

Síntese e caracterização de compostos de coordenação dinucleares de Cu^{II} e Co^{II} contendo um ligante quiral do tipo 1,3-oxazolidina

Esther S. Areas*¹ (PG), Brunno P. Freitas¹ (IC), Guilherme P. Guedes¹ (PQ)

esther.areas@gmail.com

¹Universidade Federal Fluminense.

Palavras Chave: Compostos de coordenação, magnetismo molecular, SMM, oxazolidina, DRX, UV-Vis.

Introdução

A síntese de novos sistemas moleculares contendo íons do bloco d e/ou f vem sendo bastante explorada pelos químicos da área de magnetismo molecular com intuito de obter sistemas que apresentam comportamento de SMM (*Single Molecule Magnets* ou magnetos de uma única molécula).¹ O comportamento de SMM em um composto pode ser favorecido pelo aumento do momento magnético total (S) da molécula e/ou pela anisotropia magnética. Este último tem sido a principal estratégia de planejamento de novos sistemas, investindo-se em íons com grande contribuição orbital, como Co^{II}, Tb^{III} e Dy^{III}.^{2,3} A escolha do ligante também é essencial para o planejamento racional de novos SMMs, visto que eles têm uma grande influência na arquitetura molecular, a qual pode favorecer o acoplamento magnético entre as espécies portadoras de spin. Nosso grupo tem dado foco na síntese de ligantes quirais, derivados de 1,3-oxazolidina funcionalizados. Desta forma, este trabalho descreve a síntese e caracterização de dois novos compostos dinucleares de Cu^{II} (**1**) e Co^{II} (**2**), contendo um ligante quiral derivado de 1,3-oxazolidina com um grupo piridina e um -(CH₂OH)₂.

Resultados e Discussão

Os complexos foram sintetizados a partir de um método *one-pot*, utilizando-se os reagentes 2-piridinacarboxialdeído, 2-amino-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol e o respectivo cloreto metálico. Dados de difração de raios X de monocristal mostraram que os compostos consistem de dímeros do tipo [Cu^{II}(H₃L)Cl₂]₂ e [Co^{II}(H₃L)(H₂O)Cl]₂Cl₂ (Fig. 1), onde os cátions Cu^{II} ou Co^{II} encontram-se em uma geometria octaédrica distorcida e estão conectados entre si através de uma ponte μ_2 -Cl⁻. Os ângulos M-Cl-M apresentam valores médios de 92,05° para **1** e 88,54° para **2**. Esta ortogonalidade pode resultar em um acoplamento ferromagnético entre as espécies metálicas.¹ Além disso, os íons de Cu^{II} e Co^{II} apresentaram distorções tetragonais alongada e comprimida, respectivamente. Para cada um dos complexos observou-se a formação dos isômeros *R* e *S* do ligante H₃L (carbono assimétrico está indicado com * na Fig. 1).

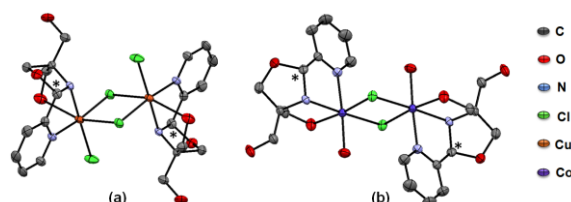


Figura 1. Representação das estruturas moleculares de **1** (a) e **2** (b). Os contra íons de **2** foram omitidos.

Os padrões difratométricos obtidos por PDRX de **1** e **2** foram comparados com os simulados a partir dos dados de monocristal e confirmaram a pureza de fases das amostras. Espectros na região do UV-Vis obtidos a partir de soluções aquosas dos compostos mostraram uma banda intensa em 258 nm, com ϵ de 13.333 e 8.513 L mol⁻¹ cm⁻¹ ($R^2 = 0,999$) para **1** e **2**, respectivamente, e um ombro em 280 nm para **2**. Essas bandas foram atribuídas à transição $\pi-\pi^*$ do ligante.⁴ No espectro de **1** também foram observadas outras duas bandas: (i) em 287 nm ($\epsilon = 11.436$ L mol⁻¹ cm⁻¹) associada a transições intraligantes; e (ii) em 699 nm ($\epsilon = 101,39$ L mol⁻¹ cm⁻¹) referente à transição d-d do Cu^{II}.⁴

Conclusões

A metodologia de síntese *one-pot* foi satisfatória para obtenção do ligante derivado de 1,3-oxazolidina na forma coordenada, formando os complexos diméricos de Cu^{II} (**1**) e Co^{II} (**2**). A caracterização estrutural por DRX motiva as investigações, principalmente do composto **2**, como potenciais magnetos de uma única molécula. As análises de UV-Vis mostraram que os compostos absorvem na região do ultravioleta e do vermelho (para **2**). Estudos sobre a susceptibilidade magnética em função da temperatura de **1** e **2** estão em andamento.

Agradecimentos

Às agências CAPES, CNPq e FAPERJ e aos laboratórios LDRX e LAME da UFF.

¹ Guedes, G. P., et al., *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 8309.

² Ma, X.-F.; Wang, et al. *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 24, 15178.

³ Lang, W.-J., et al., *Inorg. Chem.*, **2019**, 58, 7236.

⁴ Bikas, R., et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2018**, 478, 77–87.