

Complexos binucleares de Co^{II} e Ni^{II} com ligante *bis*(hidrazona) flexível

Letícia Barbosa de Oliveira¹(IC), Vânia D. Schwade¹(PQ)*, Bárbara Tirloni²(PQ).

vaniasschwade@gmail.com

¹Universidade Federal da Grande Dourados; ²Universidade Federal de Santa Maria.

Palavras Chave: síntese; *bis*(hidrazona) flexível; estrutura molecular.

Abstract

Co^{II} and Ni^{II} binuclear complexes with a flexible *bis*(hydrazone) ligand

The new flexible ligand reacts with Co^{II} and Ni^{II} chlorides in methanol without deprotonation. The binuclear complexes have the formula [M₂(H₂L)₂]Cl₄·xH₂O, and were characterized with infrared spectroscopy. The cobalt complex was studied with single crystal X ray diffraction.

Introdução

O estudo de ligantes *bis*(hidrazonas) flexíveis é crescente, e isso pode ser explicado pelo fato deles apresentarem propriedades luminescentes, atividade redox, magnetismo, entre outros.¹ Além disso, também já foram relatadas aplicações como quimiosensores moleculares seletivos.² O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização de um novo ligante *bis*(hidrazona) flexível e de complexos com Co^{II} e Ni^{II}. A coordenação desta base de Schiff com os centros metálicos paramagnéticos abre perspectivas futuras em aplicações em diversas áreas.

Resultados e Discussão

O ligante '*bis*(hidrazona)', H₂L, foi obtido através da condensação de 2-acetilpiridina e succinildihidrazida em etanol, sob refluxo. ¹H RMN (δ, ppm): 2.34 (6H, CH₃), 2.73-3.06 (4H, CH₂), 7.37 (2H, py), 7.81 (2H, py), 8.03 (2H, py), 8.58 (2H, py), 10.50 (2H, NH).

Para a síntese dos complexos [M₂(H₂L)₂]Cl₄·xH₂O (M = Co, Ni), adicionou-se, ao ligante em suspensão em metanol, quantidade equimolar de solução do cloreto metálico polihidratado no mesmo solvente. A mistura reacional foi mantida sob agitação em t.a. durante 2 horas, filtrada e armazenada, da qual cristais foram observados após alguns dias com a evaporação do solvente.

A caracterização espectroscópica foi realizada através de infravermelho, e apontou que o ligante encontra-se coordenado de forma neutra. Devido à presença de água solvato nos cristais, a banda de ν_{N-H} ficou sobreposta, mas o ν_{C=O} não sofreu grande deslocamento, comprovando que não houve desprotonação. No ligante livre, a banda de ν_{C=O} aparece em 1685 cm⁻¹ e nos complexos de Co e Ni, em 1618 e 1621 cm⁻¹, respectivamente.

39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Criar e Empreender

Cristais vermelhos do complexo de cobalto foram analisados por difratometria de raios X em monocristal. A estrutura do complexo catiônico formado é dimérica, onde os centros metálicos apresentam geometria octaédrica através da coordenação de dois ligantes (Figura 1). Íons cloreto atuam como contra íons. O composto [Co₂(H₂L)₂]Cl₄·3H₂O cristalizou no sistema cristalino Trigonal, grupo espacial R $\bar{3}$.

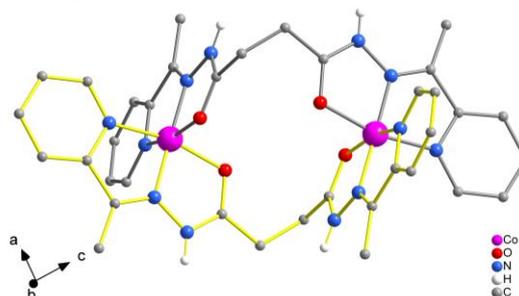


Figura 1. Estrutura cristalina do complexo catiônico [Co₂(H₂L)₂]⁴⁺. Para fim de clareza, átomos de hidrogênio foram omitidos, exceto NH.

Devido à alta similaridade nos espectros de infravermelho, estrutura dimérica análoga à do complexo de Co^{II} é esperada para o complexo de Ni^{II}. A utilização de cloreto metálico e reação à t.a. pode ter sido decisiva na obtenção do complexo, uma vez que na literatura o complexo monomérico formado com o ligante derivado da oxalildihidrazida desprotonou da reação com acetato de Ni^{II} e aquecimento (a coordenação ocorre somente pelos átomos de N e o ν_{C=O} é observado em 1673 cm⁻¹).³

Conclusões

Quando a reação é realizada sem utilização de base, o ligante *bis*(hidrazona) flexível coordena-se de forma neutra a íons metálicos Co^{II} e Ni^{II}, formando complexos catiônicos diméricos. A boa solubilidade observada para estes complexos facilita sua utilização em diversas aplicações.

Agradecimentos

PIBIC-CNPq (edital 01/2015/COPQ/PROPP/UFGD).

¹ He, Z.; He, C.; Wang, Z.-M.; Gao, E.-Q.; Liu, Y.; Yan, C.-H. *Dalton Trans.*, **2004**, 502.

² Wu, H.; He, C.; Lin, Z.; Liu, Y.; Duan, C. *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 408.

³ Sen, S.; Choudhury, C. R.; Talukder, P.; Mitra, S.; Westerhausen, M.; Kneifel, A. N.; Desplanches, C.; Daro, N. e Sutter, J.-P. *Polyhedron*, **2006**, *25*, 1271.