

Novo complexo contendo Fe^{II} e um ligante pirazólico funcionalizado

Isac M. Dias¹(IC), Antonio G. B. da Cruz¹(PQ) & Guilherme P. Guedes*¹(PQ)

* guilherme@ufrj.br

¹Departamento de Química, BR 465 ,km 7, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ

Palavras Chave: Pirazol, composto de coordenação, ferro(II)

Abstract

A new complex was obtained by coordinating a pyrazole-based ligand to Fe^{II} ion. The ligand and complex were characterized by IR, UV-vis, NMR, single-crystal X-ray diffraction and cyclic voltammetry.

Introdução

Heterociclos aromáticos têm sido amplamente utilizados na síntese de compostos de coordenação como bloco construtores. Dentre essas espécies os pirazóis¹ destacam-se devido aos seus diversos modos de coordenação e à possibilidade de funcionalização, o que permite modular a arquitetura final dos compostos. Complexos contendo ligantes pirazólicos e íons metálicos de configuração eletrônica d⁴-d⁷, tais como o íon Fe^{II}, por exemplo, podem sofrer o fenômeno de transição de spin (spin crossover²) no qual a aplicação de um estímulo externo (temperatura, pressão ou luz) pode promover uma transição de spin, alternando-se os estados diamagnético (baixo-spin) e paramagnético (alto-spin). Tal característica transforma esses complexos em potenciais candidatos a dispositivos de armazenamentos de dados a nível molecular³. Desta forma, o trabalho apresentará a caracterização de um complexo inédito contendo o ligante 5-amino-1-(benzotiazol-2-il)-1H-pirazol-4-carboxilato de potássio (KL) coordenado ao íon Fe^{II}.

Resultados e Discussão

A síntese do pré-ligante (KL) está descrita abaixo.



Figura 1. Rota sintética do pré-ligante KL.

Através do espectro de infravermelho observou-se bandas em 3414 e 3290 cm⁻¹ (νN-H), 1617 cm⁻¹ (νC=O), 1420 a 1541 cm⁻¹ (νC=C). Pela análise de RMN-¹H constatou-se um sinal alargado em 7,65 ppm referente ao sinal da amina. Na região de 8,10 e 7,40 ppm observam-se os sinais dos núcleos aromáticos.

A síntese do complexo foi feita por difusão lenta das soluções de FeCl₂.4H₂O e do ligante em um tubo de

ensaio, observando-se a formação de monocristais amarelos após quatro dias.

A análise por espectroscopia FTIR do composto mostrou deslocamentos significativos das bandas referentes ao ligante sugerindo a formação do complexo. Na comparação do espectro eletrônico do complexo e do ligante, verificou-se o surgimento de uma nova banda em 430 nm, indicando a coordenação entre ligante e o metal. Através da voltametria cíclica observou-se uma oxidação quasi-reversível em E_{1/2}=0,289V associado ao par redox Fe^{II}/Fe^{III}. A estrutura cristalina do composto está ilustrada na Figura 2. O complexo cristalizou em um sistema monoclinico, grupo de espaço P2₁/n e com parâmetros de célula unitária: a=6,487(5)Å, b=54,451(5)Å, c=7,925(5)Å, β=99,454(5)Å e V=2761,28Å³. O íon Fe^{II} possui uma geometria octaédrica distorcida, onde, está coordenado a dois grupos carboxilatos do ligante KL e a quatro moléculas de água. Os comprimentos de ligações são 2.100(2) e 2.084(2)Å para as ligações O_{carboxilato}-Fe, e 2.196(2), 2.148(2), 2.154(2) e 2.139(2)Å para as ligações O_{H₂O}-Fe. Estes comprimentos são característicos de Fe^{II} no estado spin-alto⁴.

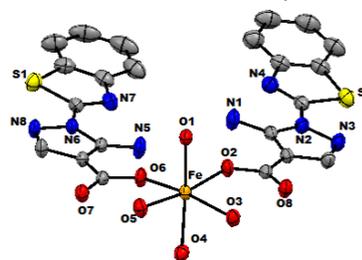


Figura 2. Estrutura cristalina do complexo.

Conclusões

O ligante KL e o seu respectivo complexo inédito foram obtidos e caracterizados. A estrutura cristalina mostra que o complexo poderá ser utilizado também como bloco construtor de sistemas de maior nuclearidade, visto que há sítios de coordenação livres no ligante. As propriedades magnéticas serão estudadas futuramente por magnetometria SQUID.

Agradecimentos

FAPERJ, CNPq e LDRX-UFF

¹ Netto, A. V. G.; Frem, R. C. G. *Quim. Nova.* **2008**, *31*, 1208-1217.

² Brooker, S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2880-2892.

³ Olguín, J.; Brooker, S. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *205*, 203-204.

⁴ Dankhof, K.; Lochenie, C.; Puchtler, F.; Weber, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 0000, 0-0.