

## Preparação e caracterização de precursores de sistemas magnéticos moleculares a partir de um ligante derivado carboxílico de oxima fenólica.

Pedro M. Santucci\*, Wdeson P. Barros

### Resumo

Este projeto consiste na preparação de sistemas moleculares a partir de íons cobre (II) e associados a ligantes do tipo oximato. Até o presente momento o projeto contemplou a síntese e caracterização do ligante 3-formil-4-hidroxi-benzóico (fhbo) e de seu complexo com Cu(II). A recristalização do complexo a partir do resfriamento lento da solução em etanol não promoveu a formação de cristais adequados para estudos de difração de raios X por monocristal. Entretanto, ao empregar o método de difusão líquido-líquido, usando DMSO e metanol, foi obtido um sólido cristalino, como evidenciado pelas medidas de difração de raios X por policristais. Dessa forma serão feitas otimizações desta técnica a fim de obter cristais adequados para estudos estruturais. A partir disso e de futuros estudos das propriedades magnéticas será possível fazer correlações magnetoestruturais para este sistema.

### Palavras-chave:

compostos de coordenação, oximas fenólicas, magnetismo molecular.

### Introdução

A motivação para o preparo e o estudo das propriedades de sistemas magnéticos moleculares cresce com as possibilidades de modelação desses sistemas pela existência de uma ampla variedade de ligantes orgânicos. Diante da gama de ligantes com potencial para a preparação de sistemas magnéticos moleculares, destacam-se as oximas fenólicas, uma vez que apresentam diversas formas de coordenação.<sup>1</sup> Essa propriedade pode ser explorada a fim de obter complexos metálicos polinucleares com diferentes propriedades magnéticas, ao variar condições reacionais como proporção metal-ligante e controle de solvente, temperatura e basicidade do meio.

Sendo assim, este projeto visa preparar e caracterizar o ligante oxima de 3-formil-4-hidroxi-benzóico (fhbo) e a partir dele preparar complexos contendo metais de transição para, então, analisar suas propriedades magnéticas.

### Resultados e Discussão

Até o presente momento foi realizada síntese do ligante fhbo, e caracterizado por espectroscopia de RMN (<sup>1</sup>H, 500 MHz, DMSO), que apontou picos referentes ao produto esperado (singleto em 8,37 ppm; duplete em 8,15 ppm; duplo duplete em 7,8 ppm, singleto em 2,5 ppm e duplete em 6,97).

Na etapa de síntese dos complexos, foram preparados sistemas contendo Cu<sup>2+</sup> como centro metálico na proporção 1:1 com o ligante, em etanol como solvente. O complexo foi obtido logo ao final da reação na forma de pó fino e diversas técnicas de cristalização envolvendo controle de temperatura, dissolução em solventes polares e evaporação lenta foram empregadas na tentativa de obtenção de monocristais. Entretanto, o produto manteve-se na forma de pó fino após os testes. Os espectros de infravermelho mostraram que não houve modificação do produto durante os testes, e, apesar do produto aparentar um aspecto cristalino no microscópio, o difratograma de raios X por policristais (Figura 1) de um dos testes de cristalização não apresentou picos definidos de planos cristalográficos.

Diante disso, realizaram-se mudanças nas condições de reação de formação do complexo. Passou-se a utilizar DMSO como solvente, que solubiliza o produto, e logo após a reação o sistema foi submetido a diversas técnicas de cristalização. As técnicas de difusão líquido-líquido e difusão líquido-vapor foram empregadas utilizando diversos solventes. O ensaio que apresentou o melhor resultado foi a cristalização por difusão líquido-líquido, na qual utilizou-se metanol como solvente na proporção 1:1 com DMSO (5 mL de cada solvente). Apesar de não ocorrer a formação de monocristais, foi obtido um sólido que apresentou uma cristalinidade bem maior que aquele obtido usando etanol como solvente pelo método de resfriamento lento, conforme o difratograma mostrado na Figura 1. Uma hipótese para tal resultado seria que a velocidade de difusão do metanol possa ter afetado a formação dos cristais.

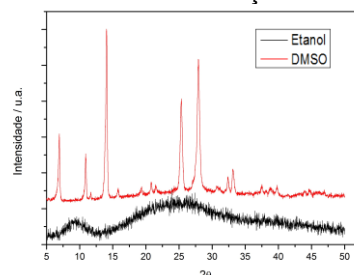


Figura 1. Difratograma para o complexo de Cu(II) e fhbo obtido por diferentes técnicas de cristalização.

### Conclusões

A partir dos resultados obtidos, planeja-se seguir com a técnica de difusão líquido-líquido, promovendo modificações nos solventes e em suas proporções em relação ao DMSO a fim de obter monocristais para resolução da estrutura deste sistema. Na sequência, serão realizados estudos das propriedades magnéticas do complexo de modo a estabelecer uma correlação magnetoestrutural. E, por fim, todo o estudo será realizado para os metais de transição Co(II) e Mn(III) partindo das condições otimizadas para os sistemas de Cu(II).

<sup>1</sup> Smith, A.G.; Tasker, P.A.; White, D.J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241*, 61.