

Síntese e Estrutura de um Novo Complexo de Cu(II)-Radical Nitróxido

R.A. Allão^a, A.K. Jordão^a, J.A.L.C. Resende^a, A.C. Cunha^a, V.F. Ferreira^a, M.G.F. Vaz^a.

^aInstituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, Brasil.

A área de magnetismo molecular é um campo de pesquisa multidisciplinar de grande interesse devido às potencialidades dos sistemas que podem ser obtidos, que podem ter aplicação tecnológica e/ou servir de sistemas modelo para estudo de fenômenos^[1] fundamentais da ciência. Nos compostos magnéticos moleculares as espécies portadoras de momento magnético podem ser metais de transição, terras-raras, ou radicais orgânicos. Um dos compostos de grande interesse para a área são os complexos de metais de transição ligados por radicais orgânicos. Neste caso a forma como o radical está coordenado ao metal, ou seja, ângulos e distâncias existentes entre eles, influenciam no tipo e na força da interação magnética. Portanto, conhecer a estrutura cristalina é uma informação muito importante para a correta interpretação das propriedades magnéticas. Dentro deste contexto, será apresentada a síntese e estrutura de um novo complexo de cobre(II) contendo como ligante um radical do tipo nitróxido.

O composto de coordenação (**1**) foi sintetizado pela reação do complexo bis(1,1,1,5,5,5-hexaflúor-2,4-pentadionatocobre(II)) com o ligante 4-azido-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil sob aquecimento em uma solução de *n*-heptano. Os monocristais foram obtidos pela evaporação lenta da solução mãe. Inicialmente os dados cristalográficos foram coletados a temperatura ambiente no difratômetro Bruker Kappa-CCD (LDRx-UFF). Contudo, devido a elevada desordens nos átomos de flúor as informações estruturais foram descritas adequadamente. Novos dados cristalográficos foram coletados no difratômetro Oxford Gemini a 100K, utilizando radiação MoK α (LabCri-UFGM). A estrutura foi resolvida por métodos diretos (SHELXS-97) e refinada anisotropicamente pelo método dos mínimos quadrados, utilizando matriz completa (SHELXL-97). Dados Cristalográficos: [Cu(C₅O₂F₆H)₂C₉ON₄H₁₇]_n, Triclínico, $P\bar{1}$, Z = 2, a = 8,933(2)Å, b = 12,292(3)Å, c = 13,099(3)Å, α = 77,28 (3)°; β = 83,52 (3)°; γ = 73,82 (3)°, S = 1,068, R1 = 2,49% para 4754 reflexões com I > 2 σ (I) e 377 parâmetros.

O complexo (**1**) apresenta dois íons de cobre(II) numa geometria octaédrica com distorção tetragonal coordenados de maneira distinta por célula unitária. Um dos íons está coordenado por seis átomos de oxigênio, sendo as posições equatoriais ocupadas pelos oxigênios do grupo pentadionato e nas posições axiais estão coordenados dois átomos de oxigênio pertencentes a duas moléculas distintas do radical nitróxido. O outro íon de cobre também está coordenado nas posições equatoriais pelos oxigênios do grupo pentadionato e as posições axiais são ocupadas por nitrogênios do grupo azida de duas moléculas de radical distintas. Cada radical está coordenado em ponte a dois íons Cu(II) formando uma estrutura na forma de cadeia na direção (111).

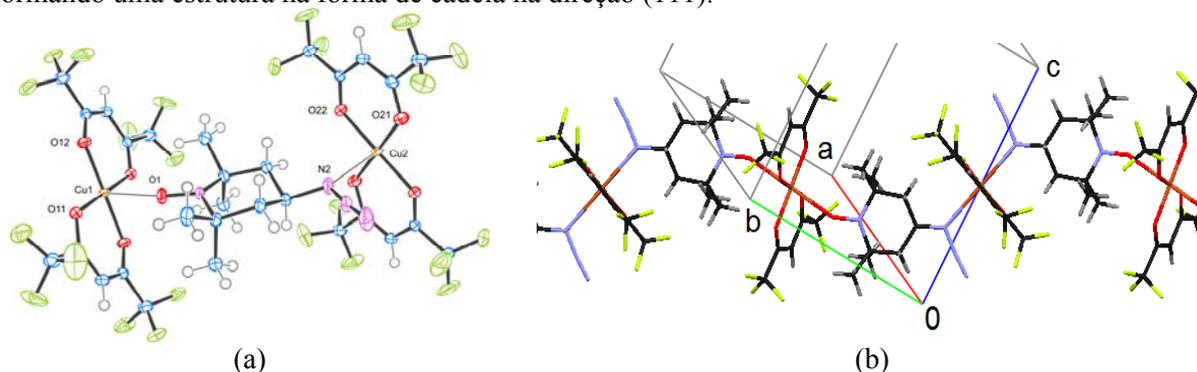


Figura 1: Representações (a) ORTEP (elipsóides com 30% de probabilidade) da estrutura cristalina do complexo (**1**); (b) da cadeia na direção (111).

[1] Shah S.J., Ramsey C.M., Heroux K.J., DiPasquale A.G., Dalal N.S., Rheingold A.L., del Barco E., Hendrickson D.N., *Inorg. Chem.*, 47, 9569, (2008).

Agradecimentos: L^{DR}X-UFF, LabCri-UFGM, CAPES, CNPq, FAPERJ.