



INVESTIGAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE(II) E MANGANÊS(II) COM LIGANTES POLIDENTADOS NITROGENADOS

Giovanna Montefusco Ferrari,

João Honorato de Araujo Neto, Ana Paula A. Oliveira,

Ana Maria da Costa Ferreira

Instituto de Química/Universidade de São Paulo

giovanna.montefuscof@usp.br

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma nova série de ligantes polidentados contendo grupamentos imínicos, bem como a síntese e caracterização dos complexos metálicos correspondentes com metais essenciais (Cu e Mn). Os ligantes, derivados de isatina, salicilaldeído ou hidantoína, foram obtidos a partir de reações com aminas como espermidina e pentaetilenohexamina, possibilitando estruturas mono-, bi- ou polinucleares. Em seguida, foram sintetizados complexos com íons metálicos Cu(II) ou Mn(II), cujas propriedades foram investigadas por meio de diferentes técnicas (FTIR, EPR, TG/MS). A influência estrutural dos diferentes ligantes e a natureza dos metais no comportamento magnético dos compostos também foi avaliada.

Métodos e Procedimentos

Os ligantes foram preparados em solução metanólica ou etanólica, através de reação de condensação entre as poliaminas espermidina (*esp*) ou pentaetilenohexamina (*peha*), com compostos carbonílicos (isatina, salicilaldeído ou hidantoína) seguida de metalação com sais de cobre(II) ou manganês(II). Reagentes precursores: isatina (*isa*, C₈H₅NO₂; 147,13

g/mol), hidantoína (*hid*), C₃H₄N₂O₂; 100,08 g/mol), salicilaldeído (*sal*, C₇H₆O₂ 122,12 g/mol) e as poliaminas espermidina (*esp*, C₇H₁₉N₃ 145,25 g/mol) e pentaetilenohexamina (*peha*, C₁₀H₂₈N₆ 232,38 g/mol).

As sínteses dos compostos foram realizadas segundo procedimento já descrito na literatura [1, 2], com pequenas modificações. O software ChemDraw foi utilizado para representação estrutural dos complexos obtidos.

Como procedimento usual para obtenção de espécies polinucleares, 1mmol da pentaetilenohexamina (*peha*) foi adicionado a 4 mmols do composto carbonílico (*isa*, *sal* ou *hid*) e a mistura refluxada por várias horas (até 10h). Em seguida foram adicionados 4 mmols do sal de cobre ou manganês e 4 mmols de azoteto de sódio (NaN₃). Após novo refluxo por algumas horas, filtrou-se o precipitado obtido, que foi analisado e caracterizado por espectroscopia FTIR, EPR e análise termogravimétrica, além de análise elementar.

Resultados

Foram preparados e caracterizados 3 compostos: [Cu₂(isapeha)](SO₄)₂ **1**, [Mn₃(isapeha)(H₂O)₄(Ac)₂] **2** e [Mn₃(salpeha)(N₃)₂] **3**. Outros estão ainda sendo analisados.

Na Figura 1 é apresentada a estrutura proposta para o composto **2**.

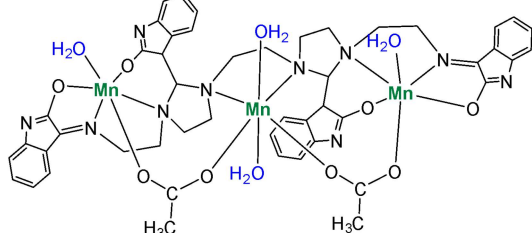


Figura 1: Estrutura esperada para o complexo **2**
 $[Mn_3(isapeha)Ac]$ ou $[Mn_3L(H_2O)_4(Ac)_2]$

Espectros FTIR foram registrados para esses compostos e indicaram as bandas mais características (vide Tabela 1).

Tabela 1: Principais bandas (cm^{-1}) observadas no espectro FTIR do complexo $[Cu_2(isapeha)](SO_4)_2$ **1**

Bandas, cm^{-1}	Atribuição
2823	$\nu(C-H)$
1618	$\nu(C=N)$
1357	$\nu(C=C_{anel\ aromático})$
1081	$\nu(C-C, C-O, C-N,$
1044	$S=O)$
971	
751	$\delta(C-H_{aromático})$

Experimentos de análise térmica, acoplada a espectrometria de massa (TG/MS), usando instrumento NETZSCH, indicaram a liberação 3 fragmentos com valores m/z : 18.00 (liberação de água) e 44.00 (liberação de CO_2).

A reprodução do experimento descrito na literatura [2], $[Mn_3(salpeha)(N_3)_2]$ **3**, resultou na formação de um cristal, cuja estrutura foi determinada por difração de raios-X.

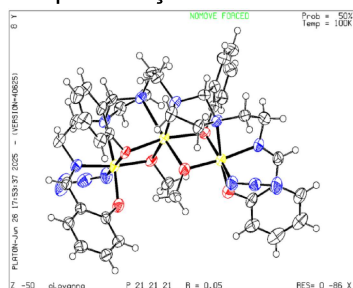


Figura 2: Determinação cristalográfica do composto $[Mn_3(isapeha)(N_3)_2]$ **3**.

Espectros EPR foram registrados em equipamento Bruker, (EMX, operando na banda X) no estado sólido, à temperatura de 77K. Esses espectros indicaram a formação de espécies polinucleares e ainda estão sendo analisados.

Conclusões

Foi possível obter diferentes compostos de cobre(II) ou manganês(II) e analisar seus resultados por meio de diferentes técnicas de caracterização. Os resultados contribuíram para o entendimento da química de coordenação e abrem caminho para aplicações em catálise ou materiais magnéticos.

Os autores declaram não haver conflito de interesses. GMF fez os experimentos e analisou os dados; APAO supervisionou as sínteses; JHA determinou a estrutura cristalográfica de um dos compostos de manganês; AMDCF concebeu e planejou os estudos. Todos os autores participaram da redação e revisão dos dados, e aprovaram a versão final do resumo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq/PIBIC a bolsa de IC para GMF e à FAPESP pelo apoio financeiro ao laboratório (projeto Redoxoma, 2013/07937-8).

Referências

1. P.A. Vigato, S. Tamburini, and L. Bertolo. The development of compartmental macrocyclic Schiff bases and related polyamine derivatives. *Coord. Chem. Rev.*, 2007, 251, 1311–1492. doi: 10.1016/j.ccr.2006.11.016.
2. R. Bikas et al., The effect of the orientation of the Jahn–Teller distortion on the magnetic interactions of trinuclear mixed-valence Mn(II)/Mn(III) complexes, *Dalton Trans.*, 2019, 48, 13799–13812.