

Investigação via ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e difração de raios-X de compostos de cobre(II) contendo o grupo naftol

Érika S. Bull^{1,2} (PG)*, Christiane Fernandes² (PQ), Adolfo Horn Jr² (PQ), Adailton J. Bortoluzzi³ (PQ), Roberto W. A. Franco⁴ (PQ) *erikabull@gmail.com

¹Instituto Fed. de Educ., Ciência e Tecnologia Fluminense, IFF, Câmpus Campos Centro, Campos dos Goytacazes/RJ. ²Laboratório de Ciências Químicas, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ. ³Departamento de Química, UFSC, Florianópolis/SC. ⁴Laboratório de Ciências Físicas, UENF, Campos dos Goytacazes/RJ.

Palavras Chave: difração de raios-X, RPE, complexos de cobre(II)

Introdução

Complementando a caracterização físico-química de compostos de coordenação de cobre(II) (1)-(4) contendo grupo naftol¹, relatamos neste trabalho o estudo via RPE, em solução, e a estrutura de raios-X para o complexo (2).

Resultados e Discussão

A estrutura cristalina para o complexo (2) indica a obtenção do composto binuclear $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})(\mu\text{-Cl}_2)\text{Cu}(\text{H}_2\text{L})]\text{Cl}_2$ ($\text{H}_2\text{L} = 1\text{-}\{2\text{-hidroxibenzil}(2\text{-piridilmetil})\text{amino}\} - 3 - (1\text{-naftiloxi})\text{-}2\text{-propanol}$), onde cada átomo de cobre(II) está hexacoordenado e apresenta-se coordenado a dois átomos de nitrogênio (amínico e piridínico) e a dois átomos de oxigênio (grupo álcool e fenólico). Adicionalmente, há duas pontes cloro entre os centros metálicos.

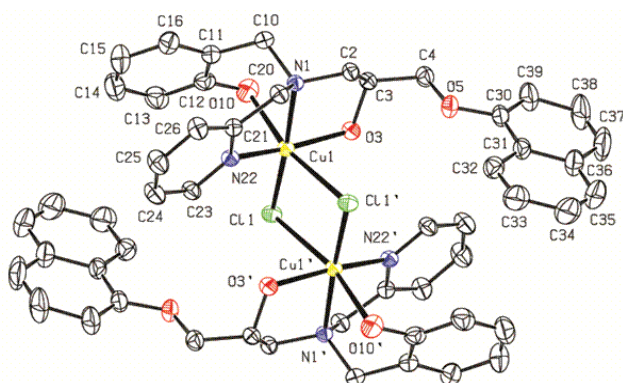


Figura 1. ZORTEP para o cátion do composto (2). Distâncias (Å) e ângulos (°) selecionados: Cu(1)-N(22) 1,9783(13); Cu(1)-O(3) 1,9824(11); Cu(1)-N(1) 2,0374(13); Cu(1)-Cl(1) 2,2436(4); Cu(1)-Cl(1') 2,8657(4); N(22)-Cu(1)-O(3) 164,01(5); N(22)-Cu(1)-N(1) 83,21(5); O(3)-Cu(1)-N(1) 84,20(5); N(22)-Cu(1)-Cl(1) 99,81(4); O(3)-Cu(1)-Cl(1) 94,02(4); N(1)-Cu(1)-Cl(1) 171,67(4); N(22)-Cu(1)-Cl(1') 85,82(4); O(3)-Cu(1)-Cl(1') 85,18(4); N(1)-Cu(1)-Cl(1') 93,64(4); Cl(1)-Cu(1)-Cl(1') 94,326(13).

Os espectros de RPE para os complexos (1)-(4) (Figura 2) apresentam quatro linhas, típicas de centros de cobre(II) isolados, em ambiente axial simétrico. Os espectros obtidos apresentam $g_{\parallel} > g_{\perp} > 2,0023$ e $A_{\parallel} > A_{\perp}$, indicando a presença de íons Cu^{2+}

localizados em centros octaédricos distorcidos (D_{4h}) alongados ao longo do eixo z, sendo o seu estado fundamental $d_{x^2-y^2}$ (${}^2B_{1g}$)³ (Tabela 1).

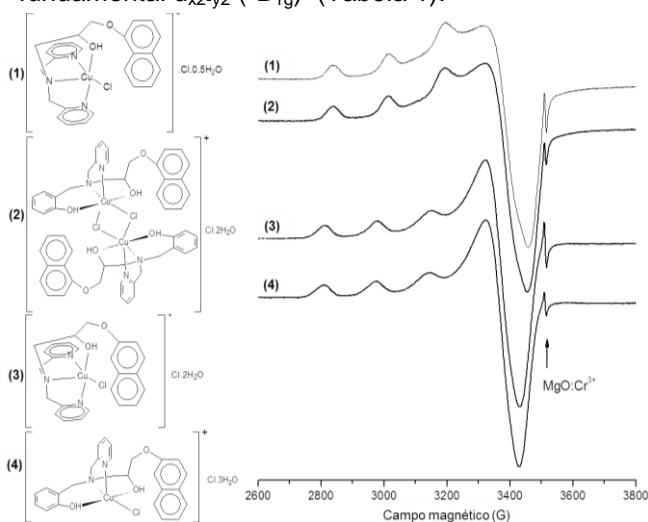


Figura 2. Espectros de RPE para os complexos (1)-(4), em solução de DMSO, a 100K. O MgO:Cr^{3+} ($g = 1,9797$) foi utilizado como sinal de referência.

Tabela 1. Parâmetros Hamiltoniano de spin obtidos por simulação dos espectros experimentais para os complexos (1)-(4) utilizando o programa Qpow.

Complexo	(1)	(2)	(3)	(4)
$g_{\parallel} (\pm 0,001)$	2,242	2,242	2,273	2,275
$g_{\perp} (\pm 0,004)$	2,055	2,060	2,065	2,063
$A_{\parallel} (\text{MHz}) (\pm 5)$	540	540	520	520
$A_{\perp} (\text{MHz}) (\pm 5)$	20	27	30	20

Conclusões

A técnica de RPE indica que a estrutura binuclear, proposta por difração de raios X para (2), não é mantida em solução de DMSO.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, IFF, INCT- Catálise.

¹ Lopes, B. F. Tese (Doutorado em Ciências Naturais), UENF, Campos dos Goytacazes, 2012.

² Williams, C. J.; Morris, H.; Svorec, J.; Valkova, M.; Valko, M.; Moncol, J.; Mazur, M.; Valach, F.; Melnik, M. *J. Molecular Structure*, 2003, 659, 53-60.

³ Kalfaoglu, E.; Karabulut, B. *Chem. Physical Letters*, 2011, 505, 154-156.