

Síntese e estudo das propriedades magnéticas de complexos bimetálicos com metais 3d e 4f e ligantes do tipo oxamato.

Ramon Silva Vilela, Danielle Cangussu Castro Gomes

Instituto de Química – Universidade Federal de Goiás – 740001 – 970 – Brasil

ramon_5734@hotmail.com; daniellecangussu@quimica.ufg.br

INTRODUÇÃO

A química de coordenação moderna surge no fim do século dezenove com o trabalho fundamental de Alfred Werner que proporciona as idéias básicas acerca da geometria e estereoquímica do arranjo molecular dos ligantes coordenados a um centro metálico. Desde o surgimento da química de coordenação moderna se tem como importância fundamental nesse ramo de pesquisa a completa compreensão da estrutura eletrônica das espécies complexas, sendo esta responsável por suas propriedades ópticas, redox e magnéticas.¹

Neste âmbito, a natureza da interação metal-ligante é estabelecida como uma ligação covalente fraca, a meio caminho de uma interação puramente eletrostática e uma ligação covalente forte. Portanto, o estudo das propriedades magnéticas dos complexos tem contribuído de forma importante para o conhecimento da estrutura e da ligação exibidas pelos compostos de coordenação, ao mesmo tempo em que tem conduzido ao desenvolvimento de uma nova disciplina dentro da magnetoquímica conhecida como *magnetismo molecular*.²

O magnetismo molecular tem crescido como uma disciplina científica que concebe, projeta, sintetiza, estuda e usa novos materiais magnéticos moleculares. Esta disciplina tem como objetivo projetar e sintetizar novas moléculas com estado de spin controlado, e tem atraído o interesse de muitos grupos de pesquisadores devido ao seu imenso caráter multidisciplinar, se valendo de recursos da química inorgânica, orgânica, analítica, quântica etc. Portanto, o planejamento de sistemas que exibem uma ordem magnética a alta temperatura (T_c , temperatura crítica) através da montagem de unidades inorgânicas paramagnéticas discretas ou puramente orgânicas com propriedades adicionais (quiralidade, condutividade elétrica, ótica não-linear, fotomagnetismo, dentre outras) é um importante tópico onde resultados extraordinários têm sido descritos.

Dentro deste contexto e com a finalidade de obter sistemas que apresentem interações magnéticas fortes entre centros paramagnéticos separados, é necessário utilizar ligantes que formem pontes entre os centros metálicos e que sejam capazes de transmitir estas interações a

longa distância e, ainda, seleccioná-los adequadamente, caso seja necessário o controle da nuclearidade dos sistemas.³

Recentemente a busca por sistemas magnéticos moleculares contendo elementos do bloco f tem despertado grande interesse devido à anisotropia magnética molecular que é uma condição requerida para obtenção de sistemas SMM's (Single-molecule magnet) e SCM's (Single-chain magnet) que apresentam propriedades tais como relaxação lenta da magnetização e tunelamento quântico. Alguns exemplos com ligantes do tipo oxamato foram descritos na literatura apresentando propriedades magnéticas interessantes.⁴

Um dos trabalhos pioneiros em magnetismo molecular associando cadeias heterobimetálicas com metais 3d e 4f em uma mesma entidade molecular é relatado por Oushoorn et al. em 1996, num trabalho sobre cadeias de fórmula $\text{Ln}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot \text{S}$, onde S representa moléculas de solvente e Ln são íons lantanídeos trivalentes. A estrutura destes complexos consiste em infinitas unidades construtoras em um arranjo do “tipo escada” paralelas umas às outras ligadas em ponte por uma unidade $\text{Cu}(\text{opba})$, como mostrado na figura 1.⁵

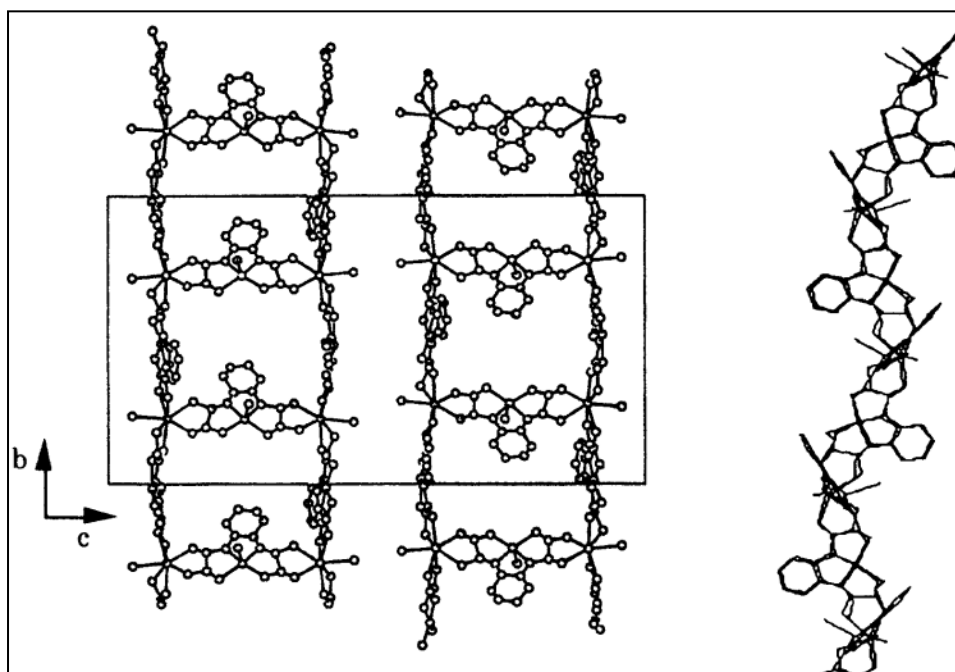


Figura 1 : Estrutura cristalina da cadeia $\text{Ln}_2[\text{Cu}(\text{opba})]_3 \cdot \text{S}$

Além de interessantes propriedades magnéticas, nos últimos anos os complexos e os polímeros de coordenação envolvendo íons 3d e 4f na mesma entidade molecular tem recebido

atenção especial devido à sua habilidade de combinar propriedades físicas específicas, estruturas cristalinas originais e formar materiais híbridos multifuncionais. Mais atualmente, o design de sistemas estas propriedades magnéticas e alta porosidade vêm ganhando destaque, visto que estes sistemas exibem alta eficiência em separação seletiva, catálise e armazenamento de gases, além de alta área superficial e superfícies modificáveis.⁶ No entanto, à medida que se aumenta a porosidade da entidade hospedeira, diminui-se a solubilidade da mesma, o que torna a obtenção de cristais para a determinação da estrutura cristalina dos complexos por difração de Raios-X muito dificultosa.⁷

Neste trabalho sintetizaram-se e caracterizaram-se três ligantes do tipo oxamato, um precursor dinuclear de Cu(II) e três complexos bimetálicos 3d-4f.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1- Síntese dos Ligantes:

Os ligantes são sintetizados mediante uma reação de condensação direta entre as aminas aromáticas com o Cloreto de etiloxalila em THF (Figura 2). Os ligantes foram caracterizados por espectroscopia de absorção no infravermelho, análise elementar e ressonância magnética nuclear.

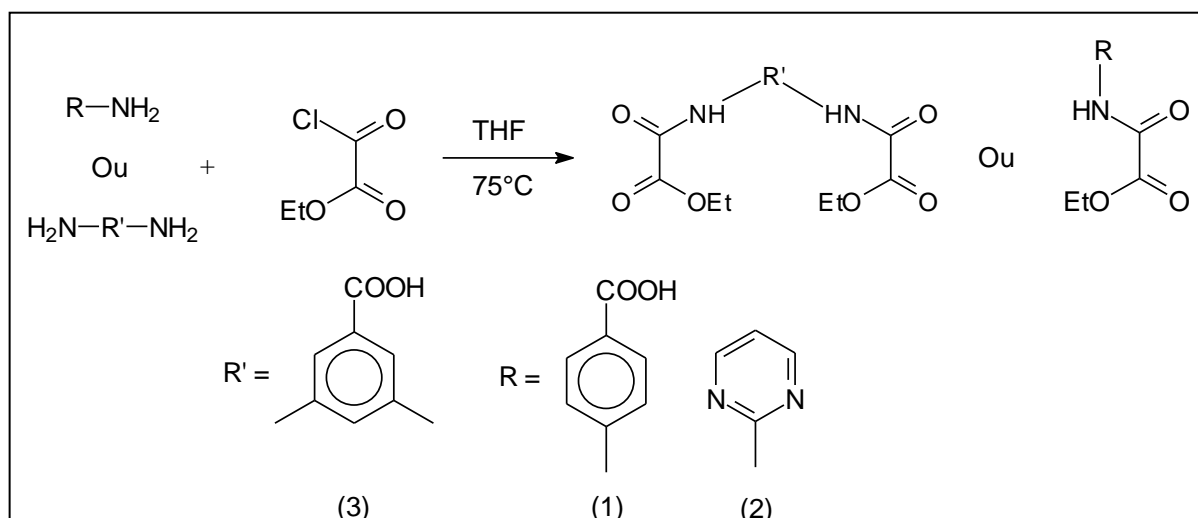


Figura 2: Esquema geral da síntese dos ligantes

1.1 Síntese do ligante HETppaCOOH (1)

Em um balão de 250 mL adicionou-se 80 mL de THF anidro e 4,12 g (30 mmol) de

ácido 4-amino benzóico. O sistema então é resfriado à 0 °C em banho de gelo e então adicionou-se 3,35 mL (30 mmol) de cloreto de etiloxalila dissolvidos em THF gota a gota. A mistura então foi deixada sob refluxo em agitação vigorosa por 4 horas. Terminado o refluxo a mistura foi filtrada em papel de filtro e depois conduzida ao rotaevaporador para a retirada do solvente, fornecendo um sólido branco, sendo este o produto desejado. Rendimento: 90%

1.2 Síntese do ligante HEtap (2)

Em um balão de 250 mL adicionou-se 80 mL de THF anidro e 3,00 g (30 mmol) de 2,2 – aminopirimidina. O sistema foi resfriado à 0 °C em banho de gelo e adicionou-se 3,2 ml de trietilamina, fazendo com que toda amina se dissolvesse. Em seguida adicionou-se 3,54 mL (30 mmol) de cloreto de etiloxalila dissolvidos em THF gota a gota. A mistura foi deixada sob refluxo em agitação vigorosa por 3 horas. A 80 °C. Terminado o refluxo a mistura foi filtrada em papel de filtro e depois conduzida ao rotaevaporador para a retirada do solvente, fornecendo um sólido branco, que foi lavado duas vezes com éter gelado, sendo este o produto desejado. Rendimento: 75%

1.3 Síntese do ligante H₂Et₂mpbaCOOH (3)

Em um balão de 500 mL contendo 100 mL de THF anidro adicionou-se 1,52 g (10 mmol) de ácido 3,5 – aminobenzóico e em seguida resfriou-se o sistema a 0 °C em banho de gelo. Em seguida adicionou-se 2,8 mL (20 mmol) de cloreto de etil oxalila dissolvidos em 20 mL de THF. O sistema foi deixado em refluxo a 70 °C por 3 horas. Após o término do refluxo a mistura resultante foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada em papel de filtro e a solução resultante foi levada ao rotaevaporador até a completa remoção do solvente gerando um sólido que foi seco à vácuo. Rendimento: 87%

2 – Síntese do complexo Na{Na₅Cu₂[mpba(COOH)]₂}.9H₂O (4)

O precursor Na{Na₅Cu₂[mpba(COOH)]₂}.9H₂O} foi sintetizado a partir de 0,2 g (0,6 mmol) do ligante H₂Et₂mpbaCOOH em 15 mL de uma mistura H₂O/MeOH 2:1. A essa solução adicionou-se 0,2 g (1,8 mmol) de NaOH dissolvidos na me H₂O/MeOH 2:1 havendo a dissolução total da amina. Deixou-se o sistema sob agitação por 10 minutos e em seguida adicionou-se 15 mL de uma solução de 0,26 g (0,3 mmol) de Cu(NO₃)₂·6H₂O à solução do ligante, gerando uma solução verde-escura. Deixou-se agitar por 30 minutos e em seguida o volume da solução foi reduzido a um terço no rotaevaporador. A solução concentrada do complexo foi colocada em difusão de vapor em metanol, formando cristais verdes em forma

de agulha, que foram caracterizados por difração de raios-X de monocristal.

3 – Síntese dos complexos bimetálicos 3d-4f.

3.2 Complexo 3d-4f a partir de (1)

O método de síntese utilizado para este complexo foi uma preparação *in situ* onde o precursor de Cu(II) é obtido em solução e a esta adiciona-se uma solução do segundo metal que neste caso é o La(III). Fez-se a síntese nas seguintes misturas de solventes a fim de se obter um meio no qual o produto final fosse solúvel (Tabela 1), mas observou-se que o produto é insolúvel.

Tabela 1: Misturas de solvente utilizadas na síntese dos complexos

Mistura	Cor do Produto	Solubilidade
H ₂ O/MeOH 1:1	Verde claro	Insolúvel
H ₂ O/DMSO (1:3)	Verde escuro	Insolúvel (forma suspensão)
H ₂ O/DMF	Verde escuro	Insolúvel (forma suspensão)

Para todas as misturas seguiu-se o mesmo procedimento: Dissolveu-se 0,1185 g (0,5 mmol) do ligante HETppaCOOH em 5 mL do solvente. Em seguida adicionou-se base com excesso de 7 vezes em relação ao ligante (0,085 g de LiOH, 3,5 mmol) e deixou-se sob agitação por alguns minutos até a dissolução de todo ligante. Após toda a dissolução do ligante adiciona-se gota a gota 10 mL de uma solução de CuCl₂·6H₂O, deixando após a adição de todo o metal a solução sob agitação por 30 minutos. Por fim à solução do bloco construtor de cobre adicionou-se 10 mL de LaCl₃·7H₂O gota a gota, formando imediatamente um precipitado verde, sendo este o produto final que foi separado por filtração e seco à vácuo.

Até o momento os complexos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

3.2 Complexo 3d-4f a partir de (2)

O procedimento é análogo à síntese anterior. Dissolveu-se 0,05 g (27 mmol) do ligante **2** em 5 mL de uma solução H₂O/MeOH 3:1 e adicionou-se 5 mL de uma solução de NaOH 0,036 g (90 mmol) em H₂O/MeOH 3:1. Deixou-se agitar a mistura durante alguns minutos para a total dissolução do ligante e adicionou-se 10 mL de uma solução etanólica de CuCl₂·6 H₂O (0,0215 g em H₂O/MeOH 3:1) gota à gota. Ao fim da adição a solução apresentava

coloração azul intensa.

A esta solução adicionou-se 0,040 g de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 10 mL de $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 3:1 lentamente. Já no início da adição do La^{3+} observou-se a formação de um precipitado azul claro, que depois foi separado por filtração e seco à vácuo.

O produto foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

3.3 Complexos bimetálicos 3d-4f a partir de (3)

Dissolveu-se 0,2 g (0,6 mmol) do complexo $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]\}$ (4) em uma mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 3:1 à quente. Em seguida adicionou-se 0,502 g (1,2 mmol) de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 10 mL de uma solução $\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ gota a gota. Durante a adição se formou um precipitado verde escuro que foi separado por filtração e seco à vácuo. O produto foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1 - Caracterização dos ligantes:

Os ligantes (1), (2) e (3) foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear e por análise elementar. Os resultados são mostrados abaixo:

1.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho.

As análises de infravermelho foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr e registradas na região de 4000 à 400 cm^{-1} . Utilizou-se um aparelho PerkinElmer Precesily Spectrun 400 FT-IR/FT-FIR Spertrometer situado na central analítica do IQ-UFG.

Tabela 2: Principais bandas de absorção no IR para os ligantes 1, 2 e 3

Bandas			Atribuições
(1)	(2)	(3)	
3336	3326	3299	ν N-H
3118	3137	3110	ν C_{sp^2} -H
2988	2982	2984	ν C_{sp^3} -H
1682	1722	1719	C=O ácido carboxílico
1724	1678	1612	C=O amida

Os espectros de IR mostram bandas características do grupo oxamato, que são: Os espectros de absorção na região do infravermelho apresentaram bandas características do ligante do tipo oxamato associado a amins secundárias; vibrações das ligações $\nu(\text{C-H})$ de aromático; vibrações das ligações $\nu(\text{C-H})$ de alifáticos e da carbonila $\nu(\text{C=O})$, conforme indicado na Tabela 2.⁸

1.2 Análise Elementar

As análises elementares dos ligantes **1** e **3** foram realizadas em um aparelho Thermo Flash 2000 Organic Elemental Analyzer localizado na central analítica do IQ-UFG, e os resultados da análise elementar são mostrados na tabela 3:

Tabela 3: Análise elementar dos ligantes 1 e 3

		%C	%H	%N
(1) $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5$	Calc.	55,69	4,64	5,91
MM = 237 g mol ⁻¹	Exper.	55,7	4,28	5,12
$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	Calc.	39,45	4,10	7,95
MM = 352 g mol ⁻¹	Exper.	35,97	3,08	7,93

Os resultados apresentados na tabela 3 estão dentro dos limites de erro permitidos (até 5% de erro relativo). Não foi realizada a análise elementar para o ligante **2**.

1.3 Ressonância Magnética Nuclear

As análises de RMN ¹H para os ligantes foram realizadas em DMSO deuterado, em um aparelho Bruker Avance 500 MHz do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do IQ-UFG.

Observou-se em todos os espectros um sinal em 2,5 ppm relativo ao solvente deuterado, espécie [(CHD₂)(CD₃)SO].⁸

Os sinais encontrados estão registrados na tabela 4, mostrada abaixo:

(1)		(2)		(3)	
δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)	δ (ppm)	J (Hz)
1,45 (t, 3H)	6,9	1,2 (t, 3H)	7,10	1,3 (t, 6H)	7,5
4,39 (q, 2H)	6,9	4,2 (q, 2H)	7,21	4,3 (q, 2H)	7,04
7,14 (m, 4H)	8,82	6,54 (t, 1H)	4,82	8,3 (d, H)	1,99
10,87 (sl, 1H)	8,82	8,2 (d, 2H)	4,81	8,42 (t, 1H)	1,99

2 – Caracterização do complexo $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})_2]\}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

O complexo $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})_2]\}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ derivado do ligante **1** foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do IR e os cristais obtidos por difusão de vapor do mesmo foram caracterizados por difração de Raios-X de monocristal.

2.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho

O espectro de absorção no IR para o complexo $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})_2]\}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ apresenta bandas de estiramento características do ligante (vibrações das ligações C-H alifático e aromático). Porém o fator determinante para se afirmar se houve a coordenação do ligante oxamato ao centro metálico de interesse é o deslocamento da frequência de vibração da ligação C=O para número de onda menor em relação ao número de onda apresentado pelo ligante livre e o desaparecimento da banda do estiramento da ligação N-H.

O espectro obtido para o complexo é apresentado na figura 3:

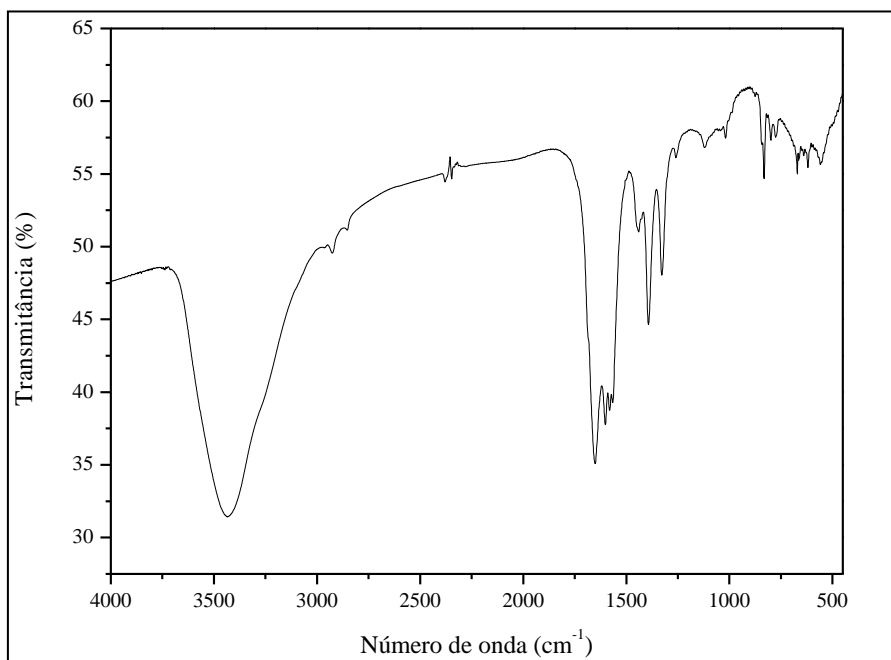


Figura 3: Espectro de absorção no IR para o complexo $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})_2]\}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

O espectro para o complexo $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})_2]\}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ apresenta intensa banda de absorção referente à água de hidratação em 3427 cm^{-1} . Observou-se o deslocamento da banda de absorção da ligação C=O de 1719 para 1652 cm^{-1} .

2.2 Estrutura cristalina

Os dados preliminares da difração de Raios-X de monocristal revelaram que o ligante

se coordena tanto pelo grupo oxamato quanto pelo grupo carboxilato substituinte do anel aromático. Esta forma de coordenação faz com que o complexo atue como a unidade monomérica que quando repetida forma um polímero tridimensional. Uma representação esquemática do complexo é mostrada na figura 4:

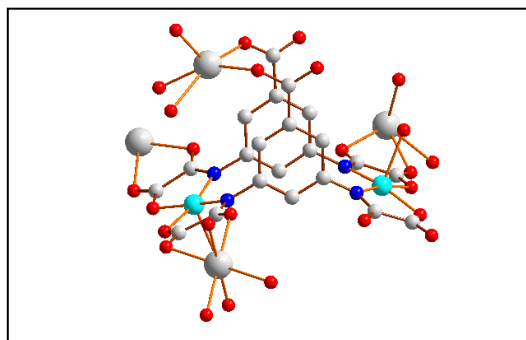


Figura 4: Estrutura cristalina do complexo $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})]_2\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Por operações de simetria, repetindo a unidade monomérica mostrada acima, temos um polímero de coordenação que se propaga em três dimensões, onde as unidades estão ligadas umas às outras por íons Na^+ coordenados às carbonilas do grupo oxamato e ao grupo carboxilato do anel aromático. Porém, não se pode afirmar certamente o caráter da interação Na^+ - carbonilas, pois os dados da estrutura cristalina do composto ainda se encontram em fase de refinamento. Na figura 5 é mostrado um esquema da estrutura tridimensional do polímero de coordenação obtido:

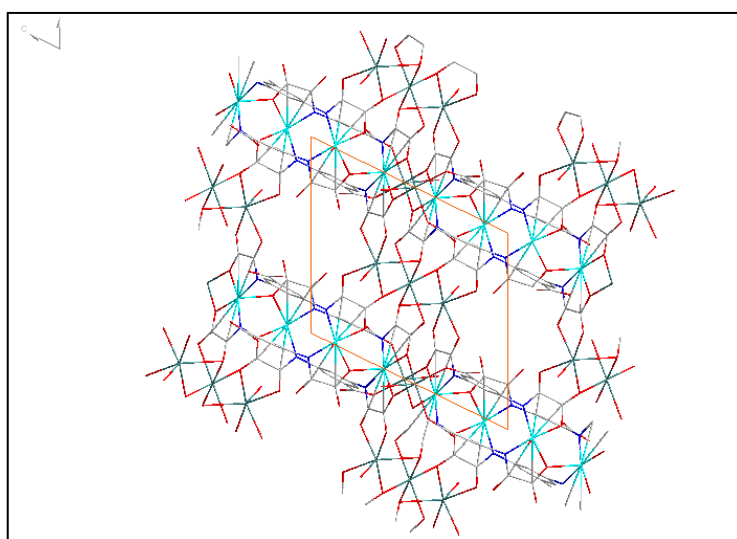


Figura 5: Vista da estrutura polimérica do complexo $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})]_2\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

3 - Caracterização do complexo 3d-4f partindo de $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})]_2\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

O produto derivado do complexo $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})]_2\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi

caracterizado por Espectroscopia de absorção no Infravermelho e por análise elementar. Ambas as análises foram realizadas na central analítica do IQ-UFG. Os resultados serão exibidos abaixo:

3.1 Espectroscopia no Infravermelho

O produto obtido pela reação entre $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$ e os íons La^{3+} apresentam vibrações características das ligações O-H de água de hidratação (ν 3427 cm^{-1}) e da ligação C=O (ν 1613 cm^{-1}), que se apresenta deslocada para número de onda menor quando comparada com o complexo $\text{Na}\{\text{Na}_5\text{Cu}_2[\text{mpba}(\text{COOH})_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$, onde esta carbonila apresentava absorção em 1652 cm^{-1} . O espectro de IR para este produto é mostrado abaixo:

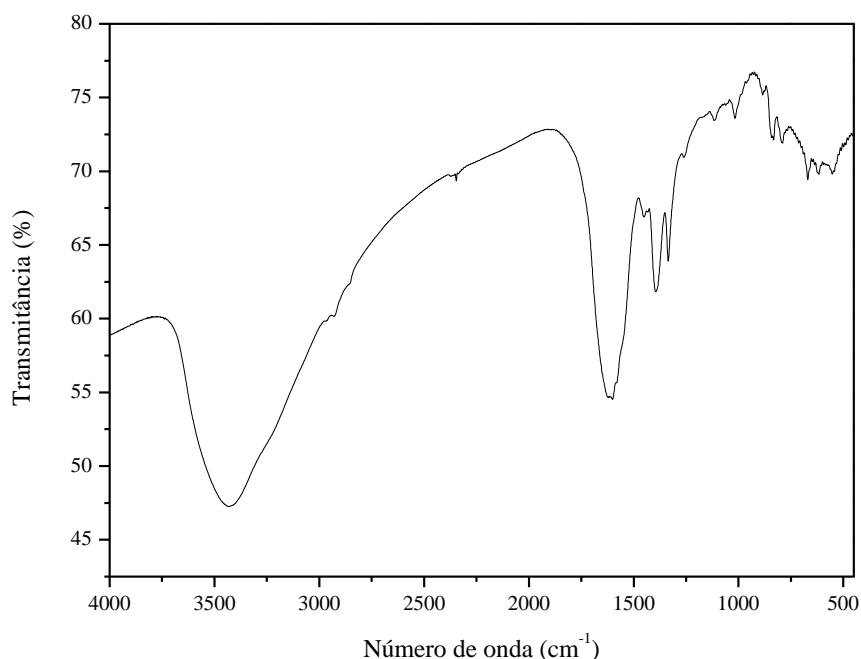


Figura 6: Espectro de absorção na região do IR

3.2 Análise Elementar

A análise elementar para o produto obtido foi realizada localizado na central analítica do IQ-UFG, e os resultados da análise elementar são mostrados na tabela 5:

Tabela 5: Análise elementar do complexo

		%C	%H	%N
$\text{Na}_6[\text{La}_4\text{Cu}_2(\text{mpba}-\text{COOH})_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}\cdot 6\text{DMF}$	Calc.	23,92	2,34	6,97
MM = 2006,03 g mol^{-1}	Exper.	23,11	2,62	3,96

Os resultados apresentados na tabela 3 estão dentro dos limites de erro permitidos (até 5% de erro relativo).

CONCLUSÕES

No presente trabalho foram apresentados os resultados preliminares referentes à preparação e caracterização de novos precursores para magnetos moleculares, vislumbrando o futuro estudo das propriedades físicas como luminescência e/ou adsorção acopladas ao magnetismo caracterizando estes compostos como multifuncionais.

Nesta primeira fase dos estudos conseguiu-se caracterizar satisfatoriamente três novos ligantes do tipo oxamato (HEtppaCOOH, HEttap e H₂Et₂mpbaCOOH) e um polímero de coordenação precursor para magnetos do tipo 3d-4f (Na{Na₅Cu₂[mpba(COOH)]₂}.9H₂O). Os resultados preliminares para o complexo bimetálico 3d-4f derivado do complexo Na{Na₅Cu₂[mpba(COOH)]₂}.9H₂O sugerem que os íons La³⁺ substituem os íons Na⁺ coordenando-se através das carbonilas do grupo oxamato e da carbonila do grupo carboxilato do anel aromático do ligante. Até o momento foram feitos testes preliminares para obtenção dos bimetálicos 3d-4f com os ligantes HEtppaCOOH e HEttap. Neste caso não foram isolados os precursores de Cu(II) e portando a metodologia utilizada foi de preparação *in situ*.

Como perspectiva deste trabalho temos a complementação da caracterização dos compostos obtidos, o estudo das propriedades físicas e a obtenção de monocristais dos sistemas 3d-4f. Testes de cristalização já estão sendo realizados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- MARÍN, P. E. Oxamato complejos: Química supramolecular y propiedades magnéticas. 2006. Tese (Doutorado). – Departamento de Química Inorgánica e Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, València. 2006.
- 2- O. Kahn, **Molecular Magnetism**, Verlag Chemie: New York, 1993.
- 3- Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Rey, P. **Acc. Chem. Res.** 1989, 22, 392.
- 4- (a) M. L. Kahn, M. Verelst, P. Lecante, C. Mathonière, O. Kahn Eur. J. **Inorg. Chem.** 1999, 527. (b) O. Guillou, C. Daiguebonne, M. Camara, N. Kerbellec, **Inorg. Chem.** 2006, 45, 8468 (c) K. Yabe, Y. Maruno, M. Towatari, T. Hamamatsu, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski **Chemistry Letters** 2007, 36, 12, 1452. (d) G. Calvez, K. Bernot, O. Guillou, C. Daiguebonne, A. Caneschi, N. Mahé **Inorganica**

Chimica Acta 2008, 361, 3997.

- 5- KAHN, O. Chemistry and Physics of Supramolecular Magnetic Materials. **Accounts of Chemical Research**, 2000, V. 33, No. 10.
- 6- Wang, G.; Song, T.; Fan, Y.; Xu, J.; Wang, M., Wang, L.; Zhang L., Wang, L.; **Inorganic Chemistry Communications**, 2010, 13, 95.
- 7- Guillou, O.; Daiguebonne, C.; Camare, M.; Kerbellec, N.; **Inorganic Chemistry**, 2006, Vol 45, 21.
- 8- R. M. Silverstein, F. X. Webster, **Identificação espectrométrica de Compostos Orgânicos**, LTC: Rio de Janeiro, 2000.
- 9- Claire, M. D. Conception Rationnelle de Nano-Aimants: Une Approche Basee Sur La Programmation Moleculaire. 2009. Tese (Doutorado). – Physique et Chimie deux Matériaux. Université Pierre et Marie Curie.
- 10- Yabe, K.; Maruno, Y.; Towatari, M.; Hamamatsu, T.; Matsumoto, N.; Re, N.; Pochaba, A.; Mrozinski, J. **Chem. Letters**, 2007, Vol. 36, 12.