

# Complexo mononuclear de Fe<sup>II</sup> contendo um ligante pirazol funcionalizado: Síntese e caracterização estrutural

Isac Marinho Dias<sup>1</sup>; Cassiano Pedro da Silva<sup>2</sup>; Antônio Gerson Bernardo da Cruz & Guilherme Pereira Guedes<sup>3</sup>

1. Bolsista PIBITI, Discente do Curso de Química Industrial, ICE/UFRRJ; 2. Bolsista de Iniciação Científica PIBIC, Discente do Curso de Química Industrial ICE/UFRRJ; 3. Professor do DEQUIM/ICE/UFRRJ.

Palavra chave: Pirazol; spin-crossover; composto de coordenação.

## Introdução

Heterociclos aromáticos têm sido amplamente utilizados na química de coordenação como blocos construtores (MASSOUD et al, 2015). Dentre estes sistemas, os pirazóis se destacam, pois podem se coordenar de diversos modos aos centros metálicos. A funcionalização dos pirazóis com outros grupos coordenantes tem sido uma das estratégias também utilizadas, uma vez que desta forma é possível controlar a nuclearidade e a arquitetura molecular dos sistemas de interesse. Em particular, esses heterociclos podem se coordenar de forma quelante, fazendo com que o anel aromático exerça tensão suficiente para diminuir o desdobramento do campo ligante experimentado pelo centro metálico, facilitando processos de transições eletrônicas entre os orbitais moleculares do composto (OLGUIN, 2011). Um desses processos é o fenômeno do spin crossover, que acontece em metais com distribuição eletrônica entre d<sup>4</sup>-d<sup>7</sup> e compõe a mudança entre os estados de spin baixo e spin alto quando a molécula é submetida a variações de temperatura, luz, pressão ou campo magnético externo (BROOKER, 2015). Quando se utiliza o íon Fe<sup>II</sup> pode-se obter um composto multiestável, pois ao ocorrer transição eletrônica o ferro(II) modifica seu estado de diamagnético para o estado paramagnético reversivelmente. Uma consequência direta do comportamento magnético mencionado pode ser a possibilidade de armazenagem de dados a nível molecular e a aplicação em dispositivos de memória (KAHN, 1993). Além do mais, ao sofrer a transição de spin os compostos de coordenação podem alterar significativamente sua conformação e sua coloração, podendo ser utilizados em sensores (HARBUZARU et al, 2008). Visando explorar estas potencialidades, neste trabalho está descrita a síntese de um ligante pirazólico funcionalizado e um composto de coordenação inédito contendo íons de Fe<sup>II</sup>.

## Metodologia

O pré-ligante 5-amino-1-(benzotiazol-2-il)-1H-pirazol-3-carboxilato de potássio (KL) foi sintetizado em três etapas reacionais conforme ilustrado na figura 1. A primeira etapa consiste na reação de 0.03mol de 2-hidrazinobenzotiazol com 0.03mol de etoximetilenocianoacetato de etila sob refluxo, tendo como produto o 5-amino-1-(benzotiazol-2-il)-1H-pirazol-3-carboxilato (**1**). Posteriormente, 0.03mol de **1** foram hidrolisados com KOH 20% (m/v). O meio reacional foi acidificado até pH 2 formando o ácido 5-amino-1-(benzotiazol-2-yl)-1H-pirazol-3-carboxílico (**2**) que, em seguida, foi reagido com quantidade estequiométrica de KOH visando a formação do ligante KL. As etapas reacionais 1, 2 e 3 foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H). Após a síntese do pré-ligante, foi efetuada a reação de KL com íons Fe<sup>II</sup> utilizando o método de difusão lenta em um tubo de ensaio. Neste método uma solução do pré-ligante e outra contendo o sal de metal de transição são difundidas lentamente, visando à formação de monocristais. Normalmente estas soluções são separadas por uma solução de densidade intermediária. Para tal, utilizou-se como solvente água e etanol em três diferentes proporções, a saber: i) na primeira camada consistiu de uma solução aquosa (5mL) de 0.014g de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O; ii) na camada intermediária utilizou-se 5mL de uma mistura de etanol/H<sub>2</sub>O (1:1); iii) na terceira camada, solubilizou-se 0.044g de KL em 5mL de uma mistura de etanol/H<sub>2</sub>O (2:1).

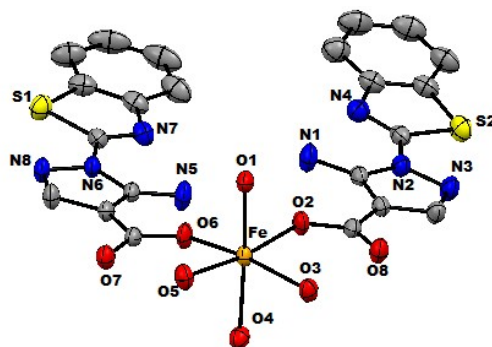
Figura 1 - Esquema reacional para síntese do ligante KL.

## Resultados e discussão

A síntese do ligante KL foi efetuada com sucesso e a análise de espectroscopia na região do infravermelho mostrou o aparecimento de sinais em  $3450$  e  $3350\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{N-H}$ ),  $1685\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=O}$ ),  $1400$  a  $1580\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$ ) em aromáticos. No espectro de RMN- $^1\text{H}$  houve o aparecimento de um sinal alargado em  $7.65\text{ppm}$  referente aos hidrogênios do grupamento amino. Na região de  $8.10$  a  $7.40$  ppm foram observados os sinais oriundos dos hidrogênios aromáticos. Após a síntese e a caracterização do ligante foi realizada a coordenação com o íon  $\text{Fe}^{\text{II}}$  obtendo-se cristais amarelos claros que foram caracterizados por difração de raios X por monocristais e voltametria cíclica. O voltamograma cíclico do complexo apresentou duas oxidações sendo uma em  $E_{1/2} = 0,289$  V associado ao par redox  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  confirmando o estado de oxidação  $2+$  do

íon metálico. Através da elucidação estrutural por raios X pode-se verificar que o complexo cristalizou em um sistema monoclinico, grupo de espaço  $P2_1/n$  e parâmetros de célula:  $a = 6.487(5)$  Å,  $b = 54.451(5)$  Å,  $c = 7.925(5)$  Å,  $\beta = 99.454(5)$  Å e  $V = 2761.28$  Å $^3$ . A estrutura do composto está exemplificada na Figura 2 e trata-se de um complexo mononuclear neutro, formado por um íon  $\text{Fe}^{\text{II}}$  em uma geometria octaédrica distorcida. A esfera de coordenação do íon metálico é constituída por quatro moléculas de água e dois átomos de oxigênio de dois grupos carboxilatos coordenados de maneira monodentada, dispostos na forma *cis*. O comprimento das ligações O-Fe são de  $2.100(2)$  e  $2.084(2)$  Å para os oxigênios dos carboxilatos, e de  $2.196(2)$ ,  $2.148(2)$ ,  $2.154(2)$  e  $2.139(2)$  Å para as ligações O-Fe das moléculas de água. Os comprimentos observados são característicos de complexos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  no estado alto spin. Do ponto de vista estrutural, a rede cristalina do composto é estabilizada por uma rede de ligações de hidrogênio proveniente dos átomos de oxigênio dos grupamentos carboxilatos com as moléculas de água de cristalização.

Figura 2 - Estrutura mononuclear de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Os vermelho, amarelo, azul, representações dos átomos nitrogênio, carbono e ferro



cristalina do complexo elipsóides em cinza e laranja são de oxigênio, enxofre, respectivamente.

## Conclusão

O ligante pirazólico versáteis sítios de afinidade tanto por metais duros quanto moles. Esta característica é interessante, visto que, estes sítios podem se coordenar em diferentes metais facilitando a obtenção de variadas arquiteturas moleculares. O complexo obtido é o primeiro exemplo de composto de coordenação reportado contendo o ligante KL. As propriedades magnéticas do complexo serão estudadas posteriormente por magnetometria SQUID, devido à possibilidade deste apresentar o fenômeno de spin-crossover.

obtido possui coordenações com

## Referências Bibliográficas

- MASSOUD, S.S. Five-coordinate metal (II) complexes based pyrazolyl ligands. Louisiana: Polyhedron, 2015.
- OLGUIN, J. Spin crossover active iron(II) complexes of selected pyrazole-pyridine/pyrazine ligands. Coordination Chemistry Reviews, 2011.
- BROOKER, S. Spin crossover with thermal hysteresis: practicalities and lessons learnt. Chemical Society Reviews, 2015.
- KAHN, O. Molecular Magnetism, VCH: New York, 1993.
- HARBUZARU, B.V. Metal-Organic Nanoporous Structure with Anisotropic Photoluminescence and Magnetic Properties and Their Use as Sensors. Angewandte Chemie International Edition, 2008.