

**ESTUDO, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DOS METAIS DE
TRANSIÇÃO BIVALENTES: CU(II), NI(II), CO(II) E CO(III) COM LIGANTE
BIS(HIDRAZONA)**

Thalita Ocampos Daher (thalitadaher03@hotmail.com)

Vânia Denise Schwade (vaniaschwade@gmail.com)

Complexos metálicos com ligantes contendo hidrazonas, bases de Schiff, pertencentes a uma classe de compostos orgânicos, caracterizada por conter o grupo $R_2C=N-NR_2$, têm mostrado propriedades químicas interessantes, como atividade catalítica, além de propriedades biológicas. Dessa maneira, foi feita a síntese do ligante bis(hidrazona) (H2L) envolvendo grupos furanos, e de duas séries de compostos de coordenação: série a: $[Cu_2(L)(NO_3)_2] \cdot xH_2O$ (1a), $[Ni_2(H_2L)(NO_3)_4]$ (2a), $[Co_2(H_2L)(NO_3)_4](NO_3)_2$ (3a); série b: $[Cu_2(Ls1)](NO_3)_4 \cdot xpy$ (1b), $[Ni_2(Ls1)(H_2O)_2](NO_3)_4 \cdot xpy$ (2b), $[Co_2(Ls1)(py)_2](NO_3)_4 \cdot xpy$ (3b), seguida da caracterização. O H2L, sólido branco, (massa molecular: 330,37 g/mol, fórmula molecular: $C_{14}H_{18}O_4N_4$) apresentou rendimento = 91,0%, p.f. 254-258 °C, e IV (KBr, cm^{-1}): $\nu(N-H)$, 3182(m); $\nu(C=O)$, 1648(s); $\nu(C=C)$, 1384(m). Os complexos da série a foram preparados por meio do refluxo de uma suspensão de H2L (0,2 mmol) em metanol (18 mL), $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (0,28 mmol para $M = Cu$ e 0,22 mmol para $M = Ni$ e Co) e trietilamina (6 gotas). Complexo 1a: verde escuro (98%), p.f. 265 °C (dec.), IV (cm^{-1}): $\nu(C-O)$, 1520(s); $\nu(C=C)$, 1604(m); $\nu(NO_3)$, 1385(m); complexo 2a: verde (63%), p.f. 244-245°C; complexo 3a: marrom avermelhado (57%), p.f. 262-267 °C. IV (2a e 3a, cm^{-1}): $\nu(N-H)$ 3182(m); $\nu(C-H)$ 3036(m); $\nu(C=O)$ 1648(s); $\nu(NO_3)$ 1384(m). A estrutura proposta para 1a envolve centros metálicos com geometria quadrática piramidal, com um ligante L-2 coordenado a dois íons metálicos de forma tridentada através dos átomos O(carbonílico), O(furano) e N(imínico), e dois íons nitrato coordenadas ao metal de modo bidentado. Para 2a e 3a, também diméricos, os centros metálicos têm provavelmente uma geometria octaédrica, onde H2L coordena-se por meio dos átomos N(imínico) e O(furano), e dois íons nitrato. Os complexos cristalinos da série b foram preparados por meio do refluxo, em piridina (8-10 mL), uma mistura de H2L (0,2 mmol) e $M(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ (0,28 mmol para $M = Cu$ e 0,22 mmol para $M = Ni, Co$) em 2mL MeOH. Os cristais obtidos apresentaram bandas no IV (cm^{-1}): $\nu(C=C)$ (1600); $\nu(C-H)$ (3150-3050); $\nu(py)$ (1450,700); $\nu(NO_3)$ (1384) e ausência de $\nu(C=O)$ e $\nu(N-H)$, que demonstra que o ligante (H2L) foi decomposto em outra molécula que atua como ligante ($Ls1 = (C_4H_3O)(CH_3)C=N-N=C(CH_3)(C_4H_3O)$). O complexo 1b apresentou coloração roxa azulada, p.f. 193 °C, o complexo 2b, azul, p.f. 130 °C, e o complexo 3b, vermelho, p.f. 135 °C. Devido à posição dos átomos doadores de $Ls1$, espera-se a formação de complexos diméricos, através da coordenação dos átomos O(furano) e N(imínico), e de duas moléculas de H_2O (para Ni) ou py (para Co) completando a esfera de coordenação dos centros metálicos. A obtenção dos complexos da série b mostrou que H2L sofre decomposição em altas temperaturas. Reações em temperatura ambiente, usando metanol como solvente, mostraram que, dentre os metais do bloco d testados, o íon $Cu(II)$ apresentou maior afinidade pelo ligante para a formação de complexo com desprotonação de H2L.

Palavras-chave: Complexos, bis(hidrazona), Metais de Transição.