associadas à decomposição dos ligantes dap e opba (calc. 54,0%) levando à formação de carbonato de cobre(I). A última etapa de perda de massa de 7,8 % está associada à decomposição do carbonato a óxido de Cu(I) (calc. 9,0%).

Foi realizada difração de Raios X de monocristal utilizando-se um tubo de molibdênio à temperatura de 270 K. O sistema cristalino é triclinico e grupo espacial P-1. Parâmetros de rede: a=6,9426(5) Å, b=10,4944(7) Å, c=11,9846(8) Å, α=76,242(5)°, β=88,366(5)°, γ=73,715(6)°, V=813,42(19) Å³. A 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

estrutura é representada na Figura 1. O composto dinuclear de Cu(II) apresenta um átomo de cobre em sítio quadrático planar e o outro em sítio de pirâmide de base quadrada distorcido.



Figura 1– Estrutura de [Cu(opba)Cu(dap)(H₂O)].H₂O

A curva do produto da suscetibilidade magnética molar pela temperatura ($\chi_M T$) em função da temperatura feita sob a aplicação de um campo de 3 kOe mostrou que há um decréscimo dos valores de $\chi_M T$ à medida que a temperatura diminui. Isto é esperado devido às interações antiferromagnéticas entre os centros metálicos do composto. O valor de $\chi_M T$ à temperatura ambiente encontrado foi de 0,36 emu K mol⁻¹ (calc. (*Spin only*)= 0,75). O valor experimental comprova que as interações antiferromagnéticas são fortes, o que também se pode inferir da medida de magnetização em função do campo aplicado a 4K, pois o valor de magnetização a 60 kOe encontrado foi de 0,019 N β , valor próximo de zero.

Conclusões

As análises realizadas indicam que o composto [Cu(opba)Cu(dap)(H₂O)].H₂O foi preparado com sucesso. A medidas magnéticas mostraram forte acoplamento antiferromagnético entre os centros metálicos do dinuclear de Cu(II).

Este composto apresenta grupos carbonilos externos que abrem a possibilidade de complexação com outro centro metálico magnético.

Agradecimentos

Capes, CNPq, Fapemig. Agradecemos ao Ivo F. Teixeira pelas análises térmicas realizadas.

¹ Ruffer, T.; Bräuer, B.; Meva, F.E e Sorace, L. *Inorg. Chim. Acta.* **2009**, 362, 563-569.

² Dul, M.C.; Pardo, E.; Lescouëzec, R.; Journaux, Y.; Ferrando-Soria, J.; Ruiz-García, R.; Cano, J.; Julve, M.; Lloret, F.; Cangussu, D.; Pereira, C. L. M.; Stumpf, H. O.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C. **2010**, 254, 2281-2296.