

# **Preparação e caracterização de um novo ligante do tipo oxamato, um complexo dinuclear de Cu(II) e uma cadeia de Co(II)**

Thiago Lopes de OLIVEIRA<sup>a</sup> (PG) ; Danielle CANGUSSU<sup>a</sup> (PQ); Rosane de Paula CASTRO<sup>b</sup> (PG), José Ricardo SABINO<sup>b</sup> (PQ), Felipe Terra MARTINS<sup>a</sup> (PQ).

<sup>a</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CP 131 CEP 74001-970 - Goiânia – Goiás.

<sup>b</sup>Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia, CP 131 CEP 74001-970 - Goiânia – Goiás.

[thiago\\_qi@hotmail.com](mailto:thiago_qi@hotmail.com); [daniellecangussu@gmail.com](mailto:daniellecangussu@gmail.com)

Palavras Chave: Ligantes do tipo oxamato, magnetismo molecular, cobre, cobalto.

## **INTRODUÇÃO**

Nas décadas de 80 e 90 grandes avanços foram obtidos nos estudos relacionados às interações entre metais e ligantes formando polímeros de coordenação. Novos estudos estão sendo desenvolvidos baseando-se na reatividade química e nas propriedades eletrônicas dos metais e por consequência dos ligantes orgânicos para dar funcionalidade a esses polímeros de coordenação.<sup>1</sup> Estes materiais podem apresentar propriedades magnéticas acopladas a outras propriedades físicas e químicas que derivam das interações entre os íons metálicos paramagnéticos através dos ligantes.<sup>2</sup>

Há aproximadamente três décadas, os pesquisadores que trabalhavam na área de magneto química, cujo propósito é investigar estruturas de substâncias através das propriedades magnéticas, começaram a perceber que compostos de coordenação poderiam apresentar propriedades interessantes quando se aplicava um campo magnético externo. Com o avanço das pesquisas nesta área, foi possível a obtenção compostos que exibem uma ordem magnética a alta temperatura ( $T_c$ , temperatura crítica) através da automontagem de unidades inorgânicas paramagnéticas discretas ou puramente orgânicas e ainda estes compostos possuem propriedades adicionais tais como biocompatibilidade, condutividade elétrica, ótica não-linear, foto magnetismo, quiralidade, dentre outras. A área de magnetismo molecular ou supramolecular é um importante tópico dentro da química de coordenação onde resultados extraordinários têm sido descritos.<sup>3</sup>

Os compostos estendidos contendo metais de transição são baseados na utilização de ligantes orgânicos que operam como pontes entre centros metálicos. Estas pontes têm a capacidade de coordenar a duas ou mais unidades metálicas. A

interação dos spins transmitida pela ponte é prevista com base em cálculos e modelos teóricos, bastando saber quais são os orbitais que contém os elétrons desemparelhados.<sup>3</sup>

Neste trabalho foram obtidos três novos compostos sendo um o ligante do tipo oxamato  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{ppa}(\text{COOH})$  (1), oxamato acidobenzóico 4-[(etoxioxoacetil)amino] (Figura 1) e dois complexos  $[\text{Cu}_2(\text{HMeppaCOO})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  (2) onde  $\text{HMeppaCOO}$  = benzoato 4-[(metoxioxoacetil)amino] e  $[\text{Co}(\text{Hppa-COO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  onde  $\text{Hppa-COO}$  = benzoato 4-[(oxoacetil)amino].

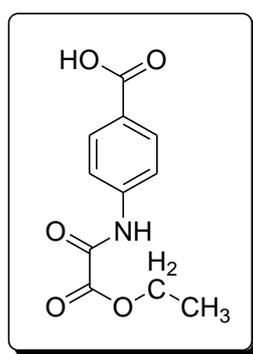


Figura 1. Esquema do ligante  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{ppa}(\text{COOH})$ .

## METODOLOGIA

### 1- Síntese do ligante $\text{Et}_2\text{H}_2\text{ppa}(\text{COOH})$ (1)

O ligante 1 foi obtido através de uma reação de condensação direta do cloreto de etiloxalila e uma amina ou diamina aromática correspondente.

Em um balão contendo 100 mL de THF anidro adicionou-se 4,12 g (30,0 mmol) do ácido p-aminobenzóico. O sistema foi resfriado a aproximadamente 0°C e em seguida acrescentou-se 3,35 mL (30,0 mmol) de cloreto de etiloxalila. O sistema foi deixado sobre refluxo durante 4h a 75°C. Após o término do refluxo, a mistura resultante foi resfriada a temperatura ambiente, filtrada e a solução foi levada ao rotaevaporador para a redução de seu volume até a obtenção de um precipitado, que foi seco sob vácuo, sendo esse o produto desejado. Rendimento: 93%.

### 2- Síntese do complexo $[\text{Cu}_2(\text{HMeppaCOO})_4(\text{CH}_2\text{OH}_2)]$ (2)

O dímero 2, foi obtido a partir da adição lenta de 10,0 mL de uma solução aquosa de 0,17 g (1,0 mmol) de  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a uma solução contendo 0,47 g (2,0 mmol) do ligante  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{ppa}(\text{COOH})$  e 2,6 mL (6,0 mmol) de hidróxido de tetrametilamônio 25% metanol em 10,0 mL de uma mistura de solventes  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (1:1). Deixou-se a solução verde intensa evaporar lentamente a temperatura de

aproximadamente 5 °C por 3 dias. Os cristais verdes formados de  $[\text{Cu}_2(\text{HMeppaCOO})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  foram filtrados e lavados com água.

### 3- Síntese do complexo $[\text{Co}(\text{Hppa-COO})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (3)

A uma solução contendo 0,48 g (2,0 mmol) do ligante **1** em 15,0 mL de uma mistura de solventes DMF/H<sub>2</sub>O (1:3) adicionou-se 0,12 g (5,0 mmol) de hidróxido de lítio sob agitação. Em seguida adicionou-se lentamente 0,16 g (0,7 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  previamente solubilizado em 5,0 mL de água. Os monocristais de **3** foram obtidos por evaporação lenta a temperatura ambiente após 15 dias. Estes apresentaram-se sob a forma hexagonal e cor rosa.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ligante foi caracterizado utilizando as técnicas de análise elementar CHN, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (obtidos na região de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) e Ressonância Magnética Nuclear para próton RMN <sup>1</sup>H. O resultado da análise elementar dos ligantes está indicado na Tabela 1.

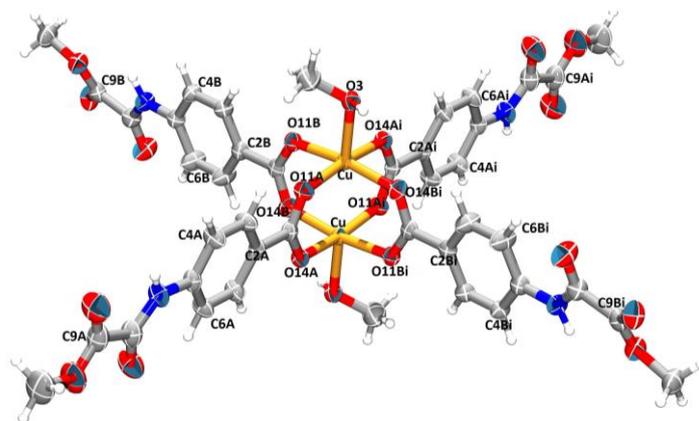
Tabela 1: Análise elementar do ligante  $\text{Et}_2\text{H}_2\text{ppa}(\text{COOH})$

| Fórmula                                 |              | %C    | %H   | %N   |
|---|--------------|-------|------|------|
| Determinada                             |              |       |      |      |
| $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ | Calculado    | 55,69 | 4,64 | 5,91 |
| <b>MM = 237 g mol<sup>-1</sup></b>      | Experimental | 55,7  | 4,28 | 5,12 |

O espectro de absorção na região do infravermelho apresentou 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  $\nu(\text{C=O})$ . IR: 3337  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{N-H}$ ), acima 3000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}_{\text{sp}}^2\text{-H}$ ), abaixo de 2983  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}_{\text{sp}}^3\text{-H}$ ), 1727  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$  ácido carboxílico), 1682 ( $\nu\text{C=O}$  amidas).

Para a realização do espectro de RMN foi utilizado o DMSO como solvente. O espectro de RMN de próton apresentou pico referente ao DMSO com  $\delta = 2,5$  ppm, e em aproximadamente 3,38 ppm um pico intenso refere-se a água presente no DMSO.<sup>4</sup> **Acidobenzóico 4-[(etoxioxocetil)amino:** <sup>1</sup>H RMN: DMSO 400MHz  $\delta$ (ppm): 1,40(t, J=6,9Hz,3H), 4,32(q,J=6,9Hz,2H), 7,85(d,J=8,82,2H), 7,89(d,J=8,82,2H), 10,7 (s,1H).

O composto **2** foi caracterizado pelas técnicas de análise elementar CHN, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (obtidos na região de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) e difração de raio-x de monocristal. Figura 1 mostra a estrutura do composto  $[\text{Cu}_2(\text{HMeppaCOOH})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  que cristaliza no sistema triclinico e pertence ao grupo espacial P1/. O refinamento mostrou que a modelagem química foi satisfatória apresentando um fator  $R= 0,076$ . O composto apresenta dois átomos de Cu(II) ligados por oito átomos de oxigênio do ácido carboxílico do ligante **1** e dois átomos de oxigênio provenientes da molécula de MeOH que se encontram no vértice de um prisma quadrado.

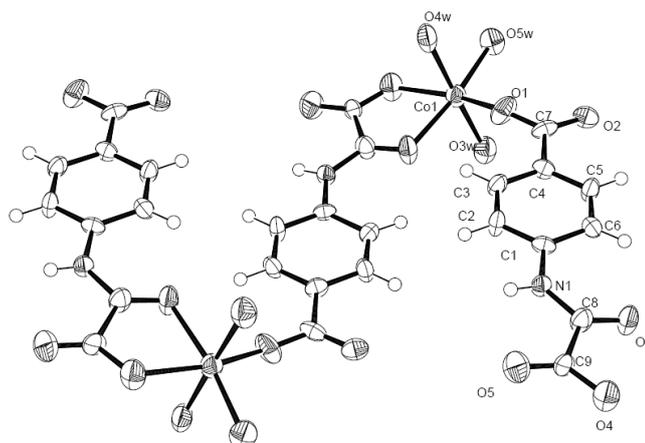


**Figura 2.** Representação da estrutura cristalina do dímero  $\text{Cu}_2(\text{HMeppaCOOH})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2$  onde (i) representa a operação de simetria 2-x, 2-y, e 1-z.

Cada Cu(II) está coordenado por quatro átomos de oxigênio carboxílico em um plano basal com desvio máximo do plano de 0,0003(2) Å nos oxigênios O14B e O14Bi e axialmente por um átomo de oxigênio de uma molécula de MeOH, originando uma pirâmide tetragonal. A ligação Cu-O varia de 1,952(3) Å a 1,982(3) Å e a distância Cu(II)-Cu(II) é de 2,5974 Å.

O composto **3** foi também caracterizado pelas técnicas de análise elementar CHN, espectroscopia de absorção na região do infravermelho (obtidos na região de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) e difração de raio-X de monocristal. Figura 3 mostra a estrutura do composto  $[\text{Co}(\text{Hpba})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  que cristaliza no sistema ortorrômbico e pertence ao grupo espacial Pcan. O refinamento mostrou que a modelagem química apresentou um fator  $R= 0,1331$ . O composto apresenta um átomo de Co(II) ligado por 3 átomos de oxigênio do ligante **1** e três átomos de oxigênio provenientes da molécula de água. A ligação Co-O do oxamato varia de 2,1207(83) Å a 2,1126(89)

Å; a distância Co(II)-O carboxílico é de 1,9378(88) Å; a distância Co-O da água de coordenação varia de 2,1727(93) Å a 2,0628(85) Å.



**Figura 3.** Representação ORTEP da estrutura cristalina da cadeia  $[\text{Co}(\text{Hpba})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$

## CONCLUSÕES

Através de uma reação de condensação direta do cloreto de etiloxalila com a amina ácido 4-aminobenzóico foi possível obter o ligante do tipo oxamato proposto  $\text{H}_2\text{Et}_2\text{ppa}(\text{COOH})$ . O espectro de IV e os dados obtidos pela análise elementar mostram claramente a formação do ligante. A síntese dos complexos  $[\text{Cu}_2(\text{HMeppaCOOH})_4(\text{CH}_3\text{OH})_2]$  e  $[\text{Co}(\text{Hpba})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  foi comprovada pela técnicas usuais de caracterização assim como por difração de raio x de monocristal. Como perspectivas deste trabalho, temos a síntese de polímeros de coordenação de bimetálicos e também a realização de estudos das propriedades magnéticas para os complexos sintetizados neste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

UFG, CNPQ, CAPES e LABCRI-UFMG

## REFERÊNCIAS

- [1] M.C. Dul, E. Pardo, R. Lescouëzec, Y. Journaux, J. Ferrando-Soria, R. Ruiz-García, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, D. Cangussu, C. L.M. Pereira, H.O. Stumpf, J. Pasán and C. Ruiz-Pérez. **Coord. Chem.** 254 (2010) 2281–2296.
- [2] E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, X. Ottenwaelder, R. Lescouëzec, Y. Journaux, F. Lloret and M. Julve. **Dalton Trans.**, 2008, 2780.
- [3] O. Kahn, **Molecular Magnetism**, Verlag Chemie: New York, 1993.
- [4] 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.