

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE UM NOVO COMPOSTO DE COORDENAÇÃO DE COBRE (II) ENVOLVENDO OS LIGANTES DICIANAMIDA E MERCAPTOTIAZOLINA.

do NASCIMENTO, Ana Flavia Duarte^{1*}; SANTOS, Maria Ap. Bezerra¹; GATTO, Cláudia Cristina²; ROMUALDO, Lincoln Lucílio^{1**}

¹ Universidade Federal de Goiás (UFG) / Campus Catalão, Catalão – GO, Brasil

² Instituto de Química – Universidade de Brasília (UnB), Brasília – DF, Brasil

anaflavia.duarte@hotmail.com*, *lincoln.romualdo@catalao.ufg.br*

PALAVRAS-CHAVE: pseudohaletos, dicianamida, mercaptotiazolina

1. Introdução

Pseudohaletos são uma classe de ligantes que apresentam elétrons π deslocalizados, envolvendo geralmente átomos de nitrogênio. O ânion pseudohaletos dicianamida $\{N(CN)_2\}^-$ (dca)⁻, pode apresentar-se em diferentes modos de coordenação, como ligante monodentado ou em ponte, através de mais de um átomo de N, sendo, portanto, crescente o interesse no estudo de complexos com este ligante (BESSLER, 2005), para a formação de polímeros de coordenação.

Estudos recentes mostraram que o complexo dicianamida de cobre (II) $\{Cu(dca)_2\}$ apresenta geometria octaédrica com dois íons dicianamida atuando em ponte entre dois átomos de cobre, coordenando pelo grupo nitrila, e um (dca)⁻ coordenado pelo N amida (BATTEN, 1998) e que a $Cu(dca)_2$ possui características paramagnéticas em baixa temperatura, também apresentando propriedade ferromagnética abaixo de 1.8 K (DEMCHENKO, 2008).

O ligante 2-mercaptotiazolina (mctz-H), do tipo tiona heterocíclica, também apresenta uma variedade de modos de coordenação devido a possuir em sua estrutura, além do átomo de nitrogênio, o átomo de enxofre. Recentemente foram relatados compostos onde este ligante encontra-se coordenado através do átomo de enxofre tiol e pelo nitrogênio, atuando como agente quelante ou em ponte (GHOSH, 2009). As principais propriedades apresentadas pela mercaptotiazolina são formação de filmes finos, aplicações em hidrogenitrogenação e hidrodessulfurização, e aplicações biológicas (GHOSH, 2009; KADOMA, 2007).

2. Objetivos

Este trabalho visa sintetizar compostos de coordenação envolvendo duas classes de ligantes, pseudohaletos e mercaptotionas, com o íon metálico cobre (II), além de estudar em sua estrutura os modos de coordenação.

3. Metodologia

Síntese da dicianamida de cobre(II): a dicianamida de cobre, Cu(dca)_2 , foi preparada misturando-se as soluções aquosas de sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1,25 mmol), e dicianamida de sódio, $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ (2,50 mmol), obtendo-se um precipitado verde na forma de cristais de agulha, insolúveis em água. O produto foi filtrado e seco em estufa, obtendo-se rendimento de 57,4%. O composto foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho (IV) e difração de raios-X de mono cristal.

Síntese de complexo de cobre com o ligante dicianamida e coligante mercaptotiazolina: para preparação do composto de coordenação de cobre(II) com ligantes pseudohaleta e co-ligante tiona heterocíclica, 0,84 mmol de dicianamida de cobre(II), Cu(dca)_2 , e 1,68 mmol de 2-mercaptotiazolina foram deixados sob agitação por 24 horas em 5 mL de acetonitrila, obtendo-se um precipitado amarelo, Cu(dca)(mctz-H) , e rendimento de 56,0%. O complexo é insolúvel água, etanol, metanol, acetonitrila, diclorometano, e parcialmente solúvel em DMSO.

Realizou-se a caracterização por espectroscopias na região do infravermelho e UV-visível, análise elementar, difração de raios-X de mono cristal, ponto de fusão e condutividade.

Equipamentos e técnicas Experimentais

Spectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro IR Prestigie 21 produzido pela empresa Shimadzu. As amostras foram diluídas em brometo de potássio para a confecção de pastilhas. A região de comprimento de onda utilizada foi entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Espectroscopia de Absorção na Região do do Ultravioleta/Visível

Os espectros de absorção na região do ultravioleta/visível foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Varian modelo carry 50. Foi utilizado cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm.

Analise Elementar

Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos em estudo foram determinados utilizando-se o equipamento modelo EA 1108 da Fison do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Medidas de Condutividade

4. Resultados

A análise elementar mostrou valores compatíveis com os valores calculados para relação 1:1 dca⁻/mctz-H (C: 26,1% (26,7); H: 1,9% (1,6); N: 29,6% (31,1)).

Os espectros adquiridos na região do infravermelho (IV) para os sais Na(dca) , Cu(dca)₂ e Cu(dca)₂(mctz-H)₂ apresentam bandas referentes ao $\nu_{\text{sim}} \text{C}\equiv\text{N}$ (NAKAMOTO, 1997), apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Variação dos $\nu_{\text{sim}} \text{C}\equiv\text{N}$ na região do infravermelho em cm^{-1} .

Composto	$\nu \text{C}\equiv\text{N}$	$\nu \text{C}\equiv\text{N}$
Na(dca)	2178	2226
Cu(dca) ₂	2208	2293
Cu(dca) ₂ (mctz-H)	2178	2329

5. Discussões

Espectroscopia de absorção de região do infravermelho (IV)

Na análise dos espectros obtidos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho identificou-se as vibrações características dos estiramentos do grupo nitrila ($-\text{C}\equiv\text{N}$) referencial do ligante aniônico dicianamida (dca^-). O espectro de absorção IV da dicianamida de sódio ($\text{Na}(\text{dca})$) exibe estiramentos 2178 cm^{-1} , referente à $\nu_{\text{sim}}\text{C}\equiv\text{N}$ do ânion $(\text{dca})^-$ livre (Figura 1).

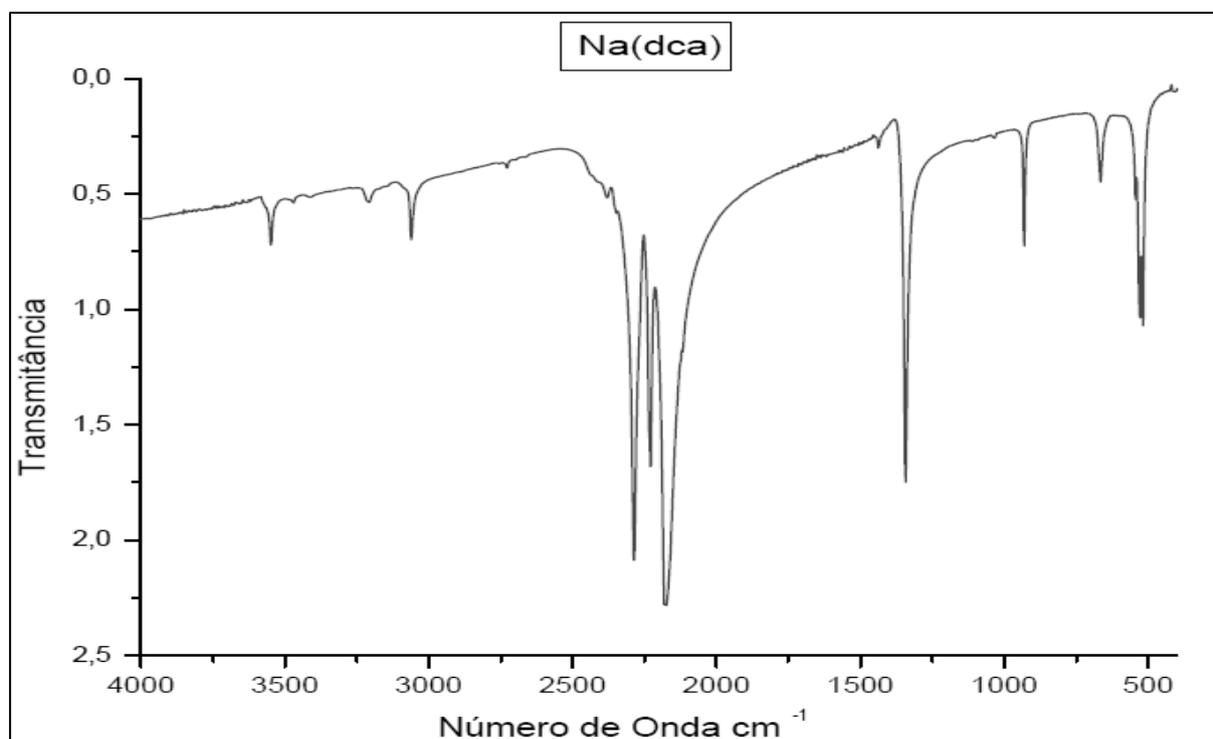


Figura 1. Espectro IV do sal $\text{Na}(\text{dca})$ em pastilha de KBr .

Os dados da Tabela 1 mostram que, para o composto $\text{Cu}(\text{dca})_2$, é possível verificar a coordenação do ligante $(\text{dca})^-$ ao metal pela variação do número de onda característico dos $\nu_{\text{sim}}\text{C}\equiv\text{N}$, tendo este composto apresentado vibração característica em 2208 e 2293 cm^{-1} , um deslocamento para região de menor energia (Figura 2).

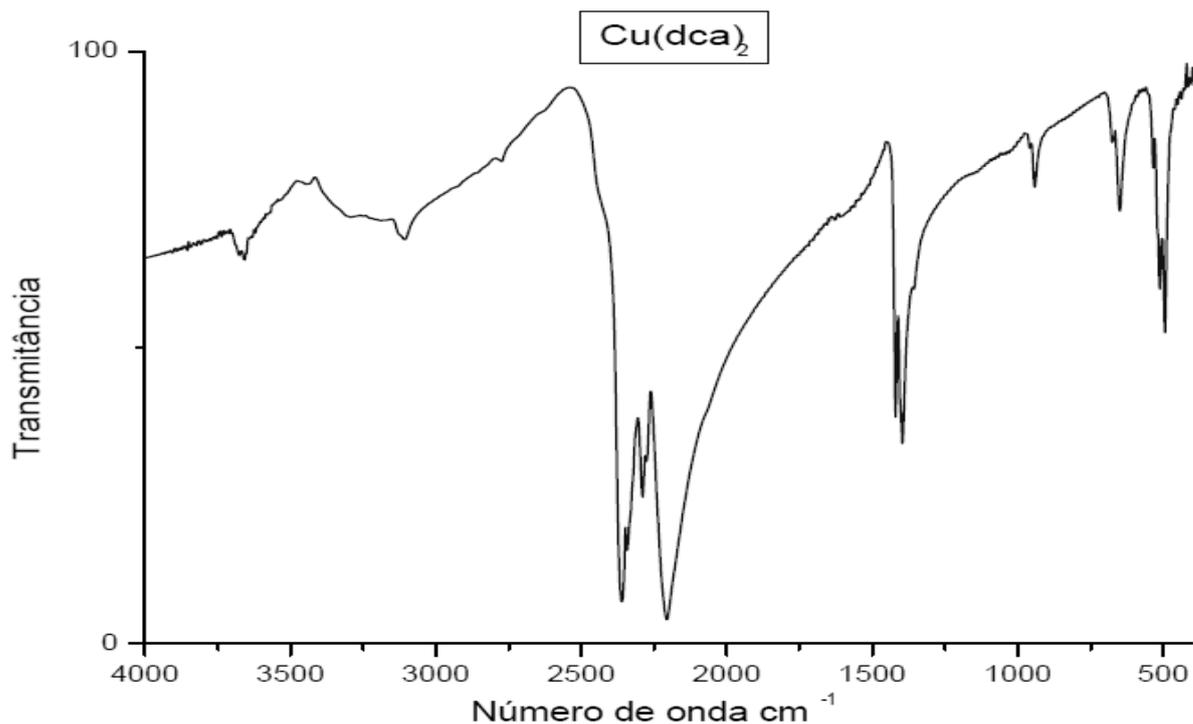


Figura 2. Espectro IV do Cu(dca)_2 em pastilha de KBr.

Os dados também indicam que, para o composto final $\text{Cu(dca)}_2(\text{mctz-H})_2$ é observado vibração referente ao estiramento em 2178 cm^{-1} indicando a presença do ânion $(\text{dca})^-$ livre e também uma forma coordenada ao centro metálico, pois a ocorre uma vibração referente ao estiramento $\nu_{\text{sim}} \text{C}\equiv\text{N}$ em 2329 cm^{-1} (Figura 3).

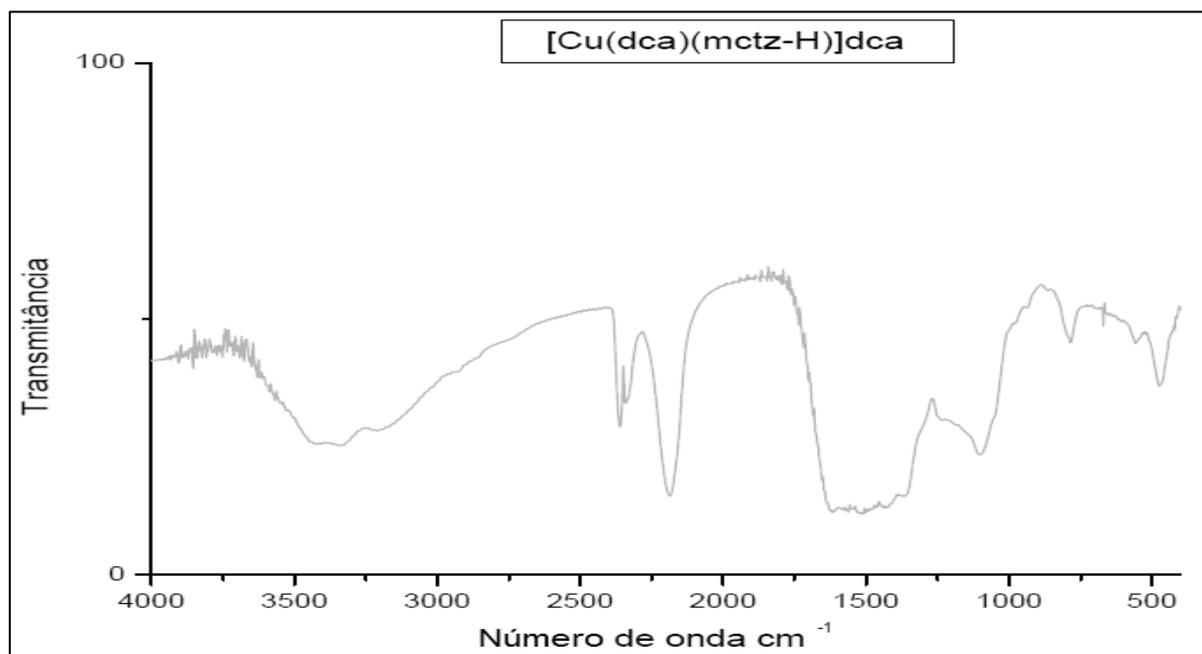


Figura 3. Espectro IV do composto $[\text{Cu(dca)(mctz-H)}](\text{dca})$ em pastilha de KBr.

Caracterização por Medidas de Condutividade

Medidas de condutividade em DMSO mostraram que o composto comporta-se como um eletrólito 1:1 (VELHO, 2006), apresentando um valor de condutividade de $24 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, e confirma que um ligante $(\text{dca})^-$ não está coordenado ao íon metálico, confirmando a obtenção de um composto de coordenação catiônico.

Caracterização Física do Ponto de Fusão

A análise do ponto de fusão mostrou que o composto sofre decomposição acima de 160°C , o que, aliado à baixa solubilidade, pode indicar formação de um polímero de coordenação.

Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta/Visível

Os espectros de absorção na região do UV-Visível fornecem informações importantes sobre o efeito dos substituintes na estrutura eletrônica. Porém para nesse caso foi dado enfoque apenas a região de absorção no visível, uma vez que as absorções na região do ultravioleta correspondem apenas as transições do ligante (mctz-H). Assim uma banda de absorção na região do visível, $665,5 \text{ nm}$ ($\epsilon=53 \text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), e outra na região do infravermelho, $778,4 \text{ nm}$ ($\epsilon=53 \text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), referentes às transições d-d no metal (Figura 4).

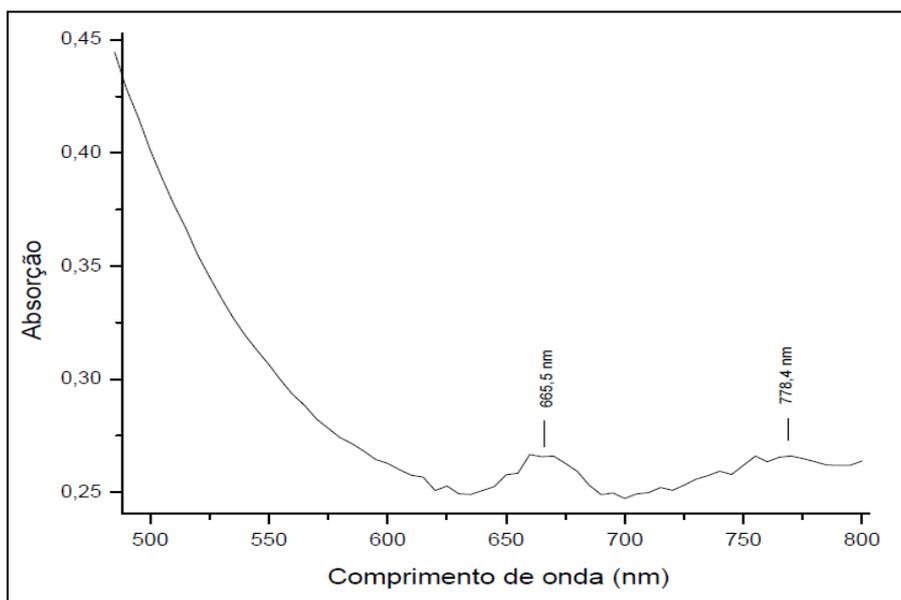


Figura 4. Espectro UV-Vis de $\text{Cu}(\text{dca})_2(\text{mctz-H})_2$ em DMSO.

Elucidação Estrutural por Difração de Raios-X de Mono Cristal

Estão sendo testadas diferentes condições para a cristalização com o intuito de elucidar estruturalmente o composto de coordenação através da difração de raios-X de mono cristal, porém até o momento não houve formação de cristal em função da baixa solubilidade apresentada pelo pó. Tentativas para a recristalização foram realizadas utilizando o solvente dimetilsulfoxido (DMSO), pois foi o único que até o momento apresentou leve solubilidade.

Na Figura 5 estão duas possíveis estruturas para o composto sintetizado. Em ambas espera-se que o íon de cobre (II) apresente uma geometria tetraédrica onde o ligante dca^- atue em ponte entre os átomos de cobre. Para a estrutura 1 espera-se que o ligante mctz-H esteja coordenado na forma de um quelato pelo átomo de nitrogênio e pelo enxofre tiol, enquanto que para a estrutura 2 ocorra apenas a coordenação via átomos de nitrogênio. Em ambas as possibilidades, é esperado a formação de um polímeros de coordenação, em 1 um polímero na forma de fita e para 2 um polímero tridimensional, o que justificaria a baixa solubilidade do composto de coordenação obtido.

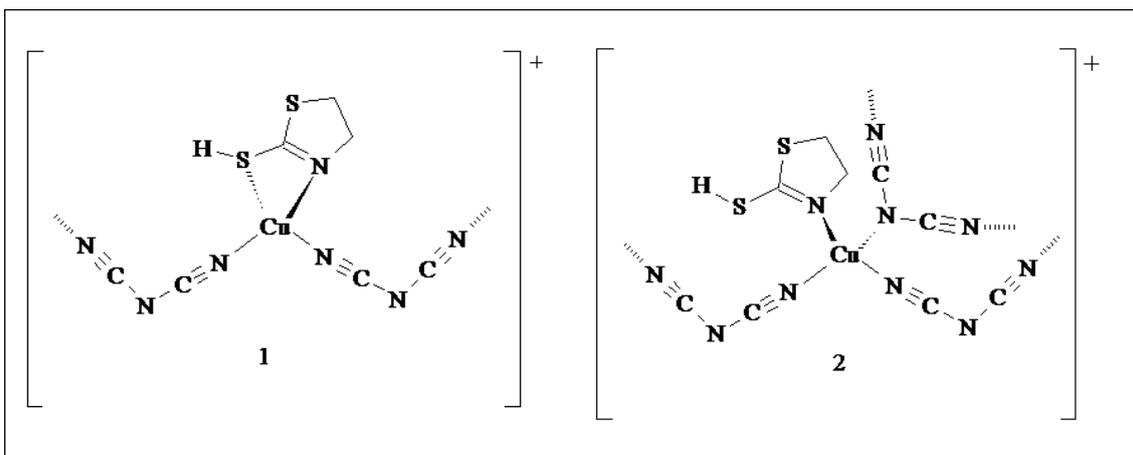


Figura 5. Estruturas possíveis para o complexo catiônicos $[Cu(dca)(mctz-H)]^+$.

6. Conclusão

No presente trabalho observou-se a formação de um composto de coordenação de cobre(II) coordenado a um ligante aniônico dicianamida (dca^-), e um coligante mctz-H, $[Cu(dca)(mctz-H)](dca)$. A estrutura cristalina do complexo de cobre(II) obtido não foi solucionada, pois um monocristal ainda não foi obtido. Testes de solubilidade estão sendo realizados para cristalização, assim apresentar a elucidação estrutural do composto para

avaliação dos modos de coordenação e em estudos posteriores, avaliar as propriedades magnéticas e ou biológicas.

7. Referências Bibliográficas

BATTEN, S. R.; JENSEN, P.; MOUBARAKI, B.; MURRAY, K. S.; ROBSON, R. **Chemical Communications**, 1998, 439-440.

BESSLER, K. E.; ROMUALDO, L. L.; DEFLON, V. M.; DE SOUZA LOPES, C.C.; **Zeitschrift Fur Naturforschung Section B – A Journal of Chemical Sciences.**, 2005, 60.

DEMCHENKO, D. O.; LIU, AMY Y.; KURMAEV, E. Z.; FINKELSTEIN, L. D.; GALAKHOV, V. R.; MOEWES, A.; CHIUZBĂIAN, S. G.; NEUMANN, M.; KMETY, CARMEN R.; STEVENSON, KENNETH L.; **Physical Review B**, 2008, vol. 69.

GHOSH, S.; AHMED, F.; AL-MAMUM, R.; HAWORTH, D.; LINDEMAN, S. V.; SIDDIQUEE, T. A.; BENNETT, D. W.; KABIR, S. E. **Journal of Chemical Crystallography**, 2009, 595-602.

KADOMA, Y.; KUMADA, W.; ASAI, Y.; SUGITA, Y.; YOKOE, I.; FUJISAWA, S.; **Molecules**, 2007, 12, 1836-1844.

NAKAMOTO K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination compounds**. Wiley; New York, 1997.

VELHO, G. R. **Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico**. Dissertação em Mestrado - São Carlos – SP, 2006.