



# Complexos dinucleares de Zn(II) baseados em derivados do ligante bis-salen como precursores para sistemas moleculares multifuncionais

Palavras-Chave: Sistema multifuncionais, Salen, Propriedade Magnética

Autores:

Diogo Hideo Kishine, UNICAMP – IQ  
Prof. Dr. Wdeson Pereira Barros, UNICAMP – IQ

## 1. INTRODUÇÃO:

Os sistemas moleculares apresentam propriedades físicas que mudam de comportamento ao realizar pequenas alterações na sua estrutura molecular, o que os tornam interessante para explorar novas propriedades. Estes tipos de sistemas têm aplicações em magnetismo, catálises, sensores, captura e armazenamento de gases, dentre outros.<sup>1,2</sup> No entanto, a preparação destes sistemas é desafiadora, por muitas vezes terem mecanismos reacionais ainda não compreendidos com clareza. Com o intuito de contornar esse problema, o presente trabalho utilizou-se um ligante derivado do N,N'-bis(salicilideno)etilenodiamino (salen) (Figura 1). A preparação do ligante salen é relativamente simples e forma complexos estáveis devido ao efeito quelato entre ele e os íons metálicos.<sup>3</sup> Além disso, ao adicionar diferentes tipos de grupos funcionais no salen, expande-se a possibilidade de criar novos sistemas moleculares com diferentes tipos de propriedades físicas, o que mostra que este ligante e seus derivados têm um grande potencial e importância.<sup>4</sup>

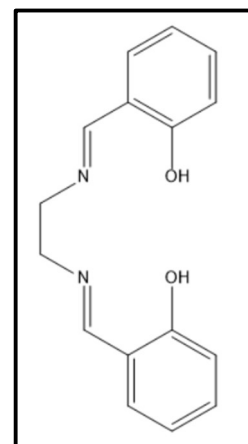


Figura 1. Estrutura molecular do salen

Com isso, o presente trabalho tem como finalidade sintetizar e caracterizar um sistema dinuclear do íon Cu (II) com um ligante derivado do salen, para posteriormente realizar medidas das propriedades magnéticas.

## 2. METODOLOGIA:

Para a formação do sistema dinuclear de cobre, é necessário sintetizar dois precursores, sendo eles o ácido-3-formil-4-hidroxibenzoico e tetracloreto de 1,2,4,5-benzenotetramina, as quais são utilizadas metodologias comuns ao grupo.

## 2.1. Síntese do precursor ácido-3-formil-4-hidroxibenzóico (fhba):<sup>5</sup>

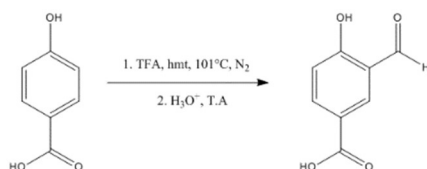


Figura 2. Esquema de síntese do precursor fhba.

## 2.2. Síntese do precursor tetracloridrato de 1,2,4,5-benzenotetramina:<sup>6,7</sup>

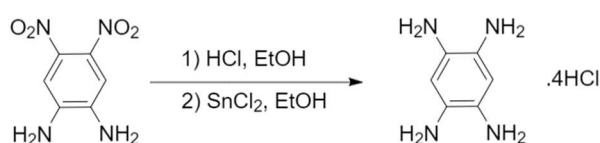


Figura 3. Esquema da etapa de redução do composto 1,2-dinitro-4,5-diaminobenzeno.

## 2.3. Síntese do complexo Zn<sub>2</sub>(bis-salphen(COOH)<sub>4</sub>)

Abaixo encontra-se a estratégia para o preparo do complexo dinuclear Zn<sub>2</sub>(bis-salphen(COOH)<sub>4</sub>).

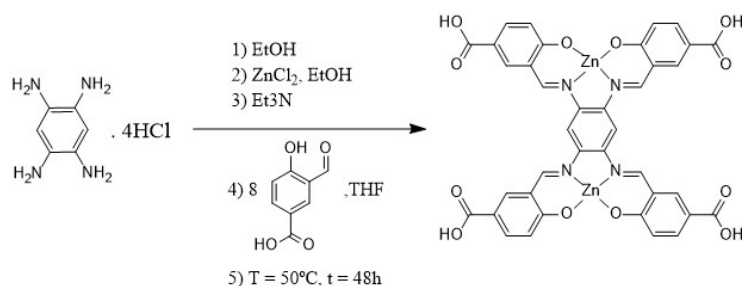


Figura 4. Esquema de síntese do complexo Cu<sub>2</sub>(bis-salphen(COOH)<sub>4</sub>).

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

### 3.1. Obtenção do ácido-3-formil-4-hidroxibenzóico

Para a caracterização do precursor supracitado, foi feita a análise de Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (<sup>1</sup>H-RMN), a qual se encontra ao lado (Figura 5). Era esperado obter um duplete para os picos referentes ao Ha e Hb devido a interação entre eles, porém a frequência utilizada (250 MHz) não foi suficiente para observar a separação em duplete. Ao observar com atenção percebe-se que há um indício de separação de picos, sendo o perfil obtido a 250 MHz compatível com a proposta apresentada.

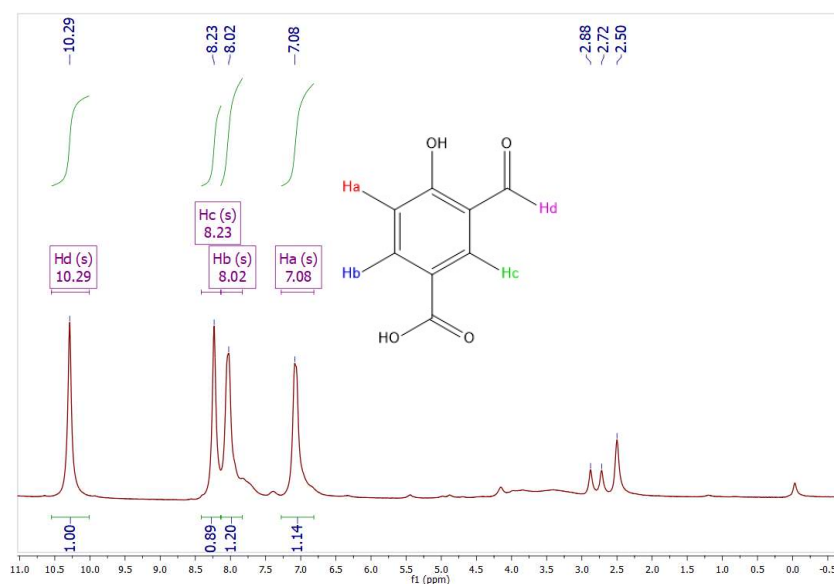


Figura 5. Espectro de <sup>1</sup>H-RMN (250MHz) do ácido-3-formil-4-hidroxibenzoico em DMSO-d<sub>6</sub>.

### 3.2. Obtenção do tetracloridrato de 1,2,4,5-benzenotetramina

A caracterização do precursor de tetracloridrato de 1,2,4,5-benzenotetramina foi feita através da  $^1\text{H}$ -RMN a qual se encontra ao lado (Figura 6). Observando o espectro percebe-se que o precursor foi obtido com alto grau de pureza, na qual é observado uma quantidade muito pouca de subprodutos. Com isso, tendo os dois precursores em mãos, pode-se iniciar a síntese direta do  $\text{Zn}_2(\text{bis-salophen}(\text{COOH})_4)$ .

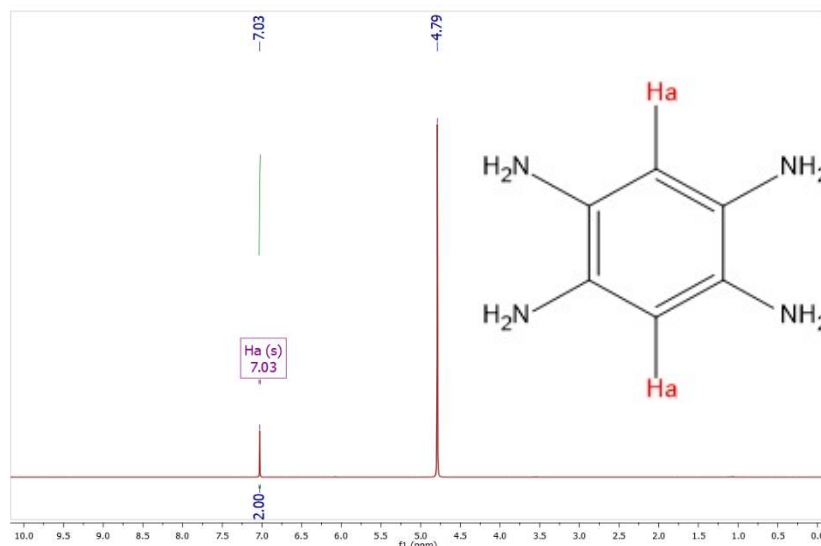


Figura 6. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (250MHz) do tetracloridrato de 1,2,4,5-benzenotetramina em  $\text{D}_2\text{O}$ .

### 3.3. Obtenção do complexo $[\text{Zn}_2(\text{bis-salophen}(\text{COOH})_4)]$ .

Foi possível obter o complexo de zinco e foram realizadas duas caracterizações pelo Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e  $^1\text{H}$ -RMN. O FTIR abrange a região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  e, foram observados dois grupos funcionais que estão presentes no complexo de Zn: ácido carboxílico (1676  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu\text{C}=\text{O}$  e 1266  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu\text{C}-\text{O}$ ) e imina (1595  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu\text{C}=\text{N}$ ) (Figura 7). Em seguida, realizou-se a caracterização pelo  $^1\text{H}$ -RMN (Figura 8), concluindo que o complexo de Zn foi formado. A atribuição dos hidrogênios, juntamente com o acoplamento e multiplicidade encontra-se a seguir (Tabela 1).

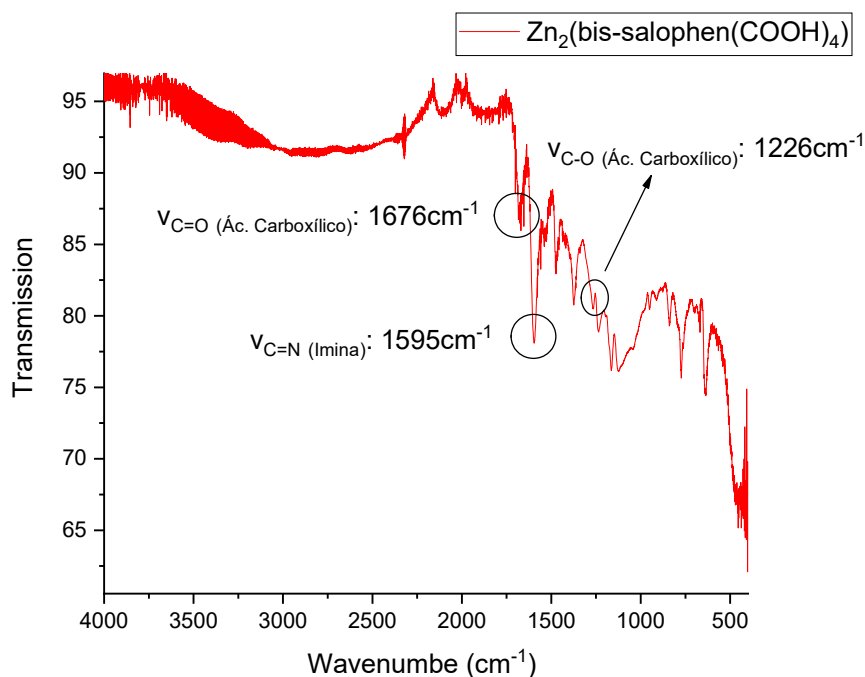
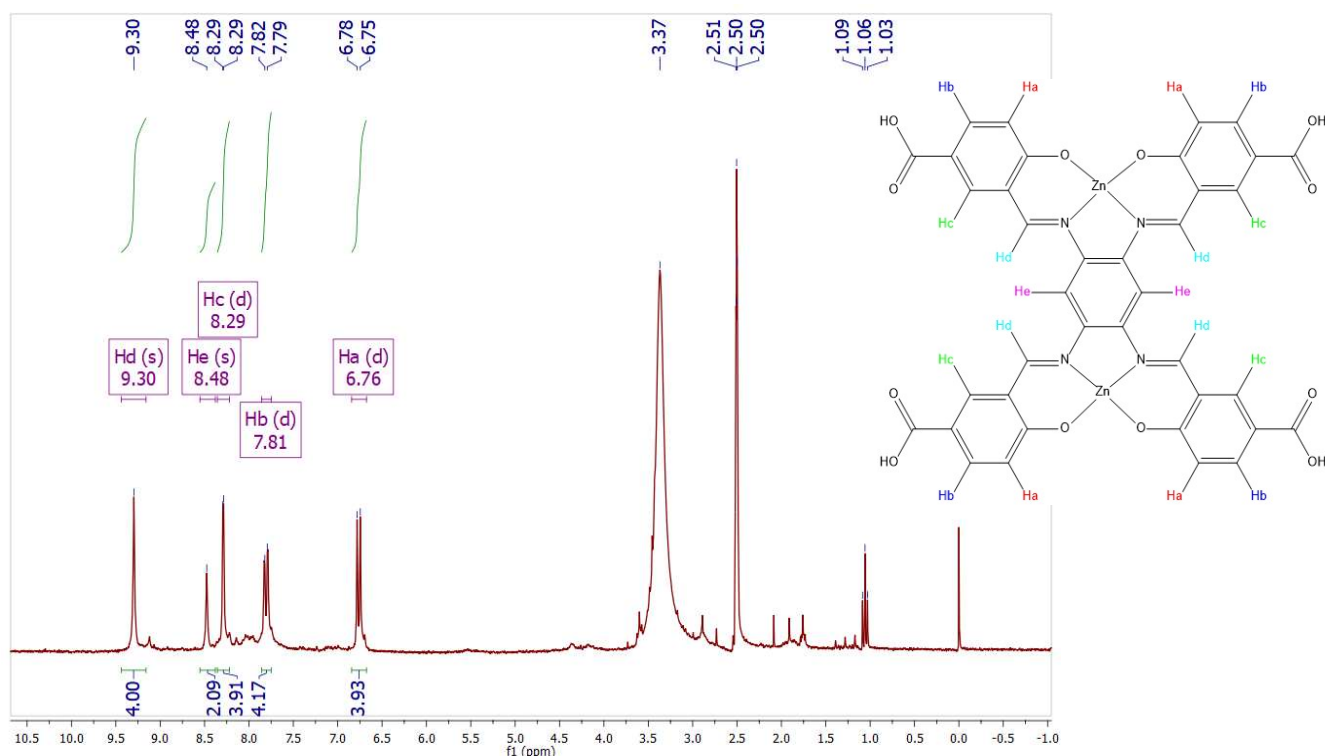


Figura 7. Espectro de Infravermelho do  $\text{Zn}_2(\text{bis-salophen}(\text{COOH})_4)$



**Figura 8.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN (250MHz) do  $\text{Zn}_2(\text{bis-salophen}(\text{COOH})_4)$  em  $\text{DMSO-d}_6$ .

**Tabela 1.** Atribuições dos hidrogênios que foram referenciados no complexo de zinco na **Figura 7**.

Hidrogênio	Deslocamento químico – $\delta_{\text{H}}$ (ppm)	J (Hz)	Multiplicidade
Ha	6,76	8,9	d
Hb	7,81	9,0	d
Hc	8,29	-	d
Hd	9,30	-	s
He	8,48	-	s

Porém, ao observar o espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, há presença de impurezas, corroborada pela análise no microscópio óptico (**Figura 9**), na qual é possível identificar uma mistura de um sólido alaranjado com um sólido amarelo claro translúcido. Ao realizar alguns testes de solubilidade, observa-se que os dois sólidos têm solubilidade parecidas, sendo que estes são solúveis apenas em DMSO e DMF. Com isso, foram utilizados alguns métodos para purificar o complexo de Zn antes de realizar a síntese para o complexo de cobre.



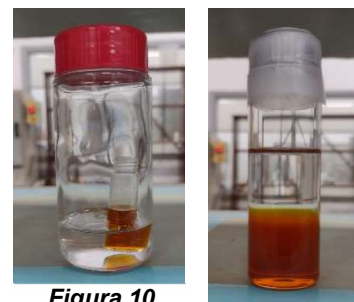
**Figura 9.**  $\text{Zn}_2(\text{bis-salophen}(\text{COOH})_4)$  visto no microscópio óptico

### 3.4. Recristalização do complexo $[\text{Zn}_2(\text{bis-salophen}(\text{COOH})_4)]$ por difusão líquido-vapor e líquido-líquido

Saturou-se duas amostras do complexo de zinco em DMF, em seguida separou-se em duas porções, sendo que um deles foi submetido em recristalização de difusão líquido-vapor (**Figura10**) e

outro em líquido-líquido (*Figura 11*), sendo que ambos a difusão ocorreu pelo solvente de etanol, na qual o complexo de zinco é insolúvel.

Pela difusão de líquido-vapor, obteve-se uma quantidade muito pequena de sólido amorfo, impossibilitando realizar quaisquer análises de caracterização. Pela difusão de líquido-líquido, obteve-se uma quantidade razoável de sólido amorfo, na qual foi submetido à análise elementar de CHN. Outras técnicas de caracterização estão em andamento para verificar se o método foi adequado para purificação do complexo.



**Figura 10.**  
Recristalização  
líquido-vapor do  
complexo de Zn

**Figura 11.**  
Recristalização  
líquido-líquido  
do complexo de  
Zn

#### 4. CONCLUSÕES:

Até o momento deste projeto foi possível obter o complexo de zinco, na qual foi caracterizada pelo FTIR e 1H-RMN, porém, ele apresenta algumas impurezas. Além dos métodos citados acima está sendo estudada outras formas e combinações de purificação para o complexo de zinco, sendo que o principal dela seja de recristalização, com o intuito de obter monocristais para ser submetido para uma difração de raio-x e caracterizá-la estruturalmente.

---

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) *Multifunctional Molecular Materials*; Ouahab, L., Ed.; Pan Stanford Publishing: Singapore, 2013.
- (2) Castellano, M.; Barros, W. P.; Acosta, A.; Julve, M.; Lloret, F.; Li, Y.; Journaux, Y.; De Munno, G.; Armentano, D.; Ruiz-García, R.; Cano, J. Dicopper(II) Anthraquinophanes as Multielectron Reservoirs for Oxidation and Reduction: A Joint Experimental and Theoretical Study. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20* (43), 13965–13975. <https://doi.org/10.1002/chem.201403987>.
- (3) Leoni, L.; Dalla Cort, A. The Supramolecular Attitude of Metal–Salophen and Metal–Salen Complexes. *Inorganics* **2018**, *6* (2), 42. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020042>.
- (4) Hao, L.; Lu, Y.; He, Z.; Lan, Q.; Wang, E. Synthesis, Structure, and Characterization of Two 1-D Homometallic Coordination Polymers Based on Carboxylate-Functionized Salen Ligands. *J. Coord. Chem.* **2015**, *68* (15), 2682–2690. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1062093>.
- (5) Irfan, R. M.; Jiang, D.; Sun, Z.; Lu, D.; Du, P. Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production on CdS Nanorods with Simple Molecular Bidentate Cobalt Complexes as Cocatalysts under Visible Light. *Dalton Trans* **2016**, *45* (32), 12897–12905. <https://doi.org/10.1039/C6DT02148D>.
- (6) Ruffer, T.; Bräuer, B.; Meva, F. E.; Walfort, B. Transition Metal Induced Derivatisations Resulting in Novel Coordination Behaviour of Bis(Oxamato) Ligands. *Dalton Trans.* **2008**, No. 37, 5089–5098. <https://doi.org/10.1039/b804382e>.
- (7) Barros, W. P.; da Silva, B. C.; Reis, N. V.; Pereira, C. L. M.; Doriguetto, A. C.; Cano, J.; Pirota, K. R.; Pedroso, E. F.; Julve, M.; Stumpf, H. O. Discrete Trinuclear Copper (II) Compounds as Building Blocks: The Influence of the Peripheral Substituents on the Magnetic Coupling in Oxamato-Bridged Complexes. *Dalton Trans* **2014**, *43* (39), 14586–14595. <https://doi.org/10.1039/C4DT01180E>.