Preparação e caracterização de sistemas moleculares contendo ligantes oxamato, hmt e metais de transição.

Henrique D. Benedicto*, Wdeson P. Barros.

Resumo

Este trabalho aborda a preparação e caracterização estrutural de compostos de coordenação obtidos a partir da técnica de complexos como ligantes, com enfoque na investigação das propriedades magnéticas. Tais complexos como ligantes atuam como blocos construtores contendo metais de transição e ligantes do tipo oxamato, os quais auxiliam em novas arquiteturas moleculares, como novas classes de Materiais Magnéticos Moleculares (MMM). Escolheu-se o ortofenilenobis(oxamato) (opba) como pré-ligante no projeto. Além disso, utilizou-se o ligante auxiliar hexametilenoetetramina (hmt). O complexo ortofenilenobis(oxamato)manganato(III) de tetrametil amônio foi obtido através da síntese com acetato de manganês(III) diidratado e caracterizado por IR. Testes subsequentes deste complexo com o ligante auxiliar hexametilenoetetramina (hmt) em proporções 1:1 e 2:1 foram realizados em diversos solventes, tais como: acetonitrila, dimetilformamida (DMF), etc.

Palavras-chave:

Magnetismo molecular, compostos de coordenação, redes metalorgânicas.

Introdução

O magnetismo molecular baseia-se na elaboração e síntese de novas estruturas moleculares, as quais possuem propriedades magnéticas. Através de acoplamentos magnéticos¹, há diversas formas de magnetismo, tais como: ferromagnetismo, antiferromagnetismo, entre outros. O atual projeto tem o objetivo de utilizar o ligante ortofenilenobis(oxamato) (opba) para a formação de um complexo com o metal de transição manganês(III), o $[Mn(opba)]$, o qual é posteriormente utilizado como complexo como ligante. Inicialmente foi feita uma proposta para preparar o $[Mn(opba)]$ a partir do acetato de manganês(II) tetraidratado e oxidação do manganês(II) em meio básico, porém não foi possível isolar o produto esperado. Dessa forma foi feita uma modificação no procedimento pela utilização de acetato de manganês(III) diidratado. A etapa subsequente é dada através da sua reação com hexametilenoetetramina (hmt). Investigou-se as melhores proporções (1:1, 2:1) e solventes para a cristalização em técnicas de difusão.

Resultados e Discussão

A investigação do ligante Et_2H_2 -ortofenilenobis(oxamato) (Figura 1) foi obtida através dos dados de ressonância magnética nuclear (RMN) de hidrogênio em solvente de clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) à 400 MHz. Os deslocamentos químicos, em ppm, foram: $\delta_H(t) = 1,45$ ppm; $\delta_H(q) = 4,44$ ppm; $\delta_H(s) = 9,32$ ppm; $\delta_H(q) = 7,65$ ppm; $\delta_H(q) = 7,34$ ppm. Tais valores condizem com o ambiente químico dos hidrogênios na estrutura.

Figura 1. Fórmula estrutural do Et_2H_2 -ortofenilenobis(oxamato)

A confirmação do acetato de manganês(III) diidratado foi feita, através do espectro de absorção no infravermelho (IR), dada na Figura 2. A presença de uma banda em 890 cm^{-1} indica uma ponte oxo, característica apenas no

sal do acetato de manganês(III) diidratado. O complexo $[Mn(opba)]$ foi determinado através do espectro de infravermelho, dado pela Figura 3. As bandas indicadas mostram a presença de estiramentos éster e amida na estrutura do complexo.

Figura 2. Espectro IR dos sais de manganês.

Figura 3. Espectro IR do ligante e complexo.

Os testes nas proporções $[Mn(opba)]$:hmt 1:1 e 2:1 em diversos solventes ainda estão em processo de caracterização para posteriormente terem suas propriedades magnéticas estudadas.

Conclusões

O complexo $[Mn(opba)]$ apresenta certa sensibilidade na sua rota de síntese, evidenciada pelas propostas utilizando acetato de manganês(II) e acetato de manganês(III). A mudança na utilização do sal de Mn(II) pelo sal de Mn(III) permitiu uma melhora na síntese do complexo, o que evidencia a importância do estado de oxidação do reagente. Os dados obtidos demonstram o êxito na obtenção do complexo.

A formação de um monocristal através dos testes de solventes apresentou dificuldades, porém outros testes variando as condições de cristalização podem melhorar os resultados obtidos até então.

Agradecimentos

¹ Wang, Y-Q.; Zhang, X-M.; Li, X-B.; Wang, B-W.; Gao, E-Q.; *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 6314.