

Síntese e caracterização de precursores de sistemas moleculares contendo ligantes oxamato, hmt e Mn(III)

Palavras-Chave: metais de transição, ligantes nitrogenados, complexos como ligantes

Autores(as):

Vitória B. da Silva, IQ – Unicamp

Prof^(a). Dr^(a). Wdeson P. Barros (orientador), IQ – Unicamp

INTRODUÇÃO:

O desenvolvimento de sistemas moleculares com propriedades magnéticas é um ramo da ciência conhecido como magnetismo molecular que tem crescido bastante nos últimos anos.^[1,2] As propriedades magnéticas destes sistemas são particularmente interessantes pois possibilitam a aplicação desses compostos no desenvolvimento de dispositivos para armazenamento de informação, spintrônica, computação quântica e refrigeração magnética.^[3,4] Para tais aplicações é necessário o entendimento de relações fundamentais entre estrutura e comportamento magnético de uma série de compostos de coordenação com diferentes topologias. Uma forma de estabelecer tais relações é estudar o comportamento de pequenas moléculas com estruturas análogas a blocos construtores de sistemas maiores. Desta forma, uma estratégia que pode ser utilizada é preparar sistemas moleculares de baixa dimensionalidade, determinar suas propriedades físicas e químicas, e com a variação de ligantes ou íons metálicos, desenvolver sistemas moleculares com maior dimensionalidade, sendo possível a obtenção de clusters, sistemas unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais com diferentes topologias e com propriedades diferentes dos precursores de menor dimensionalidade.^[5] Desta forma, é possível um melhor entendimento destas novas propriedades a partir do conhecimento das propriedades das unidades precursoras devido a algumas similaridades dos blocos de construção. Uma das estratégias que pode ser utilizada para obtenção destes sistemas de maior dimensionalidade é a de complexos como ligantes, na qual um complexo metálico com sítios de coordenação livre pode ser utilizado na preparação de sistemas de maior dimensionalidade pelo uso de outros íons metálicos ou de ligantes auxiliares. Esta técnica permite uma auto-organização racional na construção de compostos de alta nuclearidade e dimensionalidade variável.

Para contribuir com o desenvolvimento de sistemas magnéticos moleculares de diferentes dimensionalidades, este trabalho apresenta os resultados da síntese e caracterização de um pré-ligante do tipo oxamato, de um complexo metálico a partir deste ligante e íons manganês(III), e uma proposta de obtenção de outros sistemas moleculares utilizando a técnica de complexos como ligantes a partir do complexo preparado na etapa inicial. O pré-ligante utilizado, o derivado éster do ligante orto-

fenilenobis(oxamato) [$\text{H}_2\text{Et}_2(\text{opba})$] é extremamente versátil pois é conhecido por formar complexos metálicos com alta estabilidade, além de permitir diversos modos de coordenação. A sua coordenação com íons manganês(III) de forma quelante possibilita a presença de sítios de coordenação livres tanto na parte do ligante quanto nos sítios axiais do metal. Com isso, é possível utilizar um ligante auxiliar para a obtenção de outros sistemas moleculares. O ligante hexametilenotetramina (hmt) se torna um ligante bastante flexível, já que possui vários sítios de coordenação e, dependendo das condições de síntese (relação complexo/ligante, concentração, solvente, etc.), pode atuar com diversas topologias, como mostrado na figura a seguir:

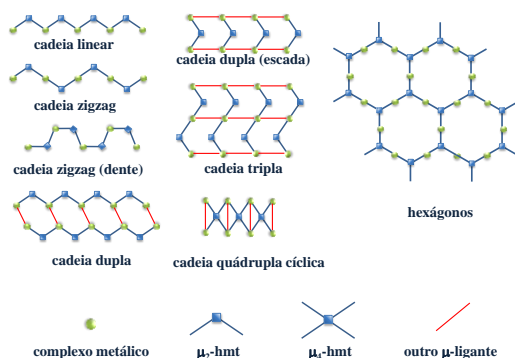


Figura 1 – Diversas topologias de polímeros de coordenação contendo hmt.

Este trabalho consiste na síntese e caracterização de compostos de coordenação preparados a partir da técnica de complexos como ligantes, utilizando complexos metálicos como blocos construtores contendo o ligante orto-fenilenobis(oxamato), manganês(III) como metal de transição, e o ligante auxiliar hexametilenotetramina (hmt) para o desenho de novas classes de Materiais Magnéticos Moleculares (MMMs).

METODOLOGIA:

Para a preparação do ligante, foi utilizado um procedimento de acordo com o esquema seguinte:

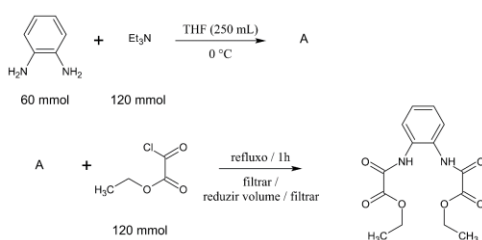


Figura 2 – Representação do processo de obtenção do pré-ligante $\text{Et}_2\text{H}_2(\text{opba})$.

O composto obtido foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho no modo de reflectância total atenuada (ATR-FTIR).

O complexo precursor foi obtido após algumas adequações do processo de síntese, com modificações de temperatura, quantidade de solvente, quantidade de ligante e técnica de adição do acetato de manganês. Inicialmente, foi feita uma solução de 1,54 g do ligante em 100ml de metanol.

Posteriormente, foram acrescentados a essa solução 8,00 mL de tetrametilamônio gota a gota, sob agitação em banho de gelo. Essa solução foi colocada sob aquecimento a 60 °C por cerca de meia hora. Em seguida, adicionou-se 1,52 g de acetato de manganês tetra hidratado dividido em pequenas porções para que a adição fosse feita de forma lenta. Por fim, mais 20ml de metanol foram adicionados com o intuito de dissolver possíveis partículas do sal que ainda não tivessem sido totalmente solubilizadas. Com a síntese finalizada, filtrou-se a solução ainda a quente para separar o primeiro sólido do sobrenadante, que foi colocado na geladeira, para resfriar e precipitar o produto desejado. O complexo obtido foi caracterizado por ATR-FTIR. Após a síntese foi feito um procedimento de recristalização do complexo em metanol por evaporação lenta. A partir da recristalização foram obtidos monocristais adequados para difração de Raios X.

Na última etapa deste trabalho, fez-se o uso de hexametenotetramino (hmt) como ligante auxiliar na reação com o complexo obtido anteriormente. O procedimento de síntese com o uso de hmt foi feito inteiramente sob atmosfera inerte, com uso do gás nitrogênio, para evitar quaisquer interferências de substâncias presentes no ar. Foram usados cerca de 19,00 mg do complexo obtido na primeira síntese e 7,00 mg de hmt (proporção estequiométrica 1:1). Ambas as massas foram solubilizadas em 2 mL de acetonitrila separadamente. Depois dessa etapa, a solução com o complexo foi adicionada à solução com hmt lentamente. Ao final desse processo, fez-se uso da “glovebox” para realizar a cristalização do complexo em hmt. O frasco contendo a solução foi adicionado a um frasco maior, contendo o solvente THF. Pós adição, o recipiente foi lacrado e deixado sob “repouso” e observação. Verificou-se que houve formação de algumas partículas cristalinas em formas de agulha de coloração marrom escura. A caracterização deste sistema está em andamento.

A partir de otimizações desses ensaios preliminares, pretendemos obter sistemas com maior nuclearidade, na forma de clusters ou polímeros de coordenação em diferentes dimensionalidades.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

O espectro ATR-FTIR do derivado éster $H_2Et_2(opba)$ [opba = orto-fenilenobis(oxamato)] é mostrado na Figura 3.

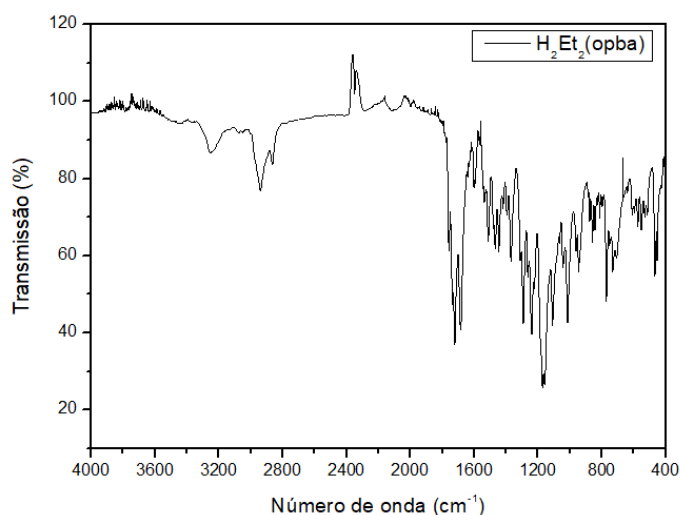


Figura 3 – Espectro ATR-FTIR do $\text{H}_2\text{Et}_2(\text{opba})$.

Pode-se observar, no espectro, algumas das principais bandas que caracterizam o ligante analisado: por volta de 3261 cm^{-1} , amidas secundárias; em 2984 a 2859 cm^{-1} , estiramento de C-H aromático; em 1753 cm^{-1} , estiramento de C=O de estér; em torno de 1685 cm^{-1} , estiramento de C=O de amida; de 1306 até 1013 cm^{-1} , estiramento C-O; de 1496 a 1523 cm^{-1} , estiramento C=C de anel aromático; 1221 cm^{-1} , estiramento C(=O)-O; 1665 cm^{-1} , estiramento assimétrico de O-C=C; 1260 cm^{-1} , deformação angular N-H; 663 cm^{-1} , deformação assimétrica CH_2 e, por fim, em 751 cm^{-1} , a deformação angular fora do plano de aromático.

O espectro ATR-FTIR do complexo obtido a partir da reação com $\text{H}_2\text{Et}_2(\text{opba})$ e Mn^{III} é mostrado na figura 4.

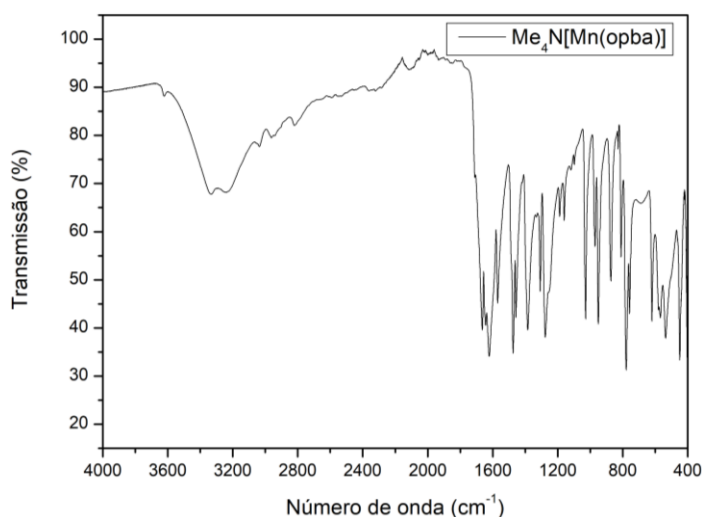


Figura 4 - Espectro ATR-FTIR do complexo obtido pela reação entre $\text{H}_2\text{Et}_2(\text{opba})$ e Mn^{III} .

Em comparação com o ligante, observa-se um deslocamento da banda em torno de 1685 cm^{-1} correspondente ao estiramento de C=O de amida para aproximadamente 1622 cm^{-1} no complexo, o que corrobora com a coordenação.

A partir dos dados de difração por raios X de monocristal, foi possível obter a estrutura do complexo e determinar sua fórmula molecular como $\text{Me}_4\text{N}[\text{Mn}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})]$. A sua estrutura é mostrada na Figura 5.

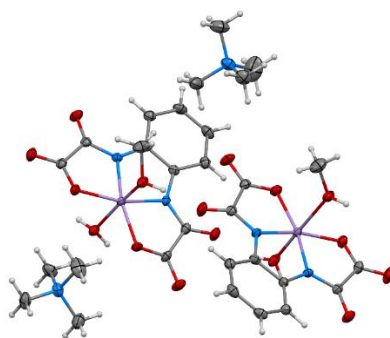


Figura 5 – Estrutura do complexo $\text{Me}_4\text{N}[\text{Mn}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})(\text{MeOH})]$.

O complexo obtido é um composto de coordenação aniônico, tendo como contra-íon uma unidade de tetrametilamônio (Me_4N). Observa-se, na estrutura evidenciada na figura, que o manganês é coordenado nas posições equatoriais pelos átomos de oxigênio e nitrogênio do ligante oxamato, e nas posições axiais uma molécula de metanol e outra de água.

CONCLUSÕES:

O projeto atua em 3 grandes partes: preparação e estudo do ligante $\text{H}_2\text{Et}_2(\text{opba})$, síntese e caracterização do complexo com metal de transição Mn(III), utilização do complexo para posteriores sínteses e projeções de novos sistemas de magnetos moleculares, com estudo e caracterização através de diversas técnicas, como já citado acima. Vale ressaltar que, nesse processo, serão usadas estratégias variadas para favorecer a formação de cristas, além da análise e estudo dos mesmos.

Espera-se, portanto, acrescentar e agregar informações relevantes e necessárias à comunidade científica no nicho de magnetismo molecular e Química Supramolecular.

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. F. Chilton, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2022**, 52, 79–101.
- [2] E. Coronado, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, 5, 87–104.
- [3] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 179–186.
- [4] M. Castellano, R. Ruiz-García, J. Cano, J. Ferrando-Soria, E. Pardo, F. R. Fortea-Pérez, S.-E. Stiriba, W. P. Barros, H. O. Stumpf, L. Cañadillas-Delgado, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, G. de Munno, D. Armentano, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 303, 110–138.
- [5] E. Pardo, R. Ruiz-García, J. Cano, X. Ottenwaelder, R. Lescouezec, Y. Journaux, F. Lloret, M. Julve, *Dalton Trans.* **2008**, 2780–2805.